



## ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN DEL MOF-199 PARA ALMACENAMIENTO DE METANO

Gabriela Alejandro<sup>(1)</sup>, Ismael O. Fábregas<sup>(3)</sup>, Pablo S. Gauna<sup>(2)</sup>, Manuela Kim<sup>(2)(3)</sup> y Eugenio H. Otal<sup>(2)(3)\*</sup>

(1) Centro Atómico Bariloche (CNEA)-CONICET, Av. Bustillo 9500 (8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

(2) Laboratorio de Ciencia de los Materiales y Tecnología, Facultad Regional Santa Cruz, Universidad Tecnológica Nacional.

(3) División Materiales Porosos, Departamento de Investigación en Sólidos, CITEDEF-UNIDEF-CONICET  
\*Correo Electrónico (Eugenio Otal): [otal@citedef.gob.ar](mailto:otal@citedef.gob.ar)

### RESUMEN

Los Metal Organic Frameworks (MOFs) son polímeros de coordinación con altas áreas superficiales que varían entre 1000-10000 m<sup>2</sup>/g[1]. Como los sólidos iónicos, los MOFs están compuestos por unidades con cargas positivas y negativas. En este caso, los ligandos orgánicos rígidos con más de un grupo funcional coordinante (normalmente un carboxilato) actúan como aniones y los clústeres de óxido metálico reemplazan a los cationes. La química y física de estos materiales y el tamaño y conectividad de los poros de los MOFs varía con las características del ligando y/o del clúster metálico utilizado, por lo que estos materiales presentan una gran versatilidad química y todas las distancias se encuentran bien definidas con poros del mismo tamaño.

Uno de los MOFs más estudiados es el MOF-199[2], el cual puede ser descrito como un arreglo periódico de Cu<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Estas unidades secundarias de construcción (SBU) se encuentran espaciadas por ligandos trimesico (BTC). El arreglo cristalino puede ser descrito como una red tridimensional de unidades de Cu con BTC.

El MOF-199 tiene un especial interés en el almacenamiento de metano pues su capacidad de almacenamiento se encuentra cercana a los límites establecidos por el Departamento de Energía de Estados Unidos. Una forma de alcanzar y superar este límite es crear sitios metálicos sin coordinar que mejoren la interacción metal-gas en el MOF.

En este trabajo se seguirán los cambios estructurales en el MOF-199 durante el proceso de activación por Difracción de Rayos X (DRX) y cambios a nivel localizado en los sitios metálicos no coordinados por BTC por Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR).

### ABSTRACT

Metal organic frameworks (MOF) are coordination polymers with high surface area varying between 1000 - 10000 m<sup>2</sup>/g [1]. Like ionic solids, MOFs are composed by units with positive and negative charge. In this case, rigid organic linkers with more than a coordinating group (normally a carboxylate) take anions' position and metal-oxide cluster replace the cations. The chemical and physical properties and the size and connectivity of the pores of MOFs vary with the characteristics of the linker and/or the metal-oxide cluster used, thus presenting a rich and varied chemistry and several potential applications. Unlike other porous materials, MOFs are crystalline and all distances are well defined with pores of the same size.

One of the most studied MOFs is MOF-199[2], which can be described as a periodic arrangement of Cu<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, known as paddlewheels. These secondary building units (SBU) are spaced by the rigid

*linker trimesic acid (BTC). The arrangement has crystalline order and can be described as a tridimensional periodic array of identical copper paddlewheels linked by BTC.*

*MOF-199 has special interest in methane storage because its gas storage capacity is close to the goal defined by the USA Department of Energy (DoE). One way to achieve and overcome this goal is to create uncoordinated metal sites and improve the activation procedure, as these processes dominate the metal-gas interaction in MOFs. In this work we follow the structural changes in MOF-199 during the activation process by X-ray diffraction (XRD) and the changes in the local environment of the uncoordinated metal sites by Electron Paramagnetic Resonance (EPR).*

## **REFERENCIAS**

1. M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, “Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets” *Chemical Reviews*, 112 (2012), p. 675–702.
2. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, “Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0”, *Tetrahedron*, 64(36) (2008), p. 8553–8557.

**TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO:** *T19*

**PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER):** *P (poster)*