



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**CAPTURA DE CO₂ EN PRESENCIA DE AGUA EN
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. JOSÉ RAZIEL ÁLVAREZ PÉREZ

TUTOR: DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. DIEGO SOLÍS IBARRA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. EDUARDO GONZÁLEZ ZAMORA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UAM-I

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

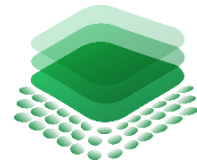
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Dr. Jorge Balmaseda Era
1° VOCAL:	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado
2° VOCAL:	Dra. Julia Aguilar Pliego
3° VOCAL:	Dra. Ana Sofía Varela Gasque
SECRETARIO:	Dr. Vojtech Jancik

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Edificio E, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México



Laboratorio 003, Edificio E, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

TUTOR DE TESIS:

Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

SUSTENTANTE:

M. en C. José Raziel Álvarez Pérez

AGRADECIMIENTOS

A mi madre **Juana Pérez Arteaga** y a **Luis Manuel Loza Hernández**; también a **Marisol Romero Martínez**, **Rosa María Romero Martínez** y **José de Jesús Romero Martínez**. Siempre estuvieron cuando más los necesite y nunca me dejaron claudicar, por ello mis más profundos y sinceros agradecimientos son para ustedes. Todo lo que he logrado a lo largo de este viaje se los debo a ustedes. Además, a Mayra Manrique, Gloria Santillán, Rodolfo Romero, Jesús González, Gris Pérez, Abril Fonseca, Marja Guadalupe y a todos los que no pude mencionar. Sin ustedes este trabajo, posiblemente, no hubiera sido tan divertido de escribir. También agradezco a mi grupo de trabajo por su apoyo y amistad a lo largo de este tiempo: Gabriel Flores, Jonathan Sánchez, Daniel Alvarado, Pamela Garrido y Jimena Barrios.

*‘Every man has to find his own destiny
just follow your heart and just let it be’*

Soulfly (2004). I Believe. En Prophecy [CD]. Arizona, EU.: Roadrunner Records

Al Dr. **Ilich Argel Ibarra Alvarado** por creer en mí y darme la oportunidad de formar parte de su grupo trabajo.

Al Dr. **Diego Solís Ibarra** y al Dr. **Eduardo González Zamora** por su inagotable apoyo en el transcurso de mis estudios de doctorado.

Al Dr. **Jorge Balmaseda Era**, por el apoyo en la elaboración de este trabajo de tesis y la amistad brindada durante toda mi estadía en el IIM.

A la Dra. **Julia Aguilar Pliego**, por su apoyo más allá de la revisión de la tesis.

A la Dra. **Ana Sofía Varela Gasque** y al Dr. **Vojtech Jancik** por sus valiosas aportaciones para mejorar el trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado (Nro. 276862). De igual manera, este trabajo se desarrolló en el ámbito de los proyectos PAPIIT IN100415, PAPIIT IN101517 y Fronteras de la Ciencia 2017 (1789) “Captura de CO₂, CO, SO₂ y NO₂ en MOFs así como su aplicación en transformaciones catalíticas de CO₂ en carbonatos orgánicos”.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (**PAPIIT**) de la UNAM IG100618 “Separación adsorptiva de olefinas y parafinas”.

TABLA DE CONTENIDO

<u>LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....</u>	<u>7</u>
<u>RESUMEN</u>	<u>10</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>11</u>
<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>12</u>
<u>OBJETIVOS</u>	<u>13</u>
<u>HIPÓTESIS.....</u>	<u>13</u>
<u>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</u>	<u>14</u>
1.1. EMISIONES DE CO ₂ : DE CONTAMINACIÓN A CAMBIO CLIMÁTICO.....	15
1.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS.....	18
1.2.1. PROPIEDADES DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂	22
1.2.2. EFECTO DE LA CO-ADSORCIÓN SOBRE LAS CAPACIDADES DE CAPTURA.....	28
1.3. PCP OBJETOS DE ESTUDIO	31
1.3.1. PROPIEDADES DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN POROSO CON BASE EN Sc(III): NOTT-400	32
1.3.2. CAPTURA DE GASES Y VAPORES EN EL INOF-1.....	33
1.3.3. CAPTURA DE AGUA Y ETANOL EN LA CO-ADSORCIÓN DE CO ₂ EN EL HKUST-1	34
<u>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</u>	<u>37</u>
2.1. LOS OBJETOS DE ESTUDIO: NOTT-400, INOF-1 Y HKUST-1	38
2.1.1. REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS	38
2.1.2. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS.....	39
2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TÉRMICA Y MORFOLÓGICA	40
2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN	41
2.3.1. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	41
2.3.2. ADSORCIÓN DE VAPORES.....	42
2.3.3. DIFUSIÓN DE VAPORES.....	43
2.3.4. CAPTURA DE CO ₂	44
2.3.5. ISOBARA DE ADSORCIÓN	44

2.3.6. EXPERIMENTOS DE CO-ADSORCIÓN	44
2.4. ESTUDIOS COMPUTACIONALES.....	46
<u>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	47
3.1. ADSORCIÓN DE AGUA EN EL NOTT-400 PARA CAPTURA DE CO ₂	48
3.2. INOF-1 COMO MODELO DE ESTUDIO EN EL FENÓMENO DE CO-ADSORCIÓN .	58
3.3. CO-ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN ESTRUCTURAL EN EL HKUST-1	75
<u>CONCLUSIONES</u>	89
<u>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....</u>	93
<u>REFERENCIAS</u>	95
<u>APÉNDICES.....</u>	106
A. DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA ISÓSTERA DE ADSORCIÓN	107
B. FUNDAMENTOS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL	109
C. DIFUSIÓN EN ADSORBENTES MICROPOROSOS.....	113
D. MÉTODO MONTE CARLO EN COLECTIVO GRAN CANÓNICO	115
REFERENCIAS	118
<u>ANEXOS.....</u>	120
PUBLICACIÓN I.....	121
PUBLICACIÓN II.....	128
PUBLICACIÓN III	141

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Las abreviaturas y símbolos del presente trabajo de tesis se citan en la siguiente lista, la cual no intenta ser exclusiva y elecciones alternativas son aceptables. Con algunas excepciones, se adaptan los símbolos y términos de las siguientes referencias: (i) W. M. Haynes (Ed.), 2014: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida. (ii) Alan D. McNaught y Andrew Wilkinson, 2003: *Compendio de Terminología Química*, Síntesis, Madrid.

AAAS	<i>American Association for the Advancement of Science</i> (Asociación Estadounidense para el avance de la Ciencia)
ACN	acetonitrilo [CH ₃ CN]
BEI	<i>Backscattered Electron Imaging</i> (imagen de electrones retrodispersados)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CAS	número de registro del <i>Chemical Abstracts Service</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i> (archivo de información cristalográfica)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teoría del funcional de la densidad)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida [(CH ₃) ₂ NC(O)H]
EtOH	etanol [C ₂ H ₅ OH]
GCM	<i>General Circulation Models</i> (modelos de circulación general)
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i> (Monte Carlo en colectivo gran canónico)
GEI	gases de efecto invernadero
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
HR	humedad relativa
InOF	<i>Indium-Organic Framework</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
MeOH	metanol [CH ₃ OH]
MFC	<i>Mass Flow Controller</i> (controlador de flujo másico)
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> (enrejado metal-orgánico)
NOTT	<i>University of NOTTingham</i>
<i>n</i> -PrOH	1-propanol [CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH]
OMS	<i>Open Metal Site</i> (sitios de coordinación libre)
PCP	<i>Porous Coordination Polymer</i> (polímero de coordinación poroso)
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> (adsorción por cambio de presión)
PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i> (difracción de rayos-X en polvos)
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (microscopía electrónica de barrido)

TGA	<i>ThermoGravimetric Analysis</i> (análisis termogravimétrico)
THF	tetrahidrofurano [(CH ₂) ₄ O]
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (espectroscopia de absorción de rayos-X)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X)
°	grado, unidad de arco
°C	grado Celsius
%	por ciento
Å	ångström
bar	unidad de presión
<i>d</i>	tamaño de poro [diámetro o distancia entre paredes opuestas]
D	Debye
<i>d_c</i>	diámetro crítico de poro
E _a	energía de activación
g	gramo
J	joule
k	constante de Boltzmann [1.38064852(79) · 10 ⁻²³ J K ⁻¹]
K	kelvin
L	ligando
M	metal
<i>M</i>	masa molar
M _t /M _∞	aproximación fraccional al equilibrio en un experimento de adsorción
<i>N</i>	cantidad adsorbida específica
<i>N_m</i>	capacidad de monocapa específica
nm	nanómetro
P	presión
Pa	pascal
P/P ₀	presión relativa
P ₀	presión de vapor de saturación
Pe	punto de ebullición
pH	logaritmo negativo de la concentración del oxonio
<i>P_i</i>	presión parcial del componente <i>i</i>
p <i>K_a</i>	logaritmo negativo de la constante de disociación ácida
Pf	punto de fusión
ppm	partes por millón
<i>q_i</i>	cantidad adsorbida del componente <i>i</i>
R	constante universal de los gases [8.3144598(48) J mol ⁻¹ K ⁻¹]
r _p	radio de partícula
<i>S</i>	factor de selectividad
sccm	centímetros cúbicos estándar por minuto
T	temperatura
T _c	temperatura crítica

t	tiempo
t	tonelada
t_r	tiempo de retención
α	índice cuantitativo de hidrofiliidad
α'	volumen de polarizabilidad
ΔH_{ads}	entalpía de adsorción
ΔH_{vap}	entalpía de vaporización
ε	energía potencial del campo de adsorción
ε_r	permitividad relativa
θ	ángulo de Bragg
Θ	momento cuadrupolar molecular
μ	momento dipolar
ν	frecuencia de salto
σ	diámetro del adsorativo
\mathcal{D}	coeficiente de difusión o difusividad

RESUMEN

Los polímeros de coordinación porosos (PCP), son una nueva clase de materiales porosos con excelentes características fisicoquímicas para la captura de CO₂ mediante procesos de adsorción. Sin embargo, para su potencial aplicación en escenarios industriales se necesita considerar: (i) las interacciones moleculares que se originan en los sitios preferenciales de adsorción y (ii) el efecto que tiene el agua en el proceso de adsorción. El interés particular en el agua surge como consecuencia de su omnipresencia en condiciones cercanas a la realidad de adsorción y al impacto negativo que, generalmente, exhibe sobre la capacidad límite de adsorción del material. Por estas razones, el presente trabajo de tesis se enfocó en investigar el fenómeno de co-adsorción de CO₂ y agua en estos sólidos porosos.

Para tal fin, se estudió la capacidad de captura de CO₂, en condiciones impuestas de humedad relativa, en tres diferentes PCP microporosos: NOTT-400, InOF-1 y HKUST-1. En particular, la investigación se enfocó en la determinación de los principios químicos subyacentes que implican la adsorción de CO₂ tras el confinamiento de agua. Se determinó que la capacidad de captura de CO₂ aumentó, considerablemente, por confinar agua en el NOTT-400. Aunque en el HKUST-1 la co-adsorción de agua y CO₂ no es favorable debido a su degradación estructural, se demostró que esto se debe a la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente. Por tal motivo, en el InOF-1 se decidió confinar 1-propanol para determinar la razón de la mejora en sus capacidades de captura de CO₂ con otros adsorbtivos previamente estudiados. Esto se debe a que la máxima captura de CO₂, bajo las condiciones estudiadas, se logra con el confinamiento de etanol en el material.

Cabe resaltar que, en este trabajo, se utilizó el proceso de difusión como una herramienta invaluable en la caracterización de las interacciones que surgen durante el proceso de adsorción. En el HKUST-1, la determinación de los coeficientes de difusión permitió entender y racionalizar las diferencias en la estabilidad estructural del material tras su exposición a etanol y agua. Por otro lado, el explorar el proceso de difusión de 1-propanol en el InOF-1, a diferentes presiones relativas, permitió profundizar en el modelo que se desarrolló para explicar el aumento en la captura de CO₂ por el confinamiento de otros adsorbtivos. La deformación de la superficie de los canales del InOF-1 por la adsorción de pequeñas cantidades de adsorbato, el cual se denomina *efecto cuello de botella*, es parcialmente responsable del aumento. Sin embargo, el estudio con 1-propanol permitió proponer que la interacción adsorbato-adsorbente, más que el tamaño del adsorbtivo a utilizar, es un factor fundamental en la formación del cuello de botella y en la consecuente captura de CO₂.

ABSTRACT

Porous coordination polymers (PCPs) are a new class of porous materials with excellent physicochemical characteristics for adsorption-based CO₂ capture and sequestration. However, for its potential application in industrial CO₂ capture technologies it is necessary to consider: (i) the molecular interactions in the preferential adsorption sites and (ii) the effect that water has on the adsorption process. The explicit interest in the water effects on PCPs arises due to the presence of water vapour in realistic flue-gas conditions and its common negative effects on PCPs adsorption performance. For these reasons, the present thesis focused on investigating the phenomenon of co-adsorption of CO₂ and water in these porous solids.

For this purpose, the capture capacity of CO₂, under humid conditions, was studied in three different microporous PCPs: NOTT-400, HKUST-1 and InOF-1. The research focused on the determination of the underlying chemical principles that imply the adsorption of CO₂ after the confinement of water. It was determined that the CO₂ capture capacity increased, considerably, by confining water in the NOTT-400. Although in HKUST-1 the co-adsorption of water and CO₂ is unfavorable due to its structural degradation, it was shown that this is attributable to the nature of the interaction adsorbate-adsorbent interactions. For this reason, 1-propanol were confined in InOF-1 to determine the main reason for the enhancement on the CO₂ uptake with others previously studied adsorptive. The results revealed that the maximum CO₂ capture was achieved by confining ethanol in the material.

Finally, in this work the analysis of the diffusion process was an invaluable tool in the characterization of the interactions that arise during the adsorption process. In the HKUST-1, the determination of the diffusion coefficients allowed to understand and rationalize the differences in the structural stability of the material after its exposure to ethanol and water. On the other hand, exploring the 1-propanol diffusion in InOF-1, at different relative pressures, allowed to extend the current model that explain the CO₂ capture enhancement by other adsorptives. The surface deformation of InOF-1 channels by the adsorption of small amounts of adsorbate, known as the bottleneck effect, is partially responsible for the enhancement. However, the study with 1-propanol made it possible to propose that the adsorbate-adsorbent interaction, more than the size of the adsorptive, will be a fundamental factor in the formation of the bottleneck and in the consequent CO₂ capture.

INTRODUCCIÓN

El incremento en la concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre, debido a procesos antropogénicos relacionados al uso de combustibles fósiles y al cambio del uso de la tierra, se ha correlacionado de forma casi lineal con el calentamiento global.^{1,2} Por lo tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías de captación y almacenamiento de CO₂ que permitan la captura eficiente, selectiva y reversible de este gas invernadero ha atraído la atención de los sectores académico, gubernamental y empresarial. En este contexto, es evidente que la ciencia e ingeniería de los materiales se ha convertido en una herramienta muy útil para tratar de solventar el problema a través de la captura de CO₂.

Actualmente, el CO₂ se puede capturar de numerosas formas, mediante diferentes métodos y tecnologías.³⁻⁵ Dentro de las anteriores, la adsorción es una técnica ampliamente utilizada para procesos de captura selectiva de CO₂, debido al desarrollo de nuevos sólidos adsorbentes micro y mesoporosos.^{6,7} Para la adecuada elección de estos materiales se deben considerar los siguientes factores:⁸⁻¹⁰ capacidad y selectividad en la captura de CO₂ a la temperatura de operación, propiedades cinéticas de adsorción-desorción de CO₂, propiedades de regeneración para ciclos repetidos de adsorción-desorción de CO₂ y las propiedades mecánicas y térmicas del material.

Entre los diferentes materiales porosos, los PCP, que son materiales porosos constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, han sobresalido para procesos de captura, separación y almacenamiento de CO₂ debido a sus considerables áreas superficiales, versatilidad topológica y diversidad química. Para su aplicación en sistemas industriales se debe considerar, además de otros factores, su capacidad de adsorción en presencia de agua,^{11,12} tema que sólo se ha estudiado recientemente y presenta retos importantes. Esto se debe a la posible degradación de la estructura cristalina del PCP y a que las moléculas de H₂O pueden competir por los sitios preferenciales de adsorción y reducir la captura total de CO₂.

Por lo tanto, estudiar y comprender la adsorción de CO₂, en condiciones impuestas de humedad relativa, puede permitir el desarrollo de tecnologías que contribuyan en las acciones que actualmente se emprenden para la remediación ambiental. Dentro de este marco se proyecta el presente trabajo de tesis, en donde se estudiaron tres diferentes PCP para la captura de CO₂. Los objetos de estudio con lo que se desarrolló la investigación fueron el NOTT-400, el InOF-1 y el HKUST-1. En estos materiales se investigó el fenómeno de co-adsorción y su impacto en la capacidad de captura total de CO₂. Mediante diferentes técnicas de análisis, se determinó las interacciones adsorbato-adsorbente que intervienen en estos sistemas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar en diferentes PCP microporosos el efecto que tiene el previo confinamiento de agua sobre sus propiedades de adsorción y captura de CO₂.

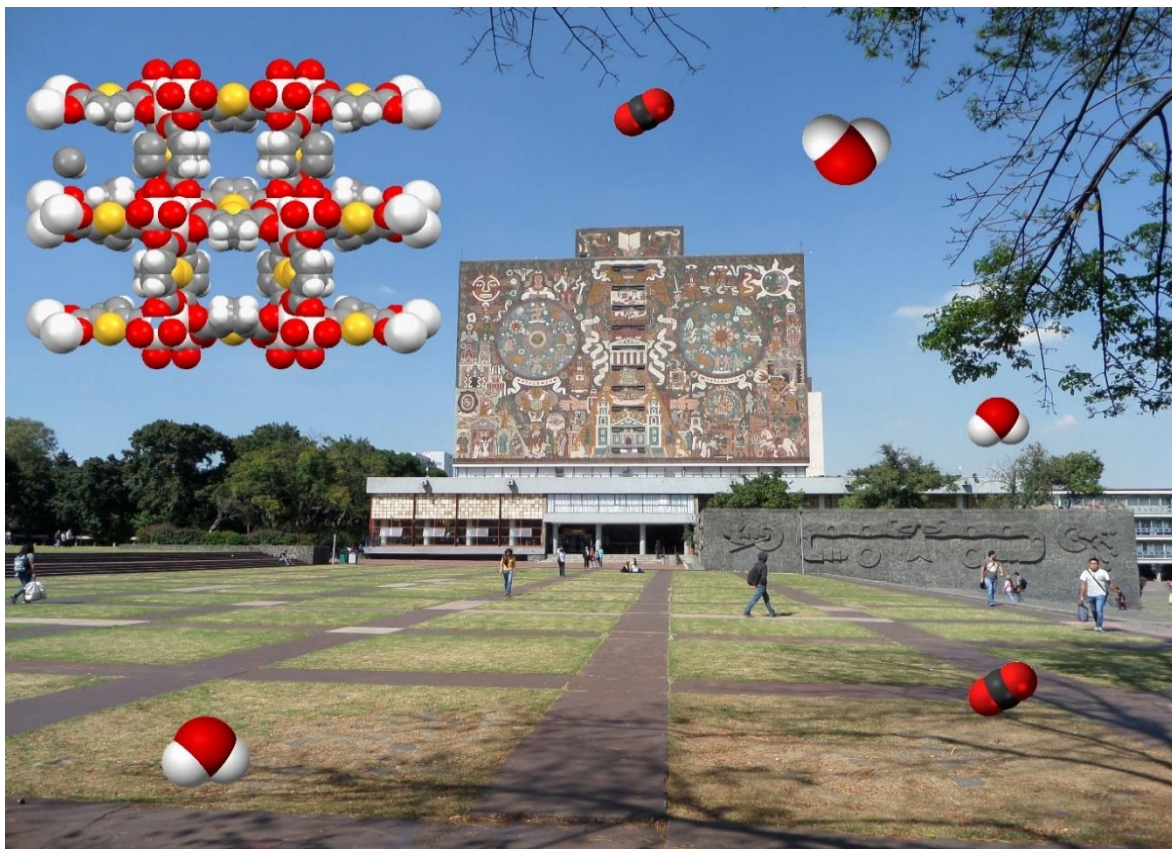
Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- a) Sintetizar PCP estables al agua y con diferentes tamaños de poro. Dichos PCP son: InOF-1 y NOTT-400.
- b) Establecer la consecuencia del confinamiento del agua en su capacidad de captura total de CO₂ en el caso del HKUST-1, un PCP inestable al agua.
- c) Determinar las isotermas de adsorción de H₂O y CO₂ de los PCP objetos de estudio.
- d) Calcular indirectamente la entalpía isóstera de adsorción utilizando el método isostérico de adsorción.
- e) Establecer la cantidad óptima de agua confinada que se debe utilizar en cada material para obtener la máxima captura de CO₂ en las condiciones de temperatura y presión de operación.
- f) Identificar las interacciones entre la estructura del PCP y los adsorbtivos en los materiales propuestos.

HIPÓTESIS

Los objetivos planteados parten de la hipótesis causal de que el confinamiento de pequeñas cantidades de agua dentro de la estructura porosa de los PCP aumenta sus capacidades de captura de CO₂. Esto se debe, en principio, a que el efecto de confinamiento, provocado por las moléculas de agua previamente adsorbidas, crea una constricción geométrica a lo largo de los poros la cual puede modificar las propiedades de transferencia de masa del CO₂, de tal forma que la interacción adsorbato-adsorbente sea óptima. Esto se podrá demostrar por medio de experimentos de co-adsorción con los adsorbtivos de interés.



Capítulo 1. Antecedentes

Debido a los efectos del cambio climático que está sufriendo el planeta, es de extrema importancia el desarrollo de métodos para capturar, separar y almacenar el dióxido de carbono (CO_2), temas en los que se ha trabajado arduamente a nivel mundial en los últimos años.¹³ Por lo tanto, continuamente se trabaja en el desarrollo de tecnologías que permitan mitigar su efecto en el sistema climático con base en la captura selectiva de CO_2 por sólidos porosos adsorbentes. Dentro de estos, los PCP son candidatos ideales gracias a sus características particulares (como lo son sus grandes superficies específicas y volúmenes de poro).

La exposición de los conceptos que implica el fenómeno de la adsorción de CO_2 , en condiciones impuestas de humedad relativa, en los PCP, permitirá la adecuada presentación del marco teórico dentro del cual se fundamentará el conocimiento reflexivo del presente trabajo de tesis. Por lo tanto, se presenta a continuación la problemática del CO_2 como gas de efecto invernadero y su correlación con el cambio climático. Posteriormente, se presenta un análisis epistémico sucinto de los PCP. Finalmente, se dedica un breve espacio que detalla el estado actual de la ciencia con respecto a la captura de CO_2 para profundizar en el fenómeno de su co-adsorción con otras moléculas (detallando con especial énfasis el caso del agua).

1.1. Emisiones de CO₂: de contaminación a cambio climático

La temperatura superficial del planeta y su atmósfera es controlada por el balance de calor entre la Tierra y el Sol. Este es determinado, en gran medida, por los procesos de transferencia de masa y energía que transcurren en la atmósfera. Considerando el flujo solar, la temperatura superficial de la Tierra debería ser de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, la temperatura promedio es de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ésta diferencia se debe a la dispersión de la radiación infrarroja por los componentes atmosféricos, fenómeno que se conoce como *efecto invernadero*. Entre los GEI, se encuentran el CO₂, el CH₄, los óxidos de nitrógeno y los compuestos clorocarbonados y fluorocarbonados; entre otros.^{14,15}

Desde comienzos del siglo XX, los trabajos del químico sueco S. A. Arrhenius y del geólogo americano T. C. Chamberlin indicaron la relación entre la temperatura de la superficie terrestre y la concentración de CO₂ en la atmósfera.¹⁶ En este ámbito, durante el Pleistoceno superior al Holoceno inferior, la cantidad de CO₂ en la atmósfera terrestre incrementó 70 ppm sobre un periodo de 6 000 años y propicio que la concentración de CO₂, antes del Antropoceno, se mantuviera estable y por debajo de 300 ppm. Sin embargo, la liberación de $555 \cdot 10^9$ t de carbono a la atmósfera por actividades humanas desde el año de 1750 ha provocado que el CO₂ atmosférico supere las 400 ppm (Figura 1-1). Las emisiones totales de CO₂ antropogénico desde la revolución industrial se han correlacionado de forma casi lineal al aumento de $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la media de la temperatura global.¹⁷⁻¹⁹

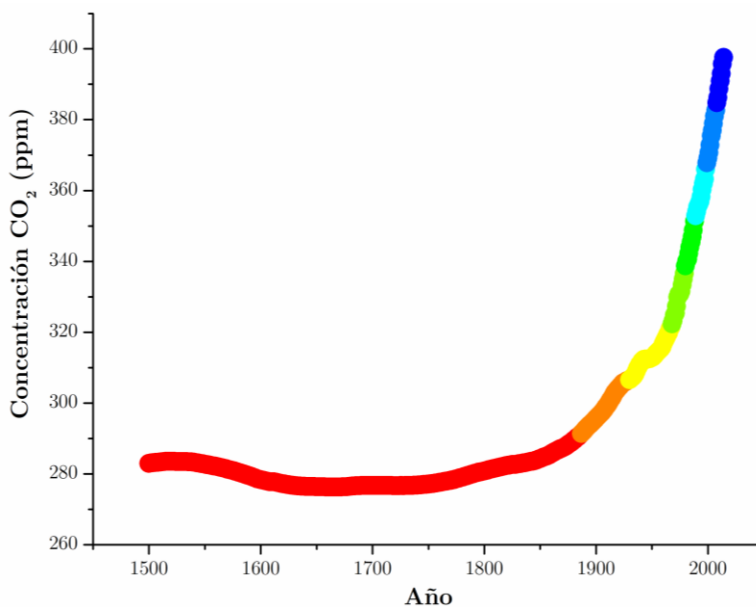


Figura 1-1. Variación anual de la concentración en partes por millón (ppm) de CO₂ en la atmósfera [datos: <http://www.climate-energy-college.net/cmip6>, consultado el 15 de enero de 2017].

El término *Antropoceno** fue acuñado por el químico holandés Paul J. Crutzen en el año 2000 y se desarrolló por la necesidad de tomar en cuenta el impacto, a escala global, de las actividades humanas sobre el sistema climático de la Tierra.²⁰ El Antropoceno, época que pertenece al período Cuaternario de la era Cenozoica, inició a partir la segunda mitad del siglo XVIII (inicios de la Revolución Industrial) y está delimitado, principalmente, por el progresivo incremento de los niveles de CO₂ en la atmósfera.¹⁷ Se considera una unidad geológica formal de tiempo debido a que se puede definir una sección estratotipo de límite y punto determinado por marcadores litológicos, petrológicos y micropaleontológicos (Figura 1-2).^{17,19}

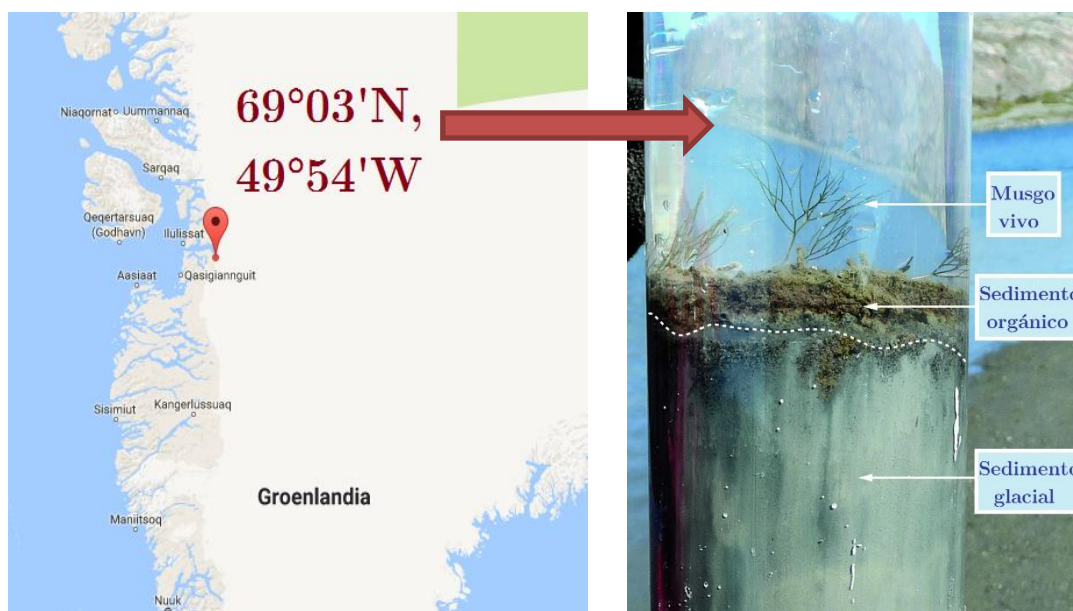


Figura 1-2. Indicadores del Antropoceno en sedimentos recientes de un lago al oeste de Groenlandia. Estos incluyen combinaciones de plásticos, cenizas, radioisótopos, metales, pesticidas y deposiciones debido al aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero [De ref. (19). Adaptado y reimpresso con permiso de AAAS].

En 1988 se creó el IPCC, con objetivo de evaluar la información científica disponible con respecto al cambio climático. Los reportes del IPCC muestran que las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero son un factor clave en el cambio climático.²¹ Para entender su impacto, se han creado los GCMs que dan una representación tridimensional completa de la atmósfera y predicen el cambio climático a partir de la resolución de las ecuaciones de conservación de masa, energía y momento de una superficie de aire considerando los principales procesos fisicoquímicos de la atmósfera.^{22,23} Estos modelos indican que, de continuar con la actual razón de cambio en la temperatura de la superficie terrestre, la temperatura aumentará de 3 a 5 °C para el 2100.¹⁸

*Del griego *ἄνθρωπος*, *ser humano* y *καινός*, *nuevo*.²⁰³

Por lo tanto, y debido al impacto inequívoco del cambio climático que se afronta en el planeta, es de extrema importancia el desarrollo de métodos y materiales para capturar, separar y almacenar el CO₂, temas en los que se ha investigado arduamente a nivel mundial en los últimos años.^{3-5,13} La captura de CO₂, proveniente de diferentes fuentes, se puede realizar industrialmente por medio de cuatro sistemas básicos: (i) precombustión, (ii) poscombustión, (iii) oxicomcombustión y (iv) separación electroquímica.⁵ Sin embargo, los procesos de adsorción que utilizan adsorbentes sólidos (Figura 1-3), especialmente a bajas temperaturas (< 373 K), son actualmente una de las opciones más atractivas debido a la rapidez de la adsorción de CO₂ y a la pequeña penalización energética asociada al proceso.⁹ De hecho, se estima un mercado mundial para los materiales adsorbentes en alrededor de \$11.1 billones de dólares en 2019.²⁴

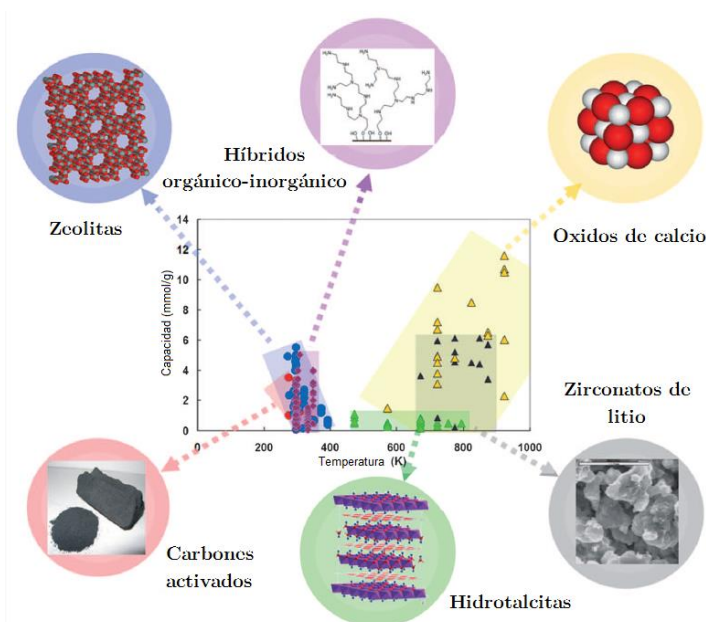


Figura 1-3. Esquema de las capacidades de captura de CO₂ en función de la temperatura para diferentes tipos de sólidos porosos adsorbentes [Adaptado de ref. (13). Copyright© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.].

La adsorción consiste en el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase o capa interfacial. En sistemas gas-sólido, la especie capaz de adsorberse es el adsorbtivo, que en el estado adsorbido se denomina adsorbato. El sólido, regularmente poroso, se conoce como adsorbente.²⁵ Además de las características fisicoquímicas del sistema adsorbato-adsorbente, la temperatura y la presión influyen en el proceso de adsorción.²⁶⁻²⁸ En la actualidad, para procesos de adsorción de CO₂ se han introducido los PCP. Estos materiales son una nueva clase de sólidos nanoporosos que han captado la atención debido a su estructura modular, versatilidad estructural y grandes áreas superficiales.²⁹

1.2. Polímeros de Coordinación Porosos

El primer polímero de coordinación, el $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, se reportó en 1897³⁰ y se caracterizó estructuralmente en 1954.³¹ No obstante, fue hasta 1989³² que este campo fue redescubierto e impulsado debido al establecimiento de nuevas estrategias sintéticas para el diseño de sólidos porosos con características específicas de forma y tamaño. Un polímero de coordinación está formado por iones o cúmulos metálicos enlazados por ligandos orgánicos en un arreglo infinito, delimitado por enlaces de coordinación, en 1, 2 ó 3 dimensiones.^{33,34} Los requerimientos para su definición son: (i) el ligando debe ser un grupo orgánico puente; (ii) los centros metálicos se deben enlazar únicamente por el ligando orgánico en al menos una dimensión extendida y (iii) por lo menos un átomo de carbono se debe encontrar entre los átomos donadores.³⁵

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros de coordinación están moduladas por la naturaleza del centro metálico, el ligando orgánico, la naturaleza de las interacciones supramoleculares involucradas y por los disolventes o contraiones que se utilizan durante la síntesis.³⁶ Su diversidad estructural proviene, en parte, del control en el número y geometría de coordinación de las unidades de construcción que se enlazan por un proceso de auto-ensamblaje (Figura 1-4). Sin embargo, muchos parámetros de reacción, como son la temperatura o el pH, son determinantes en la formación de la estructura que puede estar favorecida cinética o termodinámicamente. Por tanto, el control estructural de los polímeros de coordinación de sistemas complejos por diseño molecular continua siendo una labor desafiante.³³

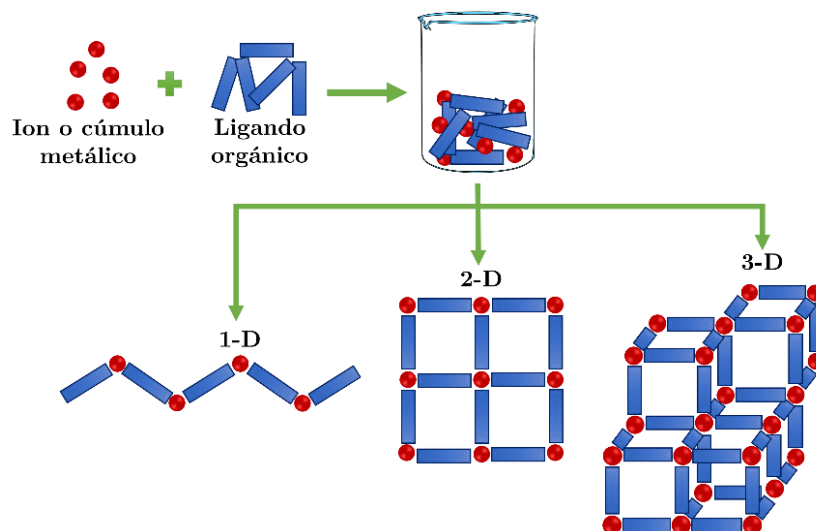


Figura 1-4. Esquema de la formación de un polímero de coordinación a partir de sus unidades de construcción.

En un PCP existen espacios vacíos, los *poros*, circunscritos por la matriz sólida la cual está formada por el enrejado metal-ligando.³⁵ Si bien, se ha realizado esfuerzos para sistematizar la nomenclatura al respecto,^{34,37} aún es común utilizar los términos PCP y MOF de forma indistinta. La designación más común para identificar a un PCP, o una familia de PCP, consiste en utilizar siglas y números ordinales, derivado de la nomenclatura para zeolitas (Tabla 1-1). Esta práctica de designar a los PCP con nombres comunes o triviales con base en el lugar en que fue sintetizado el material está de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC.³⁴

Tabla 1-1. Ejemplos de nombres reportados para PCP y su interpretación

Denominación	Interpretación de la denominación
CID-	Coordination polymer with InterDigitated structure
CPO-	Coordination Polymer of Oslo
DUT-	Dresden University of Technology
IRMOF-	Iso-Reticular Metal-Organic Framework
LIC-1 ^a	Leiden Institute of Chemistry
MAF-	Metal-Azolium Framework
MIL-	Materials of Institut Lavoisier
NU-	Northwestern University
PCN-	Porous Coordination Network
PIZOF-	Porous Interpenetrated Zirconium–Organic Framework
SNU-	Seoul National University
STAM-1 ^a	St. Andrews MOF-1
TMU-	Tarbiat Modares University
UiO-	Universitetet i Oslo
UMCM-	University of Michigan Crystalline Material
UTSA-	University of Texas at San Antonio
ZIF-	Zeolite Imidazolate Framework
ZJU-	ZheJiang University

^a En estos casos no se encontró reportado otro PCP con la misma denominación base.

Los poros se clasifican de acuerdo con su tamaño*, d (Figura 1-5).^{38,39} La porosidad en estos materiales, excluyendo vacíos interpartículas, es la relación del volumen de poro total, V_p , con respecto al volumen aparente, V .⁴⁰ Esta, a su vez, se puede clasificar en: porosidad convencional, porosidad *sin poros* y porosidad virtual.⁴¹ Además, los PCP se pueden categorizar estructuralmente como monomodales (único tamaño y forma de poro) o multimodales (más de un tamaño y forma de poro).³⁶ Debido a que el tamaño y la química superficial de los poros en los PCP se puede controlar, se han utilizado ampliamente en la captura y almacenamiento de gases y vapores.⁴²

*Para poros cilíndricos se considera el diámetro, mientras que para el caso de poros de placas paralelas se considera la distancia entre paredes opuestas del poro.

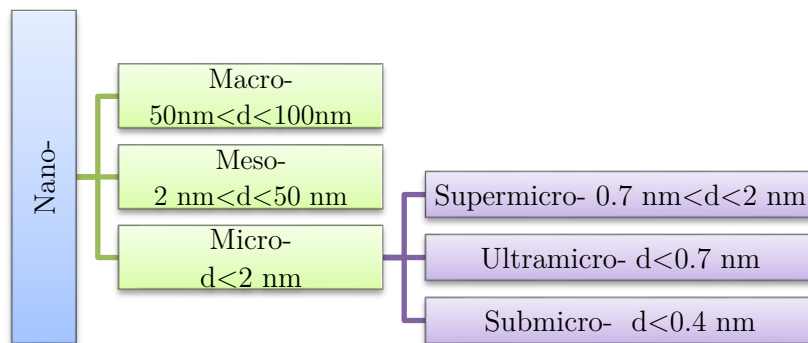


Figura 1-5. Clasificación del tamaño de poro en medios porosos.

Actualmente, se han descrito una extensa variedad de metodologías para la síntesis de los PCP.⁴³ Sin embargo, la gran mayoría implica la síntesis en fase líquida, en un intervalo de temperaturas de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, en donde los precursores (ligando + sal metálica) se disuelven en un disolvente adecuado (o mezcla). Las condiciones para la síntesis del PCP se deberán elegir de tal forma que los enlaces M-L se puedan formar, romper y reformar; esto permitirá el adecuado autoensamblaje de la estructura.^{44,45} La síntesis de PCP es muy sensible a pequeñas variaciones en los parámetros de reacción, como son la temperatura, presión, tiempo, disolvente(s), pH o concentración de los reactivos. Esto afectará la cristalinidad, el rendimiento de reacción o la fase obtenida.³³

La energía requerida para llevar a cabo la reacción se introduce, generalmente, usando calentamiento convencional (transferencia de calor por convección). En este sentido, el método de síntesis más empleado es el solvotermal. Este se define como cualquier reacción homogénea (o heterogénea), en la presencia de un medio líquido (acuoso o no acuoso), a una $T > 298\text{ K}$ y a $P > 1\text{ bar}$, en sistemas cerrados.⁴⁶ No obstante, la energía se puede introducir por otros métodos. Por ejemplo, utilizando un potencial eléctrico, radiación electromagnética, ondas mecánicas (ultrasonido) o mecánicamente.⁴³

Los PCP se pueden clasificar de acuerdo con la respuesta de su estructura porosa con respecto al proceso de eliminación de moléculas huésped (disolvente confinado u otros compuestos utilizados durante su síntesis) de su estructura (Figura 1-6). La primera generación lo constituyen PCP cuya estructura colapsa irreversiblemente tras la remoción. En la segunda generación, los materiales poseen enrejados robustos y estables (porosidad permanente). La tercera generación lo constituyen PCP cuyo enrejado exhibe una respuesta flexible y dinámica en respuesta a un estímulo externo (físico o químico). Finalmente, la cuarta generación engloba a los PCP que mantienen su integridad estructural y topológica tras la modificación post-síntesis del material.⁴⁷⁻⁴⁹

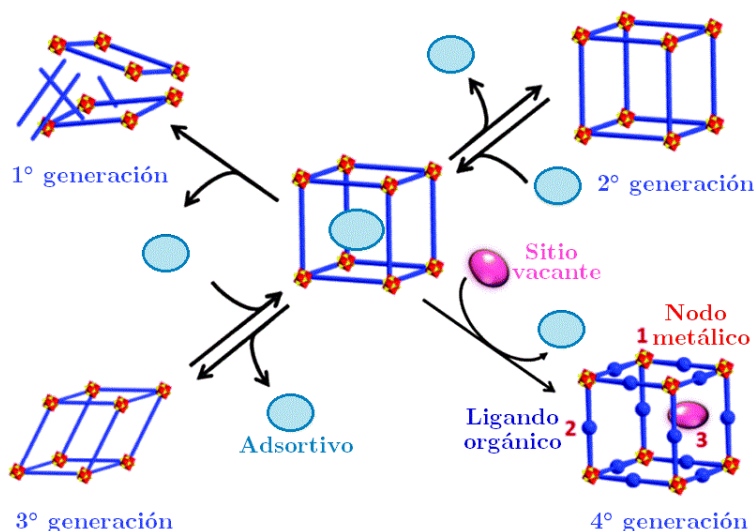


Figura 1-6. Clasificación de los polímeros de coordinación porosos con base en su estabilidad y naturaleza dinámica del enrejado [Adaptado de ref. (49) con permiso de The Royal Society of Chemistry].

La eliminación de las moléculas huésped del PCP, sin comprometer su integridad estructural y porosidad, se denomina *activación*.⁵⁰ En estos materiales, se consideran diferentes estrategias de activación, como son: activación convencional e intercambio de disolvente.* La activación convencional consiste en el calentamiento, en condiciones de vacío, del material. Sin embargo, durante la transición de fase líquido-gas de las moléculas de disolvente adsorbidas se generan grandes tensiones superficiales y fuerzas capilares que los enlaces de coordinación, en muchos PCP, no pueden compensar. Por lo cual, este proceso puede modificar la cristalinidad y porosidad del material. Para evitar esto, se puede intercambiar el disolvente por otro con menor punto de ebullición previo al proceso de calentamiento (Figura 1-7).^{45,51}

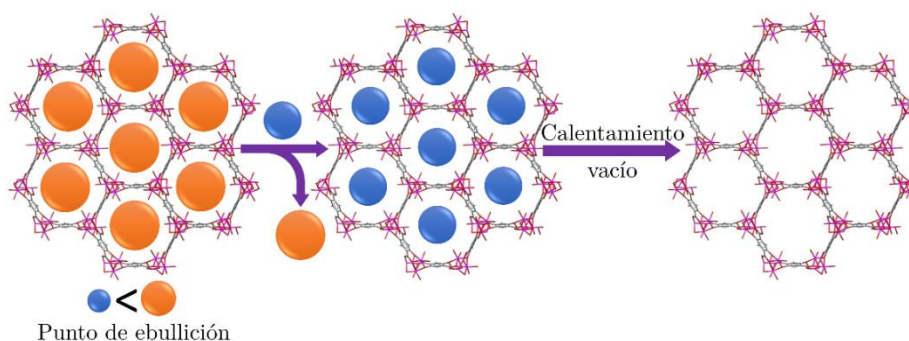


Figura 1-7. Esquema que representa el proceso de activación por intercambio de disolvente. La temperatura de activación tendrá que estar por encima del punto de ebullición del disolvente en condiciones de vacío y por debajo de la temperatura de descomposición del PCP.

*Aunque menos recurrentes, también se puede utilizar el procesamiento con CO₂ supercrítico, el secado por congelación de benceno y el tratamiento químico.

1.2.1. Propiedades de captura y almacenamiento de CO₂

Los PCP han sido objeto de un desarrollo sin precedentes y de un acelerado progreso en los pasados 25 años.⁵² El control en el tamaño de poro y las grandes áreas superficiales de los PCP, en combinación con su costo potencialmente bajo, bajas toxicidades y escalamiento a nivel industrial, los hacen candidatos prometedores para la captura, separación y almacenamiento de un amplio espectro de gases y vapores.⁵³ El almacenamiento de vectores energéticos (como el H₂), resulta la aplicación obvia de los PCP.⁵⁴ Sin embargo, también se han utilizado para la captura y separación de gases tóxicos (NO_x, SO_x, CO, NH₃, H₂S), compuestos orgánicos volátiles,⁵⁵ elementos radioactivos,⁵⁶ gases nobles,⁵⁷ hidrocarburos y alcoholes.⁵⁸

Con respecto a la captura y almacenamiento de CO₂, esta se realiza comúnmente de fuentes de emisión industriales que, aunque se basan en diferentes procesos, consisten en tres tecnologías principales: (i) absorción química mediante aminas, (ii) separación mediante membranas semipermeables y (iii) adsorción en medios porosos.²⁹ También se ha investigado la eliminación del CO₂ mediante su captura directa del aire pero su baja concentración en la atmósfera*, ha limitado su aplicación.⁵⁹ Actualmente, los procesos de adsorción, que implican lechos de adsorbente sólido a través del cual pasa el flujo de gas, se pueden aplicar en ambas vías para la reducción de las emisiones de CO₂ antropogénicas. Aunque por el momento no se han implementado a nivel industrial, diversos estudios, experimentales y computacionales, indican que los PCP son materiales adecuados para esta aplicación a bajas temperaturas (≤ 373 K).^{9,29}

Por lo tanto, el conocimiento preciso de la interacción de la molécula de CO₂ con la estructura porosa del PCP brinda información trascendente de las características fisicoquímicas que contribuyen al desempeño que el material presenta.²⁹ En este aspecto, la evaluación de las propiedades de adsorción del PCP se basa principalmente en las isothermas de adsorción del gas (o vapor) puro y en técnicas como son la espectroscopia en el infrarrojo y la resonancia magnética nuclear (también se han utilizado técnicas de difracción de rayos-X y espectroscópicas como Raman, XPS y XAS).⁶⁰ Dentro de la información que se obtiene de estas técnicas se encuentra la capacidad de captura, que se mide a diferentes temperaturas y presiones. En este rubro, existe una correlación entre el área superficial del PCP y su captura de CO₂.[†] Otro parámetro a considerar es ΔH_{ads} , que evalúa cuantitativamente la interacción

*Con una concentración promedio global de 407.38 ppm en 2018.²⁰⁴

†El MOF-177 [Zn₄O(C₂₇H₁₅O₆)₂], con un área superficial de 4,500 m² g⁻¹, tiene la capacidad de captura de CO₂ más grande reportada para cualquier otro material poroso (33.5 mmol g⁻¹ a 35 bar y temperatura ambiente).¹¹⁷

adsorbato–adsorbente y es muy importante porque se encuentra relacionada con el diseño del proceso de regeneración del material. Finalmente, la selectividad para el CO₂ sobre los otros componentes que componen el flujo de gas.^{24,29}

La captura eficiente de CO₂ requiere de adsorbentes sólidos que presenten una elevada capacidad de adsorción y selectividad (combinación entre propiedades cinéticas y termodinámicas), para retener preferentemente el CO₂ frente a otros gases. Esto será resultado directo de la interacción entre el CO₂ y el adsorbente. En especial, en procesos de poscombustión surgen un conjunto de obstáculos debido a la gran cantidad de gases que poseen características (forma y tamaño) similares entre sí. Por lo general, estos flujos están compuestos de: ~70-75 % de N₂, ~15-16 % de CO₂, ~5-7 % de H₂O y ~3-4 % de O₂ (con otros contaminantes como HCl o SO₂ en menor proporción). Después de este proceso, continua la compresión, transportación y subsecuente almacenamiento. Sin embargo, el paso inicial del proceso (Figura 1-8), es particularmente retador.^{12,29}

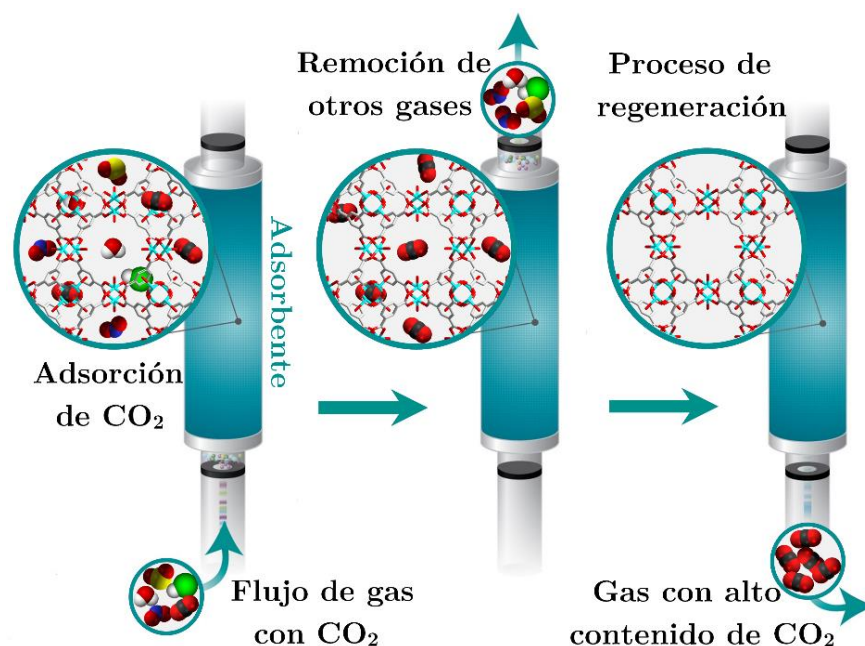


Figura 1-8. Esquema del proceso de captura y separación de dióxido de carbono empleando un sólido adsorbente poroso.

Consecuentemente, es necesario considerar la calidad final del CO₂ (presencia de impurezas en el fluido), que afectará a los procesos de captura, transporte y almacenamiento.⁶¹ Esto implica la necesidad de examinar diferentes interacciones durante el proceso de adsorción en estos medios porosos (Figura 1-9). La ΔH_{ads} , que es la razón entre el cambio infinitesimal en la entalpía del adsorbato y el cambio infinitesimal en la cantidad adsorbida,⁶² para estos sistemas es de $\Delta H_{\text{ads}} \sim 5\text{-}50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta magnitud está determinada, además de las

propiedades texturales, por la polarizabilidad, susceptibilidad magnética y momentos dipolar y cuadrupolar del par adsorbato-adsorbente.⁶³ Es decir, la selección del PCP tendrá que examinar el tamaño (diámetro cinético) y las propiedades electrónicas de cada uno de los componentes del flujo de gas.

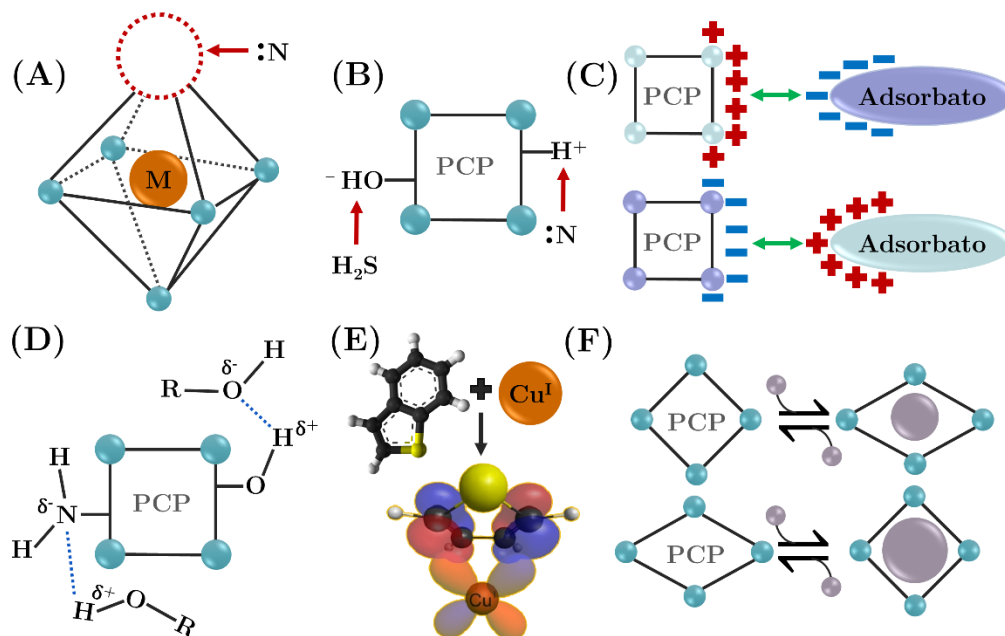


Figura 1-9. Mecanismos más importantes para la adsorción de diferentes gases y vapores en PCP (A) adsorción sobre centros de coordinación libre, (B) interacción ácido-base, (C) interacción electrostática, (D) enlace por puente de hidrógeno, (E) formación de complejos π y (F) efecto de respiración*. [Reimpreso de ref. (64), Copyright 2008, con permiso de Elsevier]

Por lo tanto, para las aplicaciones de captura de CO_2 , se requiere una gran selectividad para CO_2 sobre los otros componentes del gas.²⁹ En el caso de los PCP, se identifican tres mecanismos principales que permiten la adsorción selectiva de un componente en particular: (i) exclusión molecular, mecanismo en el cual la adsorción de los gases se basa en la relación entre diámetro del poro y el diámetro cinético del adsorbato; (ii) separación termodinámica, se basa en la diferencia de afinidades del flujo multicomponente de adsorbato y la superficie del PCP; y (iii) separación cinética, que depende de las características difusivas del gas.⁹ La selectividad al CO_2 , en una mezcla multicomponente determinada, se puede evaluar a partir de \mathcal{S} , el factor de selectividad. Este se define como la relación molar de la cantidad adsorbida a la presión parcial de los gases y se determina a partir de las isothermas de adsorción de cada gas como:²⁹

*Este efecto describe la transición estructural reversible, que consiste en la oscilación entre etapas de contracción y expansión de la estructura, y la deformación elástica del material que induce el proceso de adsorción en PCP flexibles. Este fenómeno ocurre en función de la presión y el tipo de adsorbato.²⁰⁵

$$S = \frac{q_1/q_2}{P_1/P_2} \quad [1-1]$$

donde q_i representa la cantidad adsorbida del componente i y P_i la presión parcial del componente i . Aunque S no puede representar completamente la selectividad real que debería resultar de la dosificación de una mezcla de gases (ya que no toma en cuenta la adsorción competitiva entre las moléculas de adsorbtivo), este es un método simple y directo de comparación para la evaluación del rendimiento de diferentes PCP.²⁹

Debido a que los flujos de gas que resultan de la combustión de combustibles fósiles contienen una concentración de H₂O de entre 5 a 7% v/v,⁶⁵ se ha prestado un interés especial en su efecto en los PCP para su aplicación industrial en procesos de adsorción. Esto se debe a que la remoción completa del agua en los flujos de gas es difícil y a la ubicuidad de la humedad ambiental. El agua puede competir por los sitios de adsorción preferenciales y/o degradar la estructura cristalina del PCP. Esto se debe al relativamente débil enlace de coordinación entre el ion metálico, de la unidad de construcción, y los ligandos (del que hay que considerar sus efectos estéricos y electrónicos).

Antes de continuar con la presentación de la estabilidad estructural y de las propiedades de adsorción de agua en los PCP, es necesario esclarecer el significado de estabilidad dentro del marco de este trabajo. Aunque una definición de estabilidad indica que es la condición de un sistema de regresar a su condición inicial tras ser sometido a una pequeña perturbación,^{*} también se refiere a la resistencia de la estructura del material a la degradación o disolución al exponerse a las condiciones de operación.⁶⁶ En este sentido, será esta última definición la que resultará más relevante.

En el campo de los PCP, la estabilidad no se puede considerar como una cualificación absoluta y es necesario considerar un conjunto predefinido de parámetros que permitan su evaluación. Por lo tanto, los requerimientos para que el PCP sea considerado estable dependerán de la aplicación específica del material (donde el material será expuesto a diferentes condiciones). Consecuentemente, dependiendo del criterio a considerar, tres categorías principales de estabilidad se pueden identificar: (i) química, (ii) térmica y (iii) mecánica. Es importante destacar que esta definición de estabilidad se basa en la caracterización del PCP después de su exposición a las condiciones de interés.^{67,68}

*Matemáticamente se expresa mediante la segunda derivada del potencial termodinámico respecto a la variable que fluctúa, lo cual debe ser mayor que cero.⁶⁶

La estabilidad al agua, o hidroestabilidad, se considera un buen indicador de la estabilidad química general del PCP.⁶⁷ De hecho, también se encuentra íntimamente relacionada con su estabilidad térmica (Figura 1-10).^{69,70} Debido a esto, se han desarrollado diferentes estrategias para mejorar la hidroestabilidad de estos materiales. Estas estrategias se basan en el hecho de que la estabilidad de los PCP incrementa conforme aumenta el pK_a del ligando* (estrictamente, conforme la diferencia de acidez entre el metal y el ligando sea mayor). Paralelamente, altos números de coordinación y bajas labilidades del ion metálico también tienden a mejorar la estabilidad estructural.⁶⁹ También se pueden incorporar ligandos con grupos hidrofóbicos cerca de los sitios de coordinación. Estos factores se entienden mejor al abordar los dos mecanismos de degradación estructural en los PCP: desplazamiento de ligando e hidrólisis.⁶⁹

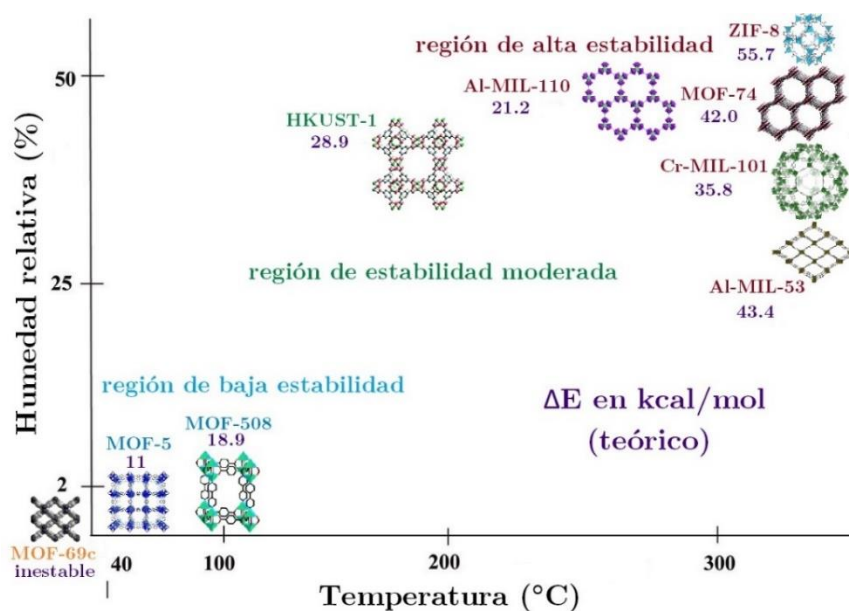
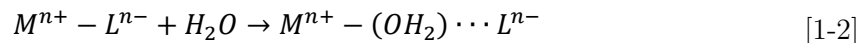


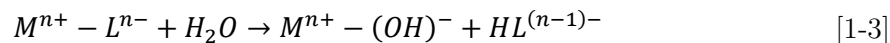
Figura 1-10. Representación de la máxima estabilidad estructural de diversos PCP con respecto a la temperatura y contenido de agua. Para comparación, se muestra la energía de activación para la reacción de desplazamiento de ligando [Adaptado de ref. (69) con permiso de The Royal Society of Chemistry].

En la reacción de desplazamiento de ligando, la molécula de agua se inserta en el enlace que forma el metal y el ligando. Esto da lugar a la formación del ligando libre y a un catión hidratado:

*La formación de los PCP está controlada por la química ácido-base de Lewis, la cual es fundamental en el campo de la química de coordinación. Por esta razón, el pK_a de la entidad coordinante provee una primera estimación adecuada de la estabilidad del PCP.⁶⁸ Sin embargo, cabe aclarar que la fuerza de un ácido/base de Lewis depende de la naturaleza de la base/ácido con que reacciona, por lo que no existe una escala de acidez como la de Brønsted-Lowry.¹⁹⁸



Por otro lado, en la reacción de hidrólisis, se rompe el enlace que se forma entre el metal y el ligando orgánico. Entonces, la molécula de H₂O se disocia para formar un ligando protonado y un hidróxido metálico:



Por lo tanto, un parámetro clave en la hidroestabilidad del material es la fuerza del enlace M-L. Además de lo anterior, el diseño racional de PCP hidroestables implica el análisis del complejo comportamiento del medio poroso tras la exposición al agua. Esto involucra, además de inferir la degradación estructural mediante técnicas de análisis instrumental, el análisis detallado de los fenómenos de adsorción y difusión. De igual manera, la obtención de isothermas de adsorción de agua permite el estudio de la estabilidad de la estructura cristalina de los PCP. Además, dan información superficial (adicional a lo que se obtiene por adsorción de N₂ a 77 K) debido a la gran polaridad y pequeño volumen de polarizabilidad* del H₂O.⁷¹

Las isothermas de adsorción de agua se han explicado mediante tres mecanismos: llenado de poro continuo y reversible, por condensación capilar (irreversible y discontinua) y modificación de la primera esfera de coordinación del ion metálico (quimisorción).⁶⁵ La condensación capilar consiste en la transición vapor-líquido en medios porosos, donde los poros se llenan con líquido separado de la fase gaseosa por meniscos. Este concepto pierde sentido cuando el tamaño de los poros es tan pequeño que la curvatura de un menisco no tiene significado físico.⁶⁶ Por tanto, se propone un diámetro crítico de poro, d_c , sobre el cual el mecanismo de adsorción principal será la condensación capilar y se define como:⁶⁹

$$d_c = 4\sigma \frac{T_c}{(T_c - T)} \quad [1-4]$$

donde T es la temperatura a la que ocurre el proceso de adsorción, T_c la temperatura crítica del adsorativo y σ el diámetro del adsorativo. Esta ecuación, la cual fue propuesta a partir de datos experimentales y simulaciones GCMC,⁷² se ha comprobado a ser casi independiente de: (i) la naturaleza del adsorbente, (ii) las propiedades fisicoquímicas del adsorativo y (iii) la forma del poro.

*La polarizabilidad se define como la facilidad de distorsión de la nube electrónica, de un átomo o molécula, por un campo eléctrico y sus unidades son C² m² V⁻¹. Sin embargo, se suele expresar la polarizabilidad como volumen de polarizabilidad, α' , al multiplicarla por el factor $1/4\pi\epsilon_0$. Esto implica que α' tiene dimensiones de volumen (de ahí el nombre) y resulta una medida indirecta del volumen de la entidad molecular con la que se trabaje.²⁰⁶

Asimismo, la forma de la isoterma de adsorción puede proveer información directa de la hidrofiliicidad (o hidrofobicidad) del material (Figura 1-11). Aunque un material hidrofílico se refiere a un material con una gran afinidad por el agua, para adsorbentes porosos la hidrofiliicidad del material se determina comúnmente sobre las bases de la selectividad del material al agua con respecto a otros componentes. Esto se debe a que grandes capacidades de captura no solo se correlacionan con el tipo de interacción del agua con el material. Además, es necesario considerar las dimensiones y forma de los poros que conforman al PCP.⁷⁰ Por lo tanto, para fines de comparación, es de especial utilidad el índice cuantitativo de hidrofiliicidad que se define como la humedad relativa, $\alpha = P/P_0$, a la cual se alcanza la mitad de la capacidad de captura total de agua. Las ventajas de utilizar α es que está normalizado ($0 < \alpha < 1$) y representa adecuadamente el punto de inflexión de las isotermas que tienen forma de S .⁶⁹

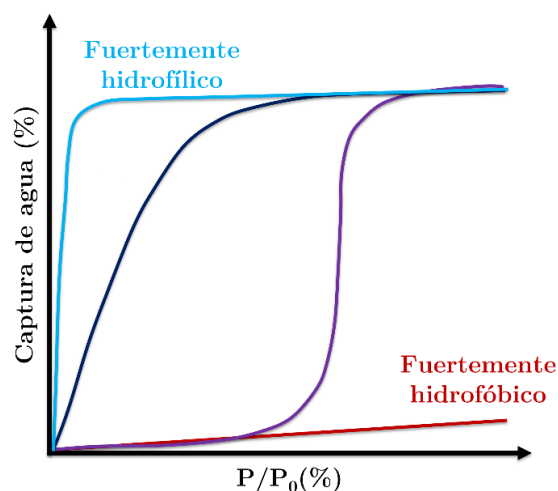


Figura 1-11. Comportamiento de las isotermas de adsorción de agua para adsorbentes con el mismo volumen de poro pero con diferentes características hidrofílicas/hidrofóbicas [Reimpreso de ref. (73), Copyright 2008, con permiso de Elsevier].

1.2.2. Efecto de la co-adsorción sobre las capacidades de captura

La co-adsorción en PCP es un tema de gran interés porque en la mayoría de las aplicaciones energéticas y ambientales no se utilizan flujos de gas monocomponente. Sin embargo, esto da lugar a una variedad de procesos que complican el análisis, como son la cinética de adsorción de la mezcla y la adsorción y difusión competitiva. Además, la caracterización de la co-adsorción de un flujo multicomponente, en especial a escala atómica, en PCP no es común debido, en parte, a las dificultades experimentales.⁷⁴ En este ámbito, las investigaciones se han enfocado, sobre todo, en la adsorción competitiva de mezclas binarias de gases.⁷⁵

Por ejemplo, se aumentó la capacidad de captura de CO₂ en el HKUST-1 (71% más de CO₂ a 0.1 bar), por la presencia de agua coordinada al centro metálico. Esto se debe a la interacción entre el momento cuadrupolar del CO₂ y el gradiente del campo eléctrico creado por las moléculas de H₂O.⁷⁶ En el caso del MIL-53(Cr), la co-adsorción de CO₂ y CH₄ puede modular, en dependencia de la concentración de los componentes en el flujo de gas, el efecto de respiración del material (influye en la extensión de apertura de los poros).⁷⁷ Recientemente, en el M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni), se estudió la co-adsorción del CO₂ con una gran variedad de adsorbtivos (H₂O, NH₃, SO₂, NO, NO₂, N₂, O₂, y CH₄). Con base en la investigación experimental y computacional del sistema, se demostró que el proceso de intercambio de los adsorbatos está controlado por barreras cinéticas. Además, se resalta que la energías de enlace con los sitios preferenciales de adsorción no es un indicador suficiente para la predicción del proceso de adsorción.⁷⁴ Efectos cooperativos, como la modificación de los sitios de adsorción, dependen de la capacidad de formar puentes de hidrógeno con la estructura.⁷⁵

En el caso específico de la co-adsorción de CO₂ y agua, este es un mecanismo común para cualquier material sólido pero su consideración en el diseño de materiales para procesos de captura y almacenamiento de CO₂ solo se ha estudiado recientemente.⁷⁸ Su efecto total sobre las capacidades de captura de CO₂ (aumento o disminución), depende del tipo y la microestructura del medio poroso. Actualmente, se ha tratado de sistematizar la co-adsorción de CO₂ con agua (u otro adsorbtivo), en materiales hidroestables, en dependencia de los sitios de adsorción: (i) disminución de la captura debido a que existe un traslape entre los sitios preferenciales de adsorción, (ii) aumento de la captura debido a la completa diferenciación y separación de los sitios preferenciales de adsorción y (iii) aumento o disminución de la captura debido al traslape parcial entre los sitios preferenciales de adsorción. En este último caso, el resultado final depende del balance entre la adsorción competitiva y las interacciones CO₂-H₂O (Figura 1-12).

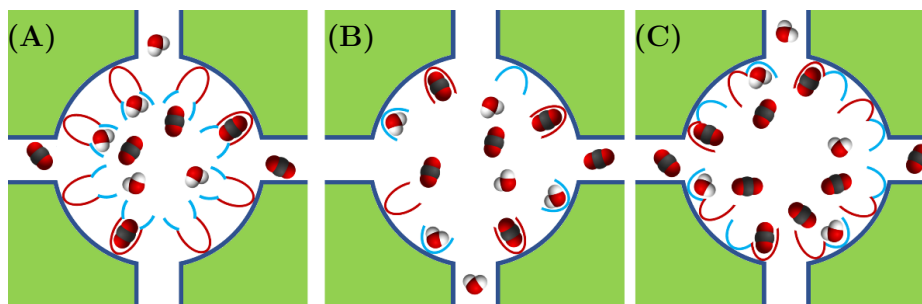


Figura 1-12. Esquema que representa la presencia en medios porosos de (A) traslape entre los sitios preferenciales de adsorción para agua y CO₂, (B) sitios completamente diferenciados y (C) traslape parcial entre los sitios.

La adsorción de CO_2 en PCP depende, como se explicó, de los sitios de adsorción en la estructura porosa del material. La interacción de los ligandos orgánicos con el CO_2 se da, principalmente, con grupos funcionales que son bases de Lewis. En este ámbito, se han introducido en la estructura de los PCP grupos funcionales metilo, $-\text{OH}$, halógenos ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$) y grupos con base en nitrógeno ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{N}$, $-\text{NO}_2$). Por otro lado, también se puede promover la interacción con los iones metálicos de coordinación incompleta.¹² Sin embargo, los grupos anteriormente descritos, también tienden a interactuar fuertemente con el agua. Por lo tanto, aunque diferenciar entre sitios de adsorción preferenciales para agua y CO_2 puede resultar útil en algunos medios porosos, puede resultar inadecuado en otros.⁷⁸ Sin embargo, cabe resaltar que la principal ventaja de utilizar PCP radica en el diseño y síntesis racional del material que permita optimizar la captura de CO_2 (Figura 1-13).

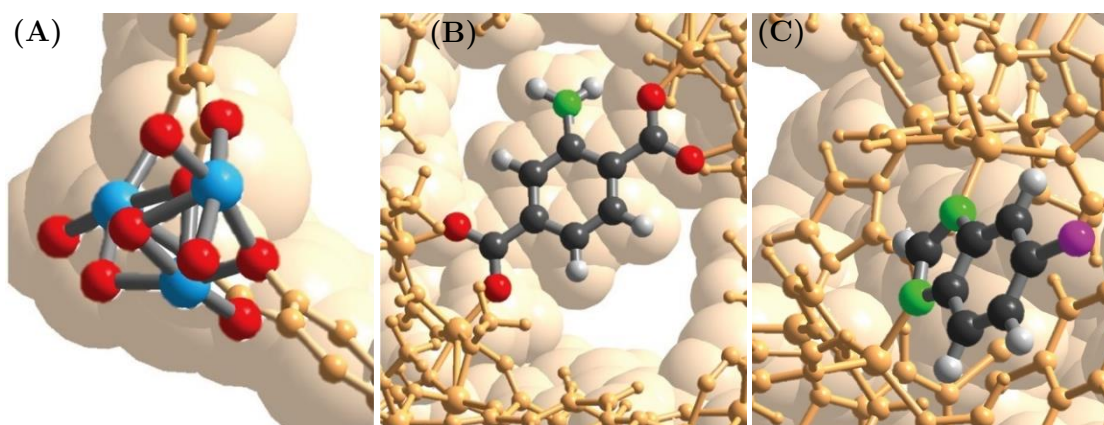


Figura 1-13. Principales características de diseño estructural que permiten la captura selectiva de CO_2 en PCP. (A) sitios de coordinación libre, como en el Mg-MOF-74; (B) ligando con un grupo funcional, como lo es la amina aromática en el CAU-1 y (C) hidrofobicidad del poro; en el ZIF-300 la captura del CO_2 ocurre por la simple exclusión del agua [Adaptado con permiso de Springer Nature: Nature Reviews en ref. 79, Copyright© 2017].

En la co-adsorción de CO_2 , se ha observado que el pre-confinamiento de agua (además de una amplia variedad de adsorbtivos) es capaz de aumentar la capacidad de captura de CO_2 del material. En estos estudios, el confinamiento en el medio poroso se logra por medio de un método de impregnación*. El aumento parece que se logra por dos medios: (i) llenado de los pseudo-poros que se crean por la disposición de las moléculas de adsorbtivo (Figura 1-14), y (ii) por el desplazamiento, solo de algunas, moléculas de agua (aunque su contribución al aumento en la captura puede resultar despreciable). Aunque el aumento se observó inicialmente solo en

*El método consiste en el contacto del medio poroso con el medio impregnante por un periodo de tiempo determinado (en el cual, se puede controlar la cantidad adsorbida). El medio impregnante se puede encontrar en fase líquida o en vapor (en donde la transferencia se realiza por difusión pura).

materiales mesoporosos,⁸⁰ el efecto debido al confinamiento no se ha limitado a una distribución particular de tamaño de poro y, recientemente, se ha observado para PCP microporosos.⁸¹

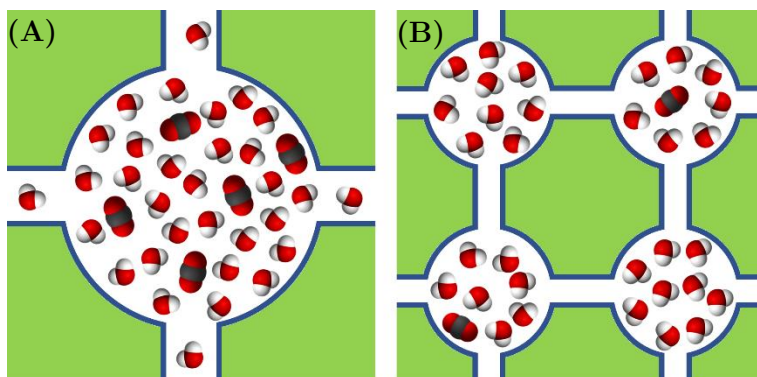


Figura 1-14. Esquema de la formación de pseudo-poros, por la agregación de moléculas de agua, para la captura de CO₂ en un material (A) mesoporoso y (B) microporoso.

Finalmente, es pertinente advertir que, aunque se ha demostrado experimentalmente el aumento en las capacidades de captura de CO₂ por el efecto de confinamiento de diferentes adsorbtivos aún no se ha propuesto una teoría que clarifique este comportamiento. Esto se debe, en parte, a que los efectos e interacciones que se observan macroscópicamente difieren significativamente de aquellos que ocurren en la adsorción de gases, vapores y líquidos en adsorbentes microporosos. Igualmente, la mezcla binaria de agua y CO₂ es un sistema no ideal en el cual es necesario considerar interacciones complejas entre los adsorbtivos y la superficie porosa del PCP.⁸¹ Por lo tanto, el presente trabajo de tesis pretende vislumbrar lo que subyace tras estos fenómenos.

1.3. PCP objetos de estudio

Para terminar el presente capítulo, se describen a continuación, de forma breve, los objetos materiales de estudio de la presente investigación: NOTT-100, InOF-1 y HKUST-1. Para ello, se detallan las propiedades fisicoquímicas más relevantes de cada uno de los materiales, con especial énfasis en sus propiedades de adsorción de CO₂ y, en caso de existir reportes, de los experimentos de co-adsorción realizados hasta el momento. Aunque no se trata de realizar una exhaustiva revisión de la literatura de cada uno de los aspectos de estos PCP, se aborda de forma rigurosa el análisis de la información concerniente a la captura de CO₂ dentro de estos materiales y su relevancia en el marco de este trabajo.

1.3.1. Propiedades del polímero de coordinación poroso con base en Sc(III): NOTT-400

El NOTT-400 (NOTT = University of NOTTingham)* es un enrejado microporoso de escandio con volumen de poro total de $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ que cristaliza en el grupo espacial tetragonal quiral $I4_122$ con fórmula $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (BPTC⁴⁻ = 3,3',5,5'-bifeniltetracarboxilato), el cual se basa en unidades de construcción binucleares de escandio del tipo $[\text{Sc}_2(\mu_2\text{-OH})]$. El enrejado incorpora canales de un diámetro aproximado de 8.1 \AA , el cual se determinó a partir del radio de van der Waals de los átomos superficiales (Figura 1-15).⁸² Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K del NOTT-400 proporcionan áreas superficiales BET de $1,350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con una capacidad de captura de CO_2 de 7.9 mmol g^{-1} a 273 K y 1 bar.⁸³

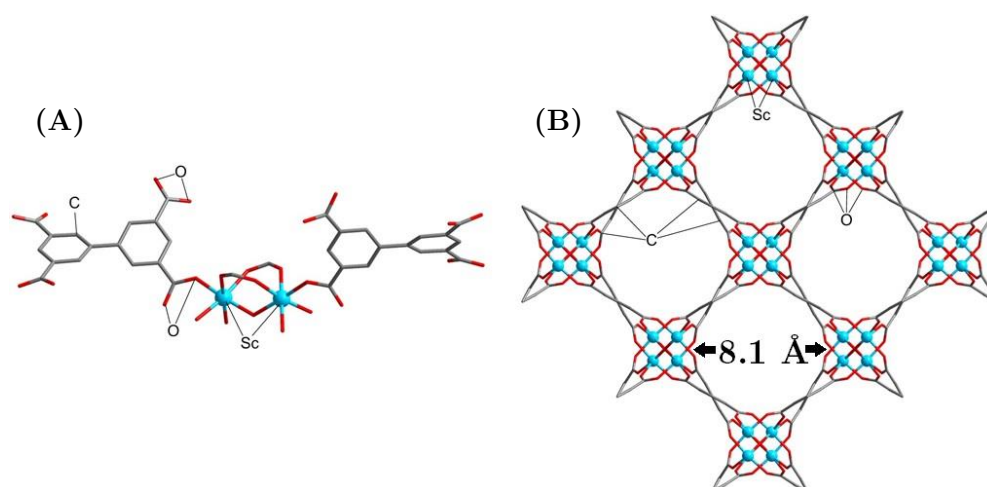


Figura 1-15. (A) Ambiente de coordinación de los centros de Sc^{3+} binucleares coordinados con el ligando $[\text{BPTC}]^{4-}$; (B) vista a lo largo del eje b de la estructura del NOTT-400, donde se muestran los canales de 8.1 \AA [Adaptado de ref. (82) con permiso de The Royal Society of Chemistry].

El NOTT-400 es un PCP estable al agua, por lo que resulta interesante estudiar cómo se modifica la capacidad de captura de CO_2 del material tras el confinamiento de agua. Como se explicó anteriormente, la adsorción de agua puede disminuir la captura de CO_2 debido a que las moléculas de agua compiten por los sitios de adsorción preferenciales. Sin embargo, también se ha demostrado que el confinamiento controlado de agua en los PCP puede aumentar la captura de CO_2 .^{70,84-86} Dentro de este contexto, los grupos funcionales $\mu_2\text{-OH}$ del NOTT-400 pueden como agentes directores para las moléculas de agua dentro de los poros del material, mejorando el empaquetamiento de las moléculas de adsorbato.⁸⁷

*Actualmente se conoce como MFM-400 (MFM = Manchester Framework Material).⁸³

1.3.2. Captura de gases y vapores en el InOF-1

El InOF-1 (**InOF**= **I**ndium-**O**rganic **F**ramework), es un PCP estable al agua de fórmula $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H_4BPTC = ácido 3,3',5,5'-bifeniltetracarboxílico) construido por bloques binucleares de tipo $[\text{In}_2(\mu_2\text{-OH})]$ conectados por ligandos orgánicos de BPTC^{4-} (Figura 1-16).⁸⁸ Este material, con fórmula molecular de $\text{C}_8\text{H}_4\text{InO}_5$, forma cristales tetragonales con grupo espacial $I4_122$. Además, tiene un área equivalente BET de $1,066 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.⁸⁹ Aunque el InOF-1 se sintetizó por primera vez por vía solvotermal,⁸⁸ se han obtenido propiedades texturales y estructurales similares mediante su síntesis mecanoquímica.⁹⁰

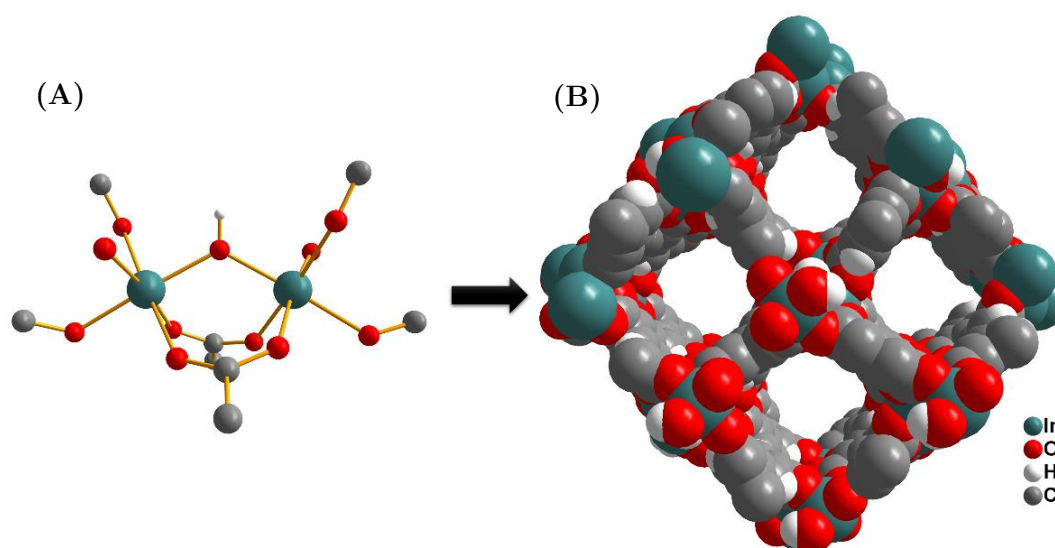


Figura 1-16. Estructura del InOF-1. (A) Vista de la unidad de construcción binuclear de indio donde se aprecia el grupo $\mu_2\text{-OH}$; (B) Se muestran los canales cilíndricos de 7.5 \AA de diámetro del enrejado, vistos a lo largo del eje c .

La investigación respecto a las propiedades de adsorción del InOF-1 se han limitado a CO_2 ,⁸⁸ metanol,⁹¹ etanol⁹² y alcanos ligeros (de C1 a C3).⁹³ Adicionalmente, se aumentó la capacidad de captura de CO_2 por el confinamiento de agua,⁹⁴ metanol,⁹¹ etanol⁹² y N,N -dimetilformamida.⁸⁹ No obstante, la investigación enfocada en procesos de co-adsorción en este material aún es limitada. En el NOTT-400, la evidencia experimental sugiere que el sitio preferencial de adsorción en el InOF-1 es el grupo funcional $\mu_2\text{-OH}$,⁹² que resulta susceptible a adsorber diversos adsorbtivos por interacciones tipo puente de hidrógeno.⁹⁵ Por lo tanto, el utilizar alcoholes, que pueden interactuar con el grupo $\mu_2\text{-OH}$, puede resultar de especial utilidad en la caracterización superficial y en la determinación de la estabilidad estructural de estos medios porosos.^{96,97}

1.3.3. Captura de agua y etanol en la co-adsorción de CO₂ en el HKUST-1

Como se ha expuesto anteriormente, la presencia de vapor de agua es crucial en el diseño de todas las tecnologías industriales de captura y almacenamiento de CO₂.^{7,9,98} La estabilidad de los PCP al agua se debe considerar debida a la posible degradación estructural del material por hidrólisis o desplazamiento de ligando.^{65,69} Además, la presencia de agua puede disminuir la captura de CO₂ debido a la competencia por los sitios de adsorción preferenciales en medios porosos.^{99,100} Sin embargo, recientemente se han demostrado las ventajas del confinamiento de agua y su papel fundamental para la adsorción de CO₂ en PCP.⁸¹

El HKUST-1 (**HKUST**= **H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology), sintetizado por primera vez en 1999,¹⁰¹ es un PCP microporoso de fórmula Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ (BTC = 1,3,5-bencentricarboxilato). La estructura de este material consiste en unidades de [Cu₂{O₂C-C₆H₃(CO₂)₂}₄] que se interconectan para formar un enrejado tridimensional con estructura cristalina cF y simetría *Fm-3m* (Figura 1-17). El HKUST-1 tiene un enrejado poroso rígido con distribución de tamaño de poro bimodal y es uno de los PCP más estudiados que exhibe sitios de coordinación libre.¹⁰²⁻¹⁰⁴

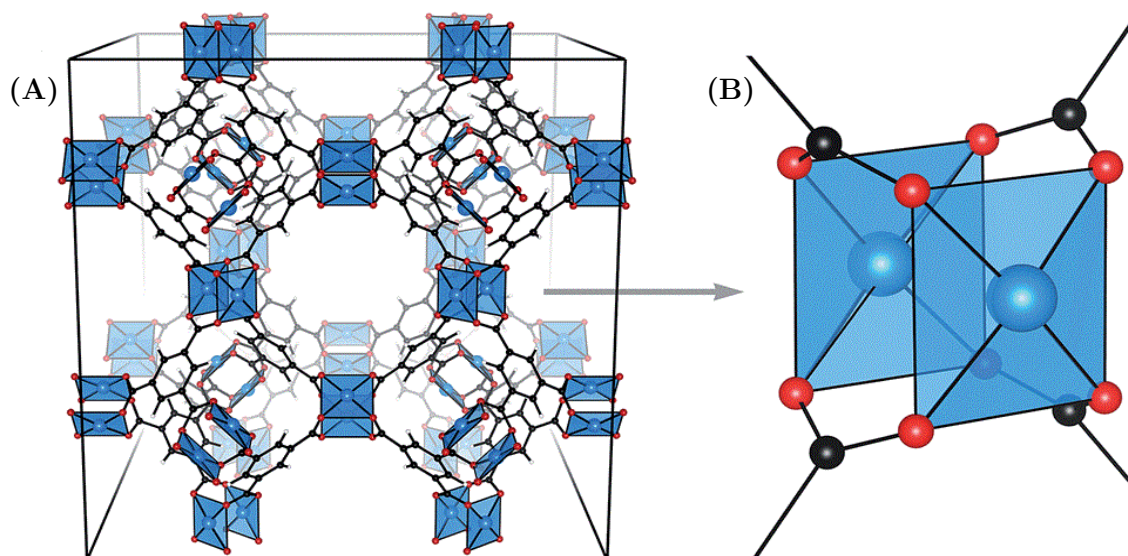


Figura 1-17. Estructura del HKUST-1. (A) estructura tridimensional de la red del PCP anhidro y (B) unidad de construcción secundaria [Cu₂{O₂C-C₆H₃(CO₂)₂}₄] tipo propela, donde se aprecia la coordinación insaturada. Cobre: cian; oxígeno: rojo; carbono: negro [Adaptado de ref. (104) con permiso de The Royal Society of Chemistry].

Las propiedades de adsorción del HKUST-1 se han investigado ampliamente.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ En el caso específico de la adsorción de agua, se ha estudiado de forma experimental^{71,108,109} y computacional^{110,111} en este PCP (Tabla 1-2). Las grandes capacidades de captura reportadas se deben a la fuerte interacción que se da entre las moléculas de H₂O y los sitios de Cu(II) abiertos (sitios de coordinación insaturados de la unidad de construcción binuclear de Cu). Sin embargo, debido a esta interacción, la estructura cristalina del HKUST-1 sufre una progresiva degradación con el tiempo de exposición, que provoca el decremento en sus capacidades de adsorción.¹¹² No obstante, el mismo comportamiento no se observa para la adsorción de otras moléculas polares.¹⁰⁵

Tabla 1-2. Adsorción de H₂O en HKUST-1

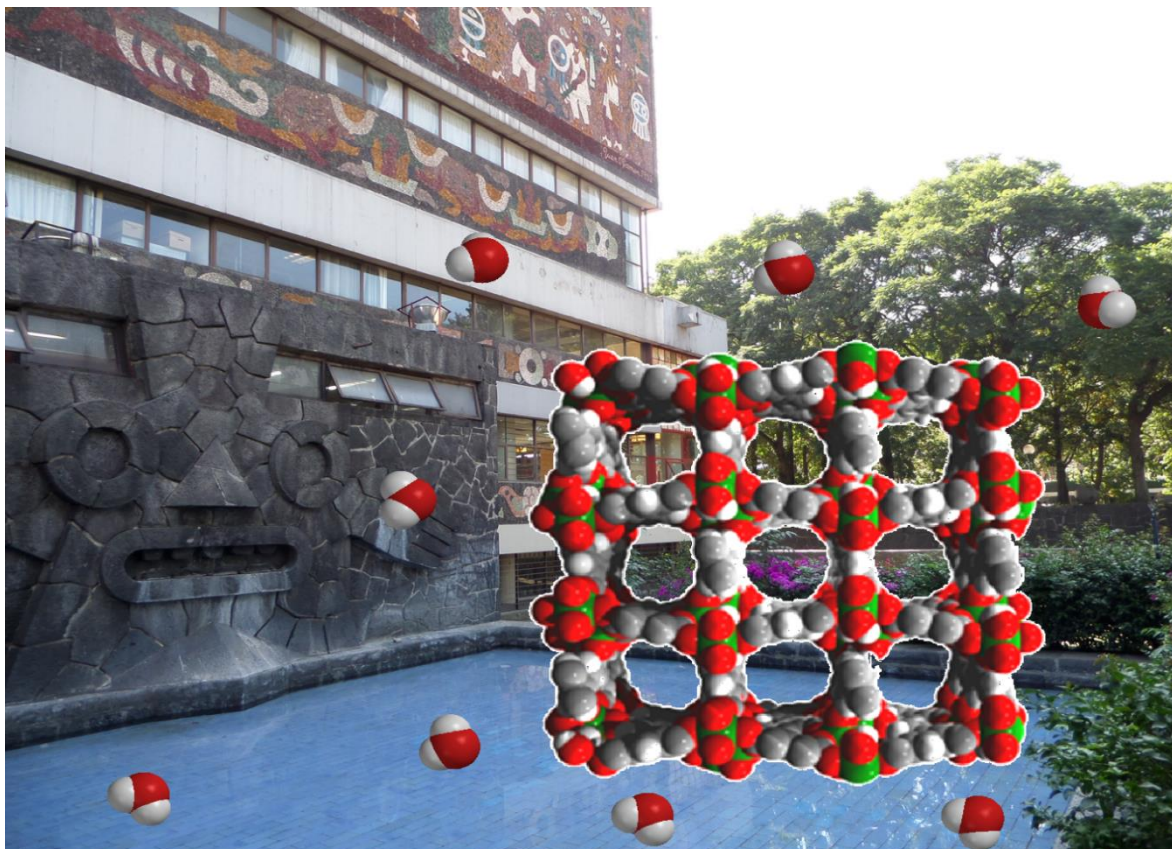
T (K)	P (P/P ₀)	Captura (mmol g ⁻¹)	Ref.
298	0.80	29.9	113
298	0.90	33.3	109
298	0.90	32	114
298	0.95	30	115
298	0.98	40	116
323	0.98	29.4	105

Por otro lado, también se han estudiado ampliamente las capacidades de captura y separación de CO₂ en el HKUST-1 debido a la afinidad de los sitios de Cu(II) insaturados con las moléculas de CO₂ (Tabla 1-3).^{106,117} Se ha demostrado que las capacidades de captura de CO₂ en este material dependen del método sintético y del proceso de activación (p. ej., debido a la presencia de impurezas y defectos cristalinos).^{118,119} A pesar del interés en el tema, la investigación de la co-adsorción de agua y CO₂ en este PCP es limitada.¹⁰⁰ Este punto es de resaltar debido a que los flujos de gases de combustión, en condiciones realistas, contienen de 5 a 7% en volumen de agua.¹²⁰ En el HKUST-1, el confinamiento de pequeñas cantidades de agua (4% en masa a 298 K) a bajas presiones aumenta la captura de CO₂ en comparación con la muestra anhidra.^{76,116}

Tabla 1-3. Adsorción de CO₂ en HKUST-1

T (K)	P (bar)	Captura (mmol g ⁻¹)	Ref.
283	1	7	121
295	5.8	10.1	122
298	0.8	2.68	116
298	15	12.7	118
303	40	14	123
313	1	1.5	124
313	38.5	13.7	125
315	1	2.75	126

Actualmente, se han incrementado las investigaciones sobre el potencial uso del confinamiento de alcoholes en PCP para diferentes aplicaciones,^{116,123} en particular, para procesos de captura y almacenamiento de CO₂.¹²⁷ En este campo, el confinamiento de etanol,⁹² metanol,^{128,129} 2-propanol¹²⁹ y *N,N*-dimetilformamida⁸⁹ aumentan significativamente la captura de CO₂ en PCP microporosos. En el HKUST-1, la co-adsorción de alcoholes y CO₂ no se ha realizado hasta el momento pese a sus grandes capacidades de captura de estas moléculas.^{105,130}



Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta, de forma simple, clara y sucinta, los materiales, técnicas, procedimientos e instrumentos que se utilizaron en la investigación experimental (pilar central en la realización de esta tesis doctoral). De manera general, se exponen los objetos de estudio con los que se trabajaron; los PCP microporosos NOTT-400, InOF-1 Y HKUST-1. Para ello, se detallan los materiales y métodos necesarios para su obtención. Posteriormente, se pormenorizan las técnicas de análisis instrumental empleadas para la caracterización estructural, morfológica y superficial de los materiales. Asimismo, se puntualizan los lineamientos metodológicos que se implementaron para la determinación de las capacidades de captura de H_2O y CO_2 para continuar con el protocolo que se siguió para la realización de los experimentos de co-adsorción. Finalmente, aunque hay casos en los que se aplicó la misma estrategia metodológica en todos los materiales, esto no siempre fue posible. Sin embargo, se aclaran, oportunamente, las distintas condiciones que se emplearon en función de cada PCP.

2.1. Los objetos de estudio: NOTT-400, InOF-1 y HKUST-1

2.1.1. Reactivos y materiales utilizados

La síntesis de los PCP, NOTT-400 e InOF-1, se realizó con reactivos de grado analítico (Tabla 2-1) y agua desionizada (con una conductividad de $5.5 \mu\text{S m}^{-1}$). Se utilizó material de vidrio volumétrico, clase A, para la entrega de volúmenes específicos (Pyrex). El pesaje de los reactivos sólidos se realizó con una balanza analítica Explorer Pro OHAUS (modelo EX124; 0.1 mg). Para el control de temperatura, se utilizó una parrilla de calentamiento con agitación magnética.

Tabla 2-1. Reactivos empleados en la síntesis del NOTT-400 e InOF-1

Reactivo	Fórmula	M (g mol ⁻¹)	Pureza	Marca/CAS ^a /lote
Trifluorometanosulfonato de escandio ^b		492.16	99%	Sigma-Aldrich [144026-79-9] MKBV7980V
Nitrato de indio hidratado		300.83 (anhidro)	99.9%	Sigma-Aldrich [207398-97-8] MKBZ0110V
Ácido bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxílico (H ₄ BPTC)		330.25	99.0%	Sigma-Aldrich [4371-28-27] MKBJ1636V
Tetrahidrofurano (THF)		72.11	99%	Sigma-Aldrich [109-99-9]
Acetonitrilo (ACN)		41.05	≥99.5%	Sigma-Aldrich [75-05-8] STBG3652V
<i>N,N</i> -dimetilformamida (DMF)		73.09	≥99%	Sigma-Aldrich [68-12-2] SHBG9738V
Ácido nítrico		63.01	70%	Sigma-Aldrich [7697-37-2]
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	36.5–38.0%	Macron Chemicals [7647-01-0] H613-44

^aEl CAS registra cada sustancia con una descripción de su estructura molecular, asignándole un número en el orden secuencial en que se ingresó en el registro y es único para cada sustancia química.

^bComúnmente se conoce como triflato de escandio.

En la síntesis también se utilizaron tubos de presión de borosilicato (Ace Glass Inc.) con capacidad de 15 mL (10.2 cm de largo por 25.4 mm de diámetro exterior). Estos tubos cuentan con tapa roscada de politetrafluoroetileno (PTFE) y soportan una presión de 10 bar. Para asegurar el sello hermético de la mezcla de reacción, se utilizan empaques de FETFE* recubiertos con cinta de PTFE para asegurar la integridad de estos.

Con respecto al HKUST-1, que se encuentra bajo el nombre comercial Basolite™ C300, es un sólido violeta oscuro de fórmula molecular $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$ y $M = 604.87 \text{ g mol}^{-1}$. Este material se adquirió de Sigma-Aldrich (CAS: 688614; lote: STBC4614V). Aunque se han reportado una extensa variedad de métodos de síntesis para el HKUST-1,¹³¹ se decidió adquirir el PCP para evitar problemas de pureza y, especialmente, para contar con un tamaño de partícula homogéneo.

Para los experimentos de adsorción se utilizó: (i) agua desionizada (con una conductividad de $5.5 \mu\text{S m}^{-1}$), (ii) etanol anhidro (EtOH), reactivo A.C.S. de Baker, el cual se utilizó sin ningún proceso de purificación adicional y (iii) *n*-PrOH grado HPLC de Sigma-Aldrich ($\geq 99.9\%$, CAS: 71-23-8 y lote: SHBG9477V), sin proceso de purificación posterior. Para los experimentos de adsorción, en donde se indique, se utilizó N_2 de alta pureza (99.998%) y CO_2 (99.9%), ambos provistos por Praxair.

2.1.2. Metodología de síntesis

En la síntesis del NOTT-400, se empleó la síntesis solvotermal reportada en la referencia⁸². Para esto, en un tubo de presión se agregó $Sc(SO_3CF_3)_3$ (0.030 g, 0.061 mmol) y H_4BPTC (0.010 g, 0.030 mmol). Además, se adicionó, con ayuda de pipetas volumétricas, THF (4.0 mL), DMF (3.0 mL) y H_2O (1.0 mL). Con una pipeta Pasteur también se añadió HCl (2 gotas). La mezcla de reacción se agitó hasta la completa disolución de los reactivos. El tubo de presión se calentó en un baño de aceite a 348 K por 72 h y, posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Con respecto al InOF-1, también se empleó una síntesis solvotermal, la cual se encuentra reportada en la referencia⁸⁸. En un tubo de presión se agregó $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.156 g, 0.40 mmol) y H_4BPTC (0.033 g, 0.10 mmol). Además, se adicionó, con ayuda de pipetas

*Fluoroelastómero con aditivos de tetrafluoroetileno, estable en un intervalo de temperaturas de -18 a 204 °C. Con respecto a la compatibilidad química, no se recomienda su uso para THF y DMF (aunque resulta excelente para el ACN). Es por esta razón que se recubren con varias capas de cinta de PTFE, el cual es estable hasta 300 °C e inerte a la mayoría de los ácidos y bases. El PTFE presenta excelente estabilidad química con respecto a los disolventes que se utilizaron (THF, DMF y ACN).

volumétricas, ACN (5.0 mL) y DMF (5.0 mL). Con una pipeta Pasteur también se añadió HNO₃ (2 gotas). La mezcla de reacción se agitó hasta la completa disolución de los reactivos. El tubo de presión se calentó en un baño de aceite a 358 K por 72 h y, posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Se obtuvieron precipitados sólidos que se recuperaron por filtración a presión reducida (utilizando un embudo de disco filtrante de vidrio sinterizado). Los respectivos sólidos se lavaron con DMF (5 mL) y secaron al aire. Para asegurar la eliminación de moléculas ocluidas dentro de los poros de los materiales, estos se activaron por intercambio de disolvente.⁵¹ Este procedimiento consiste en intercambiar el disolvente de alto punto de ebullición, que se utilizó en la síntesis, por uno de menor punto de ebullición seguido de calentamiento convencional. Por lo tanto, se utilizó acetona (Pe= 329 K) para desplazar al DMF (Pe= 426 K).^{*} Esto se logró con, por lo menos, tres lavados con acetona, de 50 mL cada uno. A continuación, se calentó la muestra en condiciones de vacío.

2.2. Caracterización estructural, térmica y morfológica

Para PXRD, las muestras se sometieron a una molienda suave en un mortero de ágata hasta la obtención de un polvo fino. Una pequeña porción (~10 mg) se colocó en un portamuestras de vidrio y se presionó (con un vidrio esmerilado) suavemente hasta al ras del portamuestras. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y la identificación de fases se realizó por el método de Hanawalt.¹³²

Para el NOTT-400, los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance que se operó a 1600 W (40 kV y 40 mA) para una lámpara de Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0.154056$ nm). El equipo cuenta con un monocromador primario de germanio y un detector de centelleo. La medición se realizó por reflexión, para un intervalo angular de 4 a 60° en 2θ , paso angular de 0.02° y tiempo de conteo de 3 s por paso.

Con respecto al InOF-1 y HKUST-1, las mediciones se realizaron en un difractómetro Rigaku ULTIMA IV. Este equipo cuenta con módulo de polvos para geometría Bragg-Brentano θ - 2θ , lámpara de Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0.154056$ nm), detector de centelleo y filtro de Ni. Las mediciones se realizaron de 5 a 40° en 2θ a una razón de 0.05° min⁻¹.

*El THF tiene un Pe de 339 K, mientras que el Pe del ACN es 355 K.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Q500HR de TA instruments. La medición se realizó bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 700 °C. La interpretación de los datos se realizó con el software Universal Analysis 2000, versión 4.5^a, de TA Instruments.

El tamaño de partícula del InOF-1 se obtuvo por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un microscopio JEOL JSM-7600F en condiciones de alto vacío y una tensión de aceleración de 15 kV en modalidad BEI. La preparación de las muestras consistió en colocar una pequeña porción de la muestra sobre una cinta conductiva de carbono con doble cara adhesiva. A partir de las micrografías, se analizó el tamaño de partícula con el programa ImageJ,¹³³. Para ello, a partir de los datos de medida de las imágenes, se determinaron los píxeles que representa esa distancia en micrómetros. Posteriormente, se realizó la segmentación de la imagen, calculando el umbral mediante el método de Otsu (ignorando los bordes), y se obtuvo el promedio del área de las partículas. Con esta información, bajo la suposición de contar con partículas esféricas, se calculó el radio promedio.

En el HKUST-1, se determinó, de manera cualitativa, la estabilidad de la estructura cristalina tras su exposición a EtOH y H₂O (en estado líquido). Para esto, 50 mg del material se colocaron en un módulo de activación BELPREP-vacII de la firma Microtrac BEL. La muestra se calentó a 150 °C por 2 h en condiciones de vacío (~0.01 kPa) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Inmediatamente, la mitad de la muestra se transfirió a un vial que contenía EtOH anhídrido y la otra mitad a un vial con agua desionizada (ambos a temperatura ambiente). Tras diferentes tiempos de exposición se determinaron los patrones de difracción de las muestras y la morfología de las partículas (previa y posterior exposición a EtOH y agua).

2.3. Experimentos de adsorción y difusión

2.3.1. Determinación del área superficial

La isoterma de fisisorción de N₂ a 77 K se realizó en un instrumento volumétrico ASAPTM 2020 de Micromeritics. La preparación de la muestra, para obtener resultados reproducibles y consistentes, implica la activación previa de la muestra que se realizó en la estación de degasificación del instrumento a una temperatura de 170 °C por 12 h y a un vacío inferior a 0.01 kPa. La medición radica en la introducción de pequeñas cantidades de N₂ en el material previamente degasificado y tomando las presiones de equilibrio correspondientes.

También se utilizó un instrumento volumétrico BELSORP-miniIII de MicrotracBEL. La preparación de la muestra consistió en la activación previa de la muestra que, en este caso, se realizó en el módulo de desgasificación BELPREP-vacII, de la firma MicrotracBEL, a una temperatura de 423 K por 2 h en condiciones de vacío (~ 0.01 kPa).

El área superficial se estimó utilizando la ecuación BET, que es ampliamente utilizada y disponible desde 1938,^{134,135} en un intervalo de $0.01 < P/P_0 < 0.04$.^{*} Para esto, se utilizó la ecuación BET linealizada:²⁵

$$\frac{P/P_0}{N(1 - P/P_0)} = \frac{1}{CN_m} + \frac{C - 1}{CN_m} \frac{P}{P_0} \quad [2-1]$$

donde N es la cantidad adsorbida específica, N_m es la capacidad de monocapa específica, P/P_0 es la presión relativa y C es una constante. Con base en esto, se graficó $(P/P_0)/[N(1 - P/P_0)]$ en función de P/P_0 donde se obtuvo una línea recta, de cuya pendiente y ordenada al origen es posible deducir los valores de las constantes N_m y C . Solo hay que tomar en cuenta que, al representar la presión relativa en función de sí misma, la ecuación [2-1] resulta insensible a los cambios producidos en la adsorción debido a fluctuaciones en P/P_0 .¹³⁶

Cabe remarcar que el proceso de adsorción, bajo el marco de la teoría BET, se da bajo las siguientes suposiciones: (i) formación de múltiples capas de adsorbato, (ii) el campo potencial de adsorción es el mismo en cualquier punto de la superficie del adsorbente (superficie energéticamente homogénea), (iii) la adsorción es inmóvil (cada molécula de adsorbato se encuentra en un sitio específico de adsorción) y (iv) no se consideran interacciones laterales entre moléculas de adsorbato (solo se consideran interacciones verticales). Por lo tanto, la primera capa de moléculas de adsorbato solo interacciona con el campo potencial de adsorción y con el potencial de interacción vertical de las moléculas de adsorbato superiores.²⁷

2.3.2. Adsorción de vapores

Las isotermas y los ciclos de adsorción de agua, EtOH y *n*-PrOH se obtuvieron en un analizador automático de adsorción gravimétrica de vapores DVS advantage 1 de SMS. El instrumento controla la presión relativa con una precisión de $\pm 1.5\%$, mientras que la microbalanza tiene una capacidad de pesaje máxima de 1.5 g con un intervalo dinámico de

^{*}En las gráficas BET para adsorción de N_2 a 77 K, la elección del intervalo $P/P_0 = 0.05-0.35$ no se debe considerar como un estándar. La ubicación y extensión de la región lineal en una gráfica BET son dependientes del sistema y la temperatura operacional. Por lo tanto, se puede escoger un intervalo de P/P_0 adecuado en la que se puede aplicar la ecuación de BET (bajo una serie de criterios para escoger el intervalo de presión relativa).²⁰⁷

150 mg y precisión de 0.1 μg . Para el agua, se utilizó aire como gas acarreador, el cual se mantuvo a una presión de 1.4 bar a través de un desecador de membrana Beko Drypoint® DM 08-14R (~0.9 %HR). Para EtOH y *n*-PrOH, se utilizó N₂ como gas acarreador.* Los flujos que generan los MFC fueron de 200 sccm[†] (agua) y 150 sccm (EtOH y *n*-PrOH). La P/P₀ fue monitorizada continuamente por un sensor óptico de punto de rocío.

La ΔH_{ads} , de los adsorbtivos que se utilizaron, se determinó por el método isostérico de adsorción,[‡] es decir, bajo fracción de recubrimiento superficial constante. Para esto, se utilizó una ecuación tipo Clausius-Clapeyron:¹³⁷

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln P) \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad [2-2]$$

donde T es la temperatura, P la presión, θ es la fracción de recubrimiento, R es la constante universal de los gases y ΔH_{ads} es la entalpía isóstera de adsorción. ΔH_{ads} se define como el cambio diferencial de energía que ocurre cuando una cantidad infinitesimal de adsorbtivo se transfiere a presión, temperatura y masa de adsorbente constantes desde la fase gaseosa a la fase adsorbida.¹³⁸

2.3.3. Difusión de vapores

Para determinar los coeficientes de difusión en los PCP, se midió la cinética de captura del material bajo la imposición de un cambio bien definido en la concentración superficial del adsorbtivo. Las mediciones se realizaron en un analizador automático de adsorción gravimétrica de vapores DVS advantage 1 de SMS. Para ello, se determinó la cinética de adsorción en condiciones isotérmicas, variando la presión relativa del adsorbtivo alrededor de la muestra. Posteriormente, se ajustaron las curvas de captura cinética del adsorbtivo a la apropiada solución de la ecuación de difusión.[§]

*Con un contenido de agua menor a 5 ppm.

†Los MFC frecuentemente miden el flujo en cm³ del vapor por minuto, en condiciones estándar de presión y temperatura (273.15 K y 10⁵ Pa), esto equivale a 1 sccm = 4.48·10¹⁷ moléculas s⁻¹. La ventaja en el uso de estas unidades es que la cantidad de sustancia original, que se expresa a partir de los cm³ en condiciones estándar, no cambia. De hecho, el convertir estos valores a flujo volumétrico se puede llegar a obtener valores alejados de la realidad debido a que la presión y la temperatura en la línea modificarán el volumen del fluido (p. ej., cambios de presión debidos a la resistencia al flujo del fluido por la presencia de válvulas o reguladores).

‡Ir el apéndice A para consultar el desarrollo completo del método isostérico de adsorción.

§Consultar el apéndice C para una explicación más detallada de este punto.

2.3.4. Captura de CO₂

Los experimentos de captura cinética de CO₂, en condiciones anhidras, se realizaron en una termobalanza Q500 HR de TA Instruments. Para tal fin, 10 mg del PCP se colocaron en un portamuestras de alúmina en la termobalanza y se activó por calentamiento. La muestra, bajo flujo de N₂, se calentó a una velocidad de 5 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta: (i) 180 °C por 1 h para NOTT-400 y (ii) 150 °C por 2 h para HKUST-1. Posteriormente, la muestra se deja enfriar hasta una temperatura de 30 °C. Cuando se alcanzaron las condiciones isotérmicas, se utilizó un flujo constante de CO₂ de 60 sccm.

Las isotermas de adsorción de CO₂ a 196 y 303 K se midieron hasta 1 bar en un instrumento volumétrico BELSORP-HP de MicrotracBEL. Para la regulación de la temperatura de 196 K se utilizó un baño líquido con la mezcla frigorífica de CO₂ sólido (hielo seco) y acetona. El baño es reproducible en ± 1 K si se utiliza únicamente un pequeño exceso de CO₂ sólido (entre 3 a 6 g por cada 200 mL de acetona).¹³⁹

2.3.5. Isobara de adsorción

Se realizó una isobara de adsorción* de *n*-PrOH en el InOF-1 utilizando el analizador automático de adsorción gravimétrica de vapores DVS advantage 1 de SMS. La medición se realizó en un intervalo de temperaturas de 303 a 323 K, con pasos de 2 K y un tiempo por paso de 60 min. La presión relativa del adsorativo, de 0.02, se mantuvo constante a lo largo del experimento con un flujo de 150 sccm (utilizando N₂ como gas acarreador). Se realizó un ajuste en los datos de la isobara para no considerar la captura inicial de *n*-PrOH (en el punto de 303 K).

2.3.6. Experimentos de co-adsorción

Para la captura de CO₂ en condiciones impuestas de humedad relativa, se utilizó un equipo de adsorción de vapor de agua Q5000 SA de TA Instruments. En este caso, 10 mg del PCP, previamente activados en una termobalanza Q500 HR, se colocaron en un portamuestras de cuarzo en el equipo de adsorción Q5000 SA. Se fijó el porcentaje de humedad relativa (utilizando N₂ como gas acarreador) y se dejó estabilizar la masa hasta saturación. Posteriormente se cambió el N₂ por CO₂ (cambiando de MFC), fijando el flujo a 60 sccm y, nuevamente, se dejó llegar a saturación (Figura 2-1).

*Función que relaciona la cantidad adsorbida por cantidad de adsorbente con la temperatura a presión constante. Con esta función se puede estudiar el efecto de la temperatura sobre la razón de adsorción.

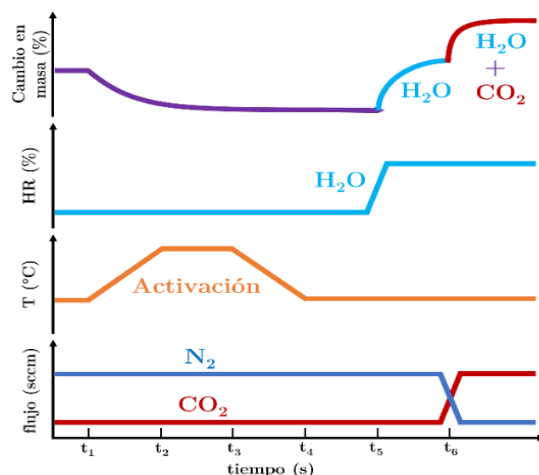


Figura 2-1. Esquema que representa el procedimiento establecido para realizar los experimentos de captura de CO_2 en condiciones impuestas de humedad relativa.

En la captura de CO_2 , posterior al confinamiento de EtOH y *n*-PrOH dentro del PCP, primero fue necesario saturar el material utilizando el método de impregnación. Para esto, 50 mg del PCP se colocaron en un módulo de activación BELPREP-vacII de la firma Microtrac BEL. La muestra se calentó a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en condiciones de vacío ($\sim 0.01\text{ kPa}$) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Inmediatamente, la muestra se transfirió a un evaporador con 50 mL del disolvente hasta la saturación de la muestra. El control en el confinamiento se realizó en una termobalanza Q500 HR de TA Instruments. Para ello, 10 mg de PCP saturado se colocaron en un portamuestras de alúmina. La muestra se calentó a diferentes temperaturas para lograr el confinamiento de diferentes cantidades de adsorbato. Posteriormente, se capturó CO_2 (al cambiar de MFC), con un flujo de 60 scm. Finalmente, para conocer la cantidad de adsorbato confinado, se realizó un análisis térmico a la muestra (Figura 2-2).

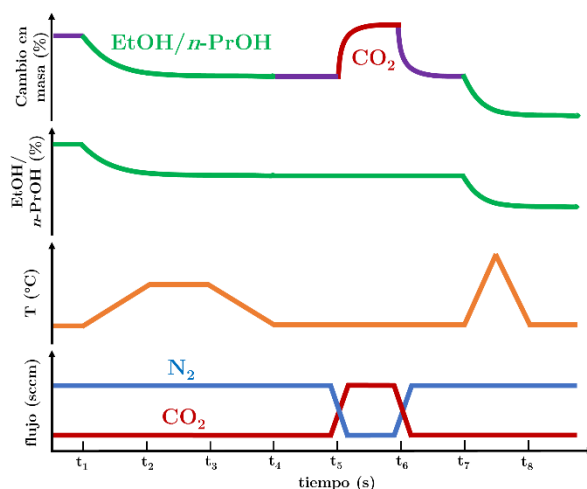


Figura 2-2. Esquema que representa el procedimiento establecido para realizar los experimentos de captura de CO_2 con diferentes cantidades de EtOH/*n*-PrOH confinado.

2.4. Estudios computacionales*

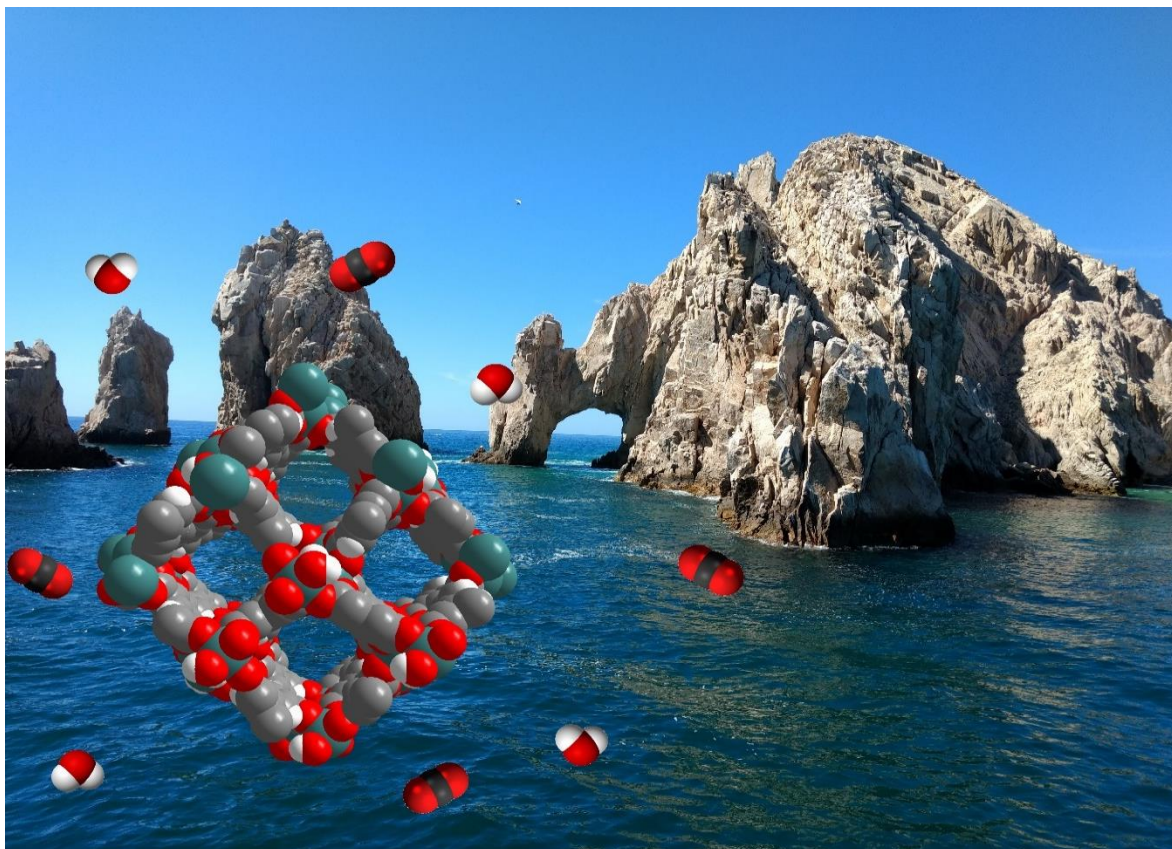
En el InOF-1, se realizaron simulaciones GCMC[†] a 196 y 303 K para la predicción de las isothermas de adsorción de CO₂ y en la co-adsorción con *n*-PrOH utilizando cajas de simulación que constaron de 8 celdas unidad del PCP. También se realizaron simulaciones Monte Carlo en el colectivo canónico (NVT) a 303 K para la adsorción de *n*-PrOH a diferentes niveles de recubrimiento para identificar los sitios preferenciales de adsorción dentro de los canales del InOF-1.

Para el HKUST-1, se realizó la optimización de la geometría de un modelo de la unidad de construcción binuclear de Cu(II) en interacción con los adsorbtivos y cálculos de punto simple en el programa Gaussian 09.¹⁴⁰ La optimización de la geometría determina la configuración espacial de los núcleos que minimizan la energía local del sistema. Por otro lado, el cálculo de punto simple determina la energía para un agrupamiento particular de núcleos para dar un punto de la superficie de energía potencial molecular.¹⁴¹ La geometría del modelo de la unidad de construcción binuclear de Cu(II) se optimizó a un nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ.[‡]

*Se agradece explícitamente a Paulo G. M. Mileo y al Prof. Guillaume Maurin, del Institute Charles Gerhardt Montpellier en Francia, por las simulaciones Monte Carlo que se realizaron en el estudio del InOF-1. De igual manera, se agradece a la Dra. Ana María Martínez, investigadora titular C del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por la realización de los estudios DFT. Por supuesto, cualquier error que se encuentre en la forma específica del desarrollo y la presentación de su trabajo es de la completa responsabilidad del doctorando.

†En el apéndice D se describe brevemente el fundamento teórico de este tipo de simulaciones.

‡Consultar el apéndice B para una explicación de este punto.



Capítulo 3. Resultados y discusión

En el siguiente apartado, se presenta la recopilación, procesamiento y análisis de los resultados experimentales de los objetos de estudio de la investigación. Se estudia la relación del previo confinamiento de agua y su relación con la capacidad de captura de CO_2 , en las condiciones de trabajo. Se puntualizan y discuten las tendencias y las relaciones que se observaron en las isotermas de adsorción. En algunas oportunidades, los resultados se comparan con los previamente reportados en el grupo de investigación. El capítulo se divide en bloques, de acuerdo con cada material estudiado.

El control en la pre-adsorción de H_2O en el NOTT-400 permitió aumentar la captura de CO_2 , en comparación con el material activado (4.4% en masa), hasta un máximo de 10.2% en masa a 20% HR y 30 °C. Con respecto al caso del InOF-1, la adsorción de *n*-PrOH permitió estudiar el efecto de confinamiento que, dadas las interacciones adsorbtivo-adsorbtivo y adsorbato-adsorbente, este no aumenta la captura de CO_2 con respecto a las condiciones evacuadas. Finalmente, aunque el HKUST-1 no es estable al agua, se pudo comparar su comportamiento con respecto al etanol. En este último caso, pequeñas cantidades de etanol (3% en masa), modificó la captura de CO_2 de 12.9%, para la muestra activada, a 13.1% en masa con la ventaja de no modificar la estructura cristalina del material.

3.1. Adsorción de agua en el NOTT-400 para captura de CO₂

Para entender la relación existente entre el confinamiento y los grupos funcionales de la estructura de un PCP, en el presente apartado se estudia la co-adsorción de agua y CO₂ en el NOTT-400. Uno de los principales retos en la síntesis de PCP es que el mecanismo fundamental de formación, con base en aspectos cinéticos y termodinámicos, no se han entendido completamente.¹⁴² En la síntesis solvotermal del NOTT-400, cuyo mecanismo de formación aún no se ha elucidado,⁸² se obtuvo un sólido blanco cristalino. En este material el H₄BPTC, un ligando tetratópico simétrico, provee una conformación rígida al enrejado debido a la fuerte interacción de los grupos carboxilato con el Sc³⁺ (Figura 3-1), el cual suele formar entidades hexacoordinados.¹⁴³

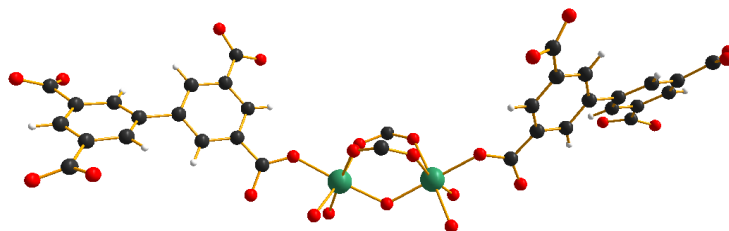


Figura 3-1. Unidad de construcción del NOTT-400 donde se observa la hexacoordinación del Sc³⁺ con el ligando [BPTC]⁴⁻. Sc: verde; O: rojo; C: gris; H: blanco.

El patrón de difracción de rayos-X en polvos (PXRD) de este material coincide con las reflexiones características del NOTT-400 (Figura 3-2). El máximo de difracción corresponde al plano (110) de este sistema, que es donde existe mayor densidad electrónica (esto se debe a la presencia de los cationes Sc³⁺). Tras el proceso de intercambio con acetona, el material presenta las reflexiones en las mismas posiciones angulares (Figura 3-2). Esto indica que se preserva la estructura cristalina tras este proceso. De hecho, debido a la energía de disociación del enlace Sc–O (674 kJ/mol),¹⁴⁴ la relación carga/radio (+3/0.75 Å), y la geometría del metal (octaédrica), es que el NOTT-400 presenta una gran estabilidad química. La identificación cualitativa de la fase es, en este caso, suficiente, debido al conocimiento previo de la estructura del NOTT-400. No se discutirá a fondo sobre modificación en la intensidad o ancho de las reflexiones de Bragg del barrido de rayos-X,*

*La intensidad de las reflexiones se debe a factores: (i) estructurales, (ii) instrumentales, (iii) de la muestra y (iv) en la medida. Por otro lado, el ancho surge como combinación de las contribuciones del tamaño de grano, la tensión microcristalina y efectos instrumentales.²⁰⁸ Debido a variaciones entre mediciones, un análisis riguroso de estos factores no se realizó.

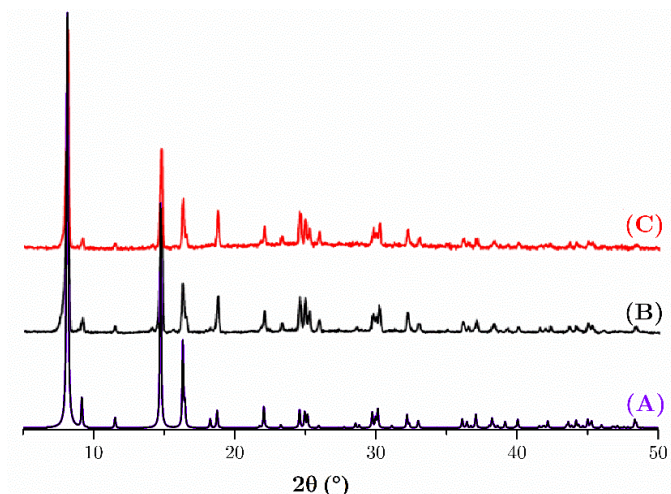


Figura 3-2. Patrones de difracción de rayos-X en polvos del NOTT-400 (A) calculado, (B) como se sintetizó y (C) posterior al proceso de activación.

Con base en el análisis termogravimétrico del NOTT-400 (Figura 3-3), su temperatura de descomposición, con una pérdida asociada de 33.6%, fue de $T_i = 450\text{ °C}$ y $T_f = 650\text{ °C}$. Por otro lado, el primer evento térmico se debe a la eliminación de las moléculas de agua físicamente adsorbidas en el NOTT-400 ($T_f = 60\text{ °C}$). Esto representa una pérdida del 4.8% en masa. El segundo evento, se debe a la desorción de disolvente ocluidas en el material. Debido a su alto punto de ebullición ($P_e = 152.8\text{ °C}$), y fuerte interacción en la estructura, es probable que el DMF sea el último componente en perderse. Bajo la suposición que el evento térmico se debe exclusivamente al DMF, la pérdida asociada de 12.8% en masa indica que se eliminan 3.1 moléculas de DMF por celda unidad de NOTT-400. Con respecto a la descomposición, la formación del Sc_2O_3 a partir del NOTT-400, supone una pérdida teórica de 30.6% en masa, lo cual concuerda con lo que se observa experimentalmente.

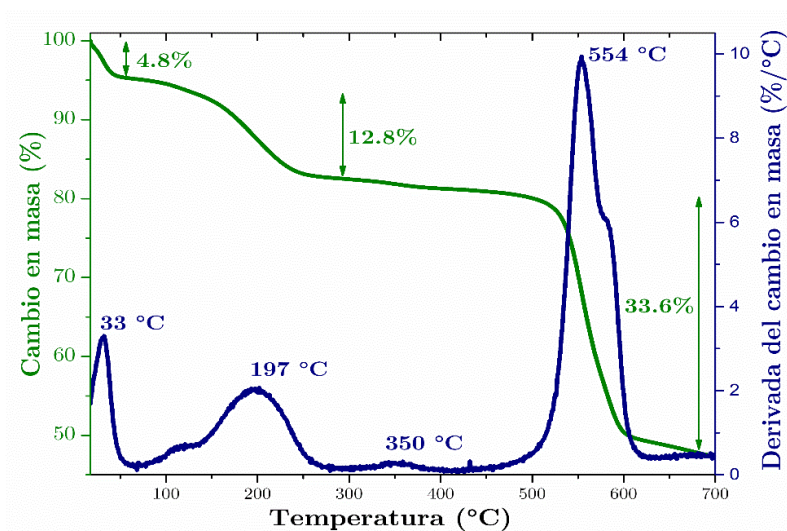


Figura 3-3. Curva termogravimétrica del material NOTT-400 sin activar.

A partir de la ecuación [2-1] y los datos de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K (Figura 3-4), se obtuvo un área equivalente BET de $1,356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este dato se corresponde con el valor de $1,350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reportado en la literatura.⁸² Si bien, las condiciones termodinámicas en las que se fundamenta el método BET hacen que su aplicación se limite a sistemas específicos, se ha demostrado que su uso en PCP provee una media útil para su comparación entre diferentes materiales microporosos.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Dentro de los PCP construidos a partir de Sc(III), este valor de área es comparable al $\{\text{Sc}_3\text{O}[(\text{C}_6\text{H}_3)-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3](\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\}$ ($1,511 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y al MIL-100(Sc) ($1,400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Aunque el NOTT-400 presenta un área BET superior a algunos tereftalatos de escandio(III), el $[\text{Sc}_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$ exhibe un área de poco más del doble ($2,800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).¹⁴⁸

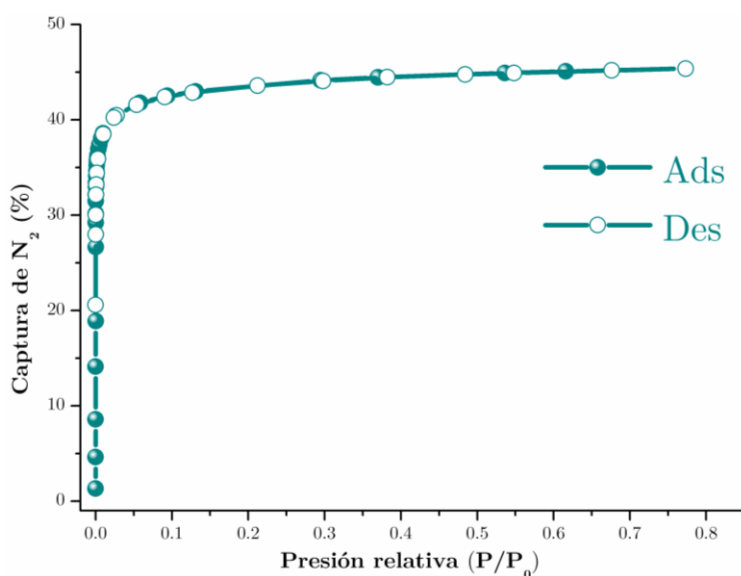


Figura 3-4. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K para NOTT-400.

Para determinar la estabilidad del NOTT-400, con respecto a la adsorción de agua, se realizaron ciclos isotérmicos de adsorción-desorción de agua a 303 K (Figura 3-5). Este experimento es el más adecuado para la evaluación de la regeneración del material adsorbente bajo condiciones impuestas de humedad. Cada ciclo corresponde a pasos de 0 y 90% de humedad relativa (HR), con tres horas de duración cada uno. La captura total de agua fue de 43.8% en masa y se mantiene sin cambios a lo largo de los 5 ciclos de adsorción. Asimismo, se observa la evacuación completa del material en tiempos menores a 30 min tras el cambio en la HR, sin la necesidad de recurrir a un proceso térmico de deshidratación. Esto indica una adecuada regeneración del material.

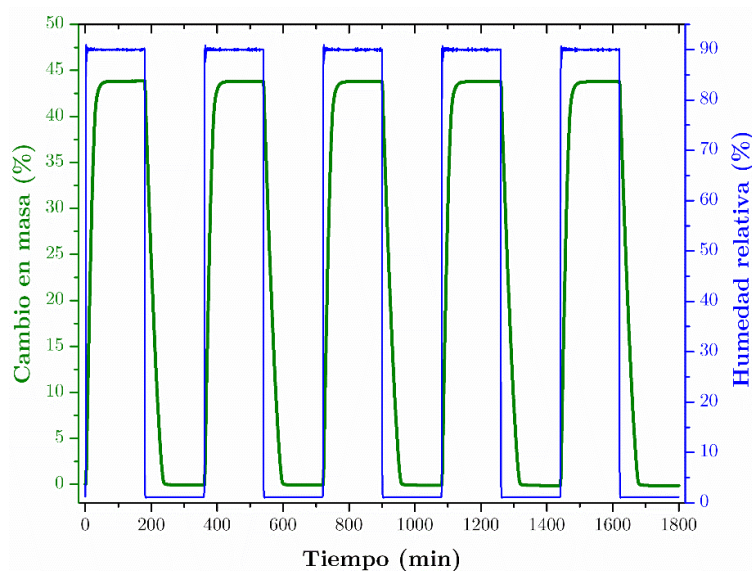


Figura 3-5. Ciclos de adsorción-desorción de agua a 303 K en NOTT-400.

También se determinaron las isothermas de adsorción de agua en el NOT-400 a 293 y a 303 K (Figura 3-6). Estas describen la relación existente, en el equilibrio, entre la cantidad del adsorbato y su presión a temperatura constante. En este caso, la captura de agua se representa como función de la presión relativa* debido a que este parámetro facilita la comparación entre isothermas que se obtienen al variar, ligeramente, la temperatura.⁶⁹ Además, las isothermas de adsorción de agua son especialmente útiles para la caracterización de las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de los PCP debido a la alta polaridad del adsorativo ($\mu= 1.85$ D).¹⁴⁴

El perfil de ambas isothermas de adsorción (Figura 3-6), característico de isothermas tipo V,⁷³ describe un material ligeramente hidrofílico con bajas capturas a bajas HR pero con un repentino incremento al aumentar la HR. Esto se expresa adecuadamente con su índice cuantitativo de hidrofiliicidad, α , que es de 35.4% y 36.8% HR a 293 y 303 K, respectivamente. Las isothermas tipo V se atribuyen a interacciones adsorbato-adsorbente relativamente débiles (en comparación con las interacciones adsorbato-adsorbato). Este tipo de perfiles se observan para la adsorción de agua en adsorbentes tanto mesoporosos como microporosos.²⁵ También se observa la presencia de un ciclo cerrado de histéresis en el proceso de desorción (lo cual se observa al llegar a 20% HR).

*En el caso del agua, el cociente P/P_0 corresponde a la definición de humedad relativa, por lo que se manejarán de manera intercambiable los términos. Sin embargo, existen diversos índices de humedad (formas de expresar la cantidad de vapor de agua que contiene el aire). Algunos de ellos son la humedad absoluta, la humedad específica y la razón de mezcla.²⁰⁹ De hecho, al utilizar la HR es necesario conocer la temperatura y aunque no existe una forma natural de expresar el contenido de agua, el utilizar la HR es conveniente debido a como el instrumento genera los vapores para los experimentos de adsorción.

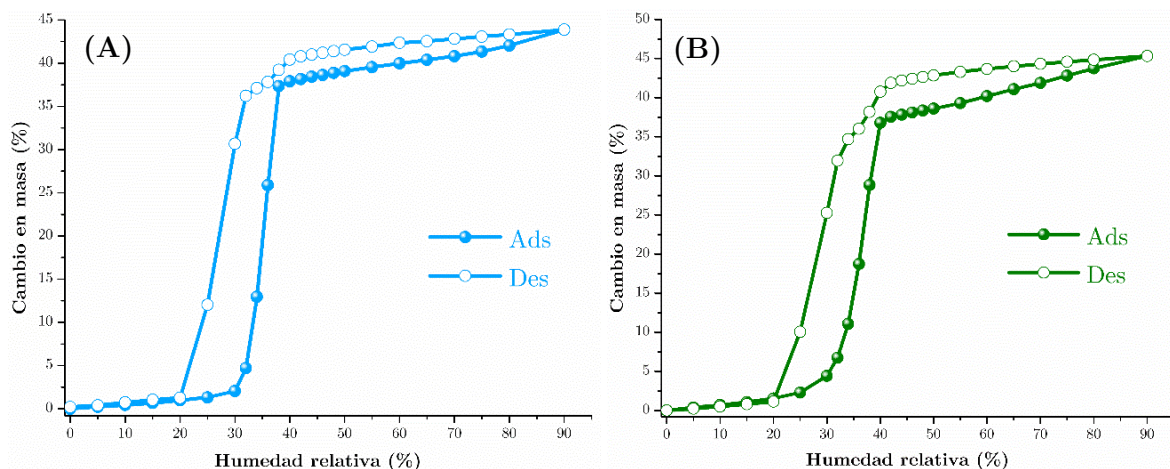


Figura 3-6. Isothermas de adsorción de agua de 0 a 90% HR en NOTT-400 a (A) 293 K y (B) 303 K.

La presencia de histéresis se suele atribuir a la condensación capilar. Sin embargo, de acuerdo con la ecuación [1-4], el d_c del agua se encuentra en un intervalo de 21.6 a 22.2 Å (a 293 y 303 K, respectivamente). Por lo anterior, la condensación capilar no puede ser la causa del ciclo de histéresis. Asimismo, como la abertura del poro en el NOTT-400 (~ 8.1 Å) es mayor que el diametro cinético del agua (2.7 Å), la histéresis tampoco se puede interpretar con base en argumentos de *trampa cinética*.^{149,150} En este caso, y dado que se tiene tamaño de poro menor a 20 Å, la presencia de histéresis se puede atribuir a una deformación de la red debido a las interacciones adsorbato-adsorbente. En este ámbito, se postula que la interacción involucrada en este efecto se da entre las moléculas de agua y el grupo funcional hidroxilo (μ_2 -OH) que conforma la estructura (enlace tipo puente de hidrógeno).

Para profundizar en este punto, se determinó el número de moléculas de agua que interaccionan con los grupos μ_2 -OH por cada celda unidad. En el NOTT-400 existen ocho grupos hidroxilo (μ_2 -OH) por celda unidad. En el intervalo de bajas capturas (de 0 hasta 32% HR, aproximadamente), estas moléculas interactúan con los grupos hidroxilo en lo que representa un primer dominio de adsorción. Es de resaltar que, a presiones relativas bajas, los primeros sitios en ocuparse son aquellos donde se da la mayor interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo, esto no implica que no se produzca adsorción en otros sitios. Más bien, los tiempos de retención de las moléculas de adsorbato son mayores sobre los sitios con mayores potenciales de adsorción.¹⁵¹ El segundo dominio, ocurre después de que todos los grupos funcionales hidroxilo han interaccionado con las moléculas de agua (que ocurre a altas capturas). Por lo tanto, ocurre un cambio abrupto de la pendiente debido a la fuerte interacción intermolecular entre las moléculas de agua que permite, muy probablemente, la formación de aglomerados de H₂O en los poros del material (Figura 3-7).

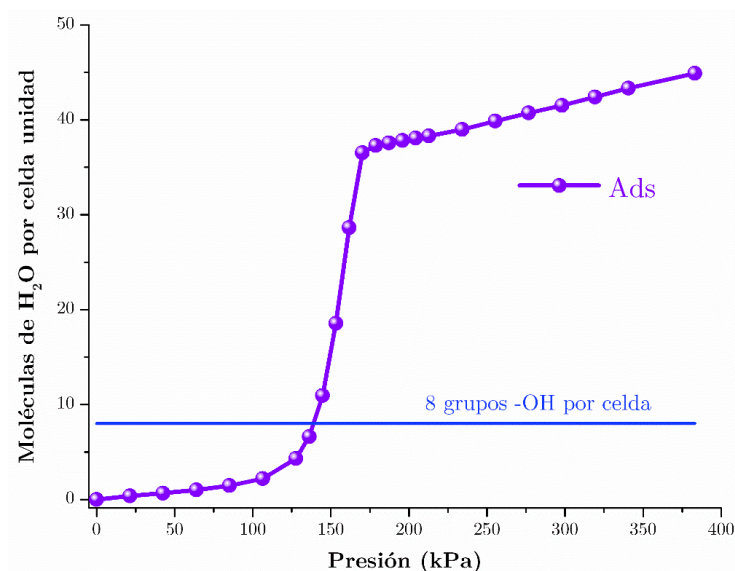


Figura 3-7. Moléculas de agua por celda unidad de NOTT-400 en función de la presión a 303 K. Por claridad, se indica el número de grupos μ_2 -OH por celda unidad.

La entalpía de adsorción es un parámetro clave para entender el fenómeno de adsorción debido a que su magnitud establece la afinidad de la superficie del poro hacia el agua. La entalpía isótera de adsorción del NOTT-400, que se da a recubrimiento cero, fue de $\Delta H_{\text{ads}} = -46.82$ kJ/mol (un valor típico para los PCP).⁷⁰ A manera de comparación, la ΔH_{vap} del agua es de 44.20 kJ/mol a 293 K y de 43.77 kJ/mol a 303 K, ambos a una presión de 101.325 kPa.¹⁴⁴ Es frecuente que, en procesos de fisisorción, ΔH_{ads} es comparable a ΔH_{vap} del adsorbente utilizado.*

Se realizaron experimentos isotérmicos, de tipo dinámico, de adsorción de CO₂. En el experimento de captura cinética a 30 °C (Figura 3-8), la captura máxima de CO₂ en la muestra completamente activada fue de 4.4% en masa. Esta cantidad se alcanzó rápidamente después de siete minutos y se mantuvo constante durante la duración del experimento. Adicionalmente, se obtuvo una captura de 18.2% en masa de CO₂, en condiciones isotérmicas, mediante un experimento manométrico. Aunque esta captura es significativamente mayor que bajo condiciones dinámicas, el objetivo principal del trabajo es exhibir, en un escenario más realista, el desempeño del NOTT-400 cuando este es expuesto a un flujo constante de CO₂ (60 sccm) en condiciones impuestas de humedad.

*Cabe recordar que, en el fenómeno de fisisorción, las interacciones adsorbato-adsorbente se deben principalmente a las fuerzas de van der Waals (las mismas que producen la licuefacción del adsorbente).

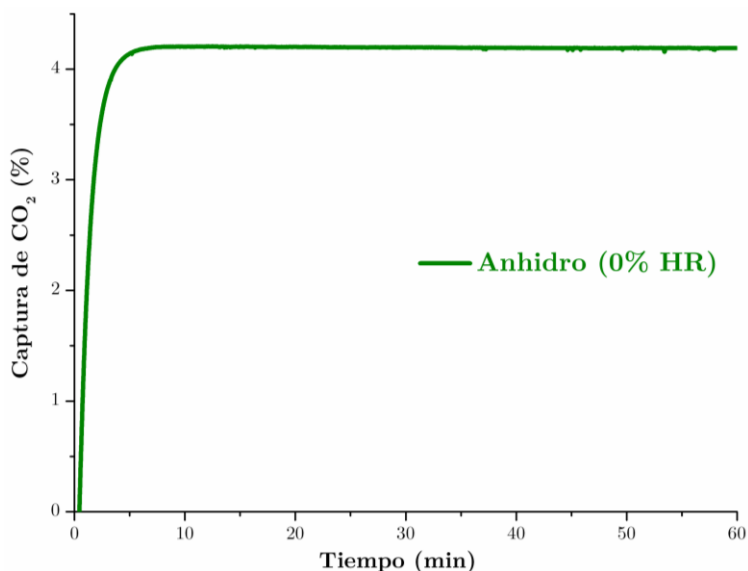


Figura 3-8. Curva de captura cinética de CO_2 a 303 K en el material NOTT-400 en condiciones anhidras (0% HR).

Después, se realizaron los experimentos isotérmicos cinéticos a 303 K y diferentes humedades relativas (10, 20, 35 y 60% HR). La elección del %HR se realizó con base en la isoterma de adsorción (Figura 3-6): dos valores en el intervalo de bajas capturas (10 y 20% HR), un valor intermedio durante el cambio de pendiente de la isoterma (35% HR) y un valor a altas capturas pero sin llegar a saturación (60% HR). El incremento gradual, debido a la adsorción de agua, alcanza el equilibrio en ~ 15 min. En comparación, bajo condiciones anhidras, la captura de CO_2 se alcanza a la mitad de tiempo (Figura 3-8).

Debido a que el coeficiente de difusión del agua es menor que para el CO_2 , la adsorción del agua tomará mayor tiempo para alcanzar el equilibrio en medios microporosos.¹⁵² Después de una captura del 0.7% en masa de agua (en la isoterma de adsorción se obtiene 0.67%), se obtuvo una captura máxima de CO_2 de 7.8% en masa (considerando la captura de agua). Este punto se basa en el hecho que la cantidad de agua se mantiene sin cambios durante el cambio de gases (de N_2 a CO_2), como se ha observado anteriormente.⁹⁴ En este caso, la capacidad de captura de CO_2 se aumentó en aproximadamente un factor de dos al utilizar 10% HR (Figura 3-9), con respecto a las condiciones anhidras (de 4.2% a 7.8% en masa).

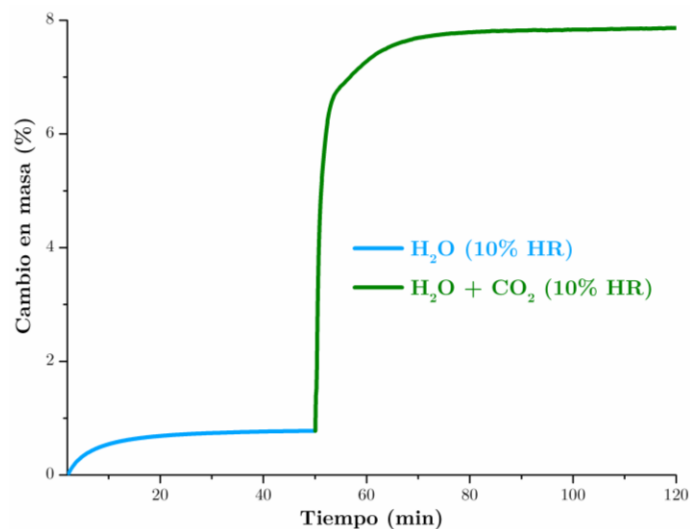


Figura 3-9. Captura cinética isotérmica (303 K) a 10% HR en InOF-1.

Posteriormente, a 303 K y 20% HR (Figura 3-10), se observa un comportamiento similar al anterior. En este caso, la captura de agua fue de 1.5% en masa. Esto en concordancia con la isoterma de adsorción, en la que se obtiene 1.47%. Después del cambio de gas a CO₂, se obtiene una captura de 10.2% en masa, lo cual representa un incremento de la capacidad de captura en condiciones anhidras (por un factor de ~2.5). El aumento en la capacidad de captura del NOTT-400 se puede explicar con base en el efecto de confinamiento estructural, delimitado por la geometría del poro, de las moléculas de agua. Esto es porque debido al confinamiento geométrico, las moléculas exhiben cambios fisicoquímicos en comparación con sus correspondientes contrapartes en estado libre (no confinados).¹⁵³

El agua es una molécula que posee un momento dipolar, a lo largo de su eje de simetría, de 1.83 D que, en estado líquido, forma una estructura tridimensional de puentes de hidrógeno hiperdensa y flexible.¹⁵⁴ Sin embargo, al confinarse en poros o cavidades de dimensiones nanométricas, la formación de grandes aglomerados de moléculas de agua es menos probable.¹⁵⁵ Esto promueve que la difusión ocurra esencialmente a lo largo de los canales y ralentiza los saltos a nuevos sitios de adsorción (incrementa la barrera difusiva en el sistema). Además, también se puede suponer que, en la co-adsorción con CO₂, a bajas capturas de agua, los nuevos sitios de adsorción que se originan por la formación del complejo de adsorción, del par $\mu_2\text{-OH}\cdots\text{OH}_2$, interactúan mejor con el CO₂ (permitiendo un adecuado empaquetamiento del adsorbato).⁸⁰

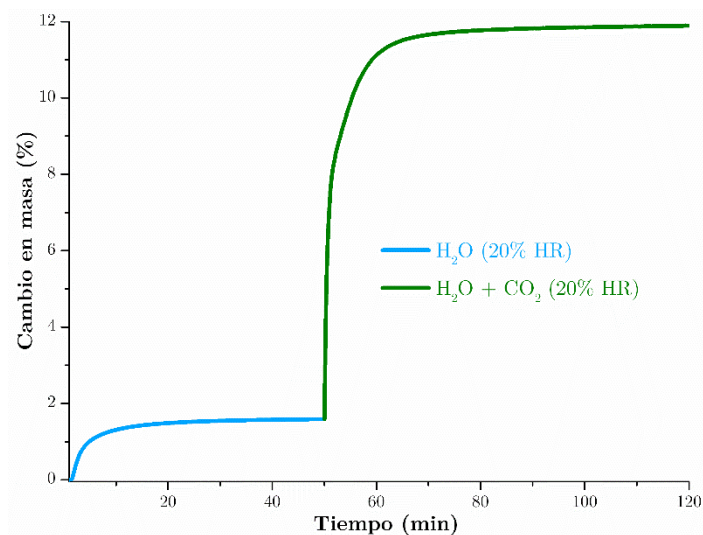


Figura 3-10. Captura cinética isotérmica (303 K) a 20% HR en InOF-1.

Como se mencionó anteriormente, se realizaron experimentos isotérmicos de captura adicionales (Figura 3-11). A 35% y 60% HR se obtienen capturas del 18.6% y 39.9% en masa de agua que concuerdan, nuevamente, con las isothermas de adsorción (con valores de 18.72% y 39.88% en masa, respectivamente). Con tiempos de equilibrio mayores a 30 min, en ambos casos se aprecia que no hay incremento de masa al realizar el cambio de gases (de N_2 a CO_2). Esto indica que, en las condiciones impuestas de humedad relativa estudiadas, no hay captura de CO_2 medible en el NOTT-400.

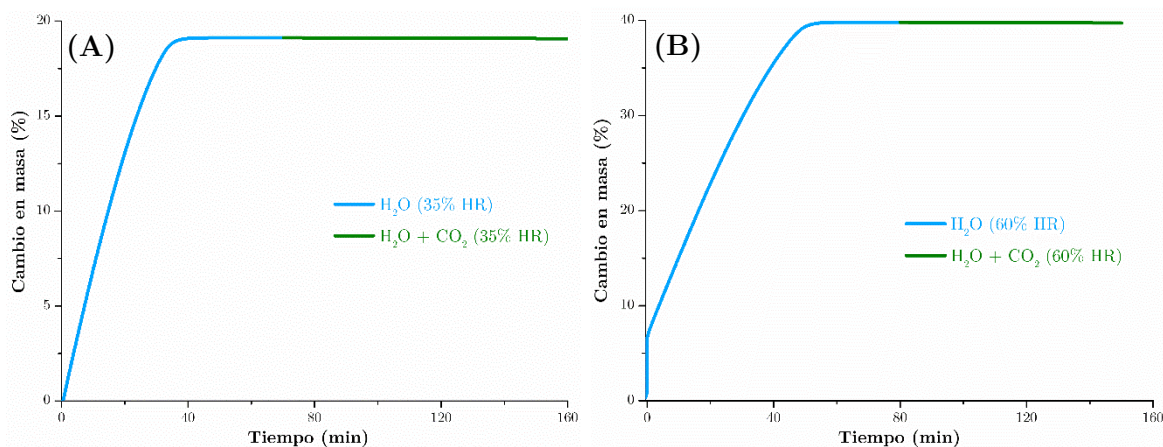


Figura 3-11. Capturas cinéticas isotérmicas (303 K) en InOF-1: (A) 35% HR y (B) 60% HR.

El incremento en las capacidades de captura de CO_2 , a 303 K y 40% HR, se ha reportado para el PCP mesoporoso MIL-100(Fe).⁸⁰ Sin embargo, el NOTT-400 es un material microporoso ($d = 8.1 \text{ \AA}$). En este caso, la saturación del medio poroso con moléculas de agua es completa en condiciones impuestas de humedad relativa muy altas, por lo tanto, la adsorción de moléculas de CO_2 es desfavorecida por la oclusión de los poros (lo mismo ocurre en otros

PCP).⁹⁴ Con respecto a medios microporosos, se ha investigado este comportamiento en otro material, el MIL-53(Cr).¹⁵⁶ En este caso, las moléculas de agua (a bajas capturas), interaccionan fuertemente con la estructura, por la formación de puentes de hidrógeno con el grupo funcional μ_2 -OH. Por otro lado, las interacciones intermoleculares (entre moléculas de agua), serán dominantes solo a capturas más altas. Por lo tanto, bajo este esquema de adsorción, a bajas capturas de agua los canales del NOTT-400 delimitan un empaquetamiento eficiente de las moléculas de agua adsorbidas las cuales, a su vez, interaccionan con el momento cuadrupolar del CO_2 . Esta interacción resulta en un adecuado acomodo de las moléculas de adsorbato y en el aumento de la captura de CO_2 del material.

El NOTT-400 es un material con bajas capacidades de captura de CO_2 , en comparación con otros medios porosos en condiciones operacionales similares (Figura 3-12). Sin embargo, como se observa, tras el confinamiento de agua ($\text{H}_2\text{O}@\text{NOTT-400}$), la capacidad de captura puede considerarse moderada en relación de otros materiales (incluso con algunos PCP con mayor área superficial). Esto pone de manifiesto las posibles aplicaciones del confinamiento de agua en PCP y la necesidad de continuar explorando este tópico en diferentes materiales.

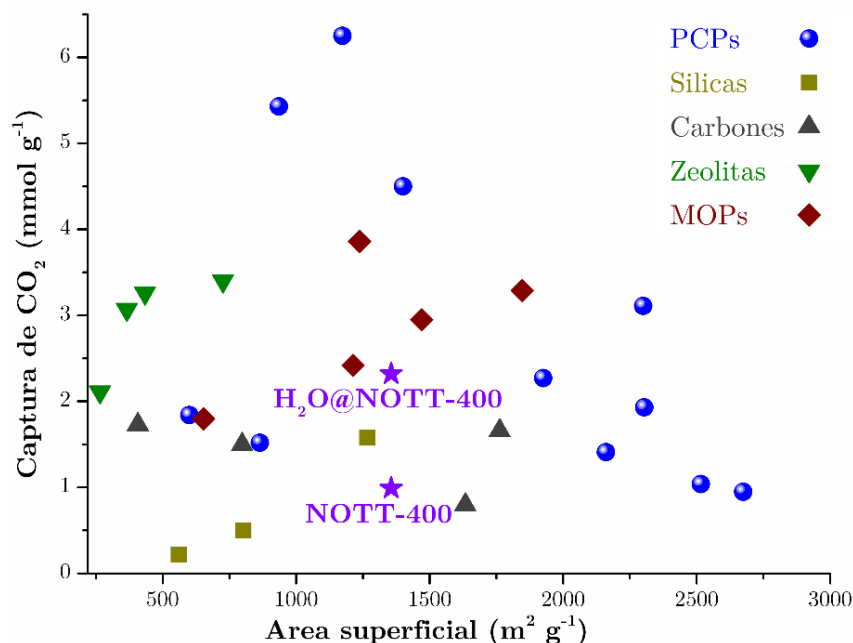


Figura 3-12. Comparación entre las capacidades de captura de CO_2 de diferentes materiales porosos (a ~ 1 bar y en un intervalo de 273 a 303 K),* con respecto al NOTT-400 completamente activado y la muestra con agua confinada ($\text{H}_2\text{O}@\text{NOTT-400}$).

*Los datos que se grafican son para: (PCP)¹¹ MIL-47, ZIF-93, Ni-MOF-74, Mg-MOF-74, HKUST-1, USO-2-Ni, MOF-253, SNU-50, IRMOF-1, IRMOF-6, MIL-101(Cr); (silicas)²¹⁰ MCM-41, SBA-15, HMS; (carbones)^{210,211} AC, Meso-Carbon, MWCNT, AHTC-240; (zeolitas)²¹² 4A, 5A, 13X, H-ZSM-5 y (MOPs)²¹³ PAF-1, MOP-(B-F).

3.2. InOF-1 como modelo de estudio en el fenómeno de co-adsorción

En esta sección se hablará del InOF-1, para su síntesis se llevó a cabo la reacción solvotermal entre el ligando H₄BPTC y el compuesto de In³⁺, con configuración [Kr]4d¹⁰. El H₄BPTC es un compuesto que está formado por dos grupos, esencialmente planos, de ácido 3,5-bencendicarboxílico que forman un ángulo diedro de 40.66°. ¹⁵⁷ Este ligando tetratópico simétrico permite explotar interacciones de tipo π - π y de puente de hidrógeno. Además, provee una conformación rígida al enrejado debido a la fuerte habilidad de coordinación de los grupos carboxilato con los cationes de indio que, en el estado de oxidación +3, suelen adoptar geometrías octaédricas. Esto provee una estructura robusta con excelente estabilidad térmica. ^{158,159}

De la reacción solvotermal, se obtuvo un sólido blanco. El patrón de difracción de rayos-X en polvos de la muestra, después de ser activada (Figura 3-13), concuerda con el reportado para InOF-1, ⁸⁸ el cual se obtuvo del correspondiente CIF*. El máximo de difracción, en 8.03° en 2 θ , corresponde al plano (110), donde reside la mayor densidad electrónica (por la presencia del In³⁺). La estructura cristalina tetragonal, con parámetros de red $a = b = 15.46 \text{ \AA}$ y $c = 12.34 \text{ \AA}$, está constituida por la unidad binuclear [In₂(μ_2 -OH)] y el ligando BPTC⁴⁻. El volumen de poro (cristalográfico) es de 1,504 \AA^3 por celda unidad ($0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), que concuerda con el que se obtiene a partir de la isoterma de N₂ a 77 K ($0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

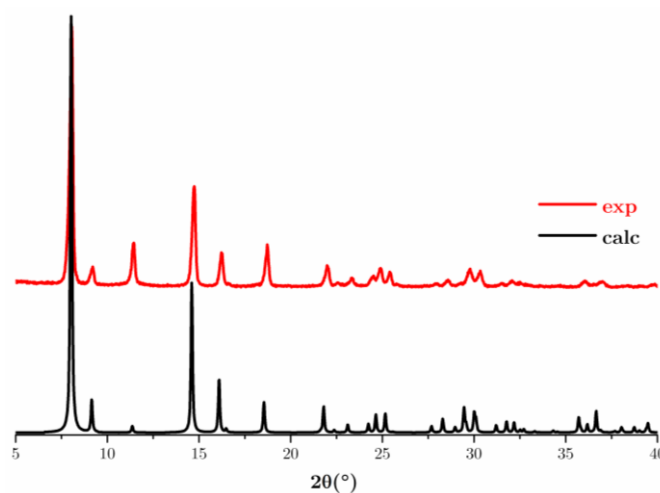


Figura 3-13. Comparación entre los patrones de difracción de rayos-X en polvos de la muestra de InOF-1 activada y el calculado a partir de los datos reportados en la literatura.

*El CIF es un formato de archivo electrónico internacional para el almacenamiento e intercambio de los resultados concernientes al análisis de estructuras cristalinas.

El InOF-1 que se sintetizó presente una morfología variada, donde se pueden observar aglomerados, compuestos en su mayoría de partículas en forma de agujas (Figura 3-14). Este PCP ha mostrado excelente estabilidad térmica e hidrolítica (se ha reportado en la literatura que es estable en un intervalo de $3 \leq \text{pH} \leq 11$).⁹³ El enrejado forma canales prácticamente cilíndricos, con un diámetro de 7.5 \AA , cuya superficie interna se encuentra constituida principalmente por anillos aromáticos (del ligando BPTC⁴⁻). Por lo tanto, se podría adsorber vapores de compuestos aromáticos debido a interacciones de tipo π - π . Por otro lado, para vapores de moléculas donadoras o aceptoras de puentes de hidrógeno se favorece la interacción con el grupo funcional hidroxilo (μ_2 -OH).

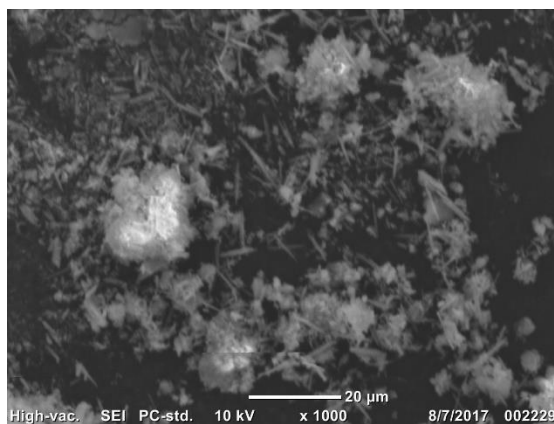


Figura 3-14. Micrografía SEM de la muestra de InOF-1 después del proceso de activación.

Para entender mejor la interacción adsorbato-adsorbente en el InOF-1, se ha investigado el confinamiento de diferentes moléculas capaces de interactuar con el grupo hidroxilo de este PCP y determinar los principios subyacentes que conllevan en el aumento de la capacidad de captura de CO_2 .^{89,91,92} Por el momento, el confinamiento de estas moléculas ha permitido aumentar la capacidad de captura de CO_2 con respecto al material anhidro (Tabla 3-1). Se ha demostrado que, el tipo y fuerza de la interacción adsorbato-adsorbente, así como la distorsión que induce en la formación del *cuello de botella* (reduciendo la sección transversal libre del canal),⁹² tienen un impacto crucial en la captura de CO_2 resultante.

Tabla 3-1. Propiedades de captura de CO_2 en el InOF-1 a 303 K.

Material	$\sigma_{\text{adsorbivo}}$ (\AA)	Adsorbivo confinado (mmol g^{-1})	Captura CO_2 (mmol g^{-1})	Referencia
InOF-1	—	—	1.2	94
$\text{H}_2\text{O@InOF-1}$	2.955	0.6	2.5	94
MeOH@InOF-1	3.803	0.6	1.6	128
EtOH@InOF-1	4.299	0.6	3.2	92

A partir de la ecuación [1-4] y utilizando el diámetro crítico de los adsorbtivos que se han utilizado (Tabla 3-2), se observa que el mecanismo de adsorción no será por condensación capilar. En cambio, dentro del espacio de adsorción, el mecanismo será la adsorción por llenado de poros. En este proceso continuo, el potencial químico del adsorbente es función de la cantidad adsorbida y toma lugar a una cierta presión relativa que está determinada por la energía libre del adsorbato en el poro. Además del fuerte potencial de adsorción, en los supermicroporos ($0.7 \text{ nm} < d < 2 \text{ nm}$), se espera que el llenado de poro se vea influido por mecanismos cooperativos.¹⁶⁰

Tabla 3-2. Diámetros críticos de poro calculados para diferentes adsorbtivos

	T_c (K)	σ (Å)	d_c , Å (293 K)	d_c , Å (303 K)
agua	647.14	2.955	21.6	22.2
MeOH	512.64	3.803	35.5	37.2
EtOH	513.92	4.299	40.0	41.9
<i>n</i> -PrOH	536.74	4.691	41.3	43.1

Con base en los ciclos de adsorción-desorción de agua, (Figura 3-15) se obtiene una capacidad de captura máxima de 29.4% en masa que se mantiene estable a lo largo del experimento. La regeneración del material fue parcial y se logró sin la necesidad de aplicar algún tratamiento térmico al material (con un remanente de tan solo 1.3% en masa). La incapacidad de eliminar por completo las moléculas de agua en el material, empleando un gradiente de concentración, se debe a la fuerte interacción adsorbato-adsorbente.⁹⁴ Este tiene su origen en la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo funcional hidroxilo del InOF-1 y las moléculas de agua.

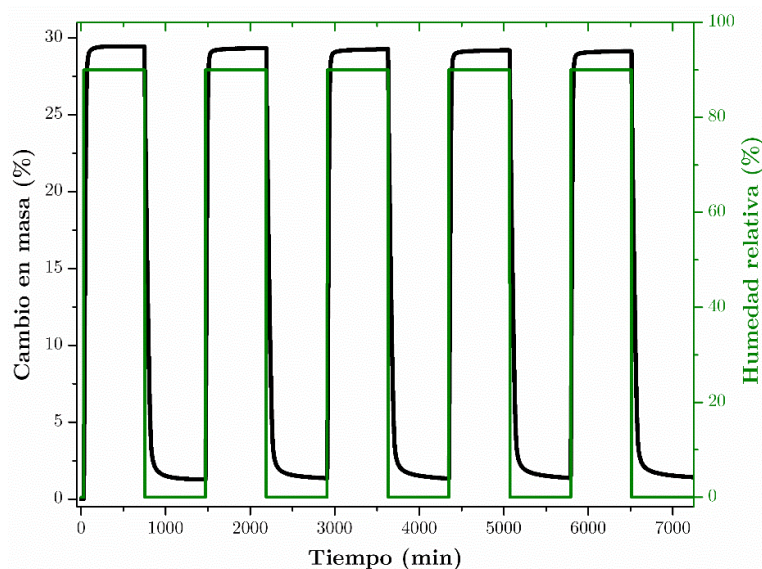


Figura 3-15. Variación en la captura de agua bajo condiciones cíclicas de adsorción-desorción en InOF-1 a 303 K.

Bajo esta premisa, se ha investigado la formación de puentes de hidrógeno con otras moléculas de adsorbtivo.^{89,92,128} Por ejemplo, la interacción entre una molécula de EtOH y el grupo μ_2 -OH reduce la sección transversal libre del canal, con el grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ apuntando al centro del canal. Cada subsecuente molécula de EtOH que se adsorbe (Figura 3-16) no solo disminuye la sección transversal libre del canal, sino que, debido a la simetría de la red, modifica la forma del canal significativamente. Bajo la suposición de una distribución uniforme y homogénea durante el proceso de adsorción, la carga de EtOH a un 10% del volumen de poro implica 1.35 moléculas de etanol por celda unidad. Es decir, por cada 37 Å de la longitud del canal habrá dos moléculas de EtOH adsorbidas. Esto divide eficientemente el canal en secciones amplias y separadas por constricciones que se forman por las moléculas de EtOH. Este efecto, que se denominó *cuello de botella*, no deforma el canal lo suficiente para inhibir el flujo de las moléculas de CO_2 pero si para modificar el proceso de transferencia de masa de las moléculas a través de este.⁹²

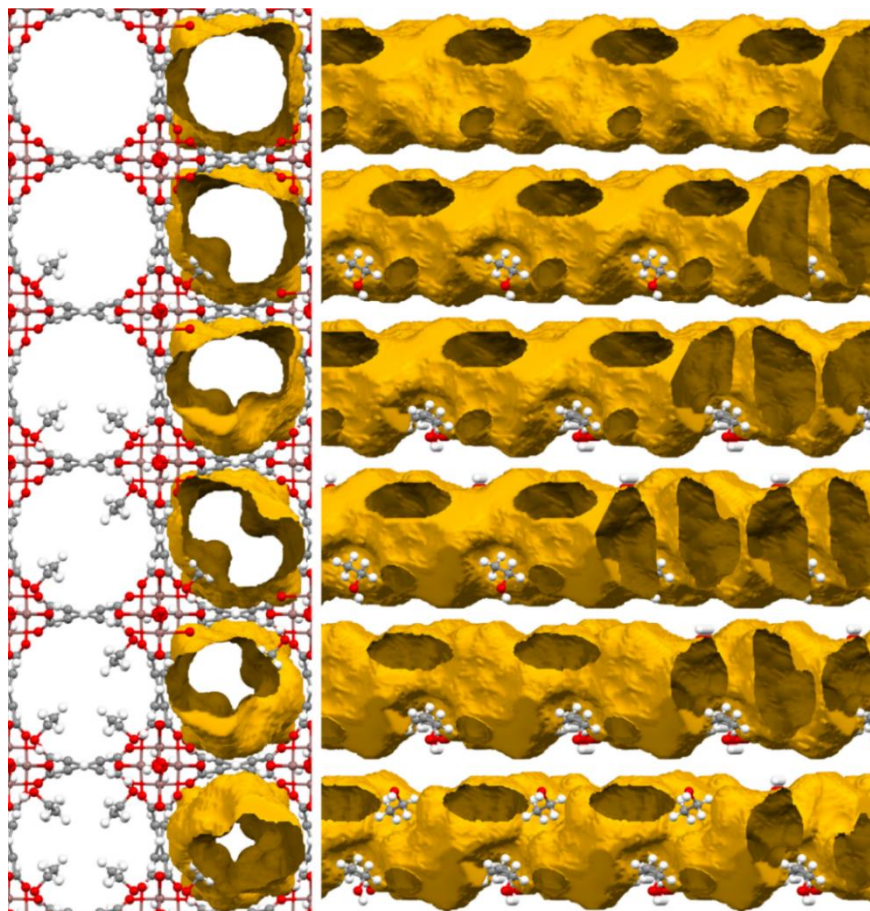


Figura 3-16. Vista de la estructura cristalina del InOF-1 sobre [001] y girado 35° sobre [010] a lo largo de [110]. Se muestra la deformación de la superficie del canal con respecto a la cantidad de etanol confinado. En este PCP, las moléculas de etanol interactúan por puentes de hidrógeno con los grupos μ_2 -OH del enrejado. [Reproducido de ref. (92) con permiso de The Royal Society of Chemistry].

Ahora bien, se podría esperar que, al utilizar una molécula de menor tamaño, como el metanol ($\sigma = 3.8 \text{ \AA}$), la capacidad de captura de CO_2 aumentara aún más (por la menor restricción geométrica). Sin embargo, sucede lo contrario. La máxima captura de CO_2 a 303 K fue de 6.9% en masa al confinar MeOH en el InOF-1.¹²⁸ Esto hace evidente que el tamaño del adsorbtivo no es el único parámetro a considerar. Por lo tanto, para comprender mejor el impacto, en el fenómeno de co-adsorción de CO_2 , que tiene la relación entre el tamaño del adsorbtivo y la interacción adsorbato-adsorbente se estudió la adsorción de 1-propanol ($n\text{-PrOH}$) en InOF-1 a 293 y 303 K de 0 a 85% P/P_0 (Figura 3-17).

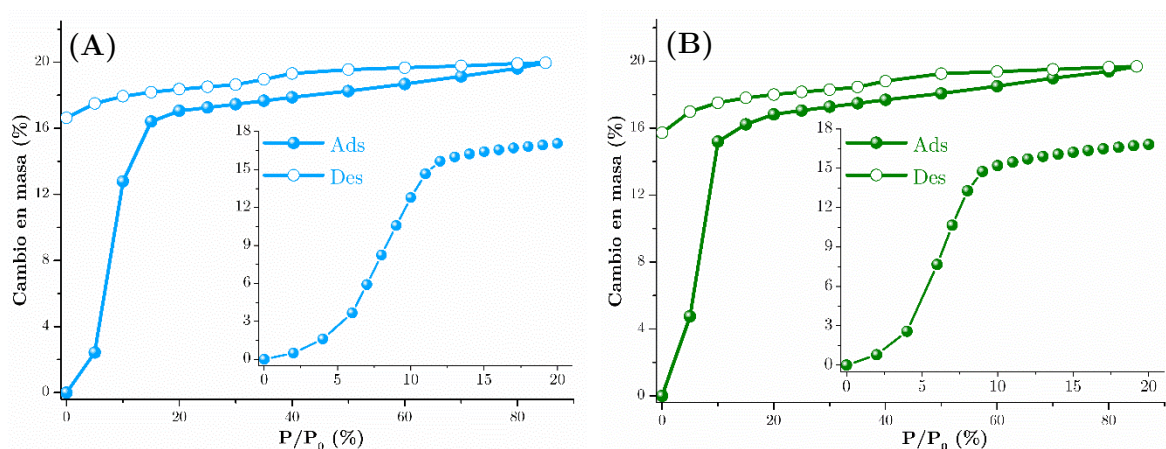


Figura 3-17. Isothermas de adsorción de 1-propanol ($n\text{-PrOH}$) en InOF-1 de 0 a 85% P/P_0 a (A) 293 K y (B) 303 K.

La afinidad del InOF-1 con respecto al $n\text{-PrOH}$ se corroboró al determinar ΔH_{ads} , que se obtuvo por el método isostérico de adsorción. Su valor sirve como un índice cuantitativo para evaluar la afinidad del proceso de adsorción debido a que ΔH_{ads} depende del potencial de interacción en el par adsorbato-adsorbente y del grado de recubrimiento. A partir de las isothermas de adsorción, en el intervalo de bajas capturas, y la ecuación de Clausius-Clapeyron se obtiene que $\Delta H_{\text{ads}} = -49.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Figura 3-18). A manera de comparación (para establecer el orden de magnitud), se tiene que $\Delta H_{\text{ads}} > \Delta H_{\text{vap}}$ (a 298 K, $-47.45 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por otro lado, la variación lineal con pendiente positiva de ΔH_{ads} con la cantidad adsorbida, se debe al incremento en el recubrimiento. Usualmente, primero se ocupan los sitios de adsorción fuertemente enlazantes y, posteriormente, conforme incrementa la captura, se comienzan a ocupar los sitios enlazantes más débiles.²⁶

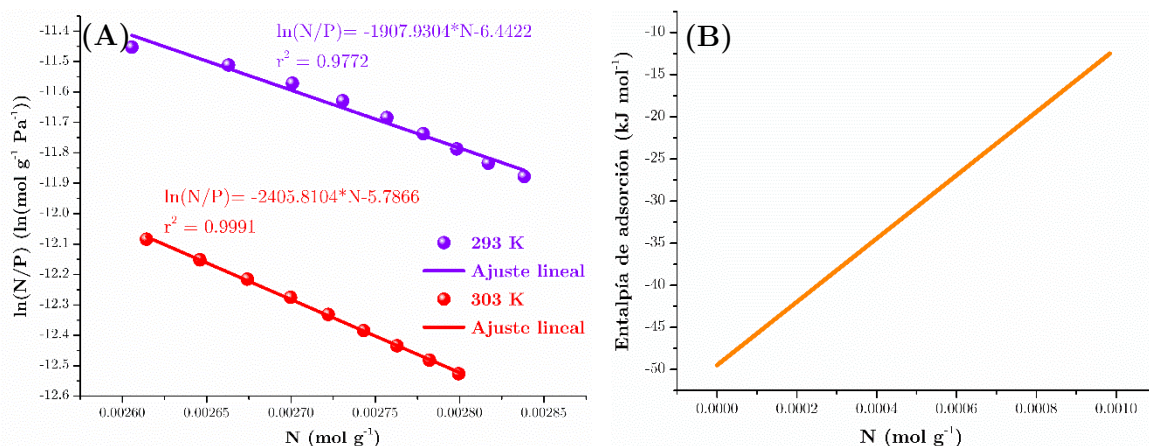


Figura 3-18. Determinación de ΔH_{ads} por el método isostérico de adsorción en el InOF-1. (A) Gráficas del ajuste lineal, a 293 y 303 K, de los datos de adsorción de *n*-PrOH y (B) variación de ΔH_{ads} a bajas capturas de *n*-PrOH.

Para profundizar en el fenómeno de adsorción de *n*-PrOH se utilizó el enfoque dado por la teoría del potencial de Polanyi.¹⁶⁰ La teoría del potencial consiste, fundamentalmente, en establecer una relación entre el volumen del espacio de adsorción, V_i , y la energía potencial del campo de adsorción, ε :

$$\varepsilon = f(V_i) \quad [3-1]$$

En la ecuación [3-1] V_i está definido por el plano de líneas equipotenciales que sigue el contorno de la energía potencial superficial, E_s , sobre la superficie del adsorbente (Figura 3-19). Esta función es independiente de la temperatura. Por otro lado, ε , está determinado por la naturaleza fisicoquímica del adsorativo y del adsorbente, así como de la estructura porosa de este último. Es decir, comprende la suma de los potenciales de interacción adsorbato–adsorbato y adsorbato–adsorbente (aunque el adsorbente juega un papel secundario en la interacción adsorbato–adsorbato).¹⁶⁰

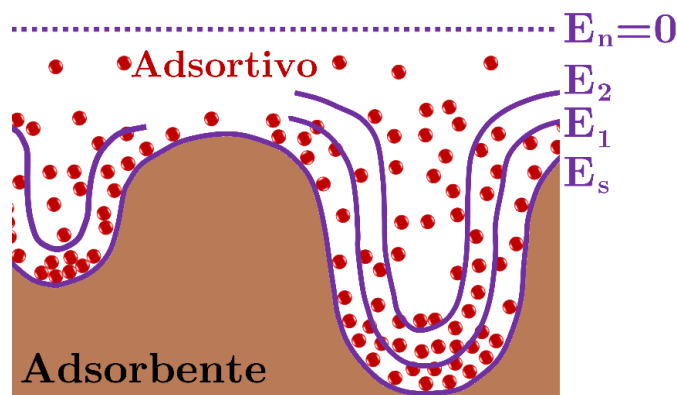


Figura 3-19. Esquema del modelo de adsorción de Polanyi. El volumen del espacio de adsorción se delimita entre la superficie del adsorbente y los planos equipotenciales, hasta E_n .

Para un mol de un gas ideal, la teoría del potencial establece que la relación entre el potencial de adsorción y la presión relativa en un sistema termodinámico abierto es:

$$\varepsilon = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad [3-2]$$

donde V es el volumen y R es la constante universal de los gases. ε representa el trabajo molar diferencial de adsorción que se realiza cuando el adsorbente en el estado adsorbido cambia al estado no-adsorbido. Esta relación, que surge al considerar que la fase adsorbida tiene un comportamiento termodinámico idéntico al de una fase condensada, representa el cambio de la energía de Gibbs de adsorción ($\varepsilon = -\Delta G_{\text{ads}}$).

En la teoría del potencial de Polanyi, una gráfica de la captura de adsorbato, de un sistema gas-sólido particular, en función de ε es independiente de la temperatura y, por lo tanto, característica del sistema. Esta representación se conoce como *curva característica de adsorción*.^{26,161} La curva puede construirse a partir de la ecuación [3-2] y de los datos de la isoterma de adsorción, donde se tiene la captura para cada valor de la presión relativa.

La captura de n -PrOH en función de ε en el InOF-1 (Figura 3-20), exhibe dos regiones claramente diferenciadas. Primero, a grandes capturas de n -PrOH, la relación con respecto a ε es independiente de la temperatura y es determinada por las interacciones entre moléculas de n -PrOH. Este se debe al proceso de llenado de los microporos. La segunda región, a capturas bajas, muestra una desviación entre ambas curvas. Este perfil dependiente de la temperatura puede estar asociado a las fuertes interacciones de las moléculas de n -PrOH con la superficie de los poros del InOF-1.

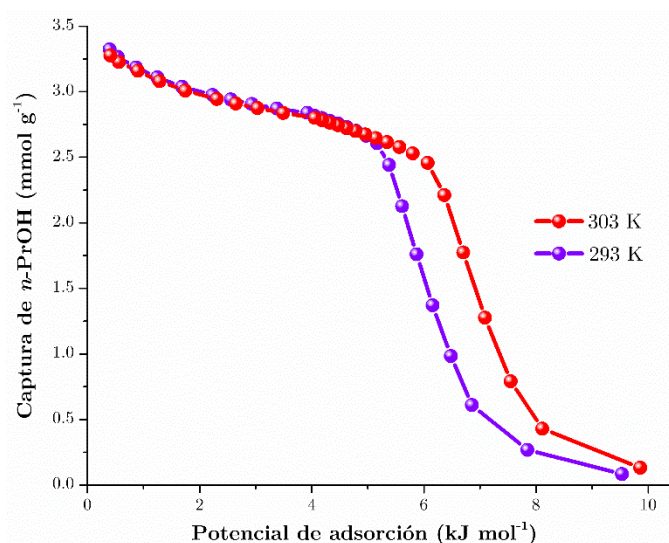


Figura 3-20. Curva característica de n -PrOH a 293 K y 303 K en InOF-1.

Una revisión más exhaustiva de las interacciones de las moléculas de n -PrOH con los grupos μ_2 -OH del InOF-1 se efectuó al analizar la isobara de adsorción. Este se debe a que los experimentos isobáricos proveen un enfoque alternativo en el estudio del fenómeno de adsorción debido a que toman en cuenta el efecto de la variación de temperatura (en el intervalo de interés) sobre la adsorción del adsorbato.¹⁶²⁻¹⁶⁴

La isobara de adsorción de n -PrOH (Figura 3-21) muestra un incremento en la captura de n -PrOH conforme aumenta la temperatura. Por lo general, al aumentar la temperatura la adsorción disminuye (como se ha observado para zeolitas y carbones activados).¹⁶⁵ Este interesante y atípico comportamiento¹⁶⁴ para el InOF-1 se puede atribuir a la necesidad de superar una cierta barrera del potencial de adsorción. Por lo cual, la adsorción de n -PrOH, a bajas capturas, el adsorbato tiene pocas posibilidades de migrar entre posiciones contiguas debido a la fuerte interacción adsorbato-adsorbente.

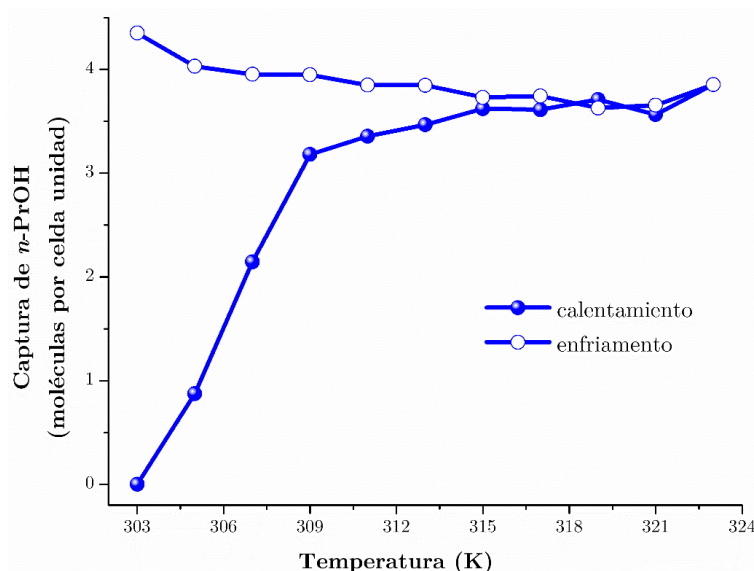


Figura 3-21. Isobara de adsorción de n -PrOH en InOF-1 a una presión de $0.02 P/P_0$.

El origen de esta *adsorción localizada* depende de la energía térmica suministrada a las moléculas de n -PrOH* y a la disminución de los grados de libertad de movimiento traslacional y rotacional debido a la interacción de las moléculas de n -PrOH con los sitios de adsorción preferenciales (μ_2 -OH). Finalmente, se observa (Figura 3-21) un incremento continuo en la captura de n -PrOH conforme disminuye la temperatura. Esto indica que la adsorción de n -PrOH es un proceso exotérmico (lo cual concuerda con lo esperado por el fenómeno de fisisorción).

*Particularmente en términos de la accesibilidad a los niveles de energía traslacional.

El coeficiente de difusión de *n*-PrOH en InOF-1 se estimó a partir de las curvas cinéticas de adsorción (Figura 3-22). Para esto se consideró: (i) que el coeficiente de difusión es constante e independiente de la posición, (ii) flujo isotérmico constante, (iii) que la concentración de *n*-PrOH se mantiene constante y (iv) se considera únicamente tiempos cortos. Bajo estas condiciones, la solución de la ecuación de difusión es:¹⁵¹

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - \frac{3Dt}{r_p^2} \quad [3-3]$$

donde M_t/M_∞ es la razón de la cantidad adsorbida al tiempo t con respecto a la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio, r_p es el radio de la partícula y \mathcal{D} es el coeficiente de difusión del *n*-PrOH.* En la difusión de *n*-PrOH en el InFO-1, se puede considerar que las moléculas de adsorbato se encuentran en un mínimo de potencial de adsorción. Después de vibrar por un cierto tiempo, la molécula adquiere la energía suficiente para permitir que la molécula salte a otro sitio de adsorción; comenzando nuevamente el proceso. Sin embargo, tras cierto número de saltos, la molécula puede superar el potencial de adsorción y pasar del estado adsorbido al no adsorbido. En este fenómeno probabilístico, que depende de la existencia de un gradiente de concentración superficial, los saltos son térmicamente activados (siguiendo, por lo general, una dependencia tipo Arrhenius). Lo anterior, tiene sus bases teóricas en el colectivo canónico del formalismo de la mecánica estadística, para la determinación de la distribución de las posiciones y velocidades de las moléculas.¹⁶⁶

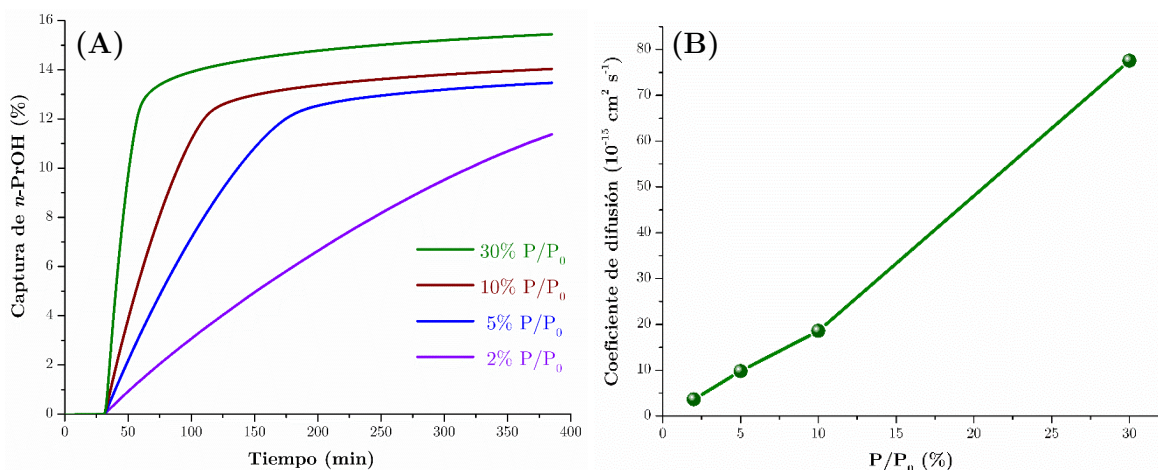


Figura 3-22. (A) Curvas cinéticas de adsorción a diferentes valores de P/P_0 de *n*-PrOH en InOF-1 (B) Variación del coeficiente de difusión de *n*-PrOH a 303 K como función de P/P_0 de *n*-PrOH impuesto en InOF-1.

*Revisar el apéndice C para consultar la derivación completa de la ecuación de difusión.

Debido a que el coeficiente de difusión aumenta conforme lo hace P/P_0 (Figura 3-22), es posible referirse a este proceso como un fenómeno de difusión configuracional. En este proceso difusivo, el origen del flujo de n -PrOH se debe al gradiente de concentración de las moléculas de adsorbtivo (debido a las condiciones de frontera experimentales). Para el InOF-1 (con canales de 7.5 Å), las fuerzas predominantes son el traslape de los potenciales superficiales de las paredes de los canales.

En el intervalo de bajas presiones, el camino libre promedio de las moléculas de n -PrOH incrementa considerablemente por lo que la probabilidad de colisionar con las paredes del poro es mayor que entre las mismas moléculas. Este proceso se caracteriza por una muy lenta dinámica en el intervalo de 0.02 a 0.05 P/P_0 (Figura 3-22), donde los coeficientes de difusión son de $3.62 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $9.79 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son mucho más pequeños en comparación con los reportados en otros PCP (Tabla 3-3), lo cual se puede atribuir a la fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Como el régimen difusional es configuracional, se puede describir la dinámica del transporte de n -PrOH como una serie de saltos moleculares activados entre los sitios preferenciales de adsorción (los grupos funcionales μ_2 -OH) y el movimiento traslacional a lo largo de los canales del InOF-1.

Tabla 3-3. Datos experimentales de difusión en diferentes PCP.

PCP		Adsorbtivo (tamaño, nm)	T (K)	\mathcal{D} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Ref.
HKUST-1	Película delgada	piridina (0.49) ^a	300	$1.5 \cdot 10^{-15}$	167
	Polvos	CO ₂ (0.33) ^b	298	$2.5 \cdot 10^{-5}$	168
		butano (0.43) ^b		$7.3 \cdot 10^{-6}$	169
		1-buteno (0.45) ^b		$6.7 \cdot 10^{-7}$	
ZIF-8	Polvos	H ₂ O (0.29) ^a	308	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	170
		etanol (0.43) ^a		$(0.03-5) \cdot 10^{-7}$	
	Película delgada	1-propanol (0.47) ^a	300	$3.3 \cdot 10^{-9}$	171
		2-propanona (0.47) ^a		$1.1 \cdot 10^{-9}$	
		etoxietano (0.52) ^a		$8.8 \cdot 10^{-8}$	
ZIF-90	Polvos	metanol (0.38) ^a	298	$1.1 \cdot 10^{-6}$	172
		etanol (0.43) ^a		$1.9 \cdot 10^{-7}$	
IRMOF-1	Polvos	metano (0.38) ^b	298	$2 \cdot 10^{-3}$	173
		hexano (0.43) ^b		$3.5 \cdot 10^{-5}$	
		benceno (0.59) ^b		$2.4 \cdot 10^{-5}$	
MIL-101	Polvos	etanoato de etilo (0.51) ^a	298	$1.9 \cdot 10^{-10}$	174
Mn(HCO₂)₂	Polvos	metanol (0.38) ^a	298	$1.5 \cdot 10^{-8}$	175
MIL-53(Cr)	Polvos	H ₂ O (0.29) ^a	300	$<5 \cdot 10^{-6}$	176
UiO-66	Polvos	butano (0.43) ^b	213	$8.8 \cdot 10^{-10}$	177

^a datos de ref. (178). ^b datos de ref. (179).

La descripción de la difusión de *n*-PrOH como el de un proceso activado concuerda con los resultados de la isobara de adsorción. En este transporte de materia, a lo largo de los canales del InOF-1, existen tres interacciones que determinan el flujo difusivo final: (i) interacciones hidrofóbicas (entre los grupos μ_2 -OH y la cadena alifática del *n*-PrOH), (ii) interacciones entre el campo eléctrico del adsorbente y el momento dipolo del *n*-PrOH ($\mu = 1.57$ D; valor promedio entre los conformeros *trans* y *gauche*) y (iii) interacciones adsorativo-adsorativo (asociación de moléculas de *n*-PrOH por interacciones no covalentes).

Por lo anterior, se pueden esperar dos efectos que impulsan la difusión: (i) la adsorción de moléculas *n*-PrOH en los grupos preferenciales μ_2 -OH y (ii) la formación de agregados debido a las interacciones adsorativo-adsorativo. Debido a que la temperatura de adsorción es más baja que la temperatura crítica del *n*-PrOH ($T_c = 536.8$ K), esto deja la posibilidad de la formación de dímeros entre moléculas de adsorativo. Esto se confirmó al analizar las configuraciones, de la simulación Monte Carlo, que se generaron a diferentes capturas de *n*-PrOH (Figura 3-23). Cabe remarcar que las cajas de simulación constan de 8 celdas unidad ($2 \times 2 \times 2$) de InOF-1, en donde 2% en masa de *n*-PrOH corresponden a 6 moléculas por caja de simulación.

En estas configuraciones se demuestra que, al ir aumentando la captura de *n*-PrOH, primero se forman dímeros y, posteriormente, agregados entre las moléculas de adsorativo. Estos agregados se observan hasta alcanzar la capacidad de saturación experimental del material (las 47 moléculas de *n*-PrOH por caja de simulación). La interacción entre moléculas de *n*-PrOH también se demostró por el par $O_{n-PrOH} - O_{n-PrOH}$,¹⁸⁰ que se observó en la función de distribución radial.* La agregación de moléculas de adsorativo puede inducir una menor movilidad en comparación con las moléculas libres. Sin embargo, las pequeñas dimensiones de los canales del InOF-1 imponen una restricción estérica al tamaño que pueden alcanzar estos aglomerados, lo cual promueve que el camino libre medio de las moléculas de *n*-PrOH sea mayor en comparación con el esperado al formar estos aglomerados (debido a que el *n*-PrOH no interacciona con más moléculas de adsorativo).

*La función de distribución radial, $g(\mathbf{r})$, está relacionada con la densidad de probabilidad de encontrar moléculas a una distancia determinada de otra (que se utiliza de punto de referencia). Solo depende de las posibles interacciones que puedan establecerse con la molécula de referencia y el resto de las que forma el sistema.²¹⁴

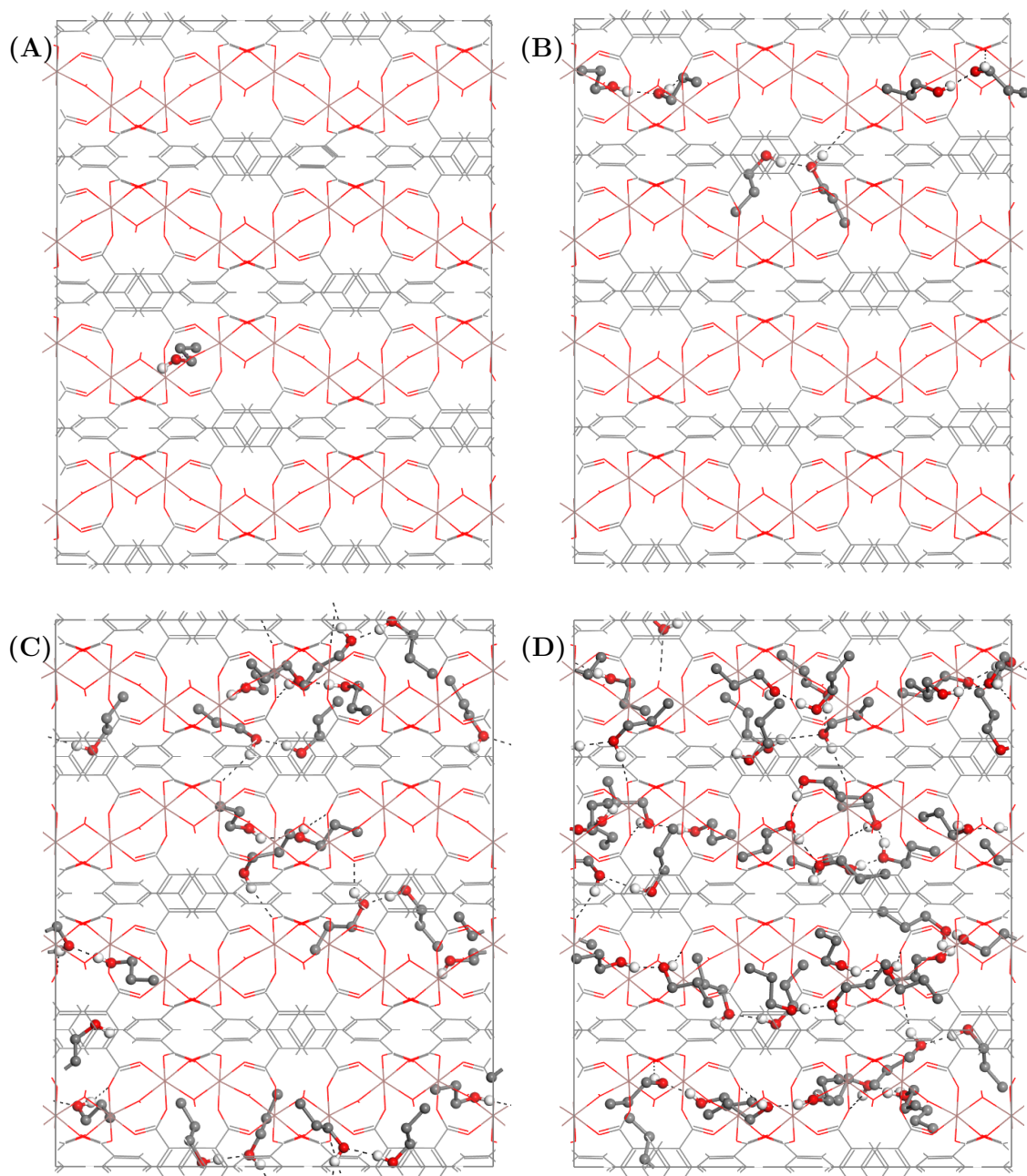


Figura 3-23. Configuraciones Monte Carlo, generadas a 303 K, donde se muestran los diferentes grados de asociación de las moléculas de *n*-PrOH en los poros del InOF-1. Cada configuración corresponde a: (A) 1, (B) 6, (C) 24 y (D) 47 moléculas de *n*-PrOH por caja de simulación con condiciones periódicas de contorno.¹⁸⁰

Cabe resaltar que se puede esperar una resistencia adicional en la transferencia de masa de las moléculas de *n*-PrOH, debido al tamaño promedio de cristalita del InOF-1. Sin embargo, también se contempla un mínimo de resistencia intercrystalina debido a que r_p también fue pequeño. Esto se debe a que, previo a la adsorción, las moléculas de adsorbtivo colisionan frecuentemente entre sí y se encuentran intercambiando energía cinética constantemente. En

la presencia de las paredes de los poros del adsorbente, las moléculas pueden: (i) colisionar elásticamente o (ii) ser adsorbidas. En el caso de la adsorción, las moléculas transfieren momento a las paredes. Si la energía de interacción adsorbente–adsorbato (correlacionada con la entalpía de adsorción) es pequeña, el adsorbato puede migrar sobre la superficie.¹⁶⁶

Las moléculas adsorbidas por las paredes de los poros se mantienen en el estado adsorbido por un tiempo de retención, $t_r > 0$, que está determinado por el periodo de oscilación de las moléculas adsorbidas y ΔH_{ads} . La dependencia con ΔH_{ads} , que suele modificar la cinética de adsorción porque la energía liberada es parcialmente adsorbida por el adsorbente,* se debe a la interacción del par adsorbato–adsorbente (a mayor ΔH_{ads} , más grande es t_r). Por otro lado, el periodo de oscilación se relaciona con la disminución de entropía entre los cambios de estado adsorptivo–adsorbato (usualmente entre 10^{-12} a 10^{-14} s).⁶² Por lo tanto, se tienen distintos t_r en dependencia con la interacción adsorbato–adsorbente presente (Figura 3-24).¹⁶⁶ En el sistema *n*-PrOH@InOF-1, los t_r se encuentran en un intervalo de $7.4 \cdot 10^{-5}$ a $3.6 \cdot 10^{-4}$ s (mediante interpolación lineal, usando los datos de la Figura 3-24 y los valores experimentales de ΔH_{ads}).

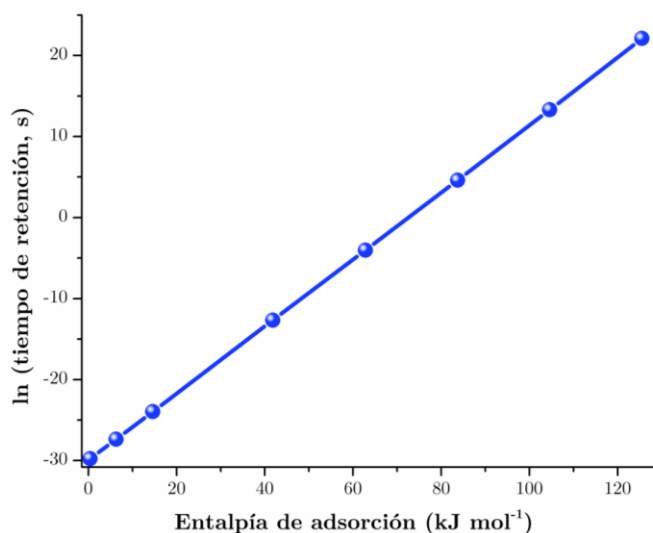


Figura 3-24. Variación del logaritmo del tiempo de retención, t_r , con respecto a la entalpía de adsorción, ΔH_{ads} .¹⁶⁶

* En realidad, esta visión es sobre simplificada. Esto se debe a que la adsorción involucra la ocurrencia de varios fenómenos simultáneos:²¹⁵ (i) difusión del adsorptivo a través de la interfase gas–PCP, (ii) generación de calor debido al proceso de adsorción, (iii) transferencia de calor dentro del PCP por fonones y moléculas de adsorptivo, (iv) difusión dentro de los poros del PCP, (v) colisiones de las moléculas de adsorptivo con el PCP resultando en la dispersión de fonones, (vi) transferencia de calor en la interfase gas–PCP y (vii) transferencia de calor en la región del adsorptivo. Sin embargo, comúnmente se asume que la transferencia de calor es suficientemente rápida, en comparación con la razón de adsorción, así que los gradientes de temperatura a través y entre las partículas, así como en el adsorptivo, son despreciables.²⁶

Con respecto a la captura de CO₂, la muestra de InOF-1, completamente activada, captura un total de CO₂ de 9.5 mmol g⁻¹ (41.8% en masa) a 196 K (Figura 3-25). Esta isoterma de adsorción experimental concuerda con la que se obtuvo por simulación GCMC, lo cual valida el modelo microscópico y los parámetros de campo de fuerza que se utilizaron para describir el InOF-1. Posteriormente, se analizaron las propiedades de adsorción de CO₂, en condiciones estáticas a 303 K, de una muestra de InOF-1 en la que se confinó 2% en masa de *n*-PrOH, la cual se referirá como *n*-PrOH@InOF-1. En esta muestra, los experimentos demuestran que no hay aumento en la captura de CO₂, lo cual se confirmó con las simulaciones GCMC a 303 K de las isotermas de adsorción (Figura 3-25). Las isotermas coinciden, en todo el intervalo de presiones, para el InOF-1. Sin embargo, en la muestra *n*-PrOH@InOF-1, las isotermas divergen por arriba de 0.6 bar.

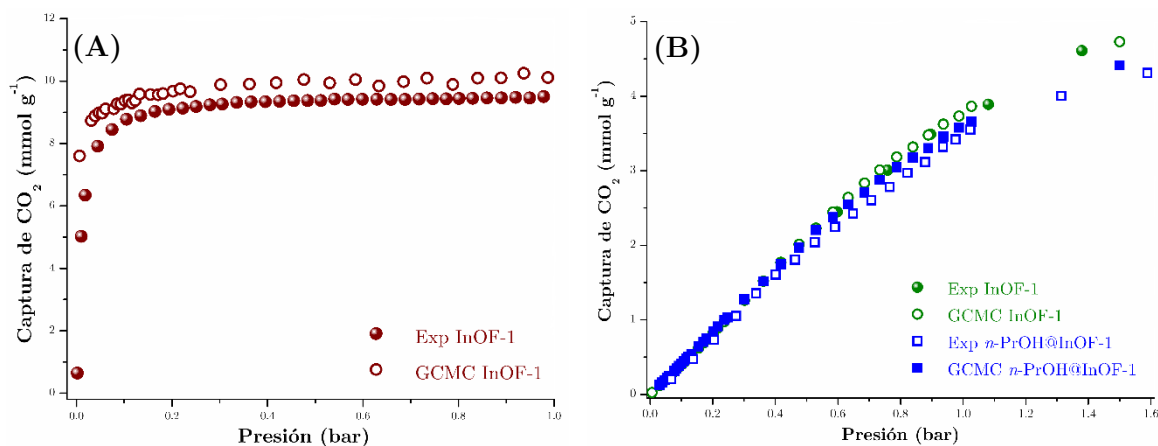


Figura 3-25. Isotermas de adsorción de CO₂ experimentales y simuladas por GCMC (A) en InOF-1 a 196 K y (B) en InOF-1 y *n*-PrOH@InOF-1 a 303 K.

A diferencia de otros adsorbtivos polares, el confinamiento de *n*-PrOH no aumenta la capacidad de captura de CO₂ del InOF-1. Esto puede estar relacionado a las características fisicoquímicas del *n*-PrOH: el momento dipolar del *n*-PrOH ($\mu = 1.57$ D) es más bajo que el de los otros adsorbtivos estudiados ($\mu_{H_2O} = 1.85$, $\mu_{MeOH} = 1.70$ y $\mu_{EtOH} = 1.69$ D). Por lo tanto, se puede esperar que la energía de interacción entre las moléculas de *n*-PrOH y los grupos μ_2 -OH sea menor y, por lo tanto, la formación del puente de hidrógeno sea menos eficiente. Dado este escenario, la longitud de interacción será mayor provocando una mayor reducción de la sección transversal libre del canal.

En el mismo contexto, el volumen de polarizabilidad del *n*-PrOH ($\alpha' = 6.74$ Å³) es mayor que el de los otros adsorbtivos empleados ($\alpha'_{H_2O} = 1.45$, $\alpha'_{MeOH} = 3.29$ y $\alpha'_{EtOH} = 5.41$ Å³). Aunque α' se correlaciona en magnitud con el volumen del adsorbtivo, este parámetro también indica el incremento de las interacciones atractivas de dispersión del *n*-PrOH (debido a las

fluctuaciones de la distribución de carga electrónica de su cadena alifática) con la superficie interna de los canales del InOF-1. En consecuencia, el arreglo molecular del complejo de adsorción distorsiona considerablemente la superficie potencial del canal del InOF-1.

Además de lo anterior, se observó un cambio en la cinética de adsorción del CO₂ el cual, experimentalmente, se corroboró al determinar el coeficiente de difusión para las muestras de InOF-1 ($5.68 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y *n*-PrOH@InOF-1 ($5.33 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), lo cual modifica el tiempo en que se alcanza el equilibrio. La reducción del flujo difusivo de CO₂ a través de la estructura porosa del material dio pie al análisis del efecto cuello de botella, creado por las moléculas de *n*-PrOH. Por lo tanto, a partir de la gráfica de la superficie de van der Waals del *n*-PrOH@InOF-1 (Figura 3-26), se observa que la sección transversal libre del canal disminuye por la disposición geométrica de las moléculas de *n*-PrOH en los poros. Con lo cual, se reduce la porosidad accesible, creando zonas de exclusión para la adsorción de CO₂. Este escenario es consistente con una disminución de la captura de CO₂ en el material.

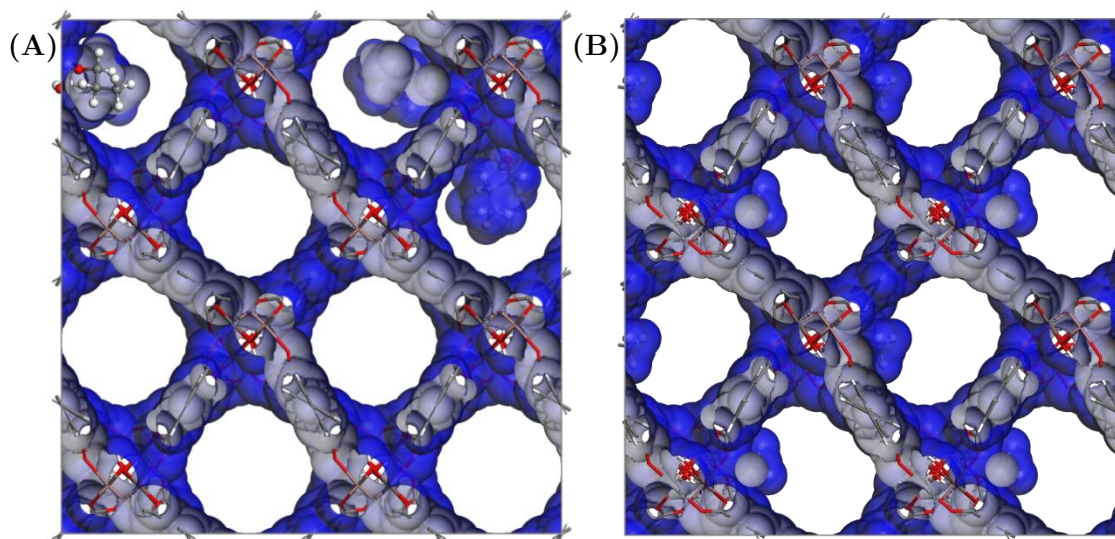


Figura 3-26. Comparación entre las gráficas de las superficies de van der Waals de las muestras: (A) *n*-PrOH@InOF-1 y (B) MeOH@InOF-1.

Aunque el confinamiento de *n*-PrOH no aumenta las capacidades de captura de CO₂ del InOF-1, este permite estudiar el proceso de confinamiento en PCP microporosos. Como se ha expuesto anteriormente, el confinamiento de pequeñas cantidades de adsorbtivos polares puede aumentar considerablemente la captura de CO₂ (la fracción molar del CO₂ en *n*-PrOH, a 298.15 K y 1.013 bar, es de 0.00680).¹⁸¹ Actualmente, se ha demostrado que el confinamiento de moléculas en medios porosos aumenta la solubilidad del gas. Este fenómeno se conoce como

sobresolubilidad.* Por lo tanto, se investigó la viabilidad del confinamiento de CO₂ en el InOF-1 para sobresolubilizar el *n*-PrOH.

Para tal fin, se realizó una isoterma de adsorción de *n*-PrOH a 303 K, pero utilizando CO₂ como gas acarreador y se comparó con la anterior (Figura 3-27). A bajas capturas, en el intervalo de 0-10% P/P₀, el comportamiento de ambas isotermas (Figura 3-27) es diferente. A 0% P/P₀ (del adsorativo), el material es saturado con el correspondiente gas acarreador. Cuando se utiliza N₂ a 303 K, la captura total es cero (lo cual es común para los PCP). La adsorción de N₂ en el intervalo supercrítico ($T[N_2] \gg T_c[N_2] + 10$; por lo que en las condiciones de operación se tiene que $303\text{ K} \gg 136.25\text{ K}$)¹⁶¹ es despreciable porque las fuerzas de interacción adsorbato–adsorbente no son suficientes para superar la energía cinética de las moléculas de N₂. Particularmente para el InOF-1, se ha demostrado que la captura de N₂ a 303 K y presión atmosférica es virtualmente cero.

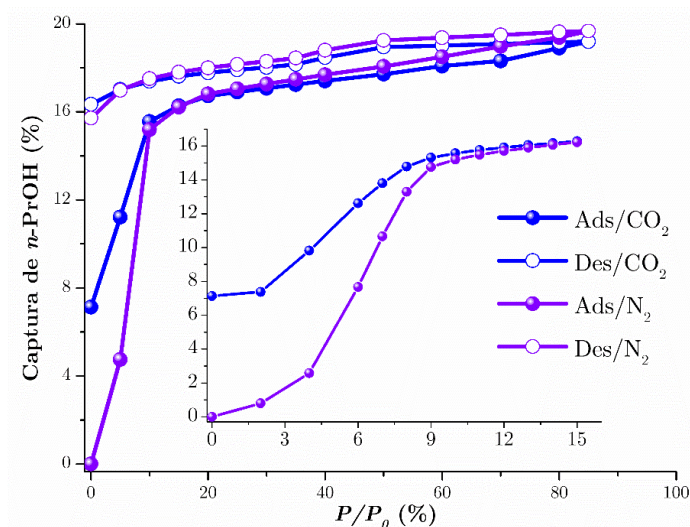


Figura 3-27. Isotermas de adsorción de *n*-PrOH a 303 K de 0 a 85% P/P₀ en InOF-1 utilizando dos gases acarreadores: la isoterma violeta corresponde a N₂ (100 sccm), la isoterma azul corresponde a CO₂ (100 sccm).

Por otro lado, cuando se utilizó CO₂ como gas acarreador (Figura 3-27), la captura total a esta temperatura fue de 7.1% en masa (en concordancia con los experimentos cinéticos de captura de CO₂). En este caso, la adsorción ocurre en un intervalo cercano al crítico ($T[CO_2] < T_c[CO_2] + 10$; por lo que en las condiciones de operación se tiene que $303\text{ K} < 314.25\text{ K}$).¹⁶¹ Bajo estas condiciones, la difusión del CO₂ a través de los canales del InOF-1 es mayor que a bajas temperaturas (por la energía cinética de las moléculas). La molécula de CO₂ es lineal con

*Se refiere a un gran incremento de la solubilidad de gases (o vapores) en líquidos confinados en sólidos nanoporosos con respecto al valor predicho por la ley de Henry.²¹⁶

un alto momento cuadrupolar ($\Theta = -14.3 \cdot 10^{-40} \text{ C m}^2$) y bajo volumen de polarizabilidad ($\alpha' = 2.91 \text{ \AA}^3$). Por lo tanto, el momento cuadrupolar del CO_2 interacciona con el gradiente del campo eléctrico local de la superficie de los canales del InOF-1 (sin tomar en cuenta la interacción cuadrupolo-cuadrupolo entre moléculas de CO_2). Se puede trabajar bajo la suposición de que la reorientación de las moléculas de CO_2 dentro del InOF-1 favorece la interacción dipolo-cuadrupolo ($\text{O}=\text{C}=\text{O}(\delta^-)\cdots\text{H}(\delta^+)$) permitiendo un aumento en la densidad de empaquetamiento durante la adsorción (con 7.1% en masa a 303 K). Esto implicaría que el InOF-1 a 0% P/P_0 está *lleno* con moléculas de CO_2 y, mientras se aumenta la presión parcial del n -PrOH, pequeñas cantidades de este alcohol se adsorben en los microporos del material.

El escenario descrito con anterioridad (InOF-1 saturado con CO_2), puede ayudar a determinar si el confinamiento de CO_2 es capaz de sobresolubilizar las moléculas de n -PrOH. Dentro del intervalo de 0 a 10% P/P_0 (Figura 3-27), se observa que la razón de adsorción es diferente. Esta diferencia de comportamiento se expresó como la pendiente de la curva que describe el proceso de adsorción y se correlacionó con la afinidad del n -PrOH con el material (Figura 3-28). Con base en esto, se propone que existe una mayor afinidad del InOF-1 para la mezcla n -PrOH + N_2 que para n -PrOH + CO_2 . Como la adsorción de N_2 a 303 K es despreciable, la mezcla n -PrOH + N_2 se puede describir como moléculas de n -PrOH que interactúan con las paredes de los canales del InOF-1. Este resultado podría sugerir que, cuando existe un confinamiento previo de CO_2 en el material, el CO_2 posiblemente interfiere en la difusión y adsorción de las moléculas de n -PrOH. Por otro lado, del intervalo de 10 a 85% P/P_0 , ambas isothermas alcanzan la misma cantidad adsorbida de n -PrOH (Figura 3-27), lo que demuestra que no existe un fenómeno de sobresolubilidad.

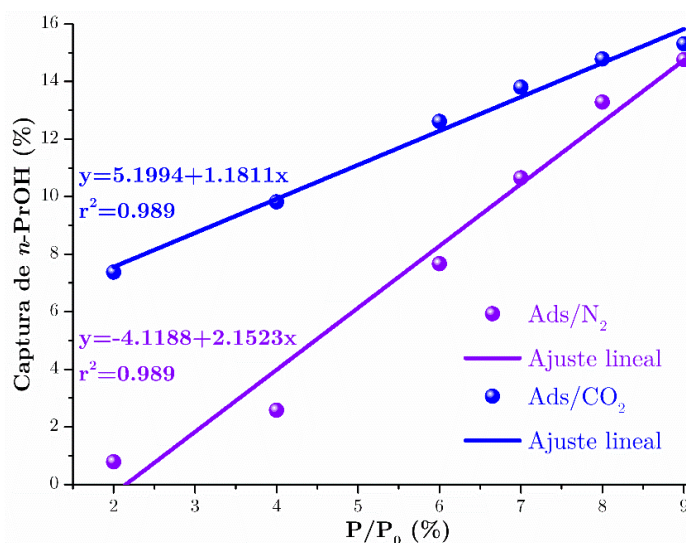


Figura 3-28. Ajustes lineales de las isothermas de adsorción a 303 K en InOF-1, en el intervalo de 2% a 9% P/P_0 , para las mezclas de n -PrOH + CO_2 y n -PrOH + N_2 .

Con base en lo descrito anteriormente, el InOF-1 ha mostrado excelente estabilidad térmica e hidrolítica, con adecuadas propiedades de captura de CO₂. Aunque, el confinamiento de algunos adsorbtivos polares capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno ha permitido aumentar la capacidad de captura de CO₂, con respecto al material anhidro,^{89,92,94,128} el *n*-PrOH disminuye la captura. Sin embargo, con el presente trabajo, se ha demostrado que el tamaño del adsorbtivo no es el único parámetro para considerar durante el proceso de co-adsorción. El tipo y fuerza de la interacción adsorbato-adsorbente, así como la distorsión que induce en la formación del cuello de botella (reduciendo la sección transversal libre del canal), tienen un impacto crucial en la captura de CO₂ resultante.

La difusión de gases, líquidos y sólidos se ha investigado ampliamente por más de un siglo.¹⁸² Sin embargo, la aplicación de la teoría subyacente en PCP continúa siendo muy limitada. Finalmente, en el presente capítulo, también se comprobó que el análisis en conjunto de los procesos de adsorción y transporte de masa permiten un mejor entendimiento de los principios químicos centrales que conllevan en el aumento de las capacidades de captura de CO₂ en PCP. Finalmente, el confinamiento de diferentes adsorbtivos en PCP provee nuevas y excepcionales perspectivas de investigación, en especial para medios porosos que son inestables al agua.

3.3. Co-adsorción y degradación estructural en el HKUST-1

Por último, en este bloque se detalla el estudio sobre la estabilidad estructural y su relación con su capacidad de captura de CO₂ del HKUST-1 con respecto al agua y etanol. Primero, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-X de la muestra de HKUST-1 que se adquirió. Los máximos de difracción para el HKUST-1 (6.5°, 9.5°, 11.5° y 13.4° en 2θ),¹⁰⁹ están presentes (Figura 3-29). Adicionalmente, en el patrón de PXRD se confirma la gran pureza del HKUST-1 en el que no se observan reflexiones para Cu, CuO o Cu₂O (las impurezas más comunes).¹⁰³ En la muestra de HKUST-1 expuesta a EtOH no se modifican las posiciones angulares de los máximos de difracción, sugiriendo que la estructura cristalina es estable, en los tiempos de exposición, al EtOH.

En concordancia con lo reportado,^{114,183,184} la estructura cristalina del HKUST-1 es inestable cuando se expone a agua (Figura 3-29). Sin embargo, las reflexiones en el patrón de PXRD de la muestra de HKUST-1 expuesta al agua no revela la presencia del ligando o de fases como Cu(OH)₂ (con máximos de difracción en 27.3° y 23.8° en 2θ , respectivamente). Por lo cual, la transformación completa del HKUST-1 a H₃BTC y Cu(OH)₂ no se realiza.¹¹⁴ Esto

sugiere una transición de fase, la cual puede resultar de la degradación parcial de su estructura (Figura 3-29).¹⁸⁵ Con base en las reflexiones de Bragg ($2\theta \cong 9.1^\circ, 9.4^\circ, 10.0^\circ, 10.4^\circ, 11.1^\circ$ y 13.7°), la estructura del HKUST-1 expuesta al agua puede corresponder a dos fases: (i) una cadena unidimensional de un polímero de coordinación Cu-BTC ($2\theta \cong 9.0^\circ, 10.3^\circ, 10.4^\circ$ y 13.7°) y (ii) una estructura laminar de $[\text{Cu}_2\text{OH}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$ ($2\theta \cong 9.4^\circ, 11.4^\circ, 13.9^\circ$ y 14.0°).¹⁸⁵ La degradación parcial del HKUST-1 también se comprueba con la disminución del área superficial BET del material tras la exposición al agua (de $1,809$ a $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Esta disminución de casi el 50% del área se corresponde bien al valor reportado para la reconstrucción de la estructura del HKUST-1 tras su degradación (cambiando de 1716 a $963 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).¹⁸⁵

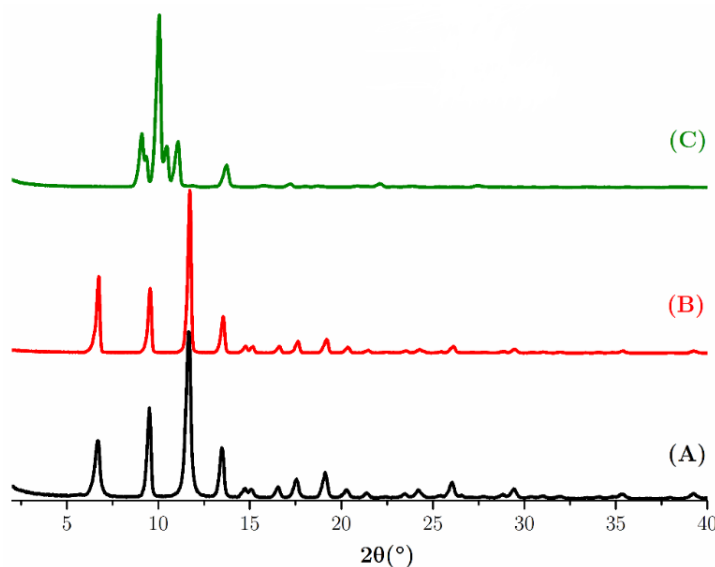


Figura 3-29. Comparación entre los patrones de difracción en polvos de HKUST-1 (A) como se recibió, (B) expuesto a etanol (EtOH) líquido y (C) expuesto a agua líquida; ambos por 216 h.

En la micrografía SEM de la muestra de HKUST-1 comercial (Figura 3-30) se observan algunas partículas octaédricas, de tamaños que alcanzan los $20 \mu\text{m}$, y aglomerados de diversos tamaños. Se puede observar una distribución relativamente homogénea en la morfología del material. Posterior a la exposición del PCP a agua líquida, se observa una transición morfológica en el que se observan diferentes formas (las principales, aglomerados y algunas partículas con forma de aguja). Sin embargo, tras la exposición del material a EtOH se preserva la morfología original de las partículas.

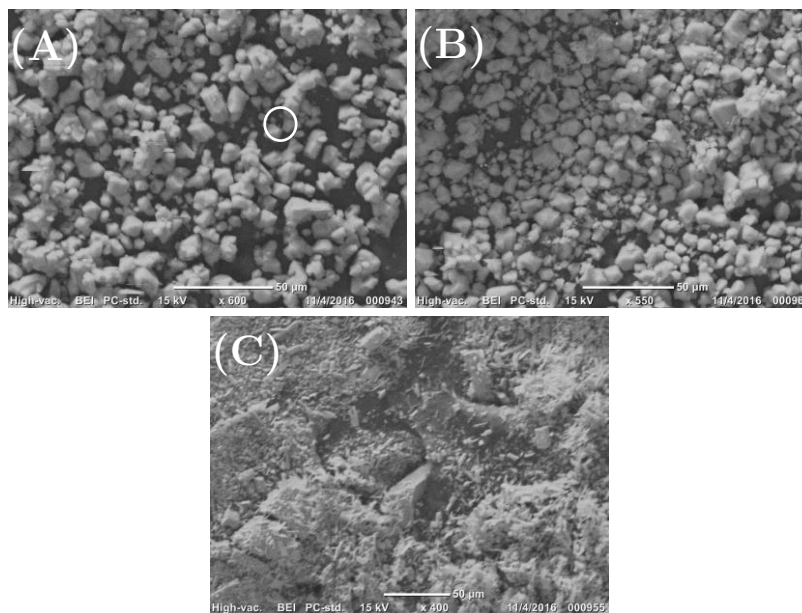


Figura 3-30. Micrografías de barrido de las muestras de HKUST-1 (A) comercial (sin activación previa), (B) después de ser inmersa en EtOH líquido y (C) inmersa en agua líquida. La inmersión del HKUST-1 se realizó, en ambos casos, a temperatura ambiente por 216 h.

Para determinar la estabilidad del HKUST-1, con respecto a la adsorción de agua, se realizaron múltiples ciclos de adsorción-desorción a 303 K (Figura 3-31). Las capacidades de adsorción del material una vez expuesto a ocho ciclos de adsorción de agua disminuyen continuamente a lo largo del experimento. La irreversibilidad del proceso de adsorción-desorción está en concordancia con la baja estabilidad hidrolítica del HKUST-1.^{109,183} Como el enlace M-L, en la mayoría de los PCP, es relativamente débil, las moléculas de agua, que pueden difundir fácilmente en el medio poroso, pueden romper este enlace. Esto se puede deber a los cambios en la estructura electrónica del PCP debido a que, durante la coordinación de las moléculas de agua, estos donan densidad electrónica al catión metálico, de la unidad de construcción, debilitando la interacción M-L.¹⁸⁶

En el HKUST-1 (Figura 3-31), la máxima capacidad de captura de agua disminuye desde 65.4% hasta 42.9% en masa (en el último ciclo). Adicionalmente, se observó la variación de color del material (el cual se siguió *in situ* por microscopía óptica), el cual pasa de violeta oscuro (material anhidro) a turquesa (agua coordinada).^{109,187,188} En concordancia con el ambiente químico alrededor del Cu(II), esto se origina por transiciones $d-d$ (se permiten las excitaciones de los orbitales d_{xz} y d_{yz} al $d_{x^2-y^2}$)¹⁸⁹ Por lo tanto, la degradación de la estructura también se puede correlacionar con la variación de color a través de los ciclos continuos de adsorción-desorción de agua.¹⁰⁹

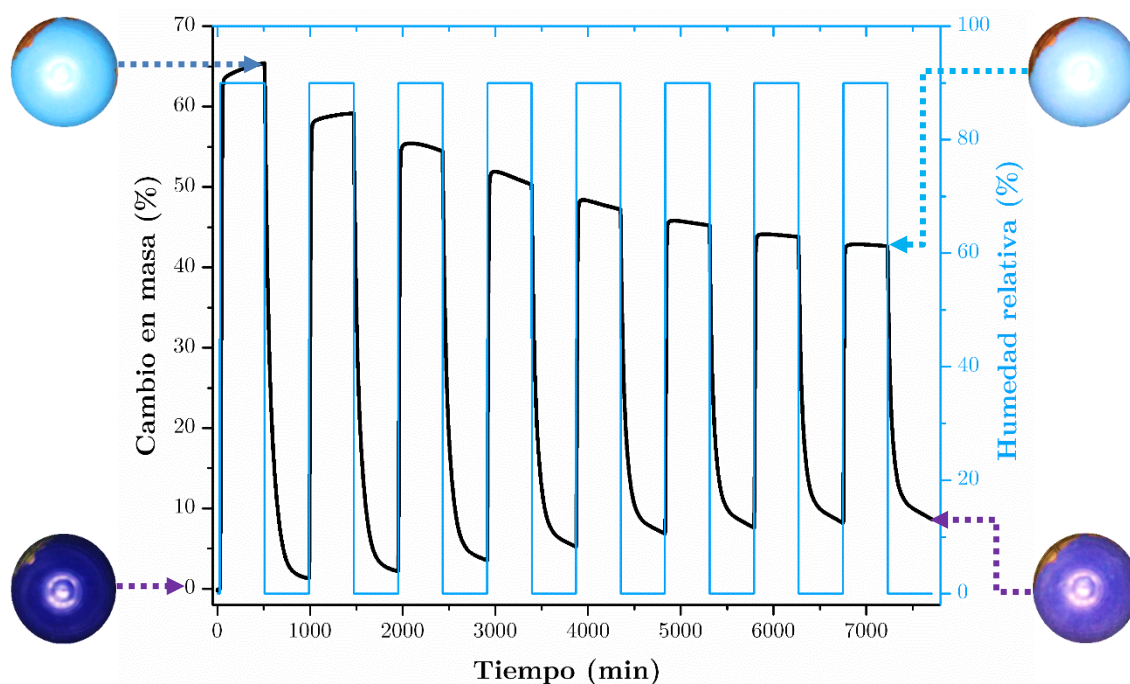


Figura 3-31. Variación en la captura de agua bajo condiciones cíclicas de adsorción-desorción en el HKUST-1 a 303 K. En diferentes pasos de los ciclos de adsorción se muestran imágenes, con microscopio óptico, de la variación de color del material.

Se midieron gravimétricamente las isotermas de adsorción de agua y etanol (Figura 3-32) a 303 K en el HKUST-1 para estudiar las capacidades de adsorción de este material microporoso. La isoterma de adsorción de agua es no reversible y la histéresis se extendió sobre todo el intervalo de humedad relativa (0 a 90% HR). La cantidad total de agua adsorbida por HKUST-1 a 90% HR es de 36.4 mmol g^{-1} . La captura de agua incrementa continuamente y la forma cóncava de la isoterma se puede atribuir a la formación de puentes de hidrógeno que forman las moléculas de H_2O . La desorción, como se mencionó anteriormente, muestra una evidente histéresis con una cantidad de agua remanente de 10% en masa. Se ha sugerido que esta cantidad de agua al final de la isoterma se debe a moléculas de H_2O quimisorbidas (coordinadas) a los sitios de Cu(II) instaurados.⁷¹

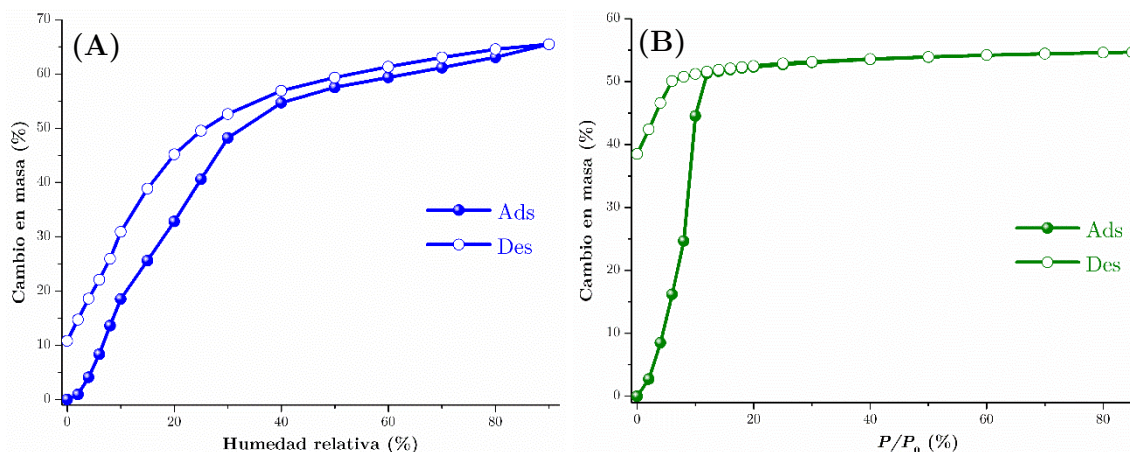


Figura 3-32. Isothermas de adsorción a 303 K en HKUS-1 de (A) agua y (B) EtOH.

Por otro lado, la isoterma de adsorción de etanol tampoco es reversible con una histéresis máxima a $0.02 P/P_0$ y una captura total de 11.9 mmol g^{-1} a $85\% P/P_0$. La histéresis que se observa a bajas presiones ($<0.12 P/P_0$) es un indicador de la microporosidad del adsorbente. La captura de EtOH aumenta abruptamente a bajas presiones parciales para terminar en un comportamiento asintótico. Como se ha demostrado,¹⁹⁰ la adsorción de EtOH ocurre por la coordinación entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del EtOH con los sitios insaturados de Cu(II). Se puede esperar la formación de dímeros debido a interacciones tipo puentes de hidrógeno entre las moléculas de EtOH coordinadas con las subsecuentes moléculas de EtOH. En ambas isothermas, los campos de adsorción de las paredes opuestas de los poros del HKUST-1 se solapan, dando lugar a un pozo de energía potencial profundo dando lugar a una gran fuerza de interacción entre la superficie y las moléculas de adsorbtivo. Por lo cual, hay que analizar la diferencia entre los comportamientos de adsorción de H_2O y EtOH.

El análisis de las isothermas de adsorción permite determinar parámetros de importancia para la caracterización textural* y estructural del adsorbente (p. ej., área superficial, volumen de poro y distribución del tamaño de poro). Sin embargo, la cinética del proceso depende de los fenómenos de transporte del sistema adsorbato-adsorbente. Aunque en los PCP se han investigado extensamente los equilibrios de adsorción, los análisis respecto a la transferencia de materia son exiguos.¹⁹¹ La determinación del coeficiente de difusión, una magnitud dinámica fundamental en el transporte de materia, es de especial relevancia debido a la posibilidad de estudiar la permeabilidad de membranas,¹¹⁵ simular curvas de ruptura¹²³ o caracterizar las propiedades luminiscentes de los materiales.¹⁹² Por esto, se estimó el coeficiente de difusión para H_2O y EtOH en el HKUST-1 a partir de las curvas de captura cinética (Figura 3-33).

*Por textura se entiende a la geometría establecida por el espacio vacío en las partículas del adsorbente.⁶⁶

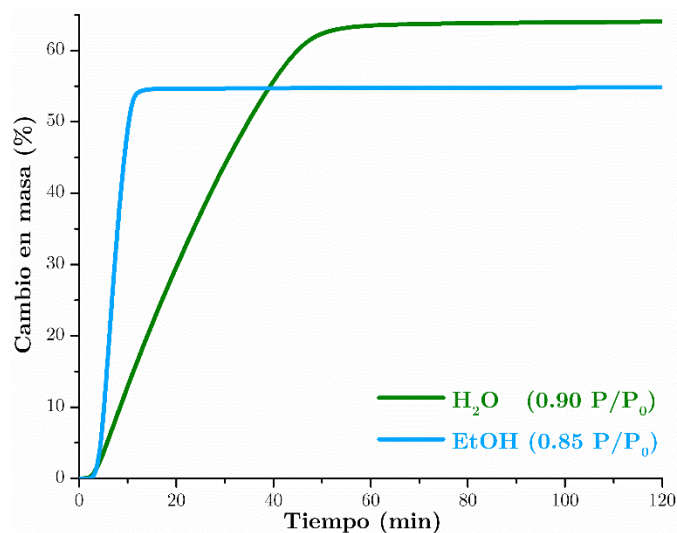


Figura 3-33. Curvas de captación cinética de adsorción, a 303 K, para agua y etanol.

Como se vio anteriormente, la solución para tiempos cortos de la ecuación de difusión, considerando una difusión fickiana en el cual el flujo isotérmico es radial y con una concentración superficial constante, es igual a:

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{\mathcal{D}t}{\pi}} - \frac{3\mathcal{D}t}{r_p^2} \quad [3-4]$$

donde M_t/M_∞ es la razón de la cantidad adsorbida al tiempo t con respecto a la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio, r_p es el radio de partícula y \mathcal{D} es el coeficiente de difusión o difusividad del adsorbato en cuestión. El radio de partícula se estimó a partir del promedio de las mediciones de partícula de las micrografías SEM (Figura 3-34), asumiendo un conjunto de partículas esféricas uniformes.

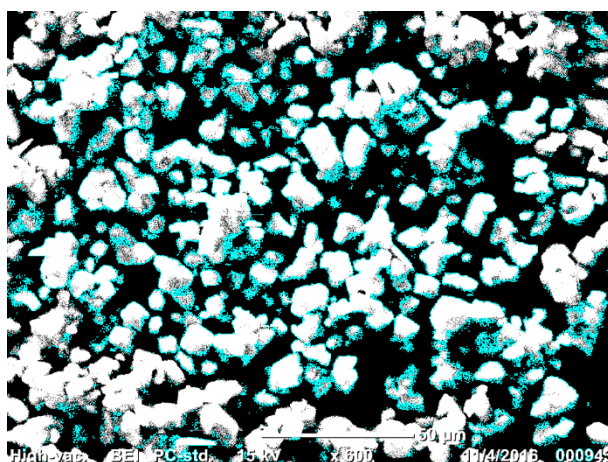


Figura 3-34. Ejemplo de la segmentación por el método del valor umbral de la micrografía SEM de la muestra de HKUST-1 (como se recibió).

El radio de partícula promedio del HKUST-1 fue de 4.5 μm . Utilizando este valor de r_p y la ecuación [3-4], se obtienen difusividades de $1.04 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $8.84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para agua y EtOH respectivamente (Tabla 3-4).^{*} Los valores del coeficiente de difusión para ambos adsorbatos son una buena aproximación cualitativa de su movilidad dentro de la estructura porosa del HKUST-1. Esto indica que la difusión de EtOH en el material es mayor que para el agua. A partir de esta información, se puede suponer que la difusión en el PCP, el cual hay que recordar que se estimó de experimentos de adsorción gravimétrica de vapores, se debe al efecto del gradiente de concentración (formalmente, la fuerza impulsora debe ser el gradiente de potencial químico, que en última instancia se relaciona con la concentración a través de la presión parcial del adsorbtivo).¹⁸²

Tabla 3-4. Coeficiente de difusión, coeficiente de determinación y energía de activación de difusión para la adsorción de agua y etanol en HKUST-1 a 303 K.

Adsorbato	\mathcal{D} (10^{-11} , $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2 (%)	E_a (kJ mol^{-1})
Agua	1.04	99.87	53.40
Etanol	8.84	99.86	48.00

Por lo anterior, se puede considerar el transporte de masa debido a la existencia del gradiente de presión parcial del adsorbtivo (concentración). Si se aumenta la presión parcial en el sistema, lo que resulta necesario para mantener el flujo de gas constante, existirá una mayor probabilidad de colisión con las paredes del poro en el HKUST-1. Considerando el flujo generado por los MFC (antes de entrar en la cámara de la muestra), la presión parcial de EtOH (≈ 89.5 mbar) es mayor que la del agua (≈ 38.2 mbar). Si tomamos en consideración estas condiciones de frontera impuestas, se puede esperar que el EtOH tenga más interacciones adsorbato-adsorbente. Aunque la presión es uno de los factores que menos contribuye en la difusión, se utiliza este parámetro de forma cualitativa para entender el proceso de difusión global. En este ámbito, también resulta provechoso el realizar consideraciones geométricas de los poros del material (por la posible existencia de barreras estéricas que afecten el flujo difusivo).

^{*}En el caso del H_2O , se lleva a cabo una reacción, al coordinarse sobre el OMS, que tiene lugar en presencia del movimiento de difusión. Este tipo de sistemas que cambian bajo la influencia de los procesos de difusión y de reacción se conocen como *sistemas de reacción-difusión*. La ecuación general que describe estos sistemas se puede escribir como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_i \nabla C_i) + R_i(C_1 \dots C_n) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

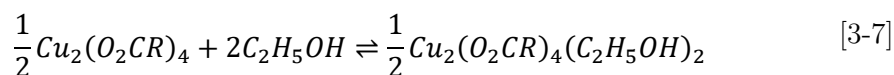
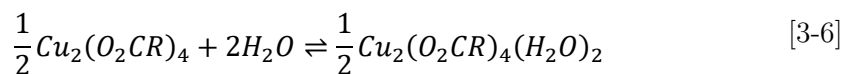
donde $C_i(x, y, z, t)$ es la concentración de la i -ésima especie, $\mathcal{D}_i(x, y, z, t)$ es el coeficiente de difusión (que puede no ser constante) y $R_i(C_1 \dots C_n)$ es el término de reacción.²¹⁷ Resulta claro que estos sistemas no se pueden describir por la ecuación de Fick. Sin embargo, en el marco del presente trabajo, se está aplicando las mismas condiciones a la difusión de H_2O y EtOH para fines de comparación y los valores obtenidos no deben considerarse como *absolutos*.

El HKUST-1 está construido de dos diferentes tipos de poros interconectados: (i) dos poros grandes de diámetros de 10 y 11 Å aproximadamente y (ii) un poro de 4 Å de diámetro.¹¹³ Por otro lado, los diámetros de colisión (del modelo del potencial de Stockmayer) del agua y EtOH son 2.9 y 4.3 Å, respectivamente.¹⁷⁸ Por lo tanto, el agua es una molécula suficientemente pequeña para difundir a través de todos los poros del HKUST-1: (i) los dos poros grandes y relativamente hidrofílicos (debido a la afinidad con los sitios de Cu(II) abiertos) pueden estar completamente saturados con agua y (ii) los poros pequeños (4 Å), aunque relativamente hidrofóbicos, también pueden ser ocupados por moléculas de agua.

Por otro lado, debido a las dimensiones del EtOH, las moléculas deben superar barreras entrópicas para difundir a los poros de menor dimensión. Además, la mayor difusión del EtOH dentro del material se podría atribuir a una energía de interacción adsorbato-adsorbente menor, en particular con los sitios Cu(II) abiertos (insaturados). Es decir, estas observaciones sugieren que el agua se adsorbe fuertemente por el HKUST-1. Por lo tanto, la energía de interacción adsorbato-adsorbente es mayor para el agua. Para comprobar esta hipótesis, se calculó la energía de interacción a partir del parámetro E_a , la energía de activación de la difusión. E_a es una función de la dependencia de \mathcal{D} con respecto a la temperatura y está dada, empíricamente, por la ecuación de Eyring:¹⁹³

$$\mathcal{D}(T) = \mathcal{D}_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad [3-5]$$

donde \mathcal{D}_0 es el factor pre-exponencial independiente de la temperatura y k es la constante de Boltzmann. Asumiendo un mecanismo no específico para la difusión isotrópica en una red cF se obtiene que $\mathcal{D}_0 = \frac{1}{6}a^2\nu$.^{193,194} Donde a es la distancia entre las posiciones estables de salto y ν es la frecuencia de salto para las moléculas de adsorbato. Para el caso específico del HKUST-1, $a = 1$ nm y $\nu = 1 \cdot 10^{13}$ Hz.¹⁶⁷ Con base en los coeficientes de difusión a 303 K, se determinó las energías de interacción del sitio Cu(II) abierto con las moléculas de agua (53.40 kJ mol⁻¹) y EtOH (48.00 kJ mol⁻¹) en el HKUST-1 (Tabla 3-4). El proceso de interacción, que representan estas energías, se puede visualizar como:



donde $R = [(O_2C)_2C_6H_3]$. Aunque estas energías son relativamente similares, hay que remarcar que E_a para el agua es mayor que la correspondiente al EtOH. Esto es importante porque E_a corresponde a la energía que se requiere para que un mol de moléculas difunda, siendo el

proceso más favorable aquel que cuente con la menor E_a . Además, estos cálculos corroboran la hipótesis de que las moléculas de agua se adsorben más fuertemente que las moléculas de EtOH. Los resultados del proceso de difusión de los adsorbtivos estudiados indican que el proceso de transporte de materia en el HKUST-1 es por difusión configuracional.

El término *difusión configuracional* se acuñó para describir un proceso difusivo donde el movimiento de la especie difusiva es restringido y depende de su configuración. Esto se debe a que, durante la trayectoria de las moléculas, estas tienen que superar la barrera energética que impone la superficie de los poros (el campo potencial) del sólido durante el proceso de transporte (sin dar lugar a la formación de un enlace covalente con la superficie). Es decir, el flujo es impuesto por los choques de las moléculas con las paredes que forman los poros más que el choque entre las mismas moléculas. Este régimen difusional es caracterizado por pequeños coeficientes de difusión (10^{-8} a 10^{-14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), grandes energías de activación (10 a 100 kJ mol^{-1}) y una fuerte dependencia con la concentración, el tamaño y la forma de la especie que difunde (Figura 3-35).^{151,195}

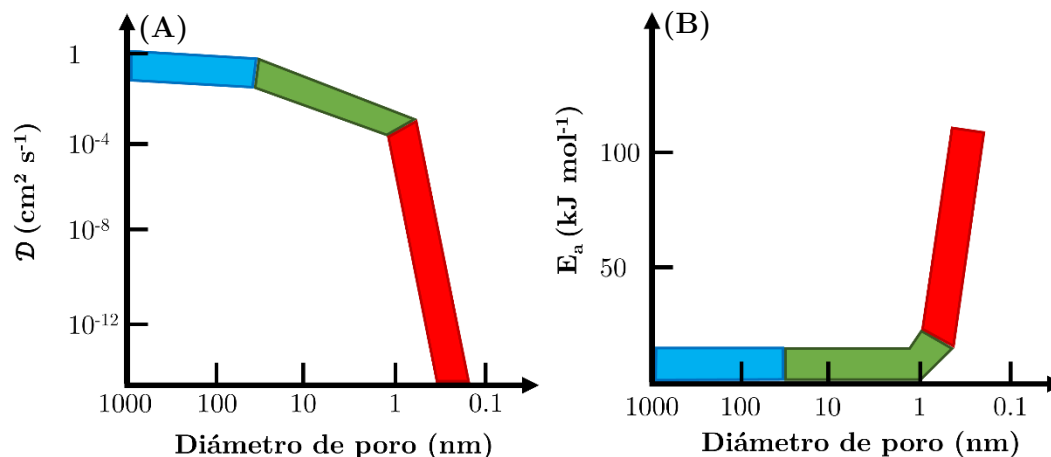


Figura 3-35. Efecto del diámetro de poro sobre (A) el coeficiente de difusión y (B) la energía de activación del proceso [Adaptado con permiso de ref. (195). Copyright© 1995 American Chemical Society].

Por otro lado, de acuerdo con el teorema que establecieron en 1937 el físico inglés H. A. Jahn y el físico húngaro-americano E. Teller,¹⁹⁶ cualquier molécula no lineal con orbitales degenerados (aquellos con energías idénticas) sufrirá distorsión (bajando su simetría) para eliminar la degeneración. Por esta razón, en los compuestos hexacoordinados d^9 de Cu(II), ocurre una distorsión tetragonal de la geometría octaédrica que disminuye la energía del orbital d_{z^2} y aumenta la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$. La distorsión tetragonal corresponde a un

alargamiento a lo largo del eje z del enlace M–L y un acortamiento de los enlaces M–L en el plano ecuatorial.

Para investigar la contribución de este efecto a la diferencia en la estabilidad observada del HKUST con respecto al H₂O y EtOH, se optimizó la geometría de un modelo de la unidad de construcción [Cu₂(O₂C–C₆H₅)₄] en interacción con los adsorbtivos (agua y EtOH) y se realizaron cálculos de punto simple.* Las estructuras optimizadas de ambos modelos (interaccionando con moléculas de agua y EtOH) son muy simétricas (Figura 3-36). Se podría suponer, en primera instancia, que la elongación del enlace M–L debido a la distorsión de Jahn-Teller afecte por igual a las moléculas de adsorbato (H₂O y EtOH). Sin embargo, aunque las distancias de enlace Cu–O resultan ser muy similares, se observa que para el caso del agua es ligeramente mayor (2.3 Å) que para el etanol (2.2 Å).†

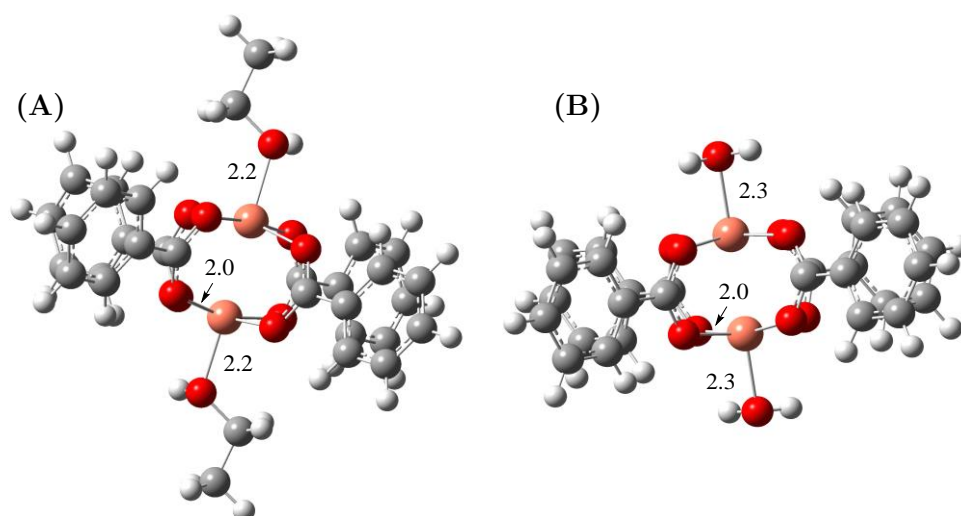


Figura 3-36. Estructuras optimizadas del modelo de la unidad de construcción binuclear de Cu(II) interaccionando con (A) EtOH y (B) agua. Las distancias de enlace representativas se dan en Å.

No obstante, la acidez de la molécula de H₂O juega un rol crucial en la estabilidad estructural del material. Con una acidez de Brønsted-Lowry alrededor de 80 veces más grande que el EtOH (a 298 K, el pK_a del agua es 14 y 15.9 para EtOH), el agua es un mejor donador de puentes de hidrógeno. Por lo tanto, la transformación del anión carboxilato, enlazado a los

*El funcional B3LYP proporciona una descripción cualitativa de una manera razonablemente precisa para compuestos de metales de transición. Aunque este funcional no resulta el más riguroso en la descripción del metal y su enlace con los ligandos, el uso de este funcional bien validado y de pequeño costo computacional resulta más que adecuado como una herramienta para entender cualitativamente diversos sistemas químicos.²¹⁸

†De los datos de difracción de rayos-X de carboxilatos binucleares de Cu(II) de fórmula [Cu₂(O₂C–C₆H₅)₄(L₂)], se obtienen longitudes Cu–O, en los OMS, de: (i) 2.173 Å para H₂O;²¹⁹ (ii) 2.147 Å para EtOH.²²⁰ Resulta evidente que estos valores son más pequeñas que las que se obtuvieron de los cálculos aplicando DFT. Sin embargo, aún se conserva la misma relación (en comparación con el H₂O, la longitud de enlace es menor para el EtOH).

cationes Cu(II), a su equivalente protonado puede ocurrir por un mecanismo de intercambio asociativo, I_a .¹⁹⁷ Por ello, las moléculas de agua degradan la estructura del HKUST-1 por la lenta, pero continua, hidrólisis de los ligandos carboxilatos bidentados simétricos (con enlaces C–O equivalentes) coordinados a los cationes Cu^{2+} (Figura 3-37).

Los mecanismos de reacción de sustitución de ligando se pueden esquematizar como $L_2 + M - L_1 \rightarrow L_2 - M + L_1$. Estos se basan en dos aspectos fundamentales: (i) la secuencia de pasos elementales de la reacción (mecanismo estequiométrico) y (ii) los detalles del proceso de activación y la energía de formación del complejo activado (mecanismo íntimo).¹⁹⁸ Los mecanismos estequiométricos se dividen en: (i) asociativos (A), donde se detecta un intermediario de mayor número de coordinación; (ii) disociativo (D), donde es posible detectar un intermediario de menor número de coordinación y (iii) intercambio (I), donde no hay intermediarios cinéticamente detectables. A su vez, estos se dividen en dos categorías de mecanismo íntimo: (i) activación asociativa (a) y (ii) activación disociativa (d). Cuando en un mecanismo I la formación del enlace con el ligando entrante ocurre esencialmente antes que la ruptura del enlace con el ligando saliente, el mecanismo I será asociativo (I_a).¹⁹⁷

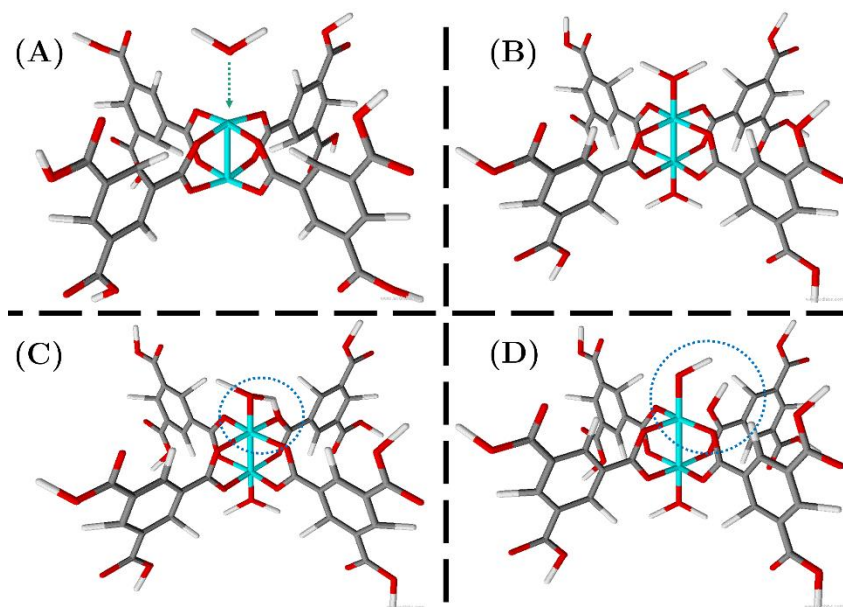


Figura 3-37. Representación esquemática de la unidad de construcción binuclear de Cu(II). (A) Sitio insaturado de Cu(II). (B) Formación del enlace de coordinación con la molécula de H_2O . (C) Estado de transición donde el proton ácido del H_2O interactúa con el oxígeno del ligando BTC. (D) Rompimiento del enlace Cu–O.

Se determinaron las propiedades de adsorción de CO_2 cuando se confinan pequeñas cantidades de adsorbato (agua y EtOH) en la estructura microporosa del HKUST-1. Para tal fin, se realizaron experimentos de adsorción de CO_2 isotérmicos y dinámicos en el HKUST-1

previamente activado. A 303 K (Figura 3-38), la muestra de HKUST-1 capturó un máximo de CO₂ de 12.9% en masa; esta captura se alcanzó tras solo cinco minutos y se mantuvo constante hasta el final del experimento. Posteriormente, se confinaron cantidades específicas de EtOH en el HKUST-1 (como se mencionó anteriormente) lo cual se realizó hasta alcanzar un 3% en masa. A esta muestra se le refiere como EtOH@HKUST-1. El mismo procedimiento se efectuó para el confinamiento de H₂O, donde también se alcanzó los 3% en masa, para la muestra H₂O@HKUST-1. Tras el confinamiento del adsorbato (agua y EtOH) se determinó la captura de CO₂ en ambas muestras (Figura 3-38).

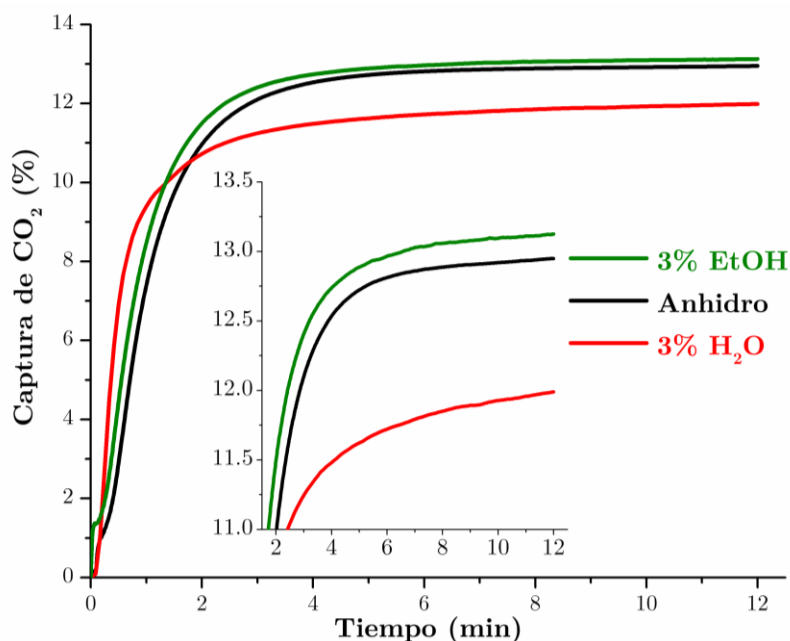


Figura 3-38. Comparación entre las capturas de CO₂ en HKUST-1 a 303 K tras confinar pequeñas cantidades de agua y EtOH.

Se decidió confinar únicamente pequeñas cantidades de adsorbato en el HKUST-1 con base en los siguientes supuestos: (i) se ha demostrado, experimentalmente, que a bajas capturas de agua estas moléculas se pueden acomodar perfectamente dentro de los microporos del PCP MIL-53(Cr)¹⁵⁵. Además, utilizando simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico, se pone de manifiesto el acomodo regular de las moléculas de agua en este PCP microporoso.¹⁷⁶ (ii) Evitar la degradación estructural del HKUST-1 (con la subsecuente disminución en la capacidad de captura de CO₂). Se ha comprobado la estabilidad del material a 298 K y 18% HR durante un período de 24 h,¹⁸⁴ por lo que hay mínima probabilidad, en las condiciones de trabajo, de que el material sufra una transición de fase.

En la muestra EtOH@HKUST-1, a 303 K, la máxima cantidad de captura de CO₂ fue de 13.1% en masa. Este se alcanzó tras cinco minutos y se mantuvo constante a lo largo del

experimento. La captura representa un aumento del 0.2% en masa en comparación con las condiciones anhidras (Figura 3-38). Para determinar si el ligero aumento en la captura de CO₂ se debe a errores aleatorios de índole instrumental el experimento se realizó por decuplicado. A partir de estos resultados (Figura 3-39), se obtiene que los promedios de captura de CO₂ son 12.91 y 13.12% en masa para la muestra anhidra y la EtOH@HKUST-1, respectivamente.

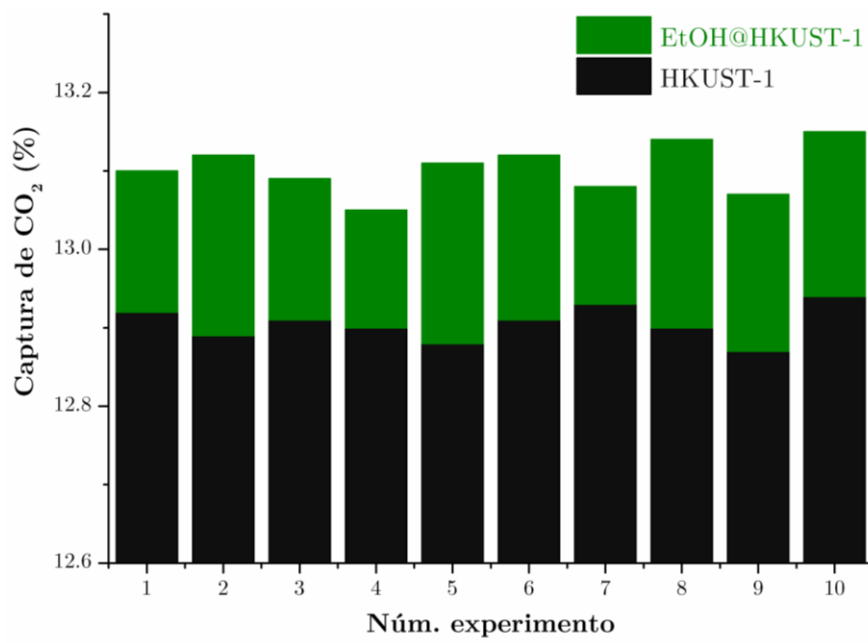


Figura 3-39. Resultados de los experimentos de captura de CO₂ (en % en masa) para las muestras de HKUST-1 y EtOH@HKUST-1. En el gráfico se observa que la variación en la captura de CO₂, con respecto a cada una de las repeticiones del experimento, se mantiene sin cambios apreciables.

Por otro lado, en la muestra H₂O@HKUST-1 (en la que se confinó 3% en masa de agua) la máxima capacidad de captura de CO₂ a 303 K fue de 12.0% en masa (Figura 3-38). Esta cantidad de CO₂ fue menor en comparación con la muestra desgasificada y la EtOH@HKUST-1. Esto sugiere que el confinamiento de pequeñas cantidades de EtOH en el HKUST-1 modifica su capacidad de captura de CO₂, sin reaccionar con el material. En contraste, la adsorción de H₂O puede inducir una transición de fase debido a una reacción de sustitución de ligando (aunque, con la pequeña cantidad de agua que se confinó, es poco probable que esto suceda).

En el diseño de adsorbentes sólidos porosos para captura y separación de CO₂ se debe considerar su capacidad de regeneración. Este factor requiere, preferentemente, bajos requerimientos energéticos para la desorción del CO₂.¹⁹⁹ Esto se debe a que a nivel industrial este paso se considera ampliamente demandante desde el punto de vista energético y económico.²⁰⁰ La tecnología de regeneración más común es el proceso de PSA, el cual consta

de operaciones cíclicas que implican la variación de temperatura y presión en el sistema. Algunos ejemplos de la aplicación de este procedimiento en PCP son la regeneración del mmen-CuBTri²⁰¹ y del NH₂-MIL-53.²⁰² Por lo tanto, es crucial la evaluación de este parámetro en la muestra EtOH@HKUST-1.

Para evaluar la capacidad de regeneración del HKUST-1, tras el confinamiento de EtOH, se preparó una nueva muestra (en la cual se confinó un 3.1% en masa de EtOH). En esta muestra se realizó un experimento cinético de adsorción cíclico de CO₂ a 303 K (Figura 3-40). Cada ciclo corresponde a un paso de adsorción seguido de uno de desorción con una duración de 15 min por paso. Para el proceso de desorción no se utilizó flujo de N₂ o incremento de temperatura para evacuar el PCP. En vez de ello, la desorción se logró solo por difusión pura a la atmósfera (cerrando el flujo de CO₂).

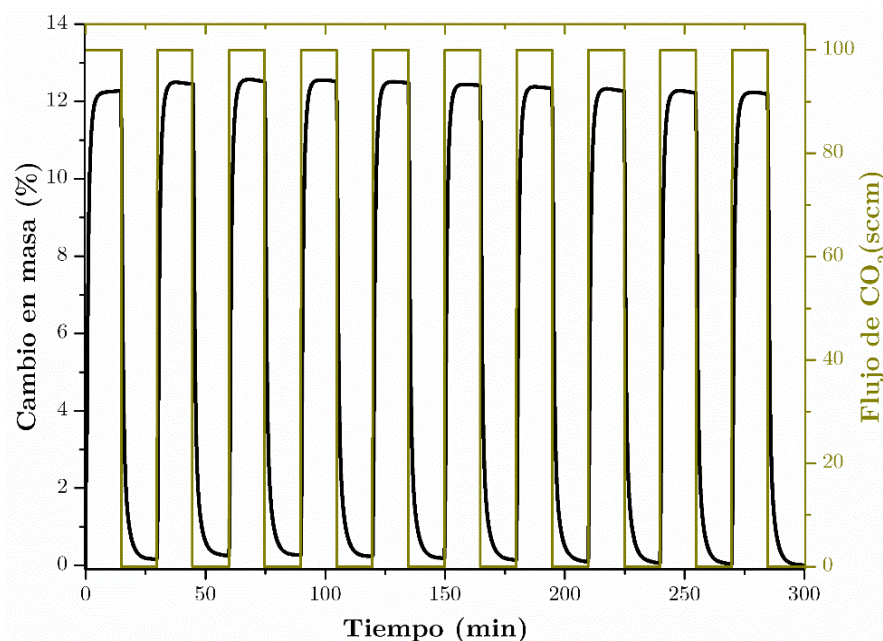


Figura 3-40. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ para la muestra de HKUST-1 con 3.1 % de EtOH confinado a 303 K.

La regeneración completa de la muestra de HKUST-1 se logró sin la necesidad de aplicar un protocolo de PSA. Desde el primer ciclo hasta el décimo, la capacidad de captura de CO₂ se mantuvo dentro de un intervalo promedio de 12.4% en masa. La capacidad de regeneración de este material es notable debido a que se realizó sin la necesidad de un tratamiento térmico de activación o la aplicación de un flujo de purga. Por lo tanto, el uso de EtOH como líquido de trabajo en el HKUST-1 permite aumentar ligeramente la capacidad de captura de CO₂ del PCP sin degradación estructural y permitiendo la regeneración del material a bajos costos energéticos.

CONCLUSIONES

El entendimiento en las características, a nivel molecular, de las interacciones CO₂-adsorbente es crítico para el diseño de sistemas adecuados para la captura de CO₂. En los polímeros de coordinación porosos (PCP), la capacidad de captura de CO₂, la selectividad de adsorción y la entalpía diferencial de adsorción son los parámetros sobre los que suelen evaluarse estos medios porosos para procesos de captura de CO₂. Sin embargo, se suele pasar por alto que, para estas aplicaciones, los flujos de gas no son monocompentes. Por tal motivo, en el presente trabajo de tesis se evaluó el fenómeno de co-adsorción en diferentes materiales. Además de exponer mecanismos no observados por las isothermas de adsorción monocompentes, estos estudios permitieron revelar el efecto de las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato sobre la capacidad de captura de CO₂ en los materiales estudiados.

Los PCP objetos del presente estudio, fueron el NOTT-400, InOF-1 y HKUST-1. Con estos sólidos microporosos se evaluó los efectos de confinamiento en la adsorción de CO₂ en condiciones de baja presión y temperatura ambiente. A partir de los resultados experimentales de estos materiales, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales (que se dividirán por bloques):

- Se pudo evaluar el proceso de co-adsorción de agua y CO₂, a temperatura ambiente, en el PCP hidrostable de Sc(III), el NOTT-400. En este material, se determinó la adsorción de CO₂ bajo condiciones impuestas de humedad relativa (HR). Se encontró que la captura de CO₂ es modulada por el nivel de confinamiento de agua, establecido por la humedad relativa, en la estructura microporosa del material. Después de analizar diferentes condiciones de humedad relativa (10, 20, 35 y 60%), se encontró que la máxima captura de CO₂, 10.2% en masa, se obtuvo a 20% HR y 30 °C. Esta captura de CO₂ en presencia de agua representa un aumento de, aproximadamente, 2.5 veces en comparación con la muestra anhidra. En este caso, los efectos de confinamiento del CO₂ inducidos por el agua en la estructura microporosa del NOTT-400 permiten este aumento en la capacidad de captura del material.
- El análisis del fenómeno de adsorción de *n*-PrOH en el InOF-1 mostró que existe una fuerte interacción adsorbato-adsorbente que conlleva a: (i) un súbito incremento de la captura de *n*-PrOH a bajas presiones parciales y (ii) la formación de una marcada histéresis durante el proceso de desorción. Esta evidencia experimental, con el apoyo de las simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico, demostró que los sitios

preferenciales de adsorción a pequeñas capturas son los grupos μ_2 -OH y que el proceso principal conforme aumenta la captura es la formación de aglomerados de *n*-PrOH. La cinética de adsorción es lenta debido a los efectos de confinamiento y de agregación de las moléculas de *n*-PrOH. Con base en los estudios previos de confinamiento (donde se utilizaron H₂O, MeOH y EtOH), se demostró que el aumento en la capacidad de captura de CO₂ se debe a la formación de complejos de adsorción que son la base del efecto cuello de botella. Sin embargo, el confinamiento de *n*-PrOH no aumentó la captura de CO₂ en el InOF-1. Esta tendencia, que se confirmó mediante simulaciones GCMC, reveló que la distribución preferencial del *n*-PrOH, en la co-adsorción con CO₂, reduce la accesibilidad dentro de los poros debido a la creación de zonas de exclusión para la adsorción del CO₂. Por último, se exploró la posibilidad de que el confinamiento de CO₂ pudiera sobresolubilizar al *n*-PrOH. Los experimentos mostraron que cuando los microporos del material InOF-1 están saturados con CO₂ se inhibe la adsorción del *n*-PrOH. Es decir, se demostró que no existe el fenómeno de sobresolubilidad al utilizar este par de adsorbtivos.

- Aunque la inestabilidad hidrolítica del HKUST-1 es bastante conocida, se presentó una racionalización química de este comportamiento por medio del exhaustivo análisis comparativo con sus propiedades de adsorción de EtOH. Se propuso un mecanismo plausible que explica reacción de sustitución de ligando tras la coordinación del agua en el HKUST-1, usando en conjunto los coeficientes de difusión y cálculos computacionales. La degradación estructural de HKUST-1 por la lenta hidrólisis de los enlaces Cu-BTC no es completa. En su lugar, el enrejado se transforma a una fase hidrolizada parcialmente de simetría más baja. Aunque la capacidad de captura de agua se reduce, este material todavía presenta cierto grado de porosidad (como se demuestra por su área superficial BET). Finalmente, el confinamiento de pequeñas cantidades de EtOH (3% en masa, EtOH@HKUST-1) no modifica significativamente la capacidad de captura de CO₂, en comparación con la muestra completamente activada, pero retiene su cristalinidad a lo largo del tiempo de análisis. Estos resultados muestran el potencial en el uso de alcoholes como fluidos de trabajo para procesos de captura y almacenamiento de CO₂ (lo que permitiría la captura de CO₂ sin modificar la estructura del adsorbente).

Ahora bien, de manera general, se tiene que en el NOTT-400 y el InOF-1, ambos materiales estructuralmente estables tras su exposición al agua, sus capacidades de captura de CO₂ aumentaron tras el confinamiento de agua en estos medios porosos. En el NOTT-400, el

aumento en la captura, a las condiciones de baja presión, se debe a los efectos sinérgicos que induce el confinamiento del adsorbtivo: constricción geométrica de los poros del PCP y modificación del potencial de interacción adsorbato–adsorbente. Principalmente, esta configuración induce una óptima interacción $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}=\text{O}$ dentro de los poros del PCP.

Comprender la importancia de la formación de puentes de hidrógeno sobre los procesos de transporte del CO_2 en el NOTT-400, permitió analizar el efecto de otros adsorbtivos. Dado los estudios previos sobre el InOF-1, y a la capacidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno de los alcoholes, se trabajó con el 1-propanol (n -PrOH). Además, este sistema permitió considerar la transferencia de masa por difusión molecular como apoyo en la caracterización de las interacciones que dan origen al aumento en la capacidad de captura de CO_2 . En condiciones isotérmicas (303 K), se obtuvieron coeficientes de difusión (\mathcal{D}), entre $3.62 \cdot 10^{-15}$ y $7.75 \cdot 10^{-14}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, para presiones relativas de entre 0.02 y 0.30, respectivamente. Además, el estudio de la difusión de n -PrOH en InOF-1, en conjunto con simulaciones Monte Carlo, permitió definir que los sitios preferenciales de adsorción son los grupos funcionales hidroxilo.

La barrera difusiva del CO_2 a través de los canales del PCP se debió a la interacción adsorbato–adsorbente y a la resistencia al flujo difusivo que impone la formación de aglomeraciones de moléculas de adsorbtivo. De igual forma, se profundizó en los factores que determinan el efecto cuello de botella, es decir, la constricción geométrica que surge por el efecto de confinamiento de bajas cantidades de adsorbtivo en el material. En este ámbito, el diámetro cinético del adsorbtivo no determina, por sí solo, el óptimo empaquetamiento de las moléculas de CO_2 dentro de los canales del material. Por medio de experimentos de adsorción de n -PrOH, utilizando N_2 y CO_2 como gases acarreadores, se demostró que la capacidad de captura se encuentra modulada por efectos de confinamiento y no por el fenómeno de sobresolubilidad en el InOF-1. Lo anterior se vio reflejado por la simulación del n -PrOH adsorbido, en el equilibrio, por el método GCMC. Mediante las configuraciones adsorbato–adsorbente y de las correspondientes superficies de van der Waals, se corroboró la dinámica de adsorción que se obtuvo experimentalmente en el sistema.

Por otro lado, debido a la hidrólisis del HKUST-1 por el agua, se analizó la posibilidad de confinar otro adsorbtivo que aumentara la captura de CO_2 , pero sin degradar la estructura del material. Con el confinamiento de etanol en el HKUST-1, no se logró un aumento en la capacidad de captura del material, en comparación con el material activado (con una variación del 0.2% en masa). Posiblemente a que la constricción geométrica que induce el EtOH impide el flujo de las moléculas de CO_2 dentro de la estructura porosa del material. Sin embargo, la

contribución principal fue la de analizar el proceso de difusión (en el que se obtuvieron los coeficientes de difusión y la energía de activación asociada), como herramienta para interpretar las diferencias en la estabilidad estructural del HKUST-1 tras su exposición al agua y etanol. Se obtuvo, experimentalmente, que los valores de \mathcal{D} para agua etanol son de $1.04 \cdot 10^{-11}$ y $8.84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Asimismo, la diferencia entre el agua y etanol en su capacidad de formar puentes de hidrógeno, con el ligando del HKUST-1, explica la diferencia que se observa en la estabilidad estructural del material. Con esta información, en conjunto con las distancias de enlace Cu–O que se obtuvieron de las geometrías optimizadas por DFT de la unidad de construcción binuclear de Cu(II), fue posible la propuesta de un mecanismo viable de degradación del HKUST-1.

Para finalizar, cabe remarcar que, aunque la captura de CO_2 en PCP se ha investigado exhaustivamente (producto de sus mayores capacidades de captura en comparación con otros adsorbentes), el análisis e interpretación de la co-adsorción y el efecto del confinamiento de otros adsorbtivos sobre el proceso de adsorción de CO_2 continúan siendo exiguos. Por lo tanto, y con base en lo anteriormente expuesto, los PCP objeto de estudio (NOTT-400, InOF-1 y HKUST-1), coadyuvaron en profundizar en los principios fisicoquímicos elementales del equilibrio y cinética de adsorción de CO_2 en estos medios microporosos. En este aspecto se ha puesto especial énfasis porque pocos esfuerzos se han realizado para presentar un análisis consolidado de estos fenómenos (p. ej., adsorción controlada por difusión). Esto con el objetivo de lograr cimentar las bases para la determinación eficiente, tanto calculatoria como descriptiva, de la capacidad de captura total de CO_2 en condiciones realistas de operación de estos medios porosos.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Participaciones en congresos a partir del trabajo de esta tesis doctoral:

- ✓ **J. Raziel Álvarez.** *Adsorción de agua y estabilidad del NOTT-400 para aplicaciones de captura de dióxido de carbono.* 5° Simposio de Estudiantes y 3ª Reunión Anual del Capítulo estudiantil IIM-SMM. Oral. Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria (México). Abril 2017.



- ✓ **J. Raziel Álvarez, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. A. Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin, I. A. Ibarra.** *Adsorption and Diffusion of 1-Propanol in a In(III) Metal-Organic Framework for CO₂ capture.* 1st North American Symposium on Dynamic Vapor Sorption Science. Póster. Filadelfia (USA). Septiembre 2018.



- ✓ **J. Raziel Álvarez, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. A. Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin, I. A. Ibarra.** *1-Propanol Adsorption in InOF-1: Adsorption-Controlled Diffusion and their Effect on its CO₂ Capture Performance.* 6th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds. Póster. Auckland (Nueva Zelanda). Diciembre 2018.

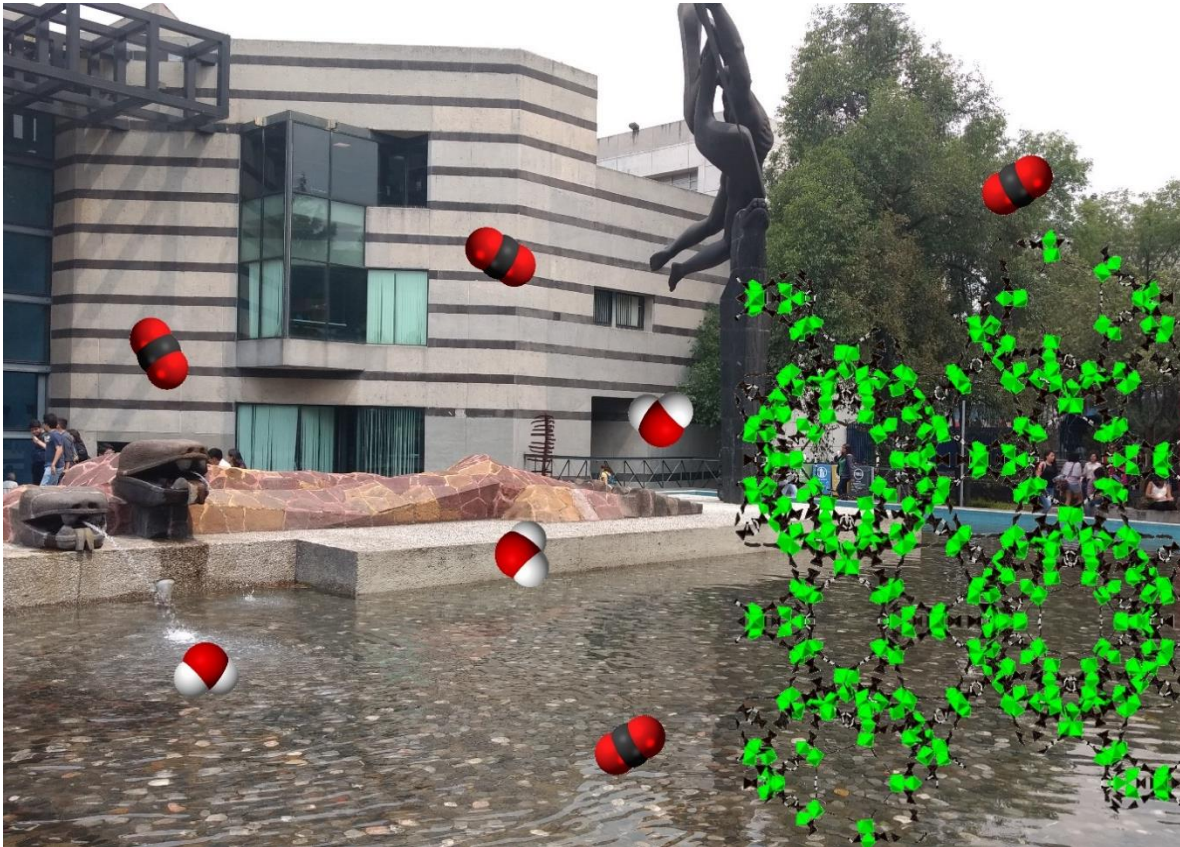


Publicaciones generadas a partir de este trabajo:

- ✓ **J. Raziel Álvarez**, Ricardo A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora, Ilich. A. Ibarra (2015). *Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications*. Inorg. Chem. Front., 2(12): 1080–1084.
- ✓ **J. Raziel Álvarez**, E. Sánchez-Gonzalez, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejada-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, Ilich A. Ibarra (2017). *Structure Stability of HKUST-1 towards Water and Ethanol and Their Effect on Its CO₂ Capture Properties*. Dalton Trans., 46(28): 9192–9200.
- ✓ **J. Raziel Álvarez**, Paulo G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. Antonio Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin, Ilich A. Ibarra (2018). *Adsorption of 1-Propanol in the Channel-like InOF-1 Metal-Organic Framework and Its Influence on the CO₂ Capture Performances*. J. Phys. Chem. C 122(10): 5566–5577.

Otras publicaciones en las que el doctorando ha participado como coautor:

- R. Yépez, J. F. Illescas, P. Gijón, M. Sánchez-Sánchez, E. González-Zamora, R. Santillan, **J. Raziel Álvarez**, I. A. Ibarra, J. Aguilar-Pliego (2016). *HKUST-1 as a Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Vanillin*. JoVE 113: e54054.
- M. Sánchez-Serratos, **J. Raziel Álvarez**, E. González-Zamora, I. A. Ibarra (2016). *Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage*. J. Mex. Chem. Soc., 60(2): 43–57.
- R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, **J. Raziel Álvarez**, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik, I. A. Ibarra (2016). *CO₂ Capture Enhancement in InOF-1 via a Bottleneck Effect of Confined Ethanol*. Chem. Commun., 52(67): 10273–10276.
- E. Sánchez-González, **J. Raziel Álvarez**, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejada-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora, I. A. Ibarra (2016). *Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions*. ACS Omega 1(2): 305–310.
- G. A. González-Martínez, J. A. Zárate, A. Martínez, E. Sánchez-González, **J. Raziel Álvarez**, E. Lima, E. González-Zamora, I. A. Ibarra (2017). *Confinement of Alcohols to Enhance CO₂ Capture in MIL-53(Al)*. RSC Adv., 7(40): 24833–24840.
- A. Aguilar-Granda, S. Pérez-Estrada, E. Sánchez-González, **J. Raziel Álvarez**, J. Rodríguez-Hernández, M. Rodríguez, A. E. Roa, S. Hernández-Ortega, I. A. Ibarra, B. Rodríguez-Molina (2017). *Transient Porosity in Densely Packed Crystalline Carbazole-(p-Diethynylphenylene)-Carbazole Rotors: CO₂ and Acetone Sorption Properties*. J. Am. Chem. Soc., 139(22): 7549–7557.
- E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, **J. Raziel Álvarez**, E. González-Zamora, G. Maurin, I. A. Ibarra (2017). *Confined Methanol within InOF-1: CO₂ Capture Enhancement*. Dalt. Trans., 46(44): 15208–15215.
- E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, **J. Raziel Álvarez**, J. Reynolds III, A. Villarreal, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey, I. A. Ibarra (2018). *Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally-friendly Mg-based MOF*. J. Mater. Chem. A 6(35): 16900–16909.
- M. L. Díaz-Ramírez, E. Sánchez-González, **J. Raziel Álvarez**, G. A. González-Martínez, S. Horike, K. Kadota, K. Sumida, E. González-Zamora, M.-A. Springuel-Huet, A. Gutiérrez-Alejandre, V. Jancik, S. Furukawa, S. Kitagawa, I. A. Ibarra, E. Lima (2019). *Partially fluorinated MIL-101(Cr): from a minuscular structure modification to a huge chemical environment transformation inspected by ¹²⁹Xe NMR*. J. Mater. Chem. A 7(25): 15101–15112.



Referencias

‘Science is on the verge of debunking the preposterous concepts of mythological superstitions and enlightening the world to a new age of [...] universal advancement and understanding’

The Faceless (2012). Hail Science. En Autotheism [CD]. California, EU.: Sumerian Records

- 1 A. E. Creamer and B. Gao, in *Carbon Dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 1–15.
- 2 D. Tian, W. Dong, X. Yan, J. Chou, S. Yang, T. Wei, H. Zhang, Y. Guo, X. Wen and Z. Yang, *J. Clim.*, 2016, **29**, 2433–2442.
- 3 H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland and I. Wright, *J. Environ. Sci.*, 2008, **20**, 14–27.
- 4 D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 6058–6082.
- 5 S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei and M. Fan, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 22739–22773.
- 6 A. E. Creamer and B. Gao, in *Carbon Dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 25–41.
- 7 B. Sreenivasulu, I. Sreedhar, P. Suresh and K. V. Raghavan, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 12641–12661.
- 8 Z. Yong, V. Mata and A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.*, 2002, **26**, 195–205.
- 9 M. Younas, M. Sohail, L. K. Leong, M. J. Bashir and S. Sumathi, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2016, **13**, 1839–1860.
- 10 J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare and Z. Zhong, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3478–3518.
- 11 R. Sabouni, H. Kazemian and S. Rohani, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2014, **21**, 5427–5449.
- 12 K. C. Stylianou and W. L. Queen, *Chimia (Aarau)*, 2015, **69**, 274–283.
- 13 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- 14 J. E. Figueruelo and M. Marino, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Reverté, Barcelona, 2004.
- 15 S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental*, Reverté, México, 2006.
- 16 J. Zalasiewicz, M. Williams, W. Steffen and P. Crutzen, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 2228–2231.
- 17 S. L. Lewis and M. A. Maslin, *Nature*, 2015, **519**, 171–180.
- 18 R. Knutti, J. Rogelj, J. Sedláček and E. M. Fischer, *Nat. Geosci.*, 2015, **9**, 13–18.
- 19 C. N. Waters, J. Zalasiewicz, C. Summerhayes, A. D. Barnosky, C. Poirier, A. Ga, A. Cearreta, M. Edgeworth, E. C. Ellis, M. Ellis, C. Jeandel, R. Leinfelder, J. R. McNeill, D. Richter, W. Steffen, J. Syvitski, D. Vidas, M. Wagreich, M. Williams, A. Zhisheng, J. Grinevald, E. Odada, N. Oreskes and A. P. Wolfe, *Science (80-)*, 2016, **351**, aad2622-1-aad2622-10.
- 20 W. Steffen, J. Grinevald, P. Crutzen and J. McNeill, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2011, **369**, 842–67.
- 21 S. Agrawala, *Clim. Change*, 1998, **39**, 605–620.
- 22 F. Giorgi and L. Mearns, *Rev. Geophys.*, 1991, **29**, 191–216.

- 23 R. L. Wilby and T. M. L. Wigley, *Prog. Phys. Geogr.*, 1997, **21**, 530–548.
- 24 Z. Hu, Y. Wang, B. B. Shah and D. Zhao, *Adv. Sustain. Syst.*, 2018, **3**, 1800080-1-1800080–21.
- 25 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 26 D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, 1984.
- 27 J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*, Elsevier Science, Oxford, 2006.
- 28 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin and P. Llewellyn, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, eds. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, Academic Press, Oxford, 2nd edn., 2014, pp. 1–24.
- 29 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 30 K. A. Hofmann and F. Küspert, *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, 1897, **15**, 204–207.
- 31 J. H. Rayner and H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1952, 319–328.
- 32 B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962–5964.
- 33 X.-M. Chen, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, eds. R. Xu, W. Pang and Q. Huo, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 207–225.
- 34 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 35 C. Janiak, *Dalt. Trans.*, 2003, 2781–2804.
- 36 J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda and S. Kitagawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, 3–20.
- 37 L. Öhrström, *Crystals*, 2015, **5**, 154–162.
- 38 B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara and J. Janků, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2007, **5**, 385–395.
- 39 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, in *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004, pp. 11–14.
- 40 J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1739–1758.
- 41 L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, 2006, 1163–1168.
- 42 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1–12.
- 43 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 44 C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick and R. Banerjee, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2014, **70**, 3–10.
- 45 A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Mater.*,

- 2017, **29**, 26–39.
- 46 S. Feng and L. Guanhua, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, eds. R. Xu, W. Pang and Q. Huo, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 63–95.
- 47 S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1739–1753.
- 48 S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2490–2509.
- 49 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011–6061.
- 50 E. Haldoupis, S. Nair and D. S. Sholl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7528–7539.
- 51 J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha and J. T. Hupp, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9258–9264.
- 52 S. Ma, *Pure Appl. Chem.*, 2009, **81**, 2235–2251.
- 53 R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4966–4981.
- 54 B. M. Connolly, J. P. Mehta, P. Z. Moghadam, A. E. H. Wheatley and D. Fairen-Jimenez, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2018, **12**, 47–56.
- 55 E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419–30.
- 56 J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat and X. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2322–2356.
- 57 J. J. Perry, S. L. Teich-McGoldrick, S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. Haranczyk and M. D. Allendorf, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 11685–11698.
- 58 D. Banerjee, B. J. Deibert, H. Wang and J. Li, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 2014, 1–21.
- 59 A. Kumar, D. G. Madden, M. Lusi, K. J. Chen, E. A. Daniels, T. Curtin, J. J. Perry and M. J. Zaworotko, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2015, **54**, 14372–14377.
- 60 C. Petit, in *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks*, eds. T. G. Glover and B. Mu, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2018, pp. 327–362.
- 61 B. Llamas, *Captura y Almacenamiento de CO₂: Criterios y Metodología Para Evaluar la Idoneidad de una Estructura Geológica Como Almacén de CO₂*, Universidad de Huelva, 2016.
- 62 D. D. Do, in *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Covent Garden, London, 1998, vol. 2, pp. 11–48.
- 63 C. Petit, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2018, **20**, 132–142.
- 64 N. A. Khan, Z. Hasan and S. H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **244–245**, 444–456.
- 65 K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 247–260.
- 66 J. M. Costa, *Diccionario de Química Física*, Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 2005.
- 67 G. Mouchaham, S. Wang and C. Serre, in *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*, eds. H. García and S. Navalón, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2018, pp. 1–28.

- 68 K. S. Walton, in *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks*, eds. T. G. Glover and B. Mu, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2018, pp. 363–392.
- 69 J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.
- 70 N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575–10612.
- 71 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 72 B. Coasne, A. Galarneau, R. J. M. Pellenq and F. Di Renzo, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 4141–4171.
- 73 E. P. Ng and S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **114**, 1–26.
- 74 K. Tan, S. Zuluaga, Q. Gong, Y. Gao, N. Nijem, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2203–2217.
- 75 K. Tan, S. Jensen, S. Zuluaga, E. K. Chapman, H. Wang, R. Rahman, J. Cure, T. H. Kim, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 856–859.
- 76 A. Ö. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1425–1430.
- 77 L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillerm, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. Van Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17490–17499.
- 78 J. Wang, S. Wang, Q. Xin and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6794–6816.
- 79 C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythaly, Z. H. Yamani, K. E. Cordova and O. M. Yaghi, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 1–16.
- 80 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J. S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174–10181.
- 81 E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1471–1484.
- 82 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306.
- 83 I. A. Ibarra, A. MacE, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J. S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219–7228.
- 84 J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2011, **27**, 11451–11456.
- 85 A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368–6373.
- 86 S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl and J. Carson Meredith, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 86–91.
- 87 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606–15613.
- 88 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696–9698.

- 89 E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863–5872.
- 90 Y. Chen, J. Xiao, D. Lv, T. Huang, F. Xu, X. Sun, H. Xi, Q. Xia and Z. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 2017, **158**, 539–544.
- 91 E. Sanchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 15208–15215.
- 92 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273–10276.
- 93 Y. Chen, Z. Qiao, D. Lv, H. Wu, R. Shi, Q. Xia, H. Wang, J. Zhou and Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 4488–4495.
- 94 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898–903.
- 95 E. J. Carrington, I. J. Vitórica-Yrezábal and L. Brammer, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2014, **70**, 404–422.
- 96 K. S. W. Sing and R. T. Williams, *Part. Part. Syst. Character.*, 2004, **21**, 71–79.
- 97 K. Yang and B. Xing, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5989–6008.
- 98 N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645–1669.
- 99 A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. A. Reimer and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 8863–8866.
- 100 P. Li, J. Chen, J. Zhang and X. Wang, *Sep. Purif. Rev.*, 2014, **44**, 19–27.
- 101 S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148–1150.
- 102 M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst and A. Wagener, *Langmuir*, 2008, **24**, 8634–8642.
- 103 S. Loera-Serna, M. A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H. I. Beltrán and J. Flores, *J. Alloys Compd.*, 2012, **540**, 113–120.
- 104 C. H. Hendon and A. Walsh, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3674–3683.
- 105 T. R. C. Van Assche, T. Duerinck, J. J. Gutiérrez Sevillano, S. Calero, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 18100–18111.
- 106 Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff and J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 217–230.
- 107 S. Najafi Nobar and S. Farooq, *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **84**, 801–813.
- 108 P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming and K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6513–6519.

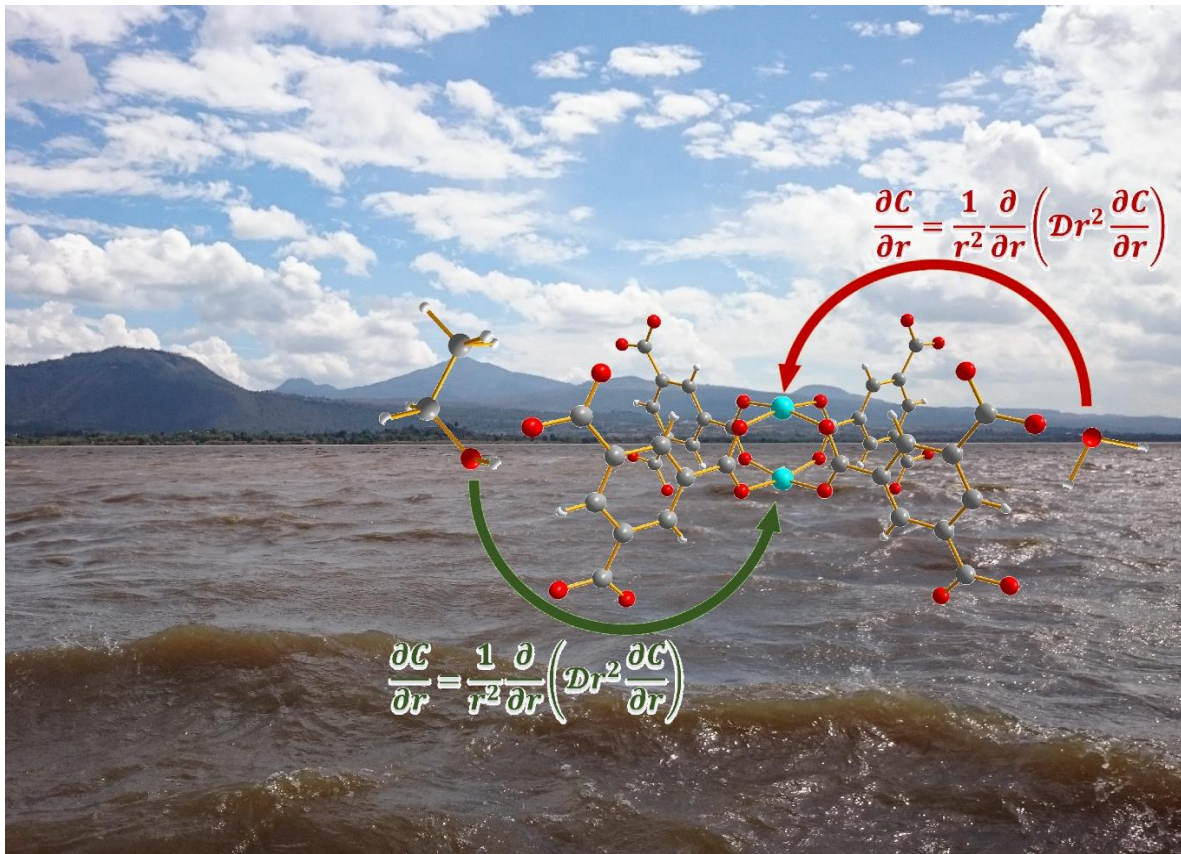
- 109 N. Al-Janabi, P. Hill, L. Torrente-Murciano, A. Garforth, P. Gorgojo, F. Siperstein and X. Fan, *Chem. Eng. J.*, 2015, **281**, 669–677.
- 110 J. M. Castillo, T. J. H. Vlugt and S. Calero, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15934–15939.
- 111 L. Grajciar, O. Bludský and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3354–3359.
- 112 M. Todaro, G. Buscarino, L. Sciortino, A. Alessi, F. Messina, M. Taddei, M. Ranocchiari, M. Cannas and F. M. Gelardi, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 12879–12889.
- 113 D. Wu, X. Guo, H. Sun and A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 7562–7567.
- 114 J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe and J. J. Mahle, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11922–11932.
- 115 Z. Zhao, S. Wang, Y. Yang, X. Li, J. Li and Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2015, **259**, 79–89.
- 116 J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301–14307.
- 117 A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998–17999.
- 118 Z. Liang, M. Marshall and A. L. Chaffee, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 2785–2789.
- 119 X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang and Z. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **183**, 69–73.
- 120 E. J. Granite and H. W. Pennline, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 5470–5476.
- 121 P. Aprea, D. Caputo, N. Gargiulo, F. Iucolano and F. Pepe, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3655–3661.
- 122 P. Chowdhury, C. Bikina, D. Meister, F. Dreisbach and S. Gumma, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **117**, 406–413.
- 123 L. Hamon, E. Jolimaître and G. D. Pirngruber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7497–7503.
- 124 D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2009, **25**, 7383–7388.
- 125 J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser and R. Staudt, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **138**, 140–148.
- 126 C. R. Wade and M. Dincă, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 7931–7938.
- 127 H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson and J. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 836–868.
- 128 E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 15208–15215.
- 129 G. A. González-Martínez, J. A. Zárate, A. Martínez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, E. Lima, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 24833–24840.
- 130 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1846–1852.
- 131 Y. R. Lee, J. Kim and W. S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, 2013, **30**, 1667–1680.
- 132 J. Faber and T. Fawcett, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 2002, **58**, 325–332.

- 133 C. a Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods*, 2012, **9**, 671–675.
- 134 S. Brunauer, L. S. Deming, E. W. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723–1732.
- 135 a Seri-Levy and D. Avnir, *Langmuir*, 1993, **9**, 2523–2529.
- 136 J. B. Parra, *Mater. en Adsorción y Catálisis*, 2013, **6**, 5–17.
- 137 J. M. Arias, E. Paternina and D. Barragán, *Quim. Nova*, 2009, **32**, 1350–1355.
- 138 A. Chakraborty, B. B. Saha, I. I. El-Sharkawy, S. Koyama, K. Srinivasan and K. C. Ng, *High Temp. - High Press.*, 2008, **37**, 109–117.
- 139 A. M. Phipps and D. N. Hume, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 664.
- 140 M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09, Revis. A.08*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 141 I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 7th edn., 2014.
- 142 G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191–214.
- 143 G. K. Parashar and A. K. Rai, *Transit. Met. Chem.*, 1978, **50**, 49–50.
- 144 W. H. Haynes, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 95th edn., 2014.
- 145 K. S. Walton and R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8552–8556.
- 146 Y.-S. Bae, A. Ö. Yazaydin and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2010, **26**, 5475–5483.
- 147 J. R. Holst and A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 5212–5216.
- 148 M. O. Barsukova, S. A. Sapchenko, D. N. Dybtsev and V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, **87**, 1139–1167.
- 149 X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *Science*, 2004, **306**, 1012–1015.
- 150 H. J. Choi, M. Dinca and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7848–7850.
- 151 R. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- 152 I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, *Langmuir*, 1997, **13**, 4054–4059.
- 153 D. Chakraborty and P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 4513–4531.
- 154 Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio-Media*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- 155 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897–2902.
- 156 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519–13526.
- 157 S. J. Coles, R. Holmes, M. B. Hursthouse and D. J. Price, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2002, **58**, o626–o628.

- 158 Z. Z. Lin, F. L. Jiang, L. Chen, D. Q. Yuan, Y. F. Zhou and M. C. Hong, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 77–81.
- 159 Z. Z. Lin, F. L. Jiang, L. Chen, C. Y. Yue, D. Q. Yuan, A. J. Lan and M. C. Hong, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1712–1715.
- 160 R. T. Yang, in *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth-Heinemann, 1987, pp. 9–48.
- 161 L. Zhou, in *Adsorption: Theory, Modeling and Analysis*, ed. J. Toth, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 211–250.
- 162 S. R. Morrison, in *The Chemical Physics of Surfaces*, Springer, Boston, MA, 1977, pp. 223–262.
- 163 H. Ibach, in *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 245–308.
- 164 R. Aiello, G. Giordano, F. Testa, E. Lemaire, A. Decrette, J. P. Bellat, J. M. Simon, A. Méthivier and E. Jolimaître, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **142**, 1571–1578.
- 165 S. Tedds, A. Walton, D. P. Broom and D. Book, *Faraday Discuss.*, 2011, **151**, 75–94.
- 166 R. E. Cunningham and R. J. J. Williams, in *Diffusion in Gases and Porous Media*, Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 1–61.
- 167 O. Zybalyo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann and C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 8092–8097.
- 168 S. Schlayer, A.-K. Pusch, F. Pielenz, S. Beckert, M. Peksa, C. Horch, L. Moschkowitz, W.-D. Einicke and F. Stallmach, *Materials (Basel)*, 2012, **5**, 617–633.
- 169 M. Wehring, J. Gascon, D. Dubbeldam, F. Kapteijn, R. Q. Snurr and F. Stallmach, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 10527–10534.
- 170 K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, W. J. Koros and R. R. Chance, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 7214–7225.
- 171 B. Zheng, L. L. Wang, L. Du, Y. Pan, Z. Lai, K.-W. Huang and H. L. Du, *Mater. Horiz.*, 2016, **3**, 355–361.
- 172 J. A. Gee, J. Chung, S. Nair and D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 3169–3176.
- 173 D. C. Ford, D. Dubbeldam, R. Q. Snurr, V. Künzel, M. Wehring, F. Stallmach, J. Kärger and U. Müller, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 930–933.
- 174 J. Shi, Z. Zhao, Q. Xia, Y. Li and Z. Li, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 3419–3425.
- 175 P. V. Kortunov, L. Heinke, M. Arnold, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Caro and J. Kärger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8041–8047.
- 176 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillermin, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764–10776.
- 177 C. H. Sharp, J. Abelard, A. M. Plonka, W. Guo, C. L. Hill and J. R. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 8902–8906.
- 178 M. E. van Leeuwen, *Fluid Phase Equilib.*, 1994, **99**, 1–18.
- 179 R. W. Broach, in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, ed. S. Kulprathipanja, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010, pp. 27–59.

- 180 J. R. Álvarez, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. A. Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 5566–5577.
- 181 P. G. T. Fogg, Ed., in *Carbon Dioxide in Non-Aqueous Solvents At Pressures Less Than 200 kPa*, Pergamon, Amsterdam, 1992, pp. 128–177.
- 182 H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- 183 F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Pöpl, M. Hartmann, D. Himsl and M. Bertmer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7783–7788.
- 184 M. P. Singh, N. R. Dhumal, H. J. Kim, J. Kiefer and J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 17323–17333.
- 185 G. Majano, O. Martin, M. Hammes, S. Smeets, C. Baerlocher and J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 3855–3865.
- 186 X. Yang and A. E. Clark, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8930–8940.
- 187 C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug and S. Bordiga, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1337–1346.
- 188 H. K. Kim, W. S. Yun, M. B. Kim, J. Y. Kim, Y. S. Bae, J. Lee and N. C. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10009–10015.
- 189 K. Müller, K. Fink, L. Schöttner, M. Koenig, L. Heinke and C. Wöll, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37463–37467.
- 190 N. C. Jeong, B. Samanta, C. Y. Lee, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 51–54.
- 191 S. Amirjalayer, M. Tafipolsky and R. Schmid, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2007, **46**, 463–466.
- 192 C. Wang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4232–4235.
- 193 A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen and S. V. Divinski, in *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, Springer International Publishing, Cham, 2014, pp. 167–238.
- 194 P. Shewmon, in *Diffusion in Solids*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 53–96.
- 195 A. Corma, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559–614.
- 196 H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, 1937, **161**, 220–235.
- 197 L. Helm and A. E. Merbach, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1923–1959.
- 198 D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke and F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 6th edn., 2014.
- 199 R. A. Khatri, S. S. C. Chuang, Y. Soong and M. Gray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 3702–3708.
- 200 B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos and L. Meyer, *IPCC Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage*, 2005.
- 201 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022–2028.

- 202 S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V Baron, T. Rémy, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326–6327.
- 203 P. J. Crutzen and E. F. Stoermer, *IGBP Newsl.*, 2000, **41**, 17–18.
- 204 N. E. S. R. L. US Department of Commerce, .
- 205 A. V. Neimark, F. X. Coudert, A. Boutin and A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 445–449.
- 206 P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 8th edn., 2010.
- 207 K. S. W. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, eds. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, Academic Press, Oxford, 2014, pp. 237–268.
- 208 S. P. Casagrande and R. C. Blanco, *Rev. la Fac. Ciencias la UNI*, 2005, **9**, 1–5.
- 209 I. Zúñiga and E. Crespo, *Meteorología y climatología*, UNED, 2010.
- 210 C. H. Yu, C. H. Huang and C. S. Tan, *Aerosol Air Qual. Res.*, 2012, **12**, 745–769.
- 211 Y. Guangzhi, Y. Jinyu, Y. Yuhua, T. Zhihong, Y. DengGuang and Y. Junhe, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 4152–4160.
- 212 D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault and R. Hausler, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, **9**, 1–7.
- 213 R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4239–4245.
- 214 I. Tuñón and E. Silla, *Química Molecular Estadística*, Sintesis, Madrid, 2008.
- 215 H. Babaei, A. J. H. McGaughey and C. E. Wilmer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 2400–2406.
- 216 B. Coasne and D. Farrusseng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **288**, 1–8.
- 217 B. A. Grzybowski, in *Chemistry in Motion*, ed. B. A. Grzybowski, John Wiley & Sons, Ltd., 2009, pp. 61–91.
- 218 J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem.*, 2006, **102**, 203–226.
- 219 F. Katsch, A. S. Münch, F. O. R. L. Mertens and E. Weber, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1064**, 122–129.
- 220 F. Hamza and G. Kickelbick, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7762–7771.



Apéndices

*‘Learn as if you're going to live forever,
Live as if you're going to die tomorrow’*

Soulfly (2004). Living Sacrifice. En Prophecy [CD]. Arizona, EU.: Roadrunner Records

A. Determinación de la entalpía isótera de adsorción

La adsorción, término introducido por el físico alemán Heinrich Gustav Johannes Kayser en 1881, es un proceso espontáneo ($\Delta G_{\text{ads}} < 0$) que comprende el aumento en la concentración de una sustancia en la interfase de una fase gaseosa y una condensada debido a la acción de las fuerzas superficiales. En este fenómeno, la entropía del sistema es negativa ($\Delta S_{\text{ads}} < 0$) debido a que se pierde un grado de libertad traslacional en la transición de una fase desordenada a una más ordenada. Por lo tanto, la variación de entalpía es:¹⁻³

$$\Delta_{\text{ads}}H = \Delta_{\text{ads}}G + T\Delta_{\text{ads}}S < 0 \quad [\text{A-1}]$$

Para determinar ΔH_{ads} se utiliza usualmente el método isostérico de adsorción que se desarrolló en 1969.⁴ Este método permite estimar la entalpía diferencial estándar de adsorción a fracción de recubrimiento constante o *entalpía isótera de adsorción*.⁵ La entalpía isótera de adsorción es el calor que se debe transferir a los alrededores por la transferencia de una cantidad diferencial de adsorbato de la fase vapor a la fase adsorbida bajo condiciones isobáricas e isotérmicas. El método usual para calcular ΔH_{ads} es a partir de una serie de isothermas de adsorción que se obtienen a diferentes temperaturas (usualmente, en intervalos de 10 K) y de la ecuación de Clausius-Clapeyron:⁶

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} + C \quad [\text{A-2}]$$

De una gráfica de $\ln P$, para una cantidad adsorbida dada, como función de $1/T$ se obtienen una serie de líneas rectas con pendiente igual a $-\Delta H_{\text{ads}}/R$. Al emplear este método, es recomendable utilizar más de dos isothermas de adsorción para verificar la linealidad de las rectas. Además, no suele utilizarse en el intervalo de bajas presiones debido a la sensibilidad del método ante cualquier error en la medición de la presión.⁶ Un método alternativo, en el intervalo de bajos recubrimientos, es utilizar la siguiente forma de una ecuación tipo virial (que es un desarrollo en serie de la cantidad adsorbida):^{7,8}

$$\ln\left(\frac{N}{P}\right) = \sum_{i=0}^j A_i N^i \quad [\text{A-3}]$$

donde N es la cantidad adsorbida a una presión P del adsorbivo y A es una constante. En el sumatorio, la constante A_0 está relacionada con las interacciones adsorbato-adsorbente y A_1 con las interacciones adsorbato-adsorbato.⁹ La constante A_2 (y mayores) se pueden ignorar.⁸

Del ajuste lineal de una gráfica de $\ln(N/P)$ en función de N se obtiene A_0 (intercepto) y A_1 (pendiente) a la temperatura de trabajo.

La entalpía isótera de adsorción (a fracción de recubrimiento constante) se puede calcular a partir de las isothermas de adsorción, empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron en el intervalo de presiones de equilibrio isóteras a diferentes temperaturas, T , suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal y que existe una gran diferencia entre el volumen molar del vapor y del sólido:^{5,10}

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \xrightarrow{\Delta_{ads}H=cte} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad [A-4]$$

donde θ es la fracción de recubrimiento, a P y T dados, y corresponde a la cantidad adsorbida entre la cantidad máxima que debe adsorberse para cubrir en su totalidad la superficie del adsorbente. R es la constante universal de los gases. La integración de la ecuación se realiza bajo la suposición de que ΔH_{ads} deber ser constante en función de la temperatura (en el intervalo de temperaturas de interés). Reordenando las ecuaciones:

$$\Delta H_{ads} = R(\ln P_1 - \ln P_2) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad [A-5]$$

De la ecuación tipo virial [A-3]:⁸

$$\ln P = \ln N - A_0 - A_1 N \quad [A-6]$$

Tomando isothermas medidas a dos temperaturas, T_1 y T_2 (donde $T_1 < T_2$), se tiene:

$$\ln P_1 = \ln N - A_0^{T_1} - A_1^{T_1} N \quad [A-7]$$

$$\ln P_2 = \ln N - A_0^{T_2} - A_1^{T_2} N \quad [A-8]$$

Considerando que la cantidad del componente adsorbido debe ser constante en función de la temperatura:

$$\ln P_1 - \ln P_2 = A_0^{T_2} - A_0^{T_1} + (A_1^{T_2} - A_1^{T_1}) N \quad [A-9]$$

Por lo tanto:

$$\Delta H_{ads} = R(A_0^{T_2} - A_0^{T_1} + (A_1^{T_2} - A_1^{T_1}) N) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad [A-10]$$

Graficando [A-10] para diferentes valores de N se obtiene el valor de ΔH_{ads} a recubrimiento cero ($N = 0$).⁸ Este valor indica una medida de la fuerza de unión entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente.^{4,11}

B. Fundamentos de la química computacional

La aplicación de la ecuación de Schrödinger para un sistema químico es un problema complejo. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:¹²

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad [\text{B-1}]$$

donde E es la energía total del sistema y Ψ es la función de onda de multielectrónica. El hamiltoniano molecular, \hat{H} (despreciando las interacciones espín-órbita y efectos relativistas), para una molécula de n núcleos y m electrones se expresa como:^{12,13}

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^n \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_i^m \nabla_i^2 - j_0 \sum_i^m \sum_{\alpha}^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + j_0 \sum_i^m \sum_{j>i}^m \frac{1}{r_{ij}} + j_0 \sum_{\alpha}^n \sum_{\beta>\alpha}^n \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad [\text{B-2}]$$

donde Z es la carga nuclear, M_{α} es la masa del núcleo α , M_e es la masa del electrón, $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j , $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α . El término j_0 engloba la expresión $e^2/4\pi\epsilon_0$. La ecuación [B-2] se puede escribir como:¹³

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad [\text{B-3}]$$

donde los subíndices e y n se refieren a electrones y núcleos. Los términos de la ecuación [B-3] representan los operadores de la energía cinética nuclear, la energía cinética electrónica, la energía potencial de interacción electrón-núcleo, la energía potencial de repulsión bielectrónica y la energía potencial de repulsión nuclear; respectivamente. En la práctica, se introducen tres aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger.¹²

La primera aproximación, la de Born-Oppenheimer, establece que los núcleos se pueden considerar fijos en un sistema de coordenadas de referencia debido a que su masa es muy superior a la de los electrones. Es decir, durante el tiempo de redistribución electrónica es despreciable el cambio en la configuración nuclear del sistema. Por tanto, se puede despreciar el término \hat{T}_n . Además, como \hat{V}_{nn} es independiente de las coordenadas electrónicas se puede considerar constante. En este caso, se obtiene la ecuación de Schrödinger electrónica:^{12,13}

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad [\text{B-4}]$$

donde el hamiltoniano puramente electrónico es $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$. Para obtener la energía total del sistema es necesario incluir al término E_e la repulsión internuclear (que se calcula de la posición de los núcleos). Ahora bien, la siguiente aproximación consiste en considerar que los m electrones se mueven independientemente entre sí en el campo del núcleo. Esta es la base de la aproximación de Hartree-Fock. Además, es conveniente suponer que los electrones individuales están confinados en funciones que se denominan espín-orbitales, χ_i . Las funciones χ_i son el producto de los orbitales moleculares, ψ_i , y las funciones de espín. De esta forma se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock, que son una serie de ecuaciones diferenciales que implican las coordenadas de un único electrón. En este caso, \hat{H} se sustituye por el operador de Fock:¹²

$$\hat{F}\Psi = E\Psi \quad [\text{B-5}]$$

La diferencia con el Hamiltoniano exacto radica en que \hat{F} es un operador Hamiltoniano efectivo que considera que los electrones mantienen una interacción promedio con los m electrones del sistema. Ahora, se puede transformar las ecuaciones de Hartree-Fock en una serie de ecuaciones algebraicas. La clave de esto es la expansión de ψ_i como la combinación lineal de un conjunto de funciones de base ϕ de un solo electrón:^{12,13}

$$\psi_i = \sum_s^b c_{si} \phi_s \quad [\text{B-6}]$$

donde c_{si} son los coeficientes de ψ_i y ϕ son los orbitales atómicos. Esto se denomina combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). La representación exacta de ψ_i se obtiene si las funciones de base forman un conjunto completo, lo cual se logra al utilizar un número infinito de ellas. Sin embargo, en la práctica, se puede representar ψ_i con un error despreciable al elegir adecuadamente las funciones de base y hacer que b sea suficientemente grande. El conjunto de ψ_i a los que corresponde la energía más baja se obtiene por un proceso que se conoce como método de campo autoconistente (SCF*). Con base en la aplicación de las aproximaciones realizadas en la ecuación electrónica de Schrödinger se desarrollan el conjunto de ecuaciones matriciales de Roothaan-Hall:¹²

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \quad [\text{B-7}]$$

donde ϵ son las energías de los orbitales, \mathbf{S} es la matriz de solapamiento, \mathbf{c} es la matriz cuyas columnas son los coeficientes c_{si} y \mathbf{F} es la matriz de Fock que involucra el efecto del campo

* Del inglés *SelfConsistent Field*.

medio de todos los electrones sobre cada orbital. Con base en la ecuación [B-7], la energía límite que resulta de utilizar una base completa (conjunto de funciones de base infinito), se conoce como energía de Hartree-Fock.¹² Ahora bien, es necesario elegir el conjunto de funciones de base que permitan obtener una representación de los orbitales del sistema químico. Esto implica la elección de: (i) tipo de función y (ii) número de funciones. Los tipos de funciones de base que más se emplean son los orbitales de Slater sin nodos y los gaussianos.

Después de la elección del tipo de funciones de base a utilizar, se debe elegir el número de funciones que se deben tener en cuenta. Aunque no hay una cota superior para el número de funciones a utilizar, hay un mínimo de funciones que se requieren para contener los electrones de los átomos neutros mientras se mantiene su naturaleza esférica global. Esto es lo que se denomina base mínima. Sin embargo, esto conduce a resultados pocos satisfactorios debido a dos defectos: (i) no se considera la anisotropía de la distribución electrónica molecular debido a que todas las funciones de la base son esféricas (o su conjunto describe una esfera) y (ii) las funciones de base están centradas en los átomos y no entre ellos.¹⁴

Por lo tanto, la primera mejora que se puede incorporar a la base mínima es doblar el número de funciones que se usan para representar cada orbital para producir lo que se conoce como bases doble zeta. La segunda consiste en considerar la polarización de la densidad electrónica alrededor de los núcleos atómicos en consecuencia de la formación del enlace. Esto se logra con la inclusión de funciones de polarización.¹⁴

El método de Hartree-Fock es ampliamente utilizado. Sin embargo, para obtener mejores resultados es necesario recurrir a métodos que consideren la correlación electrónica. Es decir, hay que considerar que la redistribución electrónica en el campo del núcleo está correlacionada con las interacciones instantáneas entre los electrones. La energía asociada a la correlación electrónica es la energía de correlación, E_{corr} , que se define como:¹²

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad [B-8]$$

donde la energía no relativista exacta del sistema, E_{exacta} , y la energía de Hartree-Fock, E_{HF} , deben incluir u omitir la corrección por el movimiento nuclear. Dentro de los diversos métodos que introducen la correlación electrónica se encuentra la teoría del funcional de la densidad (DFT). Con este método se calcula la energía electrónica molecular a partir de la densidad de probabilidad electrónica molecular, $\rho(\vec{r})$. En 1964, los físicos teóricos Pierre C. Hohenberg y Walter Kohn probaron que la energía del estado electrónico fundamental, para moléculas con un estado fundamental no degenerado, puede determinarse unívocamente por $\rho(\vec{r})$. Partiendo de la energía Hartree-Fock del sistema:^{12,14}

$$E_{HF} = T + V_{ne} + E_J + E_K \quad [\text{B-9}]$$

donde E_J es la energía de interacción electrón-electrón y E_K la de intercambio. Sin embargo, en los modelos del funcional de la densidad, la energía es un funcional de $\rho(\vec{r})$ que se expresa como:¹⁴

$$E_{DFT}(\rho) = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC} \quad [\text{B-10}]$$

donde $E_{XC}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio. Este término se puede separar como la suma de la energía de intercambio, $E_X(\rho)$, y en la energía de correlación, $E_C(\rho)$. Hay que resaltar que, para este caso, los físicos Pierre C. Hohenberg y Lu J. Sham consideraron un sistema de $2m$ electrones sin interactuar descrito por los orbitales ψ_i de forma que la densidad de este sistema $\rho_s(\vec{r})$ coincida con el sistema en el que sí hay interacciones (real), $\rho(\vec{r})$:^{13,14}

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_i^m |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad [\text{B-11}]$$

Los modelos DFT dan resultados únicos y consistentes en tamaño. La principal dificultad en los cálculos DFT reside en encontrar expresiones adecuadas de $E_{XC}(\rho)$ (si se conociera de forma exacta, se obtendría la energía exacta del estado fundamental del sistema). Se han desarrollado distintos tipos de funcionales para estimar $E_{XC}(\rho)$ que se agrupan en tres categorías: (i) aproximación de la densidad local (LDA*), (ii) aproximación de gradiente generalizado (GGA†) y (iii) funcionales híbridos.¹⁴

En la aproximación LDA se asume que el funcional solo depende de la densidad electrónica, la cual se trata como la de un gas uniforme de electrones. Este modelo se mejora al añadir términos de corrección de gradiente de la densidad, $|\Delta\rho|$, a los términos $E_X(\rho)$ y $E_C(\rho)$. Esto da lugar a los métodos GGA. Finalmente, los funcionales híbridos son los que incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_K) en el funcional de intercambio. Conceptualmente, esto se puede definir como:^{14,15}

$$E_{XC}^{\text{híbrido}} = c_{HF}E_K + c_{DFT}E_{XC} \quad [\text{B-12}]$$

donde c_{HF} y c_{DFT} son constantes. En el tercer capítulo del presente trabajo, se utilizó un funcional de correlación e intercambio híbrido B3LYP. Este denota el uso de un funcional de intercambio de gradiente corregido de Becke de tres parámetros con el funcional de correlación

* Del inglés *Local Density Approximation*.

† Las siglas son por *Generalized Gradient Approximation*.

de gradiente corregido de Lee-Yang-Parr. Asimismo, se utilizó el conjunto de bases LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Doble Zeta), un conjunto base de valencia desdoblada que se utiliza para sistemas que presentan átomos metálicos del tercer periodo (y posteriores) de la tabla periódica. Los electrones cercanos al núcleo son tratados con potenciales efectivos de core por una base mínima y los electrones de la capa de valencia por una base doble zeta que incluye algunos efectos relativistas.¹⁵

C. Difusión en adsorbentes microporosos

La difusión es un fenómeno de transporte que consiste en la migración aleatoria e irreversible de materia en un sistema termodinámico en el que existe un gradiente de concentración. Su estudio cuantitativo se originó con los trabajos del químico británico Thomas Graham y el físico-fisiólogo alemán Adolf Eugen Fick.¹⁶ En sólidos microporosos, uno de los métodos experimentales para la determinación de la difusión consiste en la medición de la cinética de adsorción del adsorbente bajo cambios de concentración del adsorbato bien definidos. La ecuación de difusión es:¹⁶⁻¹⁸

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 C \quad [\text{C-1}]$$

donde C es la concentración, t el tiempo y \mathcal{D} el coeficiente de difusión o cantidad de materia que atraviesa una sección unidad por unidad de tiempo cuando el gradiente de concentración es la unidad. La ecuación [C-1] expresa la dependencia espacial y temporal de la concentración en un sistema multicomponente de composición heterogénea en la que \mathcal{D} es independiente de t y C . Para el caso unidimensional en coordenadas cartesianas se tiene:¹⁷

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [\text{C-2}]$$

Para la mayoría de las morfologías que presentan las partículas de un adsorbente sólido microporoso, su representación como una esfera equivalente es una aproximación aceptable.^{19,20} Por lo tanto, la ecuación de difusión toma la forma:¹⁹

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad [\text{C-3}]$$

La ecuación de difusión [C-3] es una ecuación diferencial parcial lineal de segundo orden homogénea.¹⁷ Para determinar la solución particular es necesario especificar las condiciones de

frontera apropiadas. Las condiciones están determinadas por la configuración experimental (Figura C-1),²¹ por lo tanto, se tiene que las condiciones son:¹⁹

$$C(r, 0) = 0, \quad C(r_c, t) = C_{ext}, \quad \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

donde r es el radio de la partícula (r_p de aquí en adelante) y C_{ext} es la concentración externa del adsorativo. La condición inicial indica que cuando $t = 0$ la concentración de adsorativo en cualquier punto r de la partícula es cero. Asimismo, cuando $t > 0$, la concentración en la superficie de las partículas de adsorbente, que se especifica a r_p , es igual a la concentración externa del adsorativo. Finalmente, la condición de Neumann indica que no existe ningún flujo de materia en la partícula cuando $r = 0$.^{17,19}

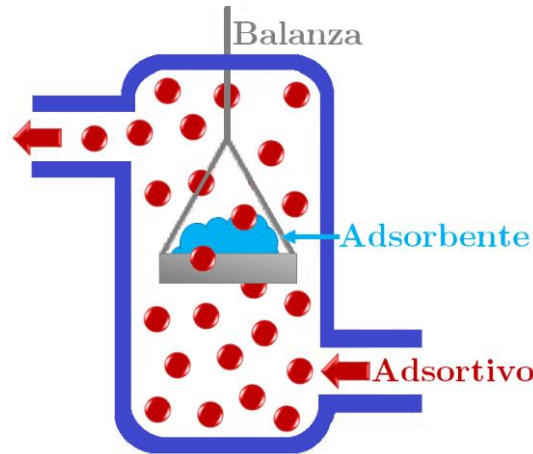


Figura C-1. Configuración experimental para la determinación de la difusión en polvos mediante adsorción dinámica de vapores.

Por lo tanto, bajo la condición de que la concentración superficial de adsorbato es constante y que varía radialmente con el tiempo, la solución para la curva cinética de sorción, en condiciones de control difusional, está dada por:^{19,22}

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r_p^2}\right) \quad [C-4]$$

donde M_t/M_∞ es la razón de la cantidad adsorbida al tiempo t con respecto a la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio. A tiempos cortos, la ecuación [C-4] converge muy lentamente por lo que una forma más útil de la solución es:¹⁹

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \sqrt{\frac{D t}{r_p^2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} i \operatorname{erfc}\left(\frac{n r_c}{\sqrt{D t}}\right) \right] - 3 \frac{D t}{r_p^2} \quad [C-5]$$

donde erfc es la función de error de Gauss complementaria. erfc es una función tabulada que aparece frecuentemente en las soluciones de las ecuaciones de transporte y se define por:¹⁷

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad [\text{C-6}]$$

Para valores de $M_t/M_\infty < 0.8$, la ecuación [C-6] se reduce a:

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - \frac{3Dt}{r_p^2} \quad [\text{C-7}]$$

Posteriormente, los datos de una gráfica de M_t/M_∞ en función de \sqrt{t} , a un paso específico de presión parcial, se ajustan a la ecuación [C-7].^{19,23,24}

D. Método Monte Carlo en colectivo gran canónico

El desarrollo del método Monte Carlo o, más precisamente, el algoritmo de muestreo sesgado de Monte Carlo se originó en la década de 1940 de las manos del húngaro-americano John von Neumann, el polaco-americano Stanislaw Marcin Ulam y el griego-americano Nicholas Constantine Metropolis durante su trabajo en el proyecto Manhattan.²⁵ En una simulación Monte Carlo, el cálculo de una propiedad particular de un sistema químico, Q , con N , V y T constantes (colectivo* canónico), se deriva de su valor promedio dado por:²⁶

$$\langle Q \rangle = \int Q(Z)P(Z) dZ \quad [\text{D-1}]$$

$$P(Z) = \frac{e^{(-U(Z)/kT)}}{\int e^{(-U(Z)/kT)} dZ} \quad [\text{D-2}]$$

donde $P(Z)$ es la probabilidad ponderada de Boltzmann, $U(Z)$ la energía interna, Z representa todos los posibles estados del sistema químico y k es la constante de Boltzmann. Para esto, se generan configuraciones del sistema químico, realizando cambios al azar de las posiciones, orientaciones y conformaciones de las especies presentes, y se calcula la energía de cada configuración. Únicamente se acepta una nueva configuración si la energía calculada es menor que el de la anterior configuración ($\Delta E = E_{i+1} - E_i < 0$). Estas configuraciones se generan, con una probabilidad proporcional a su factor de Boltzmann, utilizando el algoritmo Metropolis.

* Conjunto de un gran número de sistemas; todos en el mismo estado termodinámico pero en distintos estados moleculares.

Este algoritmo genera una cadena de Markov para generar las configuraciones, es decir, genera una sucesión estocástica* de estados en la que el estado actual únicamente depende del estado anterior (se dice que guarda memoria de un paso). La consecuencia de utilizar el algoritmo de Metropolis es que, en lugar de explorar aleatoriamente el conjunto de configuraciones del sistema, se exploran de manera preferente aquellas que contribuyen más a las propiedades macroscópicas de interés.²⁶

Cabe mencionar que $\Phi(\mathbf{Z})$ es la energía potencial del sistema y se calcula usando un conjunto dado de potenciales interatómicos e intermoleculares. Cada simulación Monte Carlo genera configuraciones aleatorias en las que el valor promedio de la propiedad de interés se calcula como el promedio de todos los M valores de cada configuración que es aceptada, esto se expresa como:²⁶

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q(\mathbf{Z}) \quad [\text{D-3}]$$

Para estudiar los procesos de adsorción en el equilibrio y difusión de fluidos en medios porosos se utiliza la simulación Monte Carlo en el colectivo gran canónico.²⁷ Esto significa que, en el sistema a estudiar, el potencial químico, μ , así como V y T se mantienen constantes.²⁸ En este caso, se permite que el número de moléculas de adsorbtivo varíe, hasta alcanzar el estado de equilibrio en el sistema, utilizando tres movimientos básicos de las moléculas a través de la porosidad del adsorbente: (i) desplazamiento utilizando el método Metropolis, (ii) destrucción y (iii) creación en una posición aleatoria.²⁶

Para la simulación del proceso de adsorción en PCP se requiere contar con los modelos estructurales del PCP y del adsorbtivo. Para el PCP, que son materiales que se clasifican como sólidos cristalinos, se asume que el material se encuentra completamente activado y no presenta ningún defecto cristalino.²⁸ Además, se asume que: (i) el PCP tiene una presión de vapor despreciable (los átomos del sólido no están sujetos a movimientos de inserción y destrucción) y (ii) se utiliza la aproximación de Kiselev (la estructura del PCP no se modifica debido al proceso de adsorción).²⁹ Con esto, se construye una caja de simulación (Figura D-1), la cual será múltiplo de la celda unidad del PCP (que se utiliza para evitar la influencia de las fronteras del sistema).

* Un proceso estocástico es un fenómeno aleatorio que surge en un proceso que se desarrolla en el tiempo de una manera controlada por medio de leyes probabilísticas en lugar de determinísticas.

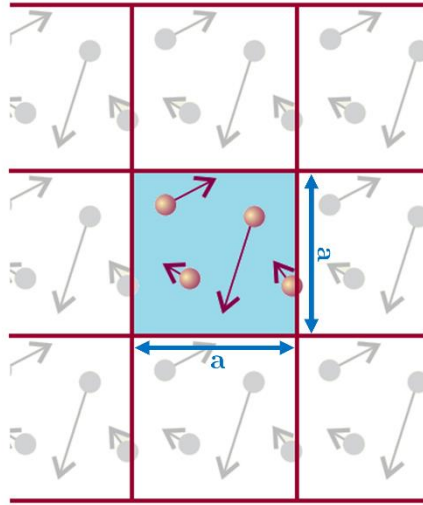


Figura D-1. Esquema de una caja de simulación bidimensional con condiciones de frontera periódicas durante el proceso de adsorción. El sistema será equivalente a un arreglo cristalino infinito cuya celda unidad es la caja de simulación.

Conjuntamente, es necesario considerar las interacciones entre el PCP y el adsorativo.¹¹ Para el caso de la fisisorción, las interacciones se pueden modelar por la siguiente función analítica de la energía potencial:^{11,30}

$$\Phi_{P-A} = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{\dot{F}\Theta} \quad [D-4]$$

donde Φ_D es la energía de dispersión, Φ_R la de repulsión, Φ_P la de polarización (interacción entre el campo eléctrico del adsorbente y el dipolo inducido del adsorbato), $\Phi_{F\mu}$ es la interacción entre el campo eléctrico del adsorbente (F) y un dipolo permanente (μ), y $\Phi_{\dot{F}\Theta}$ es la interacción entre el gradiente del campo eléctrico del adsorbente (\dot{F}) y un cuádruplo (con momento cuádrupolar Θ). Los primeros tres términos son contribuciones no específicas, ya que ocurren en todos los sistemas adsorbato-adsorbente. Por otro lado, los dos términos restantes son específicos ya que están involucrados en sistemas particulares. En general, los términos Φ_D y Φ_R se describen y convierten a una función potencial 12-6 Lennard-Jones:³⁰

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [D-5]$$

donde r_{ij} es la distancia entre las especies i y j , ϵ_{LJ} es la profundidad del potencial y σ_{LJ} es la separación molecular en la que $\Phi_{LJ}(r) = 0$. Los parámetros para todos los átomos del adsorbente se encuentran tabulados en campos de fuerza genéricos, como el UFF (*Universal Force Field*), Dreiding u OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*). Para considerar

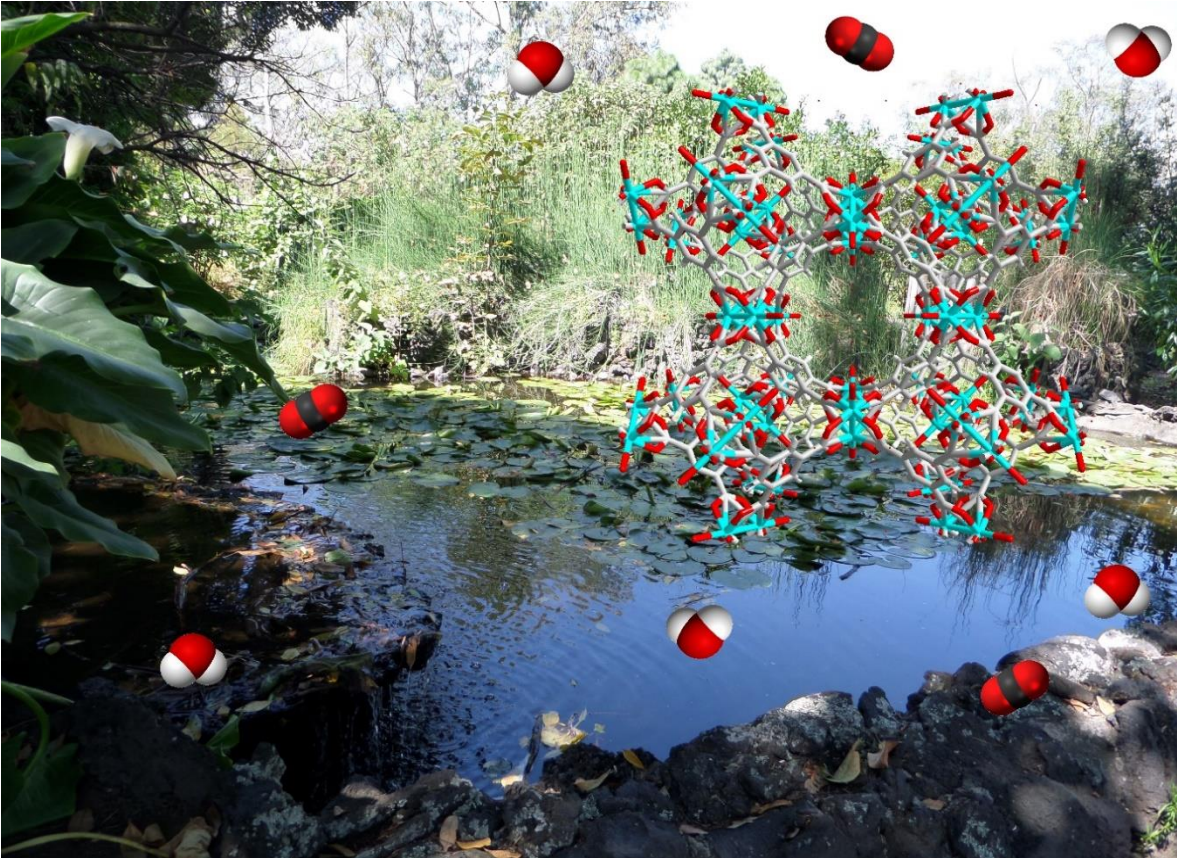
las interacciones colombianas de largo alcance, $\Phi_E = \Phi_{F\mu} + \Phi_{F\theta}$, las cuales son importantes para moléculas polares, se puede recurrir a las sumas de Ewald para resolverlas. Este método de integración preciso se aplica a sistemas con condiciones de frontera periódicas usando una función de convergencia y una transformada de Fourier para transformar una suma que converge lentamente a dos sumas que lo hacen rápidamente (más un término constante), lo que permite su evaluación con una gran precisión.³¹

La simulación molecular ofrece una aproximación a escala microscópica del proceso de adsorción. Se pueden obtener mapas tridimensionales de la energía potencial del adsorbente para posteriormente determinar la interacción adsorbato-adsorbente. Con base en esto, se localizarán los sitios preferenciales de adsorción en el medio poroso. También da información concerniente a la distribución de densidades, lo cual permite localizar los lugares donde existe una mayor densidad de moléculas de adsorbtivo.²⁸ Para ello, es conveniente utilizar la función de distribución radial, $g(\mathbf{r})$, que también se conoce como función de correlación de pares. Esta función es una medida de la correlación entre las partículas de un sistema y se define de forma que $g(\mathbf{r})r^2d\mathbf{r}$ es la probabilidad de que una molécula se encuentre en el intervalo $d\mathbf{r}$ a una distancia r de otra partícula que se utiliza como referencia.³² Finalmente, se puede describir el grado de llenado de la porosidad del medio poroso y el desorden del sistema durante el proceso de adsorción.²⁸

Referencias

- 1 D. Do, in *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Covent Garden, London, 1998, vol. 2, pp. 11–48.
- 2 A. Dąbrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, **93**, 135–224.
- 3 A. L. Myers, *AIChE J.*, 2002, **48**, 145–160.
- 4 M. Bülow, in *Adsorption: Progress in Fundamental and Application Research*, ed. L. Zhou, World Scientific, Toh Tuck, Singapore, 2007, pp. 72–111.
- 5 J. M. Arias, E. Paternina and D. Barragán, *Quim. Nova*, 2009, **32**, 1350–1355.
- 6 F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, eds. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn and G. Maurin, Academic Press, Oxford, UK, 2nd edn., 2014, pp. 25–56.
- 7 L. Czepirski and J. JagieŁŁo, *Chem. Eng. Sci.*, 1989, **44**, 797–801.
- 8 I. A. Ibarra, A. MacE, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J. S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219–7228.
- 9 S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 684–696.
- 10 P. C. Gravelle, *J. Therm. Anal.*, 1978, **14**, 53–77.

- 11 R. T. Yang, in *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth-Heinemann, 1987, pp. 9–48.
- 12 T. Engel and P. Reid, *Physical Chemistry*, Pearson Education, Glenview, Illinois, 3rd edn., 2012.
- 13 I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 7th edn., 2014.
- 14 J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno and M. Sodupe, *Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales, Síntesis*, Vallehermoso, España, 2000.
- 15 J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2nd edn., 1996.
- 16 H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- 17 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- 18 P. Shewmon, in *Diffusion in Solids*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 53–96.
- 19 D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, 1984.
- 20 R. Krishna, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3099–3118.
- 21 M. Bülow and A. Micke, *Adsorption*, 1995, **1**, 29–48.
- 22 E. Ruckenstein, A. S. Vaidyanathan and G. R. Youngquist, *Chem. Eng. Sci.*, 1971, **26**, 1305–1318.
- 23 D. M. Ruthven, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma and F. Schüth, Elsevier B.V., 2007, vol. 168, pp. 737–785.
- 24 R. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- 25 N. T. Thomopoulos, in *Essentials of Monte Carlo Simulation: Statistical Methods for Building Simulation Models*, Springer, New York, USA, 2013, pp. 1–7.
- 26 N. L. Allan, in *Chemical Thermodynamics of Materials*, eds. S. Stølen and T. Grande, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2004, pp. 337–376.
- 27 A. Panagiotopoulos, *J. Phys. Condens. Matter*, 2000, **12**, R25–R52.
- 28 D. Fairén-Jiménez, *An. la Real Soc. Española Química*, 2010, **106**, 183–190.
- 29 P. Ungerer, B. Tavitian and A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry: Monte Carlo Methods*, Editions Technip, Clichy, France, 2005.
- 30 G. Maurin, in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, eds. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn and G. Maurin, Academic Press, Oxford, UK, 2nd edn., 2014, pp. 191–235.
- 31 B. A. Wells and A. L. Chaffee, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 3684–3695.
- 32 P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 8th edn., 2010.



Anexos

*'You may be tired, but you're not so very old
We can make changes to the course of this road'*

Threshold (1993). Keep It With Mine. En Wounded Land [CD]. Hampshire, UK.: Giant Electric Pea

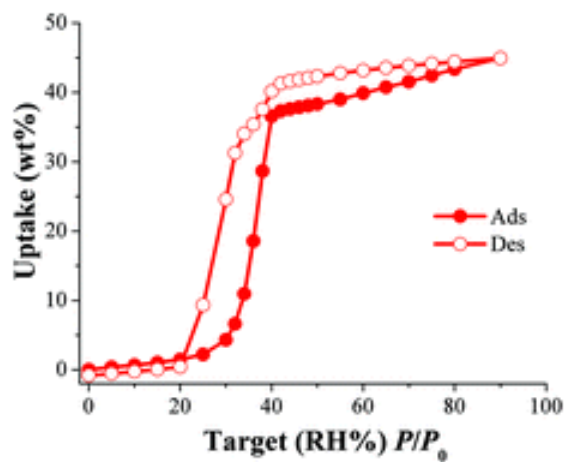
Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications

J. Raziel Álvarez, Ricardo A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora & Ilich. A. Ibarra

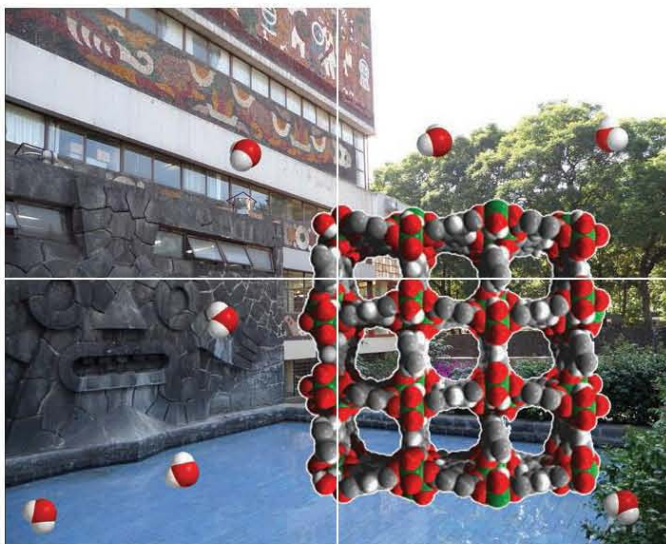
Inorganic Chemistry Frontiers **2015**, *2* (12), 1080–1084.

Impact factor: 5.106*

*2017 Journal Citation Reports (Clarivate Analytics 2018)



Volume 2 | Number 12 | December 2015



INORGANIC CHEMISTRY

FRONTIERS



<http://rsc.li/frontiers-inorganic>



RESEARCH ARTICLE

View Article Online

View Journal | View Issue

Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2015, 2, 1080Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications†‡J. Raziel Álvarez,^a Ricardo A. Peralta,^a Jorge Balmaseda,^a Eduardo González-Zamora*^b and Illich A. Ibarra*^a

Received 9th September 2015,

Accepted 30th October 2015

DOI: 10.1039/c5qi00176e

rsc.li/frontiers-inorganic

Water adsorption at room temperature in NOTT-400 was investigated along with its ability to perform CO₂ capture under relative humidity (RH) conditions. Thus, the CO₂ capture was increased from 4.2 wt% (anhydrous conditions) to 10.2 wt% at 20% RH and 30 °C.

Metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) are very promising candidates for gas sequestration, since these materials show high sorption selectivity towards adsorbates. This selectivity can be adjusted as a function of the size, shape and chemical composition of the pores.¹ Even with their potential as porous capture materials, many PCPs are unstable when exposed to moisture.^{2,3} Water could either shift the bound ligand, leading to the collapse of the PCP structure, or block the binding adsorption sites and therefore, avoid the adsorption of other desired molecules.³ Thus, water stability has limited the use of PCPs in industrial settings because moisture is ubiquitous in the environment and it must be accounted for in adsorption, storage and separation systems. For example, natural gas streams are frequently saturated with water vapour that has to be removed (to ppm levels) before storage or use.⁴ Industrial flue gas, resulting from the combustions of fossil fuels, is saturated with water (5–7%).⁵

However, a significant number of PCPs have exhibited relatively good stability to water, for example: UiO-66,⁶ NOTT-401,⁷ MIL-100,⁸ MIL-101,⁹ MIL-53¹⁰ and InOF-1.¹¹ Thus, understanding and predicting the adsorption properties of water in hydrostable PCPs is fundamental for the development of industrial applications. Doonan and co-workers¹² showed a Cu(II) metal-organic framework (Cu(bcppm)H₂O, H₂bcppm = bis(4-(4-carboxyphenyl)-1H-pyrazolyl)methane) which is hydrostable and

also performed a remarkable selective separation of CO₂ from N₂. Walton and co-workers have shown water adsorption isotherms for a series of PCPs (Mg-MOF-174, DMOF-1, UiO-66 and UMCM-1) and compared them with reference micro-mesoporous materials.¹³ Farrusseng *et al.*¹⁴ reported the structure property relationships of water adsorption in a comprehensive series of PCPs (MIL-53, MIL-68, MIL-101, MIL-125, *etc.*). Moreover, some of these water stable materials have been investigated for application in storage technologies for arid environments,¹⁵ heat-pumps and chillers,¹⁶ low-cost water capture¹⁵ and proton conductivity.¹⁷

The effect of water on the CO₂ capture has only recently been investigated on PCPs.¹⁸ Water adsorption is often unfavourable for CO₂ capture since water acts as a strong adsorptive competitor. However, LeVan,¹⁹ Matzger²⁰ and Walton²¹ demonstrated that controlled water adsorption can enhance CO₂ capture in PCPs. Llewellyn and co-workers²² investigated the CO₂ adsorption in some PCPs under different relative humidities of water vapour. Then, UiO-66 did not show any enhanced CO₂ uptake and for MIL-100(Fe), a remarkable 5-fold increase in CO₂ uptake was achieved. Interestingly, Walton and co-workers²³ showed that functional groups act as a directing agent for water in the pores, which allows for more efficient packing. Furthermore, Yaghi *et al.*¹⁵ proposed that the presence of these functional groups, within the porous coordination polymer, enhance the affinity of the material for water. Thus, in the present work we have chosen a material named NOTT-400.²⁴ This material crystallises in the tetragonal space group *I*4₁22, showing a binuclear [Sc₂(μ₂-OH)] building block (Fig. S1, ESI[†]). The coordination around each Sc(III) centre is octahedral from six O-donors: 4 from different carboxylate groups and 2 from two μ₂-OH hydroxo groups which bridge two metal (Sc(III)) centres. NOTT-400 shows a three-dimensional framework structure with channel openings of approximately 8.1 Å (considering the van

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 México D. F., Mexico. E-mail: argel@unam.mx

^bDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México D. F., Mexico

†Dedicated to Professor Pedro Bosch who contributed with 38 years of brilliant research.

‡Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data and kinetic CO₂ experiments. See DOI: 10.1039/c5qi00176e

der Waals radii of the surface atoms).^{24a} We report herein the water adsorption properties and the CO₂ capture in the presence of water^{24b} in NOTT-400.

First, the non-coordinated solvent molecules within the pores of the as-synthesised NOTT-400 were exchanged for acetone promoting accessibility to the desolvated framework after activation by heating. Thermogravimetric analysis (see Fig. S2, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction (PXRD) patterns (see Fig. S3, ESI†) of the as-synthesised and desolvated NOTT-400 confirmed that the material constantly maintains its structural integrity after desolvation. N₂ adsorption isotherms for activated NOTT-400 at 77 K were obtained in order to calculate the BET surface area ($0.01 < P/P_0 < 0.04$) of 1356 m² g⁻¹ (see Fig. S8, ESI†). Water isotherms were obtained on the activated samples of NOTT-400 (see the Experimental section). Fig. 1 shows the water adsorption isotherm of NOTT-400 at 30 °C. The adsorbed amount of water slowly increased with increasing pressure up to $P/P_0 = 20$. Thus, a rapid water uptake was observed in the pressure range from $P/P_0 = 20$ to 40. Finally, from $P/P_0 = 40$ to 90 there was a gradual weight increase, and the maximum water uptake was ~44.9 wt%. The overall water isotherm exhibited a sigmoidal shape and a relatively strong hysteresis loop (at $P/P_0 = 20$ –80) was observed with marked stepped profiles in the desorption phase (Fig. 1, open circles).

The pore openings in NOTT-400 (approximately 8.1 Å)^{24a} are considerably much larger than the kinetic diameter of water (~2.7 Å). Thus, in order to interpret this hysteresis loop, the arguments of 'kinetic trap', suggested by other research groups,²⁵ seem not to be suitable. Instead, the observed hysteresis is most likely due to moderately strong host-guest interactions, which result in an enhanced affinity of NOTT-400 for water. We believe that such interactions arise from the fact that water molecules can form hydrogen bonds with the bridging hydroxo functional groups (μ_2 -OH), within the pores, as previously described.²⁶

In addition, according to the crystal structure of NOTT-400^{24a} there are 8 hydroxo groups (μ_2 -OH) per unit cell. Thus, at low water loadings these groups can interact with water molecules representing the first domain (from 0 to approximately 32% P/P_0) of the water adsorption isotherm. The second domain, after the full coverage of the hydroxo

functional groups with H₂O molecules, occurs at higher loadings. Thus, the slope of the isotherm grew abruptly due to stronger intermolecular interactions between water molecules affording the condensation of water into the pores (Fig. S5, see ESI†).

In order to measure the isosteric heat of adsorption for H₂O, we recorded a water adsorption isotherm at 20 °C (see Fig. S9, ESI†) and the enthalpy for H₂O adsorption was then calculated by fitting both isotherms (30 and 20 °C) to a Clausius-Clapeyron equation (see ESI†). The estimated enthalpy value was 46.8 kJ mol⁻¹ which is a typical value for PCPs.^{21d}

To test the water adsorption-desorption recyclability of NOTT-400 water sorption isotherms were measured, on the same sample, for 5 cycles at 30 °C (Fig. 2). These results showed no apparent decrease in capacity over five cycles and revealed the complete regeneration of the material solely by evacuating for only 30 min without any thermal activation. In order to investigate any sample degradation, we have carried out PXRD experiments on the NOTT-400 sample after these cycling experiments. Fig. S4 (see ESI†) confirms that the crystallinity of the sample after each water adsorption-desorption experiment (5 cycles) was retained.

Dynamic and isothermal CO₂ experiments were performed on NOTT-400 (see the Experimental section). In Fig. 3, a kinetic uptake experiment at 30 °C is shown. At this ambient temperature, the maximum amount of CO₂ captured under anhydrous conditions is 4.4 wt%, rapidly reached after only 7 min and it was constant until the end of the experiment at 60 min. In addition, we run CO₂ sorption experiments (adsorp-

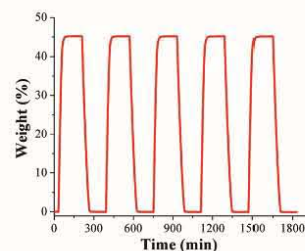


Fig. 2 Water readsorption-desorption uptake on NOTT-400 at 30 °C.

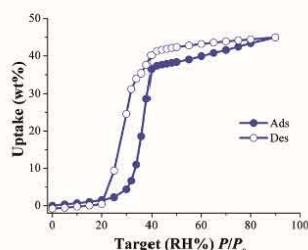


Fig. 1 Water adsorption isotherm at 30 °C of NOTT-400. Solid circles represent adsorption, and open circles show desorption.

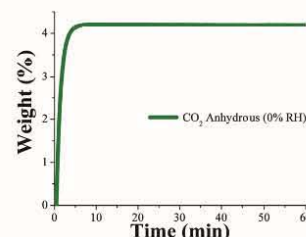


Fig. 3 Kinetic uptake experiment performed at 30 °C with a CO₂ flow of 60 mL min⁻¹.

tion/desorption) under static and isothermal conditions on NOTT-400 (see Fig. S10, ESI†). The CO₂ capture was 18.2 wt% which is significantly higher than under dynamic conditions (4.4 wt%). However, the central target of this paper is to exhibit, in a more realistic scenario, how NOTT-400 performs when it is exposed to a constant CO₂ flow gas (60 mL min⁻¹) and under water conditions.

Kinetic isotherm experiments at 30 °C and different relative humidities (10, 20, 35 and 60% RH) were carried out. We decided on these RH values based on the water adsorption isotherm (see Fig. 1): two values in the low loading region (10 and 20% RH); one value in the middle of the sigmoidal-shaped isotherm (35% RH) and finally one value in the high loading region (60% RH). First, an activated NOTT-400 sample (180 °C for 1 h and under a flow of N₂ gas) was stabilised at 30 °C and 10% RH. After the equilibrium was reached a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) was carried out (see Fig. 4, left).

In Fig. 4 (left) the gradual weight increase (only H₂O) starts at 0 min and is stabilised at around 15 min. In contrast, under anhydrous conditions the CO₂ uptake quickly reached stability (7 min, see Fig. 3). Since the diffusion coefficient of water is smaller than CO₂, the vapour adsorption (water) process takes considerably more time to stabilise than the gas adsorption process in microporous materials.²⁷ Then, from 15 min to 50 min the H₂O uptake (0.7 wt%), which is in good agreement with the water adsorption isotherm; 0.67 wt% was constant (plateau) and next, at 50 min the CO₂ flow (60 mL min⁻¹) was opened and a sharp weight gain, which reached stability at approximately 70 min, was observed (see Fig. 4, left). We hypothesise that the adsorbed amount of H₂O is unchanged after the dosing of H₂O/CO₂ mixed gas, as we observed earlier.²⁹ Then, from 70 min to 120 min (end of the experiment), the maximum amount of CO₂ captured (considering the water uptake of 0.7 wt%) corresponded to 7.8 wt%. Therefore, the CO₂ capture was approximately 2-fold increased with a 10% RH (from 4.2 wt% to 7.8 wt%) in comparison with anhydrous conditions.

Later, kinetic CO₂ uptake experiments were performed on an activated sample of NOTT-400 at 30 °C and 20% RH. Fig. 4 (right) shows the gradual weight increase (H₂O) starting at 0 min and stabilised at around 15 min. From 15 to 50 min the water uptake was constant and equal to 1.5 wt% (in good agreement with the water adsorption isotherm value of 1.47 wt%).

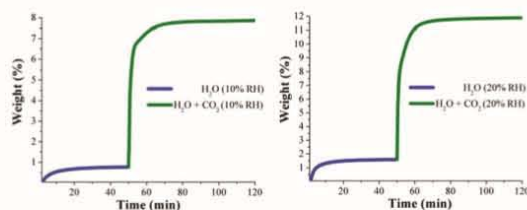


Fig. 4 Kinetic uptake experiments carried out at 10 and 20% RH (both experiments at 30 °C): H₂O (blue line) and H₂O + CO₂ (green line).

Then, the CO₂ flow was opened and abrupt uptake was observed (Fig. 4 right). After stabilisation (after 70 min) the total CO₂ uptake was equal to 10.2 wt%. Thus, the CO₂ capture was approximately 2.5-fold increased (from anhydrous conditions to 20% RH). This enhance in the CO₂ uptake in the presence of water can be explained by CO₂ confinement effects induced by water molecules.²⁸

Similarly, more kinetic CO₂ uptake isotherm experiments were carried out on the activated samples of NOTT-400 at 30 °C and 35% RH (see Fig. S6, ESI†) and 30 °C and 60% RH (see Fig. S7, ESI†). The stabilisation times were 40 and 55 min (see Fig. S6 and S7, ESI†), respectively, and in both cases after the CO₂ flow was started there was no weight increase, meaning that CO₂ capture was not achieved at those relative humidities. At 35 and 60% RH, the water uptakes were 18.6 and 39.9 wt%, respectively. These values were in good agreement with the water adsorption isotherms (see Fig. 1), 18.72 and 39.88 wt%, respectively.

The porosity of NOTT-400 corresponds to the microporosity regime with a pore diameter of 8.1 Å.^{24a} The remarkable result shown by Llewellyn and co-workers,²² increase in the CO₂ uptake, was reported in a mesoporous material at 40% RH and 30 °C (MIL-100(Fe)).²² This mesoporous material includes two types of cages of free openings of ~25 and 29 Å.²² We elucidated that at 35 and 60% RH the saturation of the micropores in NOTT-400, with H₂O molecules, was complete and thus, the inclusion of CO₂ molecules, into the micropores, was not possible. This explanation is supported by the experimental evidence that we previously reported²⁹ in another microporous material.

Additionally, Paesani *et al.*³⁰ investigated by computational infrared spectroscopy the behavior of water confined in a porous coordination polymer named MIL-53(Cr).³¹ Interestingly, MIL-53(Cr) is constructed with one-dimensional chains of corner-sharing CrO₄(μ₂-OH) octahedra, linked by 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) ligands.³¹ Thus, they demonstrated³⁰ that water molecules (at low water loadings) interact strongly with the framework, *via* hydrogen bonding between the μ₂-OH functional group and H₂O, whereas intermolecular interactions between H₂O molecules become considerably stronger at higher loading. In other words, at low water loadings the MIL-53(Cr) channels provide a template for more efficiently packing the water molecules and therefore, these H₂O molecules can then donate a hydrogen bond to the CO₂ molecules enhancing the total CO₂ uptake. These results correlate and support our experimental evidence.

Conclusions

In summary, the hydrostable Sc(III) coordination polymer, NOTT-400, has enabled an evaluation of how porous coordination polymers can be used in the sorption of water at ambient temperature. NOTT-400 carries out CO₂ sequestration under relative humidity conditions. Finding the best partial saturation of H₂O molecules (percentage of relative humidity)

into the micropores of NOTT-400 is crucial to increase the CO₂ uptake. Thus, after testing different relative humidity conditions (60, 35, 20 and 10% RH), we found that the maximum CO₂ capture was obtained at 20% RH and 30 °C with a total amount of ~10.2 wt%. Considerably, this CO₂ capture, under humid conditions, represents a 2.5-fold increase in comparison with anhydrous conditions. The CO₂ confinement effects induced by H₂O²⁸ can occur within the micropores of NOTT-400 enhancing the total CO₂ uptake.

Experimental section

Water adsorption experiments

Water vapour isotherms were recorded by a dynamic method, using air as a carrier gas, in a DVS Advantage 1 instrument from a surface measurement system (mass sensitivity: 0.1 µg, Relative Humidity (RH), accuracy: 0.5% RH, vapour pressure accuracy: 0.7% P/P₀). The hydration–dehydration cycles were measured in the same instrument. The water uptake in weight percent (wt%) units was calculated as [(adsorbed amount of water)/(amount of adsorbent) × 100], consistent with the established procedures.

CO₂ capture experiments

Kinetic uptake experiments were performed by using a thermobalance (Q500 HR, from TA) at room temperature (30 °C) with a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹). Then, samples of NOTT-400 were placed inside the thermobalance and activated by heating from room temperature to 180 °C for 1 h under a flow of N₂ gas. After the activated sample was cooled down, the desired temperature was set (30 °C) and a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) was carried out. With a humidity-controlled thermobalance (Q5000 SA, from TA) kinetic uptake experiments at 30 °C with a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) were performed on the activated samples (180 °C for 1 h under a flow of N₂ gas) of NOTT-400.

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (212318), and PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. J. B. thanks SEP-CONACyT (154626) and UNAM-DGAPA-PAPIIT (IG-100315). E.G-Z. thanks CONACyT (156801 and 236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM and ITESM) for scientific discussions.

Notes and references

- (a) S. Yang, G. S. B. Martin, G. J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374–9384; (b) A. J. Nuñez, L. N. Shear, N. Dahal, I. A. Ibarra, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11855–11857; (c) I. A. Ibarra, K. E. Tan, K. V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920–3923.
- J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834–15842.
- J. Cavinet, A. Feteeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.
- A. M. Ribeiro, T. P. Sauer, C. A. Grande, R. F. P. M. Moreira, J. M. Loureiro and A. E. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem.*, 2008, **47**, 7019–7026.
- (a) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 724–781; (b) R. S. Haszeldine, *Science*, 2009, **325**, 1647–1652.
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850–13851.
- H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442–447.
- K. A. Cychosz and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2010, **26**, 17198–17202.
- D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537–1552.
- J. Liu, F. Zhang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430–7432.
- J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696–9698.
- W. M. Bloch, R. Babaro, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441–10448.
- P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming and K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6513–6519.
- J. Cavinet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 31012–33111.
- H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369–4381.
- (a) F. Meunier, *Appl. Therm. Eng.*, 2013, **61**, 830–836; (b) C. Janiak and S. K. Henninger, *Chimia*, 2013, **67**, 419–424.
- M. Sadakiyo, H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5472–5475.
- (a) S.-i. Noro, R. Matsuda, Y. Hijikata, Y. Inubushi, S. Takeda, S. Kitagawa, Y. Takahashi, M. Yoshitake, K. Kubo and T. Nakamura, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 1517–1524; (b) D. Kim, Y.-H. Ahn and H. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60**, 2178–2186; (c) J. A. Mason, T. M. McDonald, T.-H. Bae, J. E. Bachman, K. Sumida, J. J. Dutton, S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 4787–4803.
- (a) J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2011, **27**, 11451–11456; (b) J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301–14307.
- A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368–6373.

- 21 (a) H. Jasuja, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874–16880; (b) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526–23532; (c) J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5642–5650; (d) N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575–10612.
- 22 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174–10181.
- 23 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606–15613.
- 24 (a) I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallan, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306; (b) M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, H. A. Lara-García, P. Sánchez-Camacho, E. I. Basaldella, H. Pfeiffer and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2400–2403.
- 25 (a) X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *Science*, 2004, **306**, 1012–1015; (b) H. J. Choi, M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7848–7850.
- 26 V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049–19056.
- 27 I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, *Langmuir*, 1997, **13**, 4054–4059.
- 28 (a) N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287–13296; (b) L. N. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2011, **27**, 8187–8197; (c) L. N. Ho, S. Clauzier, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2274–2278.
- 29 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898–903.
- 30 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897–2902.
- 31 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louer and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519–13526.

Publicación II

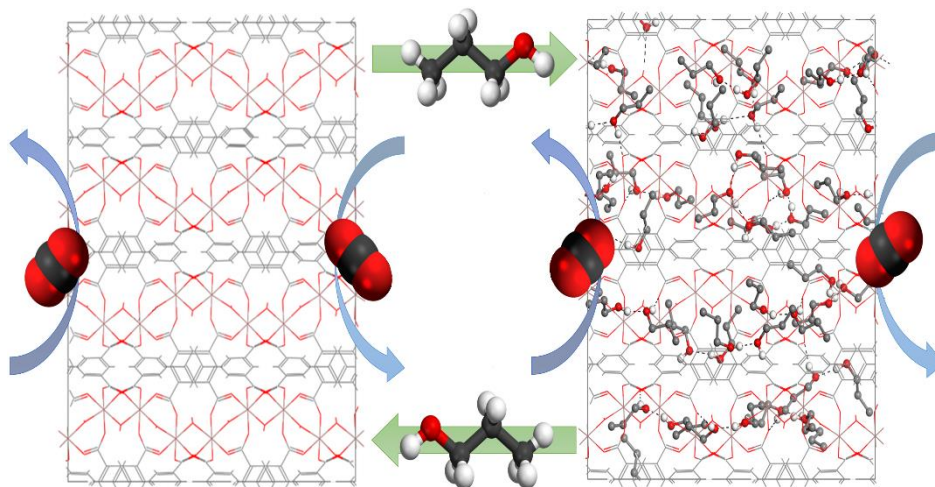
Adsorption of 1-Propanol in the Channel-like InOF-1 Metal-Organic Framework and Its Influence on the CO₂ Capture Performances

J. Raziel Álvarez, Paulo G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. Antonio Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin & Ilich A. Ibarra

The Journal of Physical Chemistry C **2018**, *122* (10), 5566–5577.

Impact factor: 4.484*

*2017 Journal Citation Reports (Clarivate Analytics 2018)



Adsorption of 1-Propanol in the Channel-Like InOF-1 Metal–Organic Framework and Its Influence on the CO₂ Capture Performances

J. Raziel Álvarez,^{†,‡} Paulo G. M. Mileo,^{‡,‡} Elí Sánchez-González,^{†,§} J. Antonio Zárate,[†] Joelis Rodríguez-Hernández,[§] Eduardo González-Zamora,^{||} Guillaume Maurin,^{*,†,§} and Ilich A. Ibarra^{*,†,§}

[†]Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, 04510 Delegación Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

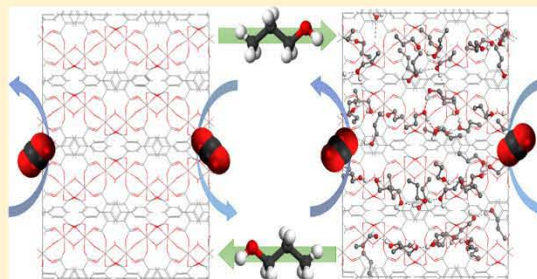
[‡]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

[§]Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, 25294 Saltillo, Coahuila, Mexico

^{||}Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C. P. 09340 Delegación Iztapalapa, Ciudad de México, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: The *n*-PrOH adsorption properties of the one-dimensional-channel-like metal–organic framework InOF-1 were first explored and evidenced a high affinity for this host–guest system owing to the shape of the adsorption isotherms at a low relative pressure, the presence of a hysteresis loop during the desorption process, and a relatively high isosteric heat of adsorption. Monte Carlo simulations revealed that this thermodynamic behavior is related to a preferential interaction between *n*-PrOH and the μ_2 -OH groups of the InOF-1 surface at low loading, whereas *n*-PrOH self-aggregates at higher guest concentration to first form dimers and then clusters. In complement to this thermodynamic exploration, the kinetics of *n*-PrOH were further characterized and the mobility of the guests was shown to be slow most probably due to the formation of these guest clusters. Finally, we revealed that in contrast to other solvents we have reported in the past, the *n*-PrOH confinement does not enhance the CO₂ capture in InOF-1. This observation was supported by grand canonical Monte Carlo simulations. Finally, we observed that the filling of the micropores of InOF-1 by CO₂ inhibits the adsorption of *n*-PrOH, demonstrating the absence of oversolubility of *n*-PrOH in the presence of CO₂.



INTRODUCTION

Metal–organic frameworks (MOFs), a well-known class of crystalline hybrid porous three-dimensional materials, are constructed from metal ions and bridging organic ligands, which exhibit a huge collection of topologies.^{1–5} Owing to the large diversity of the organic ligands and the high versatility of the inorganic building blocks, the design and construction of MOFs containing multifunctional sites and associated with a high chemical stability, has demonstrated the great potential of this family of porous materials in a large variety of fields.^{6–9} Among them, energy-related applications from energy storage to transformation represent one of the most studied and promising research fields for MOFs.^{10,11} Typically, MOFs have shown very interesting properties of H₂ storage,^{12–14} CO₂ capture,^{15–19} and diverse gas separations.^{20–23} Recently, MOFs have been also suggested for adsorption-driven heat pump/chiller applications,^{24–26} where the selection of a suitable working pair, i.e., working fluid (alcohol, water, ammonia) and adsorbent is, indeed, a key to design the optimal system. Interestingly, besides

the thermodynamic adsorption capacity and affinity, the diffusivity of the working fluids through the pores of MOFs is of importance and experimental information is, however, still scarce.^{27–29}

The confinement of guest molecules within the porous materials exemplifies a new and interesting approach to enhance their CO₂ capture performances.^{30–32} The physical properties of guest molecules remarkably depend on the system scale; the confinement of these molecules within nanomaterials significantly transforms their density, viscosity, specific heat, and dielectric constant.^{33–36} Uncommon confinement effects of the guest molecules located within the channels have been observed previously for single-walled carbon nanotubes.^{37,38} However, these effects have been much scarcely investigated for MOFs materials.³⁹ For example, by confining large amounts of guest

Received: January 8, 2018

Revised: February 9, 2018

Published: February 13, 2018

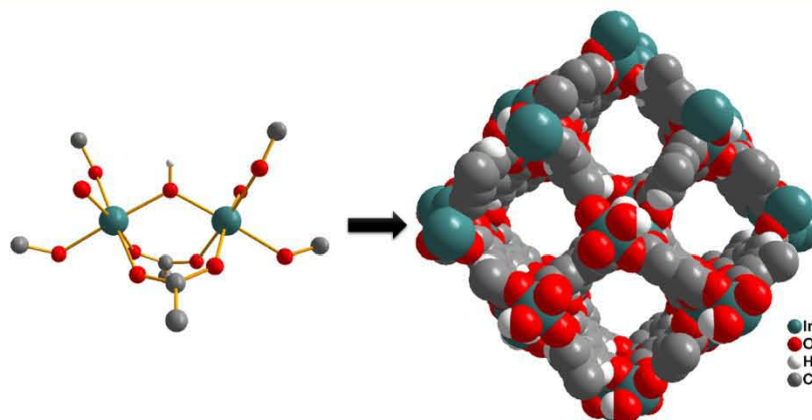


Figure 1. (Left) View of the binuclear building block of two metal ions oxygen octahedra bridged by a μ_2 -hydroxyl group and (right) the crystal structure of InOF-1 along the c -axis showing channels of 7.50 Å pore dimension.

molecules (H_2O) in a mesoporous MOF material (MIL-100(Fe)), Llewellyn et al.⁴⁰ showed a 5-fold enhancement in the CO_2 capture. Conversely, Walton et al.^{41–43} confined small amounts of H_2O within microporous MOF materials showing (i) augmented CO_2 capture performances of the corresponding MOFs and (ii) key role of the hydroxyl ($-\text{OH}$) functional groups in the interactions with H_2O to favor an efficient and ordered packing of the guests inside the pores. Our research groups have, systematically, confined small amounts of H_2O within microporous MOF materials to enhance their CO_2 capture capacities.^{44,45} By taking the advantage of commensurate adsorption,⁴⁶ where the molecular size and shape of the guest molecule (e.g., H_2O) lead to a particular orientation that is compatible with the crystalline pore structure of the porous materials, these guest molecules can be accommodated more efficiently with a more ordered distribution.^{47–49} Concisely, the hydroxyl (μ_2 -OH) functional groups that are incorporated within the selected MOF materials (e.g., NOTT-400,⁵⁰ NOTT-401,⁵¹ MIL-53(Al),⁵² and InOF-1⁵³) can “pin” H_2O via relatively strong hydrogen-bonding interactions.^{54,55} In addition to H_2O , we investigated the confinement of different guest molecules, e.g., N,N -dimethylformamide (DMF),⁵⁶ EtOH,^{57,58} MeOH,^{59,60} and i -PrOH.⁵⁹ In this paper, we explore a complementary route via confining 1-propanol (n -PrOH) within the pores of InOF-1, an indium-based channel-like MOF of 7.50 Å pore dimension, with In(III) octahedral linked to four O-donors from four different BPTC⁴⁻ ligands (H_4BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid)⁶¹ and two μ_2 -OH functional groups (Figure 1) to gain a full fundamental understanding of its solvent-controlled CO_2 adsorption performances. This joint experimental–computational study explores the influence of n -PrOH on the CO_2 adsorption performances of InOF-1 as compared to other solvents previously investigated. In addition to this, a special attention is dedicated to understand the adsorption and kinetic behaviors of n -PrOH in the pores of this MOF.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H_4BPTC), indium nitrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), N,N -dimethylformamide (DMF), acetonitrile (CH_3CN), and nitric acid (65%, HNO_3) were acquired from Sigma-Aldrich and used as received.

Material Synthesis. InOF-1 = $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})]$, BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate] was synthesized following a previously reported recipe:⁶¹ $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (156 mg, 0.40 mmol) and H_4BPTC (33 mg, 0.10 mmol) were mixed and dissolved in CH_3CN (5 mL), DMF (5 mL), and HNO_3 (65%, 0.2 mL) and finally sealed in a glass pressure tube. The clear solution was heated up at 358 K in an oil bath for 72 h. The pressure tube was cooled down to room temperature over a period of 12 h and the colorless crystalline product was separated by filtration, washed with DMF (5 mL), and dried in air, leading to a yield of 74% (based on ligand). Thermogravimetric analysis and powder X-ray diffraction were performed to control the nature and purity of the synthesized material (see the Supporting Information, Figures S1 and S2). The as-synthesized InOF-1 sample was acetone-exchanged and activated at 453 K for 2 h (either under 10^{-3} bar, static experiments, or with a constant flow of N_2 gas, dynamic experiments).

Adsorption Isotherms for N_2 , CO_2 , and n -PrOH. The N_2 sorption isotherms (77 K and up to 1 bar) were carried out on a Belsorp mini II analyzer under a high vacuum in a clean system with a diaphragm pumping system. The estimated Brunauer–Emmett–Teller area ($0.01 < P/P_0 < 0.04$) and pore volume were $1063 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively, consistent with previous findings for InOF-1.^{60,61} Single-component CO_2 adsorption isotherms in the presence of n -PrOH up to 1 bar at 196 and 303 K were performed on a Belsorp HP (High Pressure) analyzer. Ultrapure grade (99.9995%) N_2 and CO_2 gases were purchased from Praxair. Single-component n -PrOH isotherms were recorded in a DVS Advantage 1 instrument from Surface Measurement System at 293 and 303 K.

Molecular Simulations. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were carried out at 196 and 303 K to predict the adsorption isotherms for CO_2 as the single component and in mixture with 2 wt % n -PrOH in InOF-1 using a simulation box made of $8 (2 \times 2 \times 2)$ unit cells of the MOF (2 wt % n -PrOH corresponds to 6 molecules per simulation box). Additional MC simulations in the canonical (NVT) ensemble were performed at 303 K for n -PrOH as single component at low (1 molecule per simulation box), intermediate (6 and 24 molecules per simulation box), and high loading (47 molecules per simulation box corresponding to the experimental saturation capacity) to identify the most preferential sitting sites/

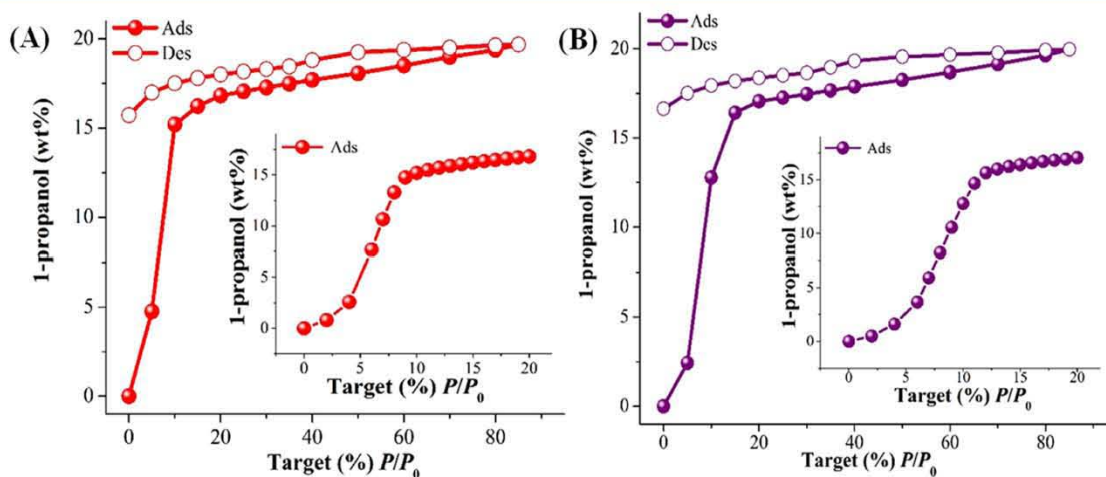


Figure 2. 1-Propanol (*n*-PrOH) adsorption isotherms of InOF-1 from % P/P_0 = 0–85 at 303 K (A) and 293 K (B). Solid and open circles correspond to the adsorption and desorption branches, respectively. The insets show the *n*-PrOH adsorption isotherms from % P/P_0 = 0–20.

interactions with the MOF pore wall, whereas the *n*-PrOH adsorption enthalpy at low coverage was simulated using the revised Widom's test particle insertion method.⁶² The host–guest and guest–guest interactions were treated using a 12–6 Lennard-Jones (LJ) potential and Coulombic contributions. The EPM2⁶³ and united-atom TraPPE⁶⁴ models were selected for CO₂ and *n*-PrOH, respectively, whereas the atoms of the MOF framework were described by the LJ charged sites with parameters extracted from the generic force field UFF⁶⁵ and Dreiding⁶⁶ for the inorganic and organic nodes, respectively, and the partial charges taken from our previous study.⁶⁰ The Coulombic interactions were calculated using the Ewald summation technique with 10^{−6} precision and a 12 Å cutoff radius was considered to evaluate the short-range dispersion interactions. For each state point of these simulations, 2 × 10⁷ Monte Carlo steps following 10⁷ equilibration steps have been used. The analysis of the preferential interactions/locations of the guest species was performed through the plots of the radial distribution functions (RDFs) between different MOF/guest pairs and the center-of-mass distribution of the guests averaged over all of the configurations generated by MC simulations.

RESULTS AND DISCUSSION

1-Propanol Sorption Studies. 1-Propanol (*n*-PrOH) sorption experiments were carried out on InOF-1. First, an acetone-exchanged InOF-1 sample was loaded into an analyzer cell (DVS Advantage 1 instrument) and activated at 453 K for 2 h. After the activation was completed, the analyzer cell (containing the activated InOF-1 sample) was cooled down to 303 K, and *n*-PrOH sorption isotherm was performed from % P/P_0 = 0–85 (Figure 2A). P_0 is the saturated vapor pressure of *n*-PrOH at the working temperature (2.02 and 3.86 kPa at 293 and 303 K, respectively). Figure 2A shows the *n*-PrOH isotherm at 303 K, where a steep increase in the *n*-PrOH uptake from % P/P_0 = 0 up to approximately % P/P_0 = 10 (15.20 *n*-PrOH wt %) was observed. From this pressure up to the end of the experiment (% P/P_0 = 85), the uptake slightly increases and reaches a quasi-plateau corresponding to a total amount of ~19.70 *n*-PrOH wt %.

The sharp increase in the adsorption uptake of *n*-PrOH at low pressure indicates a relatively high affinity between InOF-1 and

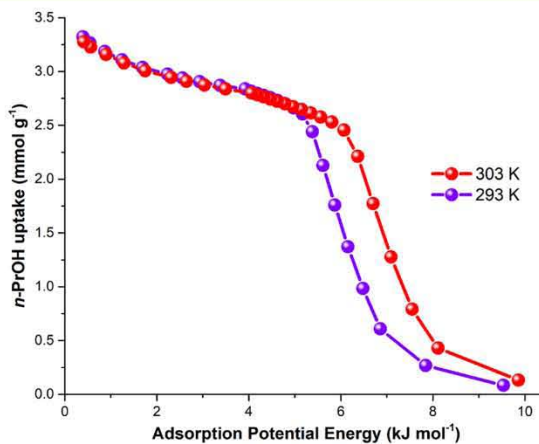


Figure 3. Plot of *n*-PrOH uptake as a function of ϵ (adsorption potential energy) at 293 K (violet) and 303 K (red).

the guest molecule. In addition, the hysteresis loop observed along the desorption branch confirms this relatively strong host–guest interaction because this cannot be attributed to a “kinetic trapping” effect as suggested in other systems (see refs 67 and 68 for some representative examples). The so-called kinetic trap effect usually occurs when the pore dimensions of the adsorbent are close to the kinetic diameter (critical diameter) of the guest molecule. Here, as mentioned earlier, the pore dimension of InOF-1 (~7.50 Å)⁶¹ is significantly larger than the kinetic diameter of *n*-PrOH (4.7 Å).

The relatively high affinity between InOF-1 and *n*-PrOH was corroborated by the assessment of the isosteric heat of adsorption ($\Delta H = -53.30$ kJ mol^{−1}, at low *n*-PrOH coverage), which was calculated from the adsorption isotherms measured at three different temperatures (303, 293, and 283 K) using the Clausius–Clapeyron equation (see the Supporting Information, Figures S3–S5).^{69–71} This value is very well reproduced by the simulated adsorption enthalpy (−50.70 kJ mol^{−1}), and they both are higher than the molar enthalpy of vaporization for *n*-PrOH

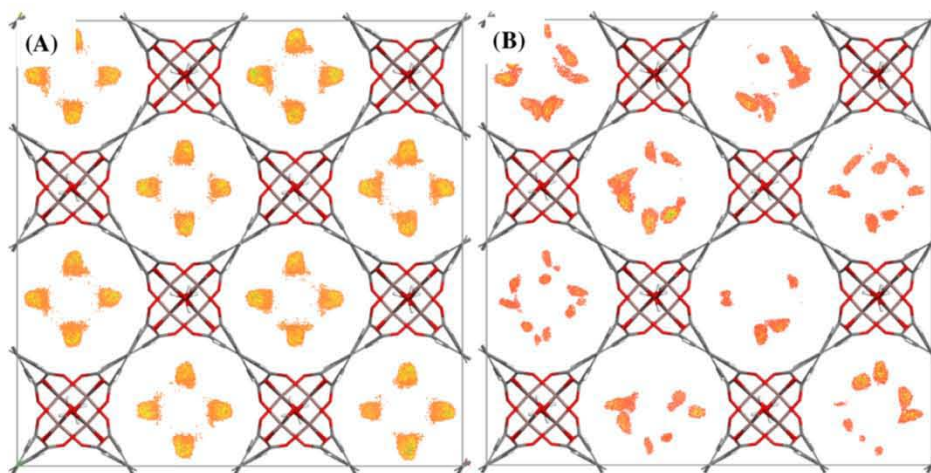


Figure 4. Center-of-mass distribution of *n*-PrOH in InOF-1 averaged over the Monte Carlo configurations obtained at 303 K for a loading of 1 guest molecule per simulation box (A) and 47 guest molecules per simulation box (B).

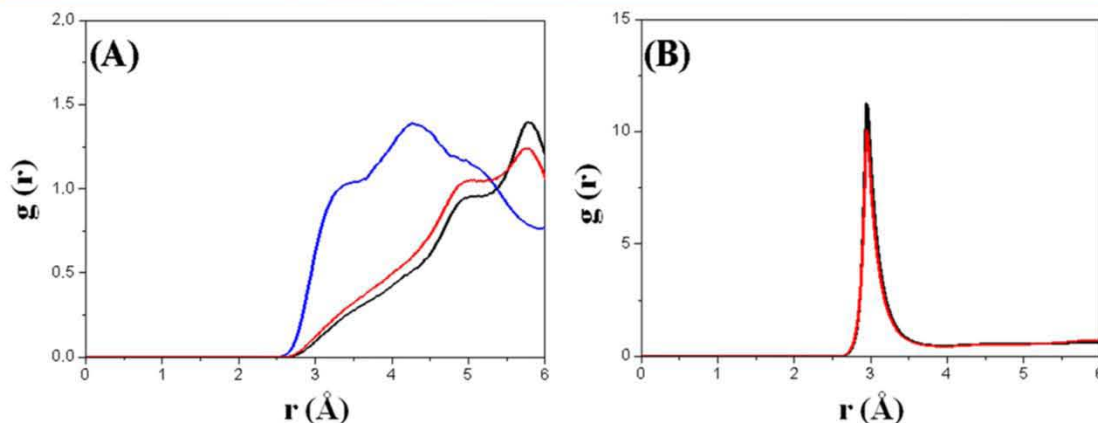


Figure 5. Radial distribution functions (RDFs) averaged over the Monte Carlo configurations at 303 K between (A) the oxygen atom of *n*-PrOH molecules and the oxygen atom of μ_2 -OH of InOF-1 at low (1 guest molecule per simulation box, blue line), intermediate (6 guest molecules per simulation box, black line), and high loading (47 guest molecule per simulation box, red line). (B) The oxygen atoms of *n*-PrOH molecules at intermediate and high loadings.

($-47.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 298 K). It is worth mentioning that the so-obtained ΔH for *n*-PrOH is within the same range of value than those reported for the same molecule in μ_2 -OH-containing MOFs.⁷²

The *n*-PrOH sorption isotherm at 293 K is similar, as expected, to the adsorption–desorption experiment at 303 K (Figure 2B). The tiny dissimilarities are the total *n*-PrOH uptake (19.96 vs 19.68 *n*-PrOH wt %) and the hysteresis loop, which is slightly more pronounced. This behavior can be attributed to the fact that a lower operational temperature (293 K) might favor a more efficient packing of the *n*-PrOH guest molecules in the pores.

We further applied the Polanyi theory⁷³ to deeper understand the *n*-PrOH adsorption process within InOF-1. The adsorption potential energy (ϵ) represents the work required to change the states between *n*-PrOH in the adsorbed space to the adsorptive state. For one mole of an ideal gas, the potential theory establishes⁷³

$$\epsilon = \Delta F = \int_p^{p_0} V dp = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (1)$$

where ΔF is the free energy, V is the volume, and R is the universal gas constant equal to $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The *n*-PrOH uptake as a function of the adsorption potential energy ϵ of InOF-1 (Figure 3) shows two distinct regions: first, at higher uptakes, the relationship is independent of the temperature and governed by the interactions between *n*-PrOH molecules themselves. This is related to a pore volume filling process, where the guest–guest interactions are dominant. The second region at low uptake shows a deviation between the curves at 293 and 303 K. This temperature-dependent profile is most probably associated with a relatively strong interaction between *n*-PrOH molecules and the pore wall of InOF-1.

To shed light on the adsorption behavior of *n*-PrOH at the microscopic scale, Monte Carlo simulations were performed at 303 K for different *n*-PrOH loading to identify their most

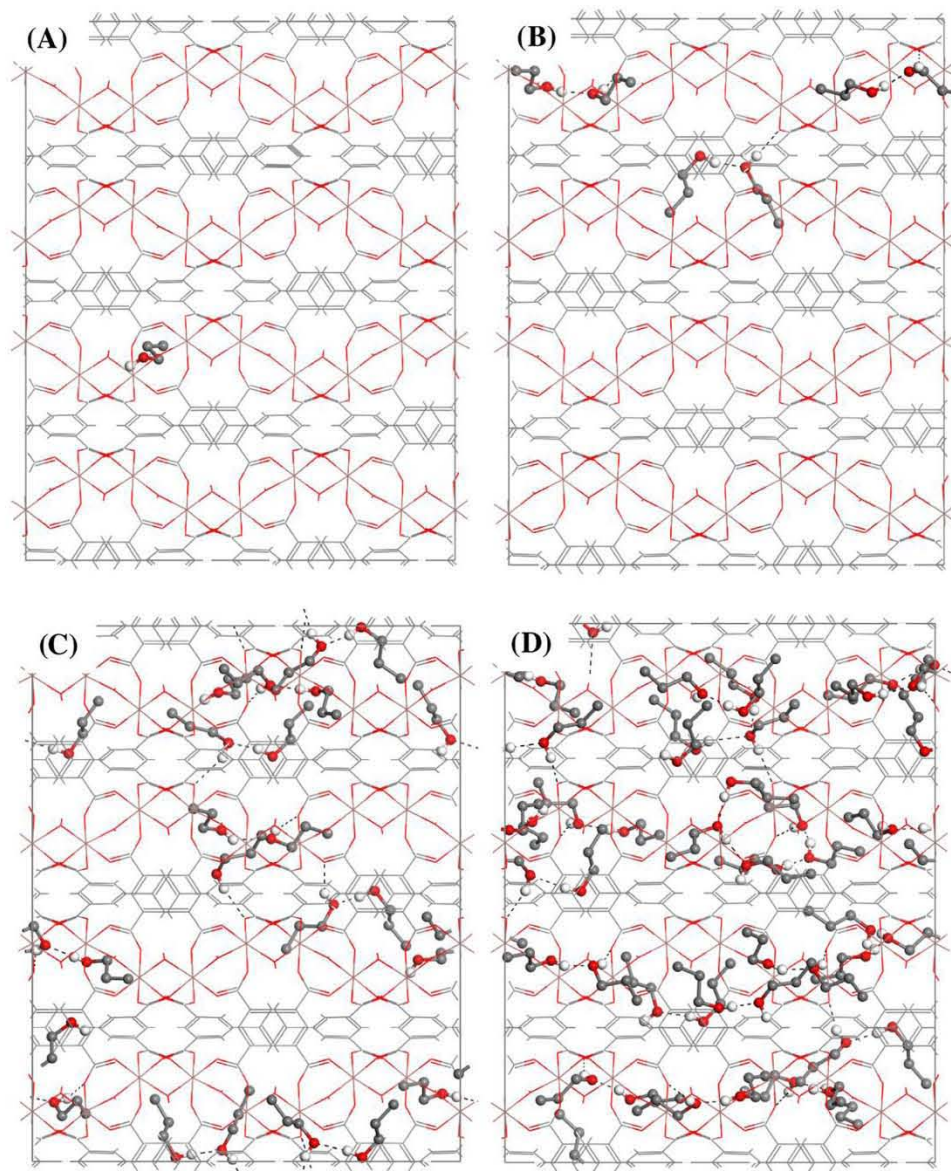


Figure 6. Monte Carlo configurations generated at 303 K showing different aggregation degrees of *n*-PrOH inside the pores of InOF-1 ((A), (B), (C), and (D) corresponding to 1, 6, 24, and 47 *n*-PrOH molecules per simulation box).

preferential adsorption sites and arrangements in the pores. The center-of-mass density map of *n*-PrOH plotted at low loading (Figure 4A) clearly supports a preferential interaction between *n*-PrOH and the μ_2 -OH groups, as also evidenced by the presence of a shoulder at about 3.2 Å in the radial distribution function (RDF) for the corresponding $O_{\mu_2\text{-OH}}-O_{n\text{-PrOH}}$ pair (Figure 5A). When the loading increases, the location of *n*-PrOH is much less localized (Figure 4B) due to the *n*-PrOH–*n*-PrOH interactions as demonstrated by the sharp peak in the RDF for the corresponding $O_{n\text{-PrOH}}-O_{n\text{-PrOH}}$ pair (Figure 5B).

A further in-depth analysis of the MC configurations generated at different loadings revealed that when the loading increases, *n*-

PrOH self-aggregates to first form dimers and then clusters (Figure 6).

Adsorption isobar experiments were further performed to characterize the sorption equilibrium phenomenon as a function of temperature.^{74,75} Figure 7 shows that *n*-PrOH uptake increases with temperature. In zeolites and activated carbon materials it is characteristic to observe a decrease on gas and/or vapor uptake upon increasing temperature. However, for InOF-1 the *n*-PrOH adsorption isobar did not show such behavior.⁷⁶ This atypical behavior⁷⁵ of InOF-1 is most probably attributed to the need of overcoming a relatively high potential barrier to initiate the adsorption process. This is consistent with the

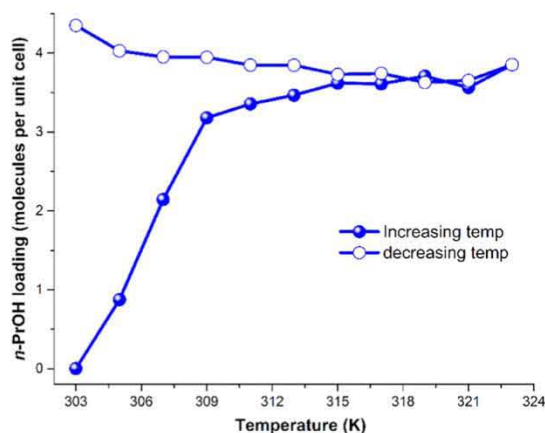


Figure 7. Sorption isobar plot of *n*-PrOH on InOF-1 at 0.02 P/P_0 .

relatively strong interactions between *n*-PrOH molecules and the pore wall of InOF-1.

Experimental Kinetics Studies. The diffusion coefficient for *n*-PrOH, was further estimated by an uptake macroscopic method. Thus, a small amount of InOF-1 (~35 mg) was placed in a DVS Advantage 1 instrument to a step change in the partial pressure of *n*-PrOH (2, 5, 10, and 30% P/P_0), and adsorption was followed gravimetrically (Figure 8A). The diffusion coefficient was determined by matching the adsorption kinetic curves to the solution of diffusion equation for our boundary conditions. Considering (i) the small time regions, (ii) a diffusion coefficient independent of the position, (iii) a radial isothermal flux, and (iv) a constant *n*-PrOH concentration, the solution to the diffusion equation is equal to⁷⁷

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{6}{r_p} \sqrt{\frac{\mathcal{D}t}{\pi}} - \frac{3\mathcal{D}t}{r_p^2} \text{ for } \frac{M_t}{M_\infty} < 0.8 \quad (2)$$

where M_t/M_∞ is the ratio of the amount adsorbed in time t and the mass adsorbed at infinite time (equilibrium adsorption mass), r_p is the experimental particle radius (see the Supporting Information), and \mathcal{D} is the diffusion coefficient of *n*-PrOH. Due

to the correlation between P/P_0 and the diffusion coefficient (Figure 8B), it is possible to refer this correlation as a transport diffusion phenomenon. In this diffusion process, the origin of the *n*-PrOH flux is due to the concentration gradient, i.e., the experimental boundary condition of the adsorbed molecules. In the low-pressure region, the main free path of the *n*-PrOH molecules considerably increases, so the probability of these molecules to collide with the pore walls is greater than that among themselves. This process is characterized by a very slow dynamic in the 0.02 and 0.05 P/P_0 region (see Figure 8B), where the diffusion coefficients were estimated to be 3.62×10^{-15} and $9.79 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. These values are smaller in comparison to other MOFs (see the Supporting Information), which can be attributed to the strong host/guest interactions.

The diffusion regime within InOF-1 can be considered as configurational dynamics⁷⁷ due to the very slow mobility and strong concentration dependence (see Figure 8B). Thus, we can describe the dynamics of this guest as a combination of activated molecular jumps of *n*-PrOH between the preferential hydroxy functional groups and translational motions along the channel.

We can thus expect two mass transfer driving effects: (i) the preferential adsorption of *n*-PrOH molecules around the μ_2 -OH groups of the InOF-1 and (ii) the cluster formation due to guest–guest interactions. Because the operational temperature is lower than the critical temperature of *n*-PrOH ($T_c = 536.8 \text{ K}$), this leads to the possibility of dimers formation between the *n*-PrOH molecules as mentioned earlier based on our Monte Carlo predictions. Although it is expected that the aggregation of *n*-PrOH molecules induces a lower mobility than that of free *n*-PrOH molecules, the relatively small dimensions of the InOF-1 channels produce a constraint to the cluster formation. This constrain induces a high host–guest interaction and increases the main free path of the *n*-PrOH. For these reasons, we obtained an increase in the transport diffusion coefficients with P/P_0 (Figure 8B). Although an additional mass transfer resistance is probably due to the small crystallite dimensions of InOF-1 (see the Supporting Information, Figures S5–S6), we can expect a minimum intercrystalline resistance from the diffusion of adsorbed *n*-PrOH molecules through the particles because the observed particle size (see the Supporting Information, Figure S5) was relatively small.

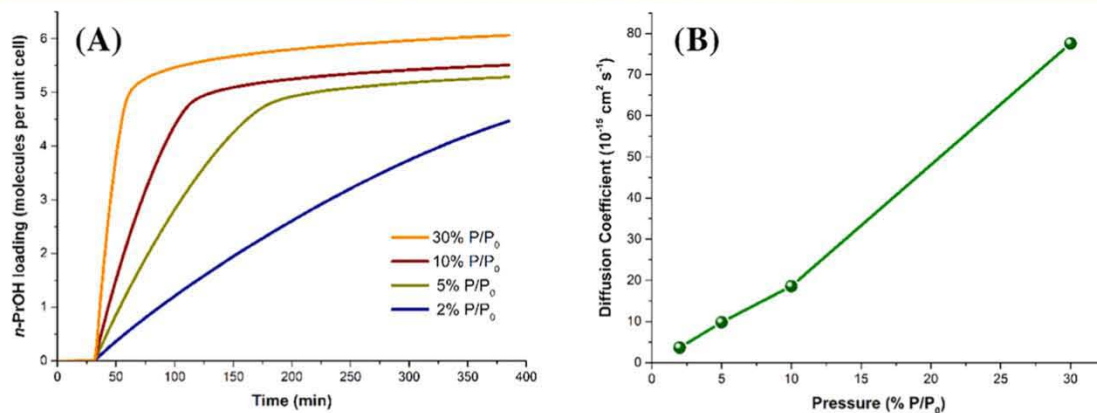


Figure 8. (A) Adsorption kinetics curves at different P/P_0 of *n*-PrOH in InOF-1. (B) Variation of transport diffusion coefficients of *n*-PrOH in InOF-1 at 303 K as a function of P/P_0 of *n*-PrOH.

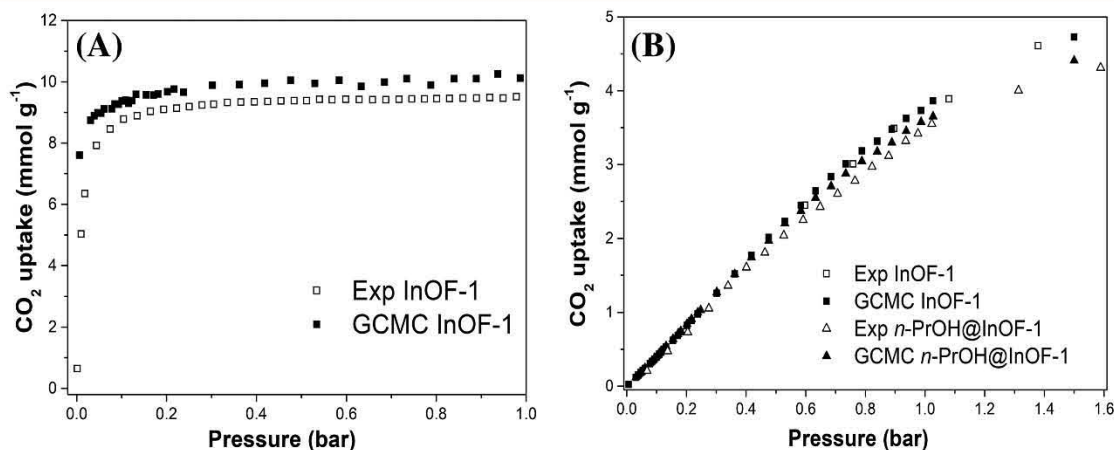


Figure 9. Experimental (empty symbols) and GCMC simulated (filled symbols) CO₂ adsorption isotherms of InOF-1 at 196 K (A) and of InOF-1 and *n*-PrOH@InOF-1 at 303 K (B).

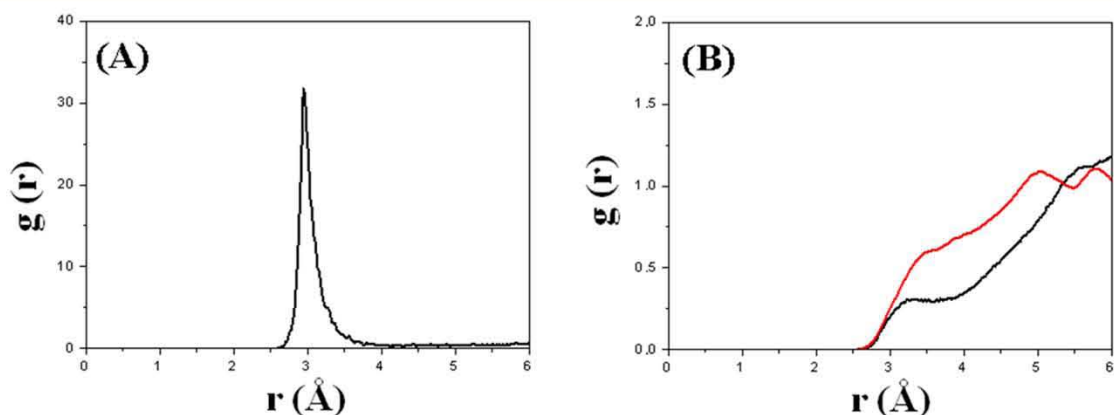


Figure 10. Radial distribution functions (RDFs) averaged over the grand canonical over the Monte Carlo configurations obtained at 303 K and 1 bar for the adsorption of CO₂ in *n*-PrOH@InOF-1 between (A) the oxygen atoms of *n*-PrOH molecules and (B) the oxygen atom of *n*-PrOH molecules (red line), the oxygen atom of CO₂ (black line), and the oxygen atom of μ₂-OH of InOF-1.

CO₂ Adsorptions Properties. An acetone-exchanged sample of InOF-1 was placed on a sample holder of a thermobalance Q500 HR and fully activated (453 K for 2 h and under a constant flow of N₂ of 60 mL min⁻¹), cooled down to 303 K (under N₂), and fully saturated with *n*-PrOH (see the Supporting Information). Later, by performing a specific activation protocol for this *n*-PrOH saturated sample (see the Supporting Information), the residual amount of confined *n*-PrOH was equal to 2 wt %. To confirm the reproducibility of this activation protocol for InOF-1, five different experiments were performed (see the Supporting Information), which corroborated the same residual (confined) amount of *n*-PrOH. Hereinafter, this sample will be referred to as *n*-PrOH@InOF-1.

First, to validate our modeling approach, we performed the CO₂ sorption experiments on a fully activated sample of InOF-1, which evidenced a total CO₂ uptake of 9.5 mmol g⁻¹ (41.8 wt %) at 196 K (see Figure 9A). One observes a good agreement between the GCMC simulated and experimental adsorption isotherms, which validates the microscopic model and the force field parameters used to describe both the MOF structure and

CO₂ and the MOF/CO₂ interactions. The CO₂ adsorption properties of *n*-PrOH@InOF-1 were then explored by performing static and isothermal CO₂ adsorption experiments at 303 K from 0 to 1 bar.

Static and dynamic (isothermal) CO₂ experiments on *n*-PrOH@InOF-1 samples did not show any improvement in the CO₂ capture (see Figure 9B and the Supporting Information, Figure S8). We reported earlier that by confining small amounts of H₂O,⁵³ EtOH,⁵⁷ MeOH,⁶⁰ and DMF⁵⁶ within the micropores of InOF-1, the CO₂ uptake was considerably enhanced. In this case, the confinement of *n*-PrOH did not augment the CO₂ adsorption properties of InOF-1. Interestingly, this trend was confirmed by our GCMC simulations at 303 K, which evidenced that the CO₂ amount adsorbed remains almost unchanged up to 0.6 bar and only slightly decreases up to 1 bar once InOF-1 is impregnated with 2 wt % of *n*-PrOH (see Figure 9B).

An in-depth analysis of the simulated preferential settings of *n*-PrOH and CO₂ in a mixture evidenced that in contrast to MeOH, which was predicted to form well-localized single adducts with the μ₂-OH groups, *n*-PrOH tends to preferentially

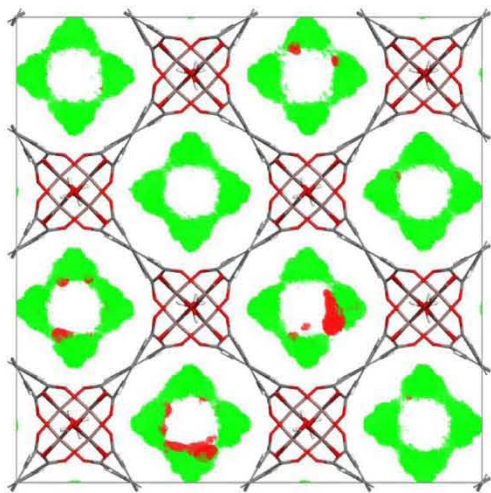


Figure 11. Center-of-mass distribution of CO₂ (green) and *n*-PrOH (red) in *n*-PrOH@InOF-1 averaged over the Monte Carlo configurations obtained at 303 K and 1 bar.

form clusters in a similar way than for the single-component adsorption of *n*-PrOH, leading to much weaker interactions between this guest and the μ_2 -OH groups. This is illustrated in the RDFs plotted in Figure 10 at 1 bar and 303 K, which clearly show the presence of a sharp peak for the O_{*n*-PrOH}-O_{*n*-PrOH} pair at a relatively short distance of 2.95 Å (Figure 10A), characteristic of a relatively strong hydrogen bond association of the *n*-PrOH molecules, whereas the probability of the *n*-PrOH/ μ_2 -OH interactions is much lower (Figure 10B).

The center-of-mass density map of both guest molecules *n*-PrOH@InOF-1 plotted in Figure 11 for the *n*-PrOH@InOF-1 system confirms a much less localized setting of *n*-PrOH as compared to MeOH and this leads to a much higher degree of blocking of the pores.

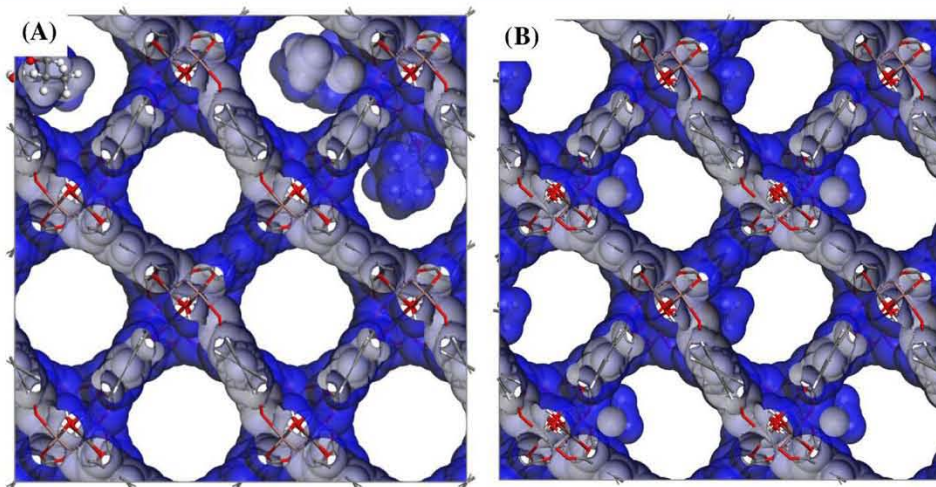


Figure 12. Comparison of the van der Waals surface plots of the *n*-PrOH@InOF-1 (A) and the MeOH@InOF-1 (B).

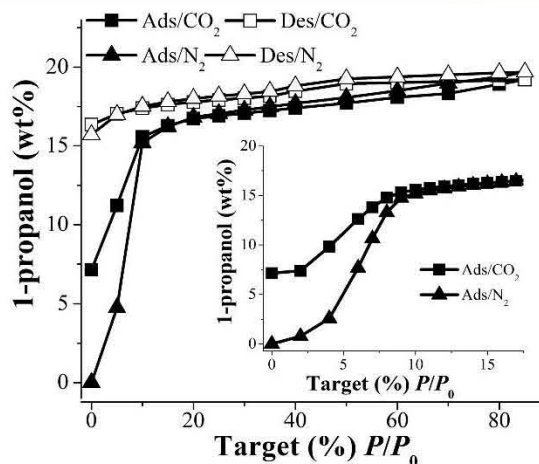


Figure 13. *n*-PrOH adsorption isotherms at 303 K of InOF-1 from % $P/P_0 = 0-85$ with two different gas carriers: solid triangles correspond to the N₂ carrier (100 mL min⁻¹); solid squares correspond to the CO₂ carrier (100 mL min⁻¹). Solid symbols represent adsorption and open symbols show desorption. The inset shows the *n*-PrOH adsorption isotherms (N₂ and CO₂ carriers) at 303 K from % $P/P_0 = 0-18$.

This is further illustrated in the van der Waals surface plot obtained for *n*-PrOH@InOF-1 (Figure 12), which evidences that the organization of *n*-PrOH in the pores leads to a significant decrease in the accessible porosity by creating an exclusion zone for the adsorption of CO₂. This scenario, which is consistent with a decrease in the CO₂ uptake for *n*-PrOH@InOF-1, strongly differs with that of MeOH@InOF-1, for which we previously evidenced a more localized distribution of the guest, leading to the formation of a lump at the vicinity of the μ_2 -OH groups, thus increasing the confinement effect and an increase in the CO₂ uptake.⁶⁰

Although the confinement of *n*-PrOH did not enhance the CO₂ capture properties of InOF-1, it provided us the curiosity of exploring a different alternative. Certainly, we have previously

demonstrated that the confinement of small amounts of polar solvents in microporous MOFs can considerably enhance the CO₂ capture.^{44,45} Conversely, when large amounts of these solvents were confined, the CO₂ capture properties were drastically diminished.^{53,56,57} Up to this point, we have only investigated the confinement of polar solvents within InOF-1 to enhance the capture of CO₂. But what about the other way round? Indeed, the physicochemical properties in nanometer confining porous scales of condensed matter are considerably different to what is observed at the macroscopic level. Some recent investigations have demonstrated that the confinement of solvents in porous materials considerably enhances the gas solubility. This improvement is known as “oversolubility”.^{78–81} The oversolubility of confined solvents considerably modifies their viscosity, density, dielectric constant, and specific heat.^{37,38} As an example, Garcia-Garibay⁸² showed in a MOF material entitled UCLA-R3 that the confinement of DMF significantly enhanced the viscosity of this solvent up to 4 orders of magnitude.

Thus, we investigated the feasibility of confining CO₂ (within the micropores of InOF-1) to oversolubilize *n*-PrOH. First, we placed an acetone-exchanged sample of InOF-1 into an analyzer cell (DVS Advantage 1 instrument). This sample was fully activated (453 K for 2 h) and the temperature reduced to 303 K to carry out a *n*-PrOH adsorption isotherm from % $P/P_0 = 0–85$ (Figure 13). The particularity of this experiment was the use of CO₂ as a carrier (100 mL min⁻¹) of *n*-PrOH vapor. For comparison, we also reported the *n*-PrOH adsorption isotherm performed with N₂ (solid triangles) as a carrier (100 mL min⁻¹). Thus, the first interesting phenomenon occurs at the low loading of *n*-PrOH (from 0 to approximately 10% P/P_0), where the isotherms using either CO₂ or N₂ as carriers significantly differ (see the inset of Figure 13). The material is initially saturated with the corresponding gas carrier. When using N₂ at 303 K, it has been already demonstrated that InOF-1 did adsorb small amounts of this guest at 1 bar and, thus, the material can be considered as an empty InOF-1.⁵³ Conversely, when using CO₂, the total uptake at 303 K and 1 bar was approximately 7.1 wt % (see the inset of Figure 13).

This scenario where the micropores of InOF-1 are saturated by CO₂ can prove if confined CO₂ is able to further oversolubilize *n*-PrOH. Figure 13 shows that this adsorption isotherm significantly deviates with that obtained upon N₂ carrier in the range of relative pressure 0–10% P/P_0 (Figure 13). By adjusting the mathematical equations to both isotherms in this low domain of pressure, we can describe the adsorption behavior of InOF-1 in these two situations, and the slope of these equations can indicate the affinity of *n*-PrOH toward the material under different gas carriers (see the Supporting Information, Figure S9). Based on this, we observe a steeper slope and indeed a higher affinity for the adsorption of *n*-PrOH for the N₂-carrier InOF-1 (corresponding to the empty InOF-1) than for the CO₂-carrier InOF-1. This result suggests that when the micropores of InOF-1 are filled with CO₂ molecules, this makes more complex the adsorption of *n*-PrOH molecules. At a higher relative pressure from 10 to 85% P/P_0 , the isotherms of N₂-carrier InOF-1 and CO₂-carrier InOF-1 (Figure 13) reached the same maximum amount of *n*-PrOH adsorbed, demonstrating that there is no oversolubility effect of *n*-PrOH in CO₂.

CONCLUSIONS

The exploration of the adsorption behavior of *n*-PrOH in the channel-like MOF InOF-1 evidences a relatively strong host–

guest interaction that led to a sudden increase in the adsorption isotherm at low pressure, as well as the presence of a hysteresis loop during the desorption process. This experimental evidence was supported by macroscopic and microscopic modeling, typically Monte Carlo simulations revealed that *n*-PrOH preferentially sits around the μ_2 -OH groups of InOF-1 at low alcohol loading, while *n*-PrOH self-aggregates to first form dimers and then clusters at higher loading. It was further shown that the adsorption kinetics of this guest is slow due to the confinement and the aggregation of the molecules.

From previous studies in this material, we have demonstrated the improvement in the CO₂ adsorption capacity by the formation of a well-localized single adducts between polar molecules and μ_2 -OH groups (“bottleneck effect”). However, here the *n*-PrOH confinement did not enhance the CO₂ capture in InOF-1. This trend was also confirmed by GCMC simulations, which revealed that the preferential distribution of *n*-PrOH in mixture with CO₂ considerably decreases the adsorbability of the porosity by creating an exclusion zone for the adsorption of CO₂. Finally, we explored the possibility of confining CO₂ to oversolubilize *n*-PrOH. Our results showed that when the micropores of InOF-1 are filled with CO₂, this inhibits the adsorption of *n*-PrOH, demonstrating the absence of oversolubility of *n*-PrOH in the presence of CO₂.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00215.

Thermogravimetric analysis, sample preparation and activation of InOF-1, isosteric enthalpy of adsorption calculations, scanning electron micrograph, affinity determination, and carbon dioxide diffusion are provided (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr (G.M.).

*E-mail: argel@unam.mx. Fax: +52(55) 5622-4595 (I.A.I.).

ORCID

Elí Sánchez-González: 0000-0002-5440-329X

Guillaume Maurin: 0000-0002-2096-0450

Ilich A. Ibarra: 0000-0002-8573-8033

Author Contributions

¹J.R.Á. and P.G.M.M. contributed equally to this work.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all of the authors. All of the authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (1789), PAPIIT UNAM Mexico (IN101517) for financial support. E.G.-Z. thanks CONACyT (236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions. P.G.M.M. thanks the National Council of Technological and Scientific Development (CONPQ) for the scholarship. G.M. thanks the Institut Universitaire de France for its support. J.R.Á. acknowledges CONACyT Mexico

(Grant No. 276862). E.S.-G. thanks CONACyT Mexico (Grant No. 289042).

REFERENCES

- Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964.
- Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725–1727.
- Férey, G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks... Ecumenism in Chemistry. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084–3098.
- Rowell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Potential Applications of Metal–Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042–3066.
- Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Applications of Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293.
- Sánchez-Serratos, M.; Álvarez, J. R.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage. *J. Mex. Chem. Soc.* **2016**, *60*, 43–57.
- Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. The New Age of MOFs and of Their Porous-Related Solids. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104–3107.
- Li, S.-L.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1656–1683.
- Bon, V. Metal–Organic Frameworks for Energy-Related Applications. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2017**, *4*, 44–49.
- Dinča, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766–6779.
- Thomas, K. M. Adsorption and Desorption of Hydrogen on Metal–Organic Framework Materials for Storage Applications: Comparison with Other Nanoporous Materials. *Dalton Trans.* **2009**, 1487–1505.
- Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: A Review. *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 368–392.
- Hou, L.; Shi, W.-J.; Wang, Y.-Y.; Guo, Y.; Jin, C.; Shi, Q.-Z. A Rod Packing Microporous Metal–Organic Framework: Unprecedented *uku* Topology, High Sorption Selectivity and Affinity for CO₂. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5464–5466.
- Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- Liu, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P.; Brown, D. R.; Liu, J. Progress in Adsorption-Based CO₂ Capture by Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2308–2322.
- Wang, H.-H.; Hou, L.; Li, Y.-Z.; Jiang, C.-Y.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z. Porous MOF with Highly Efficient Selectivity and Chemical Conversion for CO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17969–17976.
- Li, X.-Y.; Li, Y.-Z.; Yang, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z. Efficient Light Hydrocarbon Separation and CO₂ Capture and Conversion in a Stable MOF with Oxalamide-Decorated Polar Tubes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12970–12973.
- Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Pillai, R. S.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Assen, A. H.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. Gas/Vapour Separation Using Ultra-Microporous Metal–Organic Frameworks: Insights into the Structure/Separation Relationship. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3402–3430.
- Cadieu, A.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Pillai, R. S.; Shkurenko, A.; Martineau-Corcus, C.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. Hydrolytically Stable Fluorinated Metal–Organic Frameworks for Energy-Efficient Dehydration. *Science* **2017**, *356*, 731–735.
- Henninger, S. K.; Jeremias, F.; Kummer, H.; Janiak, C. MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2625–2634.
- Cadieu, A.; Lee, J. S.; Damasceno Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C.-H.; et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775–4780.
- Henninger, S. K.; Ernst, S. J.; Gordeeva, L.; Bendix, P.; Fröhlich, D.; Grekova, A. D.; Bonaccorsi, L.; Aristov, Y.; Jaenchen, J. New Materials for Adsorption Heat Transformation and Storage. *Renewable Energy* **2017**, *110*, 59–68.
- Jobic, H.; Rosenbach, N.; Ghoufi, A.; Kolokolov, D. I.; Yot, P. G.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. Unusual Chain-Length Dependence of the Diffusion of *n*-Alkanes in the Metal–Organic Framework MIL-47(V): The Blowgun Effect. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 10337–10341.
- Canepa, P.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Diffusion of Small Molecules in Metal Organic Framework Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, No. 026102.
- Yu, Z.; Deschamps, J.; Hamon, L.; Karikkethu Prabhakaran, P.; Pré, P. Modeling Hydrogen Diffusion in Hybrid Activated Carbon-MIL-101(Cr) Considering Temperature Variations and Surface Loading Changes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *248*, 72–83.
- Ho, N. L.; Porcheron, F.; Pelleng, R. J.-M. Experimental and Molecular Simulation Investigation of Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287–13296.
- Ho, N. L.; Perez Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pelleng, R. J.-M. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid MCM-41: Molecular Simulations and Experiments. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187–8197.
- Ho, N. L.; Perez-Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pelleng, R. J.-M. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents: Optimization of Solid Support and Solvent Properties for CO₂ Capture. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3600–3607.
- Volino, F.; Gérard, H.; Miachon, S. Non-Extensive Visco-Elastic Theory II. First Experimental Tests of the Simple Theory with Rotational Modes. *Ann. Phys.* **1997**, *22*, 43–82.
- Morishige, K.; Shikimi, M. Adsorption Hysteresis and Pore Critical Temperature in a Single Cylindrical Pore. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821–7824.
- Kimball, M. O.; Gasparini, F. M. Universality and Finite-Size Scaling of the Specific Heat of ³He–⁴He Mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, No. 165701.
- Zammit, U.; Marinelli, M.; Mercuri, F.; Paoloni, S. Effect of Confinement and Strain on the Specific Heat and Latent Heat over the Nematic–Isotropic Phase Transition of 8CB Liquid Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14315–14322.
- Hernández-Rojas, J.; Calvo, F.; Bretón, J.; Gomez Llorente, J. M. Confinement Effects on Water Clusters Inside Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17019–17028.
- Chakraborty, S.; Kumar, H.; Dasgupta, C.; Maiti, P. K. Confined Water: Structure, Dynamics, and Thermodynamics. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2139–2146.
- Jayasinghe, A. S.; Unruh, D. K.; Kral, A.; Libo, A.; Forbes, T. Z. Structural Features in Metal–Organic Nanotube Crystals That Influence Stability and Solvent Uptake. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4062–4070.
- Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J. S.; Llewellyn, P. L. How Water Fosters a Remarkable 5-Fold Increase in Low-Pressure CO₂ Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10174–10181.

- (41) Jasuja, H.; Huang, Y.; Walton, K. S. Adjusting the Stability of Metal–Organic Frameworks under Humid Conditions by Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28*, 16874–16880.
- (42) Jasuja, H.; Zang, J.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Rational Tuning of Water Vapor and CO₂ Adsorption in Highly Stable Zr-Based MOFs. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23526–23532.
- (43) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S. Stability and Degradation Mechanisms of Metal–Organic Frameworks Containing the Zr₆O₄(OH)₄ Secondary Building Unit. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642–5650.
- (44) González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture Under Humid Conditions in Metal–Organic Frameworks. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1471–1484.
- (45) Benoit, V.; Chanut, N.; Pillai, R. S. S.; Benzaqui, M.; Beurroies, I.; Davautour-Vinot, S.; Serre, C.; Steunou, N.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L. A Promising Metal–Organic Framework (MOF), MIL-96(Al) for CO₂ Separation Under Humid Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 2081–2090.
- (46) Wu, H.; Gong, Q.; Olson, D. H.; Li, J. Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 836–868.
- (47) Olson, D. H.; Kokotalo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238–2243.
- (48) Smit, B.; Maesen, T. L. M. Commensurate ‘freezing’ of Alkanes in the Channels of a Zeolite. *Nature* **1995**, *374*, 42–44.
- (49) Olson, D.; Lan, A.; Seidel, J.; Li, K.; Li, J. Metal Organic Frameworks Showing Hydrocarbon Adsorption Properties Commensurate with Their Pore Structure. *Adsorption* **2010**, *16*, 559–565.
- (50) Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of a Sc(III) Porous Coordination Polymer for CO₂ Capture Applications. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1080–1084.
- (51) Sánchez-González, E.; Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Tejada-Cruz, A.; Lima, E.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions. *ACS Omega* **2016**, *1*, 305–310.
- (52) Sánchez-Serratos, M.; Bayliss, P. A.; Peralta, R. A.; González-Zamora, E.; Lima, E.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture in the Presence of Water Vapour in MIL-53(Al). *New J. Chem.* **2016**, *40*, 68–72.
- (53) Peralta, R. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Sánchez-Serratos, M.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water Vapour in InOF-1. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 898–903.
- (54) Burch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.
- (55) Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S. Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28*, 15606–15613.
- (56) Sánchez-González, E.; González-Zamora, E.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; Ibarra, I. A. Bottleneck Effect of *N,N*-Dimethylformamide in InOF-1: Increasing CO₂ Capture in Porous Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5863–5872.
- (57) Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Pfeiffer, H.; Álvarez, J. R.; Zárate, J. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Martínez, A.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; et al. CO₂ Capture Enhancement in InOF-1 via a Bottleneck Effect of Confined Ethanol. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10273–10276.
- (58) Álvarez, J. R.; Sánchez-González, E.; Pérez, E.; Schneider-Revueltas, E.; Martínez, A.; Tejada-Cruz, A.; Islas-Jácome, A.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Structure Stability of HKUST-1 towards Water and Ethanol and Their Effect on Its CO₂ Capture Properties. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9192–9200.
- (59) González-Martínez, G. A.; Zárate, J. A.; Martínez, A.; Sánchez-González, E.; Álvarez, J. R.; Lima, E.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Confinement of Alcohols to Enhance CO₂ Capture in MIL-53(Al). *RSC Adv.* **2017**, *7*, 24833–24840.
- (60) Sánchez-González, E.; Mileo, P. G. M.; Álvarez, J. R.; González-Zamora, E.; Maurin, G.; Ibarra, I. A. Confined Methanol within InOF-1: CO₂ Capture Enhancement. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15208–15215.
- (61) Qian, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Zhang, S.; Zhang, L.; Hong, M. Highly Selective Carbon Dioxide Adsorption in a Water-Stable Indium–Organic Framework Material. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9696–9698.
- (62) Vlught, T. J. H.; García-Pérez, E.; Dubbeldam, D.; Ban, S.; Calero, S. Computing the Heat of Adsorption using Molecular Simulations: The Effect of Strong Coulombic Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1107–1118.
- (63) Harris, J. G.; Yung, K. H. Carbon Dioxide’s Liquid–Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024.
- (64) Chen, B.; Potoff, J. L.; Siepmann, J. I. Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3093–3104.
- (65) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A., III; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- (66) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A., III DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- (67) Zhao, X.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J. Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal–Organic Frameworks. *Science* **2004**, *306*, 1012–1015.
- (68) Choi, H. J.; Dinçă, M.; Long, J. R. Broadly Hysteretic H₂ Adsorption in the Microporous Metal–Organic Framework Co(1,4-Benzenedipyrazolate). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7848–7850.
- (69) Ibarra, I. A.; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Highly Porous and Robust Scandium-Based Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8304–8306.
- (70) Nuñez, A. J.; Chang, M. S.; Ibarra, I. A.; Humphrey, S. M. Tuning the Host–Guest Interactions in a Phosphine Coordination Polymer through Different Types of Post-Synthetic Modification. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 282–288.
- (71) Ibarra, I. A.; MacE, A.; Yang, S.; Sun, J.; Lee, S.; Chang, J. S.; Laaksonen, A.; Schröder, M.; Zou, X. Adsorption Properties of MFM-400 and MFM-401 with CO₂ and Hydrocarbons: Selectivity Derived from Directed Supramolecular Interactions. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7219–7228.
- (72) de Lange, M. F.; Verouden, K. J. F. M.; Vlught, T. J. H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12205–12250.
- (73) Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworth: Stoneham, 1987.
- (74) Ibach, H. *Physics of Surfaces and Interfaces*; Springer: Berlin, 2006.
- (75) Lemaire, E.; Decrette, A.; Bellat, J. P.; Simon, J. M.; Méthivier, A.; Jolimaitre, E. Adsorption and Diffusion of Linear and Dibranché C₆ Paraffins in a ZSM-5 Zeolite. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1571–1578.
- (76) Tedds, S.; Walton, A.; Broom, D. P.; Book, D. Characterisation of Porous Hydrogen Storage Materials: Carbons, Zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discuss.* **2011**, *151*, 75–94.
- (77) Roque-Malherbe, R. M. A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*; CRC Press: Boca Raton, 2007.
- (78) Miachon, S.; Syakaev, V. V.; Rakhmatullin, A.; Pera-Titus, M.; Caldarelli, S.; Dalmon, J. A. Higher Gas Solubility in Nanoliquids? *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 78–82.
- (79) Rakotovo, V.; Ammar, R.; Miachon, S.; Pera-Titus, M. Influence of the Mesoconfining Solid on Gas Oversolubility in Nanoliquids. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485*, 299–303.
- (80) Ho, L. N.; Clauzier, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D.; Coasne, B. Gas Uptake in Solvents Confined in Mesopores: Adsorption versus Enhanced Solubility. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2274–2278.

(81) Hu, Y.; Huang, L.; Zhao, S.; Liu, H.; Gubbins, K. E. Effect of Confinement in Nano-Porous Materials on the Solubility of a Supercritical Gas. *Mol. Phys.* **2016**, *114*, 3294–3306.

(82) Jiang, X.; Duan, H. B.; Khan, S. I.; Garcia-Garibay, M. A. Diffusion-Controlled Rotation of Triptycene in a Metal-Organic Framework (MOF) Sheds Light on the Viscosity of MOF-Confined Solvent. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 608–613.

Publicación III

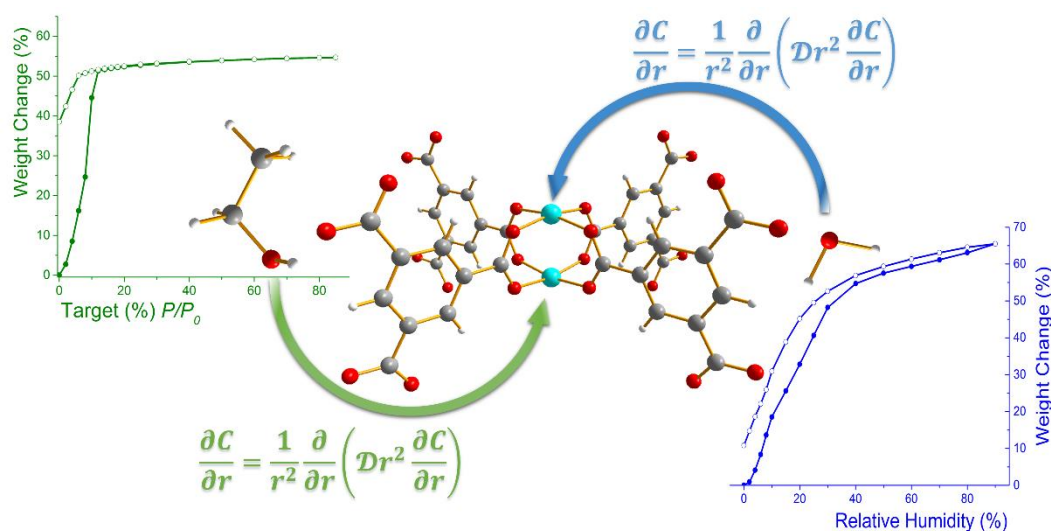
Structure Stability of HKUST-1 towards Water and Ethanol and Their Effect on Its CO₂ Capture Properties

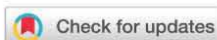
J. Raziél Álvarez, E. Sánchez-Gonzalez, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejeda-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora & Ilich A. Ibarra

Dalton Transactions **2017**, 46 (28), 9192–9200.

Impact factor: 4.099*

*2017 Journal Citation Reports (Clarivate Analytics 2018)





Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9192

Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO₂ capture properties†

J. Raziel Álvarez,^a Elí Sánchez-González,^a Eric Pérez,^a Emilia Schneider-Revueltas,^b Ana Martínez,^b Adriana Tejada-Cruz,^b Alejandro Islas-Jácome,^{b,c} Eduardo González-Zamora^{b,c} and Ilich A. Ibarra^{b,c}

Water and ethanol stabilities of the crystal structure of the Cu-based metal–organic framework (MOF) HKUST-1 have been investigated. Vapour (water and ethanol) sorption isotherms and cyclability were measured by a dynamic strategy. The ethanol sorption capacity of HKUST-1 at 303 K remained unchanged contrasting water sorption (which decreased along with the sorption experiment time). Considering the binding energy of each sorbate with the open Cu(II) sites, obtained by the use of diffusion coefficients, we showed the superior crystal stability of the HKUST-1 framework towards ethanol. Finally, a small quantity of ethanol (pre-adsorbed) slightly enhanced CO₂ capture without crystal structure degradation.

Received 20th May 2017.

Accepted 20th June 2017

DOI: 10.1039/c7dt01845b

rsc.li/dalton

Introduction

Metal–Organic Frameworks (MOFs) are crystalline materials consisting of metal ions and organic bridging ligands with potential voids.¹ MOFs have emerged as excellent candidates for selective carbon dioxide capture due to their modular structure, high porosity, large surface area and chemical tunability.^{2,3} Nevertheless, the industrial deployment of MOFs as solid adsorbents for CO₂ capture and sequestration (CCS) is delimited by their hydrothermal stability.

In all industrial CO₂ capture technologies, water vapour takes part, in an intrinsic or extrinsic way, in the design of the CCS process.^{4–6} Water stability is an important issue due to possible MOF structure degradation by hydrolysis or ligand displacement.^{7,8} Water vapour also can considerably reduce the CO₂ uptake as a result of high competition for preferential adsorption sites within MOFs.^{9,10} Although these are very well-

known and studied characteristics, recently the advantages of water inclusion and its key role in the physicochemical interactions for CO₂ capture within the porous structure of MOFs have been demonstrated.^{11,12} Indeed, the control of pre-adsorbed water can enhance CO₂ capture in some MOFs,¹³ such as InOF-1,¹⁴ MIL-53(Al),¹⁵ NOTT-400¹⁶ and NOTT-401.¹⁷

HKUST-1 (HKUST = Hong Kong University of Science and Technology), first synthesized in 1999, is a MOF with the formula [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate) constructed by square Cu₂ paddlewheel clusters connected by BTC ligands forming a cF crystal structure with *Fm* $\bar{3}$ *m* symmetry.¹⁸ HKUST-1 has a rigid porous open-framework with bimodal pore size distribution and is one of the most studied MOFs that exhibits unsaturated metal sites (open metal sites).^{19,20}

The sorption properties of HKUST-1 have been investigated extensively.^{21–23} Water uptake in the HKUST-1 has been experimentally^{24–26} and computationally^{27,28} studied. This material is extremely sensitive to water content with a total water vapour uptake of 32 mmol g⁻¹ at 298 K and 90% relative humidity (RH).²⁹ Due to the very strong interaction between open Cu(II) sites (the coordinatively unsaturated sites from the copper paddlewheel) and water molecules, the crystal structure of HKUST-1 suffers an irreversible degradation when it is continuously exposed to water in a liquid or vapour form.^{26,30} Additionally, this degradation process decreases, considerably, the gas sorption capacity of this material.³¹ Nevertheless, the same behaviour is not true for other polar sorptives.²³

^aLaboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México

^cDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad México, Mexico. E-mail: egz@xanum.uam.mx, aij@xanum.uam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Supplementary figures and additional characterization. See DOI: 10.1039/c7dt01845b

The CO₂ sorption properties of HKUST-1 have been extensively studied due to the great affinity of its open Cu(II) sites to CO₂ molecules.^{21,32} CO₂ uptakes (on HKUST-1) have shown to be dependent on the synthetic method and solvent exchange process,^{33,34} with a maximum adsorption capacity of 14 mmol g⁻¹ at 303 K and 40 bar.³⁵

However, only a few studies have described the water co-adsorption with CO₂ in this MOF.¹⁰ Moreover, the realistic flue gas streams (depending on the fuel source) consist of 5 to 7% by volume in water.³⁶ In HKUST-1, small quantities of pre-adsorbed water (4 wt% at 298 K) and low pressure ranges enhance slightly the CO₂ uptake in comparison with the dehydrated sample.^{37,38}

Investigations of the potential use of adsorbed alcohols, for different applications in MOFs, have recently increased.^{35,38} The pre-adsorption of alcohols in MOFs for CCS applications has only been reported recently.³⁹ Our research group demonstrated that the pre-adsorption of ethanol,³⁹ methanol,⁴⁰ isopropanol⁴⁰ and *N,N*-dimethylformamide⁴¹ can significantly enhance CO₂ capture in the titled microporous MOF materials. HKUST-1 exhibits high alcohol loadings at 323 K, with uptakes of 5 mmol g⁻¹ for 1-hexanol to 17 mmol g⁻¹ for methanol.^{23,42} Nevertheless, the investigation of alcohol co-adsorptions to enhance CO₂ capture in HKUST-1 has not been performed until now. Herein, we studied the water and ethanol stability of HKUST-1 and the relationship between the pre-adsorption of these solvents with CO₂ sorption performance.

Experimental

Materials

HKUST-1 (known as copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC, MOF-199 or Basolite™ C300) was purchased from Sigma-Aldrich (lot #STBC4614 V). Ethanol (anhydrous A.C.S. reagent) was purchased from Baker and was used as received. Carbon dioxide and nitrogen (99.9% and 99.998%, respectively) were supplied by Praxair. Ethanol-impregnated HKUST-1 samples were first activated for 2 h at 423 K under vacuum and then cooled down to 303 K. Immediately, the samples were transferred to an evaporator/saturator containing ethanol at room temperature until the samples were fully saturated.

Kinetics CO₂ adsorption experiments

In order to investigate the CO₂ adsorption properties of the ethanol-impregnated HKUST-1 samples, kinetics uptake experiments were conducted using a thermobalance (Q500 HR, TA Instruments) at 303 K with a constant CO₂ gas flow rate of 60 sccm (mL min⁻¹). Water co-adsorption followed by CO₂ adsorption experiments were carried out using a dynamic water vapour sorption analyser (Q5000 SA, TA Instruments) at 303 K with a constant CO₂ flow (60 sccm) on activated samples (423 K for 2 h and under vacuum) of HKUST-1.

Dynamic vapour sorption isotherms

Water and ethanol sorption isotherms and cyclability were measured at 303 K using a gravimetric method in a DVS

Advantage 1 from Surface Measurement System, UK. This instrument consists of a Cahn microbalance (mass sensitivity: 0.1 µg), with a digital optical microscope, set in an exactly controlled temperature and vapour pressure chamber (accuracy: 0.1 K and 0.7% *P/P*₀, respectively). Dry, high-purity nitrogen was used as a carrier gas.

Solvent stability determination

To assess the framework stability towards solvents, HKUST-1 samples were activated and exposed to water and ethanol (vapour and liquid) for 216 h. After that, HKUST-1 samples were structurally characterised.

Crystal structure

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were collected in Bragg-Brentano geometry with Cu-K_{α1} radiation ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) in a Rigaku ULTIMA IV with a nickel filter. The powder patterns were recorded from 2 to 40° (2θ) in 0.02° steps and a scan rate of 0.05° min⁻¹.

Morphology

The morphology was determined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL 7600 model microscope.

Computational studies

Calculations related to geometry optimisations and single point calculations were undertaken by implementing Gaussian 09.⁴³ The geometry of the model was fully optimised at the B3LYP/LANL2DZ level.^{44,45} Harmonic analyses were performed and local minima were identified (zero negative values).

Results and discussion

Crystal structure performance

The crystallinity of HKUST-1 was evaluated by PXRD. In Fig. 1, it is possible to observe the characteristic Bragg reflections at small 2θ angles for HKUST-1 ($2\theta \approx 6.5^\circ, 9.5^\circ, 11.5^\circ$ and 13.4°)²⁶ (Fig. 1). Additionally, the PXRD pattern confirms the high purity of HKUST-1 without any indication of Cu, CuO or

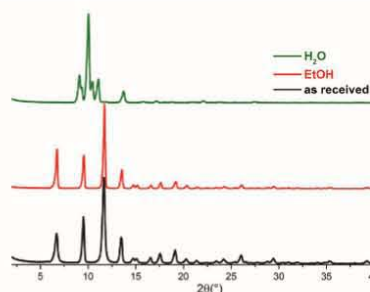


Fig. 1 PXRD comparison of the HKUST-1 sample as received (black), exposed to liquid ethanol (red) and exposed to liquid water (green) for 216 h.

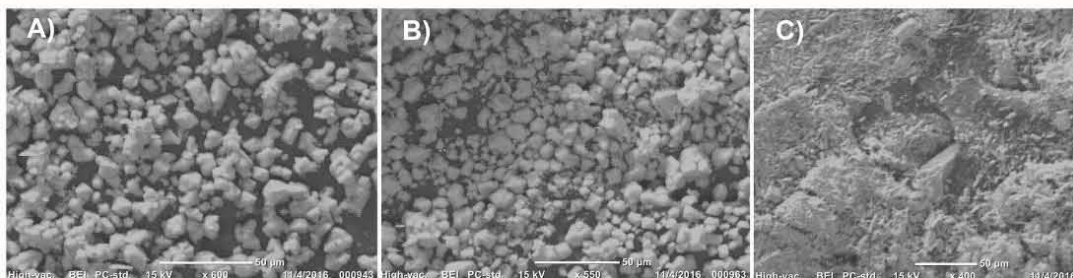


Fig. 2 Scanning electron micrograph of HKUST-1 (A) as received, (B) exposed to liquid ethanol and (C) exposed to liquid water for 216 h.

Cu_2O (the most common impurity phases).²⁰ The BET surface area of HKUST-1 was equal to $1809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As previously described,^{29,30,46} the crystal structure of HKUST-1 is unstable when exposed to water. In direct contact with liquid water, the evolution of crystal degradation is quickly completed in only a few hours (Fig. S1, ESI[†]). However, HKUST-1 samples exposed to ethanol (liquid or vapour) did not disturb the crystal structure as confirmed by PXRD (Fig. S2, ESI[†]).

The reflections in the PXRD pattern of HKUST-1 exposed to liquid water do not reveal the presence of phases like $\text{Cu}(\text{OH})_2$ or any trace of the BTC ligand. This suggested that the degradation of the crystalline structure of HKUST-1 did not involve the complete collapse of the framework, as was elegantly demonstrated by Pérez-Ramírez.⁴⁷ The BET surface area of this material showed a lower porosity of $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

SEM images of the as-received HKUST-1 sample (Fig. 2a) showed a double-sided pyramidal shape with sharp edge morphology of the crystals and sizes from $2 \mu\text{m}$ to $20 \mu\text{m}$. This homogenous morphology distribution is in good relationship with the PXRD results and confirmed the high crystallinity of the HKUST-1 sample. After liquid water exposure, needle-shaped crystals of HKUST-1 exhibited crystal-morphology degradation (see Fig. 2c). However, when the HKUST-1 was immersed in liquid ethanol, the crystal-morphology was not altered and crystal sizes similar to the as-received HKUST-1 sample were observed (see Fig. 2b).

To evaluate the vapour sorption (water and ethanol) stability of the HKUST-1 framework, samples were exposed to multiple vapour adsorption/desorption cycles at 303 K. The sorption capacities of the material once exposed to the continuous flow of water vapour decreased continuously from the first cycle to the last one (eighth cycle) (Fig. 3). The maximum water adsorption capacity for HKUST-1 decreased continuously from 65.4 to 42.9 wt% over only eight cycles.

The irreversibility of the adsorption-desorption process is in good agreement with the poor water stability of HKUST-1.^{26,30}

Additionally, it is well established that the colour variation of HKUST-1, due to d-d transitions, strongly relies on the chemical environment around the $\text{Cu}(\text{n})$ paddlewheels, from dark violet (open $\text{Cu}(\text{n})$ -coordination state) to turquoise (water coordinated state).^{26,48,49} In this case, the framework structure

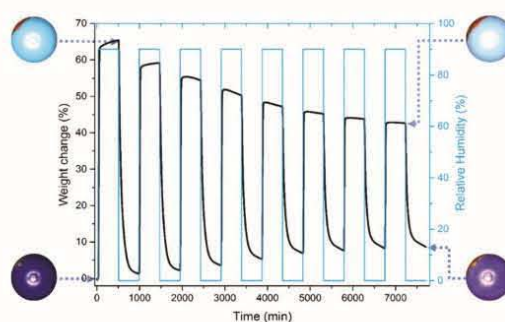


Fig. 3 Weight change variation through water sorption cycle measurements at 303 K. Inset: *In situ* optical microscope images for representative colour changes of HKUST-1 in different steps of the cycle.

degradation is well correlated with the modification of colour along with each step of adsorption-desorption cycles of water.²⁶

The vapour ethanol stability was established with a continuous ethanol adsorption-desorption experiment conducted by eight cycles (Fig. 4). The maximum ethanol uptake was equal to 44.9 wt% which remained constant through all sorption cycles. Even though a concentration (strictly speaking a chemical potential) gradient is not enough to release all the strongly adsorbed ethanol molecules that remained in the adsorbed phase of HKUST-1 framework (22.1 wt%), the sorption capacities of the material remained intact over eight cycles of ethanol adsorption/desorption (Fig. 4). In addition, the colour variation, due to the adsorption-desorption of ethanol, was not changed in good correlation with the information obtained by PXRD patterns and SEM images.

Vapour (water and ethanol) sorption isotherms

Water and ethanol vapour sorption isotherms (Fig. 5) on HKUST-1 were measured gravimetrically at 303 K to understand the sorption performance of this microporous material. First, the water sorption isotherm was not reversible and the hysteresis was extended over the entire relative humidity range (0 to 90% RH). The total amount of water adsorbed by

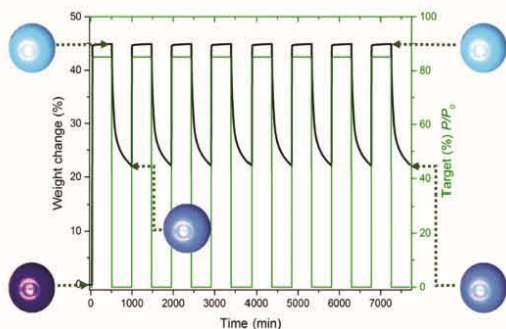


Fig. 4 Weight change variation through ethanol sorption cycle measurements at 303 K. Inset: *In situ* optical microscope images for colour changes of HKUST-1 in different steps of the cycle.

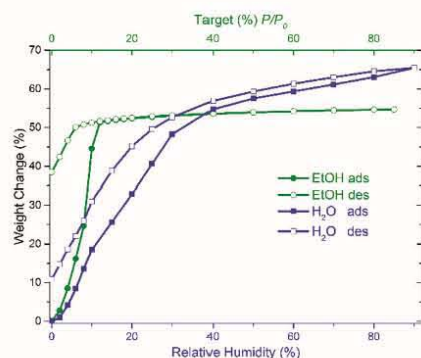


Fig. 5 Vapour sorption isotherms of water (blue) and ethanol (green) for HKUST-1 at 303 K.

HKUST-1 at 90% RH was equal to 36.4 mmol g^{-1} . The kinetics of the H_2O adsorbed material is initially better than in the work reported by DeCoste (32 mmol g^{-1}).²⁹ This can be rationalised due to the activation conditions; although DeCoste and co-workers²⁹ activated at the same temperature as us (423 K), they activated the HKUST-1 material for only 0.5 h, while we employed a time of 2 h. This time difference suggested that we managed to empty the MOF material more efficiently.

The water uptake increased continuously (adsorption) and the concave shape of the isotherm was attributed to the hydrogen-bonding which was formed by the adsorbed water molecules. Once the adsorption was completed, the desorption phase showed, as previously mentioned, a marked hysteresis and a remaining amount (10 wt%, see Fig. 5) of water was present within the material. Küsgens *et al.*²⁴ suggested that this final water residue, in the isotherm, was most likely water molecules chemisorbed (coordinated) to Cu(II) open sites.

Interestingly, the ethanol sorption isotherm was also not reversible with a maximum hysteresis loop at $0.02 P/P_0$ and a total uptake of 11.9 mmol g^{-1} at P/P_0 of 0.85. This hysteresis

loop, at low ethanol vapour partial pressure ($<0.12 P/P_0$), is a very clear indicator of a microporous sorbent. The ethanol isotherm rose steeply at low relative pressure with an asymptotic shape. Farha and Hupp⁵⁰ demonstrated that the adsorption of ethanol occurred by the coordination of the oxygen atom (from the hydroxyl group of the ethanol molecule) to the open Cu(II) sites of HKUST-1. The multilayer formation was poor due to weak hydrogen-bonding interactions from coordinated ethanol molecules with additional adsorbed ethanol molecules.

Up to this point, we have described the water and ethanol adsorption properties of HKUST-1. However, one of the main motivations, and nature, of this contribution is to provide additional information that could be very useful for some materials scientists. Although many efforts have been made to investigate the adsorption equilibrium in MOFs, diffusion analyses are considerably poor.⁵¹ The relevance of diffusion coefficient determinations can be fully described by the possibility of calculating the diffusion selectivity of binary mixtures (an important task in membrane technology),⁵² simulate breakthrough curves³⁵ and even characterize luminescence.⁵³ Thus, we estimated the diffusion coefficient for water and ethanol in HKUST-1. From a single adsorption kinetics curve, the solution for small multiples of the diffusion equation, considering a Fickian diffusion (D), in which the isothermal flux is radial and the surface concentration is constant, the equation is equal to:⁵⁴

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - \frac{3Dt}{r_c^2} \text{ for } \frac{M_t}{M_\infty} < 0.8 \quad (1)$$

where M_t/M_∞ is the ratio of the amount adsorbed in time t and the mass adsorbed at the infinite time (equilibrium adsorption mass). r_c is the crystal radius and D is the Fickian intracrystalline diffusion coefficient or diffusivity of the sorbate considered.⁵⁴ The crystal radius was estimated by the average particle radius measurement from the SEM images, assuming a set of uniform spherical particles, with the ImageJ program.⁵⁵

For the as-received HKUST-1 sample, r_c (averaged crystal radius) was equal to $4.5 \mu\text{m}$. Thus, by using eqn (1), we obtained D for water and ethanol, as $1.04 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $8.84 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively, (Table 1). The values of the diffusivities for water and ethanol are a good approximation of their mobility within the pore structure of HKUST-1. Clearly, these results indicated that the ethanol diffusion, inside the micropores of the materials, is considerably higher than the diffusion of water. Indeed, the micropore diffusion, estimated from the gravimetric vapour (water and ethanol) sorption measure-

Table 1 Diffusivity, coefficient of determination and activation energy of diffusion for the vapour adsorption of water and ethanol onto HKUST-1 at 303 K

Sorbate	D ($10^{-13}, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	R^2 (%)	E_a (kJ mol^{-1})
Water	1.04	99.87	53.40
Ethanol	8.84	99.86	48.00

ments, can be rationalised as a consequence of the effect of concentration and pressure gradients (precisely, the diffusion driving force is the chemical potential gradient, which is related to concentration through the partial pressure of the sorbent⁵⁴).

It is noteworthy that the partial pressure generated (by the sorption instrument) for each sorptive analyte (water and ethanol) is different. In order to establish a direct comparison of both kinetics curves (and therefore to compare the diffusion coefficients), the ethanol partial pressure to be considered (≈ 89.5 mbar) was indeed higher than the water partial pressure (≈ 38.2 mbar). Due to these boundary conditions, it is expected that ethanol diffuses faster than water in any experimental system.

To understand these results, it is necessary to analyse the pore dimensions of the MOF material. HKUST-1 is constructed from two different types of interconnected pores, two large pores with diameters of approximately 11 and 10 Å, and one micropore of 4 Å (diameter).⁵⁶ The collision diameters of water and ethanol (from the Stockmayer potential model) are 2.9 and 4.3 Å,⁵⁷ respectively. Thus, clearly water is sufficiently small to diffuse through all the porous of the HKUST-1 structure: the two large and relatively hydrophilic pores (11 Å and 10 Å) can be completely water-filled (due to affinity to open Cu(II) sites), and the small pores, although they are more hydrophobic, can be also reached by water since the collision diameter (2.9 Å) is smaller than this pore diameter (4 Å).

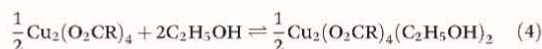
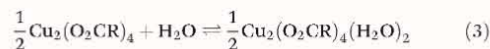
Conversely, ethanol could only have access to the two large micropores (10 and 11 Å) since its collision diameter (4.3 Å) is larger than the smallest micropore (4 Å). Thus, the ease of the ethanol diffusion (higher mobility) within the material can be attributed to the lower sorbent-sorbate interaction with Cu(II) open sites. In other words, these observations suggested that water is strongly adsorbed within HKUST-1, and its interaction energy is considerably higher than that between ethanol and uncoordinated Cu(II) sites. In order to corroborate this hypothesis, we calculated the binding energy (between sorbent and sorbate), thought to be the activation energy of diffusion E_a , which is a function of the dependence of diffusion coefficients on temperature, and it is empirically given by the Eyring equation:⁵⁸

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

where D_0 is the temperature-independent pre-exponential factor and k is the Boltzmann constant. By assuming a non-specific mechanism of the isotropic diffusion in a cF lattice, we obtained $D_0 = 1/6a^2\nu$, where a is the distance of the stable jump positions and ν is the attempt frequency for sorbate molecules.⁵⁸

In good agreement with the work of Zybaylo *et al.*,⁵⁹ we considered $a = 1$ nm and $\nu = 1 \times 10^{13}$ Hz (Debye vibration frequency) for HKUST-1. By using the diffusion coefficients previously determined at 303 K, we determined the binding energies of water (53.40 kJ mol⁻¹) and ethanol (48.00 kJ mol⁻¹) in

HKUST-1 (Table 1). These energies represent the sorbate interaction with the open Cu(II) sites from the paddlewheel and they can be represented as:



where R represents the coordinated BTC ligand. Although the energies are relatively close (values), the E_a for water is higher than the energy of interaction for ethanol (see Table 1). These calculations corroborated our hypothesis (water is more strongly adsorbed than ethanol) and it was in good agreement with the computational calculations (*vide infra*).

Computational analyses

To further investigate the interactions between the sorbate molecules (ethanol and water) and the Cu(II) sites, a paddlewheel model was taken and we performed geometry optimisations and single point calculations. Optimised structures of both models (ethanol and water) are highly symmetric (see Fig. 6). Although the Cu–O bond distances were calculated to be very similar, the one for water was slightly larger (2.3 Å) than that for ethanol (2.2 Å).

The analysis of the atomic charges (Fig. S9, ESI†) indicated, as expected, that the metal atoms are positive (Cu(II)) and the surrounding oxygen atoms are negative. Interestingly, atomic charge values were calculated to be very similar for both systems (ethanol and water). However, the atomic charge of the hydrogen atom from the water (Fig. S9, ESI†) resulted to be more positive than the hydrogen atom from the ethanol. This result suggested that the hydrogen atom from water is more acidic than the one from ethanol. Of course, these results match perfectly with the current knowledge.

Sorbate stabilities

We have described and justified the different mobilities of water and ethanol within HKUST-1 as well as the sorbate interactions (calculations) with Cu(II) sites. Now, we aim to propose

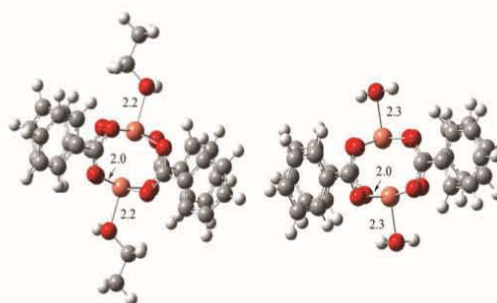


Fig. 6 Optimized structures of the models considering ethanol (left) and water (right) molecules. Representative bond distances (in Å) are emphasised. Colour keys: white (H), black (C), red (O) and pink (Cu).

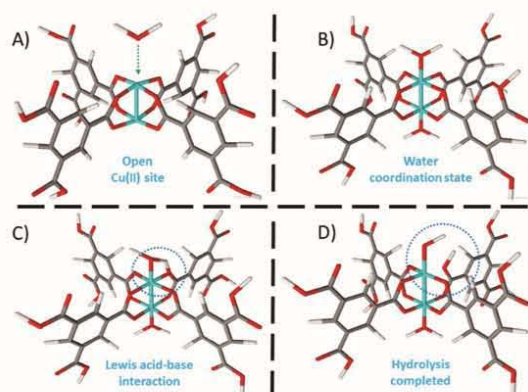


Fig. 7 A schematic representation of the square Cu_2 paddlewheel. (A) The unsaturated $\text{Cu}(\text{II})$ site. (B) Interaction with H_2O by coordination bonding. (C) Transition state where the acid proton of H_2O interacts with the oxygen from the BTC ligand. (D) Due to strong interaction, the $\text{Cu}-\text{O}$ bond disrupts.

a plausible explanation for the water instability and ethanol stability of HKUST-1. The paddlewheel in HKUST-1, with a D_{4h} symmetry, is constructed by binuclear $\text{Cu}(\text{II})$ nodes and BTC ligands (see Fig. 7a).

$\text{Cu}(\text{II})$ cations have a d^9 configuration and their square planar geometry is stabilised *via* the Jahn–Teller effect.⁶⁰ The sorbate molecules (water and ethanol acting as Lewis bases) can link to the paddlewheel, axially (as shown by the computational analyses), by the formation of coordination bonds to $\text{Cu}(\text{II})$ cations (Lewis acid sites) (see Fig. 7b).

The coordination bond elongation due to the Jahn–Teller effect is expected to affect water and ethanol molecules equally (computational analyses). However, the acidity of the proton from the water molecule (analysis of the atomic charges) seems to play an essential structure-stability role. Thus, water disrupts the HKUST-1 framework by a slow but continuous hydrolysis of the symmetrical bidentate carboxylate ligands (with $\text{C}-\text{O}$ bond equivalents) coordinated to binuclear $\text{Cu}(\text{II})$ cations (see Fig. 7c and d).

With a Brønsted–Lowry acidity nearly 80 times higher than ethanol (the $\text{p}K_{\text{a}}$ for water is 14.0 while that for ethanol is 15.9 at 298 K), water is a better hydrogen-bonding donor. Thus, the transformation of the carboxylate group, linked to the $\text{Cu}(\text{II})$ cations, to the protonated acid equivalent occurs by an associative interchange mechanism (I_{a}).⁶¹ The complete transformation of HKUST-1 to H_3BTC and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ²⁹ did not take place but the PXRD pattern demonstrated partial degradation of the HKUST-1 structure (see Fig. 1). Based on the Bragg reflections ($2\theta \approx 9.1^\circ, 9.4^\circ, 10.0^\circ, 10.4^\circ, 11.1^\circ$ and 13.7°), the crystal structure of water-degraded HKUST-1 can correspond to two different phases: (i) a one-dimensional chain of a $\text{Cu}:\text{BTC}$ coordination polymer ($2\theta \approx 9.0^\circ, 10.3^\circ, 10.4^\circ$ and 13.7°) and (ii) a layered structure of $[\text{Cu}_2\text{OH}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$ ($2\theta \approx 9.4^\circ, 11.4^\circ, 13.9^\circ$ and 14.0°).⁴⁷ A very important and comprehensive

mechanism was reported by Buscarino *et al.*³¹ where they revealed the fundamental steps of the HKUST-1 hydrolysis. However, the formation of different phases was not included, due to the partial hydrolysis of the original structure, as Pérez-Ramírez⁴⁷ and our work suggest. Interestingly, these differences could be attributed to other variables (temperature, water load and aggregation state: liquid or vapour form) which afford different mechanistic routes.

Conversely, in the case of ethanol, its lower acidity and the weaker interaction with the open $\text{Cu}(\text{II})$ sites (binding energy) provide stability to the structure of HKUST-1 since the acid proton from the ethanol molecule does not break the Cu -carboxylate bond.

Carbon dioxide performance

After proposing a structural-stability explanation for HKUST-1 (when exposed to water and ethanol), we decided to investigate the CO_2 adsorption properties of this MOF material when small amounts of both solvents (water and ethanol) are confined within the micropores of HKUST-1. Then, isothermal and dynamic CO_2 adsorption experiments (kinetics) were carried out on desolvated HKUST-1. First, a sample of HKUST-1 was placed inside a thermobalance (Q500 HR) and activated by heating from room temperature to 423 K for 2 h and under a flow of pure N_2 gas. Later, the sample was cooled down to 303 K (under N_2). Finally, when the activated HKUST-1 sample reached 303 K, the N_2 purge flow was changed to 60 sccm of CO_2 . Fig. 8 (anhydrous) shows the kinetics CO_2 uptake experiment at 303 K. At this temperature, the activated material showed the maximum weight percentage gain, which represents the maximum amount of CO_2 captured. This amount corresponds to approximately 12.9 wt%, which was rapidly reached after only 5 min and remained constant until the end of the experiment (12 min) (Fig. 8, Anhydrous).

Later, a sample of HKUST-1 was activated (423 K for 2 h and under a flow of N_2), cooled down to 303 K (under N_2) and saturated with EtOH (see Fig. S11, ESI†). After a specific activation protocol (see the ESI†) the residual amount of EtOH

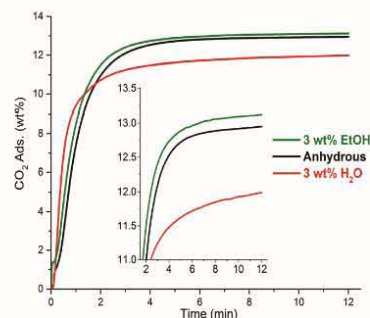


Fig. 8 Comparison of kinetics CO_2 uptake experiments performed in HKUST-1 with small loadings of pre-adsorbed water and ethanol at 303 K. Inset: Zoom of CO_2 adsorption emphasising the slightly enhanced CO_2 capture with the use of ethanol.

Paper

was equal to 3 wt%. Hereinafter, this sample will be referred as EtOH@HKUST-1. A similar procedure was carried out for the sample H₂O@HKUST-1 (see Fig. S10, ESI†).

We decided to use only pre-adsorbed small amounts of ethanol and water in HKUST-1 samples, based upon the following reasons: (i) Paesani and co-workers⁶² showed by computational infrared spectroscopy that at low water loadings, these molecules can be perfectly accommodated within the pore walls of the microporous material MIL-53(Cr). Additionally, Maurin *et al.*⁶³ demonstrated by GCMC computational simulations, in the same MIL-53(Cr), how these H₂O molecules are regularly accommodated inside all the pores of the material. (ii) Relatively high amounts of water (as previously demonstrated by other research groups and ours) damaged the structure of HKUST-1, reducing considerably its capability to capture CO₂.

Thus, a kinetics CO₂ experiment, at 303 K, was performed on the EtOH@HKUST-1 sample. The maximum amount of CO₂ captured was equal to 13.1 wt%, which was achieved at approximately 5 min; it was constant until the end of the experiment (12 min) and it was improved by 0.2 wt% in comparison to anhydrous conditions, Fig. 8 (EtOH@HKUST-1).

In order to investigate if this slight CO₂ enhancement was due to the experimental error of the equipment, we decided to run 10 kinetics CO₂ uptake experiments on 10 different anhydrous HKUST-1 samples and 10 different EtOH@HKUST-1 samples. The results are shown in Table S1 (see the ESI†). The average maximum CO₂ uptakes were 12.905 wt% (anhydrous HKUST-1) and 13.103 wt% (EtOH@HKUST-1), demonstrating a CO₂ capture enhancement due to the presence of confined EtOH within the micropores of HKUST-1. Samples of EtOH@HKUST-1 were prepared using anhydrous ethanol (<0.005% water). Different small residual-amounts of ethanol were used (Fig. S11, ESI†) and the optimal result was achieved with 3 wt% of ethanol.

Then, the sample H₂O@HKUST-1 was synthesised (activation protocol, see the ESI†). The quantity of pre-adsorbed ethanol was equal to 3 wt%. In Fig. 8, the experiment (kinetics CO₂) is shown for H₂O@HKUST-1 where the maximum CO₂ captured was equal to 12.0 wt%. This amount (CO₂ uptake) was smaller in comparison to the samples HKUST-1 and EtOH@HKUST-1, suggesting that the incorporation of small amounts of ethanol in HKUST-1 retains and even increases the overall capture of CO₂.

On the other hand, the pre-adsorption of small amounts of water (even only 3 wt%) reduces the CO₂ capture capability of HKUST-1. The regeneration capacity (long-term) is a very important factor when a material is considered for CO₂ capture applications. Preferably, this regeneration capacity should exhibit low energy requirements when CO₂ is released from the capture material.⁶⁴ Typically, in many industrial CO₂ separation processes, this stage is considerably expensive and time-consuming.⁶⁵ The most common regeneration methodology is swing adsorption, which operates by applying vacuum and while the temperature is increased. Examples of this methodology were presented by Long and co-workers⁶⁶ who

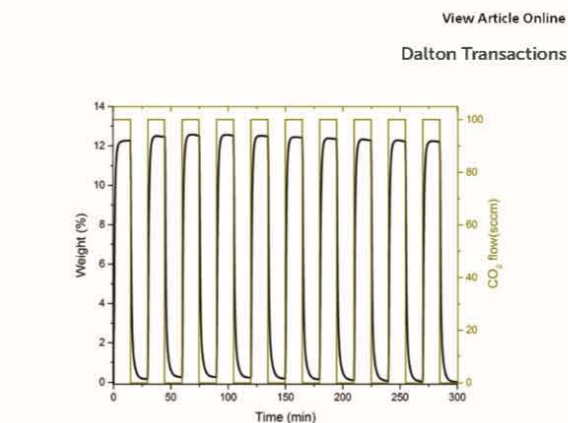


Fig. 9 CO₂ cycling measurements for the ethanol-impregnated HKUST-1 sample at 303 K, showing the reversibility of the capture process.

reported the regeneration of mmen-CuBITri by switching the flow (15% CO₂ in N₂) to a pure N₂ stream followed by increasing the temperature up to 333 K. Denayer *et al.*⁶⁷ performed regeneration studies on NH₂-MIL-53 by purging (with a flow of N₂) this MOF material at 432 K.

To evaluate the regeneration capacity of EtOH@HKUST-1, a fresh sample was synthesised (confining 3.1 wt% of EtOH within HKUST-1) and kinetics CO₂ adsorption–desorption experiments (cycling experiments at 303 K) were performed (Fig. 9). Each cycle is comprised of an adsorption step (15 min) and a desorption step (15 min), with a total cycling time of 30 min without the use of a N₂ purge or increasing the temperature.

The desorption step is achieved by turning off the CO₂ flow at 303 K. Interestingly, the complete regeneration of EtOH@HKUST-1 was accomplished without the need for a swing adsorption protocol. From the first cycle (12.3% CO₂ adsorption) to the tenth cycle, the CO₂ capacity was maintained with an average CO₂ capacity of 12.4 wt%. This regeneration capacity result for EtOH@HKUST-1 is remarkable since it was performed without purging (N₂) and no thermal re-activation of the sample was necessary, affording a very low energy-cost separation process.

Conclusions

HKUST-1, an unsaturated Cu(II) site MOF, showed some interesting characteristics when we compared the crystal structure stability after it was exposed to water and ethanol vapours. Although the water instability of HKUST-1 is well known, we have provided a chemical rationalisation of this behaviour through the comparative analysis of ethanol sorption. To the best of our knowledge, we proposed, for the first time, plausible mechanisms that explain the different structure stability of the HKUST-1 framework towards water and ethanol using diffusion coefficients and computational calculations. In our case, the structural degradation of HKUST-1 by slow hydrolysis

of Cu:BTC bonds is not complete; instead the framework transforms to a partially hydrolysed phase of lower symmetry. Although the water capacity was reduced, this material still has some degree of porosity as demonstrated by PXRD and BET surface area. Furthermore, we have also shown that the pre-adsorption of small amounts of ethanol (3 wt%, EtOH@HKUST-1) slightly enhanced CO₂ sorption in comparison with H₂O@HKUST-1 and anhydrous samples. Additionally, due to the reversibility of the CO₂ sorption process, the crystal structure of EtOH@HKUST-1 sample retained its crystallinity. Thus, these results show the potential use of alcohols like work fluids in CCS processes.

Acknowledgements

The authors acknowledge PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. E. G.-Z. acknowledges CONACyT (236879), Mexico, for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions. A. I.-J. acknowledges the Departamento de Química CBI UAM-I for his position as a visiting professor (40966) and thanks J. Oscar C. Jiménez-Halla for his valuable comments. J. R. Á. acknowledges CONACyT Mexico (grant 276862); thanks also to Mayra D. Manrique-Ortega and M. Angélica García-Bucio for many useful discussions. E. S.-G. acknowledges CONACyT Mexico (Grant 289042).

Notes and references

- 1 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 2 J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 3–14.
- 3 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1–12.
- 4 N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645.
- 5 B. Sreenivasulu, I. Sreedhar, P. Suresh and K. V. Raghavan, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 12641–12661.
- 6 M. Younas, M. Sohail, L. K. Leong, M. J. Bashir and S. Sumathi, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2016, **13**, 1839–1860.
- 7 J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.
- 8 K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 247–260.
- 9 A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. A. Reimer and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 8863–8866.
- 10 P. Li, J. Chen, J. Zhang and X. Wang, *Sep. Purif. Rev.*, 2014, **44**, 19–27.
- 11 E. Gonzalez-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, DOI: 10.1039/C6QM00301J.
- 12 J. Wang, S. Wang, Q. Xin and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6794–6816.
- 13 A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368–6373.
- 14 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898–903.
- 15 M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68–72.
- 16 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080–1084.
- 17 E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejada-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *ACS Omega*, 2016, **1**, 305–310.
- 18 S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148–1150.
- 19 M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsel, O. Tangermann, S. Ernst and A. Wagener, *Langmuir*, 2008, **24**, 8634–8642.
- 20 S. Loera-Serna, M. A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H. I. Beltrán and J. Flores, *J. Alloys Compd.*, 2012, **540**, 113–120.
- 21 Q. Min Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Ling Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff and J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 217–230.
- 22 S. Najafi Nobar and S. Farooq, *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **84**, 801–813.
- 23 T. R. C. Van Assche, T. Duerinck, J. J. Gutiérrez Sevillano, S. Calero, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 18100–18111.
- 24 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 25 P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming and K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6513–6519.
- 26 N. Al-Janabi, P. Hill, L. Torrente-Murciano, A. Garforth, P. Gorgojo, F. Siperstein and X. Fan, *Chem. Eng. J.*, 2015, **281**, 669–677.
- 27 J. M. Castillo, T. J. H. Vlught and S. Calero, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15934–15939.
- 28 L. Grajciar, O. Bludský and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3354–3359.
- 29 J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killips, M. a. Browe and J. J. Mahle, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11922.
- 30 F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Pöppel, M. Hartmann, D. Himsel and M. Bertmer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7783.
- 31 M. Todaro, G. Buscarino, L. Sciortino, A. Alessi, F. Messina, M. Taddei, M. Ranocchiaro, M. Cannas and F. M. Gelardi, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 12879–12889.
- 32 A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998–17999.

- 33 Z. Liang, M. Marshall and A. L. Chaffee, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 2785–2789.
- 34 X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang and Z. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **183**, 69–73.
- 35 L. Hamon, E. Jolimaître and G. D. Pirngruber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7497–7503.
- 36 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 37 A. Ö. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1425–1430.
- 38 J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301–14307.
- 39 H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson and J. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 836–868.
- 40 G. A. González-Martínez, J. A. Zárate, A. Martínez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, E. Lima, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 24833–24840.
- 41 E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863–5872.
- 42 F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak and S. K. Henninger, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1846.
- 43 M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision A.08*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 44 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 45 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, **37**, 785–789.
- 46 M. P. Singh, N. R. Dhumal, H. J. Kim, J. Kiefer and J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 17323–17333.
- 47 G. Majano, O. Martin, M. Hammes, S. Smeets, C. Baerlocher and J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 3855–3865.
- 48 C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug and S. Bordiga, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1337–1346.
- 49 H. K. Kim, W. S. Yun, M. B. Kim, J. Y. Kim, Y. S. Bae, J. Lee and N. C. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10009–10015.
- 50 N. C. Jeong, B. Samanta, C. Y. Lee, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 51–54.
- 51 S. Amirjalayer, M. Tafipolsky and R. Schmid, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 463–466.
- 52 Z. Zhao, S. Wang, Y. Yang, X. Li, J. Li and Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2015, **259**, 79–89.
- 53 C. Wang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4232–4235.
- 54 H. Mehrer, in *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- 55 C. a. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods*, 2012, **9**, 671–675.
- 56 D. Wu, X. Guo, H. Sun and A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 7562–7567.
- 57 M. E. van Leeuwen, *Fluid Phase Equilib.*, 1994, **99**, 1–18.
- 58 A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen and S. V. Divinski, in *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, Springer International Publishing, Cham, 2014, pp. 167–238.
- 59 O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann and C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 8092–8097.
- 60 S. Noro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2519–2531.
- 61 L. Helm and A. E. Merbach, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1923–1959.
- 62 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897–2902.
- 63 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillermin, P. Llewellyn, C. Serre, G. Ferey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764–10776.
- 64 R. A. Khatri, S. S. C. Chuang, Y. Soong and M. Gray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 3702–3708.
- 65 B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos and L. Meyer, *IPCC Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage*, 2005.
- 66 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022–2028.
- 67 S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326–6327.