



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN EL MATERIAL MIL-53 (AI): LA INFLUENCIA  
DE LA PRE-ADSORCIÓN DE ALCOHOLES**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. GERARDO ANTONIO GONZALEZ MARTINEZ

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

CIUDAD DE MEXICO, OCTUBRE DE 2017



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.

# 1. Índice

Agradecimientos	3
Abreviaturas	4
Resumen	5
Marco teórico	6
Hipótesis	42
Objetivos	42
Metodología experimental	43
Resultados y análisis	49
Conclusiones	64
Anexos	66
Artículo publicado	71
Bibliografía	79

## 2. Agradecimientos

*A lo máspreciado que un individuo puede tener: la familia. A mis padres Carmen y Antonio quienes han tenido mucha paciencia en todos los proyectos emprendidos y mucho amor para conmigo. A mi hermano Josué por la gran convivencia de toda la vida.*

*A mis compañeros y amigos de que me han apoyado para llegar hasta donde estoy ahora, tanto en las cuestiones emocionales como en las académicas.*

*A los colegas olímpicos por los años de amistad y agradable convivencia, en especial a Jorge Luis Valderrama por ser uno de los principales responsables de mi acercamiento al estudio de la química.*

*A mis profesores, por permitirme conocer diversas formas de pensar y adaptarme a diversos métodos de enseñanza y trabajo.*

*Al Dr. Argel por su paciencia y valioso apoyo en la realización de este proyecto. Un gran ejemplo de superación personal que vive la vida al máximo.*

*A mis compañeros de los laboratorios E-101 y E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales por el ambiente armonioso proporcionado. Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por brindarme las facilidades para utilizar sus equipos de medición.*

*A Juan González, Ricardo Peralta, Mayra Sánchez, Antonio Zárate, Raziel Álvarez, Elí Sánchez y Emilia Schneider por su compañía y consejos proporcionados durante mi trabajo experimental y en la discusión de resultados.*

*A los doctores Jesús Gracia Mora, Eduardo González Zamora, Vojtech Jancik, Braulio Rodríguez Molina y Diego Solís Ibarra por sus comentarios y sugerencias en la escritura de este documento.*

*Al CONACyT (CVU 695986) por la beca proporcionada para realizar mis estudios.*

*A Adriana Tejeda Cruz y Eriseth Reyes Morales por su apoyo en las mediciones de rayos X y calorimetría diferencial de barrido.*

### 3. Abreviaturas

BDC	1,4-bencendicarboxilato
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DVS	<i>Dynamic Vapour Sorption</i>
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
InOF	<i>Indium Organic Framework</i>
i-PrOH	Isopropanol
IR-MOF	<i>Isorecticular Metal Organic Framework</i>
MCM	<i>Mobil composition of matter</i>
MeOH	Metanol
MIL	Materiales del Instituto Lavoisier
MOF	<i>Metal organic framework</i>
PCN	<i>Porous Coordination Network</i>
PCP	Polímero de coordinación poroso
SBA	<i>Santa Barbara Amorfous</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
UCLA	Universidad de California en Los Ángeles

## 4. Resumen

Las emisiones de CO<sub>2</sub> han generado un problema ambiental en los últimos años, para el cual la comunidad científica ha realizado grandes esfuerzos con el fin de disminuir la generación de este gas y su acumulación en la atmósfera. Una de estas acciones es el estudio de nuevos materiales capaces de capturar este gas antes de que se emita al ambiente. Las redes metal orgánicas (MOFs) o polímeros de coordinación porosos (PCPs) constituyen un grupo de materiales de gran interés para estudiar esta problemática debido a sus propiedades físicas. En este trabajo se estudió la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53 (Al) tras realizar el confinamiento de pequeñas cantidades de metanol e isopropanol dentro de sus microporos.

En comparación con los resultados mostrados en la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53 (Al) sin disolvente ocluido, se observó un incremento de hasta 1.3 veces en la captura máxima de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas e isotérmicas a 30 °C.

Las propiedades de adsorción-desorción de la red MIL-53 (Al) fueron investigadas para metanol e isopropanol y también se midió la entalpía de adsorción mediante calorimetría diferencial de barrido, obteniéndose valores de 50 kJ mol<sup>-1</sup> y 56 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente.

La regeneración de la muestra de MIL-53 (Al) saturada parcialmente con metanol mostró una pérdida de la capacidad de adsorción de solamente un 6.3 % tras realizar 10 ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>.

Los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> estáticos a 196 K mostraron un incremento de 1.25 veces en la capacidad de captura de la red MIL-53 (Al) con metanol (9.0 mmol g<sup>-1</sup>) con respecto a la red totalmente activada (7.2 mmol g<sup>-1</sup>). Asimismo, se estimaron las entalpías de adsorción de CO<sub>2</sub> para la red totalmente activada y la que presenta una saturación parcial de metanol con unos valores de 42.1 kJ mol<sup>-1</sup> y 50.3 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente.

# 5. Marco teórico

## Efecto invernadero y cambio climático

El efecto invernadero es una serie de fenómenos en los cuales la radiación térmica se introduce en la atmósfera terrestre, de la cual una parte es absorbida por el planeta y la otra es reflejada hacia el espacio. Parte de esa radiación es reflejada y es absorbida por moléculas de gas conocidas como gases de efecto invernadero. La radiación absorbida por estos gases es utilizada para mantener la temperatura de la Tierra, de lo contrario esta sería más baja.



Figura 1. Esquematación del fenómeno de efecto invernadero<sup>1</sup>.

Desde los inicios de la Revolución Industrial en el siglo XVIII, se han emitido grandes cantidades de gases de efecto invernadero a la atmósfera a través de la quema de combustibles, la explotación de recursos forestales y otras actividades. Muchos de esos gases permanecen en la atmósfera por largos periodos de tiempo desde una década hasta miles de años, lo cual permite que se mezclen a lo largo de toda la atmósfera terrestre.

Como resultado de las actividades antropogénicas, estos gases incrementan su concentración en la atmósfera con una rapidez mayor que la de muchos procesos naturales que contribuyen a la disminución de la concentración de estos, tales como los que ocurren en los océanos y en múltiples especies vegetales. Por lo tanto, la concentración de estos gases se incrementa y contribuye al calentamiento de la superficie terrestre <sup>1</sup>. Este último fenómeno ha generado uno de los más grandes problemas ambientales que ha enfrentado la humanidad en los últimos años: el cambio climático. En la Convención Marco de las Naciones Unidas, el cambio climático ha sido definido como un cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variación natural del clima durante periodos de tiempo comparables <sup>2</sup>. Por ejemplo, en el periodo entre 1880-2012, el promedio de la temperatura del planeta ha aumentado linealmente 0.85 °C y también se ha observado un aumento de las precipitaciones en el hemisferio norte. Asimismo, la elevada absorción de CO<sub>2</sub> en los océanos ha dado lugar a una acidificación del mismo de tal modo que la acidez ha aumentado un 26 % ( $\Delta pH = - 0.1$ ) [1]

En la figura 2, se muestra el aumento en masa de la emisión de gases de efecto invernadero hacia la atmósfera, así como la actividad económica que los origina <sup>1</sup>. Entre estos gases de efecto se encuentran gases fluorados como hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y SF<sub>6</sub> y los óxidos de nitrógeno (N<sub>2</sub>O) procedentes de actividades agrícolas, industriales y por consumo de energía en general. El metano (CH<sub>4</sub>) es el segundo gas de efecto invernadero más emitido hacia la atmósfera debido a las actividades que involucran la producción de energía eléctrica, la agricultura y los desechos orgánicos generados diariamente en nuestra vida cotidiana.



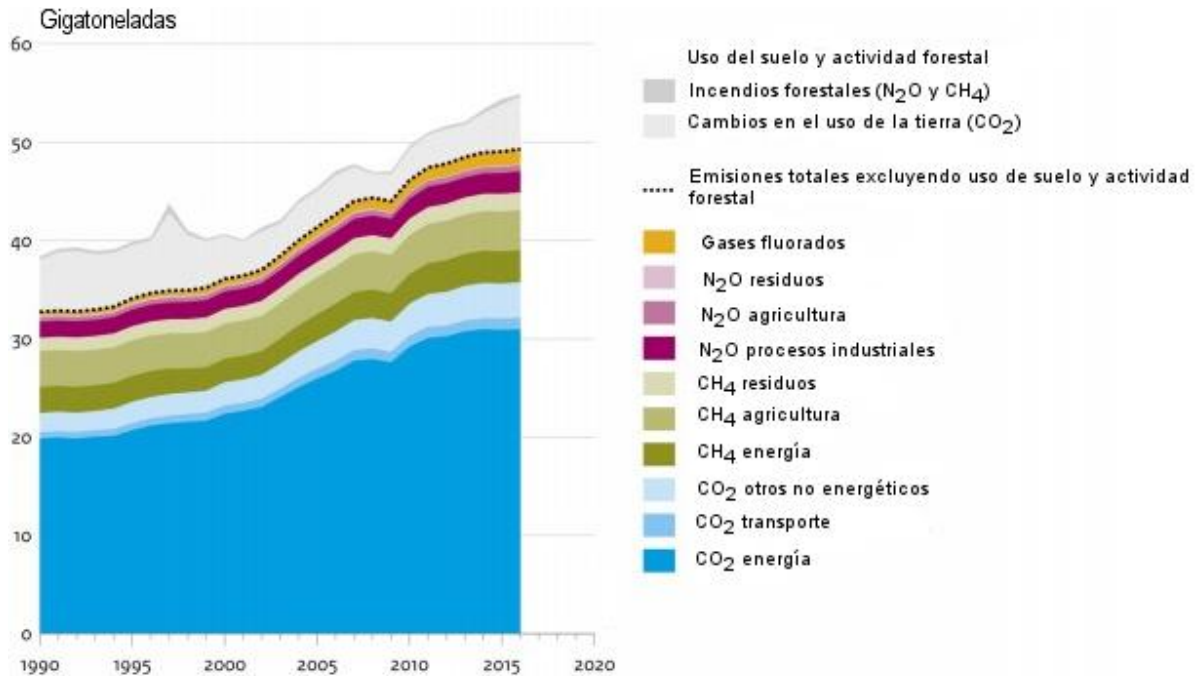


Figura 2. Esta figura muestra las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y gases fluorados desde 1990 a 2016. Las emisiones se expresan en millones de toneladas métricas <sup>1</sup>.

El gas de efecto invernadero considerablemente emitido en mayor proporción es el CO<sub>2</sub>, el cual se produce principalmente en las plantas generadoras de energía eléctrica.

### Emisiones de CO<sub>2</sub>

A pesar de que el CO<sub>2</sub> constituye apenas el 0.039 % en masa de la atmósfera terrestre (la cual es una cantidad muy pequeña en comparación con otros gases como el N<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> que conforman el 99% de la atmósfera), es uno de los gases de efecto invernadero mayormente emitidos hacia la atmósfera debido a una serie de actividades económicas muy importante en la sociedad actual. En la figura 3 se observa la proporción de emisiones de CO<sub>2</sub> en función de la actividad económica de manera más detallada que en la figura 2.

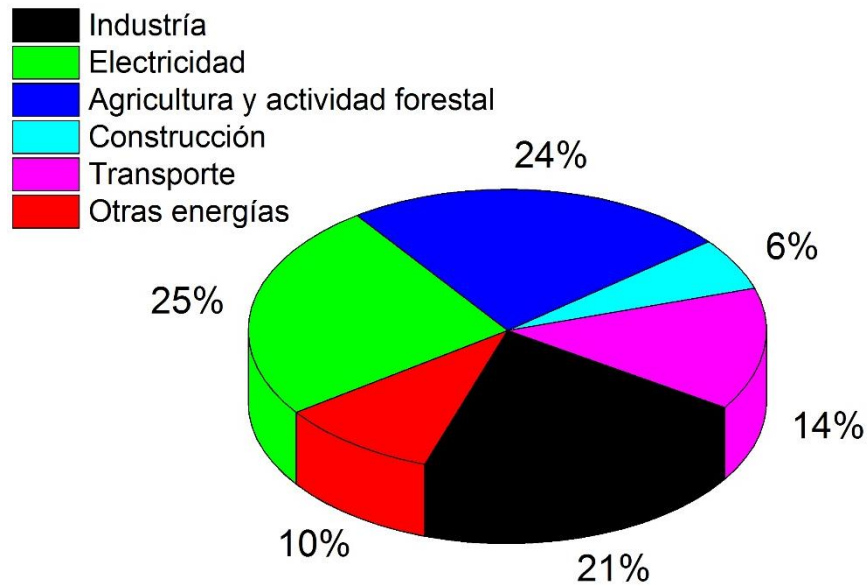


Figura 3. Porcentaje de emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> en función de la actividad económica [1].

En la figura 3 se observa, como ya se había mencionado previamente, que la generación de energía es la principal fuente de emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial, seguido de la actividad industrial a través de la combustión de materia orgánica. La actividad forestal y la agricultura también contribuyen significativamente a estas emisiones debido a que la deforestación de gran parte del planeta disminuye la remoción de este gas a través de procesos naturales como la fotosíntesis. El sector de la construcción contribuye a la generación de este gas debido a la producción de cemento y al consumo energético dentro de las viviendas. El sector del transporte consume una cantidad significativa de combustible a nivel mundial para impulsar los diversos vehículos requeridos.

Debido a que el CO<sub>2</sub> es termodinámicamente estable, no puede ser modificado por métodos químicos en la atmósfera, aunque experimenta una fijación en los lechos oceánicos y por las fotosíntesis de las plantas por un monto aproximado de  $5 \times 10^9$  toneladas anuales <sup>1</sup>. Sin embargo, dichos procesos naturales, no son suficientes para poder remover todo el CO<sub>2</sub> generado por las actividades antropogénicas de los últimos años.

## Métodos relevantes utilizados para la captura de CO<sub>2</sub>

Con base en los estudios realizados para cuantificar las concentraciones de gases de efecto invernadero, y en particular las de CO<sub>2</sub>, se han realizado diversos esfuerzos para disminuir las emisiones de este gas en diversas industrias. En 2007, por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático <sup>1</sup> estableció como objetivo capturar el 90% del CO<sub>2</sub> generado a partir de la quema de combustibles fósiles; pero desafortunadamente las industrias no cuentan con la tecnología suficientemente desarrollada para poder llevar a cabo dicho objetivo.

De manera general, en la industria se han empleado de manera general tres tipos de tratamiento para la captura de CO<sub>2</sub>: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. Cada uno de estos consta de una variedad de procesos físicos y químicos como adsorciones, separaciones mecánicas y quimisorciones. El uso de estos tratamientos depende de la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa de combustión, ya que este flujo puede tener otros productos como los SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y H<sub>2</sub>O, además del O<sub>2</sub> en exceso utilizado en la combustión. Estos otros componentes pueden ser tratados con bases alcalinas mediante un control de separación a determinadas condiciones de temperatura y presión.

### Captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de pre-combustión

Esta tecnología consiste en dar un tratamiento previo a los combustibles empleados con el fin de eliminar todos los compuestos que contengan carbono, como por ejemplo la descarbonización del combustible, la separación del CO<sub>2</sub> y la combustión del H<sub>2</sub>. Con ello se busca la formación de un gas de síntesis que consista de una mezcla de CO e H<sub>2</sub>. Uno de los ejemplos más representativos de esta tecnología es el reformado con vapor de agua a partir de una mezcla de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O que se convierte posteriormente en CO e H<sub>2</sub>; la cual, tras un intercambio de vapor de agua convierte el CO en CO<sub>2</sub> y maximiza la formación de H<sub>2</sub>.

Dicha tecnología influiría en la eficiencia térmica de la planta y también en los costos de reformado; por lo que la integración energética constituye un gran desafío para su implementación. Actualmente, el reformado de metano con vapor es el método más

utilizado para la producción de  $H_2$ , ya que a altas presiones (30 bar) el  $CO_2$  se puede separar por adsorción física. Esto representa el paso más económico en comparación con la extracción de los gases de combustión de las plantas convencionales de carbón pulverizado. El  $CO_2$  se envía a una unidad de compresión y el  $H_2$  se utiliza como gas de entrada.

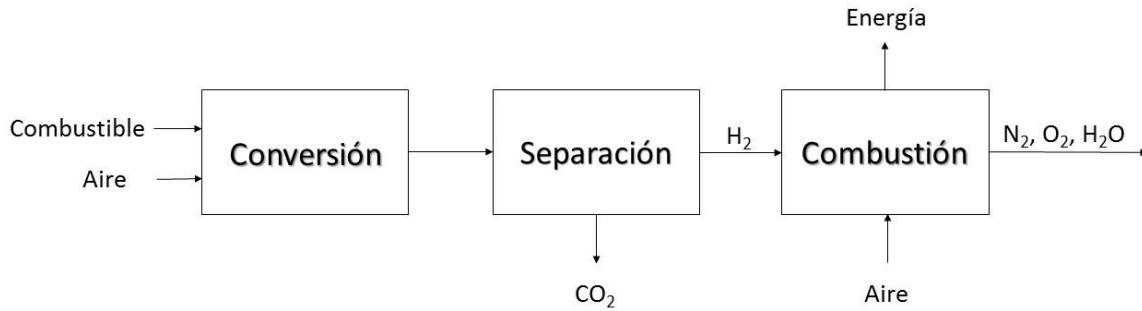


Figura 4. Esquema de un proceso de captura de  $CO_2$  en condiciones de pre-combustión<sup>3</sup>.

### Captura de $CO_2$ en condiciones de oxi-combustión

En esta tecnología se utiliza  $O_2$  de alta pureza en lugar de aire para llevar a cabo la combustión; de tal manera que se produzca una corriente de gases a la salida del reactor con concentraciones elevadas de  $CO_2$  de hasta 95 %. Por lo tanto, se reduce significativamente el volumen del gas generado facilitando la captura de  $CO_2$ <sup>4</sup>.

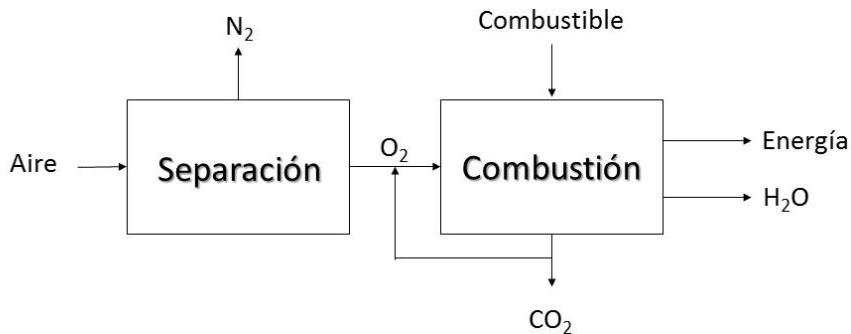


Figura 5. Esquema de un proceso de captura de  $CO_2$  en condiciones de oxi-combustión<sup>3</sup>.

El  $O_2$  requerido para la combustión se obtiene de una unidad de separación de aire, representando una gran desventaja del proceso debido a su alto costo energético. Actualmente dicho procedimiento se encuentra en investigación para su aplicación en otros procesos<sup>4</sup>.

## Captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión

Esta tecnología ha sido ampliamente estudiada debido a que se puede instalar con relativa facilidad en plantas eléctricas ya existentes; aplicándose principalmente a la separación de CO<sub>2</sub> de los gases de escape que se han producido en la combustión de hidrocarburos con aire. De manera general, el gas de postcombustión contiene entre un 15-16% de CO<sub>2</sub>, lo cual facilita en gran medida la posibilidad de adsorber dicho gas <sup>4</sup>.

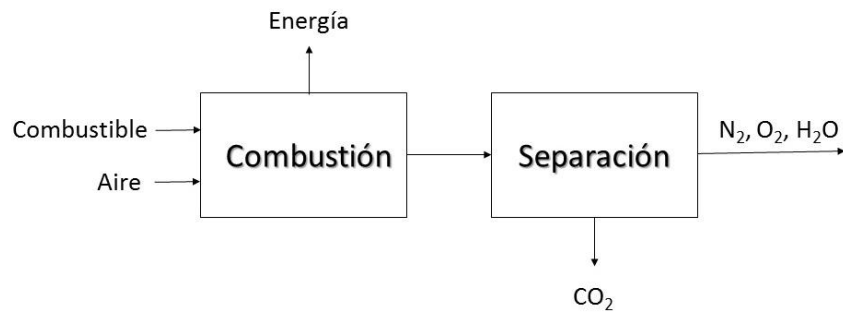


Figura 6. Esquema de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión <sup>3</sup>.

Algunos de los ejemplos más representativos de esta tecnología son la quimisorción con aminas y el uso de materiales sólidos porosos. Adicionalmente se han utilizados otros métodos como la destilación criogénica y la separación por membranas que se han utilizado en menor medida debido a su bajo desarrollo tecnológico.

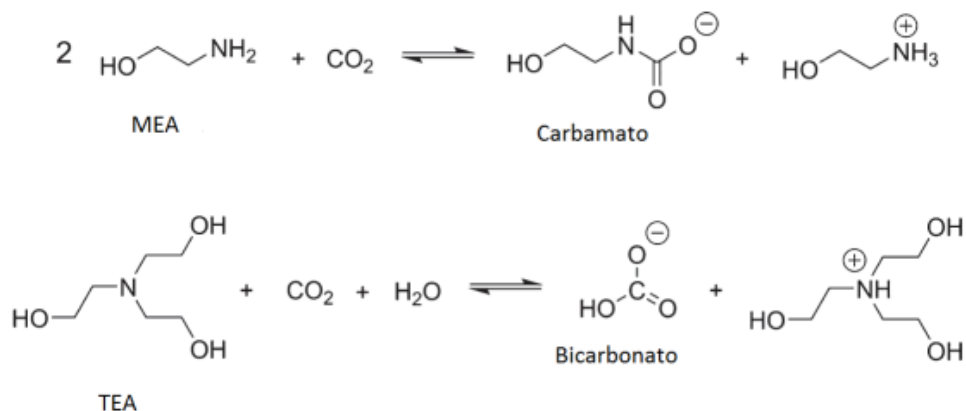
<b>Componente</b>	<b>Concentración</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	73 - 77 %
<b>CO<sub>2</sub></b>	15 – 16 %
<b>H<sub>2</sub>O</b>	5 – 7 %
<b>O<sub>2</sub></b>	3 – 4 %
<b>SO<sub>2</sub></b>	800 ppm
<b>SO<sub>3</sub></b>	10 ppm
<b>NO<sub>x</sub></b>	500 ppm
<b>HCl</b>	100 ppm
<b>CO</b>	20 ppm
<b>Hidrocarburos</b>	10 ppm
<b>Hg</b>	1 ppb

Tabla 1. Concentraciones del gas de post-combustión<sup>3</sup>.

### Quimisorción con aminas

Mediante este método, el CO<sub>2</sub> reacciona con un compuesto químico que contenga un grupo funcional tipo amina en fase líquida para formar carbamatos. La monoetanolamina es una de las moléculas más utilizadas para llevar a cabo dicho método, siendo disuelta en agua en concentraciones entre 20-30 % en masa<sup>3</sup>. En dicha reacción, dos equivalentes de monoetanolamina reacciona con un equivalente de CO<sub>2</sub> para producir una especie aniónica de carbamato y un catión de amonio. En algunos casos, la monoetanolamina es utilizada en una mezcla con alcanolaminas secundarias y terciarias como la dietanolamina y la trietanolamina. Si se utiliza trietanolamina, los tres sustituyentes de la amina dan lugar a la formación de un ion bicarbonato (en lugar de un carbamato). Ambos ejemplos de reacción se representan en esquema 1.

La energía necesaria para revertir la interacción de CO<sub>2</sub> con la amina decrece generalmente con el siguiente orden: amina 1° > amina 2° > amina 3°; sin embargo, la regeneración también dependería de otros factores como la concentración de la alcanolamina utilizada.



Esquema 1. Reacción de la alcanolamina con CO<sub>2</sub><sup>5</sup>.

Las disoluciones de alcanolaminas presentan múltiples limitaciones para ser utilizadas como adsorbentes de CO<sub>2</sub> a gran escala. Primeramente, son disoluciones relativamente inestables al calentarse, lo que limita las temperaturas de regeneración para poder recuperar el CO<sub>2</sub><sup>3</sup>. Asimismo, las disoluciones pierden efectividad después de un largo uso debido a que las aminas se van descomponiendo. Adicionalmente, dichas disoluciones son corrosivas para muchos tipos de contenedores a pesar de que se tiene una concentración de aminas menor al 40 % en masa. Si se utilizan menores concentraciones de alcanolamina, entonces se requerirá un mayor volumen de agua que deberá calentarse para regenerar el compuesto. Como el agua tiene una alta capacidad calorífica, se requeriría un alto costo energético para la regeneración del material<sup>6</sup>.

### Adsorción con sólidos porosos.

Los sólidos porosos se clasifican según el tamaño de sus poros: debajo de los 2 nm se denominan microporosos, entre 2 y 50 nm son mesoporosos; y si son mayores que 50 nm se les denomina macroporosos<sup>7</sup>.

Dependiendo de sus propiedades físicas, los materiales porosos muestran capacidad para actuar como anfitriones de diversas moléculas huésped mediante interacciones *huésped-anfitrión*, conformando uno de los paradigmas de la química supramolecular<sup>8</sup>; la cual le permite tener aplicaciones importantes para procesos catalíticos o separación de componentes. En comparación con las disoluciones de alcanolamina, los sólidos porosos

presentan una capacidad calorífica menor y por lo tanto requieren un costo energético menor.

De manera ideal, un sólido poroso empleado para procesos de adsorción debería poseer las siguientes características <sup>9</sup>:

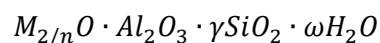
- Estabilidad térmica de hasta 1000 °C.
- Control del tamaño de los poros mediante métodos químicos.
- Alta área superficial interna para favorecer las interacciones entre las especies adsorbidas y las paredes de los poros.

Adicionalmente, un buen material poroso debería tener una estructura que le permite realizar interacciones químicas que le permitan asociarse con especies catiónicas o aniónicas a través de sus sitios activos. Esto permitiría controlar o modificar los tamaños de poro y conferirle también nuevas propiedades que le permitan ser más eficientes y con mayores aplicaciones. Aunque las características previamente mencionadas no han sido completamente alcanzadas, los avances realizados en los últimos años se han acercado a cumplir esa esperada descripción.

Entre los sólidos porosos que se han utilizado para llevar a cabo procesos de adsorción se encuentran las zeolitas, las cuales se han utilizado de manera tradicional desde hace más de un siglo; y más recientemente las redes metal orgánicas (MOF).

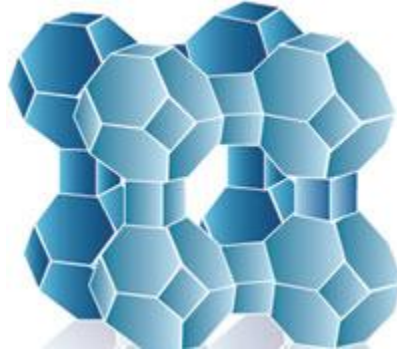
## Zeolitas

De manera tradicional, las zeolitas son aluminosilicatos de elementos pertenecientes a los grupos 1 y 2, como sodio, potasio, magnesio y calcio; los cuales se representan de acuerdo a la siguiente fórmula empírica:





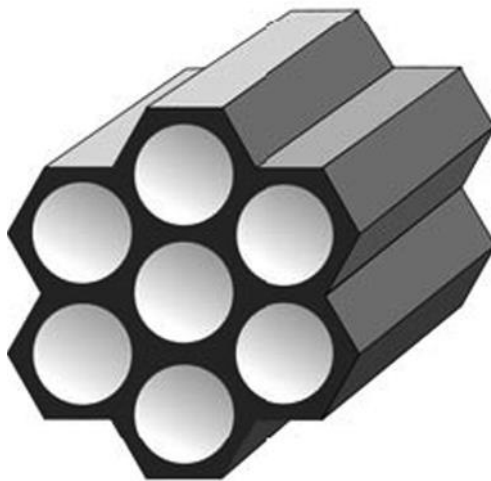
Donde  $\gamma$  tiene valores entre 2 y 200,  $n$  es el número de oxidación del catión y  $\omega$  representa el número de moléculas de agua contenidas en los huecos de la zeolita por unidad fórmula. Estos materiales forman redes como las representadas en la figura 7.



*Figura 7. Representación estructural de una zeolita.*

Las zeolitas fueron descubiertas en 1756 cuando el mineralogo sueco Cronstedt descubrió la primera zeolita mineral denominada estilbita. En 1862, St. Claire Deville <sup>10</sup> reportó por primera vez la síntesis hidrotermal de una zeolita: la levinita.

Sin embargo, existen otros materiales derivados de las zeolitas que no contienen aluminio. Algunos ejemplos de estos son los materiales mesoporosos SBA-15<sup>11</sup> desarrollado en la Universidad de California en Santa Bárbara y MCM-41<sup>12</sup> (figura 8) desarrollado por la compañía Mobil



*Figura 8. Representación estructural del material MCM-41.*

Las zeolitas han sido utilizadas en múltiples procesos como la adsorción de contaminantes en fase líquida (como tamices moleculares) y también para procesos catalíticos y separación de gases debido a su alta estabilidad química y térmica. Sin embargo, muchas de las zeolitas estudiadas hasta la fecha se saturan rápidamente con vapores presentes en el gas de combustión como el agua y por lo tanto la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> disminuye con el tiempo. Adicionalmente, la entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> da lugar a una alta temperatura de desorción de aproximadamente 135°C.

### Redes metal-orgánicas

Las redes metal-orgánicas (o MOFs por sus siglas en inglés) constituyen una nueva generación de materiales cuyo estudio se encuentra en la frontera entre la química orgánica y la química inorgánica. En el año 2013, la IUPAC los ha definido como *una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen huecos potencialmente porosos*. Dichos materiales también se conocen como polímeros de coordinación porosos (PCPs) y muestran una evidente cristalinidad como las zeolitas <sup>13</sup>.

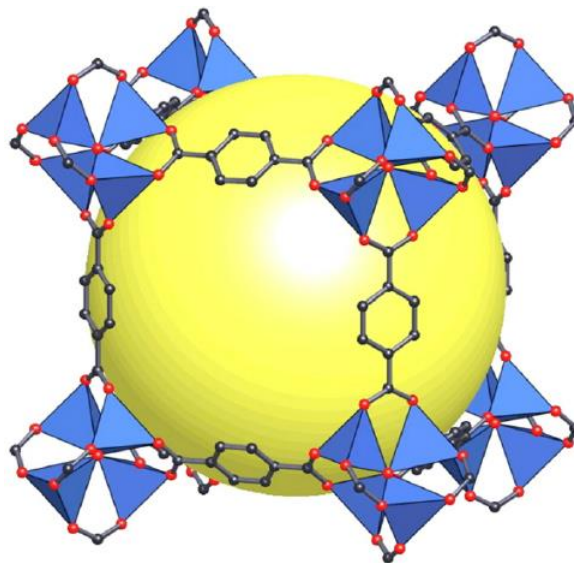


Figura 9. Red metal-orgánica MOF-5 <sup>14</sup> constituida por centros metálico de Zn<sub>4</sub>O unidos por ligandos 1,4-bencendicarboxilato (BDC).

Dichas estructuras están compuestas por centros constituidos por algún metal o por algún cúmulo metálico unidos a través de ligandos orgánicos que permitan la obtención de una red de coordinación sin obtenerse moléculas discretas.

Kitagawa <sup>15</sup> propuso una clasificación de los PCPs en tres generaciones de acuerdo a su rigidez y comportamiento en presencia de otras moléculas.

La primera generación consta de aquellos en los cuales la estructura colapsa después de eliminar las moléculas *huésped* que se encuentran dentro de los poros.

La segunda generación consta de redes estables y de estructura robusta que exhiben una porosidad permanente sin permitir el alojamiento de moléculas huésped dentro de los poros.

La tercera generación consta de aquellas estructuras que cambian su forma de manera generalmente reversible, al responder a estímulos externos como cambios de temperatura, presión, campos magnéticos, entre otros.

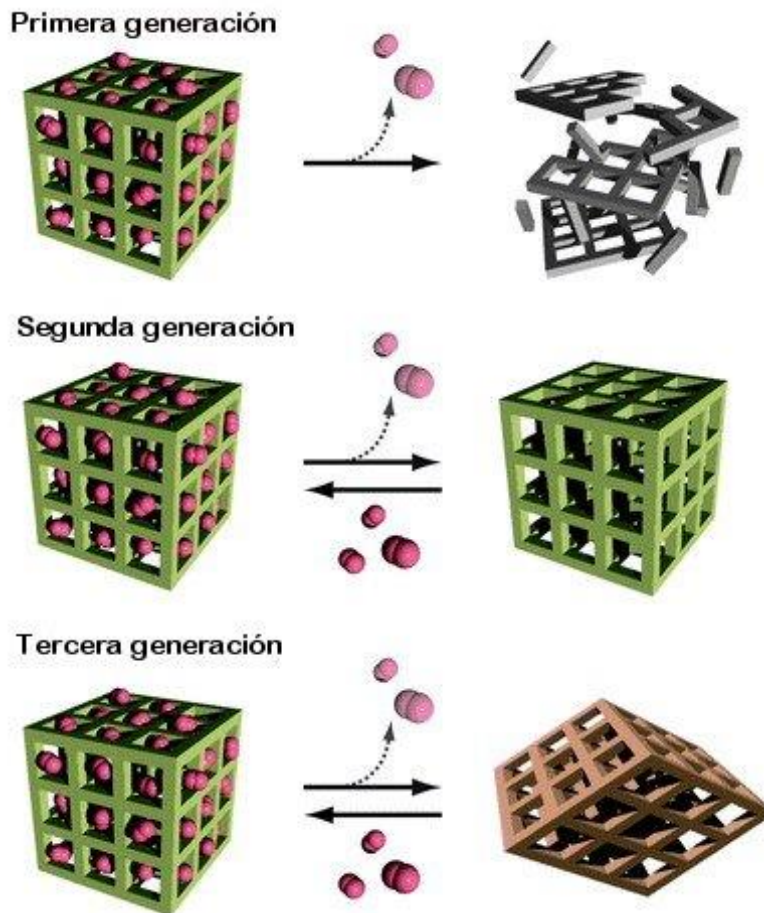


Figura 10. Clasificación de los polímeros de coordinación porosos según Kitagawa <sup>15</sup>.

### Construcción de las redes metal orgánicas

Las redes metal-orgánicas se sintetizan a través de autoensamblaje de los centros o cúmulos metálicos con ligandos polidentados; empleándose dos definiciones estructurales tomadas de la química supramolecular para referirse a ese material: tectones y sintones.

Los tectones corresponden a las unidades estructurales que componen al arreglo cristalino, los cuales corresponden a los centros metálicos que conforman la red. Los sintones constituyen las interacciones que hay entre los tectones; los cuales principalmente son los enlaces formados a través de los ligandos orgánicos que unen un centro metálico con otro

<sup>16</sup>.

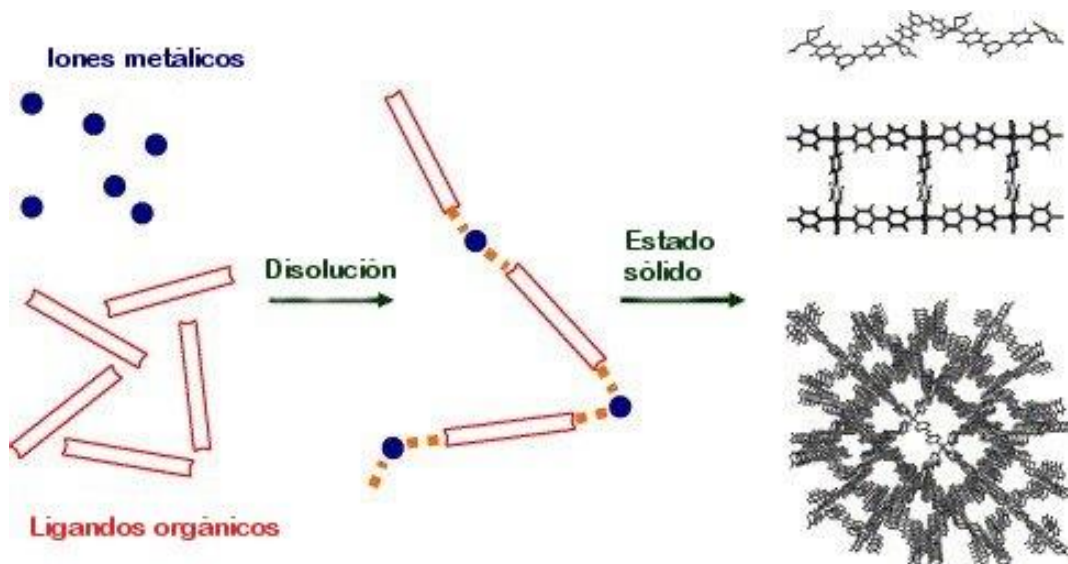


Figura 11. Esquematización de la construcción de un MOF<sup>16</sup>.

Dicha conectividad ha permitido que las redes metal-orgánicas tengan una considerable versatilidad sintética, con la cual se puede realizar un mayor control de la síntesis al aumentar el tamaño de los ligandos y la naturaleza de los centros metálicos. Prueba de ello, es el trabajo realizado por Yaghi y colaboradores<sup>17</sup>, donde se sintetizaron una serie de redes metal-orgánicas IRMOF-n, usando ligandos bidentados mostrados (figura 12). Dichos ligandos forman el mismo tipo de red, variando solamente la longitud del ligando y con ello la formación de poros más grandes.

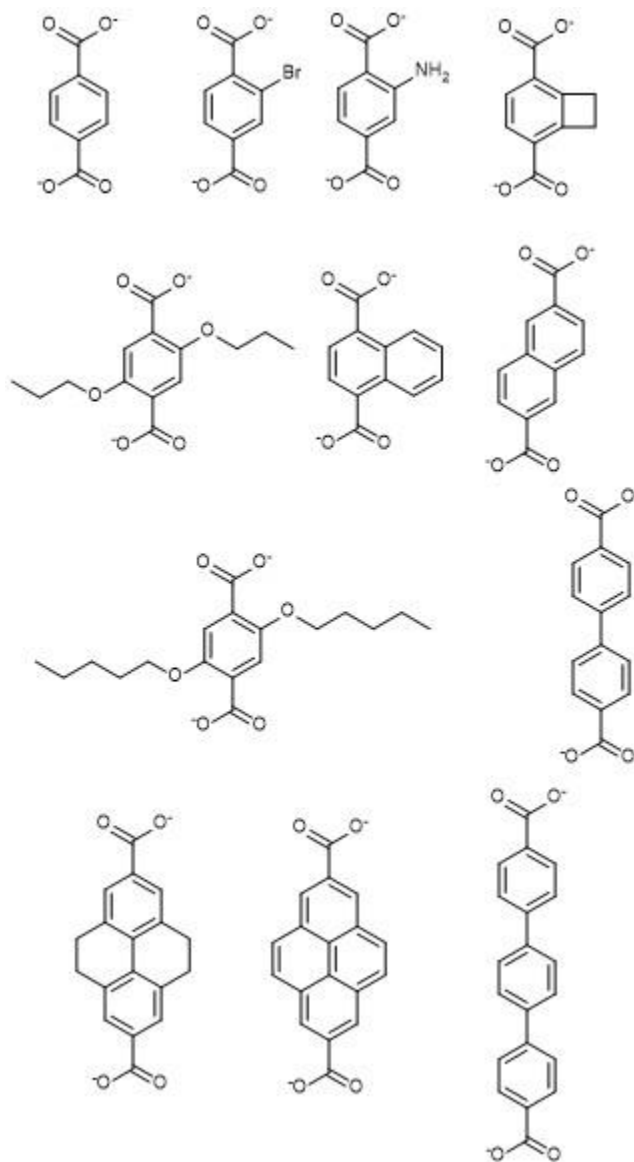


Figura 12. Algunos de los ligandos utilizados para sintetizar la familia IRMOF-n<sup>17</sup>.

Asimismo, existe una gran variedad de ligandos orgánicos que no solo difieren en su longitud, sino también en el número de sitios capaces de formar enlaces de coordinación con los centros metálicos. En la figura 13, se observan algunas uniones con ligandos monodentados y otros ejemplos donde se tienen un ligando tridentado y otro tetradentado para formar las redes HKUST-1 y PCN-222 respectivamente. Al modificar el metal se cambia la coordinación de la red, es decir, el número de ligandos orgánicos que se unen por unidad metálica y su distribución espacial, la cual se puede ilustrar en la figura 13 al observar el nodo.

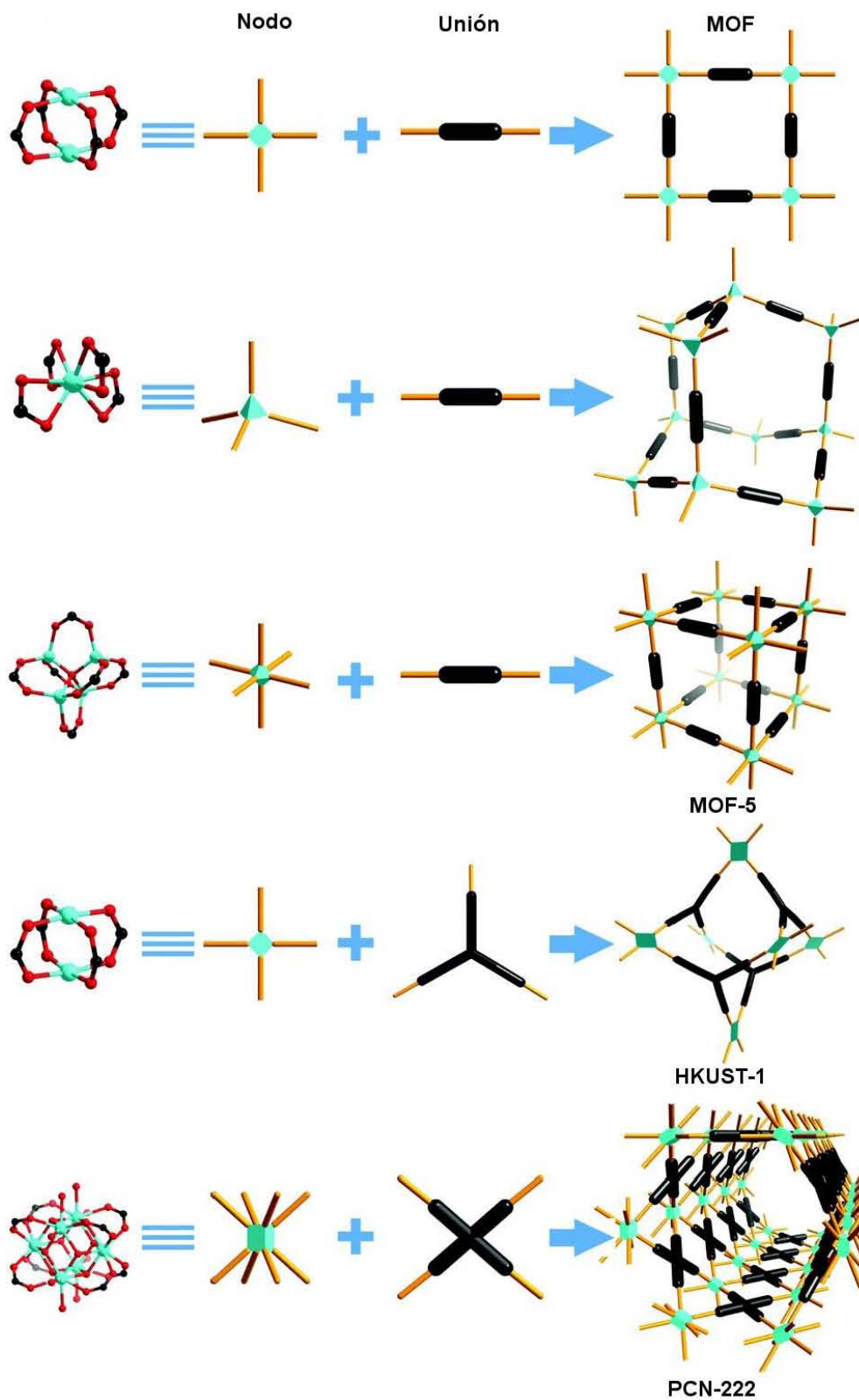


Figura 13. Construcción de algunas redes metal orgánicas representativas a partir de sus ligantes y de las unidades estructurales secundarias para las redes MOF-5, HKUST-1 y PCN-222<sup>18</sup>.



Existen ligandos como los carboxilatos que forman redes metal orgánicas rígidas debido a su habilidad para formar estructuras con unidades polinucleares, las cuales son denominadas como unidades estructurales secundarias (SBU, por sus siglas en inglés *Secondary Building Unit*). Dichas denominaciones se atribuyen a las unidades polinucleares que contienen a los metales que fungen como conectores. O’Keffee y Yaghi <sup>19</sup> reportaron una manera adecuada para describir las redes metal orgánicas, proporcionando 131 posibles unidades estructurales secundarias. En la figura 14 se muestran algunos ejemplos de dichas unidades estructurales secundarias.

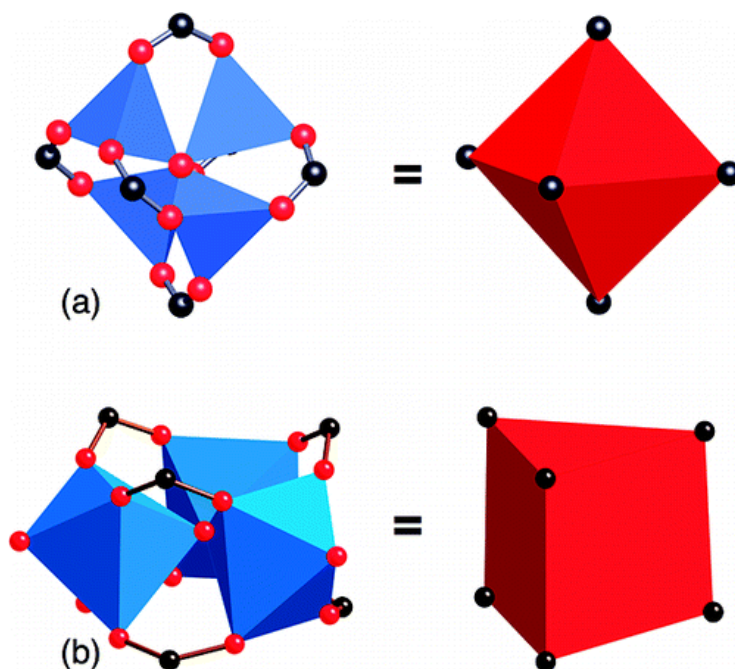


Figura 14. a) Unidad estructural secundaria  $Zn_4(\mu-O)(O,O'-COO)_6$  del acetato de zinc presente en la red MOF-5. b) Unidad estructural secundaria  $Cr_3(\mu-O)(O,O'-COO)Cl_3$  del acetato de cromo en la red MIL-88 <sup>19</sup>.

### Métodos de síntesis de redes metal orgánicas

La síntesis de las redes metal orgánicas consiste de manera muy general en la reacción de sales metálicas con ligandos orgánicos, lo cual da lugar a una formación inicial de los núcleos de la red, seguido de un crecimiento de los cristales resultantes de la formación de enlaces de coordinación adicionales en la superficie de los núcleos <sup>20</sup>. En cada síntesis es necesario establecer las condiciones necesarias para la formación de los bloques inorgánicos sin que los ligandos orgánicos presenten descomposición. Asimismo, la



cristalización debe tener una cinética apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase cristalina deseada.

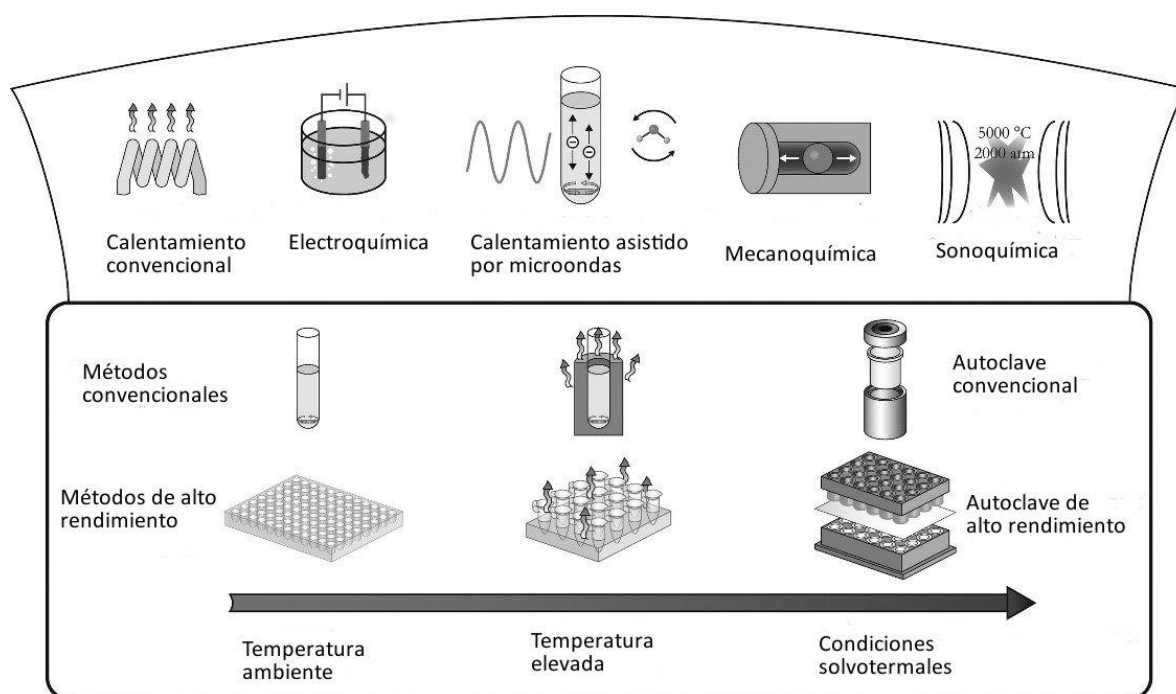


Figura 15. Métodos de síntesis de redes metal orgánicas <sup>21</sup>.

Existen también otros factores como la concentración de cada reactivo en disolución, el pH, la polaridad y tamaño de los disolventes y la temperatura que pueden influir en la síntesis de una red determinada y en el rendimiento de la reacción. En los últimos años se han desarrollado diferentes metodologías para lograr la síntesis de estos materiales, las cuales se pueden agrupar de la siguiente manera:

- Métodos solvotermales: Estas reacciones se llevan a cabo en recipientes cerrados bajo presión a una temperatura por encima del punto de ebullición del disolvente; el cual suele ser de naturaleza orgánica. Algunos de los más utilizados son dimetilformamida, dietilformamida, acetonitrilo, acetona, etanol, metanol, entre otros; los cuales se pueden utilizar también en mezcla. Las reacciones se llevan a cabo a diferentes intervalos de temperatura, influyendo significativamente en la formación de la red deseada. Generalmente, los viales de vidrio se utilizan para reacciones de temperatura bajas, mientras que a temperaturas mayores que 400 K

se requiere el uso de autoclaves de teflón. Dichas reacciones pueden tardar desde unas horas hasta varios días <sup>22</sup>.

- Método de evaporación lenta: Es un método convencional para preparar este tipo de materiales que no requiere en gran medida de alguna fuente de energía externa. A pesar de ser realizado a temperatura ambiente, tiene la desventaja de requerir más tiempo que los otros métodos convencionales conocidos. Este método consiste en concentrar una disolución de materiales de partida a través de una evaporación lenta de disolvente a una temperatura constante. Ocasionalmente, se utilizan mezclas de disolventes con la intención de aumentar la solubilidad de los reactivos y hacer la síntesis más rápida por la evaporación de disolventes de bajo punto de ebullición <sup>22</sup>.
- Síntesis asistida por microondas: En este método se calienta la disolución con radiación de microondas durante una hora aproximadamente, produciéndose cristales de escala nanométrica. Dichos cristales tienen una calidad similar a los producidos por métodos solvotermales, y son sintetizados con una mayor rapidez <sup>22</sup>.
- Síntesis electroquímica: En esta síntesis, los iones metálicos se introducen continuamente a través de una disolución anódica al medio de reacción; el cual contiene a los ligandos orgánicos disueltos y a un conductor iónico. La deposición del metal sobre el cátodo se evita utilizando disolventes próticos, los cuales generan H<sub>2</sub> gas. También se pueden utilizar otros compuestos como ésteres del ácido maleico para evitar la deposición del metal. De esta manera, se posee la ventaja de ejecutarse en un proceso continuo dando la posibilidad de obtener un mayor rendimiento en comparación con otros métodos de síntesis <sup>21</sup>.
- Síntesis mecanoquímica: Es un método de síntesis sin disolvente, donde la reacción química se produce tras la aplicación de una fuerza química que rompe enlaces intermoleculares. Para esto se realiza la molienda de los precursores iniciales. Este método tiene la ventaja de ser simple, económico y amigable con el medio ambiente <sup>22</sup>.

- Síntesis sonoquímica: En este método, los reactivos se someten a una radiación ultrasónica entre 20 kHz y 10 MHz. Dicha radiación genera un proceso de cavitación donde continuamente se forman y rompen burbujas de líquido. A diferencia de la ebullición, donde se eleva la presión de vapor del líquido por encima de la presión ambiente para producir el cambio a fase gaseosa, en la cavitación se tiene una caída de la presión por debajo de la presión de vapor causando una succión. Con estas condiciones, es posible la generación de centros de nucleación homogénea y una reducción importante del tiempo de cristalización <sup>22</sup>.

### Activación de redes metal orgánicas

La activación de un material poroso en general consiste en la remoción de moléculas huésped alojadas dentro de los poros, sin que la estructura de los mismos colapse.

Durante dicho procedimiento pueden surgir fuerzas capilares significativas como la tensión superficial, la cual puede generar un colapso de la estructura. En la mayoría de los casos, se ha observado que algunas propiedades texturales como el área superficial y el volumen de poro son menores que los predichos por simulaciones computacionales, lo cual se puede deber a que las activaciones no se efectúan de manera completa.

En el caso de las redes metal orgánicas, se han utilizado cuatro métodos para lograr una activación adecuada de este tipo de materiales <sup>23</sup>:

- Activación convencional: Consiste en la eliminación del disolvente y otras impurezas ocluidas dentro de los poros utilizando simplemente un tratamiento con calor y vacío. Es un método comúnmente utilizado en otros sólidos porosos como las zeolitas y el carbón activado. Desafortunadamente, en algunas de las redes metal orgánicas este método no ha funcionado adecuadamente debido a que las redes de coordinación presentes pueden romperse por falta de estabilidad <sup>23</sup>.
- Activación por intercambio de disolvente: Consiste en el intercambio de un disolvente con alto punto de ebullición por otro con un punto de ebullición más bajo; con el fin de establecer interacciones intermoleculares más débiles. Posteriormente, se requiere de una activación al vacío en condiciones “suaves” <sup>23</sup>.

- Activación por fluidos supercríticos: Este método ha resultado una propuesta muy atractiva debido a que es menos dañina al medio ambiente y posee un costo competitivo en comparación con otros procedimientos. Se basa en el procedimiento de intercambio de disolvente convencional, debido a que disolventes tales como etanol son intercambiados por el fluido a alta presión al cabo de unas horas. Posteriormente, la muestra de material se calienta a una temperatura mayor que la temperatura supercrítica del fluido; obteniéndose una red con los poros ocupados por dicho fluido. Finalmente, la muestra se ventila manteniéndose la temperatura por encima del punto crítico. Uno de los fluidos supercríticos más utilizados para este procedimiento es el CO<sub>2</sub><sup>23</sup>.
- Activación por liofilización: Es una técnica donde la red metal orgánica se pone en contacto con algún disolvente orgánico como benceno con la finalidad de hacer un intercambio de disolventes dentro de los poros. La muestra se congela a 0 °C y se calienta hasta temperatura ambiente varias veces. Posteriormente, la muestra se coloca en vacío a una temperatura y presión por debajo del punto triple del disolvente. Finalmente, la muestra se calienta a presión reducida provocando la sublimación del disolvente<sup>23</sup>.

### MIL-53 (Al)

Los materiales denominados MIL-n fueron sintetizados en el Instituto Lavoisier de Materiales en Francia, los cuales están constituidos de ligandos con grupos funcionales carboxilato y cationes trivalentes del bloque d como V (III), Cr (III) y Fe (III); extendiéndose el uso de metales del bloque p como Al (III), Ga (III) y In (III)<sup>24</sup>. Dentro de las estructuras más representativas de estos materiales se encuentran las de la serie MIL-53 constituidas por la fórmula  $[M(\mu_4\text{-BDC})(\mu_2\text{-OH})]$  siendo M uno de los centros metálicos trivalente previamente mencionados y BDC el ligando 1,4-bencendicarboxilato. Estas estructuras se construyen a partir de SBUs en forma de octaedros  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ , que constan de un centro metálico conectado a cuatro átomos de oxígeno de cuatro diferentes ligandos BDC y dos átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo. Los átomos de oxígeno del grupo hidroxilo unen los SBUs por medio de esquinas compartidas para formar una cadena infinita creando canales unidimensionales en forma de rombo<sup>25</sup>.

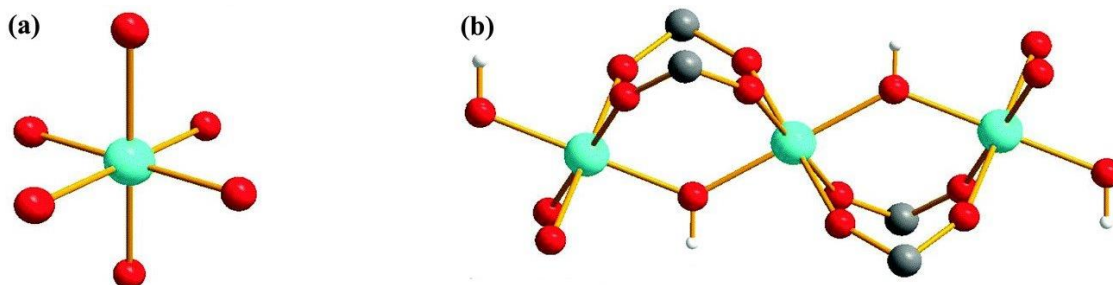


Figura 16. a) Centro octaédrico de la estructura MIL-53 y b) coordinación del átomo de aluminio en su subunidad. (O en rojo, Al en azul, C en negro) <sup>26</sup>.

La serie MIL-53 pertenece al grupo de tercera generación de PCPs propuesto por Kitagawa, debido a que su estructura puede modificarse de manera reversible, produciendo fenómenos interesantes como el *efecto de respiración* y la *apertura de puerta* donde los poros se abren o se contraen manteniéndose la cristalinidad <sup>27</sup>. El fenómeno de *efecto de respiración* fue reportado por primera vez en la estructura MIL-53 (Cr) <sup>28</sup> la cual presenta una alta estabilidad. La flexibilidad de estos materiales depende principalmente del centro metálico, del tamaño y funcionalidad de las moléculas que actúan como ligandos, la temperatura, la presión y la naturaleza de las moléculas huésped <sup>29</sup>.

El material MIL-53 (Al) se sintetizó por primera vez mediante un método solvotermal <sup>25</sup> a partir de una mezcla acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con ácido 1,4-bencendicarboxílico obteniéndose una red tridimensional que contenía inicialmente parte del ligando que quedó sin reaccionar, a la cual se denominó MIL-53 (Al) (*as*). Posteriormente, al calentarse este material hasta 275 °C se generó una nueva forma cristalina denominada MIL-53 (Al) (*ht*), la cual tenía poros vacíos. Al realizar una adsorción reversible de una pequeña cantidad de agua (una molécula de agua por cada átomo de Al) a temperatura ambiente se observó la forma cristalina MIL-53 (Al) (*lt*).

Como se había descrito previamente para los materiales de esta serie, se forman cadenas infinitas de octaedros  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , que comparten esquinas formando canales en forma de rombo <sup>25</sup>.

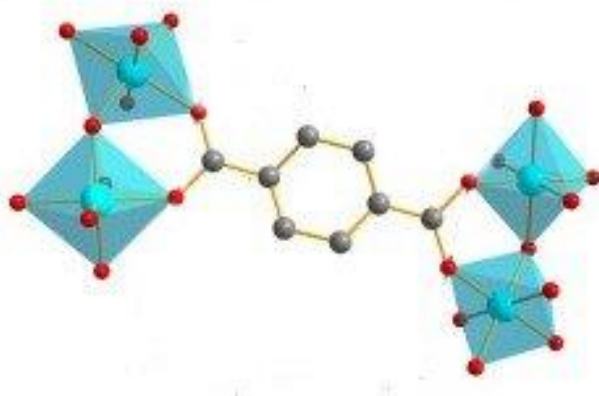


Figura 17. Conectividad de los centros octaédricos a través de los ligandos BDC en la red MIL-53 (Al) formándose los canales en forma de rombo <sup>25</sup>.

La remoción de las moléculas de ácido 1,4-bencendicarboxílico que permanecen dentro de los poros puede realizarse por calentamiento a una temperatura entre 300 °C y 320 °C obteniéndose poros vacíos con un diámetro de 8.5 Å y con área superficial según el modelo de BET de 1100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> <sup>30</sup>.

Las tres formas cristalinas de la red MIL-53 (Al) tienen la misma topología donde los dos grupos funcionales carboxilo del ligando BDC están unidos a dos distintos cationes de aluminio adyacentes. En esta estructura se han observado longitudes de enlace Al—O entre 1.82 Å y 2.00 Å, C—O entre 1.23 Å y 1.39 Å, C—C entre 1.43 Å y 1.51 Å y C=C entre 1.35 Å y 1.46 Å. Las dimensiones de estos enlaces dependen de la molécula huésped que contengan, dando lugar al *efecto de respiración*.

Los canales de la MIL-53 (Al) (*as*) presentan dimensiones de 7.3 x 7.7 Å<sup>2</sup> y se encuentran ocupados por moléculas de ácido 1,4-bencendicarboxílico. Tras efectuar la remoción de esas moléculas de reactivo en exceso por calentamiento, se obtiene la estructura MIL-53 (Al) (*ht*) con poros vacíos y con dimensiones 8.5 x 8.5 Å<sup>2</sup>. A pesar del carácter hidrofóbico de las paredes de los canales de esta red, debido a los ligandos orgánicos, la adsorción reversible de moléculas polares próticas como alcoholes puede ocurrir en los poros de este material y dar lugar a la formación de la estructura MIL-53 (Al) (*lt*), cuyas dimensiones de poro se modifican hasta tener valores de 2.6 x 13.6 Å<sup>2</sup> tras la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas polares próticas y la parte hidrofílica de la red <sup>25</sup>.

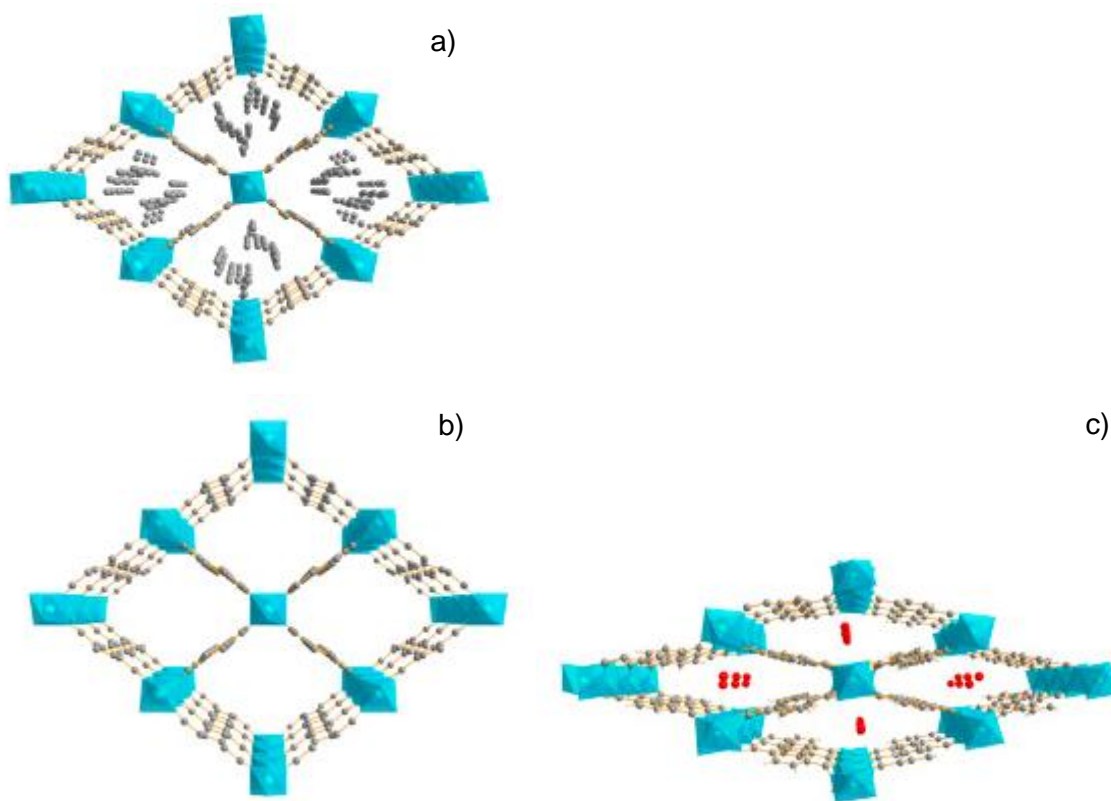


Figura 18. Estructuras tridimensionales de la red MIL-53 mostrando su sistema de canales. a) MIL-53 *as* donde los canales son ocupados por molécula de ácido 1,4-bencendicarboxílico. b) MIL-53 *ht* con canales vacíos. c) MIL-53 *lt* donde una molécula de agua está localizada en el centro del canal <sup>25</sup>.

En los espectros de <sup>1</sup>H-RMN para las muestras MIL-53 (Al) (*as*), MIL-53 (Al) (*ht*) y MIL-53 (Al) (*lt*) (figura 19) se observan tres desplazamientos químicos ( $\delta$ ) característicos. A  $\delta = 2.9$  ppm se observa una señal característica de los grupos hidroxilo que actúan como puentes entre los átomos de Al (Al—O—Al), a  $\delta = 7.2$  ppm se observa un pico característico de los enlaces C—H presentes en el anillo aromático del ligando, y a  $\delta = 12.5$  ppm se observa una señal asociada a los hidrógenos ácidos de los grupos funcionales carboxilo.

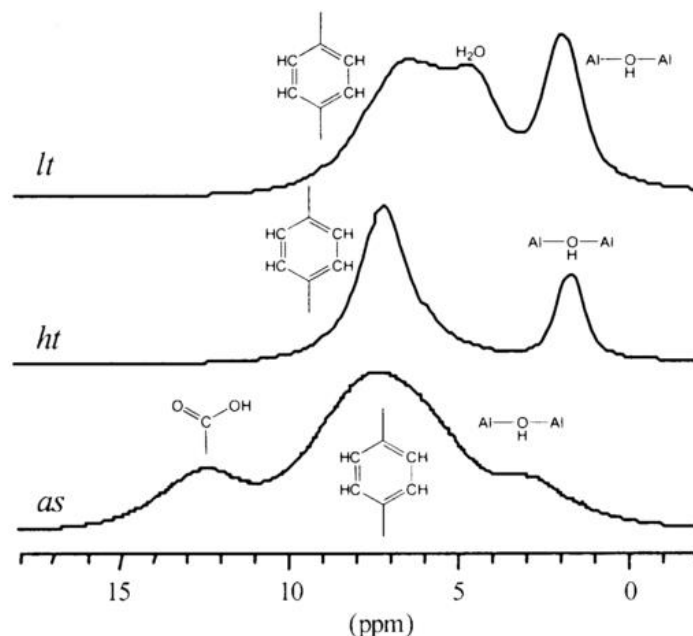


Figura 19. Espectros de resonancia magnética nuclear por rotación de ángulo mágico de  $^1\text{H}$  (MAS- $^1\text{H}$ -RMN) para las diversas fases observadas en la red MIL-53 (Al) <sup>25</sup>.

Utilizando esta técnica, se realizó un estudio del proceso de hidratación por  $^1\text{H}$ -RMN (figura 20), el cual indica que las moléculas de agua ocluidas dentro de la red interactúan con los grupos carboxilo e hidroxilo a través de enlaces de hidrógeno sin afectar al puente hidroxilo ( $\mu_2\text{-OH}$ ) localizado entre los átomos de aluminio. Estos enlaces de hidrógeno son la razón por la que los canales formados por esta red se contraen de acuerdo al *efecto de respiración*. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para la muestra de MIL-53 (Al) completamente hidratada se observan tres desplazamientos químicos a 1.7, 4.5 y 7.2 ppm. El primero de ellos es muy similar al observado en la muestra de MIL-53 (Al) (*ht*), mientras que el de 4.5 ppm se debe claramente a la presencia de agua en la estructura. Cabe señalar que los desplazamientos químicos de 4.5 y 7.2 ppm son mucho más anchas que en el espectro del compuesto anhidro.



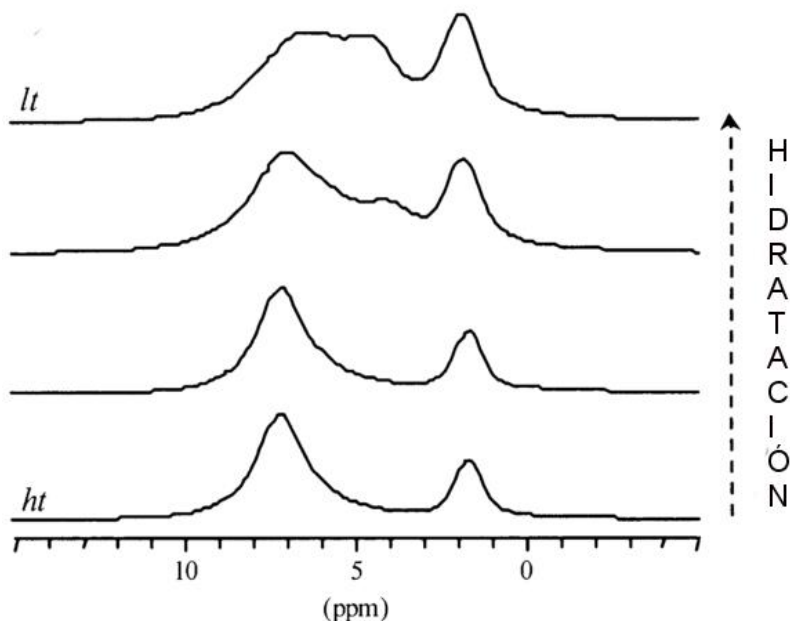


Figura 20. Estudio del proceso de hidratación mediante resonancia magnética nuclear por rotación de ángulo mágico de  $^1\text{H}$  (MAS- $^1\text{H}$ -RMN) en la red MIL-53 (Al). Se observan los espectros correspondientes a porcentajes de hidratación de 0, 30, 50 y 100% <sup>25</sup>.

Adicionalmente, las tres estructuras de la red MIL-53 (Al) se han analizado a través de estudios de difracción de rayos X, observándose que MIL-53 (Al) (*as*) y MIL-53 (Al) (*ht*) cristalizan en un sistema ortorrómbico, mientras que MIL-53 (Al) (*lt*) en un sistema monoclinico. La flexibilidad de este material se atribuye adicionalmente a los enlaces Al–O y C–O presentes al unir los octaedros y los grupos carboxilo.

Fórmula	MIL-53 (Al) ( <i>as</i> )	MIL-53 (Al) ( <i>ht</i> )	MIL-53 (Al) ( <i>lt</i> )
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclinico
Grupo espacial	<i>Pnma</i> (no. 62)	<i>Imma</i> (no. 74)	<i>Cc</i> (no. 9)
a [Å]	17.129(2)	6.6085(9)	19.513(2)
b [Å]	6.6284(6)	16.675(3)	7.612(1)
c [Å]	12.1816(8)	12.813(2)	6.576(1)
$\beta$ [°]	90	90	104.24(1)
Número de reflexiones	219	256	179
R <sub>P</sub>	10.6	13.7	11.4
R <sub>WP</sub>	14.2	17.0	15.1
R <sub>B</sub>	4.82	10.1	3.74

Tabla 2. Datos cristalográficos de las fases observadas de MIL-53 (Al) <sup>25</sup>.

Los estudios de RMN, difracción de rayos X y simulaciones moleculares proporcionan información acerca de la localización de las moléculas dentro de los poros. En el caso de la adsorción de agua se han detectado tres tipos de moléculas de agua ocluidas dentro de los poros:

- Las moléculas de agua que forman enlaces de hidrógeno a través de sus átomos de oxígeno con los grupos  $\mu_2$ -OH de los octaedros  $[\text{Al}(\text{OH})_2]$  conectados por moléculas de BDC a través de átomos de oxígeno.
- Las moléculas de agua que interactúan con los átomos de oxígeno de los ligandos BDC.
- Las moléculas de agua que interaccionan entre sí dentro de los poros.

La presencia de moléculas de agua en la red MIL-53 (Al) se ha observado tras la realización de análisis termogravimétrico de las fases cristalinas MIL-53 (Al) (*as*) y MIL-53 (Al) (*lt*) [35]. En la muestra de MIL-53 (Al) (*as*), se observaron dos eventos térmicos principales entre 25 °C y 700 °C (figura 21), siendo el primero la eliminación de moléculas de ácido 1,4-bencendicarboxílico que quedaron sin reacción, los cuales corresponden a una pérdida total del 36 % en masa de la muestra. En este intervalo, se contempló la cristalización de una fase intermedia a una temperatura superior a 300 °C que desaparece cuando las moléculas de ligando orgánico son eliminadas completamente tras alcanzar una temperatura de 500 °C. Entre 500 °C y 600 °C, la muestra se calcina completamente hasta formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo.

El comportamiento térmico de la fase MIL-53 (Al) (*lt*) se caracteriza por dos pérdidas de masa significativas (figura 22). La primera comienza a 25 °C debido a un proceso de deshidratación correspondiente a la remoción de un equivalente de moléculas de agua, la cual se obtiene por un proceso de adsorción-desorción que ocurre de manera reversible cuando la muestra entra en contacto con la humedad del medio ambiente. La estructura deshidratada es estable hasta 500 °C que eventualmente colapsa tras la ruptura de los ligandos 1,4-bencendicarboxilato debido a la descarboxilación del mencionado ligando orgánico.

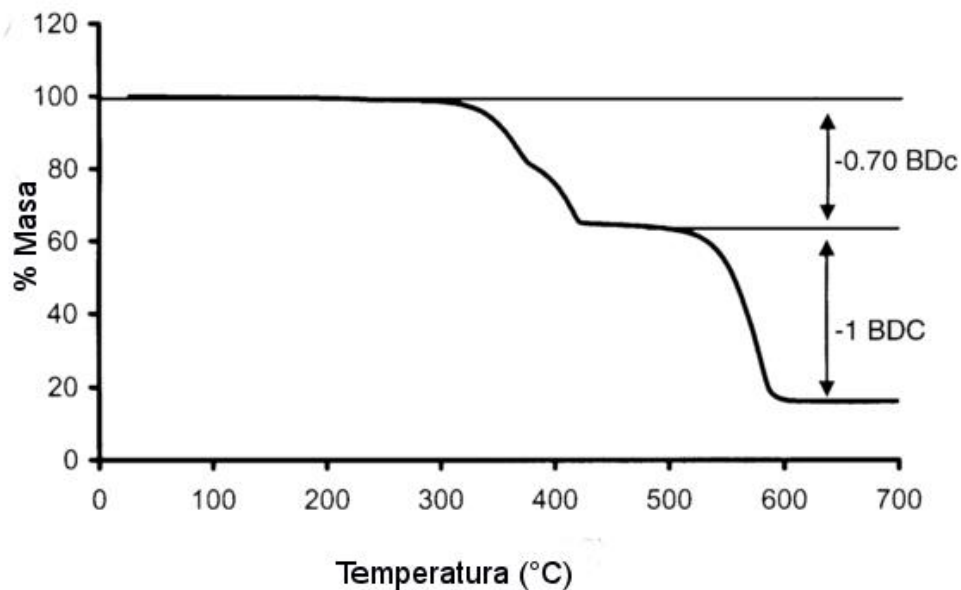


Figura 21. Termograma de fase MIL-53 (Al) (as) medida en aire con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  <sup>25</sup>.

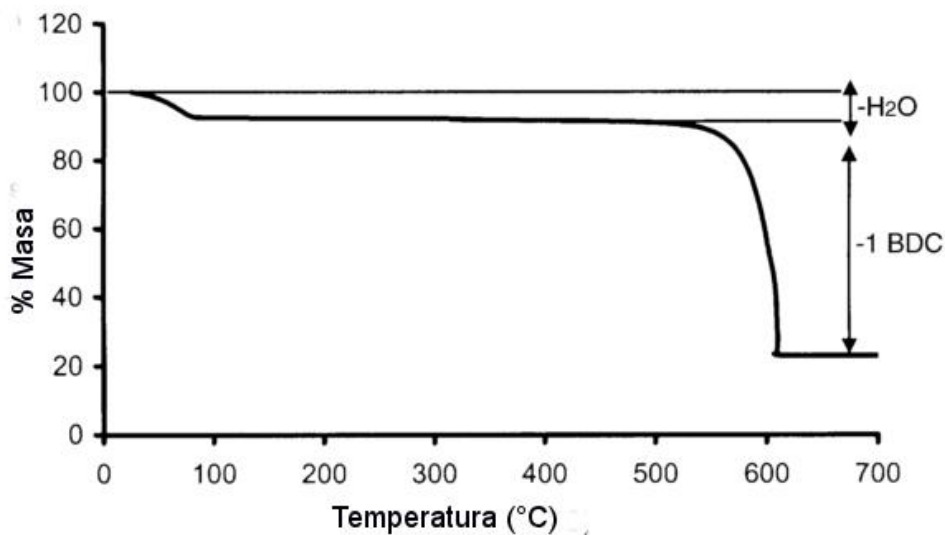


Figura 22. Termograma de fase MIL-53 (Al) (It) medida en aire con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  <sup>25</sup>.

Cabe señalar que la red MIL-53 (Al) muestra una mayor estabilidad térmica en comparación con sus análogos de V(III) y Cr(III), cuya ruptura de ligandos carboxilato inicia a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  <sup>25</sup>. Esta propiedad, permite la posibilidad de realizar experimentos que involucren el confinamiento de líquidos polares con puntos de ebullición relativamente altos dentro de

la red MIL-53 (Al). Cuando la estructura tiene poros grandes, las interacciones adsorbato-adsorbato prevalecen sobre las interacciones adsorbato-adsorbente; manifestándose el efecto contrario cuando se tienen poros más pequeños <sup>31</sup>.

Las moléculas polares próticas solo son adsorbidas en la superficie a través de la formación de enlaces de hidrógeno y dicha afinidad depende de la naturaleza del centro metálico y del ligando orgánico. Por otro lado, la adsorción de estas moléculas induce una contracción de la red MIL-53 (Al), y al desorberse éstas moléculas se observa que no se trata de un proceso reversible. En el caso del agua, se forma un ciclo de histéresis al trazar la isoterma de adsorción-desorción para la red MIL-53 (Al) [43]. Adicionalmente, se han observado comportamientos similares en otras redes como la MIL-53 (Cr), donde al adsorberse una pequeña parte del CO<sub>2</sub> se observa una disminución del tamaño de los poros debido a las interacciones intermoleculares entre el CO<sub>2</sub> y las paredes del material. A presiones más altas, la estructura de la red MIL-53 (Cr) se vuelve a abrir permitiendo la adsorción de moléculas adicionales de CO<sub>2</sub> dentro de los canales <sup>31</sup>. También se ha observado que la contracción de los poros se produce a presiones muy bajas tras realizar cambios graduales de las mismas.

Por otro lado, el proceso de apertura y cierre de los poros se observa de forma muy rápida en presencia del CO<sub>2</sub>. Esta información es un indicativo de que este material manifiesta un *efecto de respiración* en presencia de CO<sub>2</sub>, el cual se puede atribuir al alto momento cuadrupolar de estas moléculas causando una fuerte interacción con los grupos hidroxilo de la MIL-53 (Al) y con ello una contracción de los poros, los cuales se pueden reabrir al adicionar CO<sub>2</sub> a una presión mayor <sup>29</sup>.

### Materiales híbridos

El concepto de material híbrido es muy extenso debido a que involucra un gran número de materiales sólidos tan variados como los polímeros de coordinación o los materiales amorfos obtenidos a través de métodos de síntesis como el sol gel. En el pasado se realizaron muchos esfuerzos para poder limitar este término a ciertos materiales con características muy específicas.

La IUPAC define a un material híbrido como una composición de una mezcla íntima de componentes inorgánicos, componentes orgánicos o de ambos tipos; lo cuales suelen interpenetrarse en magnitudes menores que  $1 \mu\text{m}$ <sup>32</sup>. Otra definición muy común sobre un material híbrido es aquella donde se menciona a una composición de al menos dos tipos de componentes que se encuentran molecularmente dispersos dentro del material<sup>33</sup>.

Además de ser utilizados en procesos de adsorción, estos materiales han tenido aplicación en procesos catalíticos<sup>34</sup>, en el desarrollo de sensores químicos<sup>35</sup> y en fotoluminiscencia<sup>36</sup>.

Estos materiales se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo a las interacciones fisicoquímicas que existen entre sus componentes en dos tipos de clase<sup>37</sup>:

- Clase I. Son aquellos que se realizan a través de interacciones intermoleculares débiles, tales como los enlaces de hidrógeno, las interacciones de van der Waals, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  o fuerzas electrostáticas.
- Clase II. Son aquellos en los cuales por lo menos una fracción de los componentes tanto orgánicos como inorgánicos se unen a través de enlaces químicos de mayor fuerza, como enlaces covalentes, iónicos-covalentes y enlaces generados por la unión de ácidos y bases de Lewis también conocidos como enlaces de coordinación.

En la tabla 3 se comparan los intervalos de energía de interacción en materiales sólidos, observándose que las interacciones de carácter iónico o covalente presentan los valores de energía más alto, mientras que las interacciones intermoleculares de tipo van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo instantáneo-dipolo inducido) presentan los valores más pequeños.

Interacción	Energía (kJ mol <sup>-1</sup> )
Dipolo instantáneo-dipolo inducido	5-20
Dipolo-dipolo inducido	8-25
Dipolo-dipolo	25-40
Enlace de hidrógeno	25-40
Iónica	250-1050
Covalente	670-3360

Tabla 3. Energías de interacción consideradas en materiales sólidos <sup>38</sup>.

En el caso de las redes metal orgánicas se pueden adsorber diversos tipos de moléculas dentro de sus poros para poder generar materiales híbridos que presenten mejores propiedades de adsorción que las de las redes metal orgánicas activadas, es decir, aquellas que no contienen ningún disolvente en sus poros.

Con base en lo anterior, se han observado dos fenómenos importantes como consecuencia de la generación de materiales híbridos por pre-adsorción de otras moléculas: la *sobresolubilidad* de gases y el efecto de *cuello de botella*.

### Sobresolubilidad de gases

De manera general, la solubilidad de un gas en un disolvente líquido, incluyendo aquellos que están confinados dentro de sólidos porosos, está definida por la ley de Henry:

$$C = kP_{gas}$$

Donde C es la solubilidad de un gas en un determinado disolvente a una temperatura fija, k es la constante de Henry y  $P_{gas}$  es la presión parcial del gas.

A pesar de esto, algunas investigaciones recientes han mostrado que el confinamiento de disolventes dentro de materiales porosos, incrementa considerablemente la solubilidad de un gas con respecto a los valores predichos por la ley de Henry <sup>39</sup>. A este incremento se le ha denominado *sobresolubilidad*.

La *sobresolubilidad* del disolvente en un material da lugar a la modificación de algunas propiedades físicas del disolvente, tales como la viscosidad, la densidad, la constante dieléctrica y el calor específico [40]. Un ejemplo de ello, se observa al confinar moléculas de DMF dentro de la red metal orgánica UCLA-R3<sup>41</sup>, donde el DMF aumenta en cuatro órdenes de magnitud su viscosidad dinámica (de  $8.2 \times 10^{-4} \text{ N s m}^{-2}$  a  $13.3 \text{ N s m}^{-2}$ ) lográndose un valor similar al de la miel ( $10 \text{ N s m}^{-2}$  aproximadamente).

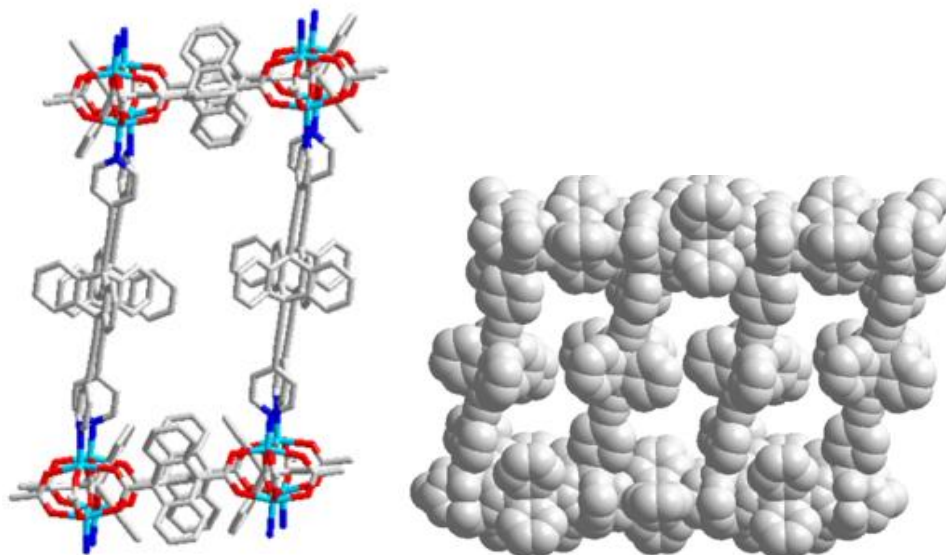


Figura 23. Estructura cristalina del material UCLA-R3. (Zn en cian; N en azul; O en rojo, C en plateado)<sup>41</sup>.

Luzar y Bratko<sup>42</sup> mostraron a través de simulaciones computacionales un incremento en la solubilidad de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en agua bajo condiciones de confinamiento en materiales mesoporosos. Pera-Titus<sup>43</sup> y colaboradores reportaron que tras el confinamiento de disolventes como *n*-hexano, cloroformo, etanol y agua en materiales mesoestructurados como MCM-41, SBA-15 y sílica se observan aumentos significativos en la solubilidad de  $\text{H}_2$ . Pellenq<sup>44</sup> confinó N-metil-2-pirrolidona dentro de MCM-41 y observó un incremento de la solubilidad de  $\text{CO}_2$  de hasta 6 veces.

Llewellyn<sup>45</sup> reportó un incremento en la captura de  $\text{CO}_2$  de hasta 5 veces a través del confinamiento de aproximadamente un 40% en masa de agua dentro de una red metal orgánica mesoporosa llamada MIL-53 (Fe).

En los materiales mesoporosos este fenómeno se ha estudiado experimentalmente; sin embargo, en el caso de los sólidos microporosos este fenómeno no ha sido observado tal y como fue demostrado por Llewellyn<sup>45</sup> en la red microporosa UiO-66 al observar que los porcentajes de captura de CO<sub>2</sub> en este material mantienen valores muy similares al realizar los experimentos con valores de humedad relativa entre 3% y 40%. Fue así que con la intención de estudiar este fenómeno, se han incorporado grandes cantidades de disolvente como agua, n-hexano y etanol antes de efectuar cualquier medición de adsorción de gases. Un ejemplo de esto, fue efectuado por Farruseng y colaboradores<sup>39</sup>, quienes reportaron un incremento en la captura de H<sub>2</sub> de hasta 22 veces mayor a 298 K y 30 bar en la red metal orgánica MIL-101 (Cr) tras el confinamiento de un 60% en volumen de *n*-hexano con un método de impregnación de este disolvente.

### Efecto de *cuello de botella*

Contrariamente al fenómeno de sobresolubilidad de gases en materiales porosos, se ha observado también que al confinar pequeñas cantidades de disolvente en materiales microporosos, es posible mejorar las propiedades de adsorción de gases.

Un ejemplo de esto fue mostrado por Walton y colaboradores<sup>46</sup>, quienes utilizaron pequeñas cantidades de agua para aumentar la captura de CO<sub>2</sub> en redes metal orgánicas microporosas como UiO-66 monometil funcionalizada y diversas Zr-MOF funcionalizadas; las cuales pueden interactuar con ciertos grupos funcionales dentro de los poros de esos materiales. Particularmente, este mismo grupo<sup>47</sup> observó que los grupos funcionales hidroxilo ( $\mu$ -OH) actúan como agentes directores para las moléculas de agua dentro de los poros permitiendo una mayor eficiencia y mejor empaquetamiento de las mismas.

Adicionalmente, Yaghi<sup>48</sup> demostró que dichos grupos funcionales hidroxilo mejoran significativamente la afinidad de las redes metal orgánicas con el agua al utilizar diversas redes de Zr(IV) con ligantes funcionalizados con grupos funcionales hidroxilo.



Paesani y colaboradores<sup>49</sup> demostraron mediante el uso de espectroscopía infrarroja computacional que al confinar pequeñas cantidades de agua, estas moléculas tendrán una interacción fuerte con los grupos funcionales hidroxilo ( $\mu_2$ -OH) a través de enlaces de hidrógeno localizados dentro de las paredes porosas de la red MIL-53 (Cr). Haigis<sup>50</sup> utilizó métodos de dinámica molecular para mostrar que las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrógeno fuertes con los grupos funcionales ( $\mu_2$ -OH) en la red MIL-53 (Cr) como una función de la cantidad de agua confinada. Asimismo, Maurin<sup>31</sup> corroboró esta información por medio de simulaciones computacionales con el método Monte Carlo Gran Canónico, donde las moléculas de agua muestran un acomodo regular dentro de los poros del material.

Ciertamente, todos los estudios computacionales previos indican el papel de los grupos funcionales  $\mu_2$ -OH para adsorber moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno. Previamente en nuestro grupo de investigación<sup>51</sup> se ha demostrado experimentalmente que el confinamiento de pequeñas cantidades de etanol (2.6 % en masa) en la red InOF-1 aumenta significativamente el porcentaje de captura de CO<sub>2</sub> hasta 3.6 veces con respecto al material sin disolvente ocluido. Cabe señalar que la adición de etanol fue visualizada directamente por difracción de rayos X de monocristal, observándose la división de los canales de la red InOF-1 en amplias secciones separadas por *cuellos de botella* debido a las moléculas de etanol enlazadas con los grupos funcionales  $\mu_2$ -OH de la red ilustrándose en la figura 24.

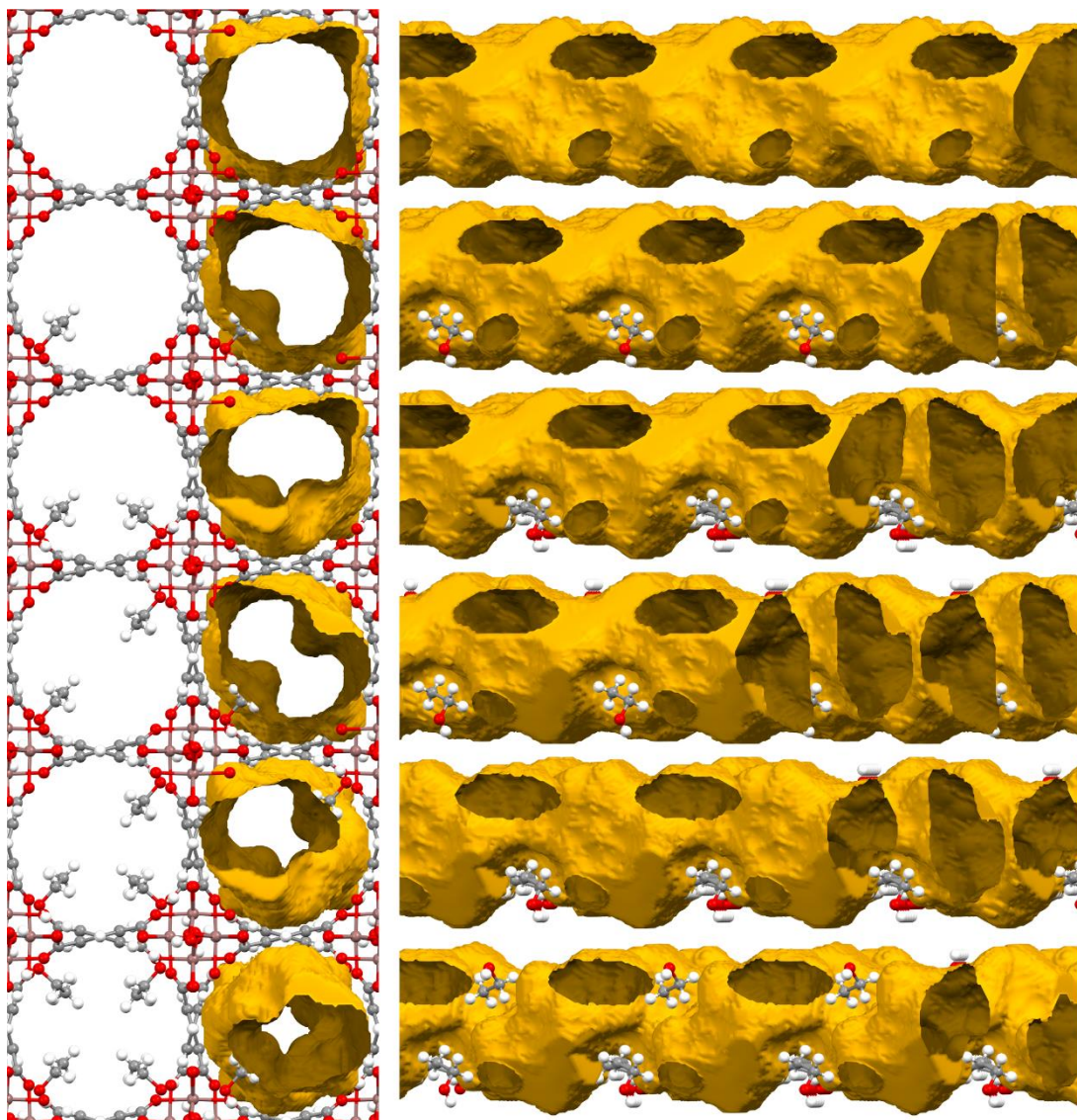


Figura 24. Estructuras cristalinas de InOF-1 sin disolvente ocluido (arriba) y InOF-1 tras haber sido inmerso en etanol anhidro durante dos días (abajo) y el efecto de la acumulación de etanol confinado en los poros. Las figuras del lado izquierdo se aprecian desde una dirección cristalográfica 001 y las del lado derecho con y sin la superficie del canal. Las figuras del lado derecho se aprecian desde la dirección cristalográfica 010 con un giro de 35° a la derecha para demostrar el cambio de una forma cilíndrica a la forma helicoidal<sup>51</sup>.

## 6. Hipótesis

- La adición de pequeñas cantidades de alcohol dentro de los poros del material MIL-53 (Al) permitirá una mayor captura de CO<sub>2</sub> que la observada en el material original.
- Al comparar la adición de metanol con isopropanol en el material MIL-53 (Al), se espera que con metanol el material exhiba una mayor captura debido a que su tamaño es menor que el de etanol y también una mayor polaridad.

## 7. Objetivos

- Realizar la pre-adsorción de los alcoholes metanol e isopropanol dentro del material MIL-53 (Al).
- Medir la captura de CO<sub>2</sub> tras la pre-adsorción de metanol e isopropanol.
- Analizar la adsorción estática y cinética de metanol e isopropanol dentro del material MIL-53 (Al)
- Analizar la estabilidad del material MIL-53 (Al) con metanol pre-adsorbido mediante la medición de ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>.
- Analizar la interacción del material MIL-53 (Al) con los alcoholes utilizados en la pre-adsorción mediante mediciones calorimétricas.

## 8. Metodología experimental

### Preparación de las muestras.

El material MIL-53 (Al) con el que se prepararon las muestras se obtuvo mediante un método de flujo continuo <sup>52</sup> en la Universidad de Nottingham. Las muestras requieren de la pre-adsorción de alcoholes, para lo cual se realiza una saturación de las muestras. Cada muestra es colocada en una celda de cuarzo, la cual es activada a 180 °C durante 8 horas dentro de un módulo de activación BELPREP. Después de ese tiempo, cada muestra se enfría a temperatura ambiente bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> e inmediatamente se satura con alguno de los alcoholes (metanol 99.8 % o isopropanol al 99.5%) durante 10 minutos. Después de ese tiempo, cada muestra se recupera por filtración y se mantiene en un desecador durante 8 horas.

Posteriormente, cada muestra saturada con alcohol se coloca en la termobalanza (Q500 HR, TA) y se calienta desde temperatura ambiente hasta alguna temperatura seleccionada no mayor a 300 °C con un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, con la intención de remover la mayor parte de las moléculas de alcohol dentro de los microporos de la red MIL-53 (Al).



Figura 25. Módulo de activación del MINI Belsorp utilizado para la preparación de las muestras de MIL-53 (Al) saturadas con alcohol.

## Medición de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de  $N_2$  (PRAXAIR, 99.9995 %) fueron medidas en un analizador BELSORP Mini II hasta 1 bar y 77 K bajo condiciones de alto vacío en un sistema conectado a un sistema de bombeo de diafragma.

Las isotermas de  $CO_2$  (PRAXAIR, 99 %) fueron medidas en un analizador BELSORP High Pressure hasta 1 bar y 196 K, para lo cual se utilizó un baño refrigerante compuesto de hielo seco y acetona con la misma proporción másica para mantener la temperatura de las muestras.

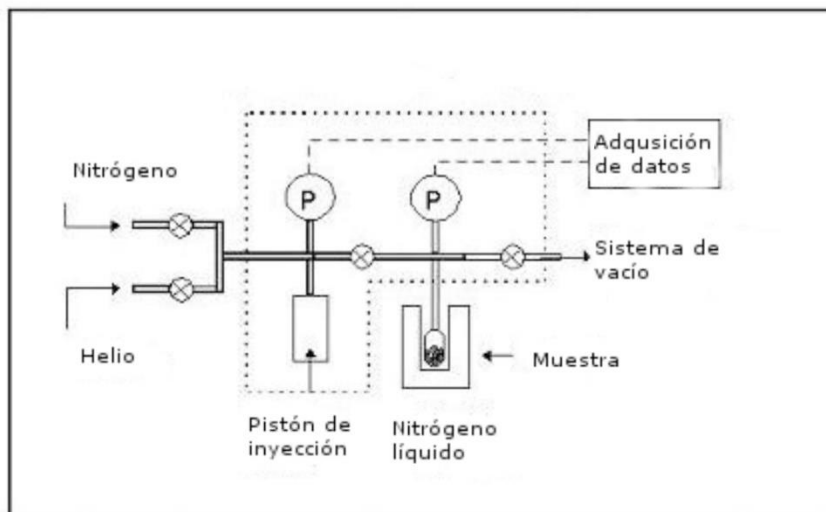


Figura 26. Esquema del equipo utilizado para realizar las adsorciones de gases.

Las isotermas de metanol (MeOH) (Sigma Aldrich 99.995 %) e isopropanol (i-PrOH) (Sigma Aldrich 99.995 %) fueron medidas en un equipo DVS Advantage 1 (Surface Measurement Systems) tras seguir un procedimiento de activación a 180 °C durante 2 horas bajo un flujo de  $N_2$ .

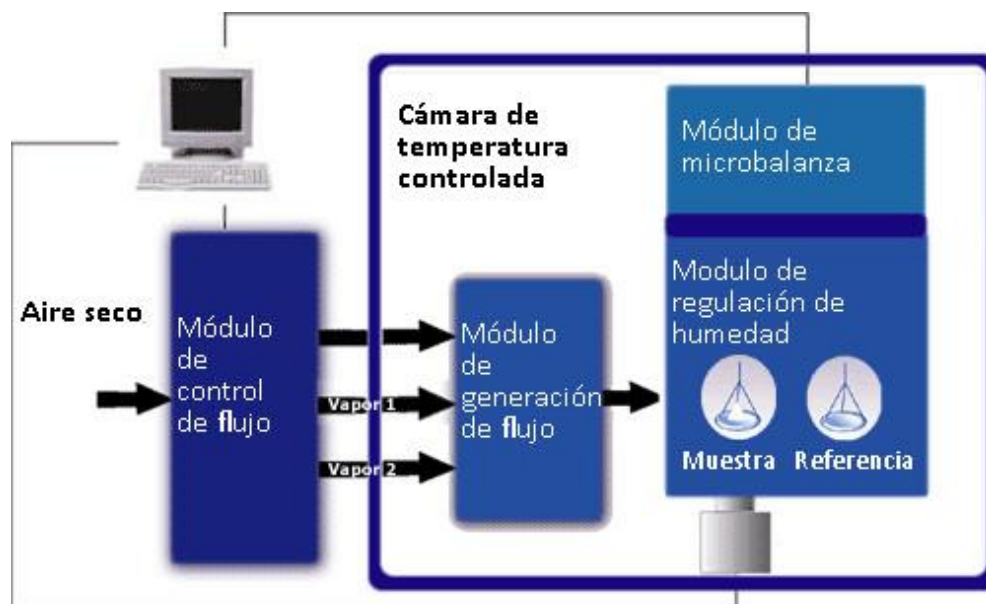


Figura 27. Esquema del equipo de adsorción dinámica de vapores (DVS).

### Difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de la muestra sintetizada se obtuvieron con un difractómetro Bruker AXD D8 Advance operado a 1.6 kW (40 kV, 40 mA) con una lámpara de cobre ( $K\alpha_1$ ,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales y en un intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $50^\circ$  con un paso angular de  $0.002^\circ$  y una velocidad de  $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### Análisis termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos de las muestras fueron realizados bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  en una termobalanza Q500 HR (TA Instruments) utilizando una rampa de  $2^\circ \text{ C min}^{-1}$  en un intervalo entre  $30\text{-}700^\circ \text{ C}$ .

### Captura cinética de $\text{CO}_2$ .

Las pruebas de captura cinética de  $\text{CO}_2$  se realizaron en la termobalanza Q500 HR (TA Instruments)

Con la muestra colocada dentro de la termobalanza (Q500 HR, TA) tras el proceso de desorción de la muestra descrito previamente en la sección de preparación de la misma, se realizan los experimentos de captura cinética de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 30 °C con una mezcla de flujos de 60 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> y 40 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, tal y como se describe en la figura 28.

Para determinar el contenido de alcohol dentro del material MIL-53 (Al), la muestra se calienta hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, con la finalidad de remover todo el alcohol presente en la muestra. Finalmente, esta se enfría hasta 30 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> antes de ser retirada de la termobalanza.

Tras la realización de este experimento es posible calcular los porcentajes en masa de captura de CO<sub>2</sub>, así como el porcentaje de alcohol que permanece en la red tras la activación de la muestra (ver si mencionas la palabra activación en la parte de preparación de muestra) según las siguientes ecuaciones:

$$\%CO_2 = \frac{m_{t_2} - m_{t_1}}{m_{t_3}} (100)$$

$$\%ROH = \frac{m_{t_1} - m_{t_3}}{m_{t_3}} (100)$$

Donde  $m_{t_1}$  es la masa medida justo antes de abrir el flujo de CO<sub>2</sub> en el tiempo  $t_1$ ,  $m_{t_2}$  es la masa medida al registrar la captura máxima de CO<sub>2</sub> justo antes de cambiar el flujo a 100 mL min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>, y  $m_{t_3}$  es la masa medida al alcanzar los 300 °C. Esta metodología se describe cualitativamente en la figura 28.

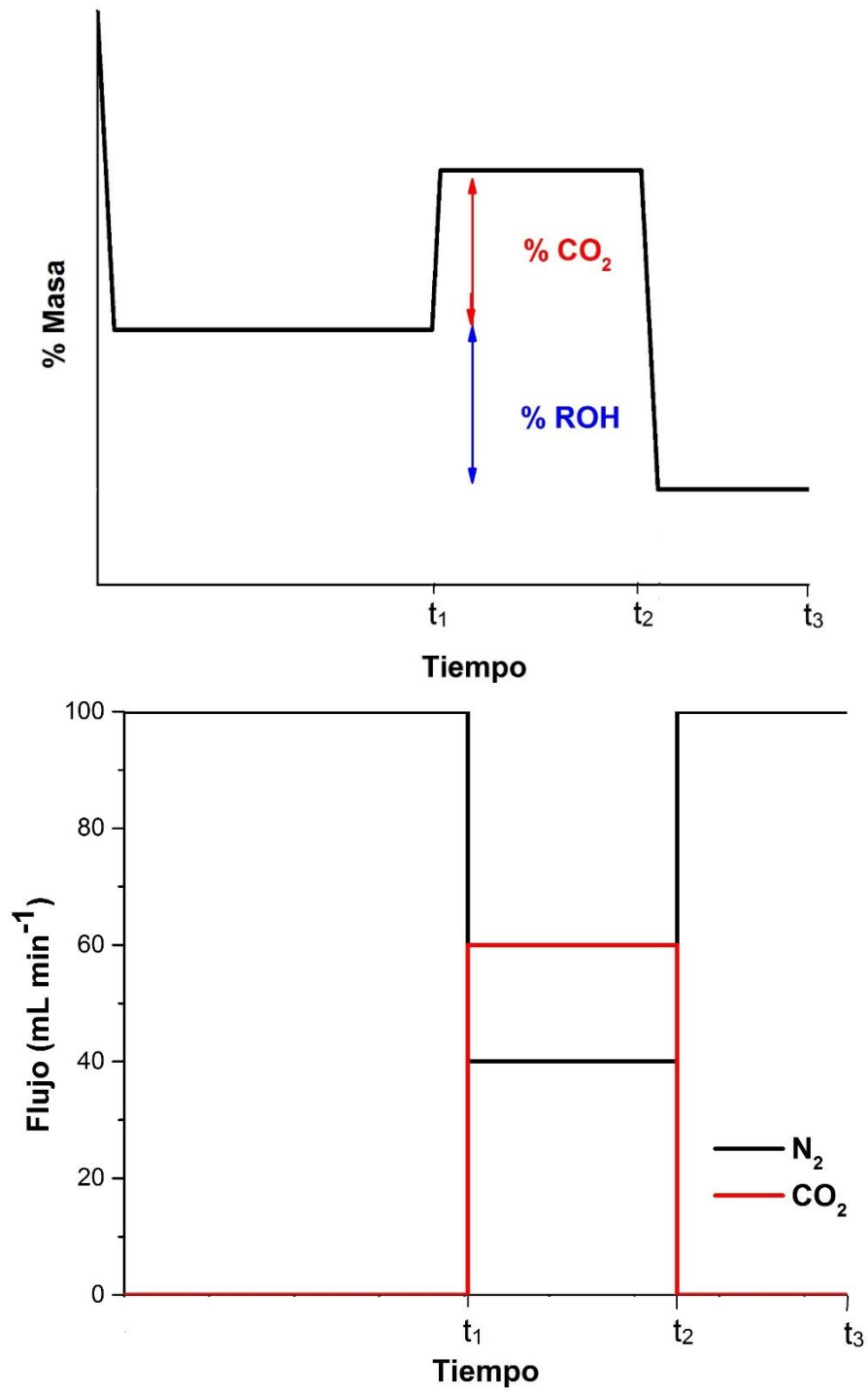


Figura 28. Descripción gráfica del experimento de captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53 (Al) con pequeñas cantidades de alcohol. Las masas requeridas para calcular los porcentajes en masa de alcohol y CO<sub>2</sub> son medidas a los tiempos  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ .



## Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones se realizan con un flujo de 50.0 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> iniciando con una temperatura inicial de 25 °C y calentándose hasta 400 °C con una rampa de calentamiento de 5.00 °C min<sup>-1</sup>. Después de medir la muestra, se realiza una corrección de línea base siguiendo el mismo procedimiento.

Con esta técnica es posible determinar las entalpías de adsorción ( $\Delta H_{adsorción}$ ) en las muestras de MIL-53 (Al) con pequeñas cantidades de alcohol confinado en la red, al integrar las áreas bajo la curva para cada una de las mediciones en el software TA Instruments Universal Analysis 2000 según el modelo:

$$\Delta H_{adsorción} = KA$$

Donde  $K$  es la constante calorimétrica del equipo y  $A$  es el área bajo la curva. La constante calorimétrica varía según el instrumento utilizado y puede ser determinada al analizar una muestra estándar con entalpías de transición características. El equipo utilizado fue calibrado con indio metálico ( $\Delta H_{fusión} = 28.51 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ )

## 9. Resultados y análisis

Se realizó el análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra de MIL-53 (Al) con el fin de confirmar de que se tratara de la misma muestra reportada en la literatura (figura 29).

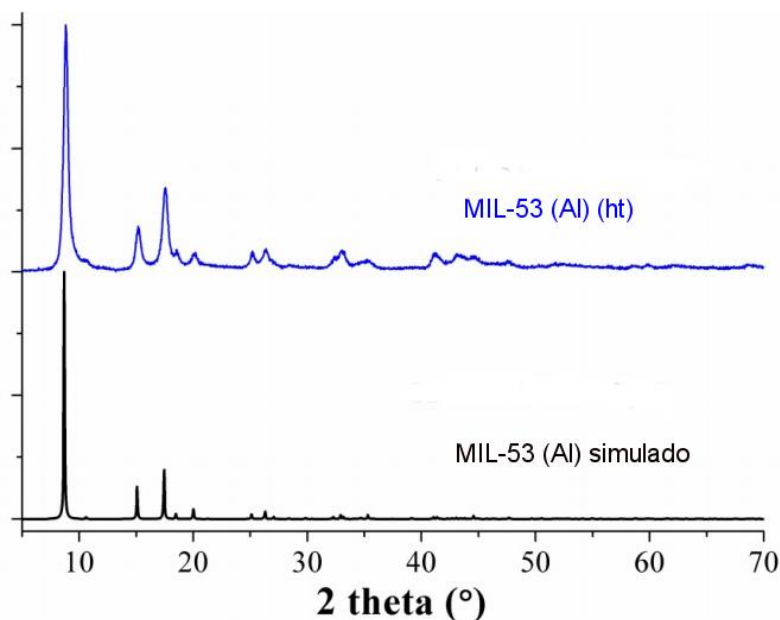


Figura 29. Difractograma de rayos X de la muestra calcinada de MIL-53 (Al)

Se puede apreciar que el patrón simulado coincide correctamente con el experimental, lo cual implica que dicho material se pudo utilizar en las siguientes pruebas experimentales.

Posteriormente, se realizó el análisis termogravimétrico correspondiente a las muestras saturadas con metanol e isopropanol preparadas de acuerdo a la metodología indicada en el capítulo anterior (figuras 30 y 31). En el termograma correspondiente a la muestra saturada con metanol se observa una pérdida de masa de 70.1 % antes de que la red se descomponga a 300 °C <sup>25</sup>, en tanto que la muestra que contiene isopropanol muestra una pérdida de 73.23% en las mismas condiciones de medición.

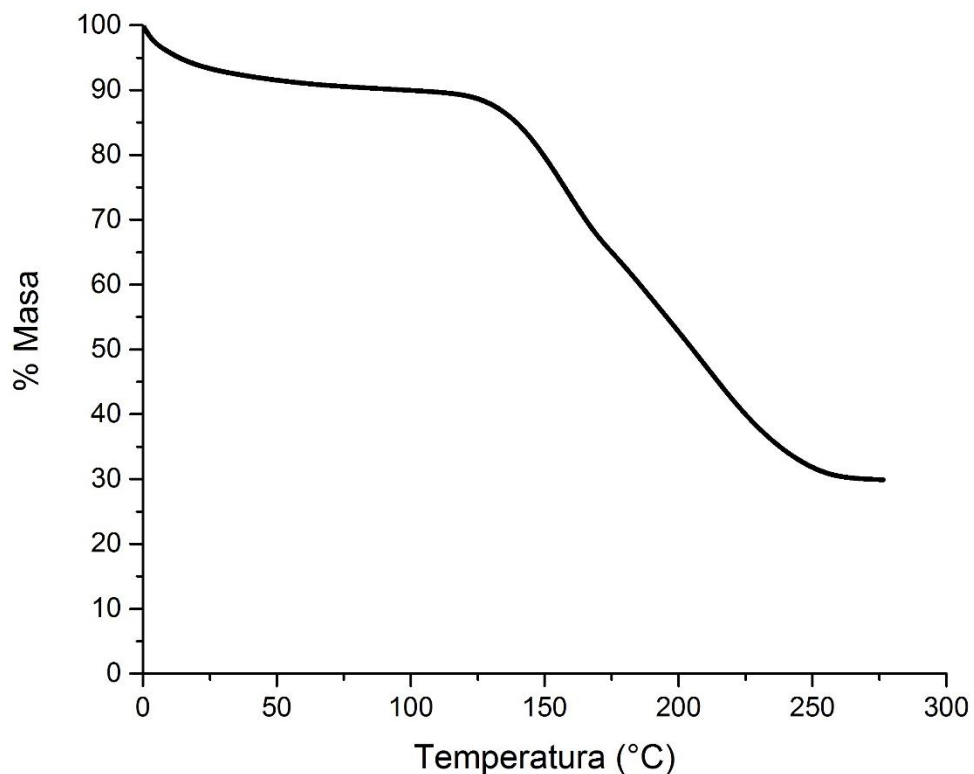


Figura 30. Termograma de la muestra de MIL-53 (Al) saturada completamente con metanol.

Los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras saturadas permitieron hacer una estimación de las temperaturas a las cuales se realizó la activación de las diferentes muestras utilizadas con el fin de controlar la cantidad de alcohol dentro de los poros.

En las tablas 4 y 5 se resumen los resultados de porcentaje en masa de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas y de alcohol adsorbido tras realizar activaciones a diferentes temperaturas. Previamente se había observado [53] una captura máxima de 3.5 % en masa después de 4 minutos de haber abierto el flujo de CO<sub>2</sub> dentro de la termobalanza.

De manera general, los experimentos de captura cinética de CO<sub>2</sub> a 30 °C (figura 32) muestran una mejora con respecto al estudio realizado en la red sin disolvente ocluido. Las impurezas de los disolventes no influyen significativamente en los resultados de estos experimentos de acuerdo a los cálculos reportados en el Anexo 1.

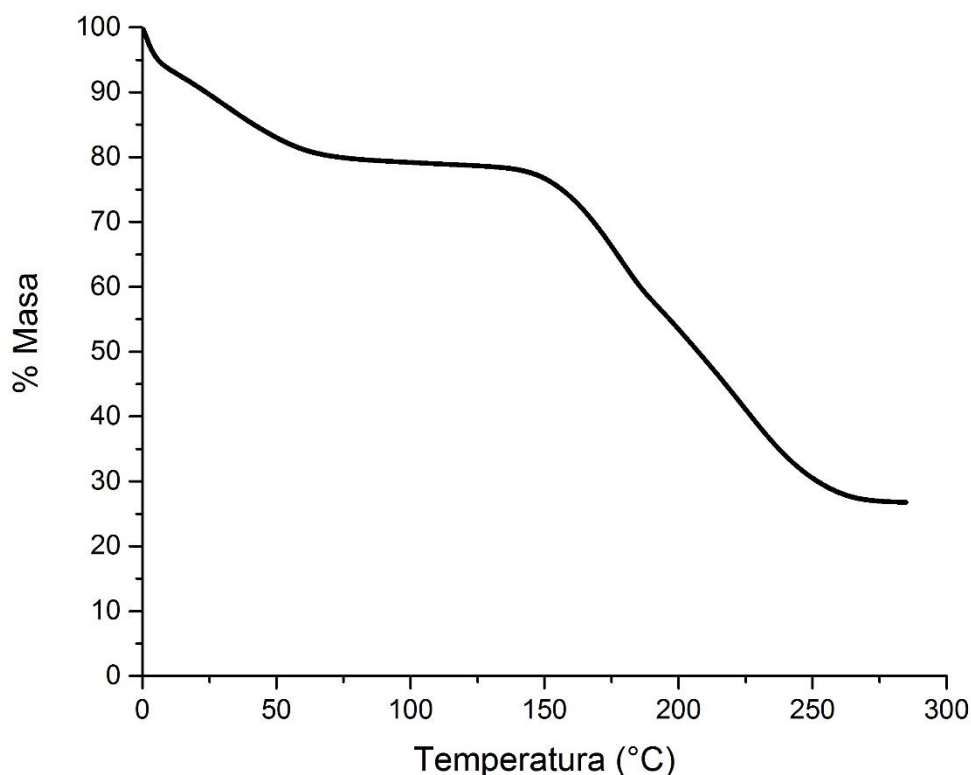


Figura 31. Termograma de la muestra de MIL-53 (Al) saturada completamente con isopropanol.

Al analizar los datos de captura de CO<sub>2</sub> con metanol (tabla 4) se observa que la muestra con 1.93 % en masa de este alcohol presenta un porcentaje de captura de CO<sub>2</sub> de 4.68 %, la cual se alcanzó 4 minutos después de haber iniciado ese paso experimental (t<sub>1</sub> en figura 28) manteniéndose constante hasta el cambio de flujos (t<sub>2</sub> en figura 28). Este valor es 1.34 veces mayor que el observado en condiciones donde la red no contiene disolvente ocluido.

Temperatura de activación (°C)	% MeOH adsorbido	% CO <sub>2</sub> capturado
40	3.98	3.07
55	2.93	3.54
150	2.30	4.33
170	1.93	4.68
180	1.60	4.30

Tabla 4. Resultados obtenidos de la captura de CO<sub>2</sub> en muestras de MIL-53 (Al) con metanol.

Temperatura de activación (°C)	% i-PrOH adsorbido	% CO <sub>2</sub> capturado
70	10.28	2.10
90	7.77	2.82
110	4.26	4.41
130	3.27	3.91
170	2.40	4.36
190	1.82	4.52
210	1.36	4.40

Tabla 5. Resultados obtenidos de la captura de CO<sub>2</sub> en muestras de MIL-53 (Al) con isopropanol.

Al analizar los datos de captura de CO<sub>2</sub> con isopropanol (tabla n) se observa que la muestra con 1.82 % en masa de este alcohol presenta un porcentaje de captura de CO<sub>2</sub> de 4.52 %, la cual se alcanzó 4 minutos después de haber iniciado ese paso experimental ( $t_1$  en figura n) manteniéndose constante hasta el cambio de flujos ( $t_2$  en figura n). Este valor es 1.29 veces mayor que el observado en condiciones donde la red no contiene disolvente ocluido.

Es importante enfatizar que el confinamiento de pequeñas cantidades de ambos alcoholes mejora las propiedades de captura de este material. Al confinar aproximadamente un 2 % de estos alcoholes dentro de los poros de la red MIL-53 (Al) se observan las capturas máximas de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas. El confinamiento de metanol proporciona los mayores porcentajes de captura en masa de CO<sub>2</sub>, lo cual se debe principalmente a que el metanol presenta un momento dipolar mayor que el del isopropanol, así como un menor tamaño molecular comparable a través del diámetro cinético de ambos alcoholes

Otro detalle importante observado en las tablas 4 y 5 radica en que en el proceso de activación de las muestras de MIL-53 (Al), se requieren mayores temperaturas de calentamiento en las muestras con isopropanol que con metanol para poder confinar cantidades similares en masa de ambos alcoholes. Esto sugiere que la muestra de MIL-53 (Al) muestra una mayor afinidad hacia el isopropanol en comparación con el metanol.

En la figura 32, se grafican los valores de porcentaje de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas para las muestras de MIL-53 (Al) sin disolvente ocluido, con 1.93 % en masa de metanol y con 1.82 % en masa de isopropanol. Asimismo, se muestran las fórmulas químicas de estas redes con su correspondiente alcohol confinado (ver cálculo en Anexo 2), obteniéndose así las composiciones [Al(OH)(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)]•(CH<sub>3</sub>OH)<sub>0.08</sub> y [Al(OH)(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)]•(H<sub>3</sub>CCHOHCH<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub>.

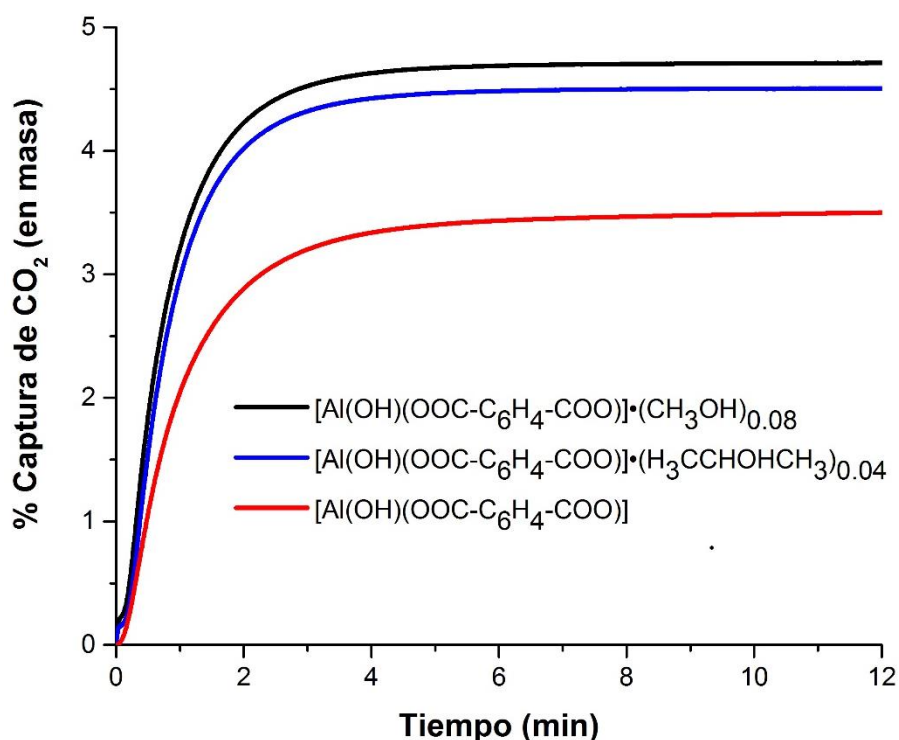


Figura 32. Experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas realizados a 30 °C para la muestra sin disolvente ocluido de MIL-53 (Al) {[Al(OH)(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)]}, para la muestra con 1.93 % en masa de metanol adsorbido {[Al(OH)(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)]•(CH<sub>3</sub>OH)<sub>0.08</sub>} y la muestra con 1.82 % en masa de isopropanol {[Al(OH)(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO)]•(H<sub>3</sub>CCHOHCH<sub>3</sub>)<sub>0.04</sub>}.

Por otro lado, la capacidad de regeneración es un parámetro fundamental para la captura de CO<sub>2</sub> en cualquier material y se desea que se muestren requerimientos de energía muy bajos para que el gas pueda ser removido posteriormente sin mayores dificultades. Como ya se había mencionado previamente en los procesos de separación industrial descritos en la introducción de este trabajo, este paso suele ser muy caro y difícil de llevar a cabo. De manera general, el método más común para lograrlo es utilizando vacío y adsorción a temperatura variable, como en el reportado por el grupo de investigación de Long donde se

obtiene una capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de aproximadamente 7 % a 25 °C en el material mmen-CuBTri<sup>54</sup>. Este material es capaz de regenerarse al intercambiar el flujo aplicado de 15 % en  $\text{N}_2$  a un flujo puro de  $\text{N}_2$  seguido de un incremento de la temperatura hasta 60 °C. El grupo de investigación de Gascón<sup>29</sup> reportó una adsorción de  $\text{CO}_2$  total de 3.7 % en masa y su regeneración tras aplicar un flujo de purga a 159 °C.

Con la intención de evaluar las propiedades de regeneración descritas previamente, se midieron ciclos de adsorción-desorción con la muestra de MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol confinado. Estas mediciones se efectuaron a 30 °C con un paso de adsorción de 15 minutos (60 mL min<sup>-1</sup> de  $\text{CO}_2$ , 40 mL min<sup>-1</sup> de  $\text{N}_2$ ) y otro de desorción de 15 minutos (40 mL min<sup>-1</sup> de  $\text{N}_2$ ) manteniéndose la temperatura constante durante todo el experimento. Solamente se evaluó el material con metanol debido a que mostró el mejor resultado de captura cinética de  $\text{CO}_2$ .

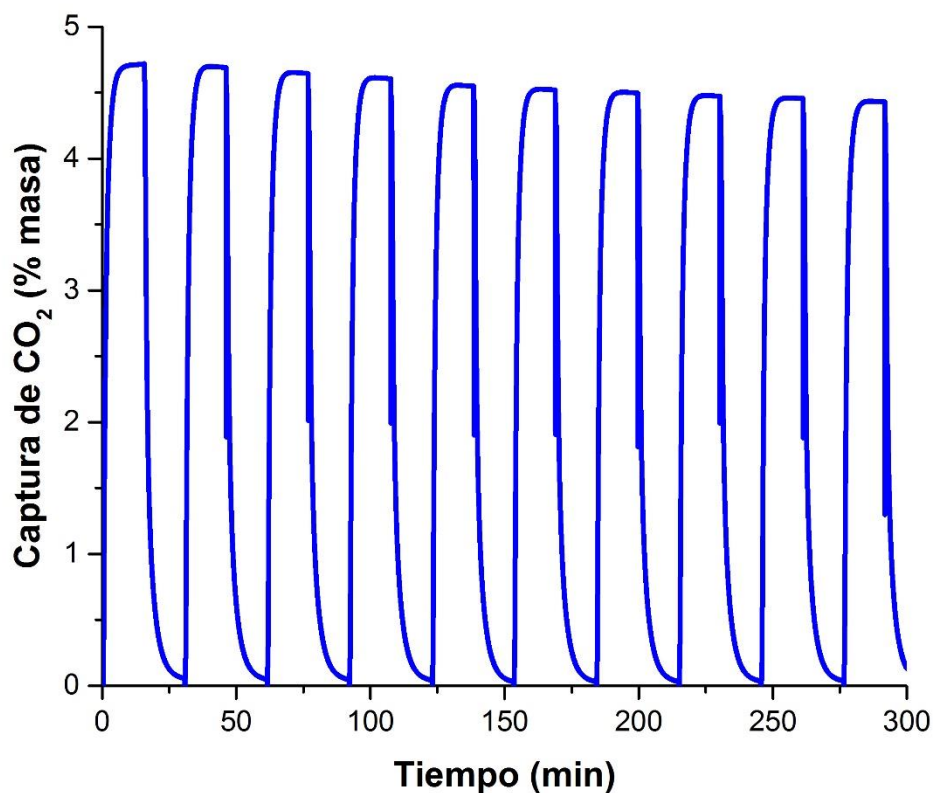


Figura 33. Ciclos de adsorción-desorción para la muestra MeOH@MIL-53 (Al) a 30 °C.

Se observó que al retirar el flujo de CO<sub>2</sub> y manteniendo la temperatura de adsorción, se realizó la regeneración de la muestra de MIL-53 (Al) con metanol. Desde el primer hasta el décimo ciclo de adsorción, se puede observar una disminución en la captura de CO<sub>2</sub> de 4.7 % hasta un 4.4 % en masa representando una pérdida en la capacidad de captura del 6.4 %. A pesar de que fue una pequeña disminución en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, este resultado es muy importante debido que no se requirió de una reactivación de la muestra. Estas características permiten hacer de esta red microporosa con metanol un material útil para efectuar el proceso de separación de CO<sub>2</sub> con un bajo costo de operación.

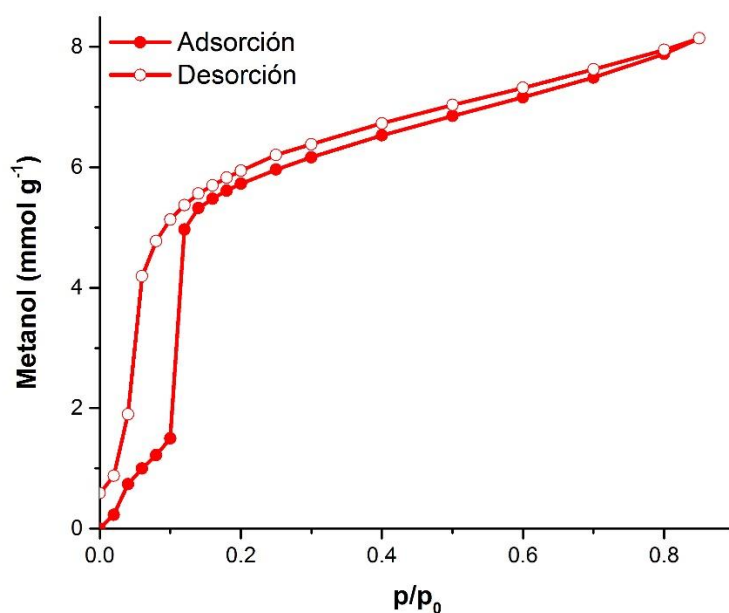


Figura 34. Isoterma de adsorción de metanol a 30 °C en MIL-53 (Al). Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.

Con la intención de estudiar la afinidad de la red MIL-53 (Al) con los alcoholes utilizados en los experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones cinéticas, se realizó la medición de la isoterma de adsorción-desorción para metanol e isopropanol.

La isoterma de adsorción de metanol se realizó en un intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0 y 0.85 (figura 34). La cantidad adsorbida de metanol incrementa gradualmente al aumentar p/p<sub>0</sub> hasta 0.10. Posteriormente, se observa una captura rápida de metanol en un intervalo de p/p<sub>0</sub>



entre 0.10 y 0.42; y finalmente, desde 0.12 hasta 0.85, se observa un lento pero gradual incremento en la masa de la muestra y una concentración máxima de metanol de 8.1 mmol g<sup>-1</sup> (26.1 % en masa), la cual es equivalente a 4.4 moléculas de metanol por celda unitaria. De manera muy general, la isoterma de metanol muestra una forma sigmoïdal y una curva de histéresis en el intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0.02 y 0.12 con perfiles escalonados marcados en la fase de desorción.

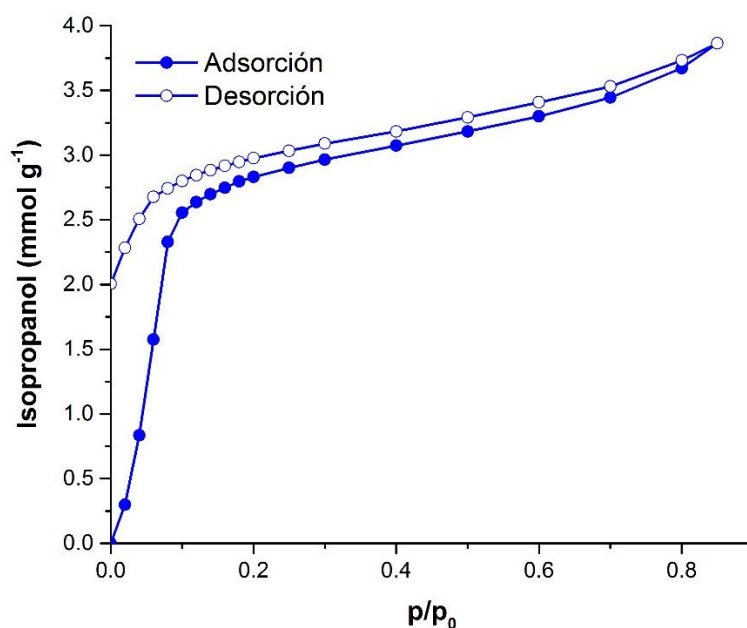


Figura 35. Isooterma de adsorción de isopropanol a 30 °C en MIL-53 (Al). Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.

La isoterma de adsorción-desorción de isopropanol (figura 35) se midió en un intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0.00 y 0.85 a 30 °C. En el intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0 y 0.10, la concentración de isopropanol incrementó rápidamente hasta alcanzar una captura de 2.5 mmol g<sup>-1</sup> equivalente a 1.36 moléculas de isopropanol por celda unitaria. Posteriormente, en el intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0.10 y 0.85, se observa una captura del alcohol mucho más lenta con un máximo aproximado de 3.8 mmol g<sup>-1</sup> equivalente a 1.36 moléculas de isopropanol por celda unitaria. En la fase de desorción se observa una fuerte histéresis en un intervalo de p/p<sub>0</sub> entre 0 y 0.10.

Los resultados de adsorción-desorción para ambos alcoholes se pueden comparar en función de las dimensiones de los poros del material.

El poro de la forma activada de MIL-53 (Al)-ht posee dimensiones aproximadas de 2.6 Å x 13.6 Å, el cual es considerablemente mayor que el metanol cuyo diámetro cinético es de 3.6 Å <sup>55</sup>. Por lo tanto, la histéresis observada se debe principalmente a las fuertes interacciones *huésped-anfitrión* resultantes de la afinidad de la red MIL-53 (Al) con el metanol; las cuales son resultado de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de metanol con los grupos funcionales hidroxilo ( $\mu_2$ -OH) dentro de los poros.

Los valores observados en la adsorción de isopropanol en la red MIL-53 (Al), al igual que en el caso del metanol, están asociados a las fuertes interacciones *huésped-anfitrión* existentes entre los poros del material y las moléculas de alcohol debido a que rápidamente se alcanzó la captura de 2.5 mmol g<sup>-1</sup>. El diámetro cinético del isopropanol es de 4.6 Å, el cual es considerablemente más pequeño que el de la red MIL-53 (Al) activada cuyo valor en la forma ht es de 2.6 Å x 13.6 Å <sup>55</sup>.

Este fenómeno fue observado previamente por el grupo de investigación de Maurin<sup>56</sup>, quienes estudiaron las propiedades de adsorción del metanol en la red isoestructural MIL-53 (Cr), encontrándose una isoterma de adsorción-desorción de metanol muy similar a la medida en este trabajo con enlaces de hidrógeno localizados entre metanol y los grupos funcionales hidroxilo ( $\mu_2$ -OH). Asimismo, la red MIL-53 (Al) presenta múltiples ventajas sobre la de red MIL-53 (Cr) debido a que esta última posee una estabilidad térmica limitada a 300 °C <sup>25</sup> en comparación a la de la red de aluminio que empieza su descomposición a los 500 °C. Adicionalmente, el aluminio es un elemento con una mayor toxicidad que el cromo <sup>57</sup>, razón por la cual puede ser mayormente utilizado.

Cuando las capturas de ambos alcoholes en MIL-53 (Al) se comparan a valores de  $p/p_0$  bajos (entre 0 y 0.10), se observa una clara preferencia por el isopropanol sobre el metanol (2.5 mmol g<sup>-1</sup> y 1.4 mmol g<sup>-1</sup> respectivamente), la cual puede ser atribuida a las fuertes interacciones del isopropanol con el material. Para poder confirmar esto, se midieron las entalpías de adsorción ( $\Delta H_{\text{adsorción}}$ ) de metanol (figura 36) e isopropanol (figura 37) en la red MIL-53 (Al) por medio de calorimetría diferencial de barrido.

La entalpía de adsorción es un parámetro crítico con una significativa influencia sobre la efectividad de un material para ser utilizado en diversas aplicaciones, ya que la magnitud de esta propiedad termodinámica dicta la afinidad de la superficie porosa hacia algún adsorbato como los alcoholes que han confinado en la red microporosa MIL-53 (Al) o el CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, esta magnitud permite determinar la selectividad y la cantidad de energía requerida para formar enlaces químicos intermoleculares con el adsorbato durante un durante algún ciclo de regeneración<sup>3</sup>.

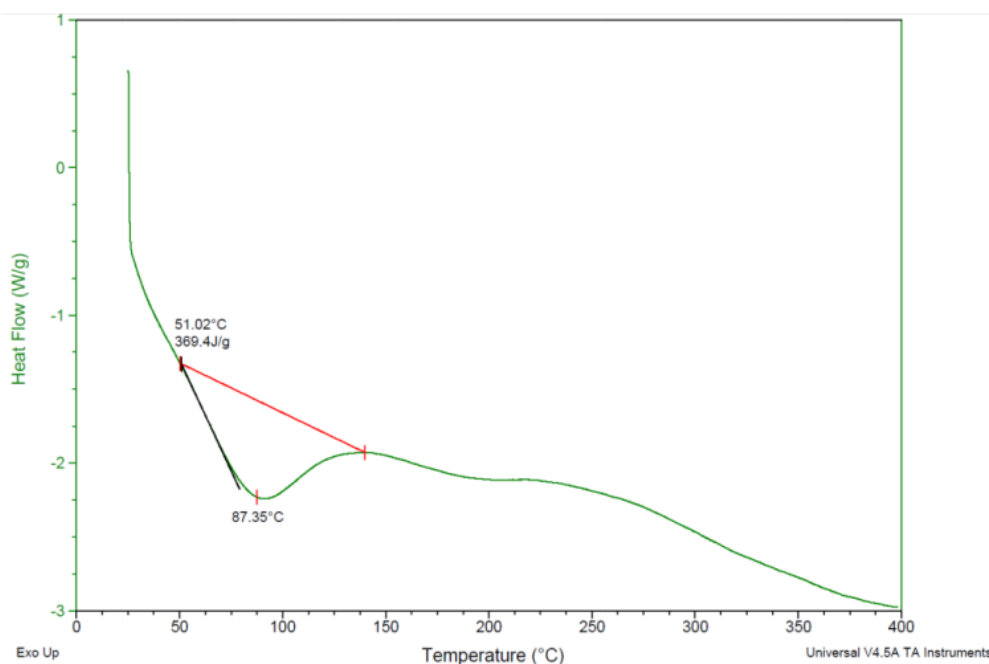


Figura 36. Calorimetría diferencial de barrido de la muestra de MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol.

En el experimento de calorimetría diferencial de barrido de la muestra con 1.93 % en masa de metanol confinado (figura 36) se observa un punto mínimo a 87.35 °C, el cual es atribuido a la desorción del metanol de la red, trazando la línea base hasta alcanzar 400 °C. En el experimento realizado a la muestra con 1.82 % en masa de isopropanol confinado (figura 37) se observa un punto mínimo a 90.05 °C el cual se debe a la desorción del isopropanol de la red. Sin embargo, en esta última muestra se observan otros eventos desconocidos, los cuales se ignoraron con la finalidad de compararlo con la muestra que contiene metanol.

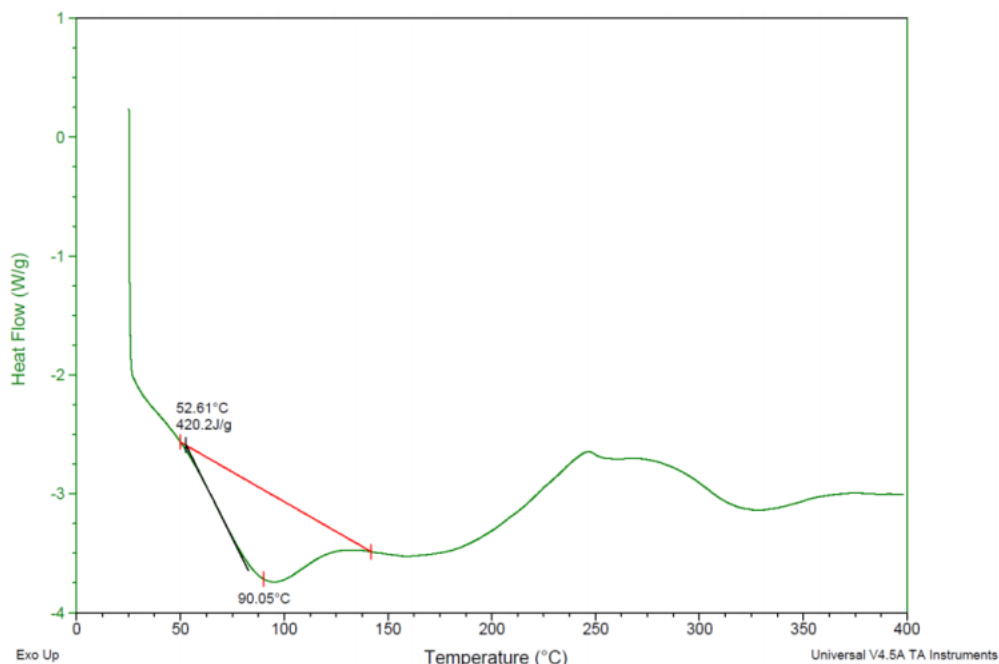


Figura 37. Calorimetría diferencial de barrido de la muestra de MIL-53 (Al) con 1.82 % en masa de isopropanol.

Con base en estos experimentos, se determinaron valores de entalpías de adsorción de MIL-53 (Al) con isopropanol y con metanol cuyos valores son  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente. Esta información se correlaciona adecuadamente con los resultados de captura de alcohol a valores bajos de  $p/p_0$  y con los valores de temperatura requeridos en el proceso de activación de la red MIL-53 (Al) para estudiar la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones cinéticas.

Al comparar la captura total de estos alcoholes ( $8.1 \text{ mmol g}^{-1}$  para metanol y  $3.8 \text{ mmol g}^{-1}$  para isopropanol) se observa que la red MIL-53 (Al) puede adsorber más metanol que isopropanol debido al tamaño cinético de las moléculas de alcohol. Por lo tanto, se ha racionalizado la hipótesis de que a bajas carga de metanol e isopropanol dentro de los canales microporosos de la red MIL-53 (Al) se pueden acomodar eficientemente las moléculas de dichos alcoholes mediante fenómenos como el  *cuello de botella*  observado previamente en el grupo de investigación <sup>51 58</sup>. Y como resultado de este acomodo, se efectúa un empaquetamiento de las moléculas de  $\text{CO}_2$  y por ende un aumento en los porcentajes de captura de dicho gas.

Para dar una mejor descripción de las propiedades de adsorción del material MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol, se realizó un experimento de captura de  $\text{CO}_2$  en

condiciones estáticas a una temperatura de 196 K. Dicha temperatura fue seleccionada debido a que la medición a 30 °C (303 K) resultaría problemática debido a su cercanía a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub> (300 K)<sup>3</sup>. Esto genera una incertidumbre en la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> dentro de la red microporosa y debido a que la presión de saturación de CO<sub>2</sub> a esa temperatura es muy elevada, la medición de CO<sub>2</sub> se realizó en un intervalo limitado.

Esto implica adicionalmente una incertidumbre en el valor de la densidad del CO<sub>2</sub> adsorbido dentro de la muestra y dado que la temperatura de saturación del CO<sub>2</sub> es extremadamente alta, el intervalo de medición de  $p/p_0$  se limitó a condiciones subatmosféricas entre 0.02 a 0.10.

Se ha propuesto que la adsorción en microporos bien definidos ocurre a través de un mecanismo de rellenado de poros en lugar de un recubrimiento<sup>59</sup>. Un ejemplo de esto ocurre con las moléculas de N<sub>2</sub> a 77 K, las cuales pueden rellenar los microporos en estado líquido a presiones relativas bajas cercanas a 0.01. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> adsorbido a temperatura ambiente puede formar solamente una monocapa en las paredes de los microporos<sup>59</sup>. Por lo tanto, con el fin de realizar un llenado de los poros de la red MIL-53 (Al) y lograr una descripción más precisa de las propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, se eligió una temperatura de 196 K para realizar los experimentos en condiciones estáticas.

Primeramente, se realizó un experimento de adsorción a 196 K con una muestra de MIL-53 (Al) completamente activada a 180 °C y 10<sup>-3</sup> bar durante 1 hora, obteniéndose una captura de CO<sub>2</sub> total de 7.2 mmol g<sup>-1</sup> equivalente a un 31.7 % en masa. Posteriormente se colocó una muestra de MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol dentro de una celda en el equipo de adsorción a altas presiones. La adsorción exhibió un comportamiento característico de una isoterma tipo I con una captura total de 9.0 mmol g<sup>-1</sup> equivalente a un 39.6 % en masa, el cual puede observarse en la figura 38. Esto implica un incremento de 1.25 veces en la captura estática utilizando pequeñas cantidades de metanol.

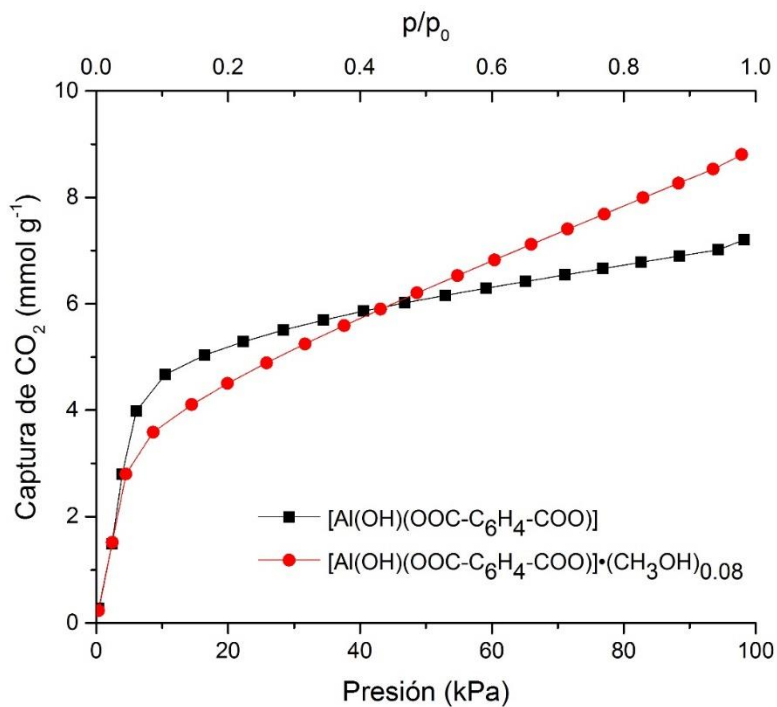


Figura 38. Experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas realizados a 196 K.

La evaluación del área superficial según el modelo de BET para la muestra MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol confinado fue de 762 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> con un volumen de poro de 0.39 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; siendo valores menores que los observados en la red microporosa MIL-53 (Al) completamente activada con un área superficial de 1096 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0.56 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Estas mediciones difieren con las observaciones realizadas al capturar CO<sub>2</sub>, debido a que las moléculas de N<sub>2</sub> no tienen una interacción intermolecular con la red microporosa tan fuerte como la observada entre los grupos hidroxilo de la misma con las moléculas de CO<sub>2</sub>.

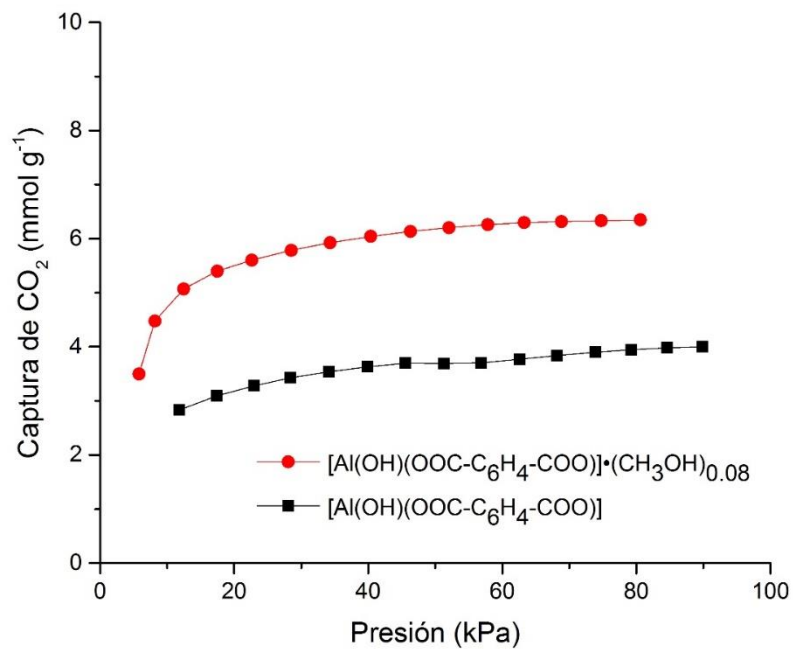


Figura 39. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de MIL-53 (Al) medidas a 212 K.

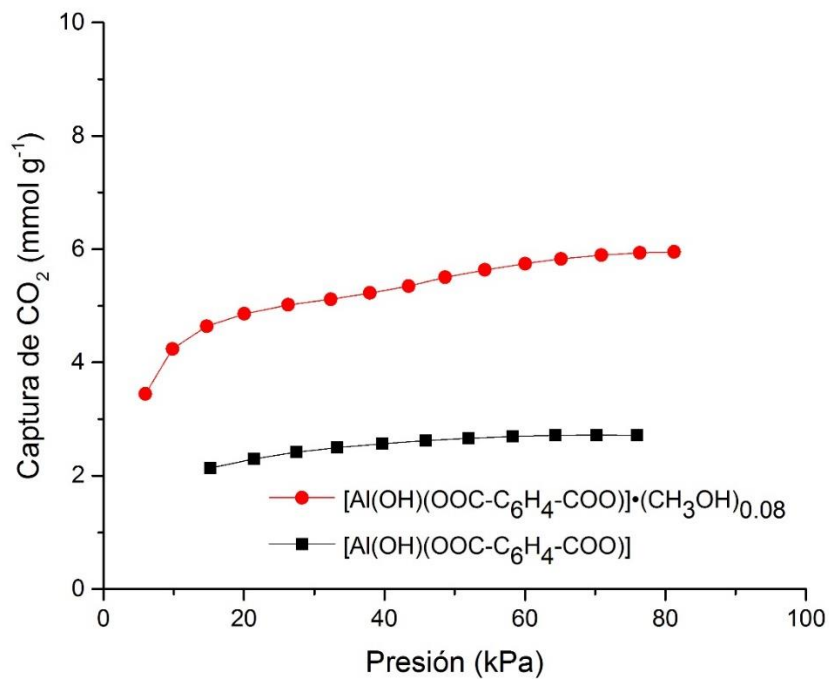


Figura 40. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de MIL-53 (Al) medidas a 231 K.

Adicionalmente, se midieron las isotermas de adsorción a 212 K (figura 39) con un baño de hielo seco y cloroformo; y a 231 K (figura 40) con un baño de hielo seco y acetonitrilo con la intención de calcular la entalpía de adsorción ( $\Delta H_{\text{adsorción}}$ ) por el método isostérico para las redes MIL-53 (Al) sin disolvente ocluido y MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol confinado según el método descrito en el Anexo 3. Cabe mencionar que, a pesar de ya haber realizado una medición a 196 K, la correlación de los puntos experimentales observados fue mayor entre los resultados observados a 212 K y 231 K, permitiendo una mejor determinación de los valores de entalpía de adsorción

Los valores estimados para las redes MIL-53 (Al) sin disolvente ocluido y MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol confinado fueron 42.1 y 50.3 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente. Esto es un indicativo de que la red MIL-53 (Al) con pequeñas cantidades de metanol presenta una mayor afinidad con el CO<sub>2</sub> en comparación con la red con poros vacíos, debido principalmente al aumento de enlaces de hidrógeno que interactúan con las moléculas de CO<sub>2</sub>.



## 10. Conclusiones

Se estudió la captura de CO<sub>2</sub> en la red metal orgánica MIL-53 (Al) tras el confinamiento de pequeñas cantidades de metanol e isopropanol a 30 °C.

En condiciones cinéticas al utilizar metanol, se obtuvo una captura máxima de 4.68 % en masa de CO<sub>2</sub> con 1.93 % en masa de metanol dentro de los poros de la red. En el caso de isopropanol se obtuvo una captura máxima de 4.52 % en masa de CO<sub>2</sub> con un 1.82 % en masa de isopropanol dentro de los poros de la red. El metanol muestra los porcentajes de captura más altos debido que presenta una mayor polaridad y menor tamaño que el isopropanol.

Al comparar estos valores con los observados en la red sin disolvente ocluido, se observa un incremento de hasta 1.3 veces por el efecto de la adición de pequeñas cantidades de alcohol. Esta tendencia en los resultados concuerda adecuadamente con los experimentos estáticos de captura de CO<sub>2</sub> tras analizar la red MIL-53(Al) con 1.93 % en masa de metanol, en la cual se observa un incremento en la captura de 1.25 veces desde 7.2 mmol g<sup>-1</sup> hasta 9.0 mmol g<sup>-1</sup>.

Los estudios de adsorción dinámica de vapores permitieron observar que hay una mayor afinidad de la red MIL-53 (Al) con isopropanol que con metanol, debido a que el isopropanol se adsorbe en mayor proporción que el metanol en el material microporoso (2.5 mmol g<sup>-1</sup> sobre 1.4 mmol g<sup>-1</sup> a 30 °C). Este resultado se confirma tras realizar las mediciones de entalpías de adsorción de ambos alcoholes por calorimetría diferencial de barrido, al observar una mayor energía con isopropanol (56 kJ mol<sup>-1</sup>) que con metanol (50 kJ mol<sup>-1</sup>).

Para medir la estabilidad de MIL-53 (Al) con 1.93 % en masa de metanol confinado en los experimentos de captura de CO<sub>2</sub>, se realizaron ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub> de manera reversible, en los cuales se observa una pérdida del 6.3 % en masa después de efectuar 10 ciclos. Esto indica que el material mantiene una estabilidad adecuada para efectuar capturas de CO<sub>2</sub> durante varias veces antes de que todo el alcohol adsorbido en la red microporosa se pierda.

Adicionalmente, las determinaciones de entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> para la red MIL-53 (Al) sin disolvente ocluido y para MIL-53 (Al) con 1.93 % de metanol confinado, indican que el material con alcohol presenta mayor afinidad con CO<sub>2</sub> debido a que presenta una energía mayor (50.3 kJ mol<sup>-1</sup>) que el material sin disolvente (42.1 kJ mol<sup>-1</sup>).

# 11. Anexos

## 1. Evaluación de la pureza de los alcoholes utilizados

El metanol utilizado para los estudios de captura cinética contiene una pureza mínima de 99.8 % en masa, conteniendo menos del 0.005 % en masa de agua como impureza principal. Como las mediciones que se realizan en la captura cinética son gravimétricas, hay que comparar la proporción en masa entre metanol y las impurezas del disolvente utilizado:

$$\left( \frac{\% \text{ MeOH}}{\% \text{ Impurezas}} \right)_{\text{masa}} = \frac{99.8 \%}{0.2 \%}$$

$$\left( \frac{\% \text{ MeOH}}{\% \text{ Impurezas}} \right)_{\text{masa}} = 499$$

Esta proporción indica que la masa de metanol es mayor que la de agua por dos órdenes de magnitud, por lo que la cantidad de masa que se adsorbe a cada muestra es despreciable. En el caso del isopropanol utilizado para los estudios de captura cinética que contiene una pureza mínima de 99.5% en masa y menos del 0.005 % en masa de agua como impureza principal se tiene una proporción similar a la anterior por lo que igualmente es despreciable:

$$\left( \frac{\% \text{ MeOH}}{\% \text{ Impurezas}} \right)_{\text{masa}} = \frac{99.5 \%}{0.5 \%}$$

$$\left( \frac{\% \text{ MeOH}}{\% \text{ Impurezas}} \right)_{\text{masa}} = 199$$

Para la medición de las isotermas de metanol e isopropanol se utilizaron reactivos con 99.9% en masa de pureza, por lo que la proporción entre cada alcohol y sus impurezas es mayor.

## 2. Determinación de las moléculas de alcohol adsorbidas por red y celda unitaria

Para determinar la cantidad de moléculas de alcohol por MIL-53 (Al) ( $n_{ROH}/n_{MIL-53(Al)}$ ), cuya fórmula es  $Al(OH)(OOC-C_6H_4-COO)$  se utiliza la ecuación:

$$\frac{n_{ROH}}{n_{MIL-53(Al)}} = \frac{(\%ROH)(M_{MIL-53(Al)})}{100(M_{ROH})}$$

Donde  $\%ROH$  es el porcentaje en masa de alcohol adsorbido en la red,  $M_{ROH}$  es la masa molecular del alcohol adsorbido, y  $M_{MIL-53(Al)}$  es la masa molecular de MIL-53 (Al) cuyo valor es  $136 \text{ g mol}^{-1}$ . Una de las muestras utilizadas para las mediciones de DSC contenía 1.93% en masa de metanol confinado, de tal manera que hay 0.08 moléculas de este alcohol por unidad de MIL-53 (Al) según el cálculo:

$$\frac{n_{MeOH}}{n_{MIL-53(Al)}} = \left( \frac{1.93 \text{ g}_{MeOH}}{100 \text{ g}_{MIL-53(Al)}} \right) \left( \frac{136.04 \text{ g}_{MIL-53(Al)}}{1 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{MeOH}}{32.042 \text{ g}_{MeOH}} \right)$$

$$\frac{n_{MeOH}}{n_{MIL-53(Al)}} = 0.08$$

De manera similar, para la muestra con 1.82 % en masa de isopropanol se calcularon 0.04 moléculas de alcohol:

$$\frac{n_{i-PrOH}}{n_{MIL-53(Al)}} = \left( \frac{1.82 \text{ g}_{i-PrOH}}{100 \text{ g}_{MIL-53(Al)}} \right) \left( \frac{136.04 \text{ g}_{MIL-53(Al)}}{1 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{i-PrOH}}{60.095 \text{ g}_{i-PrOH}} \right)$$

$$\frac{n_{i-PrOH}}{n_{MIL-53(Al)}} = 0.04$$

Con esta información también es posible calcular el número de moléculas de alcohol adsorbido por celda unitaria ( $N_{ROH/celda}$ ) según la ecuación:

$$N_{ROH/celda} = Z \left( \frac{n_{ROH}}{n_{MIL-53(Al)}} \right)$$

Donde Z es el número de veces que se repite la unidad estructural en la celda unitaria, cuyo valor para MIL-53 (Al) es 4. De tal manera que se calcularon 0.12 moléculas de metanol por celda en la primera muestra y 0.16 moléculas de isopropanol por celda en la segunda.

$$N_{MeOH/celda} = \left( \frac{4 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}}{1 \text{ mol}_{celda}} \right) \left( \frac{0.08 \text{ mol}_{MeOH}}{1 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}} \right)$$

$$N_{MeOH/celda} = 0.12 \text{ moléculas}_{MeOH/celda}$$

$$N_{i-PrOH/celda} = \left( \frac{4 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}}{1 \text{ mol}_{celda}} \right) \left( \frac{0.04 \text{ mol}_{i-PrOH}}{1 \text{ mol}_{MIL-53(Al)}} \right)$$

$$N_{i-PrOH/celda} = 0.16 \text{ moléculas}_{i-PrOH/celda}$$

### 3. Determinación de calores isostéricos

Cuando se efectúa la adición de un componente a presión constante sobre un adsorbato, existe un cambio en la entalpía de adsorción la cual se denomina como entalpía de adsorción isostérica. El valor absoluto de dicha entalpía se denomina calor isostérico <sup>3</sup>.

Para hacer estas determinaciones se utilizaron los valores obtenidos de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del material MIL-53 (Al) y el de MeOH@MIL-53 (Al) a 212 K y 231 K. Se graficaron los valores calculados de  $\ln(n/p)$  en función de  $n$ ; donde  $n$  es la cantidad de sustancia de CO<sub>2</sub> adsorbida y  $p$  la presión. Dichas gráficas fueron analizadas por medio de una regresión lineal obteniéndose coeficientes de determinación ( $r^2$ ) cercanos a 1.

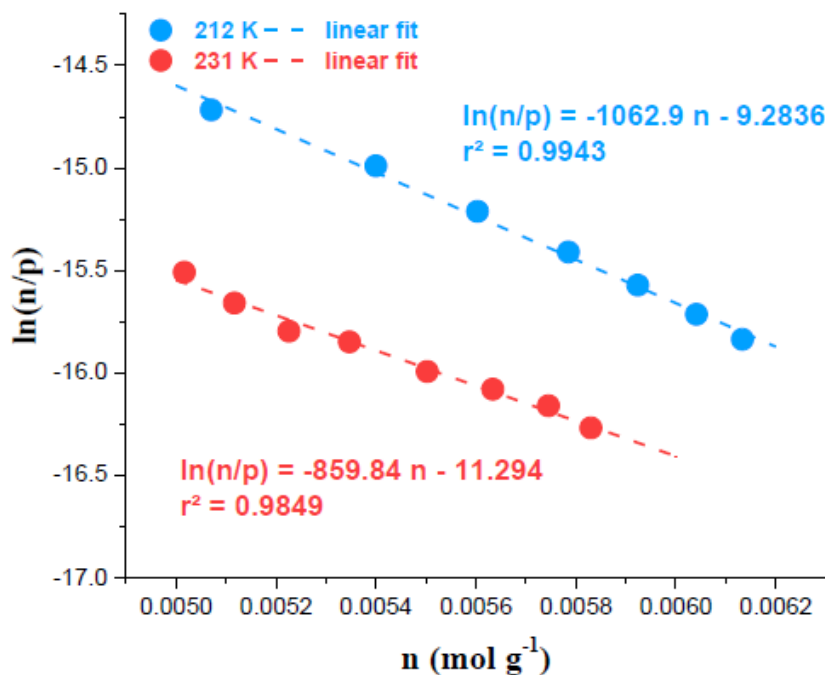


Figura 41. Regresión lineal de los datos medidos para MIL-53 (Al).

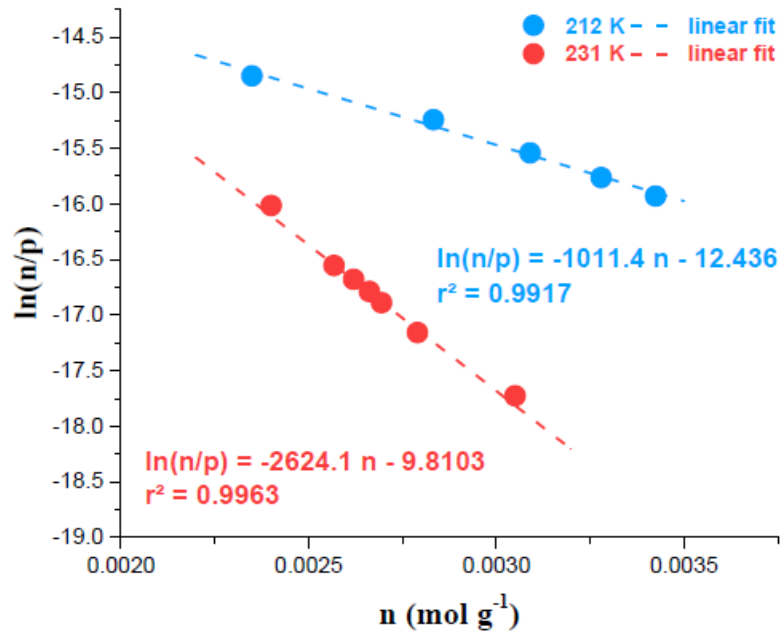


Figura 42. Regresión lineal de los datos medidos para MeOH@MIL-53 (AI).

Posteriormente, se realizaron los cálculos de calor isostérico ( $Q_{st}$ ) utilizando la siguiente ecuación basada en el modelo de Clausius-Clapeyron:

$$Q_{st} = R[A_0^{T_2} - A_0^{T_1} + n(A_1^{T_2} - A_1^{T_1})] \left( \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right)$$

Donde  $A_0$  es el valor de intercepto y  $A_1$  es el valor de la pendiente obtenidos de cada regresión lineal. Los valores estimados para MIL-53 (AI) y MeOH@MIL-53 (AI) fueron 42.1 y 50.3 kJ mol<sup>-1</sup> respectivamente.

# 12. Artículo publicado

Como resultado de la presente investigación, se realizó la siguiente publicación en una revista internacional indexada (*RSC Adv.*, 2017, 7, 24833-24840).



RSC Advances

PAPER

View Article Online  
View Journal | View Issue



Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 24833

## Confinement of alcohols to enhance CO<sub>2</sub> capture in MIL-53(Al)<sup>†</sup>

Gerardo A. González-Martínez,<sup>‡</sup> J. Antonio Zárate,<sup>‡</sup> Ana Martínez,<sup>\*a</sup> Elí Sánchez-González,<sup>ib</sup> J. Raziel Álvarez,<sup>a</sup> Enrique Lima,<sup>a</sup> Eduardo González-Zamora<sup>ib</sup>\*<sup>b</sup> and Ilich A. Ibarra<sup>ib</sup>\*<sup>a</sup>

CO<sub>2</sub> capture of MIL-53(Al) was enhanced by confining MeOH and *i*-PrOH within its micropores. Compared to MIL-53(Al), results showed an approximately 1.3 fold increase in CO<sub>2</sub> capture capacity (kinetic isothermal CO<sub>2</sub> adsorption experiments), via confining small amounts of both alcohols. Adsorption-desorption properties are investigated for MeOH and *i*-PrOH and the enthalpy of adsorption, for MeOH and *i*-PrOH, was measured by differential scanning calorimetry (DSC):  $\Delta H = 50$  and  $56$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Regeneration (CO<sub>2</sub> adsorption-desorption cycles) of the sample MeOH@MIL-53(Al) exhibited a loss on the CO<sub>2</sub> capacity of only 6.3% after 10 cycles and the desorption is accomplished by only turning the CO<sub>2</sub> flow off. Static CO<sub>2</sub> adsorption experiments (at 196 K) demonstrated a 1.25-fold CO<sub>2</sub> capture increase (from 7.2 mmol g<sup>-1</sup>, fully activated MIL-53(Al) to 9.0 mmol g<sup>-1</sup>, MeOH@MIL-53(Al)). The CO<sub>2</sub> enthalpy of adsorption for MIL-53(Al) and Me@OHMIL-53(Al) were estimated to be  $\Delta H = 42.1$  and  $50.3$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Computational calculations demonstrated the role of the hydrogen bonds formed between CO<sub>2</sub> molecules and confined MeOH and *i*-PrOH molecules, resulting in the enhancement of the overall CO<sub>2</sub> capture.

Received 28th March 2017  
Accepted 2nd May 2017

DOI: 10.1039/c7ra03608f

rsc.li/rsc-advances

## Introduction

The physicochemical properties (e.g. dynamics and structure) in nanometre confining porous scales of condensed matter are considerably different to what is observed at the macroscopic level. Typically, gas solubility in solvents, including those confined in macroporous solid materials, is normally defined by Henry's Law, which postulates a linear relationship between the concentration of a dissolved gas and its partial pressure above the solvent.<sup>1</sup> Although, some recent investigations have shown that the confinement of solvents in porous materials, considerably enhances the gas solubility with respect to the values predicted by Henry's law. This striking improvement is known as "oversolubility".<sup>2</sup> The oversolubility of confined solvents considerably modifies their viscosity, density, dielectric constant and specific heat.<sup>3</sup> For example, Garcia-Garibay *et al.*<sup>4</sup> demonstrated in a MOF material (UCLA-R3) that the confinement of DMF molecules considerably enhanced (4 orders of

magnitude) its dynamic viscosity which was comparable to that of honey.

Focusing on gas oversolubility (or gas enhancement by confining solvents), Luzar and Bratko<sup>5</sup> showed by computational simulations (molecular dynamics, MD) an increase of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> solubility in water (from 5-fold to 10-fold) under confinement conditions in hydrophobic mesopores. By confining *n*-hexane, CHCl<sub>3</sub>, EtOH and H<sub>2</sub>O in mesostructured materials (MCM-41, SBA-15 and silica aerogel), remarkable H<sub>2</sub> solubility enhancements, were reported by Pera-Titus and co-workers.<sup>1,6</sup> Pellenq<sup>7</sup> confined *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in MCM-41 and demonstrated a 6-fold increase in CO<sub>2</sub> solubility. Interestingly, Llewellyn<sup>8</sup> reported a 5-fold increase in CO<sub>2</sub> capture by confining water in a mesoporous MOF material entitled MIL-100(Fe). This striking CO<sub>2</sub> increase was achieved when approximately 40 wt% of H<sub>2</sub>O was pre-adsorbed in the mesopores of MIL-100(Fe).

In all the previous examples only mesoporous materials showed gas oversolubility properties. Interestingly, for microporous materials this phenomenon has not been observed as thoroughly demonstrated by Llewellyn and co-workers<sup>8</sup> in a MOF microporous material UiO-66. Thus, in order to referring to gas oversolubility it is necessary to incorporate (pre-adsorb) considerably high amounts of solvent (e.g. H<sub>2</sub>O, *n*-hexane and EtOH) prior any gas adsorption. For example, Farrusseng *et al.*<sup>9</sup> remarkably reported a 22-fold improvement on the H<sub>2</sub> uptake (at 298 K and 30 bar) on MIL-101(Cr) by confining *n*-hexane. By a solvent wet impregnation method,<sup>9</sup> they loaded *n*-hexane into the fully activated MOF material and this corresponded to the

<sup>a</sup>Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRS), 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; egz@xanum.uam.mx; martina@unam.mx; Fax: +52-55-5622-4595

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad de México, Mexico  
<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data, DSC data, activation protocol, isosteric enthalpy of adsorption data and theoretical calculations. See DOI: 10.1039/c7ra03608f  
<sup>‡</sup> These authors contributed equally to this work.





60% of the pore volume. In other words, 60% of the pore volume of MIL-101(Cr), was filled with *n*-hexane.

However, it is possible to confine small amounts of solvents in micropores materials to enhance gas adsorption properties. Certainly, this phenomenon cannot be referred as gas oversolubility since there is not "enough" solvent to solubilise gas molecules. Walton *et al.*<sup>10</sup> exhibited that small amounts of water can enhance CO<sub>2</sub> capture in microporous MOF materials. These small amounts of H<sub>2</sub>O can interact with selected functional groups within the pores of these materials. In particular, they demonstrated that hydroxyl (–OH) functional groups act as a directing agent for water molecules inside the pores allowing a more efficient and ordered packing of H<sub>2</sub>O.<sup>11</sup> In addition, Yaghi<sup>12</sup> showed that these functional groups (–OH), significantly improve the affinity of MOF materials to water.

Previously, we have demonstrated that small amounts of pre-adsorbed H<sub>2</sub>O into microporous MOF materials considerably enhanced their CO<sub>2</sub> capture properties.<sup>13</sup> Additionally, our research group started to investigate the confinement of alcohols in MOFs to increase their CO<sub>2</sub> capture capabilities and this was exemplified with the pre-adsorption of small amounts of EtOH in InOF-1.<sup>14</sup> Therefore, we continue with the development of hybrid adsorbent MOF materials (*via* confining small amounts of alcohols within their micropores) which can contribute to new CO<sub>2</sub> capture technologies.<sup>15</sup> Among 'the twelve principles of CO<sub>2</sub> chemistry' that Poliakoff<sup>16</sup> proposed, CO<sub>2</sub> capture constitutes one of these challenges (maximise integration). Therefore, the search for post-synthetically modified MOFs with high structural stability, adsorption capacity, solvent stability, fast sorption kinetics and mild regeneration conditions, is nowadays a very hot research field.<sup>17,18</sup>

Herein, we report the augmented CO<sub>2</sub> capture properties of the microporous material MIL-53(Al), first reported by Serre and co-workers,<sup>19</sup> upon confining small amounts of alcohols (methanol and isopropanol), together with MeOH and *i*-PrOH adsorption-desorption properties of MIL-53(Al).

## Experimental section

### Synthetic preparations

MIL-53(Al), [Al(OH)(BDC)], was synthesised *via* a continuous flow process,<sup>20</sup> using merely water as the reaction medium. After the Al(III)-MOF material was synthesised, it went through a calcination process (extraction of terephthalic acid from within the pores of MIL-53(Al)) by heating the material up to 330 °C for 3 days. Thermogravimetric analysis (calcined MIL-53(Al)) (see Fig. S1, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction patterns (see Fig. S2, ESI†) of the calcined MIL-53(Al) confirmed the retention of its structural integrity upon terephthalic acid removal. It is important to clarify, as previously reported,<sup>19b,c</sup> that the calcined MIL-53(Al), at room temperature, corresponds to the *lt* form (water molecules are located inside the channels of the material).<sup>19b,c</sup> When the calcined MOF sample is activated (180 °C and 10<sup>−3</sup> bar for 2 h) there is a transformation from the *lt* form to the *ht* form.<sup>19b,c</sup> This characteristic structural transformation is very well known as the breathing effect of MIL-53.<sup>19d</sup> N<sub>2</sub> adsorption isotherms for activated MIL-53(Al), *vide*

*supra*, at 77 K were used to estimate the BET surface area (0.01 <  $P/P_0 < 0.04$ ) of 1098 m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup>.

### Adsorption isotherms for N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, MeOH and *i*-PrOH (isopropanol)

N<sub>2</sub> isotherms (up to 1 bar and 77 K) were recorded on a Belsorp mini II analyser under high vacuum in a clean system with a diaphragm pumping system. CO<sub>2</sub> isotherms up to 1 bar at 196 K, 212 K and 231 K, were recorded on a Belsorp HP (High Pressure) analyser. MeOH and *i*-PrOH isotherms were recorded in a DVS Advantage 1 instrument from Surface Measurement System. Ultra-pure grade (99.9995%) N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases were purchased from PRAXAIR.

### Kinetic CO<sub>2</sub> uptake experiments

Kinetic experiments were performed by using a thermobalance (Q500 HR, from TA) at 30 °C with a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>−1</sup>).

## Results and discussion

### Methanol and isopropanol adsorption studies

Methanol (MeOH) and isopropanol (*i*-PrOH) adsorption properties were investigated for MIL-53(Al). First, a sample of the calcined MIL-53(Al) was placed in an analyser cell (DVS Advantage 1 instrument) and activated at 180 °C for 2 h and under a flow of N<sub>2</sub>. When the sample was fully degassed and cooled down to 30 °C, a methanol adsorption-desorption isotherm was carried out from  $P/P_0 = 0$  to 85 (Fig. 1). The adsorbed amount of MeOH gradually increased with increasing pressure up to  $P/P_0 = 10$ . Then, a rapid MeOH uptake was observed in the pressure range from  $P/P_0 = 10$  to 42. Finally, from  $P/P_0 = 12$  to 85 there was a slow but gradual weight increase, and the maximum MeOH uptake was ~8.1 mmol g<sup>−1</sup> (26.1 wt%). The overall MeOH isotherm exhibited a sigmoidal shape and a strong hysteresis loop (at  $P/P_0 = 2$ –12) was observed with marked stepped profiles in the desorption phase (Fig. 1, open circles). The pore dimensions of activated MIL-53(Al), *ht* form,<sup>19b,c</sup> are approximately 2.6 Å × 13.6 Å which are considerably much larger than the kinetic diameter of

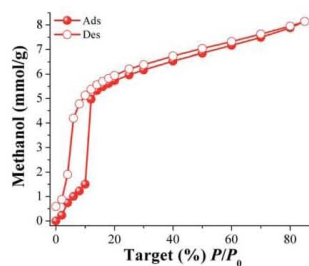


Fig. 1 Methanol adsorption isotherm at 30 °C of MIL-53(Al) from  $P/P_0 = 0$  to 85. Solid circles represent adsorption, and open circles show desorption.



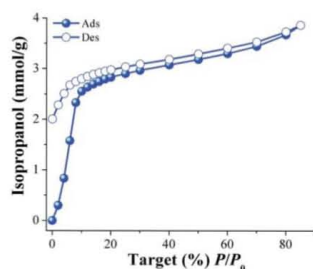


Fig. 2 Isopropanol adsorption isotherm at 30 °C of MIL-53(Al) from %  $P/P_0 = 0$  to 85. Solid circles represent adsorption, and open circles show desorption.

methanol ( $\sim 3.6$  Å). Thus, the observed hysteresis is most likely due to moderately strong host-guest interactions, which result in an enhanced affinity of MIL-53(Al) for MeOH. These interactions are the result of methanol molecules forming hydrogen bonds with the bridging hydroxo functional groups ( $\mu_2$ -OH), within the pores. This phenomenon was previously observed in a remarkable work by Maurin *et al.*<sup>19c</sup> They studied the methanol adsorption properties of MIL-53(Cr), an isostructural material to MIL-53(Al), finding a very similar MeOH adsorption-desorption isotherm and a strong and localised hydrogen bond between MeOH and the hydroxo functional group ( $\mu_2$ -OH).<sup>19c</sup>

Later, a new calcined MIL-53(Al) sample was activated (as previously described) and an isopropanol adsorption-desorption isotherm was performed from % $P/P_0 = 0$  to 85 at 30 °C (Fig. 2). To the best of our knowledge, this is the first time that the adsorption properties of isopropanol (*i*-PrOH) are described in MIL-53(Al). From 0 to 10 (% $P/P_0$ ) the uptake of *i*-PrOH was rapidly increased (indicative of favourable host-guest interactions) achieving an *i*-PrOH uptake of approximately 2.5 mmol  $g^{-1}$  (15.3 wt%). Then, from % $P/P_0 = 10$  to 85 a much slower (but constant) alcohol uptake was observed with a maximum of approximately 3.8 mmol  $g^{-1}$  (23.2 wt%). A relatively strong hysteresis was observed in the desorption phase (Fig. 2, open symbols). This hysteresis occurred mainly in the low pressure range from % $P/P_0 = 0$  to 10. As in the previous case (MeOH), the kinetic diameter of *i*-PrOH is 4.6 Å which is considerably smaller than the pore openings of activated MIL-53(Al), ( $2.6$  Å  $\times$   $13.6$  Å, *ht* form),<sup>19b,c</sup> suggesting again, the formation of hydrogen bonds with the bridging hydroxo functional groups ( $\mu_2$ -OH).<sup>19c</sup>

When both alcohols (MeOH and *i*-PrOH) uptakes in MIL-53(Al) are compared at low loadings (% $P/P_0 = 0$  to 10), there is a clear preference for *i*-PrOH over MeOH (2.5 vs. 1.4 mmol  $g^{-1}$ , respectively) which can be attributed to a stronger interaction of *i*-PrOH with the material. In order to confirm this, the enthalpy of adsorption ( $\Delta H$ ) for *i*-PrOH was experimentally measured by differential scanning calorimetry (DSC) from room temperature to 600 °C (with a ramp of 5 °C  $min^{-1}$ ). The  $\Delta H$  value was equal to 56 kJ  $mol^{-1}$  (see Fig. S3 ESI†). When the same experimental determination was performed for MeOH, the  $\Delta H$  value was equal to 50 kJ  $mol^{-1}$  (see Fig. S4 ESI†), in good

correlation with the alcohol uptakes (low loadings). When the total uptake of these alcohols is compared (MeOH = 8.1 mmol  $g^{-1}$  and *i*-PrOH = 3.8 mmol  $g^{-1}$ ), MIL-53(Al) can adsorb considerably more MeOH than *i*-PrOH, presumably, due to the size of the alcohol molecules (methanol is smaller than isopropanol; kinetic diameters = 3.6 Å and 4.6 Å, respectively).

### CO<sub>2</sub> capture studies

Isothermal and dynamic CO<sub>2</sub> adsorption experiments (kinetic) were performed on desolvated MIL-53(Al). First, a sample of the calcined MIL-53(Al) was placed inside a thermobalance (Q500 HR) and activated by heating from room temperature to 180 °C for 2 h and under a flow of pure N<sub>2</sub> gas flow. Then, the sample was cooled down to 30 °C under N<sub>2</sub> flow. After the sample had reached 30 °C, the N<sub>2</sub> purge flow was switched to 60 mL  $min^{-1}$  of CO<sub>2</sub>. Fig. 3 (MIL-53(Al)) exhibits the kinetic CO<sub>2</sub> uptake experiment at 30 °C. At this temperature, the material showed the maximum weight percentage gain, which indicates the maximum amount of CO<sub>2</sub> captured. This amount corresponds to 3.5 wt%, which was rapidly reached after only 4 min remains constant until the end of the experiment (12 min), Fig. 3 (MIL-53(Al)).

Later, a calcined sample of MIL-53(Al) was activated (180 °C for 2 h and under a flow of N<sub>2</sub>), cooled down to 30 °C (under N<sub>2</sub>) and saturated with MeOH (see ESI†). After an activation protocol (see ESI†) the residual amount of MeOH was equal to 2 wt%. The reproducibility of this protocol was confirmed by performing 5 independent experiment (see ESI†). Hereinafter, this sample will be referred as MeOH@MIL-53(Al), [Al(OH)(BDC)]·MeOH<sub>0.08</sub>. Similar procedure was carried out for sample *i*-PrOH@MIL-53(Al), [Al(OH)(BDC)]·*i*-PrOH<sub>0.05</sub>, as it is described in the ESI.†

It was decided to only pre-adsorbed small amounts of alcohols (MeOH and *i*-PrOH) in MIL-53(Al) samples, based on the investigation of confined H<sub>2</sub>O in the micropores of MIL-53(Cr),<sup>21</sup> (a MOF material which is isostructural to MIL-53(Al)). Then, Paesani and co-workers<sup>21</sup> demonstrated by computational infrared spectroscopy that at low water loadings, these water molecules interact strongly with the hydroxo ( $\mu_2$ -OH)

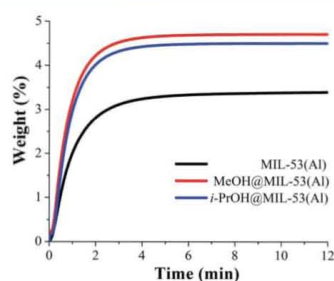


Fig. 3 Kinetic CO<sub>2</sub> uptake experiments performed at 30 °C with a CO<sub>2</sub> flow of 60 mL  $min^{-1}$  in MIL-53(Al), (black curve); MeOH@MIL-53(Al), (red curve) and *i*-PrOH@MIL-53(Al), (blue curve).





functional groups, *via* hydrogen bonding, which are located inside the pore walls of MIL-53(Cr). Continuing with the investigation of MIL-53, by different calculation methodologies, Haigis<sup>22</sup> employed molecular dynamics (MD), to show that H<sub>2</sub>O molecules can form strong hydrogen bonds with the  $\mu_2$ -OH functional groups, in MIL-53(Cr), as a function of water loading. In addition, Maurin *et al.*<sup>23</sup> corroborated by GCMC computational simulations, in MIL-53(Cr), that at low water loadings, these H<sub>2</sub>O molecules are regularly accommodated inside all the pores of the material.

Certainly, all the previous computational approaches indicated the role of the  $\mu_2$ -OH functional groups (inside the micropores of MIL-53(Cr)) to “pin” small amounts of water *via* hydrogen bonding. Complementing to these calculations, we experimentally demonstrated that small amounts of EtOH (2.6 wt%), confined within the micropores of InOF-1 (ref. 14) can: (i) hydrogen-bond to the similar hydroxo functional ( $\text{In}_2(\mu_2\text{-OH})$ ) which was visualised by single crystal X-ray diffraction; and (ii) significantly enhance CO<sub>2</sub> capture (2.7 fold).

Therefore, we rationalised the hypothesis of low MeOH and *i*-PrOH loadings where the micro-porous channels of MIL-53(Al) could efficiently accommodate these alcohols molecules. As a result of this very well ordered positioning of MeOH and *i*-PrOH, these confined alcohol molecules could help to pack more efficiently CO<sub>2</sub> molecules and finally enhance the total CO<sub>2</sub> capture.

Then, a kinetic CO<sub>2</sub> experiment, at 30 °C, was carried out on the MeOH@MIL-53(Al) sample. The maximum amount of CO<sub>2</sub> captured corresponded to 4.7 wt%, which was reached at approximately 4 min and it was constant until the end of the experiment (12 min), Fig. 3 (MeOH@MIL-53). It is important to mention that samples of MeOH@MIL-53(Al) were prepared with anhydrous methanol (<0.005% water) and methanol (reagent alcohol, 95%). The kinetic CO<sub>2</sub> experiments showed no difference in the maximum amount of CO<sub>2</sub> captured. Additionally, we also tried different small residual-amounts of MeOH: 3%, 4% and 5% and the best result was obtained with 2 wt% of MeOH.

Therefore, the CO<sub>2</sub> capture was approximately 1.3-fold improved (from 3.5 wt% to 4.7 wt%), when small amounts of MeOH were pre-adsorbed in MIL-53(Al). Moreover, the 1.3-fold increase was reached at the same time (~4 min) than the MIL-53(Al) sample, showing that the CO<sub>2</sub> adsorption kinetics were highly improved due to the MeOH presence.

Later, the sample *i*-PrOH@MIL-53(Al) was prepared as previously described (*vide supra* and see ESI†) where the amount of pre-adsorbed isopropanol was equal to 2 wt%. Fig. 3 exhibits the kinetic CO<sub>2</sub> experiment performed on *i*-PrOH@MIL-53(Al) and the maximum amount of adsorbed CO<sub>2</sub> (captured) was equal to 4.5 wt%. This value is slightly smaller to the one observed for sample MeOH@MIL-53(Al), indicating that the pre-adsorption of MeOH in MIL-53(Al) favours the overall capture of CO<sub>2</sub>. It is worth to emphasise that the confinement of small amounts of both alcohols (2 wt%) enhances the CO<sub>2</sub> capture properties of this MOF material.

Long-term regeneration capacity is a fundamental parameter for any CO<sub>2</sub> capture material and it is desirable to show very low energy requirements for CO<sub>2</sub> release.<sup>24</sup> In industrial separation

processes this step is typically very expensive and complicated.<sup>25</sup> Among many current methodologies to this target, perhaps, the most common is the use of vacuum and temperature swing adsorption. For example, Long and co-workers<sup>26</sup> reported a working CO<sub>2</sub> capacity (total CO<sub>2</sub> adsorption) of ~7 wt% at room temperature (25 °C) on mmen-CuBTri. This MOF material was regenerated by switching the flow (15% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) to a pure N<sub>2</sub> stream followed by increasing the temperature up to 60 °C. Denayer and co-workers<sup>27</sup> reported a total CO<sub>2</sub> adsorption of 3.7 wt% for NH<sub>2</sub>-MIL-53 and the regeneration of this material was performed under purge flow at 159 °C.

In order to evaluate the regeneration properties of MeOH@MIL-53(Al), a new sample was prepared (by confining 2 wt% of MeOH in MIL-53(Al)) and kinetic CO<sub>2</sub> adsorption-desorption experiments, at 30 °C, were carried on (Fig. 4). We decided to only evaluate the regeneration properties of MeOH@MIL-53(Al) since it showed the best CO<sub>2</sub> capture result. Each cycle consists of an adsorption step (15 min) and a desorption step (15 min), providing a cycling time of only 30 min without the use of N<sub>2</sub> purge nor increasing the temperature.

Simply, by turning off the CO<sub>2</sub> flow (corresponding to the desorption step) and keeping the adsorption temperature (30 °C), the total regeneration of the MeOH@MIL-53(Al) sample was accomplished. From the first cycle (4.7 wt% CO<sub>2</sub> adsorption) to the tenth cycle (4.4 wt% CO<sub>2</sub> adsorption) it was observed a loss of the CO<sub>2</sub> capacity (from 4.7 to 4.4 wt%) which represents a loss on the CO<sub>2</sub> capacity of only 6.3% (Fig. 4). Although there was a small loss in the CO<sub>2</sub> capacity, this result is noteworthy since there is no need to use a purge gas (*e.g.* N<sub>2</sub>) and more significantly no thermal re-activation of the sample is required, resulting in a very low cost separation process.

In order to describe the CO<sub>2</sub> adsorption properties of MeOH@MIL-53(Al), we performed static (increasing the partial pressure from 0 to 1 bar) and isothermal (196 K) CO<sub>2</sub> adsorption experiments on MeOH@MIL-53(Al) samples. It was decided to perform these experiments at 196 K since the adsorption of CO<sub>2</sub> at 30 °C (303 K) is problematic due to proximity to the critical temperature of CO<sub>2</sub>.<sup>28</sup> The uncertainty of the  $\delta_{\text{CO}_2}$  (density) of the CO<sub>2</sub> adsorbed, and since at that temperature the CO<sub>2</sub> saturation

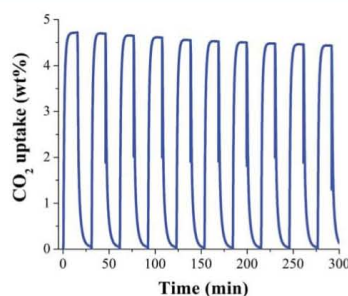


Fig. 4 Adsorption-desorption cycling for MeOH@MIL-53(Al), showing a reversible CO<sub>2</sub>.



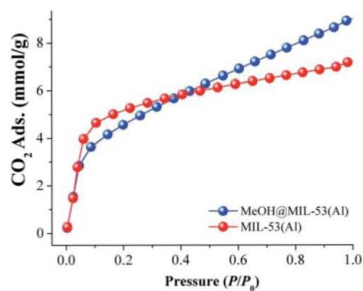


Fig. 5 Static CO<sub>2</sub> adsorption performed from 0 to 1 bar at 196 K on MIL-53(Al), (red circles) and MeOH@MIL-53(Al), (blue circles).

pressure is extremely high, the range of  $P/P_0$  is limited to 0.02 at sub-atmospheric pressures.<sup>29</sup> It has been proposed that adsorption in well-defined micropores occurs by a pore-filling mechanism rather than surface coverage.<sup>29,30</sup> As an example, N<sub>2</sub> molecules at 77 K can fill these micropores in a liquid-like fashion at very low relative pressures (below 0.01). On the other hand, CO<sub>2</sub> adsorbed at approximately ambient temperatures (298 or 303 K) can only form a monolayer on the walls of the micropores.<sup>30</sup> Therefore, to accomplish pore-filling within the micropores of MOFs and a more accurate description of the CO<sub>2</sub> adsorption properties of these microporous materials, CO<sub>2</sub> gas adsorption experiments at 196 K are preferred.<sup>31</sup>

First, a CO<sub>2</sub> adsorption experiment at 196 K was carried on a fully activated (180 °C for 1 h and 10<sup>-3</sup> bar) sample of MIL-53(Al) exhibiting a total CO<sub>2</sub> uptake of 7.2 mmol g<sup>-1</sup> (31.7 wt%), (see Fig. 5, MIL-53(Al)). Later, a MeOH@MIL-53(Al) sample was placed in a high-pressure cell (Belsorp HP) and gently evacuated to remove any adsorbed moisture. The CO<sub>2</sub> uptake was measured from 0 to 1 bar at 196 K and the resultant CO<sub>2</sub> adsorption exhibited a characteristic Type-I isotherm with a total CO<sub>2</sub> capture of 9.0 mmol g<sup>-1</sup> (39.6 wt%), (Fig. 5, MeOH@MIL-53(Al)). Then, at 1 bar and 196 K, the CO<sub>2</sub> capture was approximately 1.25-fold increased (from 7.2 to 9.0 mmol g<sup>-1</sup>) when small amounts of MeOH are present within the micropores of MIL-53(Al). The evaluation of the BET surface area of MeOH@MIL-53(Al) was equal to 762 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> with a pore volume of 0.39 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (lower values than for the fully activated MIL-53(Al), BET = 1096 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and pore volume = 0.56 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). In addition, we measured CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 212 K (dry ice and chloroform bath) and 231 K (dry ice and acetonitrile bath), in order to calculate the enthalpy of adsorption ( $\Delta H$ ) by isosteric method for both samples: MIL-53(Al) and MeOH@MIL-53(Al), (see Fig. S5–S8 ESI†). The values were estimated to be 42.1 and 50.3 kJ mol<sup>-1</sup> for MIL-53(Al) and MeOH@MIL-53(Al), respectively. Thus,  $\Delta H$  for CO<sub>2</sub> was enhanced when small quantities of MeOH are confined within the material MIL-53(Al).

### Computational studies

In order to investigate the relationship between the presence of methanol and isopropanol (confined into MIL-53(Al)) and their

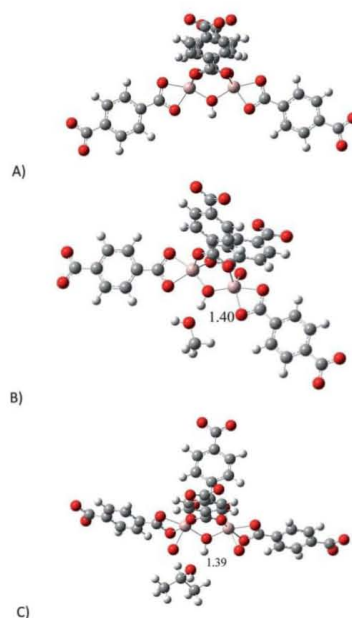


Fig. 6 Optimised structures of: (A) proposed model to represent the active site; (B) model interacting with MeOH and (C) model interacting with *i*-PrOH.

affinity towards CO<sub>2</sub>, a model of the binuclear [Al<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)] building block (reactive section) was taken and the geometry was optimised (see ESI,† computational details). Since the most representative section of the model is related to the μ<sub>2</sub>-OH group, we decided to study the interactions between μ<sub>2</sub>-OH and the incorporation of different analytes (MeOH, *i*-PrOH and CO<sub>2</sub>). Fig. 6 shows the optimised structure of the proposed model (A) and the optimised structures for the model interacting with MeOH (B) and *i*-PrOH (C). As it was expected, both alcohols form hydrogen bonds with the μ<sub>2</sub>-OH group. Bond distances of these hydrogen bonds are very similar (1.39 and 1.40 Å). Our computations suggest that the interaction of both alcohol molecules (MeOH and *i*-PrOH) with the μ<sub>2</sub>-OH group of the model is very similar, since the distance of the hydrogen bond is practically the same. This result correlates with the small CO<sub>2</sub> capture difference on confining small amounts of MeOH vs. *i*-PrOH within MIL-53(Al), see Fig. 3.

Later, we introduced a single CO<sub>2</sub> molecule in all the optimised structures: proposed model (empty) and the models interacting with MeOH and *i*-PrOH. In Fig. 7 is presented the optimised structures of all the models interacting with CO<sub>2</sub>. As expected, the single CO<sub>2</sub> molecule forms hydrogen bonds in all the structures. It is very well studied that the hydrogen bond distance is an indication on the strength of the interaction between molecules.<sup>32</sup> Thus, if we compare the μ<sub>2</sub>-OH...O=C=O bond distances, it is possible to observe that the structure





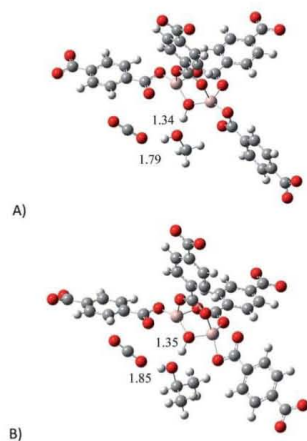


Fig. 7 Optimised structures of: (A) proposed model interacting with MeOH and CO<sub>2</sub> and (B) proposed model interacting with *i*-PrOH and CO<sub>2</sub>.

containing MeOH establishes a shorter hydrogen bond (1.79 Å, Fig. 7A) than the structure with *i*-PrOH (1.85 Å, Fig. 7B). This slight difference, in the bond length, can actually explain the small dissimilarity in the overall capture of CO<sub>2</sub> when small amounts of the alcohols are confined within the MOF material MIL-53(Al), see Fig. 3. Therefore, our computational calculations highlighted the significance of the hydrogen bonds formed between CO<sub>2</sub> molecules and confined alcohol molecules: on increasing the strength (diminishing the distance) of the hydrogen bond between the μ<sub>2</sub>-OH group and the confined alcohol, the overall ability to capture CO<sub>2</sub> increases.

## Conclusions

The microporous Al(III)-based MOF material MIL-53(Al) exhibited, by kinetic isotherm CO<sub>2</sub> experiments, a total CO<sub>2</sub> uptake of 3.5 wt%. When confining small amounts of methanol (MeOH) and isopropanol (*i*-PrOH) (2 wt%) within MIL-53(Al), the CO<sub>2</sub> capture incremented to 4.7 and 4.5 wt%, respectively, which approximately corresponds to a 1.3-fold increase. MeOH and *i*-PrOH adsorption properties were investigated for MIL-53(Al). Uptakes (at low loadings: %P/P<sub>0</sub> = 0 to 10) of both alcohols in MIL-53(Al) showed a clear preference for *i*-PrOH over MeOH (2.5 vs. 1.4 mmol g<sup>-1</sup>, respectively) which was attributed to a stronger interaction of *i*-PrOH with the material. Enthalpy of adsorption (Δ*H*) for *i*-PrOH and MeOH were experimentally measured by differential scanning calorimetry (DSC) with values of Δ*H* = 56 and 50 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. MeOH@MIL-53(Al) can reversibly adsorb/desorb CO<sub>2</sub> with a loss on the CO<sub>2</sub> capacity of only 6.3% after 10 cycles and the desorption is performed by turning the CO<sub>2</sub> flow off without the need to change the temperature or use inert gas. Static and isothermal CO<sub>2</sub> experiments (from 0 to 1 bar of CO<sub>2</sub> at 196 K) also demonstrated a 1.25-fold CO<sub>2</sub> capture

increase (from 7.2 mmol g<sup>-1</sup>, MIL-53(Al) fully activated to 9.0 mmol g<sup>-1</sup>, MeOH@MIL-53(Al)). The CO<sub>2</sub> enthalpy of adsorption for MIL-53(Al) and MeOHMIL-53(Al) were calculated from CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 212 K and 231 K to be Δ*H* = 42.1 and 50.3 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Quantum calculations demonstrated the role of the hydrogen bonds formed between CO<sub>2</sub> molecules and confined MeOH and *i*-PrOH molecules: on increasing the strength (shorting the distance) of the hydrogen bond between the hydroxyl functional group (μ<sub>2</sub>-OH) group and the confined alcohol, the overall result is the enhancement of the CO<sub>2</sub> capture. We are currently exploring other MOF materials and the confinement of different solvents (polar and non-polar) which could enhance CO<sub>2</sub> capture in MOFs.

## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (212318), PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. E. G.-Z. thanks CONACyT (236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions. Thanks to Eriseth R.-Morales for access to Laboratorio de Análisis Térmico. NES supercomputer, provided by DGTIC-UNAM. Oralia L Jiménez, María Teresa Vázquez and Caín González for their technical support.

## Notes and references

- S. Miachon, V. V. Sykaev, A. Rakhmatullin, M. Pera-Titus, S. Caldarelli and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 78.
- (a) S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10720; (b) L. N. Ho, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 21547.
- (a) F. Volino, H. Gérard and S. Miachon, *Ann. Phys.*, 1997, **22**, 43; (b) K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7821; (c) M. O. Kimball and F. M. Gasparini, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 165701; (d) U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri and S. Paoloni, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14315.
- X. Jiang, H.-B. Duan, S. I. Khan and M. A. Garcia-Garibay, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 608.
- (a) A. Luzar and D. Bratko, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22545; (b) D. Bratko and A. Luzar, *Langmuir*, 2008, **24**, 1247.
- (a) M. Pera-Titus, R. El-Chahal, V. Rakotovao, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2082; (b) M. Pera-Titus, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *AIChE J.*, 2009, **55**, 434; (c) V. Rakotovao, R. Ammar, S. Miachon and M. Pera-Titus, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **485**, 299.
- (a) N. L. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 3600; (b) N. L. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2011, **27**, 8187; (c) N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287.
- 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.
- S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, B. Coasne and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17369.



- 10 (a) H. Jasuja, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874; (b) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526; (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; (d) N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575.
- 11 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606.
- 12 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yahgi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.
- 13 (a) 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; (b) 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; (c) R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898; (d) J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080; (e) M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68; (f) A. Zárate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sánchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9978; (g) 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; (h) E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, DOI: 10.1039/C6QM00301J.
- 14 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.
- 15 (a) D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6058; (b) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, Z. T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724.
- 16 M. Poliakoff, W. Leitner and E. S. Streng, *Faraday Discuss.*, 2015, **183**, 9.
- 17 (a) S. Yang, G. S. B. Martin, J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374; (b) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 487; (c) 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; (d) I. A. Ibarra, J. W. Yoon, J.-S. Chang, S. K. Lee, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12242; (e) X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10745; (f) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80; (g) O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 522; (h) W. M. Bloch, A. Burgun, C. J. Coghlan, R. Lee, M. L. Coote, C. J. Doonan and C. J. Sumbly, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 906; (i) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi and P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1969; (j) H. Li, M. R. Hill, R. Huang, C. Doblin, S. Lim, A. J. Hill, R. Babarao and P. Falcaro, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5973; (k) K. Sumida, N. Moitra, J. Reboul, S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori, S. Furukawa and S. Kitagawa, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 5938; (l) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8057.
- 18 (a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973; (b) R. Dawson, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1173; (c) W. M. Bloch, R. Babarao, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumbly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441; (d) J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3030; (e) R. Babarao, C. J. Coghlan, D. Rankine, W. M. Bloch, G. K. Gransbury, H. Sato, S. Kitagawa, C. J. Sumbly, M. R. Hill and C. J. Doonan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3238; (f) 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; (g) A. López-Olvera, E. Sánchez-González, A. Campos-Reales-Pineda, A. Aguilar-Granda, I. A. Ibarra and B. Rodríguez-Molina, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, **4**, 56.
- 19 (a) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.*, 2003, 2976; (b) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulell, M. Henry, T. Batailleand and G. Férey, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 1373; (c) P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9488; (d) G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1380; (e) S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9488.
- 20 P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff and M. Schröder, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3796.
- 21 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897.
- 22 V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049.
- 23 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764.
- 24 R. A. Khatri, S. S. C. Chuang, Y. Soong and M. Gray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 3702.



- 25 B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos and L. Meyer, *IPCC Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage*, 2005.
- 26 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022.
- 27 S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326.
- 28 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, 2004.
- 29 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids; Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Press, 2014.
- 30 J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso and R. Torregrosa, *Langmuir*, 1987, **3**, 76.
- 31 (a) H. J. Park and M. P. Sun, *Chem.-Eur. J.*, 2008, **14**, 8812; (b) I. A. Ibarra, K. E. Tan, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920; (c) S. M. Humphrey, J.-S. Chang, S. H. Jhung, J. W. Yoon and P. T. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 272; (d) J. Lee, N. W. Waggoner, L. Polanco, G. R. You, V. M. Lynch, S. K. Kim, S. M. Humphrey and J. L. Sessler, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8514.
- 32 R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon and B. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4750.



# 1. Bibliografía

- 1 U.S. EPA, *Clim. Chang. Indic.*, 2016, EPA 430-R-16-004.
- 2 United Nations, *Fccc/Informal/84*, 1992, **1**, 270–277.
- 3 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.
- 4 Y. Le Moullec and M. Kanniche, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 1303–1309.
- 5 E. F. da Silva and H. F. Svendsen, *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2007, **1**, 151–157.
- 6 G. T. Rochelle, *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, 2016, **1652**, 35–67.
- 7 M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- 8 N. Martín and J. F. Nierengarten, *Supramolecular chemistry of fullerenes*, 2006, 62.
- 9 G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191–214.
- 10 B. M. Weckhuysen and J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 7022–7024.
- 11 D. Zhao, *Science*, 1998, **279**, 548–552.
- 12 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
- 13 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.
- 14 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 15 S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334–2375.
- 16 A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127–2157.
- 17 M. Eddaoudi, *Science (80-. )*, 2002, **295**, 469–472.
- 18 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561–5593.
- 19 M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675–702.
- 20 S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5700–5734.
- 21 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.



- 22 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.
- 23 J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha and J. T. Hupp, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9258.
- 24 F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2008, 4732.
- 25 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chemistry*, 2004, **10**, 1373–1382.
- 26 Y. Zhang, B. E. G. Lucier and Y. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 8327.
- 27 A. Ghysels, L. Vanduyfhuys, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 11540–11554.
- 28 F. Millange, F. Millange, C. Serre, C. Serre, G. Férey and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 822–823.
- 29 L. Bastin, P. S. Ba, E. J. Hurtado, A. C. Silva, A. E. Rodrigues and B. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1575–1581.
- 30 G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.*, 2003, 2976–2977.
- 31 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764–10776.
- 32 J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek and R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**, 1801–1829.
- 33 G. Kickelbick, *Hybrid Mater.*, 2014, **1**, 39-51.
- 34 H. Balcar and W. J. Roth, *Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis and Related Polymerizations*, Elsevier B.V., 2013.
- 35 A. M. Armani, *Sensors (Basel)*, 2014, **14**, 5890–5928.
- 36 H. I. Akyildiz, K. L. Stano, A. T. Roberts, H. O. Everitt and J. S. Jur, *Langmuir*, 2016, **32**, 4289–4296.
- 37 C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 35–44.
- 38 I. Ligka, *J. High Res. Chrom.*, 1989, **12**, 577–590.
- 39 S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-titus, B. Coasne and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 8–10.
- 40 U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri and S. Paoloni, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**,

- 14315–14322.
- 41 X. Jiang, H.-B. Duan, S. I. Khan and M. A. Garcia-Garibay, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 608–613.
- 42 D. Bratko and A. Luzar, *Langmuir*, 2008, **24**, 1247–1253.
- 43 V. Rakotovao, R. Ammar, S. Miachon and M. Pera-Titus, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **485**, 299–303.
- 44 L. N. Ho, J. Perez Pellitero, F. Porcheron and R. J. M. Pellenq, *Langmuir*, 2011, **27**, 8187–8197.
- 45 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.
- 46 N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575–10612.
- 47 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606–15613.
- 48 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.
- 49 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **16**, 2897–2902.
- 50 V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049.
- 51 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Alvarez, 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.
- 52 P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff and M. Schröder, *Green Chem.*, 2014, **53**, 3796–3802.
- 53 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.
- 54 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022.
- 55 T. Borjigin, F. Sun, J. Zhang, K. Cai, H. Ren and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7613.
- 56 S. Bourrelly, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J. Lavalley, S. Loera-serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn and S. Je, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **53**, 9488–9498.
- 57 S. A. Katz and H. Salem, *J. Appl. Toxicol.*, 1993, **13**, 217–224.

- 58 E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863–5872.
- 59 J. Garrido and R. Torregrosa, *Langmuir*, 1987, **9**, 76–81.