



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF-5 COMO
MATERIAL PARA EL ALMACENAMIENTO DE
HIDRÓGENO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

JEAN LUIS CASTILLO SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. ARMANDO REYES SERRATO



Ensenada Baja California a diciembre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

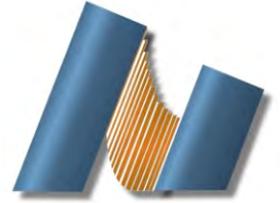
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
NANOESTRUCTURAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF-5 COMO MATERIAL PARA EL ALMACENAMIENTO
DE HIDRÓGENO EN ESTADO SÓLIDO**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA:

JEAN LUIS CASTILLO SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. ARMANDO REYES SERRATO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA A DICIEMBRE 2016

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

JEAN LUIS CASTILLO SÁNCHEZ

ÍNDICE

Resumen.....	4
Dedicatoria y agradecimientos.....	5
Lista de tablas.....	6
Lista de figuras.....	6
1. Introducción	
1.1. Implementación de una economía basada en el hidrógeno.....	7
1.2. Antecedentes del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.....	9
1.3. Nuevos MES: Los MOF's (Metal-Organic Frameworks).....	10
1.4. Objetivos del proyecto.....	13
1.5. Hipótesis.....	13
2. Síntesis del MOF-5	
2.1 Metodología.....	14
3. Caracterización del MOF-5	
3.1 Difracción de rayos X.....	15
3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	18
3.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	20
3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	21
3.5 Análisis BET para la determinación del área superficial.....	24
4. Análisis de resultados	
4.1. Difracción de rayos X.....	27
4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	30
4.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	31
4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	34
4.5. Área superficial BET y características de poro.....	37
5. Conclusiones.....	41
6. Anexo.....	43
7. Referencias.....	46

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis del material conocido como MOF-5 (*Metal-Organic Framework-5*) por medio de una reacción de precipitación por calentamiento. El producto fue caracterizado por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y análisis de área superficial BET (BET SA).

Los resultados confirmaron la presencia del MOF-5 a partir de una estructura cristalina cúbica y un parámetro de red de 25.935 Å en coexistencia con una porción interpenetrada. Los cristales presentaron una distribución de tamaño del orden de 11-15 μm y una estequiometría correspondiente a la del MOF-5, mientras que el diámetro promedio de poro, el volumen de poro y el área superficial específica BET del material resultaron en 1.49 nm, 1.27 cm^3/g y 3,409 m^2/g , respectivamente.

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada uno de los investigadores, responsables de laboratorio y técnicos académicos que hicieron posible este trabajo: Dr. Armando Reyes Serrato, Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza, Dr. Eric Flores Aquino, Dr. José Manuel Romo Herrera, Dr. Gabriel Alonso Núñez, Dr. Gerardo Soto Herrera, Dr. Takeshi Ogawa Murata, M.C. Martha Eloísa Aparicio Ceja, T.A. Francisco Ruíz Medina, Ing. Israel Gradilla Martínez, Miguel Ángel Estrada y M.C. David Domínguez Vargas.

A mi familia, amigos y a M.A.L., por su siempre cálido recibimiento y apoyo incondicional.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1.1. Comparación de tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 4.1.1. Comparativo del parámetro de red del MOF-5 obtenido experimentalmente en contraposición a algunos de los valores reportados en la literatura.

Tabla 4.4.1. Porcentajes de composición elemental mediante análisis semi-cuantitativo.

Tabla 4.5.1. Resultados del análisis de área superficial BET.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Simulación de la estructura del MOF-5.

Figura 1.1.2. Ilustración del crecimiento interpenetrado del MOF-5.

Figura 3.1.1. Esquemización de la trayectoria descrita por dos ondas coherentes difractadas por dos planos con un espaciamiento d .

Figura 3.1.2. Esquema de los componentes básicos de un difractor de rayos X con geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ).

Figura 3.2.1. Esquema del funcionamiento básico de un microscopio electrónico de barrido.

Figura 3.3.1. Esquema del funcionamiento básico de un microscopio electrónico de transmisión.

Figura 3.4.1. Esquemización de los mecanismos de fotoemisión y emisión Auger.

Figura 3.4.2. Funcionamiento básico de un espectrómetro XPS con una fuente de rayos X no monocromática de ánodos conmutables.

Figura 3.5.1. Esquemización del modelo de BET para la adsorción de multicapa.

Figura 4.1.1. Superposición de los difractogramas del material MOF-5 obtenidos experimentalmente y por medio de la simulación de la estructura.

Figura 4.2.1. Micrografías de SEM a 50X (a), 150X (b), 500X (c), 2000X (d) y 1500X (f).

Figura 4.3.1. Micrografías de TEM en distintas zonas del material.

Figura 4.3.2. Análisis de distancias interplanares por medio de FFT a partir de una micrografía de TEM.

Figura 4.4.1. Espectro de reconocimiento por XPS.

Figura 4.4.2. (A) Espectro XPS de Zn 2p (B) Emisión Auger Zn $L_{3M_{45}M_{45}}$.

Figura 4.4.3. Espectro XPS de O 1s.

Figura 4.4.4. Espectro XPS de C 1s.

Figura 4.5.1. Curva de histéresis de la adsorción y desorción de nitrógeno.

Figura 4.5.2. Forma lineal de la ecuación de BET.

1. INTRODUCCIÓN

El inicio de la revolución industrial suscitó uno de los mayores desafíos para la humanidad: satisfacer la demanda energética mundial. Desde entonces, los combustibles de carácter no renovable, conformados principalmente por hidrocarburos, han constituido la fuente primordial del abastecimiento energético. No obstante, la utilización desmedida de carbón a principios del siglo XIX, así como la fuerte dependencia de petróleo y gas natural originada en el siglo XX, han ocasionado una serie de efectos perjudiciales que continúan dañando al planeta [1].

1.1 IMPLEMENTACIÓN DE UNA ECONOMÍA BASADA EN EL HIDRÓGENO

El hidrógeno constituye una prometedora alternativa para remplazar la economía basada en combustibles fósiles ya que es un vector energético eficiente y limpio. Por ejemplo, la eficiencia en la conversión de hidrógeno en electricidad con agua como subproducto es del 50-70%, mientras que la eficiencia promedio de un motor convencional de combustión interna ronda cerca del 15-17% [1,2]. Además, puesto que es un elemento virtualmente inagotable, su utilización conferiría la seguridad para abastecer el requerimiento energético mundial de manera perdurable y erradicaría la emisión de gases contaminantes [1].

Uno de los obstáculos fundamentales para la plena implementación de esta alternativa consiste en almacenar de manera confiable la mayor cantidad de hidrógeno en el menor espacio posible; por ello, se ha optado por 3 tecnologías que permitan superar dicho impedimento: el almacenamiento en estado gaseoso, el almacenamiento en estado líquido y el almacenamiento en medio sólido [3,4].

Sistema de Almacenamiento	Capacidad volumétrica (kgH ₂ m ⁻³)	Inconvenientes
Hidrógeno comprimido a 80 MPa	~40	<ul style="list-style-type: none"> - Problemas de seguridad con respecto a la presión requerida - Costo de presurización - Grandes caída de presión durante su uso - Fragilización de los tanques de almacenamiento
Hidrógeno líquido en tanque criogénico a 21 K	~71	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdidas por transferencia de calor - Seguridad - Costo de licuefacción
Almacenamiento en estado sólido (Hidruros metálicos en estado sólido)	80-160	<ul style="list-style-type: none"> - Ninguno de los anteriores

Tabla 1.1.1. Comparación de tecnologías para el almacenamiento de hidrógeno [3,4].

Como se puede observar en la Tabla 1.1.1, el principal inconveniente de almacenar hidrógeno por compresión es su baja capacidad de acumulación por unidad de volumen, ~40 kgH₂ m⁻³ a ~80 MPa [3,4]; hecho de suma importancia si se considera que el contenido energético brindado por la compresión de hidrógeno a 70 MPa es aproximadamente la séptima parte del contenido energético ofrecido por el mismo volumen de gasolina [4]. Además, pese a ser una técnica simple y económica, la gran caída de presión durante su utilización, la alta presión implicada en los contenedores y la fragilización de las partes metálicas del sistema debida a la exposición con el hidrógeno aún plantean cuestionamientos referentes a la seguridad de este método [4].

Por su parte, el almacenamiento de hidrógeno en estado líquido permite conseguir cerca del doble de la capacidad de hidrógeno por unidad de volumen en comparación con el método por compresión (ver Tabla 1.1.1) [1]; sin embargo, el hecho de almacenar hidrógeno en estado líquido presenta grandes inconvenientes como lo son el elevado

costo de licuefacción y las pérdidas por evaporación, sin mencionar las cuestiones de seguridad asociadas al manejo de materiales criogénicos [1-4].

Finalmente, los materiales que no presentan las desventajas técnicas y de seguridad concernientes a las condiciones de temperatura y presión requeridas en la compresión y licuefacción del hidrógeno, son los materiales de estado sólido (MES). En la Tabla 1.1.1 se muestra el intervalo de la capacidad volumétrica de distintos hidruros metálicos en comparación con los métodos convencionales. Como se puede observar, estos materiales presentan una capacidad volumétrica que supera a la exhibida por las técnicas anteriores, además, el hecho de no presentar ninguno de los inconvenientes relativos a la seguridad del sistema posiciona al almacenamiento en estado sólido como el método con mayor potencial dentro de este ámbito [1].

1.2 ANTECEDENTES DEL ALMACENAMIENTO EN ESTADO SÓLIDO

El estudio del almacenamiento de hidrógeno en estado sólido floreció con la implementación de hidruros metálicos debido a que son materiales que no involucran grandes presiones en el proceso de síntesis y puesto que la liberación de hidrógeno ocurre a partir de procesos endotérmicos, hecho que los sitúa como uno de los métodos de almacenamiento más seguro de todos [1]. Además, cabe destacar que el hidrógeno obtenido a partir de estos materiales ostenta un muy alto grado de pureza.

Actualmente, el progreso en nanociencias y nanotecnología ha permitido estudiar nuevos MES que ofrecen alternativas favorables para el almacenamiento de hidrógeno y que requieren de una menor energía para llevar a cabo el proceso de descarga del gas. En particular, la diferencia primordial entre los hidruros y los nuevos MES consiste en los mecanismos de adsorción de hidrógeno, siendo de naturaleza disociativa para los primeros y de naturaleza asociativa para los segundos [5,6].

La *adsorción disociativa* es un proceso que comienza con la adsorción superficial del hidrógeno molecular. Posteriormente, las moléculas son disociadas en átomos individuales que forman progresivamente una solución sólida de hidruro. De esta manera,

el proceso está caracterizado por tener grandes inconvenientes para disociar el enlace de hidrógeno y para recombinar los átomos en el proceso de desorción [5].

Por otra parte, la *adsorción asociativa* constituye proceso de fisisorción, es decir, el hidrógeno molecular se integra al material mediante interacciones de van der Waals, de manera que la energía de unión es típicamente menor a 10 kJmol^{-1} . Esta característica convierte a los materiales porosos en una opción muy atractiva pues su utilización no supone problemas de reversibilidad en el proceso de carga y descarga y, a diferencia de la *adsorción disociativa*, previene situaciones concernientes a la liberación de calor en el proceso de carga [5].

De esta forma, es posible definir a los sistemas de *adsorción asociada* como materiales porosos con extensas áreas superficiales entre los que pueden distinguirse 4 grupos: (1) materiales compuestos por carbono, (2) nanotubos de boro y nitrógeno, (3) zeolitas, y (4) estructuras metal-orgánicas; no obstante, estos últimos han recibido mayor atención debido a la diversidad estructural con la que pueden ser diseñados y en virtud del mayor grado de reversibilidad en el proceso de carga y descarga de hidrógeno [5].

1.3 NUEVOS MES: LOS MOFs

Los MOFs son sólidos cristalinos constituidos por iones metálicos unidos mediante puentes moleculares orgánicos conforman cavidades nanométricas que pueden saturarse con partículas gaseosas [6]. Dentro de la clasificación de materiales mencionada con anterioridad, los MOFs se destacan por ser uno de los mejores sistemas de *adsorción asociada* para el almacenamiento de hidrógeno pues se distinguen por ser materiales microporosos de muy baja densidad con grandes áreas superficiales [7]. Por ejemplo, antes de la introducción de estas estructuras se podían encontrar áreas superficiales de $\sim 2,030 \text{ m}^2/\text{g}$ en carbón amorfo; hoy en día, es posible sintetizar MOFs con áreas superficiales mayores a $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$, hecho que incrementa su capacidad para almacenar hidrógeno en comparación con otros materiales [6].

El IRMOF-1 (del inglés, *Isorecticular Metal-Organic Framework-1*), mejor conocido como MOF-5, constituye un pilar en el desarrollo de los MOFs debido a que sus

propiedades estructurales y fisicoquímicas atrajeron la atención de investigadores de distintas áreas e impulsaron un nuevo campo de estudio [8]. Este material, reportado por primera vez en el año de 1999 por Yaghi et al. en la revista Nature [9], está compuesto por grupos inorgánicos $[OZn_4]^{6+}$ con arreglos tetraedrales unidos mediante grupos $[O_2C-C_6H_4-CO_2]^{2-}$ que dan forma a un sistema cristalino cúbico de alta porosidad (Ver Figura 1.1.1) [5,9]. Empero, también se le puede encontrar en su forma interpenetrada, MOF-5-int, en la que la estructura crece de manera entrelazada, como se observa en la Figura 1.1.2 [5].

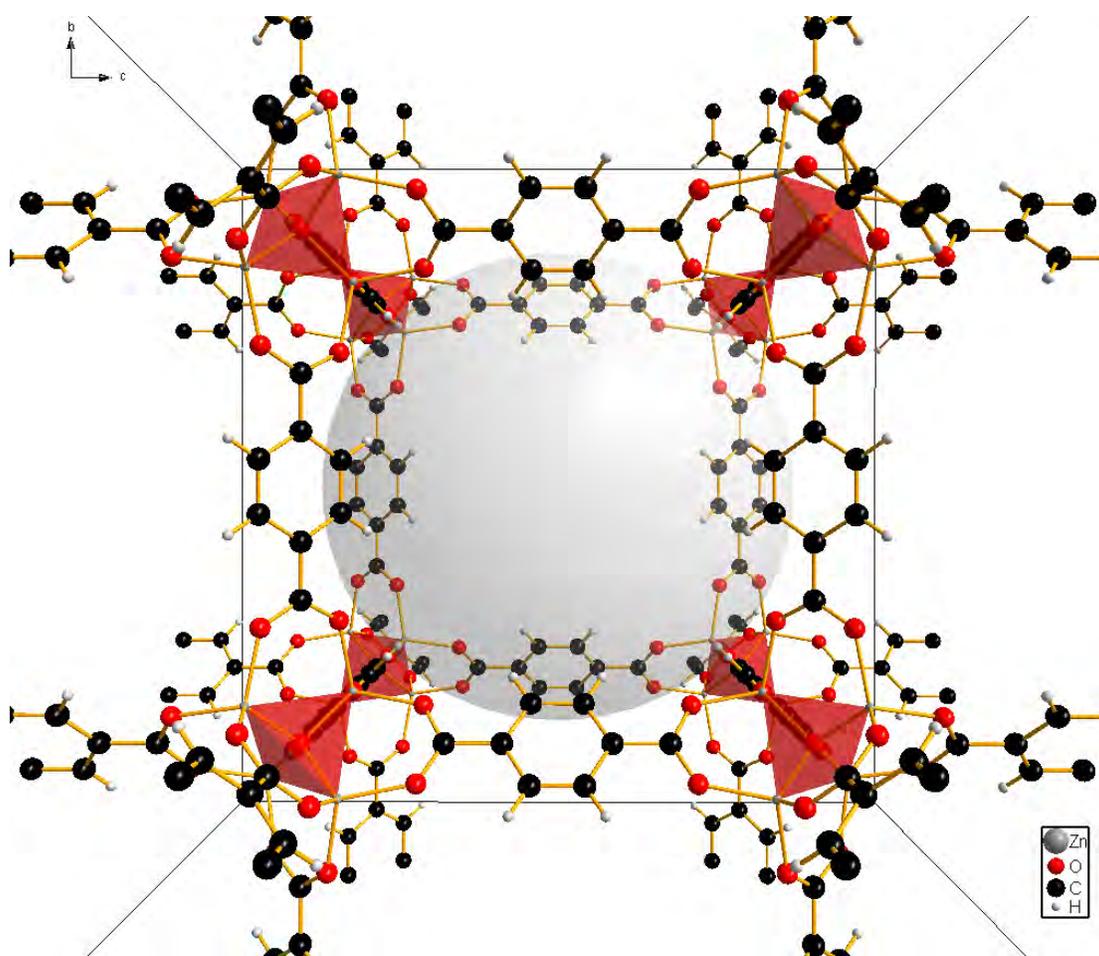


Figura 1.1.1. Simulación de la celda unitaria del MOF-5 a partir de la información reportada por Yaghi [9]. La esfera de color blanco mostrada en el centro de la estructura representa el tamaño de poro o espacio provisto por el material.

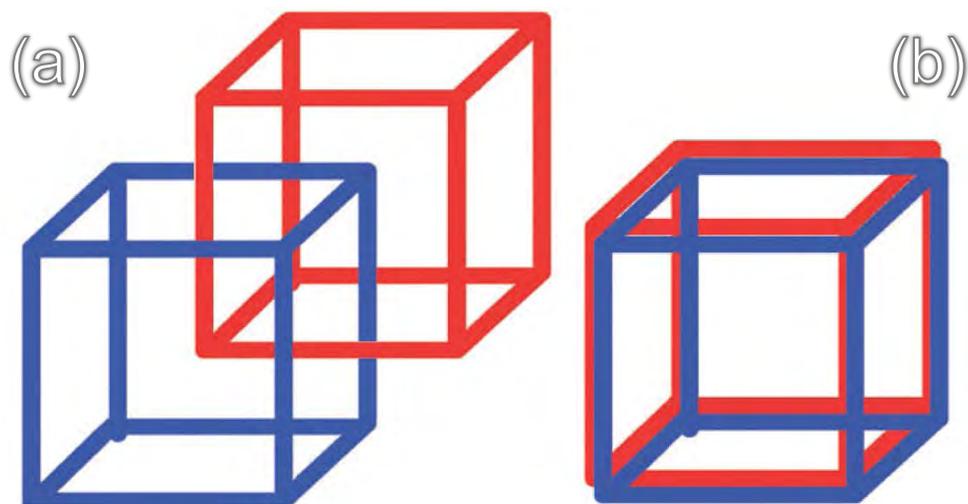


Figura 1.1.2. Ilustración del crecimiento interpenetrado del MOF-5-int [5]. En el caso (a) existe un desplazamiento máximo en los ejes coordenados (x, y, z) igual a la mitad del tamaño de poro entre las unidades de repetición. En el caso (b) las unidades de repetición se entrelazan minimizando su distanciamiento sin que exista superposición atómica [5]. Cabe resaltar que tanto en la instancia (a) como en la instancia (b) existe una reducción en el volumen de poro del material.

Los primeros en reportar un área superficial de $3,534 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el MOF-5 y una capacidad gravimétrica para almacenar hidrógeno de 1.00 wt% a ~ 20 atm y temperatura ambiente, fueron Rosi et al. en el año 2003 [10]. No obstante, tan sólo un año más tarde, Rowsell y sus colaboradores consiguieron una capacidad gravimétrica de 1.30 wt% a una presión de 1 atm y a una temperatura de 77K [11].

De este modo, a partir de los trabajos publicados en las últimas dos décadas, se ha observado que las variantes en los métodos de síntesis, así como la implementación de tratamientos post-sintéticos, han optimizado las propiedades de este material y han provisto de información importante para el desarrollo de este campo [12-14]. Por este motivo, el estudio del MOF-5 ha mantenido el interés de los investigadores y actualmente se continúan publicando artículos de este material en conjunto con el desarrollo otros MOFs [12-14].

Los métodos de síntesis más difundidos para la producción de estos materiales son cinco: (1) el método solvotermal o por calentamiento; el cual se distingue por ser la vía más difundida para investigar el efecto de los parámetros de síntesis en la producción de MOFs, (2) la síntesis asistida por microondas, (3) la síntesis electroquímica, (4) la

síntesis mecanoquímica y (5) la síntesis sonoquímica. En general, cada método de síntesis ofrece un tiempo de cristalización, morfología y tamaño de partícula característico; no obstante, sus variaciones han permitido obtener MOFs con distintas características en tiempos de producción reducidos [13-15].

Actualmente, las propuestas teóricas y experimentales de distintos MOFs dirigidas al almacenamiento de hidrógeno presentan capacidades gravimétricas a temperatura ambiente cercanas a los objetivos propuestos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América; sin embargo, aún se requiere de mayor investigación para establecer los protocolos y las condiciones de síntesis más adecuadas para su producción a nivel industrial [4,6,16].

En virtud de sus características, los MOFs representan un candidato ideal para el almacenamiento de hidrógeno basado en la fisisorción. Asimismo, en vista del potencial en el campo de estudio, todo indica que la tecnología de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido constituye una excelente alternativa para lograr la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una economía basada en el hidrógeno.

1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del trabajo consiste en sintetizar y caracterizar el material MOF-5.

Los objetivos particulares son:

1. Caracterizar el material sintetizado por medio de las siguientes técnicas:
 - a) Difracción de rayos X
 - b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - d) Detección de electrones emitidos por rayos X (XPS)
2. Obtener el área superficial específica y las características de poro del material.
3. Identificar la celda cristalina del MOF-5 y obtener el parámetro de red con base en los resultados experimentales.

1.5 HIPÓTESIS

El incremento en la concentración del ligando orgánico en la síntesis del MOF-5 permite disminuir el tamaño de los cristales y conseguir un incremento en el área superficial del material.

2. SÍNTESIS DEL MOF-5

Para la síntesis del MOF-5 se implementó una variante de la metodología empleada por Barbara Panella, Michael Hirscher, Hermann Pütter y Ulrich Müller, descrita en el artículo “*Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared*” publicado en el año 2006 por la revista *Advanced Functional Materials* [17]. Dicha variante consistió en la modificación de la proporción molar de la fuente metálica y del ligando, así como en la sustitución de dietilformamida por dimetilformamida como disolvente para llevar a cabo la reacción. Todo ello con base en la tendencia observada en la literatura y en lo reportado por McKinstry et al. en el artículo “*Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal-Organic Framework (MOF-5) Crystals*”. *Crystal Growth and Design*, 13(12), 2013, 5481-5486 p.

EQUIPO	SUSTANCIAS
1. Tubo condensador	1. Nitrato de zinc hexahidratado $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$
2. Sistema de reflujo	98% (Sigma-Aldrich)
3. Matraz de bola pyrex (50 ml)	2. Ácido tereftálico $[C_6H_4(COOH)_2]$ 98%
4. Agitador magnético	(Sigma-Aldrich)
5. Plancha de calentamiento	3. Dimetilformamida [DMF] HPLC 99.5%
6. Filtro de vidrio	(Sigma-Aldrich)

- | | |
|---------------------|--|
| 7. Matraz kitasato | 4. Cloroformo [CHCl ₃] 99.8% |
| 8. Horno de vacío | (Faga Lab) |
| 9. Bomba de vacío | |
| 10. Desecador pyrex | |

2.1 METODOLOGÍA

1. La síntesis del material MOF-5 se llevó a cabo en un matraz de bola equipado con un sistema de reflujo, plancha de calentamiento y agitador magnético.
2. Dentro del matraz se disolvieron 0.480 g (2.9 mmol) de ácido tereftálico y 2.290 g (7.7 mmol) de nitrato de zinc hexahidratado en 50 ml (65 mmol) de DMF mediante agitación durante 30 min.
3. Posteriormente, la solución se calentó a 130°C manteniendo la agitación durante 4 h. El inicio de la cristalización fue identificado por la presencia de un precipitado blanquecino tras un lapso de 35 min.
4. Una vez transcurridas las 4 h de reacción, se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente; posteriormente, el producto fue filtrado.
5. A continuación, el material fue suspendido en 20 ml de CHCl₃ y se mantuvo en agitación durante 24 h para desplazar las moléculas de DMF que pudieran encontrarse alojadas dentro de los poros del material (proceso conocido como *activación*). Transcurrido este lapso, el producto se filtró nuevamente. Todo el procedimiento se repitió 3 veces más.
6. Finalmente, el producto fue secado en horno de vacío a 70°C y <10 kPa para volatilizar el CHCl₃.
7. El producto se mantuvo almacenado en un desecador en todo momento exceptuando los periodos de análisis.

3. CARACTERIZACIÓN DEL MOF-5

El material sintetizado fue analizado por medio de distintas técnicas que permitieron identificar su estructura cristalina y composición química para determinar si su constitución correspondía con la del MOF-5. Finalmente, se investigó su capacidad como material útil para el almacenamiento de hidrógeno con base en las mediciones de área superficial.

A continuación, se describen las técnicas empleadas en la caracterización del material sintetizado en este trabajo.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica adecuada para analizar materiales híbridos pues constituye un método de caracterización no destructivo que permite determinar la composición cristalina y la pureza de fase de un material [18].

Esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos X monocromático con el fin de detectar y registrar la dirección e intensidad de los haces difractados en torno al material de estudio [16]. Dicho proceso ocasiona que las ondas dispersadas coherentemente por los átomos del material interfieran a lo largo de distintas direcciones, lo que deriva en una relación geométrica o patrón de difracción que provee información de la estructura cristalina del material [19].

Para que exista interferencia constructiva entre dos frentes de onda en fase difractados por planos paralelos con una separación d y un ángulo de incidencia θ , la diferencia de camino óptico debe ser igual a la longitud de onda del haz (λ) o a un múltiplo de su valor [19]. Esto se conoce como la ley de Bragg y se expresa de la forma:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

La construcción geométrica requerida para derivar la ley de Bragg se muestra en la Figura 3.1.1.

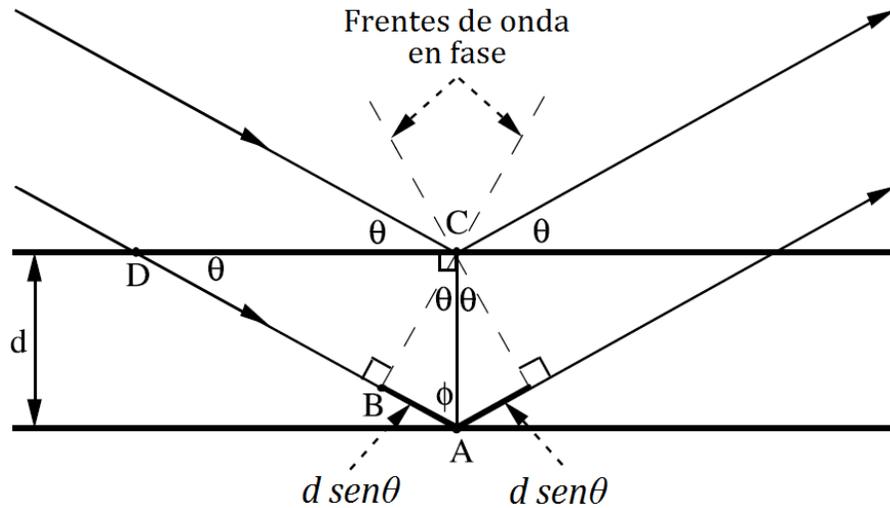


Figura 3.1.1. Esquemización de la trayectoria descrita por dos ondas coherentes difractadas por dos planos con un espaciado d [19]. Puesto que los triángulos **ABC** y **ABD** son semejantes, es posible demostrar geoméricamente que θ es el ángulo complementario de ϕ . Por consiguiente, la diferencia de camino óptico entre las trayectorias de los haces es igual al doble de la magnitud del segmento **AB** y se relaciona con el ángulo de incidencia de la forma $2 \mathbf{AB} = 2d \text{ sen}\theta$.

De este modo, las distancias interplanares de un cristal están relacionadas con el ángulo de incidencia de cada uno de los máximos de intensidad o picos presentes en su patrón de difracción y sus dimensiones están dadas en función los índices de Miller y el parámetro de red. Por ende, a partir del análisis de difracción de rayos X, es posible identificar la estructura de un material al comparar la intensidad y posición de los picos del difractograma con un estándar o patrón de difracción de referencia [19].

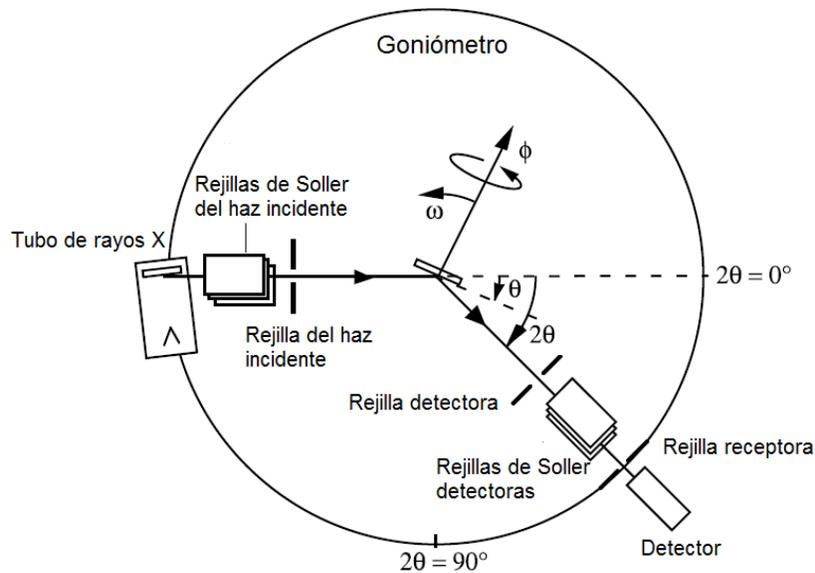


Figura 3.1.2 Esquema de los componentes básicos de un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ). La muestra está situada en el centro del diagrama. Se observan los ángulos de movimiento del goniómetro θ , ω y ϕ y la muestra está situada en el centro del diagrama [19].

El difractómetro de rayos X es el sistema que permite medir la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia. Como se muestra en la Figura 3.2.1, se compone principalmente por la fuente de rayos X, el detector de rayos X, un conjunto de rejillas; empleadas para colimar los haces incidentes y los haces difractados con el fin de obtener una buena resolución angular en el patrón de difracción, el goniómetro; encargado de efectuar los movimientos mecánicos del tubo de rayos X, la muestra y el detector, y la electrónica requerida para el conteo de pulsos en sincronización con las posiciones del goniómetro (no ilustrado) [19].

Por su parte, el detector debe ser rotado en un ángulo 2θ con el fin de garantizar que los haces difractados abandonen la muestra con un ángulo θ al momento de llevar a cabo el análisis [19]. Cabe resaltar que los ángulos ϕ y ω no afectan a especímenes policristalinos con orientaciones cristalinas al azar, por lo que son importantes únicamente para el análisis de materiales con textura cristalográfica [19].

En este estudio se utilizó un equipo Philips X'pert MPD con una fuente de rayos X de 0.15418 nm (Cu κ_α) y configuración Bragg-Brentano. La intensidad de los haces difractados se midió en el intervalo 0-40° (2θ).

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) produce imágenes con una resolución de 1-20 nm al detectar la emisión de electrones provenientes de la superficie de un material a causa de la interacción con el barrido de un haz colimado de electrones con energías de entre 1-40 keV [18,20].

En general, un microscopio electrónico opera bajo los mismos principios básicos que rigen a la microscopía óptica; sin embargo, en sustitución de la luz, emplea un haz colimado de electrones como fuente de irradiación, opera en alto vacío y utiliza lentes electromagnéticas para enfocar el haz de electrones [21]. El poder de resolución de un microscopio electrónico está limitado principalmente por la longitud de onda de la fuente empleada, de este modo, una menor longitud de onda confiere una mayor resolución [21,22].

En la microscopía electrónica de barrido, la detección de electrones secundarios constituye el modo de operación más común. Estos electrones se caracterizan por tener energías típicas menores a 50 eV y por ser emitidos desde la parte más externa de la superficie de la muestra a causa de la excitación atómica producida por la interacción inelástica con el haz de electrones [23]. Este modo de operación colecta los electrones secundarios para producir imágenes con gran profundidad de campo, por lo que resulta sumamente útil para analizar la topografía de un material [18].

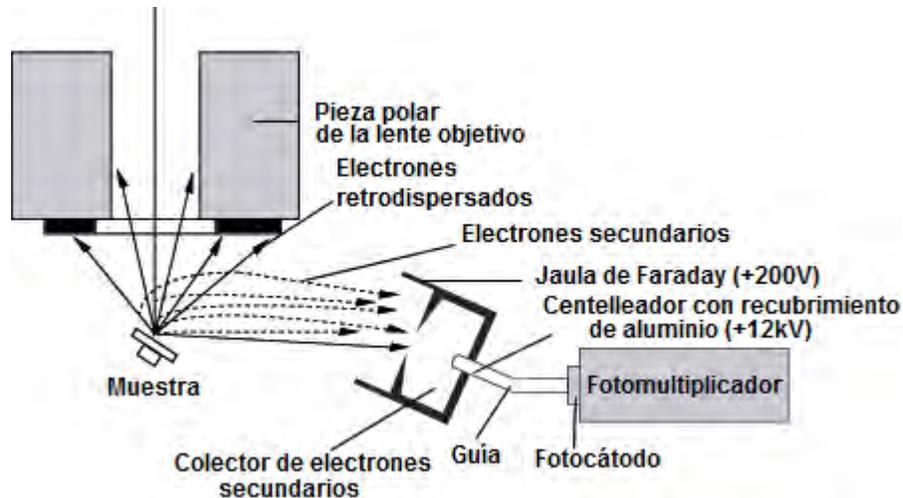


Figura 3.2.1. Esquema del funcionamiento básico de un microscopio electrónico de barrido. Los electrones secundarios son la principal fuente de información de esta técnica [23].

Como se observa en la Figura 3.2.1, el sistema de detección de un microscopio electrónico de barrido colecta los electrones secundarios empleando una rejilla y un potencial eléctrico. Posteriormente, los electrones son acelerados y dirigidos al centelleador donde la señal es convertida en luz por catodoluminiscencia. Finalmente, el fotomultiplicador convierte y amplifica la señal lumínica en una corriente eléctrica que es registrada como una distribución bidimensional de intensidades que puede ser visualizada en una pantalla o monitor a través de un convertidor analógico-digital [24].

En este estudio se utilizó un equipo JEOL JSM-5300 provisto de un detector de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva y un sistema de adquisición digital de imágenes. Se obtuvieron micrografías de la topografía del material con un voltaje de operación de 15 kV y magnificaciones de 50X-1500X.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite obtener imágenes con una resolución del orden de angstroms de la

estructura interna de un material por medio de un haz colimado de electrones de alta energía que se transmite a través de la muestra [18].

El principio de operación de un microscopio electrónico de transmisión es análogo al de un microscopio óptico; no obstante, esta técnica emplea un haz colimado de electrones, acelerados típicamente en el orden de cientos de KeV, para irradiar el material de estudio.

A diferencia de la microscopía electrónica de barrido, el grosor de la muestra es un factor muy relevante en la microscopía electrónica de transmisión ya que de esto depende que el haz incidente sea transmitido de manera efectiva; por ejemplo, un material con un grosor de $\sim 200 \text{ \AA}$ requiere una energía de operación de 100keV para poder ser examinado [22]. De este modo, los electrones transmitidos, junto con los electrones dispersados elástica e inelásticamente por la estructura interna de la muestra, proveen la información principal para el análisis y la generación de imágenes en la microscopía electrónica de transmisión [25].

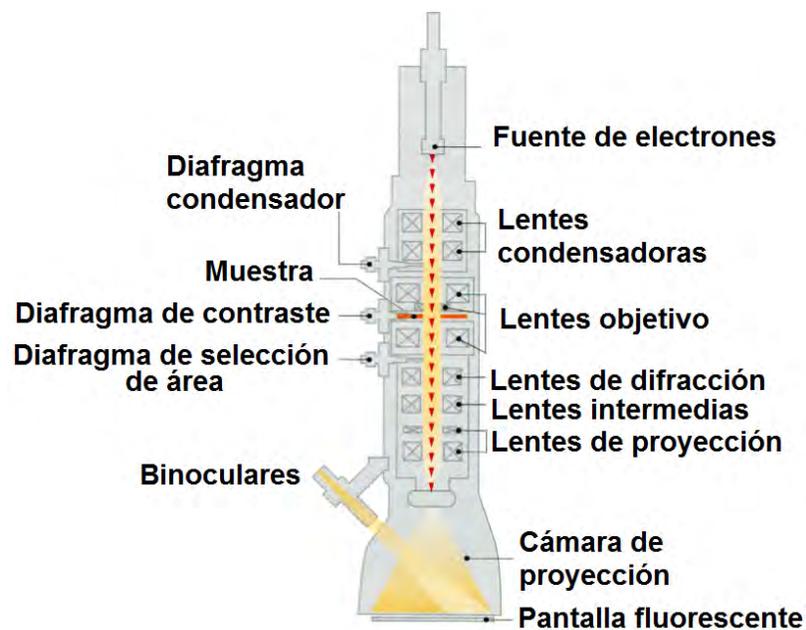


Figura 3.3.1. Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión [25].

Como se observa en la Figura 3.3.1, un microscopio electrónico de transmisión se compone principalmente por un sistema de iluminación, un sistema de magnificación y un sistema de generación de imagen. El sistema de iluminación está constituido por la fuente de electrones, las lentes condensadoras y el diafragma condensador, y su objetivo es conducir a los electrones desde la fuente hasta el espécimen. Por su parte, el sistema de magnificación está compuesto por el mecanismo de sujeción de la muestra, las lentes objetivo, el diafragma de contraste y el diafragma de selección de área. Esta sección es sumamente importante pues es aquí donde acontecen todas las interacciones con el haz de electrones y donde ocurre la magnificación principal de la imagen. Finalmente, el sistema de generación de imagen, conformado principalmente por las lentes de difracción, las lentes intermedias y las lentes de proyección, se encarga de magnificar y enfocar la imagen final en la pantalla de visualización o en la pantalla de una computadora por medio de un detector CCD [25].

En este estudio se obtuvieron micrografías de alta resolución de la estructura cristalina de la muestra. Se utilizó un equipo JEOL JEM-2010 con un voltaje de operación máximo de 200kV, provisto de un filamento de LaB6 y equipado con un sistema de adquisición digital de imágenes.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que permite analizar los niveles electrónicos internos de un material con el fin de conocer el estado químico y composición elemental de la superficie dentro de un perfil de 1-10 nm de profundidad [27,28].

Esta técnica está fundamentada en el efecto fotoeléctrico ya que analiza la energía cinética de los fotoelectrones emitidos desde la superficie de una muestra a consecuencia de la irradiación de un haz monocromático de rayos X; no obstante, pese a que el análisis energético de los fotoelectrones constituye la información primaria utilizada en XPS, también es posible analizar los electrones Auger que se generan en el proceso [28,29]. El

mecanismo de emisión de los fotoelectrones y los electrones Auger se describe en la Figura 3.4.1.

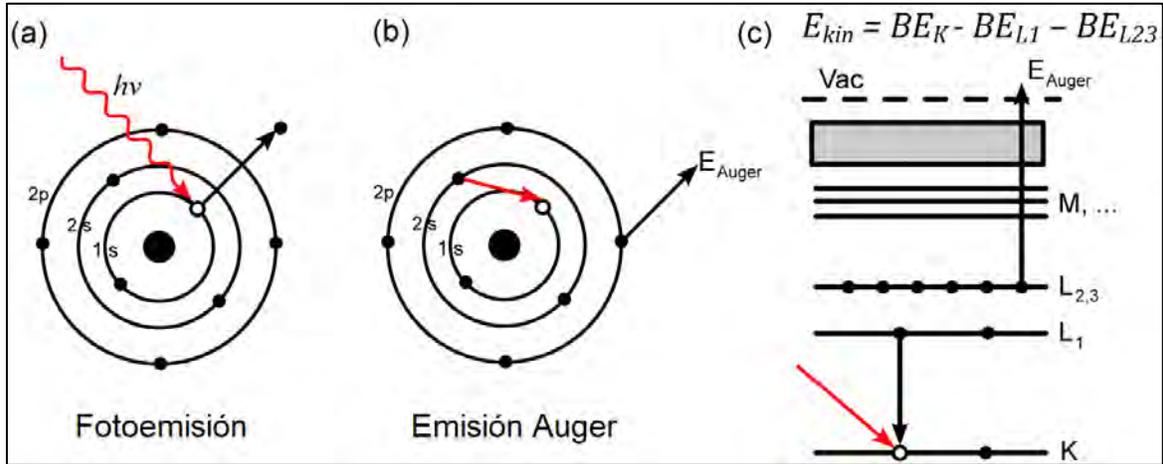


Figura 3.4.1. Esquematación de los mecanismos de fotoemisión y emisión Auger. (a) La emisión de un fotoelectrón de un nivel K ocurre como respuesta a la energía $h\nu$ cedida por la radiación incidente [29]. (b)(c) Posteriormente, un electrón proveniente de un nivel L_1 se relaja y ocupa el estado desalojado por el fotoelectrón. Finalmente, la diferencia energética de la transición es equilibrada por medio de la emisión de un electrón Auger $KL_1L_{2,3}$ con energía cinética $E_{kin} = BE_K - BE_{L1} - BE_{L2,3}$, donde BE_K , BE_{L1} y $BE_{L2,3}$ corresponden a la energía de amarre de los electrones implicados en el proceso.

Como se observa en la Figura 3.4.2, en esta técnica la energía cinética (E_k) de los electrones emitidos es medida por un analizador electrostático. De este modo, debido a que la energía de la fuente ($h\nu$) es conocida y en vista de que la función trabajo del espectrómetro (Φ) puede ser cuantificada, es posible determinar la energía de amarre de los electrones por la relación

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (3.4)$$

De esta manera, puesto la energía del fotoelectrón está en función de su energía de amarre y corresponde a un nivel atómico específico, su análisis permite identificar al elemento de origen y proporciona información acerca de la composición del material en una región de la superficie. Por otro lado, las variaciones en energía de unión, el desdoblamiento de la señal y la distribución de intensidades proporcionan información adicional acerca de la composición química del material analizado [28].

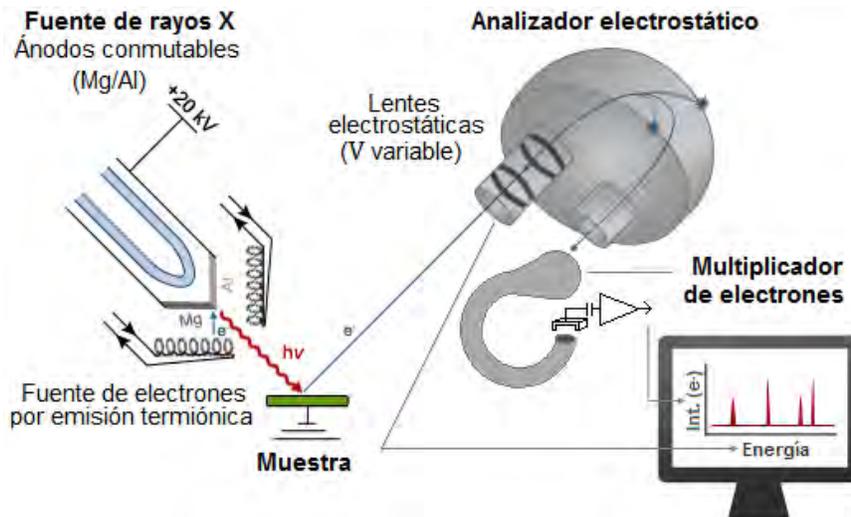


Figura 3.4.2. Funcionamiento básico de un espectrómetro XPS con una fuente de rayos X no-monocromática de ánodos conmutables [31]. El analizador electrostático permite examinar la energía cinética de los electrones emitidos por la muestra mediante la aplicación de un campo electrostático que modifica su trayectoria. De este modo, únicamente son detectados aquellos electrones con una energía cinética que les permita llegar hasta el multiplicador. Finalmente, los resultados del análisis son desplegados en una gráfica de intensidad (electrones detectados) como función de la energía de amarre (espectro XPS).

En este estudio se utilizó un equipo SPECS equipado con un cañón de electrones, un analizador de amplio ángulo, un cañón de iones de argón, un espectrómetro de masas de gases residuales y un detector de electrones secundarios. Se empleó una fuente de rayos X con ánodo de aluminio de 1486.6 eV ($Al\ \kappa_{\alpha}$) y se midió la intensidad de los electrones emitidos para cada energía cinética con el fin de obtener el espectro o curva de distribución de energía. Las energías de amarre fueron calibradas tomando como referencia el pico de C1s relativo a hidrocarburos correspondiente a 285 eV.

3.5 ANÁLISIS BET PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

El análisis de BET para la determinación del área superficial (BET SA, por sus siglas en inglés) está basado en la teoría de Brunauer-Emett-Teller y constituye el protocolo más utilizado para la evaluación del área superficial de materiales porosos por medio de la adsorción de un gas [32,33]. Esta técnica comprende la estimación del área externa y del área de los poros de la muestra con el fin de determinar el área superficial específica de un material en m^2/g . Además, proporciona información importante para el estudio de los efectos de la porosidad de la superficie y el tamaño de poro de la muestra al aplicar distintos métodos de análisis, permitiendo así evaluar el método de producción de un material y su rendimiento en diferentes aplicaciones [29-36].

El área superficial de un material está determinada por la adsorción física de un gas (adsorbato) sobre la superficie del sólido analizado (adsorbente) y se deriva a partir del cálculo del adsorbato correspondiente a la formación de monocapa sobre la superficie del adsorbente [32,33].

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir o teoría de adsorción molecular de monocapa, aplicada a un régimen de adsorción de multicapa [37]. El modelo de Langmuir explica el proceso de adsorción suponiendo que el adsorbato se comporta como un gas ideal en condiciones isotérmicas. En estas circunstancias, existe una relación entre la presión parcial del adsorbato y su volumen cuando éste es adsorbido por un sólido ideal provisto de sitios disponibles para su vinculación. De este modo, el modelo trata dicha unión como una reacción química entre una molécula del adsorbato (A_g) y un sitio disponible del adsorbente (S) que produce un complejo A_{ad} con una constante de equilibrio asociada (K_{eq}), como se muestra en la siguiente ecuación [35,38,40].



Las asunciones planteadas por el modelo de Langmuir son las siguientes [35-39]:

1. La superficie que contiene los sitios de adsorción es completamente homogénea y todos los sitios disponibles para la adsorción son energéticamente idénticos.

2. La probabilidad de adsorción o desorción por parte de un sitio es independiente del número de moléculas adyacentes: las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.
3. La energía de activación para la desorción es igual a la entalpía de adsorción.
4. La fase de vapor del adsorbato obedece la Ley de los gases ideales.
5. El punto máximo de adsorción corresponde a la formación de monocapa. Las moléculas del adsorbato no se depositan sobre moléculas adsorbidas previamente, en cambio, son vinculadas únicamente con sitios libres (vacantes) de la superficie del adsorbente.

Por su parte, la teoría de BET hace las siguientes consideraciones para implementar la extensión de la teoría de Langmuir [35,38,39]:

1. Las moléculas gaseosas son adsorbidas físicamente formando capas de manera indefinida (ver Figura 3.5.1).
2. La energía de interacción entre las moléculas del adsorbente y la superficie es mayor para la primera capa y decrece para las capas consecutivas.
3. La teoría de Langmuir puede ser aplicada a cada capa.

De esta manera, a partir de las condiciones anteriores, la teoría de BET queda descrita por la ecuación de Brunauer-Emett-Teller:

$$\frac{1}{V(P_0/P - 1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.6)$$

donde V es el volumen del gas adsorbido a una presión relativa P/P_0 , V_m es el volumen del adsorbato correspondiente a la cobertura de monocapa sobre la superficie del adsorbente, P y P_0 corresponden a la presión de saturación y la presión de equilibrio, respectivamente, y C es la constante de BET, relacionada con la entalpía de adsorción de la primera capa e indicador de la magnitud de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente [32,35,36,40].

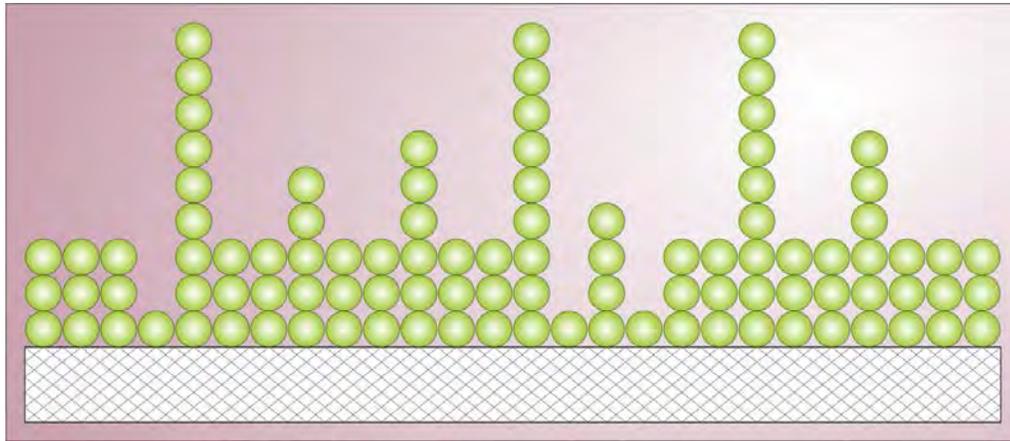


Figura 3.5.1. Esquematación del modelo de BET para la adsorción de multicapa [41].

El proceso de medición de esta técnica es llevado a cabo por un analizador automatizado a la temperatura de ebullición del adsorbato y el principio de medición consiste en determinar el volumen del gas adsorbido (V) en la superficie de la muestra como función de la presión relativa (P/P_0) [33,34]. Generalmente, el nitrógeno es el adsorbato utilizado por esta técnica, sin embargo, también suelen emplearse gases inertes como el argón o el kriptón [32,34].

El análisis de los datos requiere que la ecuación de BET (3.6) sea graficada linealmente de la forma $[1/V(P_0/P - 1)]$ vs. (P/P_0) , esto con el fin de determinar el valor de V_m a partir de la intercepción con el eje de las ordenadas y la pendiente de la gráfica. De esta manera, una vez que se conoce el valor de V_m es posible calcular el área superficial de la muestra y por consiguiente el área superficial específica del material [32,35,37,40].

En este estudio se utilizó un equipo automatizado micrométrico TriStar II para la determinación del área superficial y la porosidad del material. La muestra fue sometida a un proceso de desgasificación mediante aplicación de vacío a 250°C. Las mediciones se llevaron a cabo empleando nitrógeno como adsorbato a una temperatura de 77 K.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se describe el análisis de los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización. En este informe se confirma que el material sintetizado corresponde al MOF-5, además, se presenta información acerca de la estructura cristalina, su composición y proporción elemental, la morfología y tamaño de los cristales, el tamaño de poro y el área superficial específica BET.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Se llevaron a cabo mediciones por XRD para determinar la cristalinidad del material, posteriormente, los resultados fueron comparados con el difractograma obtenido a partir de la simulación de la estructura.

Como se observa en la Figura 4.1.1, los cuatro picos principales característicos de la estructura cúbica del MOF-5, correspondientes a los planos {2,0,0}, {2,2,0}, {4,0,0} y {4,2,0}, se aprecian bien definidos y sus posiciones coinciden con el difractograma de la simulación, así como con lo reportado en la literatura [42-44].

Por otra parte, es posible observar un desdoblamiento con respecto a $2\theta = 9.7^\circ$ inexistente en el difractograma simulado. Esto puede deberse tanto a la interpenetración de la estructura, proceso que conlleva a su deformación parcial, así como a la presencia de especies de Zn dentro de los poros del material conforme a lo indicado por Hafizovic et al., 2006 [45]. No obstante, esto último puede suponer tan sólo una contribución menor puesto que la posición de los picos no corresponde con lo reportado [45]. Por lo tanto, el desdoblamiento de 9.7° sugiere particularmente la existencia de dos fases, una no interpenetrada y otra interpenetrada, MOF-5 y MOF-5-int, respectivamente.

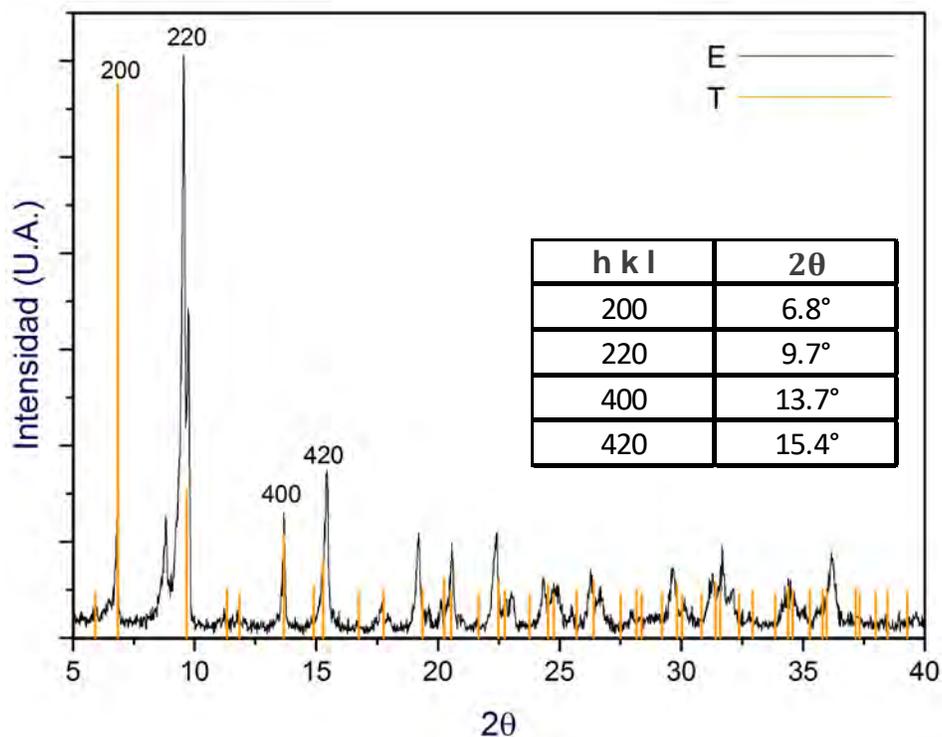


Figura 4.1.1. Superposición de los difractogramas del material MOF-5 obtenidos experimentalmente [E] y por medio de la simulación de la estructura [T]. Se observan indexados los 4 picos principales empleados en la caracterización del MOF-5. La estructura fue generada a partir de la información cristalográfica reportada por Yaghi [9] y el parámetro de red obtenido experimentalmente [9].

Asimismo, se observan discrepancias en las intensidades relativas de los picos situados en 2θ igual a 6.8° , 9.7° y 13.7° , así como la presencia de una señal adicional localizada en 8.8° . Esto puede obedecer a alteraciones en la orientación atómica de los planos cristalinos ocasionadas por la interpenetración de la estructura o por moléculas residuales alojadas dentro del material [42,47-50]; sin embargo, en vista del desdoblamiento observado en $2\theta = 9.7^\circ$, la diferencia en intensidades se atribuye principalmente a la presencia de MOF-5-int, mientras que la señal ubicada en $2\theta = 8.8^\circ$ es adjudicada a la baja hidroestabilidad del material, cuyo efecto pudo manifestarse en el transcurso del análisis.

Finalmente, se reporta un parámetro de red promedio de $a = b = c = 25.935 \text{ \AA}$ calculado a partir del ángulo de Bragg medido para cada una de las contribuciones principales.

Referencia		Parámetro de red (a)
[E] Castillo	2016	25.935 Å
[E] McKinstry et al. [43]	2016	25.838 Å
[E] Heather et al. [44]	2016	25.830 Å
Mueller et al. [51] [E] [T]	2005	25.911 Å 26.137 Å
[E] Yaghi et al. [9]	1999*	25.885 Å
[T] Huang et al. [52]	2006	25.850 Å
[T] Yildirim et al. [53]	2005	25.909 Å

Tabla 4.1.1. Comparativo del parámetro de red del MOF-5 obtenido experimentalmente en contraposición a algunos de los valores teóricos [T] y experimentales [E] reportados en la literatura. * Los valores reportados por Yaghi et al. en el año de 1999 continúan siendo un referente para un gran número de trabajos debido a que constituyeron el primer modelo propuesto de la estructura a partir de la información obtenida experimentalmente.

Como se muestra en la Tabla 4.1.1, los cálculos teóricos elaborados a partir de distintas funciones potenciales han arrojado resultados consistentes con los valores determinados empíricamente. Por ejemplo, mientras el parámetro de red teórico reportado por Huang et al. en el año 2006 presenta una diferencia porcentual del 0.32% con respecto al valor obtenido en el presente trabajo, la cifra experimental reportada por Yaghi et al. difiere tan sólo en un 0.19%. En contraste, la diferencia porcentual referente a los valores experimentales reportados en el año 2016 por McKinstry et al. y Mueller et al. ronda un 0.4% en ambos casos.

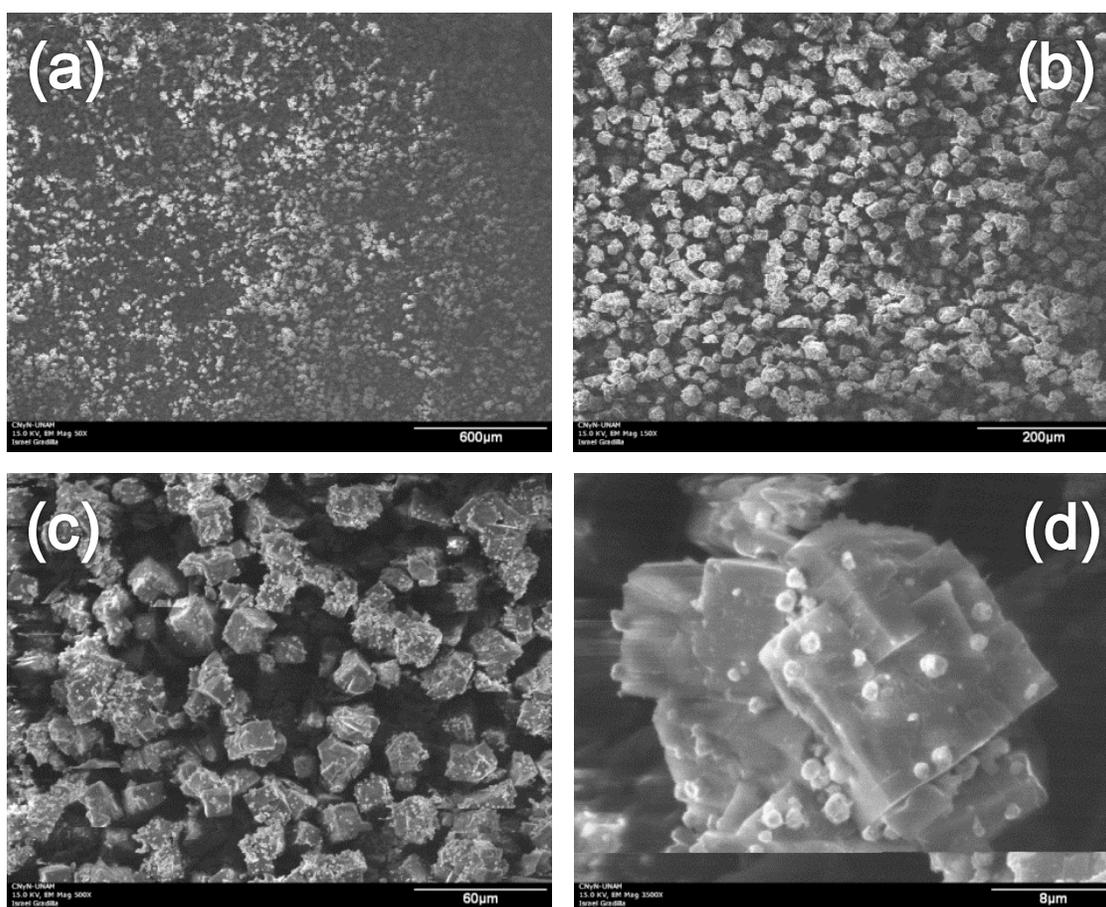
De este modo, como se observa a partir de la información anterior, a pesar de los distintos métodos de síntesis reportados y los modelos teóricos empleados para refinar el

estudio de la estructura, se observa una convergencia entre el parámetro de red determinado en este trabajo y los valores reportados en la literatura para el MOF-5.

Para mayor información con respecto a las diferencias entre los difractogramas del MOF-5 sintetizado a través de distintos protocolos, ver sección 6.1 del Anexo.

4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Por medio de la microscopía electrónica de barrido se obtuvieron diferentes micrografías que permitieron identificar la morfología del material. La carga residual en la muestra causada por el haz de electrones provocó que algunos de los cristales fueran repelidos y dificultó la adquisición de las imágenes.



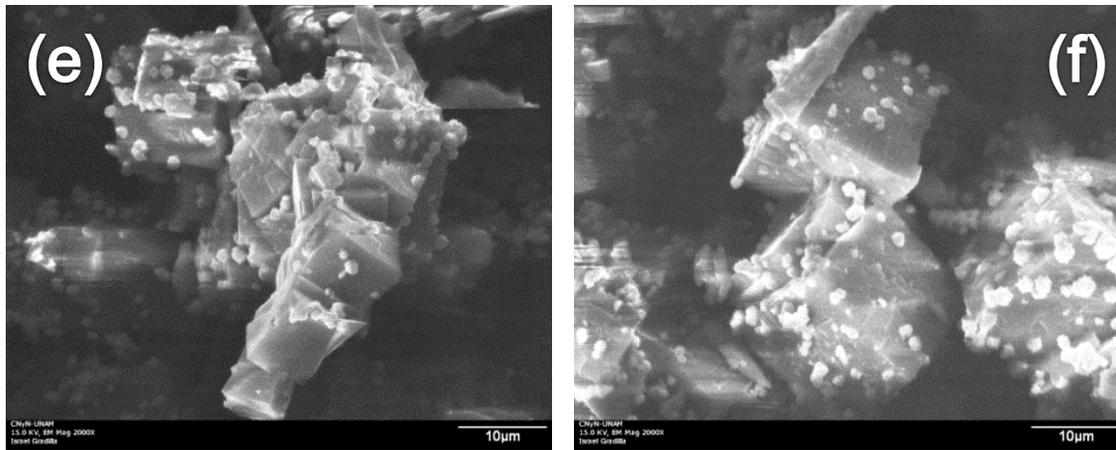


Figura 4.2.1. Micrografías de SEM con magnificaciones (a) 50X, (b) 150X, (c) 500X, (d) 1500X (e) 2000X y (f) 2000X. Se halló una distribución de tamaño de grano de 11-15 μm .

Como se aprecia en la Figura 4.2.1, los cristales exhiben una geometría ortoédrica con una distribución de tamaño de 11-15 μm , aproximadamente siete veces menor a la conseguida por Panella et al. [17]. Asimismo, es posible distinguir la presencia de MOF-5-int y MOF-5 en algunas de las micrografías, particularmente en **(b)**, **(c)** y **(f)**, hecho que confirma lo argumentado en el apartado 4.1 con respecto a la constitución del material.

Por otra parte, cabe resaltar la presencia de diversas partículas situadas sobre la superficie de los MOFs que puede responder a la formación de cristales de menor tamaño, sin embargo, esta cuestión se discutirá más adelante ya que no es posible determinar la naturaleza de las partículas a partir de ésta técnica.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión permitió identificar la estructura cristalina del material; no obstante, a falta de una preparación para examinar los cristales de mayor tamaño únicamente se observaron zonas con una mayor presencia de nanocristales, como se observa en la Figura 4.3.1.

Como se ilustra en las Figura 4.3.2, el análisis de las distancias interplanares confirmó la presencia de los planos $\{200\}$, $\{220\}$, $\{400\}$ y $\{420\}$, y permitió estimar un

parámetro de red promedio correspondiente a 25.706 Å. Este valor difiere tan sólo en un 0.89% de la cifra obtenida a partir del análisis de difracción de rayos X, por lo que se confirma su correspondencia con el MOF-5.

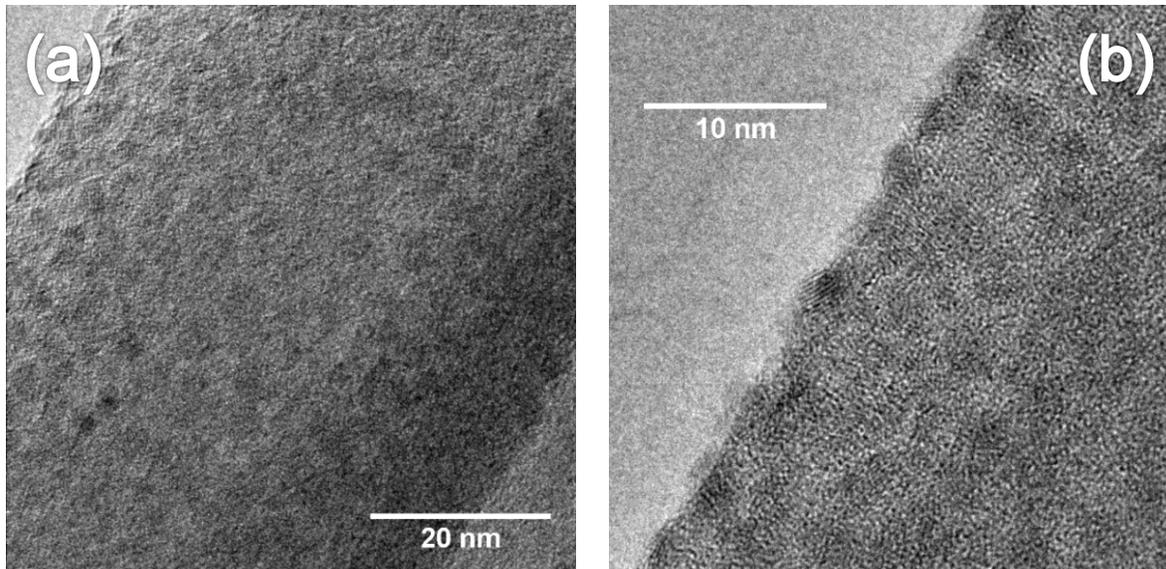


Figura 4.3.1. Micrografías de TEM en distintas zonas del material. Se observa la presencia de nanocristales correspondientes al MOF-5.

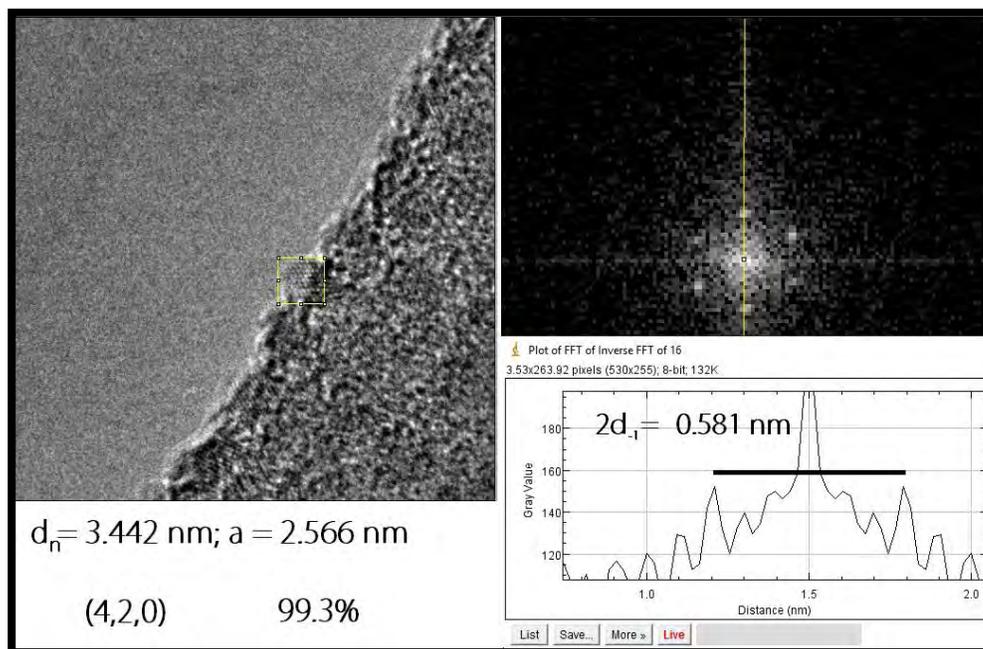


Figura 4.3.2. Análisis de distancias interplanares (d_n) por medio de FFT a partir de una micrografía de TEM. El recuadro amarillo mostrado en la sección izquierda de la imagen indica la región analizada. Este proceso se repitió para cada conjunto de planos observado en las distintas micrografías.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

Por medio del análisis XPS se obtuvo un espectro de reconocimiento para determinar la composición preliminar de la muestra; posteriormente, se adquirieron espectros individuales con el fin de obtener un análisis más detallado sobre el estado de oxidación de cada uno de los elementos detectados.

Como se aprecia en la Figura 4.4.1, el espectro de reconocimiento confirmó la presencia de C, O y Zn, elementos constituyentes del material MOF-5.

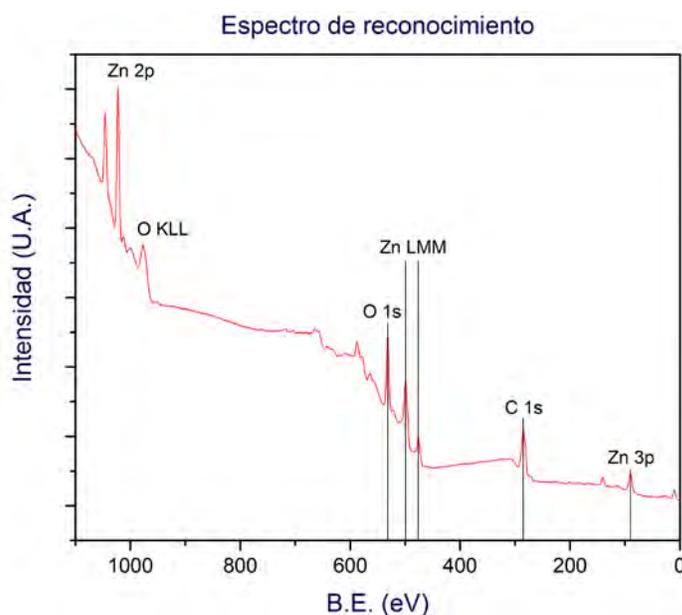


Figura 4.4.1. Espectro de reconocimiento por XPS.

Por su parte, el espectro **Zn 2p** reveló 2 picos correspondientes a las componentes $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ localizados en 1022.2 y 1045.4 eV, respectivamente. Estos niveles no son sensibles al estado de oxidación del elemento en cuestión [54,55], por lo que la presencia de especies de Zn^{2+} , propias del MOF-5, fue corroborada por la emisión Auger **Zn $L_3M_{45}M_{45}$** situada en 987.5 eV, como se observa en la Figura 4.4.2.

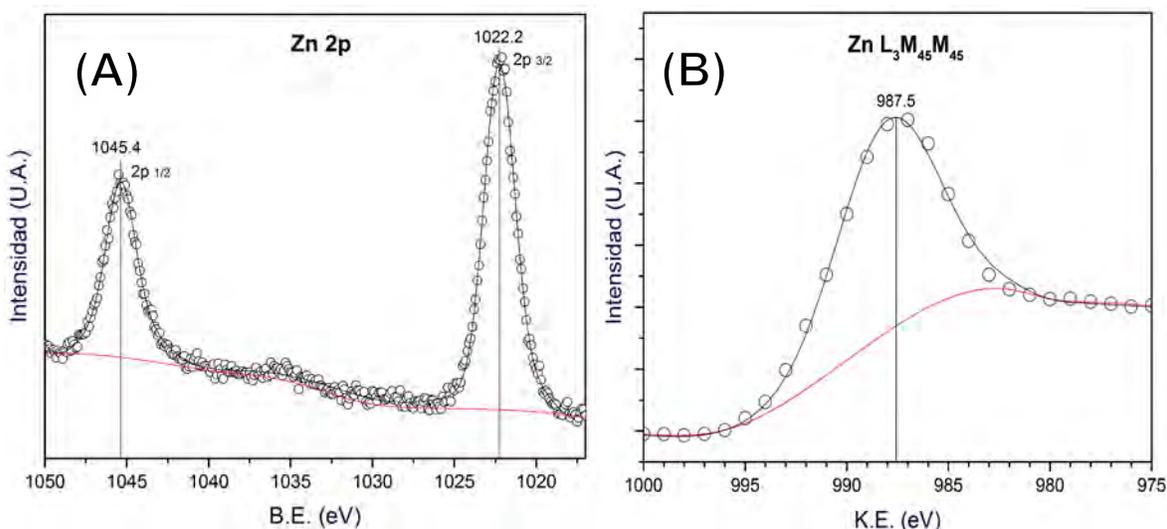


Figura 4.4.2. (A) Espectro XPS de **Zn 2p**. Los picos en 1045.4 y 1022.2 eV corresponden a las componentes $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, respectivamente. (B) Emisión Auger **Zn $L_3M_{45}M_{45}$** situada en 987.5 eV relativa a la presencia de especies Zn^{2+} .

La presencia de especies carbonilo fue confirmada por el pico situado en 531.5 eV en el espectro **O 1s** [56,57], como se observa en la Figura 4.4.3. Sin embargo, la coexistencia de grupos Zn_4O no pudo ser corroborada por la contribución en 529.3 eV conforme a lo reportado en la literatura [54]; esto puede ser atribuido a la baja proporción entre el oxígeno central en los cúmulos de zinc (Zn_4O) y el oxígeno del grupo carbonilo (COO^-) presente en los ligandos del material, hecho que imposibilitaría la observación de una contribución o señal adicional de acuerdo a lo indicado por Müller et al. [55].

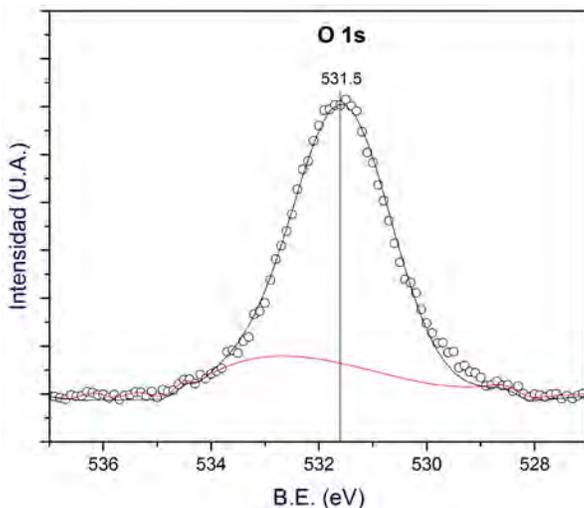


Figura 4.4.3 Espectro XPS de **O 1s**. Se observa un pico en 531.5 eV relacionado con la presencia de grupos carbonilo en la estructura.

Asimismo, como puede apreciarse en la Figura 4.4.4, el espectro **C 1s** muestra un pico de gran intensidad característico del enlace C-C presente en hidrocarburos ubicado en 285 eV, así como una contribución localizada en 289 eV que confirmó la presencia de especies carbonilo (COO⁻) en concordancia con lo determinado por el espectro **O 1s** [56,57].

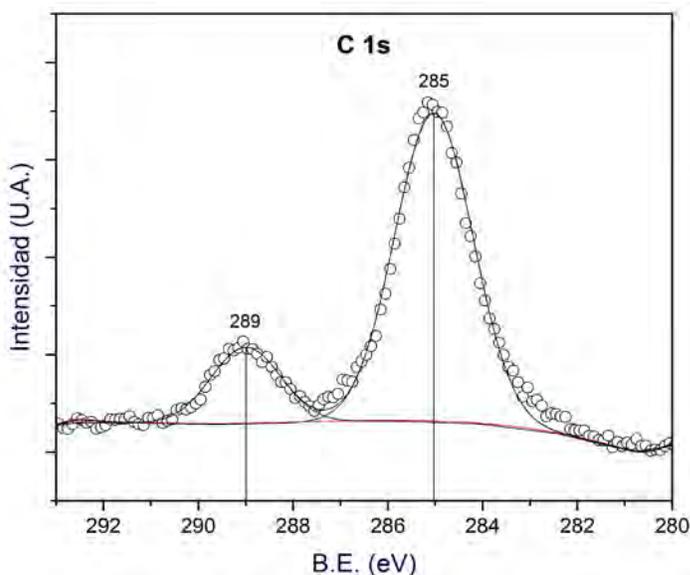


Figura 4.4.4 Espectro XPS de **C 1s**. Deconvolución de dos picos localizados en 289 y 285 eV que caracterizan la presencia de grupos carbonilo e hidrocarburos, respectivamente.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo para determinar los porcentajes de composición elemental de la muestra a partir del cálculo del área bajo la curva de los espectros XPS y su posterior corrección mediante los valores RSF (*Relative Sensitivity Factors*, por sus siglas en inglés). Los valores RSF son constantes características de cada elemento que permiten normalizar el área bajo la curva de los picos de un espectro XPS ($\text{Área} \rightarrow \text{ÁreaRSF}$) con el fin de estimar los porcentajes de composición elemental de una muestra en función de los electrones detectados.

Como se observa en la Tabla 4.4.1, los resultados experimentales mostraron una diferencia porcentual promedio del 8% con respecto a los valores teóricos para la estequiometría del MOF-5. Esto supone una buena estimación si se tienen en consideración los defectos cristalinos propios de cualquier material y la química de su superficie.

$Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$	Átomos (#)	Área	RSF**	Área _{RSF}	Teórico	Exp.
Zn	4	3454.69	5.589	618	7.55%	9.43%
O	13	1226.42	0.78	1572	24.53%	23.99%
C	24	800.86	0.278	2280	45.28%	43.94%
H*	12	-	-	-	22.64%	22.64%

Tabla 4.4.1. Porcentajes de composición elemental del MOF-5 mediante análisis semi-cuantitativo. * Las cifras para el hidrógeno corresponden al valor teórico y fueron integradas a la contribución total para la obtención de un porcentaje general. ** Valores RSF estándar para un analizador hemisférico provistos por el programa CasaXPS.

Por otro lado, el análisis indicó una ligera sobrestimación de Zn, hecho que puede responder a la presencia de complejos Zn-O de acuerdo con lo argumentado en la sección 4.1. No obstante, estos datos no son concluyentes, por lo que se requiere de mayor investigación para determinar la presencia de complejos ajenos a la constitución del MOF-5, así como para identificar plenamente a las partículas localizadas sobre la superficie de los cristales observadas en la sección 4.2.

4.5 ÁREA SUPERFICIAL BET Y CARACTERÍSTICAS DE PORO (BET SA)

Por medio del análisis BET se determinó el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro de poro del material.

Como se aprecia en la Figura 4.5.1, las curvas de adsorción y desorción de la muestra describen un ciclo de histéresis correspondiente a una composición de isothermas del Tipo Ia y del Tipo IVa. Las isothermas del Tipo Ia se caracterizan por ser cóncavas con respecto al eje P/P_0 y porque tienden a un valor límite de cantidad adsorbida que depende del volumen de poro accesible [32].

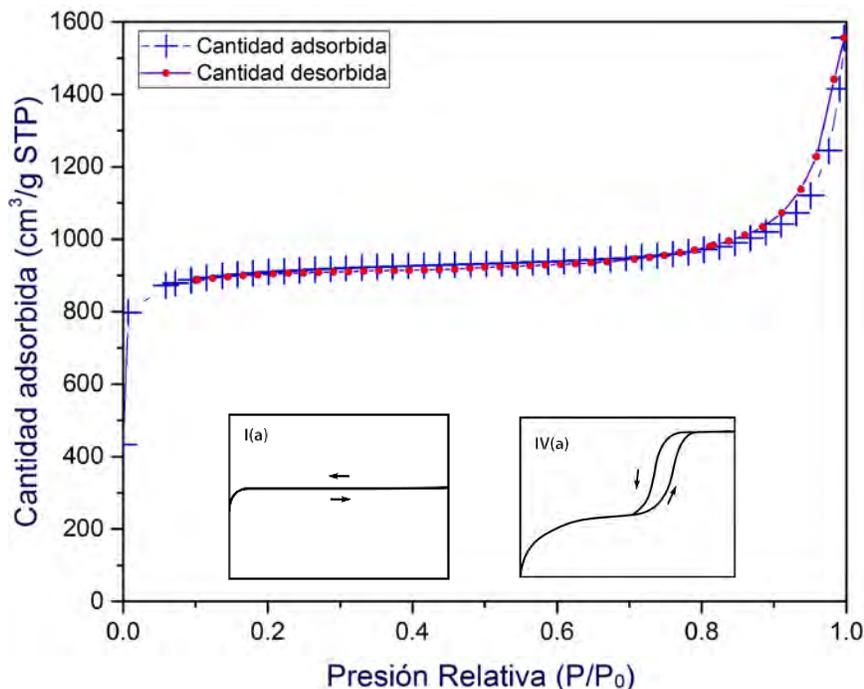


Figura 4.5.1. Curva de histéresis de la adsorción y desorción de nitrógeno.

El comportamiento descrito por las isothermas Tipo Ia se observa en sólidos microporosos cuya superficie externa es pequeña en comparación con su superficie interna [32]. En particular, las altas tasas de adsorción a presiones relativas bajas, características de este tipo de materiales ocurren debido a que las interacciones

adsorbente-adsorbato se ven favorecidas dentro de poros estrechos, como sucede en materiales como las zeolitas, el carbón activado y los MOF's [11,32].

Por otra parte, la trayectoria descrita en las proximidades de $P/P_0=1$, correspondiente a la adsorción multicapa de la muestra, es característica de materiales mesoporosos y pertenece las isothermas del Tipo IVa [32]. No obstante, si bien la presencia de mesoporos puede responder a la naturaleza estructural de un material, algunos autores destacan que es común detectar mesoporosidad en aglomerados de partículas que generan espacios (poros) con tamaños semejantes a los de estas [35].

El comportamiento descrito por las isothermas del Tipo IVa está determinado por las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, así como por las interacciones entre las moléculas en estado condensado [32]. En este tipo de materiales, la adsorción inicial es sucedida por un proceso de condensación capilar que ocurre dentro del poro e involucra la condensación del gas a una presión P menor que la presión de saturación P_0 para el líquido no confinado [32]. Dicha condensación está acompañada por un proceso de histéresis que se origina cuando el ancho de poro excede un valor crítico que depende del sistema de adsorción y de la temperatura [32], efecto que puede responder a la porción de MOF- 5-int presente en la muestra [12].

Finalmente, se graficó la ecuación de BET en su forma lineal para hallar el área superficial de la muestra, como se observa en la Figura 4.5.2. Asimismo, se obtuvieron las cifras del volumen de microporo y el radio de poro de la muestra a partir del método *t-plot*.

Área superficial BET	3,409 m ² /g
Volumen de microporo	1.27 cm ³ /g
Diámetro de poro promedio	1.49 nm

Tabla 4.5.1. Resultados del análisis de área superficial BET. Las características de poro de la muestra se obtuvieron empleando el método *t-plot*.

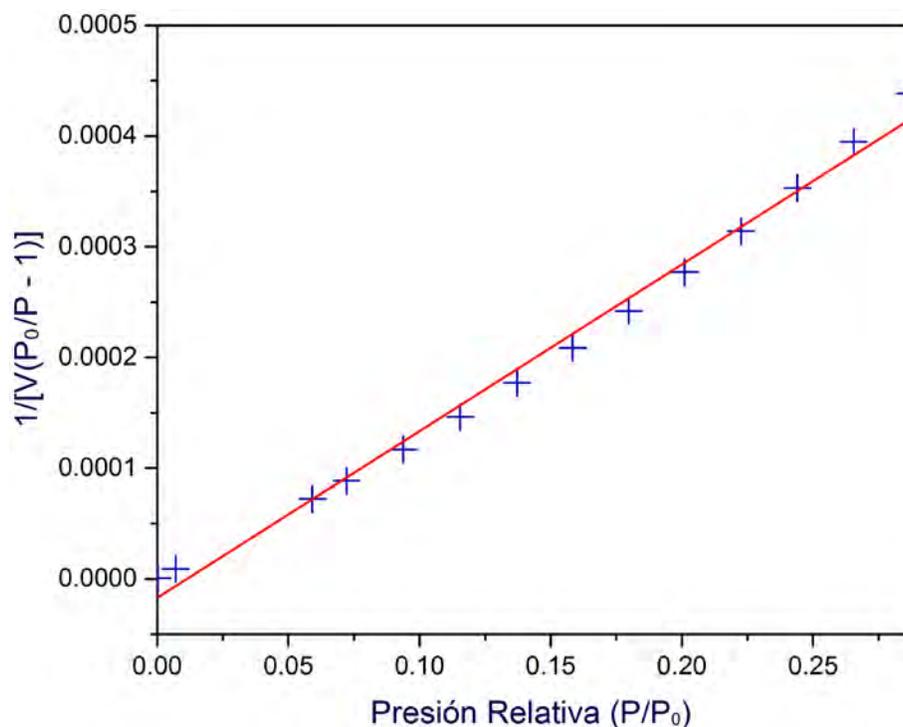


Figura 4.5.2. Forma lineal de la ecuación de BET. Para la obtención del área superficial específica se tomaron en cuenta únicamente 3 puntos aplicando el método RLRS-BET [35].

Como se observa en Tabla 4.3, la muestra exhibió un área superficial BET de 3,409 m²/g, cifra equiparable a los 3,800 m²/g reportados por Yaghi et al. en el año 2007 [58] y a los 3,185 m²/g reportados por McKinsty et al. en el año 2016 [43]. En cambio, el valor reportado por Panella et al., publicación de referencia para el desarrollo de este trabajo, corresponde a 2296 m²/g para un MOF-5-int [17], lo que sugiere una mayor presencia de material interpenetrado en comparación con la obtenida a partir de este trabajo [45].

Con respecto a las características de poro, se determinó un diámetro de 1.49 nm a partir de una geometría cilíndrica y un volumen de poro de 1.27 cm³/g, éste último igual al reportado por Ming et al. en el año 2014 [59]. En contraste, las cifras reportadas por Lee et al. en el mismo año, referentes a 1.603 cm³/g para el volumen de poro y a 1.16 nm para el diámetro de poro, difieren de los resultados de este análisis [60].

La comparación con el trabajo de Lee et al. [60] requiere un poco más de atención puesto que al área superficial específica reportada por este grupo corresponde a 4112.5 m²/g, uno de los valores más altos para el MOF-5 de los que se tienen registro [60]. Una

posible explicación radica en que el volumen de poro accesible para las moléculas del adsorbato es directamente proporcional a la medida del área superficial de un material. De este modo, un incremento en el diámetro de poro acompañado por una disminución en su volumen, es un indicativo de un mayor grado de deformación de la red y por ende de una menor área superficial.

Con base en lo anterior, la diferencia exhibida por la muestra con respecto a los resultados de Lee et al. corrobora la presencia de una estructura interpenetrada; asimismo, el hecho de no observar una caída importante en el área superficial confirma la coexistencia de MOF-5 y sugiere su presencia en una mayor proporción.

5. CONCLUSIONES

En función de los resultados, se confirma que el material obtenido por el método de síntesis efectuado es el MOF-5. Las principales características del material son las siguientes:

1. Estructura cristalina cúbica con parámetro de red 25.935 Å.
2. Tamaño promedio de los cristales de 11-15 μm .
3. Área superficial específica de 3,409 m^2/g .
4. Volumen de poro de 1.27 g/cm^3
5. Tamaño de poro de 1.49 nm
6. Presencia de MOF-5 y MOF-5-int.

El tamaño promedio de los cristales disminuyó al incrementar la concentración del ligando en un ~10% y estuvo acompañado por una mayor área superficial específica BET en comparación con el artículo de referencia. Esto es un factor importante a considerar pues es sabido que la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno en materiales basados en fisorción está directamente relacionada con la magnitud de su área superficial [17].

El tiempo de total de reacción se conservó invariante en esta síntesis con respecto al reportado en el artículo de referencia y corresponde a un total de 4 h, no obstante, este continúa siendo menor al reportado en la literatura para la mayoría de los métodos convencionales [13-15]. Por otra parte, considerando la distribución homogénea de los reactivos en solución, la diferencia en el tamaño de los cristales puede adjudicarse a la mayor cantidad de sitios disponibles para la nucleación a causa del incremento en la concentración del ligando orgánico.

Finalmente, se confirmó la coexistencia de MOF-5 e MOF-5-int en el material sintetizado por este método. Si bien la presencia de MOF-5-int representa una disminución del espacio disponible ofrecido por el material, se ha observado que la interpenetración permite almacenar una mayor cantidad de hidrógeno a presiones menores que aquellas empleadas por su contraparte no interpenetrada [5,12, 61], por lo que resulta de interés estudiar con más profundidad las propiedades de materiales compuestos.

PERSPECTIVA

Finalmente, de acuerdo a la experiencia obtenida con este trabajo, se considera que hay mucho por hacer en este campo, desde perfeccionar los métodos de síntesis para mejorar la pureza y la calidad de cristalización para su producción a gran escala, hasta la implementación de diversas estrategias para potenciar las capacidades de adsorción de hidrógeno [5, 12, 61].

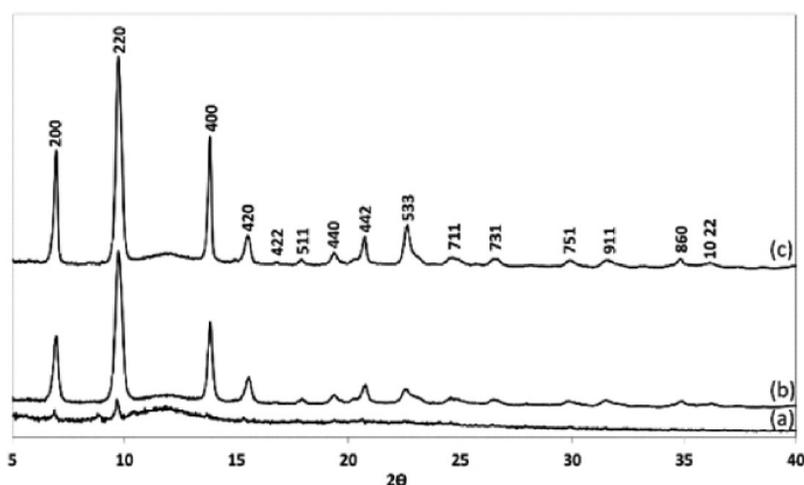
6. ANEXO

6.1 DIFRACTOGRAMAS DEL MOF-5 SINTETIZADO A TRAVÉS DE DISTINTOS MÉTODOS

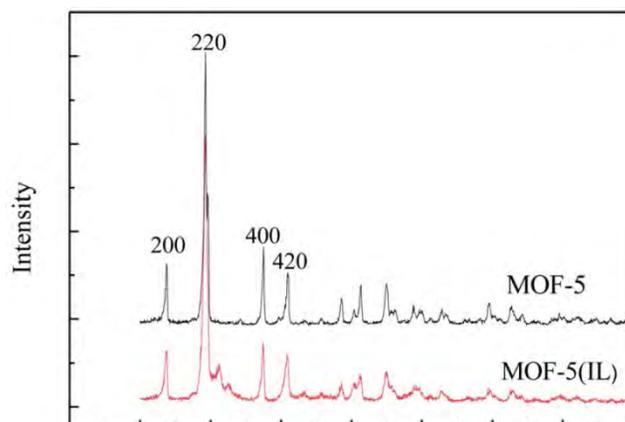
Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5

Heather F. Greer, Yuehao Liu, Alex Greenaway, Paul A. Wright, and Wuzong Zhou*

EaStChem, School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, KY16 9ST, United Kingdom



Patrones de difracción de rayos X de muestras de MOF-5 sintetizadas por una variante del método solvotermal con tiempos de crecimiento de (a) 20 min, (b) 30 min y (c) 3 h. Los picos en el patrón (c) están indexados con respecto a la estructura cúbica del MOF-5 [44].



Patrones de difracción de rayos X del MOF-5 y del MOF-5(IL), sintetizados por calentamiento (método convencional) y por vía electroquímica, respectivamente [46].

ChemComm

RSC Publishing

COMMUNICATION

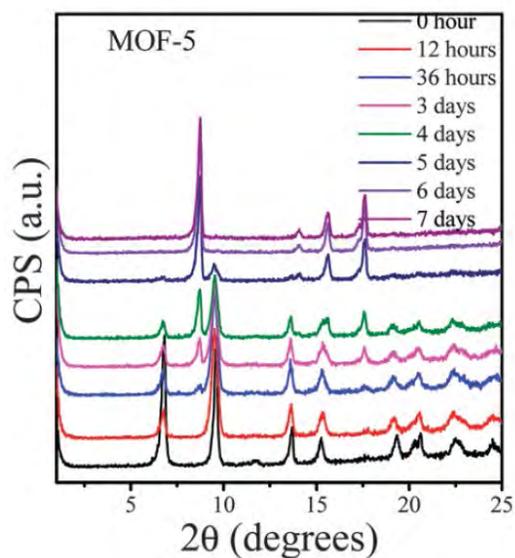
View Article Online
View Journal | View Issue

Facile synthesis of MOF-5 confined in SBA-15 hybrid material with enhanced hydrostability†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2013, 49, 1223

Received 20th November 2012,
Accepted 17th December 2012

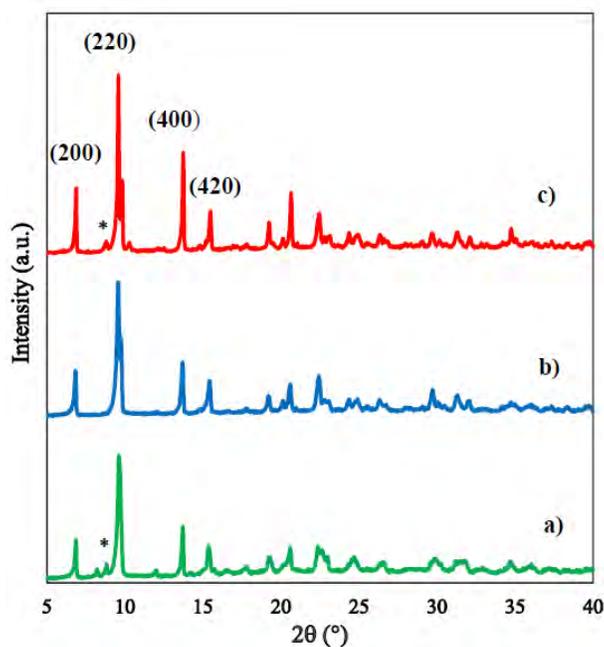
Chia-Ming Wu,^a Monika Rathi,^b S. Phil Ahrenkiel,^b Ranjit T. Koodali^{*a} and Zhenqiang Wang^{*a}



Patrones de difracción de rayos X del MOF-5 sintetizado por el método solvotermal como función del tiempo de exposición con el aire de (0-7 días) [48].

Effect of Synthesis Methods Using Renewable PODFA on Structural Characteristics of Metal-Organic Framework (MOF-5)

S Z Othman¹, H Misran, W A Affendy and N F Mahadi
Nanoarchitectonic Laboratory, College of Engineering, Universiti Tenaga Nasional,
Jalan IKRAM-UNITEN, 43000 Kajang, Selangor, Malaysia



Patrones de difracción de rayos X del MOF-5 sintetizado por distintos métodos: a) síntesis por calentamiento, b) síntesis asistida por microondas, c) síntesis solvotermal [62].

7. REFERENCIAS

- [1] Robert A. Varin, Tomasz Czujko, Zbigniew S. Wronski. “*Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Fuel cells and Hydrogen Energy*”. Springer Science & Business Media, 2009, 348 p.
- [2] Lovins A. “*Twenty Hydrogen Myths*”. Rocky Mountain Institute, Snowmass, CO, 2005, 1-49 p.
- [3] Züttel A. “*Hydrogen Storage Methods*”. Naturwissenschaften, 91, 2004, 157–172 p.
- [4] G. Sandi. “*Hydrogen Storage and its Limitations*”. The Electrochemical Society, Interface, 13 (3), 2004, 40–44 p.
- [5] Sang Soo Han, José L. Mendoza-Cortés, William A. Goddard III. “*Recent advances on Simulation and Theory of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic frameworks*”. Chemical Society Reviews, 38 (5), 2009, 1460–1476 p.
- [6] Durbin, D.J. & Malardier-Jugroot, C. “*Review of Hydrogen Storage Techniques for on board Vehicle Applications*”. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (34), 2013, 14595–14617 p.
- [7] Hashimoto, K., Habazaki, H. M. Yamasaki, S. Meguro, T. Sasaki , H. Katagiri, T. Matsui, K. Fujimura, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, “*Advanced materials for global carbon dioxide recycling*”. Material Science and Engineering A, 304–306 (1-2), 2001, 88-96 p.
- [8] Yildiz, B., & Kazimi M.S., “*Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies*”. International Journal of Hydrogen Energy, 31(1), 2006, 77 – 92 p.
- [9] Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., & Yaghi, M. “*Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework*”. Nature, 402 (6759), 1999, 276-279 p.
- [10] Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. “*Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks.*” Science, 2003, 300 (5622), 1127-9 p.
- [11] Rowsell, J. L. C., Millward, A. R., Park, K. S., & Yaghi, O. M. “*Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks*”. Journal of the American Chemical Society, 126 (18), 2004, 5666-5667 p.

[12] Sculley, J., Yuan, D., Zhou, H.-C. “*The Current Status of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks — updated*”. *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2008, 2721–2735 p.

[13] Stock, N., & Biswas, S. “*Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and composites*”. *Chemical Reviews*, 112, 2012, 933–969 p.

[14] Sun, Y., & Zhou, H.-C. “*Recent Progress in the Synthesis of Metal–Organic Frameworks*”. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (5), 2015, 1–12 p.

[15] Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. “*Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A mini Review*”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (9), 2013, 1667–1680 p.

[16] U.S. Department of Energy, Basic Research Challenges for Hydrogen Storage. “*Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*”. 2nd Printing, Washington, DC, 2004, 31–51 p.

[17] Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H., & Müller, U. “*Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared*”. *Advanced Functional Materials*, 16(4), 2006, 520–524 p.

[18] Hüsing, N. “*Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*” (Ed. G. KICKELBICK). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007, 1–48 p.

[19] Fultz B., & Howe, J. “*Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*“. Springer Berlin Heidelberg, 4th Ed., 2013, 1–57 p.

[20] <http://cfamm.ucr.edu/documents/sem-intro.pdf>

[21] <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>

[22] <http://instructor.physics.lsa.umich.edu/adv-labs/TEM/TEM.pdf>

[23] <http://cmrf.research.uiowa.edu/scanning-electron-microscopy>

[24]

https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope#Detection_of_secondary_electrons

[25] http://www.matter.org.uk/tem/dark_field.htm

[26] <http://cfamm.ucr.edu/documents/tem-intro.pdf>

[27] Haasch, R. T. “*Practical Materials Characterization: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES)*” (Ed. M. Sardela). Springer New York, 93–132 p.

[28] Van der Heide, P. “*X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*”. John Wiley & Sons, 2011, 264 p.

[29] <http://www.mee-inc.com/hamm/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>

[30] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atom_model_for_Auger_process_DE.svg

[31] <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/images/figure2.png>

[32] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. “*Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*”. Pure and Applied Chemistry, 87 (9-10), 2015, 1051–1069 p.

[33] <http://www.lucideon.com/testing-characterization/techniques/brunauer-emmett-teller-surface-area-analysis-barrett-joyner-halenda-pore-size-and-volume-analysis>

[34] <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>

[35] Gates, B. C., & Jentoft, F.C (Editors). “*Advances in Catalysis*”. Elsevier Science, Academic Press, 1st Ed., Vol. 56, 2013, 382 p.

[36] Lowell S., Shields J.E., Thomas Martin & A., Thommes, M. ”*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*”. Springer Science & Business Media, Particle Technology Series, Vol. 16, 2004, 350 p.

[37] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”. Journal of the American Chemical Society, 60 (2), 1938, 309–319 p.

[38] https://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory

[39] <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1>

[40] Laleh E. Dongxia L. “*Characterizing Porous Materials and Powders*”. Power Point Presentation, 30 ss. Department of Chemical & Biochemical Engineering, University of Maryland, 2013.

{<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=546740d9cf57d71a228b4763&assetKey=AS%3A273636605267968%401442251458054>}

[41] <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10137983>

- [42] Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M. “*Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*”. Elsevier, *Tetrahedron*, 64 (36), 2008, 8553–8557 p.
- [43] McKinstry, C., Cathcart, R. J., Cussen, E. J., Fletcher, A. J., Patwardhan, S. V., & Sefcik, J. “*Scalable Continuous Solvothermal Synthesis of Metal-Organic framework (MOF-5) Crystals*”. *Chemical Engineering Journal*, 285, 2016, 718–725 p.
- [44] Greer, H. F., Liu, Y., Greenaway, A., Wright, P. a., & Zhou, W. “*Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5*”. *Crystal Growth and Design*, 16 (4), 2016, 2104–2111 p.
- [45] Hafizovic, J., Bjørgen, M., Olsbye, U., Dietzel, P. D. C., Bordiga, S., Prestipino, C., Lamberti, C., & Lillerud, K. P. “*The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities*”. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (12), 2007, 3612–3620 p.
- [46] Yang, H. M., Song, X. L., Yang, T. L., Liang, Z. H., Fan, C. M., & Hao, X. G. “*Electrochemical Synthesis of Flower Shaped Morphology MOFs in an Ionic Liquid System and their Electrocatalytic Application to the Hydrogen Evolution Reaction*”. *RSC Advances*, 4 (30), 2014, 15720–15726 p.
- [47] Chen P. “*Material Science and Environmental Engineering: Proceedings of the 3rd Annual 2015 International Conference on Material Science and Environmental Engineering*”. CRC Press, Wuhan, Hubei, China, 2015, 37-42 p.
- [48] Wu, C.-M., Rathi, M., Ahrenkiel, S. P., Koodali, R. T., & Wang, Z. “*Facile Synthesis of MOF-5 Confined in SBA-15 Hybrid Material with Enhanced Hydrostability*”. *Chemical Communications*, 49 (12), 2013, 1223–1225 p.
- [49] Zheng, C. M., Greer, H. F., Chianga, C. Y., & Zhou, W. Z. “*Microstructural Study of the Formation Mechanism of Metal-organic Framework MOF-5*”. *CrystEngComm*, 16 (6), 2014, 1064–1070 p.
- [50] Zhao, Y., Ding, H., & Zhong, Q. “*Synthesis and Characterization of MOF-Aminated Graphite Oxide Composites for CO₂ Capture*”. *Applied Surface Science*, 284, 2013, 138–144 p.
- [51] Mueller, T., & Ceder, G. “*A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5*”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (38), 2005, 17974–17983 p.
- [52] Huang, B. L., McGaughey, a. J. H., & Kaviani, M. “*Thermal Conductivity of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5): Part I. Molecular dynamics simulations*”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 (3-4), 2007, 393–404 p.

- [53] Yildirim, T., & Hartman, M. R. (2005). “*Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nanocage Formation in Metal-Organic Frameworks*”. *Physical Review Letters*, 95 (21), 2005, 5 p.
- [54] Müller, M., Zhang, X., Wang, Y., & Fischer, R. A. “*Nanometer-Sized Titania Hosted Inside MOF-5*”. *Chemical Communications*, 5(1), 2009, 119–121 p.
- [55] Müller, M., Turner, S., Lebedev, O. I., Wang, Y., Van Tendeloo, G., & Fischer, R. A. “*Au@MOF-5 and Au/MO_x@MOF-5 (M = Zn, Ti; X = 1, 2): Preparation and Microstructural Characterization*”. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5 (12), 2011, 1876–1887 p.
- [56] http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx
- [57] <http://techdb.podzone.net/xps-e/>
- [58] Steven S. Kaye, Anne Dailly, Omar M. Yaghi, & Jeffrey R. Long. “*Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5)*”. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (46), 2007, 14176-14177 p.
- [59] Ming, Y., Purewal, J., Liu, D., Sudik. “*Thermophysical properties of MOF-5 powders*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, 2014, 235–244 p.
- [60] Lee, D. K., Park, J. H., Choi, J. Il, Lee, Y., Kim, S. J., Lee, G.-H., Kim, Y.-H., & Kang, J. K. “*A Facile Synthesis of Multi Metal-Doped Rectangular ZnO Nanocrystals using a Nanocrystalline Metal-Organic Framework Template*”. *Nanoscale*, 6 (19), 2014, 10995–1001 p.
- [61] Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. “*Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks*”. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (30), 2005, 4670–4679 p.
- [62] Othman, S. Z., Misran, H., Affendy, W. A., & Mahadi, N. F. “*Effect of Synthesis Methods Using Renewable PODFA on Structural Characteristics of Metal-Organic Framework (MOF-5)*”. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 32 (1), 2016, 12060.