

Interés del almacenamiento de hidrógeno en medios de automoción

Resumen: El uso del hidrógeno como combustible del futuro en pilas de combustible aparece como la tecnología alternativa para la implantación definitiva de los vehículos eléctricos. Para que este reto se haga realidad, es preciso lograr que el almacenamiento de hidrógeno a bordo del vehículo sea eficaz y seguro. En los últimos años, se han desarrollado nuevos sistemas de almacenaje de hidrógeno que superan los inconvenientes de las formas de almacenaje convencionales. Fruto de esta investigación son los compuestos de coordinación porosos capaces de fisisorber hidrógeno con una cinética y una capacidad de almacenamiento adecuadas a temperatura ambiente y bajas presiones.

Introducción

La energía es la savia de la sociedad y de la economía actual. Nuestro trabajo, nuestro ocio y nuestro bienestar físico, económico y social dependen de que el abastecimiento de energía sea suficiente e ininterrumpido. El continuo aumento de la demanda energética hace que garantizar dicho abastecimiento constituya ya hoy todo un reto, puesto que los recursos de combustibles fósiles son limitados y su uso conlleva un gran impacto ambiental. El acuerdo auspiciado por la Organización de las Naciones Unidas y firmado en la ciudad japonesa de Kioto en 1997 compromete a un amplio número de países industrializados, entre ellos España, a reducir, entre los años 2008 y 2012, las emisiones de gases de efecto invernadero —dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, etc.— como mínimo en un 5% con respecto al nivel alcanzado en 1990. El citado compromiso exige hacer un notable esfuerzo para aumentar la eficiencia energética y desarrollar nuevas fuentes de energía, tales como las renovables y combustibles alternativos para el transporte, sector éste en el que el consumo de combustibles fósiles es hoy día casi exclusivo. En este sentido, el hidrógeno obtenido a partir de fuentes renovables o de bajo impacto ambiental podría ser considerado como una forma de energía innovadora, limpia y respetuosa con el medio ambiente. El hidrógeno, como vector energético, presentaría múltiples aplicaciones como, por ejemplo, la obtención combinada de calor y electricidad en equipos de combustión, su empleo en pilas de combustible para la propulsión eléctrica en el transporte, la generación de electricidad, etc. Sin embargo, deben superarse una serie de barreras tecnológicas en el ámbito de la producción, almacenamiento, distribución y suministro final, tanto para el uso de este gas en el transporte como para sus aplicaciones estacionarias.

Para hacer frente a las dificultades de producción, almacenamiento y distribución arriba mencionadas, en los últimos años han surgido diversas iniciativas para el desarrollo de nuevas tecnologías del hidrógeno. El *Departamento de Energía de los Estados Unidos* ha destinado a este fin más de 1700 millones de euros para los próximos cinco años y la Unión Europea, dentro del *Sexto Programa Marco IDT (2002–2006)*,^[1] unos 275 millones de euros. Los comisarios Busquin y De Palacio crearon en octubre de 2002 el *Grupo de Alto Nivel sobre Hidrógeno y Pilas de Combustible*,^[2] que



Elisa Barea

tiene como principal objetivo alcanzar una cuota del cinco por ciento en el empleo de hidrógeno como combustible en el transporte para el año 2020. En España, el *Plan Nacional de I+D+I 2004–2007* también incluye apartados específicos para el desarrollo de este tipo de tecnologías. Este esfuerzo en investigación, desarrollo e innovación debe proyectarse con especial intensidad sobre el sector del transporte, que es el máximo responsable de la pro-

ducción de dióxido de carbono, mediante la incorporación del vector energético hidrógeno y de las pilas de combustible como sistema cogenerador de calor y electricidad, útil para la introducción de vehículos eléctricos de idénticas prestaciones a las de los motores de combustión interna actuales. En este contexto, se están llevando a cabo varios proyectos europeos de demostración, entre los que cabe destacar el denominado CUTE^[3] (2001–2006) (*Clean Urban Transport for Europe*), que ha conseguido poner en servicio, en condiciones reales, una flota de veintisiete prototipos de autobuses de hidrógeno, limpios y silenciosos, en las redes de transporte público de nueve ciudades europeas entre las que se encuentran Amsterdam, Barcelona, Estocolmo, Hamburgo, Londres, Luxemburgo, Madrid, Oporto y Stuttgart. Otro proyecto similar llamado CITYCELL (2002–2006) se desarrolla en Madrid, París, Turín y Berlín. Asimismo, el proyecto ECTOS^[4] (*Ecological City Transport System*, 2001–2005) está en curso en Reykjavik. Los citados proyectos tienen como objetivo demostrar la viabilidad y las ventajas del hidrógeno como combustible para el transporte público urbano.

El almacenamiento seguro y eficaz de hidrógeno constituye un importante desafío en el campo de la ciencia de los materiales y se considera el proceso clave necesario para propiciar el cambio de los motores de combustión interna, poco eficientes y muy contaminantes, a automóviles eléctricos de pilas de combustible de hidrógeno. El almacenamiento de hidrógeno es una práctica común en la industria, donde se consigue de manera segura y eficaz. El hidrógeno puede ser



Figura 1. Volumen que ocupan 4 kg de hidrógeno almacenados de diferentes formas (tamaños relativos a un coche real).^[23]

Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Granada,
Av. Fuentenueva S/N, E-18071, Granada,
ebaream@ugr.es

almacenado a gran escala en depósitos subterráneos o en tanques a alta presión. Además, a lo largo de los años, se ha desarrollado una red de distribución de hidrógeno mediante camiones cisterna de hidrógeno líquido y redes de tuberías específicas para hidrógeno.

Sin embargo, para las aplicaciones móviles, es necesario un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento del hidrógeno con vistas a conseguir un radio de acción comparable al de los modernos vehículos de gasóleo o gasolina. Para que esto sea posible, el almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos utilitarios debe realizarse en contenedores seguros, ligeros y económicos. Asimismo, los vehículos propulsados por hidrógeno deben poseer una autonomía suficiente (480 km), operar a temperaturas próximas a la temperatura ambiente y poder repostar de forma rápida y segura. Dado que el hidrógeno tiene, aproximadamente, tres veces la densidad energética por unidad de masa que la gasolina y que las pilas de combustible de hidrógeno poseen como mínimo el doble de eficiencia que los motores de combustión interna, un coche comercial moderno con motor de combustión interna necesitaría 24 kg de gasolina para recorrer 400 km, mientras que un coche eléctrico propulsado por una pila de combustible de hidrógeno sólo requeriría 4 kg de este gas para el mismo recorrido. Sin embargo, 4 kg de hidrógeno en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica ocupan un volumen de 45 m³. El almacenamiento de hidrógeno en estas condiciones no constituye, precisamente, una solución práctica para un vehículo. Por ello, de ahora en adelante, nos centraremos en las formas de almacenamiento de hidrógeno, prestando especial atención a aquellos materiales que permiten la compactación del volumen ocupado por el mismo (Figura 1).

Formas convencionales de almacenamiento de hidrógeno

Algunas de las formas convencionales de almacenamiento de hidrógeno —como son los hidruros metálicos, el hidrógeno comprimido o licuado— son costosas y presentan graves inconvenientes. El hidrógeno comprimido y el hidrógeno licuado constituyen, en la actualidad, las tecnologías más desarrolladas para el almacenamiento de hidrógeno y, de hecho, se utilizan en los vehículos de demostración de muchos fabricantes de automóviles. Los tanques clásicos de alta presión de acero pueden llegar a soportar una presión de hasta 300 atm y, en la mayoría de los países, se utilizan normalmente empleando presiones de 200 atm. De acuerdo con lo anterior, 4 kg de hidrógeno se almacenarían en un bidón de 0.225 m³ a 200 atm (Figura 1). En los últimos años, se están desarrollando tanques de fibra de carbono reforzados que pueden operar a más 600 atm y pueden resistir unas 450 atm para un uso regular. Además, se sigue investigando para mejorar la máxima presión que pueden soportar estos contenedores.^[5] A pesar de todos estos esfuerzos, el almacenaje de hidrógeno como gas comprimido presenta algunos problemas importantes. En todos los casos, el tanque contribuye como mínimo un 90% a la masa total del sistema. Además, el proceso de compresión-descompresión del combustible, desde la presión a la que está almacenado a la presión atmosférica, debe realizarse de forma controlada. Y, finalmente, los tanques de alta presión constituyen en sí un riesgo conside-

rable y el proceso de compresión es muy peligroso. Por todo lo anterior, en algunos países como Japón, este tipo de contenedores están prohibidos en coches ordinarios.

El hidrógeno licuado es, por su parte, una posibilidad especialmente atractiva para incrementar la masa de combustible almacenada en un tanque de cierto volumen (Figura 2). El hidrógeno líquido es el combustible utilizado en el lanzamiento de transbordadores espaciales, de las lanzaderas Ariane, así como en aviones militares Lockheed y en aviones supersónicos Tupolev. BMW ha construido una estación de abastecimiento de hidrógeno líquido y está desarrollando y ensayando coches que emplean este combustible almacenado en nuevos tanques que reducen la pérdida de hidrógeno a menos del 1.5% de la masa por día. No obstante, para licuar el hidrógeno se necesitan temperaturas extremadamente bajas (21 K a 1 atm), por lo que este proceso de enfriamiento precisa de un importante aporte de energía, lo que supone una pérdida neta del 30% de la energía que puede proporcionar el hidrógeno almacenado. Igualmente, debe tenerse en cuenta que la temperatura crítica del hidrógeno es 32 K (por encima de esta temperatura el hidrógeno es un gas supercrítico, es decir, nunca podrá llegar a licuarse). Por este motivo, los contenedores de hidrógeno han de ser sistemas abiertos para evitar sobrepresiones debidas al fenómeno de evaporación que se produce como consecuencia de la transferencia de calor entre el medio externo y el tanque, lo que conlleva pérdidas de hidrógeno del 2–3% al día.

Una forma de evitar los inconvenientes del almacenaje de hidrógeno como gas comprimido o licuado es utilizar materiales que puedan adsorber y desorber grandes cantidades de este gas (Figura 2).^[6] En la práctica, deben ser tomados en consideración dos mecanismos que permiten almacenar el hidrógeno en este tipo de materiales: de un lado, la fisisorción del hidrógeno molecular en un determinado compuesto —como ocurre, por ejemplo, en nanotubos de carbón, zeolitas, etc.—; y, de otro lado, la quimisorción, que implica la disociación de las moléculas de hidrógeno en átomos que se enlazan químicamente, bien integrándose en la red de un metal o de una aleación, o bien mediante la formación de un nuevo compuesto químico —como ocurre en los hidruros metálicos, los hidruros complejos, etc.—. Cada uno de estos mecanismos presenta sus propias limitaciones y potenciales ventajas, como se verá a continuación.

Los hidruros metálicos sólidos se han estudiado durante muchos años.^[7] En este caso, se produce la quimisorción de hidrógeno en un metal o en una aleación hasta que tiene lugar la formación de un hidruro metálico, que en el caso del Mg₂NiH₄, puede alcanzar una densidad volumétrica de 150 kg de hidrógeno por m³ (Figura 2).^[8] En supuestos favorables, este proceso es reversible, cíclico y ocurre a presiones de entre 1 y 10 atm. Sin embargo, en los materiales que poseen una capacidad de adsorción de hidrógeno significativa, la desorción requiere normalmente temperaturas muy elevadas. Otras desventajas de estos compuestos son su elevado coste, su susceptibilidad a las impurezas y una baja capacidad reversible gravimétrica (inferior al 3% en peso).

Las propiedades adsorbentes de algunos de estos hidruros, tales como el NaAlH₄ (Figura 2), pueden mejorar si se dopan con un catalizador.^[9] De esta forma, se consiguen ciclos reversibles de adsorción-desorción de hidrógeno. En concreto, el NaAlH₄ muestra una desorción reversible del 4.5% en

Interés del almacenamiento de hidrógeno en medios de automoción

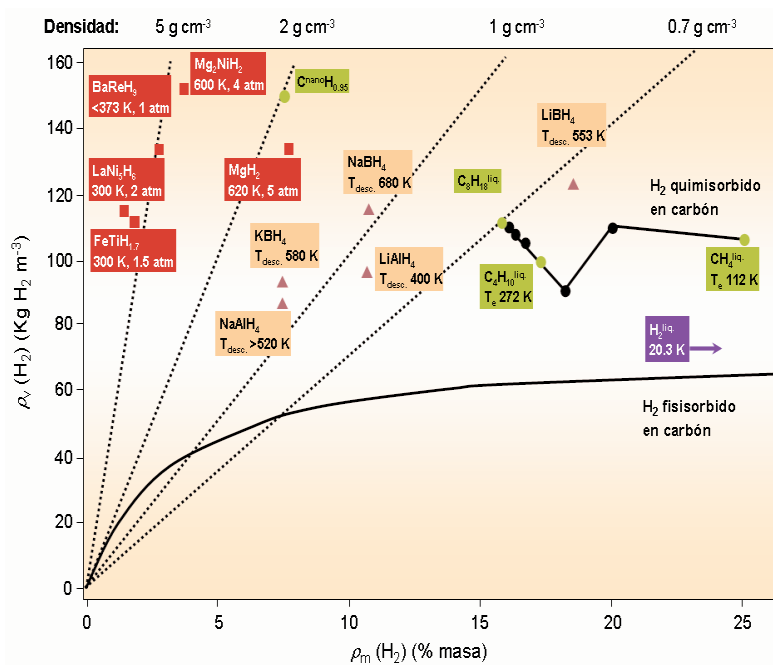


Figura 2. Hidrógeno almacenado por masa y por volumen en hidruros metálicos, nanotubos de carbono, gasolina y otros hidrocarburos.[23]

peso de hidrógeno. Otros alantatos y borohidruros de elementos de los grupos 1, 2 y 13 también presentan una alta capacidad de adsorción (> 7%), pero la reversibilidad de este proceso está siendo objeto de más amplios estudios. En todo caso, está todavía por demostrar la viabilidad física y económica de muchos de estos métodos químicos.

A partir de todo lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que la forma más rápida de almacenar y, posteriormente, liberar el hidrógeno adsorbido consiste en mantener su identidad molecular. Para ello y con el objetivo de reducir los requerimientos mecánicos de los tanques presurizados, en los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en la investigación de materiales altamente porosos con capacidad para fisiorber hidrógeno molecular. Gracias a este empeño, se ha conseguido el confinamiento de grandes masas de hidrógeno en un pequeño volumen. En este sentido, se ha centrado la atención, principalmente, en materiales carbonosos (Figura 2), debido a su baja densidad, a su alta área específica, a su buena estabilidad química y a su versatilidad en un amplio rango de condiciones de operación. Es, precisamente, este último aspecto el que ha dado pie a una gran controversia acerca de la máxima cantidad de hidrógeno que pueden llegar a adsorber estos materiales. Desde que Dillon y col.^[10] dieran a conocer el primer estudio sobre adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono, se ha publicado una amplia gama de resultados, que comprenden desde valores de adsorción muy bajos a otros extremadamente altos. Recientemente, algunos grupos de investigación han obtenido datos más fiables poniendo de manifiesto valores de adsorción de hidrógeno del 5% a 77 K y menores del 1% a temperatura ambiente y alta presión.^[11] Por tanto, sólo es posible la adsorción de un pequeño porcentaje en peso de hidrógeno por parte de estos sistemas a temperatura ambiente puesto que la energía de adsorción es muy baja.^[12] No obstante, recientemente, Gundiah y col. han conseguido un incremento en la adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono modificando su morfología.^[13]

Una conclusión que debe extraerse de este período de estudios es que el almacenamiento de hidrógeno sigue a la espera

de un avance decisivo, que sólo llegará cuando se alcance un doble objetivo:

- i) Conseguir materiales porosos con una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente y presiones relativamente bajas (10–30 atm),
- ii) y en los que los procesos de adsorción y desorción tengan lugar con una cinética adecuada.

El primero de los objetivos citados se lograría con materiales altamente microporosos en los que la interacción adsorbato-adsorbente tuviese una fortaleza equilibrada –menor que en los procesos de quimisorción y mayor que en la fisisorción en materiales carbonosos–. Para alcanzar el segundo objetivo, por su parte, sería necesario también que dichos materiales tuviesen canales de un tamaño adecuado (0.6–1.1 nm), que permitiese la rápida difusión de las moléculas de hidrógeno a través de ellos.

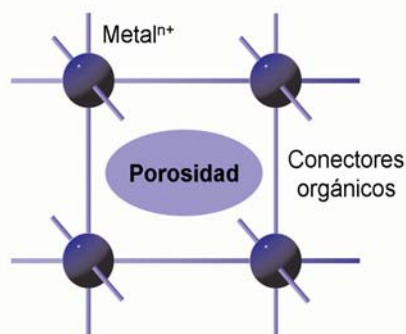
Almacenamiento de hidrógeno en compuestos de coordinación microporosos

Como consecuencia de todo lo anterior, en la última década, uno de los campos de investigación más innovadores y que parece ofrecer un mayor potencial de aplicación práctica en la adsorción eficiente y reversible de hidrógeno es el desarrollo de nuevos polímeros de coordinación microporosos que amplíen y mejoren las propiedades adsorbentes de los sólidos porosos convencionales, tales como las zeolitas, los carbones activos, los nanotubos de carbono, etc. Estos polímeros cristalinos microporosos están formados por iones metálicos unidos a través de espaciadores orgánicos que actúan de puentes para dar lugar a la formación de compuestos de coordinación bi- y tridimensionales con cavidades que pueden alojar huéspedes (Esquema 1).^[14]

Asimismo, mediante la elección adecuada de los fragmentos metálicos y de los ligandos orgánicos, estos compuestos pueden diseñarse de tal forma que posean un esqueleto flexible, aniónico, catiónico o neutro, que sea fácilmente funcionalizable y que, incluso, sea quirral. Igualmente, se puede

modular el tamaño y la forma de sus cavidades empleando ligandos con diferentes longitudes e iones metálicos que den lugar a distintas geometrías de coordinación. En este sentido, es interesante la serie IRMOF-n descrita por Eddaoudi y col.^[15]

La reproducibilidad sintética con una alta pureza es esencial para poder establecer correlaciones entre la estructura de un compuesto y sus propiedades, y esta circunstancia se reitera con insistencia en estudios de compuestos para el almacenaje de hidrógeno. En este sentido, el hecho de que los polímeros de coordinación microporosos sean cristalinos es un factor importante por cuanto ello se traduce en reproducibilidad en su síntesis y propiedades. Además, la naturaleza cristalina de estos sistemas hace que se puedan aislar como fases puras y permite su caracterización estructural mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) –bien por DRX en Monocristal o por DRX en Polvo (DRXP)–. La DRXP es una técnica muy efectiva para determinar la pureza de la fracción cristalina e, incluso, los métodos *ab initio* de DRXP permiten la resolución estructural de compuestos microcristalinos de los que no pueden obtenerse monocristales.



Esquema 1. Esquema de un compuesto poroso de naturaleza metalorgánica.

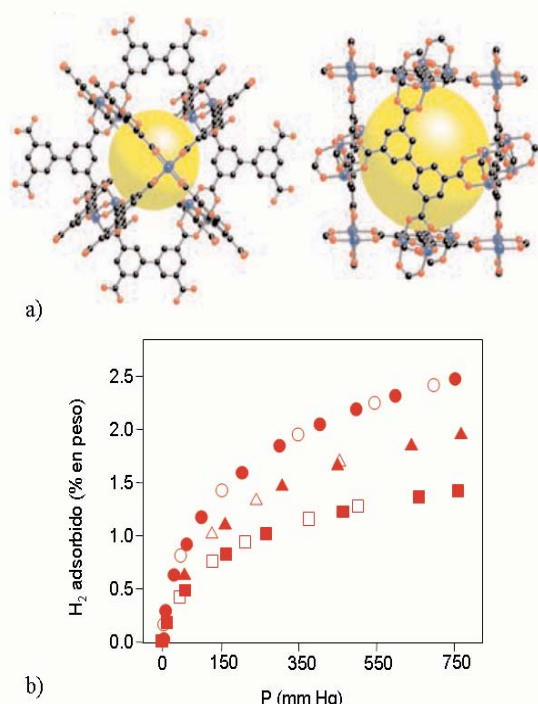


Figura 3. a) Tipos de poros en el compuesto MOF-505. b) Isotermas de adsorción (símbolos rellenos) y desorción (símbolos abiertos) de H₂ a 77 K en MOF-505. Los cuadrados, triángulos y círculos corresponden a temperaturas de activación de 298, 343, 493 K, respectivamente.

Normalmente, las cavidades de los polímeros de coordinación microporosos alojan moléculas de disolvente, por lo que es muy interesante determinar si su porosidad es permanente, es decir, si el material conserva su porosidad después de la eliminación de las moléculas huésped. La medida de las isotermas de adsorción de gases, generalmente empleando nitrógeno a 77 K, permite establecer dicha propiedad en estos sólidos. A partir de las medidas de las isotermas de adsorción, se calculan dos parámetros muy útiles que permiten comparar la porosidad de estos sistemas: la superficie específica y el volumen de poros.

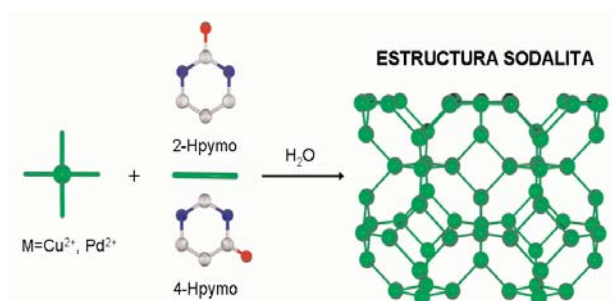
Las elevadas superficies específicas que poseen algunos polímeros de coordinación microporosos ha motivado su estudio como *candidatos* para el almacenaje de gases combustibles y, en especial, de hidrógeno. Trabajos de investigación pioneros^{[15],[16]} han puesto de manifiesto que algunos de los compuestos descritos poseen superficies específicas mayores de 1000 m² g⁻¹ y, en consecuencia, mayores de las halladas para las zeolitas –la zeolita Y, con una superficie específica de 904 m² g⁻¹, presenta la mayor superficie específica jamás medida para un compuesto de este tipo–.^[17] En particular, la isoterma de nitrógeno a 77 K medida para el compuesto [Zn₄O(bt₆)₂]_n (MOF-177), donde bt₆ representa el ligando benceno-1,3,5-tribenzoato exhibe la mayor cantidad de nitrógeno adsorbida por un material hasta nuestros días –1300 mg g⁻¹– y la máxima superficie específica conocida –4500 m² g⁻¹–.^[16a,b]

Por otra parte, el estudio de la adsorción de hidrógeno a 77 K en MOF-177 revela que adsorbe comparativamente menos cantidad de este gas que otros compuestos con una superficie específica menor. Esto se debe a que el hidrógeno supercrítico se adsorbe más débilmente que el nitrógeno a 77 K y el llenado de los poros no es posible a una presión razonable. De este estudio se deduce que otros factores, aparte de la superficie específica de un material, tales como la geometría, la naturaleza y el tamaño de los poros, son decisivos para maximizar la cantidad de hidrógeno que puede adsorberse. El tamaño ideal de poro para que se produzca una interacción óptima del adsorbato con las paredes del adsorbente y para que, en consecuencia, exista la máxima interacción de van der Waals entre el adsorbente y el adsorbato es el diámetro de este último.

El creciente empeño por diseñar polímeros de coordinación microporosos con una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno ha permitido, recientemente, el descubrimiento de nuevas especies, tales como [M(OH)(1,4-BDA)]_n (MIL-53) –M, Al³⁺, Cr³⁺; BDA, 1,4-benzenodicarboxilato– y [Cu(bptc)(H₂O)₂(DMF)₃(H₂O)]_n (MOF-505) –bptc, 3,3',5,5'-bifeniltetracarboxilato; DMF, N,N'-dimetilformamida–.^[18] El estudio de las isotermas de adsorción a 77 K ha puesto de manifiesto que los complejos anteriores presentan la mayor capacidad de adsorción gravimétrica de hidrógeno conocida hasta nuestros días en este tipo de compuestos –3.8 % en peso a 16 atm (MIL-53) y 2.5% en peso a 1 atm (MOF-505)– y, que, además, es comparable a la capacidad mostrada por nanotubos carbonosos a temperaturas criogénicas (Figura 3). Dicha capacidad inusual se debe al tamaño óptimo de poros y, en el caso de MOF-505, a la presencia de iones Cu²⁺ con posiciones de coordinación insaturadas, que dan lugar a una fuerte interacción hidrógeno-adsorbente.

Adsorción de H₂, N₂, CO y CO₂ en una serie de polímeros de coordinación microporosos con estructura tipo sodalita

La estrategia de síntesis utilizada para la obtención de polímeros de coordinación microporosos tridimensionales llevada a cabo durante mi trabajo de Tesis Doctoral se basó en procesos de autoasociación espontánea entre ligandos pirimidínicos simples, tales como la 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo) y la 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo), e iones metálicos desprotegidos de geometría adecuada (Esquema 2). Este proceso se facilita con iones metálicos lábiles como, por ejemplo, los iones divalentes de la primera serie de transición. Aunque el Pd²⁺ posee menor labilidad, se ha comprobado que es también adecuado para la obtención de polímeros de coordinación microporosos.



Esquema 2. Estrategia de síntesis de los complejos 1, 2 y 3. En los ligandos se han omitido los hidrógenos por claridad.

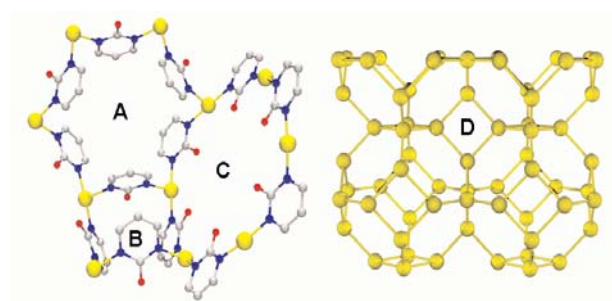


Figura 4. Motivos estructurales en [M(2-pymo)₂]_n (M = Cu²⁺ (1), Pd²⁺ (2)): metalocalix[6]areno (A), metalocalix[4]areno (B), hexágono plano (C). D muestra la estructura zeolita sodalita presente en los materiales 1-3. Pd o Cu: amarillo, O: rojo, N: azul, C: gris.

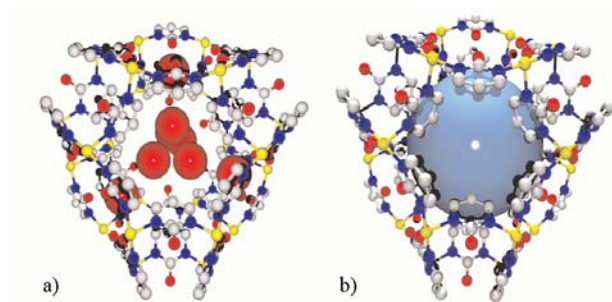


Figura 5. Cajas-β del esqueleto estructural sodalítico en 1C·H₂O (a) y 1 (b). La especie hidratada 1C·H₂O alberga moléculas de agua en sus cavidades que interaccionan por enlaces de hidrógeno con los oxígenos exocíclicos de los ligandos pirimidínicos, mientras que en el poro de la especie anhidra 1, la esfera de color azul claro de 0.9 nm de diámetro representa la esfera de mayor tamaño que puede ocupar la cavidad sin interaccionar con los radios de van der Waals de la superficie del esqueleto estructural.

Siguiendo este esquema de síntesis y con el objetivo de modular la capacidad de adsorción de gases en una serie de polímeros de coordinación microporosos, se han sintetizado los complejos [Pd(2-pymo)₂]_n·2nH₂O (1C·H₂O), [Cu(2-pymo)₂]_n·2.5nH₂O (2C·H₂O) y [Cu(4-pymo)₂·mH₂O]_n (m~0-4) (3C·H₂O), que poseen una estructura microporosa de tipo zeolita sodalita (Esquema 2).^[19] Estos sistemas son estables a la pérdida de las moléculas de agua incluidas en los microporos por lo que se pueden obtener las fases activadas [Pd(2-pymo)₂]_n (1), [Cu(2-pymo)₂]_n (2) y [Cu(4-pymo)₂]_n (3).

Gracias a la naturaleza cristalina de los polímeros de coordinación microporosos obtenidos, se puede conocer la disposición de los átomos en su estructura y, en consecuencia, establecer correlaciones entre ésta y sus propiedades químicas. Esto será de gran interés para realizar un estudio comparativo entre las propiedades estructurales y las propiedades como adsorbentes de gases de la serie 1, 2 y 3. En esta serie de compuestos, dichos estudios comparativos se ven facilitados al tratarse de fases isoestructurales. De hecho, las características estructurales en esta serie de compuestos son independientes del ión metálico empleado y de la posición del oxígeno exocíclico en el ligando pirimidínico. Sin embargo, la forma, el tamaño y la hidrofiliicidad de las cavidades se ven claramente afectadas como consecuencia de estas modificaciones. 1, 2 y 3 se caracterizan por cristalizar en el grupo altamente simétrico Pn-3m del sistema cúbico y su estructura consiste en una red tridimensional microporosa del tipo [M(N¹,N³-pymo)₂]_n (M = Cu²⁺, Pd²⁺). El esqueleto estructural [M(N¹,N³-pymo)₂]_n (M = Cu²⁺, Pd²⁺) en 1, 2 y 3 está generado por iones M²⁺ con geometría plano-cuadrada, que se coordinan a cuatro átomos de nitrógeno de cuatro anillos pirimidínicos distintos, que actúan de puente entre dos centros metálicos adyacentes. De esta forma, se generan cajas tetra- (Figura 4B) y hexanucleares (Figura 4A) análogas a calix[n]arenos (n = 4, 6), así como hexágonos moleculares planos (Figura 4C). Estos tres motivos estructurales dan lugar a la formación de un esqueleto tridimensional no distorsionado de tipo sodalita altamente simétrico (Figura 4D).

Dicho esqueleto es microporoso puesto que está definido por cajas-β (Figura 4D y 5) con un diámetro interno de ~0.9 nm para 1 y en torno a 0.8 nm para las especies 2 y 3 que, posteriormente, se confirmó mediante el estudio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Además, la especie evacuada 1 posee un volumen de poros de 1.8 nm³ por celdilla unidad, lo que supone el 41.3% del volumen de ésta. Comparativamente, las especies 2 y 3 poseen un tamaño de poros algo menor que el compuesto de Pd, lo que implica que, en aquellos complejos, el volumen de poros es también inferior -27.8% y 24.4%- (Tabla 1). Dichos poros están disponibles para la inclusión de moléculas huésped como, por ejemplo, gases.

La diferente posición del oxígeno exocíclico en los ligandos 2-pymo y 4-pymo afecta a la decoración del interior de las cajas-β donde se alojarán las moléculas de gas. En 3 (Figura 6b), la mayor parte de los oxígenos exocíclicos de los ligandos se encuentran orientados hacia el interior de la cavidad, por lo que ésta posee una mayor naturaleza hidrofílica que en el caso de 1 y 2 (Figura 6a). Como se demostrará en el estudio de las propiedades adsorbentes de gases de estos materiales, tanto el tamaño como la hidrofiliicidad de sus cavidades influyen decisivamente en dichas propiedades.

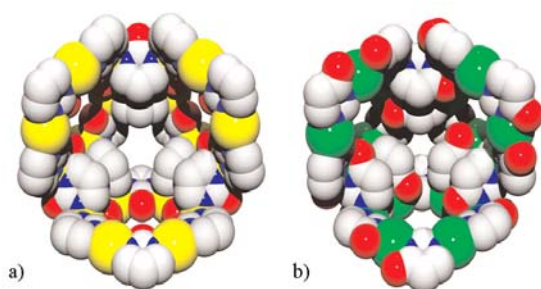


Figura 6. Decoración del interior de las cajas- β en $[M(2-pymo)_2]_n$ ($M = Pd^{2+}$ (a), Cu^{2+} (b)). Pd: amarillo, Cu: verde.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que las ventanas de tipo calix[6]areno (Figura 4A) definen los canales a través de los cuales tendrá lugar la difusión de los gases. En el caso del almacenaje de hidrógeno, para que el proceso de difusión sea óptimo es necesario que el diámetro de estos canales sea de dos a tres veces el diámetro dinámico de la molécula de hidrógeno (0.28 nm). En **1** y **2**, se cumple este requisito pues el diámetro de los canales a través de los que tiene lugar la difusión es de 0.6 nm. De esta forma las interacciones entre la superficie y las moléculas de hidrógeno sería máxima y el límite de almacenaje estaría determinado por la formación de estructuras del tipo superficie/ $H_2/H_2/H_2$ /superficie.

Propiedades adsorbentes

Un estudio térmico preliminar estableció la porosidad permanente del esqueleto estructural en **1** $\subset H_2O$, **2** $\subset H_2O$ y **3** $\subset H_2O$, puesto que las correspondientes especies evacuadas a 130 °C **–1, 2 y 3–** mantienen su cristalinidad y, por tanto, su porosidad, al eliminar las moléculas de agua de sus cavidades **–este hecho será confirmado con el estudio de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K–**. Asimismo, se concluyó que los compuestos activados **1, 2 y 3** tienen una buena estabilidad

Tabla 1. Celdilla unidad y volumen de poros de las especies **1–3** hidratadas y anhidras. Superficies de BET (calculadas a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K) y propiedades adsorbentes de H_2 (porcentaje en peso y densidad de almacenamiento (ρ_v) a 77 K y 1.2 atm).

	Vol. de la celdilla; Vol. vacío		S m ² g ⁻¹	H ₂	
	Grupo espacial; % Vol. vacío			% peso	ρ_v kg L ⁻¹
	Tª ambiente fase hidratada	130 °C fase anhidra			
1	4315; 1808 Pn-3m; 41.9%	4364; 1801 Pn-3m; 41.3%	600	1.29	0.018
2	3852; 1257 (3x) R-3m; 32.6%	3422; 953 Pn-3m; 27.8%	350	0.84	0.013
3	3910; 1240 P4 ₂ 32; ^[a] 31.7%	3512; 1033 P4 ₂ 32; ^[a] 24.4%	65	0.03	0.0004
	[Cu(bptc)] _n		1830 ^[b]	2.47	0.017
	[Zn ₄ O(bdc)] _n		3400	1.3	0.009

[a] Modelo idealizado ordenado. [b] Calculada ajustando los datos a la ecuación de Langmuir.

térmica en aire. Sus temperaturas de descomposición **–603 K, 523 K y 523 K, respectivamente–** son bastante elevadas, teniendo en cuenta que se trata de materiales de naturaleza metalorgánica y, además, se encuentran dentro del rango de temperatura de funcionamiento habitual de un depósito de combustible **–250 K a 323 K–**.

Con el fin de confirmar la porosidad permanente de los polímeros microporosos **1, 2 y 3** y determinar su posible uso en separación y almacenaje de gases, se han estudiado las isothermas de adsorción de monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno a 77 K, así como las isothermas de dióxido de carbono a 293 K (Figura 7). Los resultados muestran isothermas de tipo I **–según la clasificación de Brunauer–**,^[20] características de materiales microporosos, es decir, de materiales en los que el tamaño de los poros es del orden de los nanómetros. Por tanto, no es sorprendente que en las isothermas de monóxido de carbono y nitrógeno se observe una fuerte pendiente ascendente a bajas presiones relativas ($P/P^0 = 0-0.1$), debida a la condensación de las moléculas del gas en los microporos. De hecho, los análisis de las isothermas de nitrógeno de los polímeros **1 y 2** mediante la Teoría del Funcional de la Densidad **–usando un modelo de poros cilíndricos de óxido metálico de Micromeritics–** y el método de Horvath-Kawazoe^[21] revelan que la adsorción tiene lugar en poros muy estrechos con un tamaño inferior a 1.1 nm. Este dato está de acuerdo con los valores del tamaño de las cajas- β de 0.9 y 0.81 nm obtenidos del análisis estructural de **1 y 2**, respectivamente. Asimismo, a partir de las isothermas de nitrógeno medidas a 77 K se han calculado las superficies específicas de **1, 2 y 3**, aplicando la ecuación de BET^[22] y se han obtenido valores de 600, 350 y 65 m² g⁻¹, respectivamente (Tabla 1). Dichos valores no son de los más altos que se han observado en polímeros de coordinación microporosos. Como se mencionó en el apartado introductorio, existen algunos compuestos de esta naturaleza que poseen superficies específicas mayores de 1000 m² g⁻¹ y, sin embargo, no son adecuados para adsorber hidrógeno porque presentan cavidades y canales de mayor tamaño (2-3 nm). Es decir, en este tipo de compuestos, se ha comprobado que no existe una correlación aparente entre la superficie específica y la cantidad de hidrógeno adsorbida, o en otras palabras, una mayor superficie específica no implica necesariamente una mayor capacidad de adsorción de este gas.^[16c,e] En nuestro propio estudio, aunque el polímero de coordinación **1** no tiene una superficie específica muy elevada **–600 m² g⁻¹–** presenta una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno **–1.29% en peso a 77 K y 1 atm –**, que es similar o superior a la mostrada por otros sistemas con superficies específicas mucho mayores, tales como MOF-177 **–4526 m² g⁻¹; 1.25% en peso a 77 K y 1 atm –** y IRMOF-18 **–1501 m² g⁻¹; 0.89% en peso a 77 K y 1 atm –**.^[16c] Por tanto, debe destacarse que **1 y 2** poseen una capacidad de almacenamiento de hidrógeno muy elevada: a 77 K y 1.2 atm, el porcentaje en peso de hidrógeno almacenado es de 1.29% (**1**) y 0.84% (**2**), lo que corresponde a 11.1 y 6.4 moléculas de hidrógeno ocluidas en cada caja- β , respectivamente. Es más interesante expresar dicha capacidad en densidad de almacenamiento (0.018 kg de H₂ L⁻¹ (**1**) y 0.013 kg de H₂ L⁻¹ (**2**)), puesto que dichas densidades son similares o incluso superiores (en el caso de **1**) a las mayores densidades de almacenamiento conocidas hasta ahora para polímeros de coordinación microporosos en condiciones

Interés del almacenamiento de hidrógeno en medios de automoción

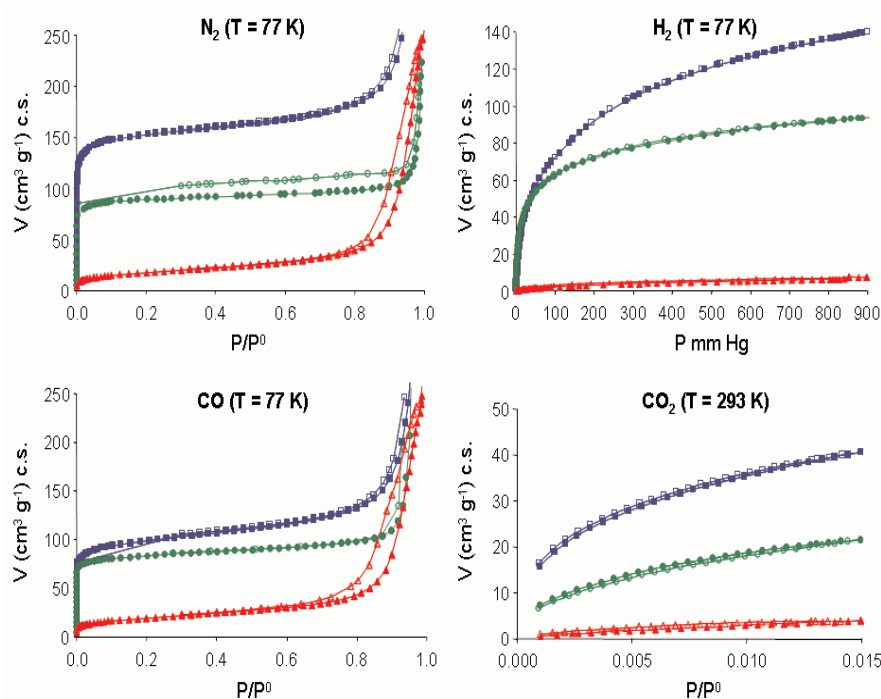


Figura 7. Isothermas de adsorción de N₂, H₂, CO y CO₂ de **1** (cuadrados azules), **2** (círculos verdes) y **3** (triángulos rojos). La desorción se denota con los símbolos abiertos.

experimentales similares (Tabla 1). Así, por ejemplo, el polímero MOF-505 ([Cu(bptc)₂]_n) sintetizado Chen y col.^[18b] posee una densidad de almacenamiento de 0.017 kg de H₂ L⁻¹. Esto es muy importante desde un punto de vista práctico porque 4 kg de hidrógeno almacenados en **1** y **2** ocuparían un volumen de 0.22 y 0.31 m³, respectivamente, cifra que es similar al volumen ocupado por 4 kg de hidrógeno comprimidos a 200 atm (Figura 1).

Es de destacar que la ausencia de histéresis en las isothermas –exceptuando la isoterma de nitrógeno de la especie **2**– implica que los procesos de fisisorción de estos gases son completamente reversibles y, por tanto, el gas almacenado en estos sistemas puede desorberse completamente, recuperándose inalterados los materiales **1**, **2** y **3** después de dicho proceso de adsorción-desorción. La pendiente pronunciada de las isothermas de hidrógeno en el rango de baja presión en **1** y **2** se debe a la fuerte interacción entre las moléculas de hidrógeno adsorbidas y las paredes de los poros.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que una de las limitaciones más importantes para la utilización del hidrógeno en pilas de combustible es su grado de pureza. En la actualidad, la principal fuente de hidrógeno es el reformado de hidrocarburos. Esta reacción también da lugar a la formación de contaminantes como metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etc. Una de las formas más económicas y eficaces de purificar el hidrógeno producido es el uso de adsorbentes. Por este motivo, se ha estudiado la adsorción de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en **1**, **2** y **3**. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de estos gases, al igual que ocurría con el hidrógeno, es mucho mayor en **1** y **2** que en **3**. Además, estos sistemas adsorben preferentemente nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en comparación con hidrógeno. Esto se pone de manifiesto en la forma de las isothermas de dichos gases, puesto que

en el rango de bajas presiones se observa una pendiente pronunciada debida al llenado de los poros lo que indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. De hecho, incluso en condiciones de presión y temperatura ambiente (293 K y 1 atm), **1** y **2** muestran una capacidad de almacenamiento de dióxido de carbono inusualmente alta puesto que alojan 3 y 1.5 moléculas de CO₂ por caja-β, respectivamente. En definitiva, podemos concluir que los procesos de purificación de hidrógeno son fundamentales, no sólo porque gases como el nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono son incompatibles con las pilas de combustible, sino también porque el almacenamiento de hidrógeno en **1** y **2** no sería eficiente si no se eliminan estos gases contaminantes que llenarían los poros de dichos materiales adsorbentes en primer lugar.

Es interesante destacar, que las diferentes propiedades adsorbentes observadas en **1** y **2** pueden explicarse teniendo en cuenta consideraciones volumétricas: el porcentaje de volumen vacío es mucho mayor en **1** (41.3%) que en **2** (27.8%). Sin embargo, la baja capacidad de adsorción que muestra **3** requiere otro tipo de justificación, dado que **2** y **3** poseen unos parámetros de celdilla unidad y un porcentaje de volumen vacío similares –27.8% (**2**) y 24.4% (**3**)– (Tabla 1). La principal diferencia estructural entre estas dos fases de cobre es la *decoración* de las cajas-β sodalíticas. En **2**, la superficie interna se encuentra completamente recubierta de átomos de hidrógeno mientras que en **3**, algunos de dichos hidrógenos (uno de cada tres) son sustituidos por átomos de oxígeno (compárense las figuras 6a y 6b). Este hecho podría explicar la baja afinidad del polímero **3** por moléculas huésped.

Conclusiones

En la última década, se ha abierto un nuevo campo de investigación centrado en la búsqueda de polímeros de coordinación microporosos con una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. La finalidad de estos estudios es vencer los obstáculos que presenta el almacenamiento de este gas y que dificultan la transición definitiva de los vehículos con motor de combustión interna a los vehículos eléctricos propulsados por pilas de combustible de hidrógeno.

Los resultados de nuestro trabajo de investigación muestran la formación de una serie de compuestos de coordinación con porosidad permanente –[Pd(2-pymo)₂]_n (**1**), [Cu(2-pymo)₂]_n (**2**) y [Cu(4-pymo)₂]_n (**3**)–, en los que es posible modular las propiedades adsorbentes, con el objetivo de optimizar las interacciones gas-sólido, mediante la funcionalización de los ligandos y el empleo de distintos iones metálicos en el esqueleto poroso. De esta forma, se han desarrollado nuevos materiales con potencial aplicación en la separación selectiva

y en el almacenamiento de gases. Se ha demostrado que dichos sistemas se sintetizan de forma sencilla utilizando el disolvente más ecológico –el agua–. Además, su naturaleza cristalina les confiere una gran reproducibilidad en su síntesis y propiedades.

El almacenamiento de hidrógeno en polímeros de coordinación microporosos merece ser considerado, a medio y largo plazo, como uno de los métodos más prometedores para extender y consolidar el uso del hidrógeno como combustible en aplicaciones móviles.

Agradecimientos

La autora agradece a los Prof. Jorge A. Rodríguez Navarro y Juan M. Salas Peregrín el apoyo recibido durante el proceso de elaboración de su Tesis Doctoral, así como sus sugerencias para el presente artículo y al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda económica recibida (AP2001–3435, EX2005–1004).

Referencias

- [1] **Sexto Programa Marco CE IDT**: UE: Comisión Europea: Dirección General de Energía y Transportes. Este programa se puso en marcha en desarrollo de: Libro Verde "Hacia una estrategia Europea de seguridad de abastecimiento energético", adoptado por la Comisión el 29 de noviembre de 2000 [COM (2000) 769 final] y publicado en DO C 140 E de 13 de junio de 2002, pág. 543. Libro Blanco "La política europea de transportes de cara al 2010: la hora de la verdad", adoptado por la comisión el 12 de septiembre de 2001 [COM (2001) 370 final] y publicado en DO C 278 de 14 de noviembre de 2002, pág. 15.
- [2] Este Grupo Consultivo de Alto Nivel hizo público en 2003 su Informe Final "La Energía del hidrógeno y las Pilas de combustible. Una visión para nuestro futuro".
- [3] CUTE PROYECT: 2001; cofinanciado por la UE: Comisión Europea: Dirección General de Energía y Transportes; en desarrollo del Libro Verde "Hacia una estrategia..." (vid. supra referencia 1) y del Libro Blanco "La Política Europea de Transporte..." (vid. supra referencia 1).
- [4] ECTOS PROYECT: 2000; parcialmente financiado por la UE. Proyecto de Investigación y Desarrollo Tecnológico puesto en marcha por la compañía "joint venture" INE (Icelandic New Energy), integrada por las compañías Icelandic Holding company VistOrka hf (51% de participación), Shell Hydrogen (16.33%), Norsk Hydro (16.33%) y DaimlerChrysler (16.33%).
- [5] a) R. S. Irani, *MRS Bull.* **2002**, 27, 680–682. b) S. Franzky, *Fuel Cells Bull.* **2002**, 9, 9–10.
- [6] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, 7, 443–455.
- [7] a) G. J. Sandroock, *J. Alloys Compd.* **1999**, 293-295, 877–888. b) R. C. Bowman, Jr. B. Fultz, *MRS Bull.* **2002**, 27, 688–693.
- [8] L. Schlapbach, *MRS Bull.* **2002**, 27, 675–676.
- [9] a) B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* **1997**, 253–254, 1-9. b) F. Schueth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, *Chem. Comm.* **2004**, 2249–2258.
- [10] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, 386, 377–379.
- [11] a) P. Benard, R. Chahine, *Langmuir* **2001**, 17, 1950–1955. b) M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen, K. P. Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 619–623. c) G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, C. H. Olk, *Carbon* **2001**, 39, 2291–2301. d) M. Becher, M. Haluska, M. Hirscher, A. Quintel, V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikovska, X. Chen, M. Hulman, Y. Choi, S. Roth, V. Meregalli, M. Parrinello, R. Ströbel, L. Jörissen, M. M. Kappes, J. Fink, A. Züttel, I. Stepanek, P. Bernier, *C. R. Phys.* **2003**, 4, 1055–1062. e) H. G. Schimmel, G. J. Kearley, M. G. Nijkamp, C. T. Visser, K. P. Jong, F. M. Mulder, M. Fokko, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4764–4770.
- [12] a) M. Rzepka, P. Lamp, M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10894–10898. b) M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Eklund, *MRS Bull.* **1999**, 24, 45–50. c) A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 27, 203–212.
- [13] G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 209–213.
- [14] a) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804. b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375. c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3–14. d) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636.
- [15] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [16] a) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1725–1727. b) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523–527. c) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666–5667. d) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012–1015. e) S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6506–6507. f) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen, K. P. Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 920–923. g) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670–4679.
- [17] A. W. Chester, P. Clement, S. Hans, US Patent **2000/6**, 136, 291A.
- [18] a) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976–2977. b) B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Conteras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4745–4749.
- [19] a) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 383–387. b) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3051–3057. c) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3014–3015. d) J. A. R. Navarro, J. M. Salas, E. Barea, *An. Quim.* **2005**, 101, 31–34. e) J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2397–2399. f) J. A. R. Navarro, E. Barea, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, J. B. Parra, C. Ovin Ania, PCT/ES 2006/000349.
- [20] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Demings, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723–1732.
- [21] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Engineer. Japan* **1983**, 16, 470–475.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [23] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358.