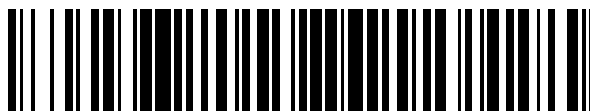


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 536**

51 Int. Cl.:

B01J 20/30 (2006.01)
C01B 23/00 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)
C01C 1/00 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2006 E 06749750 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1874459**

54 Título: **Adsorción elevada de gas en un marco metal-orgánico con sitios metálicos abiertos**

30 Prioridad:

07.04.2005 US 669141 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2016

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN TECHNOLOGY MANAGEMENT
WOLVERINE TOWER OFFICE (100.0%)
ROOM 3003, SOUTH STATE STREET
ANN ARBOR, MICHIGAN 48109-1280, US**

72 Inventor/es:

YAGHI, OMAR, M

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 558 536 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adsorción elevada de gas en un marco metal-orgánico con sitios metálicos abiertos.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la Invención

10 La presente invención se refiere en general a materiales que se utilizan para almacenar moléculas de gas, y específicamente a materiales que almacenan hidrógeno molecular por adsorción o absorción.

2. Antecedentes de la Técnica

15 Los marcos metal-orgánicos ("MOFs") son una clase rápidamente creciente de materiales porosos por su facilidad de diseño y de porosidad extraordinaria. El reciente descubrimiento de que los MOFs adsorben cantidades significativas de hidrógeno ha intensificado adicionalmente la investigación en esta área. En particular, la atención está concentrada en la identificación de estrategias para el diseño de estructuras MOF que puedan ser susceptibles de alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Las unidades metal-óxido y los enlazadores orgánicos han sido identificados como características importantes para fijación de hidrógeno. Más recientemente, se ha demostrado que 20 los MOFs interpenetrantes adsorben más hidrógeno que sus análogos no interpenetrantes.

25 Las condiciones de síntesis que producen unidades "rueda de paleta" de $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ en los marcos metal-orgánicos ("MOFs"), y el uso de estos materiales en el diseño de estructuras discretas de periodo 0 y extendidas de periodo 3 son conocidos. MOF-505 se sintetiza utilizando condiciones análogas: la reacción solvotérmica de ácido 3,3',5,5'-bifeniltetracarboxílico ("H₄BPTC") (25 mg, 0,06 milimoles) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (52 mg, 0,22 milimoles) en N,N-dimetilformamida (DMF)/etanol/H₂O (3:3:2 ml) a 65°C durante 24 horas daba cristales verdes en forma de bloques (47 mg, 86% de rendimiento basado en H₄BPTC). Se encontró que el compuesto resultante es consistente con una fórmula de $\text{Cu}_2(\text{BPTC})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})$ por microanálisis elemental y estudios de liberación de rayos X de 30 cristales simples.

35 Actualmente, existe gran interés en el desarrollo de metodología y sistemas para almacenamiento de hidrógeno para una diversidad de aplicaciones. Por ejemplo, el hidrógeno es un combustible importante para pilas de combustible que generen electricidad por la oxidación electroquímica del hidrógeno. Además, el hidrógeno como fuel para combustión es muy respetuoso con el medio ambiente, generando sólo agua como subproducto de la combustión. El almacenamiento de hidrógeno para tales aplicaciones es complicado por el hecho de que el hidrógeno molecular gaseoso es inflamable y en algunas situaciones explosivo. Existe metodología alternativa para almacenamiento de hidrógeno, pero todas y cada una de las alternativas actuales son indeseables por una o más razones.

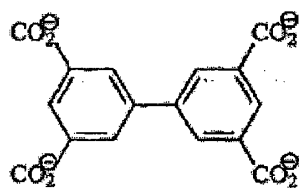
40 J.L.C. Rowsell et al. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5666-5667 y X. Zhao et al. Science, 2004, 306, 1012-1015 dan a conocer marcos metal-orgánicos para uso en sorción de hidrógeno.

45 La eliminación de dióxido de carbono es otra área actual de gran interés. La eliminación de dióxido de carbono del escape de chimenea de las centrales eléctricas, actualmente una fuente principal de dióxido de carbono antropogénico, se realiza comúnmente por enfriamiento y presurización del escape o por paso de los humos a través de un lecho fluidizado de solución acuosa de amina, métodos caros e ineficientes ambos. Otros métodos basados en la quimisorción de dióxido de carbono en superficies de óxidos o adsorción en silicatos porosos, carbono, y membranas han sido aplicados como medios para adsorción de dióxido de carbono. Sin embargo, para que un medio de adsorción eficaz tenga viabilidad a largo plazo en la eliminación de dióxido de carbono, el mismo debería 50 combinar dos características: (i) una estructura periódica para la cual la adsorción y el desprendimiento de dióxido de carbono sean totalmente reversibles, y (ii) una flexibilidad con la cual la funcionalización química y la sintonización fina al nivel molecular puedan conseguirse para capacidades de adsorción optimizadas.

Conforme a ello, existe necesidad de un material con alta capacidad de adsorción de hidrógeno molecular.

55 Sumario de la invención

La presente invención resuelve uno o más problemas de la técnica anterior por proporcionar en una realización un material de almacenamiento de hidrógeno que comprende un marco metal-orgánico. El marco metal-orgánico de la presente realización incluye una pluralidad de agrupaciones metálicas y una pluralidad de ligandos enlazadores 60 cargados multidentados de la fórmula:



(BPTC)

que conectan agrupaciones metálicas adyacentes. Cada agrupación metálica incluye uno o más iones metálicos y al menos un sitio metálico abierto, en el cual el o los uno o más iones metálicos se seleccionan de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , y combinaciones de los mismos. Ventajosamente, el marco metal-orgánico incluye uno o más sitios para almacenamiento de hidrógeno molecular.

En otra realización adicional de la presente invención, se proporciona un método de formación del material de almacenamiento de hidrógeno arriba indicado. El marco metal-orgánico está formado por combinación de una solución que comprende un disolvente e iones metálicos seleccionados del grupo constituido por metales de los Grupos 1 a 16 con inclusión de actínidos y lantánidos, y combinaciones de los mismos con un ligando multidentado enlazador como se ha descrito arriba para formar un marco metal-orgánico precursor. El marco metal-orgánico precursor se activa por eliminación de uno o más ligandos para dejar al descubierto uno o más sitios metálicos abiertos.

En otra realización adicional de la presente invención, se proporciona un sistema de almacenamiento de hidrógeno. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de esta realización comprende un recipiente que tiene una cavidad de almacenamiento, y el material de almacenamiento de hidrógeno arriba indicado posicionado en el interior de y que llena al menos una porción del recipiente de almacenamiento de hidrógeno. En una variación, el sistema de almacenamiento el sistema de almacenamiento de gas está configurado para separar hidrógeno a partir de una mixtura gaseosa.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1A es una ilustración esquemática de un sistema de almacenamiento de hidrógeno que utiliza el material de almacenamiento de hidrógeno de al menos una realización de la presente invención;

la FIGURA 1B es una ilustración esquemática de una variación de la presente invención útil para separación de una mixtura gaseosa;

las FIGURAS 2 A-G proporcionan la estructura de rayos X de cristales simples de $\text{Cu}_2(\text{BPTC})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})$ (designado MOF-505) que muestra (A) unidades $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ (SBUs cuadradas) y (B) unidades BPTC^{4-} (SBUs rectangulares) que están (C) unidas ortogonalmente. La estructura cristalina global de periodo 3 (D y E) tiene dos tipos diferentes de poros y una red subyacente de tipo NbO (F y G). (Cv, esfera gris mayor; C, esfera negra; O, esfera gris menor). Los átomos de hidrógeno, moléculas huésped y moléculas de disolventes terminales han sido omitidos por claridad;

la FIGURA 3 proporciona isothermas de N_2 para MOF-505 (a 77°K) después de tres etapas de activación diferentes: etapa I (25°C, cuadrados), etapa II (70°C, triángulos) y etapa III (120°C, círculos); y

la FIGURA 4 proporciona isothermas de H_2 para MOF-505 (a 77°K) después de tres etapas de activación diferentes: etapa I (25°C, cuadrados), etapa II (70°C, triángulos) y etapa III (120°C, círculos).

Descripción detallada de la realización o realizaciones preferidas

Se hará referencia ahora en detalle a composiciones o realizaciones y métodos de la invención actualmente preferidos, que constituyen los modos óptimos de llevar a la práctica la invención conocidos actualmente por los inventores.

Como se utiliza en esta memoria, "ligando enlazador" significa una especie química (con inclusión de moléculas neutras e iones) que coordina dos o más metales dando como resultado un aumento en su separación, y la definición de regiones o canales vacíos en el marco que se produce. Ejemplos incluyen 4,4'-bipiridina (una molécula neutra donante múltiple de N) y benceno-1,4-dicarboxilato (un anión policarboxilato).

Como se utiliza en esta memoria "ligando no enlazador" significa una especie química que está coordinada a un metal pero no actúa como enlazador.

Como se utiliza en esta memoria "huésped" significa cualquier especie química que reside en el interior de las regiones vacías de un sólido de marco abierto que no se considera integral con el marco. Ejemplos incluyen: moléculas del disolvente que llenan las regiones vacías durante el proceso de síntesis, otras moléculas que se intercambian con el disolvente tales como durante la inmersión (por difusión) o después de la evacuación de las moléculas de disolvente, tales como gases en un experimento de sorción.

Como se utiliza en esta memoria "especie de compensación de cargas" significa una especie huésped cargada que equilibra la carga del marco. En muchos casos esta especie está fuertemente unida al marco, a saber, por enlaces de hidrógeno. La misma puede descomponerse por evacuación para dejar una especie cargada más pequeña (véase más adelante), o intercambiarse por una especie con carga equivalente, pero típicamente no puede retirarse del poro de un marco metal-orgánico sin colapsarse.

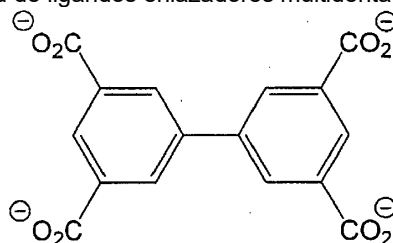
Como se utiliza en esta memoria "agente de llenado de espacio" significa una especie huésped que llena las regiones vacías de un marco abierto durante la síntesis. Los materiales que exhiben porosidad permanente se mantienen intactos después de la eliminación del agente de llenado de espacio por calentamiento y/o evacuación. Ejemplos incluyen: moléculas de disolvente o especies moleculares de compensación de cargas. Las últimas pueden descomponerse por calentamiento, de tal modo que sus productos gaseosos se evacúan fácilmente y queda en el poro una especie de compensación de cargas más pequeña (por ejemplo protones). A veces se hace referencia a los agentes de llenado de espacio como agentes de aplantillado.

Como se utiliza en esta memoria "sitio metálico accesible" significa un sitio en una agrupación metálica y, en particular, una posición adyacente a un metal en una agrupación metálica disponible para un resto químico tal como un ligando de fijación.

Como se utiliza en esta memoria "sitio metálico abierto" significa un sitio en una agrupación metálica y en particular, una posición adyacente a un metal en una agrupación metálica de la cual se ha eliminado un ligando u otro resto químico, haciendo dicha agrupación metálica reactiva para adsorción de una especie química que tenga densidad de electrones disponible para fijación a la agrupación metálica y, en particular, un metal en la agrupación metálica.

Como se utiliza en esta memoria, "agrupación metálica" significa cualquier resto que contenga metal presente en un marco metal-orgánico. Esta definición abarca átomos metálicos o iones metálicos individuales hasta grupos de metales o iones metálicos que incluyen opcionalmente ligandos o grupos unidos covalentemente.

En una realización de la presente invención, se proporciona un material de almacenamiento de hidrógeno que comprende un marco metal-orgánico. El marco metal-orgánico de la presente realización incluye una pluralidad de agrupaciones metálicas y una pluralidad de ligandos enlazadores multidentados cargados de la fórmula:



(BPTC)

que conectan agrupaciones metálicas adyacentes. Cada agrupación metálica incluye uno o más iones metálicos y al menos un sitio de metal abierto. Ventajosamente, el marco metal-orgánico incluye uno o más sitios para almacenamiento de moléculas de hidrógeno (H₂). En esta realización, los uno o más sitios incluyen el al menos un sitio de metal abierto.

En una variación de esta realización, el sitio de metal abierto se forma por activación de un marco metal-orgánico precursor. En un perfeccionamiento, esta activación implica la retirada de uno o más restos químicos de la agrupación metálica. Típicamente, tales restos son ligandos complejados o unidos a un metal o ion metálico dentro de las agrupaciones metálicas. Además, tales restos incluyen especies químicas tales como agua, moléculas de disolvente contenidas en el interior de las agrupaciones metálicas, y otros restos químicos que tienen densidad de electrones disponible para fijación a la agrupación metálica y/o átomos o iones metálicos contenidos en ella. Dicha densidad de electrones incluye moléculas que tienen enlaces múltiples entre dos átomos contenidos en ellas o moléculas que tienen un par de electrones solitarios.

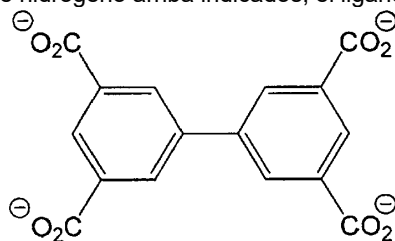
Los marcos metal-orgánicos utilizados en las realizaciones de la invención incluyen una pluralidad de poros para adsorción de hidrógeno. En una variación, la pluralidad de poros tiene una distribución de tamaños unimodal. En otra variación, la pluralidad de poros tienen una distribución de tamaños multimodal (v.g. bimodal).

En otra variación de las realizaciones de los materiales de almacenamiento de hidrógeno arriba indicados, los marcos metal-orgánicos incluyen agrupaciones metálicas que comprenden uno o más iones metálicos. En otra variación, los marcos metal-orgánicos incluyen agrupaciones metálicas que comprenden dos o más iones metálicos.

5 En todavía otra variación, los marcos metal-orgánicos incluyen agrupaciones metálicas que comprenden tres o más iones metálicos. El ion metálico puede seleccionarse del grupo constituido por metales de los Grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC que incluyen actínidos y lantánidos, y combinaciones de éstos. Ejemplos de iones metálicos adecuados incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , y combinaciones de los mismos.

15 En otra variación adicional de los materiales de almacenamiento de hidrógeno arriba indicados, la agrupación metálica tiene la fórmula M_mX_n donde M es un ion metálico, X se selecciona del grupo constituido por un anión del Grupo 14 al Grupo 17, m es un número entero de 1 a 10, y n es un número seleccionado para compensación de cargas de la agrupación metálica a fin de que la agrupación metálica tenga una carga eléctrica predeterminada. En un perfeccionamiento adicional, X se selecciona del grupo constituido por O, N, y S. En otro perfeccionamiento, M se selecciona del grupo constituido por Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Mn^{2+} , Re^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Ir^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Si^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , y Pb^{2+} .

20 En los materiales de almacenamiento de hidrógeno arriba indicados, el ligando multidentado tiene la fórmula:



(BPTC)

El marco metal-orgánico utilizado en la presente invención comprende opcionalmente además un ligando no enlazador. En una variación, el ligando no enlazador se selecciona del grupo constituido por O^{2-} , sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, sulfuro, hidrogenosulfato, seleniuro, seleniato, hidrogenoseleniato, telururo, telurato, hidrogenotelurato, nitruro, fosfuro, arseniuro, arseniato, hidrogenoarseniato, dihidrogenoarseniato, antimoniuro, antimoniato, hidrogenoantimoniato, dihidrogenoantimoniato, fluoruro, boruro, borato, hidrogenoborato, perclorato, clorito, hipoclorito, perbromato, bromito, hipobromito, peryodato, yodito, hipoyodito; y combinaciones de los mismos.

30 Los marcos metal-orgánicos de la presente invención comprenden opcionalmente además agentes de llenado de espacio, especies químicas adsorbidas, especies huésped, y combinaciones de los mismos. En algunas variaciones de la invención, los agentes de llenado de espacio, especies químicas adsorbidas y especies huésped aumentan el área de la superficie del marco metal-orgánico. Agentes adecuados de llenado de espacio incluyen, por ejemplo, un componente seleccionado del grupo constituido por:

- a. alquilaminas y sus sales de alquilamonio correspondientes, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados, o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- b. arilaminas y sus sales de arilamonio correspondientes que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- 40 c. sales de alquil-fosfonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- d. sales de aril-fosfonio, que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- e. ácidos orgánicos alquílicos y sus sales correspondientes, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- 45 f. ácidos orgánicos aromáticos y sus sales correspondientes, que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- g. alcoholes alifáticos, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- h. alcoholes aromáticos que tienen de 1 a 5 anillos fenilo;
- i. aniones inorgánicos del grupo constituido por sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, O^{2-} , difosfato, sulfuro, hidrogenosulfato, seleniuro, seleniato, hidrogenoseleniato, telururo, telurato, hidrogenotelurato, nitruro, fosfuro, arseniuro, arseniato, hidrogenoarseniato, dihidrogenoarseniato, antimoniuro, antimoniato, hidrogenoantimoniato, dihidrogenoantimoniato, fluoruro, boruro, borato, hidrogenoborato, perclorato, clorito, hipoclorito, perbromato, bromito, hipobromito, peryodato, yodito, hipoyodito, y los ácidos y sales correspondientes de dichos aniones inorgánicos;

j. amoníaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, argón, nitrógeno, etilen6F, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenzeno, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1,2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina, ácido trifluorometilsulfónico, N,N-dimetilformamida, N,N-dietil-formamida, dimetilsulfóxido, cloroformo, bromoformo, dibromometano, yodoformo, diyodometano, disolventes orgánicos halogenados, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, 1-metil-2-pirrolidinona, disolventes amídicos, metilpiridina, dimetilpiridina, dietiléter y mezclas de los mismos. Ejemplos de especies químicas adsorbidas incluyen amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, aminas, metano, oxígeno, argón, nitrógeno, argón, tintes orgánicos, moléculas orgánicas policíclicas, y combinaciones de los mismos. Finalmente, ejemplos de especies huésped son moléculas orgánicas con un peso molecular menor que 100 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular menor que 300 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular mayor que 600 g/mol, moléculas orgánicas que contienen al menos un anillo aromático, hidrocarburos aromáticos policíclicos, y complejos metálicos que tienen la fórmula M_mX_n donde M es un ion metálico, X se selecciona del grupo constituido por un anión del Grupo 14 al Grupo 17, m es un número entero de 1 a 10, y n es un número seleccionado para compensación de cargas de la agrupación metálica de tal manera que la agrupación metálica tenga una carga eléctrica predeterminada, y combinaciones de los mismos. En algunas variaciones, se introducen especies químicas adsorbidas, especies huésped, y agentes de llenado de espacio en los marcos metal-orgánicos por contacto de los marcos metal-orgánicos con una especie química, especie huésped, o agente de llenado de espacio preseleccionado. En otra variación de la presente invención, el marco metal-orgánico comprende un marco metal-orgánico interpenetrante que aumenta el área de la superficie del marco metal-orgánico.

En otra realización adicional de la presente invención, se proporciona un método de formación del material de almacenamiento de hidrógeno arriba indicado. El marco metal-orgánico está formado por combinación de una solución que comprende un disolvente e iones metálicos seleccionados del grupo constituido por metales de los Grupos 1 a 16 que incluyen actínicos, y lantánidos, y combinaciones de los mismos con un ligando multidentado enlazador como se describe en esta memoria para formar un MOF precursor. Iones metálicos adecuados se han descrito anteriormente. Ejemplos de marcos metal-orgánicos precursores útiles incluyen, pero sin carácter limitante, los marcos metal-orgánicos descritos en las Patentes U.S. núms. 5.648.508; 6.617.467; 6.624.318; 6.893.564; 6.929.679; 6.930.193; y 7.008.607; y en las Solicitudes de Patente U.S. núms. 20030078311; 20040225134; 20040249189; 20040265670; 20050004404; 20050154222; 20050192175; y 20060057057. Los marcos metal-orgánicos en estas patentes y solicitudes de patente que son útiles como marcos metal-orgánicos precursores en la presente invención son aquellos marcos que tienen un ligando u otro resto químico que puede retirarse de una agrupación metálica, haciendo con ello que la agrupación metálica sea reactiva para adsorción de una especie química. Además, tales ligandos incluyen especies tales como agua, moléculas de disolvente contenidas en las agrupaciones metálicas, y otros restos químicos que tienen densidad de electrones disponible para fijación a la agrupación metálica y/o átomos o iones metálicos contenidos en ella. Opcionalmente, la solución incluye también uno o más iones de carga opuesta. Iones de carga opuesta adecuados incluyen, por ejemplo, sulfato, nitrato, halógeno, fosfato, amonio, y mezclas de los mismos. Uno o más ligandos se retiran del MOF precursor para exponer uno o más sitios metálicos abiertos.

En una variación de la presente realización, los uno o más ligandos se eliminan por calentamiento del MOF precursor. Típicamente, en esta variación, el MOF precursor se calienta a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 300°C. En otra variación, los uno o más ligandos se eliminan por exposición del MOF precursor a vacío. Típicamente, el vacío se caracteriza por tener una presión menor que 10^{-4} kPa (10^{-3} torr). En otras variaciones, desde aproximadamente 10^{-6} kPa (10^{-5} torr) a aproximadamente 95 kPa (700 torr). En otra variación adicional de la invención, los uno o más ligandos se eliminan por calentamiento simultáneo del MOF precursor y exposición del MOF precursor a vacío. En otra variación adicional, la solución utilizada en el método de la presente invención puede incluir también agentes de llenado de espacio. Ejemplos de agentes adecuados de llenado de espacio se han indicado anteriormente. En un perfeccionamiento de cada una de estas variaciones, uno o más ligandos del MOF precursor pueden intercambiarse con otro ligando o ligandos que se eliminan más fácilmente por calentamiento subsiguiente y/o exposición a vacío.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un sistema de almacenamiento de hidrógeno. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de esta realización utiliza el material de almacenamiento de gas arriba indicado. En una variación de esta realización, el sistema de almacenamiento de hidrógeno se utiliza como un sistema de separación de hidrógeno por eliminación y almacenamiento de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa. Con referencia a la Figura 1A, se proporciona una ilustración esquemática del sistema de almacenamiento de hidrógeno de la presente realización. El sistema de almacenamiento de hidrógeno 10 incluye un recipiente 12 que incluye una cavidad de almacenamiento 14.

El material de almacenamiento de hidrógeno 16 se posiciona en el interior del recipiente 12 por llenado de al menos una porción de la cavidad de almacenamiento de gas 14. El material de almacenamiento de hidrógeno 16 comprende un marco metal-orgánico como se ha indicado arriba. Específicamente, el marco metal-orgánico incluye una pluralidad de agrupaciones metálicas, y una pluralidad de ligandos enlazadores cargados multidentados que conecta agrupaciones metálicas adyacentes. Los detalles de los ligandos enlazadores y la agrupación metálica son los mismos que se han indicado arriba.

Haciendo referencia todavía a la Figura 1A, el sistema de almacenamiento de hidrógeno 10 incluye además un conducto 18 a través del cual se introduce y se retira el hidrógeno. En otra variación de la presente invención, el sistema de almacenamiento de hidrógeno 10 incluye conductos separados para introducción de hidrógeno y para retirada de hidrógeno. El sistema de almacenamiento de hidrógeno 10 puede incluir también una válvula 20 para cierre del recipiente 12 en caso necesario. En una variación, después que se introduce el hidrógeno en el recipiente 12 y se almacena en el interior del material de almacenamiento de hidrógeno 16, la válvula 20 se cierra. Subsiguientemente, cuando se necesita hidrógeno, el hidrógeno almacenado se libera por calentamiento del material de almacenamiento de hidrógeno 16 mediante los calentadores 22 y 24. En otra variación, el hidrógeno almacenado se retira a presión reducida proporcionada por la bomba 26 que actúa a través del conducto 28 y lo pone a disposición para uso subsiguiente por el conducto de salida 30.

Con referencia a la Figura 1B, se proporciona una ilustración esquemática de una variación útil para separación de una mezcla gaseosa. El sistema de separación de hidrógeno 40 incluye un conducto 42 a través del cual se introduce una mezcla gaseosa 44 por la entrada 46. La mezcla gaseosa 44 se dirige a través del material de almacenamiento de hidrógeno 48, saliendo a través de la salida 50. El material de almacenamiento de hidrógeno 48 está confinado opcionalmente a la región 50 por barreras 52, 54 que son permeables al flujo de gas.

Los ejemplos que siguen ilustran las diversas realizaciones de la presente invención.

1. Adsorción de hidrógeno

La unidad $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ es una unidad de construcción secundaria cuadrada ("SBU") (Figura 2A) que está definida por los átomos de carbono del carboxilato, y la unidad BPTC⁴⁻ es una SBU rectangular que está definida por sus átomos de carbono, 3, 3', 5 y 5' (Figura 2B). Las funcionalidades carboxilato del ligando BPTC⁴⁻ son prácticamente planas (el ángulo diedro entre el carboxilato y el anillo fenilo es 7,4°) con los anillos bifenilo; así, cuando las SBUs cuadradas están unidas a los anillos bifenilo, las mismas tienen que ser mutuamente ortogonales (Figura 2C), un aspecto que es la identificación de la topología del NbO. La estructura cristalina de MOF-505 (Figuras 2D y 2E) muestra claramente que el enlace tiene predispuestas las SBUs inorgánicas cuadradas en ángulos de aproximadamente 90° (94,4°) respecto a las SBUs orgánicas rectangulares. Esta disposición proporciona una red global de periodo 3 que tiene una distribución de polos bimodal. El primero de estos polos está definido por seis SBUs inorgánicas (que representan las caras de una subunidad NbO cúbica) con un volumen esférico de 0,29 nm³ (290 Å³) y un diámetro de poro de 0,83 nm (8,30 Å) (Figuras 2D y 2G), mientras que el poro segundo, y mayor, está definido por seis SBUs orgánicas (que representan de nuevo las caras de una subunidad NbO cúbica) y tiene un espacio vacío accesible al disolvente de 0,54 nm³ (540 Å³) y un diámetro de poro de 1,01 nm (10,10 Å) (Figuras 2E y 2G). Estos poros aproximadamente esféricos están dispuestos a modo de un tipo CsCl distorsionado romboédricamente, estando los poros pequeños rodeados por ocho poros grandes, cada uno de los cuales está rodeado a su vez por ocho de los poros pequeños. Existen un total de seis poros (tres grandes y tres pequeños) por celdilla unidad que están acoplados a través de una red de poros interconectados con aberturas de diámetro de 0,67 nm (6,70 Å). Esto proporciona un volumen accesible total libre de 2,713 nm³ (2713 Å³) (37,1%). Se utilizan análisis termogravimétrico (TGA) y patrones de difracción en polvo de rayos X (PXRD) para evaluar la estabilidad del marco en condiciones de intercambio de disolvente. La PXRD revela el mismo patrón de líneas de difracción intensas en cada uno de los materiales simulados, tal como resultan de la síntesis, e intercambiados con acetona. Sin embargo, después de la desolvatación del material intercambiado, se observan intensidades de difracción disminuidas y reflexiones ampliadas en la PXRD. Esto indica cierta pérdida de orden de rango largo pero no necesariamente pérdida de porosidad como se detalla más adelante. Se ha emprendido un estudio TGA para examinar la estabilidad térmica de MOF-505 y estimar la temperatura de desolvatación. Una pérdida de peso observada de 30,83% por debajo de 250°C corresponde a la liberación de 2,5 moléculas de acetona y 3 moléculas de agua por cada unidad de fórmula $\text{Cu}_2(\text{BPTC})$ (calculada: 30,53%).

Para evaluar si la estructura del marco se mantiene después de la evacuación de los poros, se obtienen isotermas de sorción de gas utilizando una balanza microgravimétrica Cahn C-1000 para medir el cambio de masa de las muestras suspendidas en un recinto de vidrio bajo una atmósfera gaseosa seleccionada. La muestra cristalina de MOF-505 resultante de la síntesis se activa por inmersión en acetona durante 72 horas (3 x 50 ml/24 horas) para intercambiar los huéspedes DMF. El sólido azulado verdoso húmedo resultante (617 miligramos) se carga en el aparato y se evacúa (< 10⁻⁴ kPa (10⁻³ torr)) en tres etapas mientras se registran la pérdida de peso y los cambios de color: (I) 15 horas a la temperatura ambiente (hasta 358 miligramos, 42,0% de pérdida de peso, azul claro), (II) calentamiento a 70°C durante 15 horas (hasta 325 miligramos, 5,3% de pérdida de peso, azul oscuro), y (III) una deshidratación final a 120°C durante 12 horas (hasta 296 miligramos, 4,7% de pérdida de peso, púrpura) dando como resultado la muestra evacuada. Se obtienen isotermas de nitrógeno y de hidrógeno para esta muestra en cada una de estas etapas de activación (I-III), como se describe más adelante. Para asegurar la eliminación completa de todos los contaminantes volátiles del sistema, el colector de gas se evacúa durante una noche y se calienta a 100°C antes de la introducción del gas. El sistema se purga tres veces a la temperatura ambiente con el gas a estudiar (grado de pureza ultraelevado, 99,999%) antes de enfriar a 77°K con nitrógeno líquido ("LN2"). La temperatura de la muestra se monitoriza por medio de un termopar suspendido en proximidad estrecha a la muestra. Las presiones se miden con dos transductores de presión MKS Baratron 622A de 1 kPa (10 torr) y 130 kPa (1000 torr), exactitud ± 0,25% de rango). El gas se introduce por incrementos y los puntos de datos se registran cuando ya no se observa

cambio de masa ulterior (< 0,02 mg/10 min). Se aplica una corrección empírica por empuje para todos los puntos de datos basada en el empuje experimentado por pesos estándar de lámina de aluminio dentro del rango de presión del gas a 77°K.

5 La sorción de nitrógeno por este material muestra claramente isotermas reversibles de Tipo I en cada una de las etapas de activación representadas en la Figura 3, indicativas de microporosidad y rigidez de poro permanentes. En la etapa I (25°C) se alcanza una adsorción de 278 mg/g, con un área de superficie equivalente de Langmuir (A_s) de 967 m²/g, y $K_{N_2} = 0,193$ para una sección transversal molecular de 0,162 nm² (16,2 Å²). Suponiendo una densidad del nitrógeno líquido (0,808 g/cm³) en los poros, la extrapolación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a partir de los puntos de datos de baja presión da un volumen disponible de microporos (V_p) de 0,33 cm³/g. La evacuación ulterior de los poros (etapa II) elimina un 5,3% adicional de huéspedes, proporcionando una adsorción 36% mayor (386 mg/g, $A_s = 1.343$ m²/g, $K_{N_2} = 0,327$, y $V_p = 0,45$ cm³/g) que la observada en la primera etapa. El material totalmente activado obtenido después de la etapa III muestra un aumento sustancial en la sorción, para dar una adsorción final de N₂ de 526 mg/g ($A_s = 1.830$ m²/g, $K_{N_2} = 0,362$, y $V_p = 0,63$ cm³/g). Estos datos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos de Sorción para MOF-505

| Et ap a | (°C) | Absorción (mg/g) | | Ajuste Langmuir ^a | | | Gráfica DR ^d V_p (cm ³ /g) | Δ p% absorción de H ₂ / Δ % pérdida de peso |
|---------------|------|------------------|----------------|------------------------------|--|--|---|---|
| | | N ₂ | H ₂ | A_s (m ² /g) | K_{N_2} (torr ⁻¹) ^b | K_{H_2} (torr ⁻¹) ^c | | |
| I | 25 | 278 | 14,1 | 967 | 0,193 | 0,0071 | 0,33 | 0,34 |
| II | 70 | 386 | 19,7 | 1.343 | 0,327 | 0,0070 | 0,45 | 1,06 |
| III | 120 | 526 | 24,7 | 1.830 | 0,362 | 0,0086 | 0,63 | 1,06 |

^a Calculado utilizando un ajuste Langmuir de los datos
^b Valores K calculados a partir de los datos de N₂
^c Valores K calculados a partir de los datos de H₂
^d Volumen de poros (V_p) calculado por extrapolación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)

20 Las isotermas de hidrógeno de MOF-505 medidas a 77°K en las mismas etapas de activación se muestran en la Figura 4. Esta temperatura es muy superior a la temperatura crítica (33°K) para el hidrógeno, lo que sugiere que la condensación en los poros sería improbable, y no podría alcanzarse saturación completa sin presiones mucho mayores. Las isotermas medidas (0 a 100 kPa (750 torr)) no exhibían saturación; sin embargo, la adsorción máxima a 100 kPa (750 torr) para cada una de las tres isotermas de hidrógeno demuestran aumentos de capacidad similares a los observados en las isotermas de nitrógeno, adsorbiendo el MOF-505 totalmente activado un excepcional 2,47% en peso de hidrógeno a 100 kPa (750 torr) y 77°K. Esta capacidad extraordinaria de sorción de hidrógeno no tiene precedentes en los materiales MOF consignados con anterioridad.

30 La eliminación de huéspedes no coordinados durante la activación tiene al menos dos efectos positivos sobre la capacidad de adsorción: disminución de la masa de la muestra y aumento del volumen de microporos disponible. Sin embargo, la eliminación de los ligandos agua (unidos axialmente a los centros de cobre) presenta las mismas ventajas, más introducción de metal, sitios que se cree mejoran la interacción hidrógeno-marco. La existencia de tales sitios de metal abiertos en los MOFs ha sido caracterizada plenamente por difracción de rayos X de cristales simples de MOF-11. Si los sitios metálicos abiertos son ventajosos para mayor adsorción, entonces la última pequeña pérdida de porcentaje en peso durante la activación (etapas II y III) proporcionaría una capacidad de adsorción desproporcionadamente mayor cuando se comparan con la capacidad en la etapa de activación inicial (etapa I). La evacuación a la temperatura ambiente durante una noche (etapa I) proporciona una adsorción inicial de hidrógeno de 14,10 mg/g (1,41% en peso de H₂). La segunda etapa de activación (etapa II) elimina un 5,3% en peso adicional (deshidratación parcial) y aumenta la adsorción de hidrógeno en 5,62 mg/g (19,72 mg/g, 1,97% en peso de H₂). La eliminación ulterior de 4,7% en peso (etapa III, deshidratación completa) aumenta la capacidad de adsorción de hidrógeno en una cantidad adicional de 4,98 mg/g hasta 24,70 mg/g o 2,47% en peso de H₂. Por comparación del paso de activación inicial (etapa I, evacuación de la mayor parte de los huéspedes) demostraba un aumento en la sorción de hidrógeno de 0,34 mg/g por ciento de pérdida de masa, mientras que las dos últimos pasos de activación (etapas II y III, deshidratación con pérdida de 6 moléculas de agua) exhibía un aumento correspondiente de 1,06 mg/g de pérdida porcentual de masa durante la activación. De hecho, en la etapa I la adsorción de H₂ (77 K) es 14,1 mg/g, mientras que el material totalmente activado (etapa III), que contiene sitios metálicos abiertos exhibe una adsorción de magnitud aproximadamente doble (24,7 mg/g) a pesar de sólo un 10% de pérdida de masa. La carencia de cualquier histerésis en la isoterma ilustra que este proceso de fisisorción es totalmente reversible, y que la presencia de estos sitios metálicos abiertos no perjudica el proceso de desorción, ni hace que las aberturas de polvo de 0,67 nm (6,70 Å) perjudiquen significativamente la difusión del adsorbato. Aunque existen diversas curvaturas en las gráficas de Langmuir que conducen a cierto grado de incertidumbre, puede comprenderse mejor este sistema específico. Los valores K_{H_2} crecientes revelan una tendencia hacia la afinidad creciente de hidrógeno del marco totalmente deshidratado con relación al material parcialmente evacuado. Basándose en estos datos, se demuestra que la presencia de estos sitios metálicos abiertos mejora la capacidad de adsorción de hidrógeno del MOF-105.

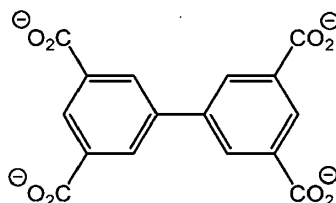
5 Cada etapa de la activación va acompañada también por cambios netos en el aspecto de la muestra. El MOF-505 tal como resulta de la síntesis es azul verdoso y la activación de la primera etapa cambia este color a azul claro; la activación ulterior intensifica el color azul, mientras que el paso de activación final produce un material de color púrpura intenso. Una muestra activada expuesta al aire ambiente durante 36 horas exhibía un cambio espectacular de color, que volvía nuevamente desde púrpura a azul verdoso, mostrando el TGA subsiguiente una pérdida de 18,7% en peso por debajo de 250°C, correspondiente a la pérdida de seis moléculas de agua por unidad de fórmula $\text{Cu}_2(\text{BPTC})$ (calculado: 19,3%). Indudablemente, dos de estas moléculas de agua están coordinadas axialmente a las ruedas de paletas, mientras que las cuatro restantes pueden estar localizadas en los cuadrantes ecuatoriales

10 definidos por grupos carboxilato adyacentes de cada rueda de paletas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de almacenamiento de hidrógeno que comprende un marco metal-orgánico, comprendiendo el marco metal-orgánico:

- 5 una pluralidad de agrupaciones metálicas, comprendiendo cada agrupación metálica uno o más iones metálicos y al menos un sitio de metal abierto; y
una pluralidad de ligandos enlazadores cargados multidentados de la fórmula:



(BPTC)

10 que conectan agrupaciones metálicas adyacentes, en el que el marco metal-orgánico incluye uno o más sitios para almacenamiento de hidrógeno molecular,

- 15 en donde los uno o más iones metálicos se seleccionan del grupo constituido por Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , y combinaciones de los mismos.

20 2. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que el marco metal-orgánico comprende además una pluralidad de poros para adsorción de hidrógeno.

3. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de poros tienen una distribución de tamaños multimodal.

25 4. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que el marco metal-orgánico comprende ion cobre.

30 5. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que el o los uno o más iones metálicos son Cu^{2+} .

6. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que cada agrupación metálica comprende dos o más iones metálicos.

35 7. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que la agrupación metálica tiene la fórmula M_mX_n donde M es un ion metálico, X se selecciona del grupo constituido por un anión del Grupo 14 al Grupo 17, m es un número entero de 1 a 10, y n es un número seleccionado para la compensación de cargas de la agrupación metálica de tal modo que la agrupación metálica tiene una carga eléctrica predeterminada.

40 8. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 7, en el que X se selecciona del grupo constituido por O, N y S.

45 9. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 7, en el que M se selecciona del grupo constituido por Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Mn^{2+} , Re^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Ir^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Si^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , y Pb^{2+} .

10. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que el marco metal-orgánico comprende además un ligando no enlazador.

50 11. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 10, en el que el ligando no enlazador se selecciona del grupo constituido por O^{2-} , sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato, sulfuro, hidrogenosulfato, seleniuro, seleniato, hidrogenoseleniato, telururo, telurato, hidrogenotelurato, nitruro, fosfuro, arseniuro, arseniato, hidrogenoarseniato, dihidrogenoarseniato, antimoniuro, antimoniato, hidrogenoantimoniato, dihidrogenoantimoniato, fluoruro, boruro, borato, hidrogenoborato, perclorato, clorito, hipoclorito, perbromato, bromito, hipobromito, peryodato, yodito, hipoyodito; y mezclas de los mismos.

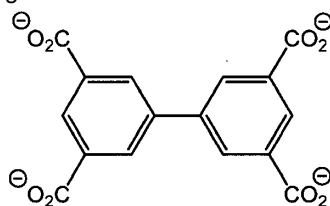
12. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 1, en el que el marco metal-orgánico comprende además una especie huésped.

5 13. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 12, en el que la especie huésped se selecciona del grupo constituido por moléculas orgánicas con un peso molecular menor que 100 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular menor que 300 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular menor que 600 g/mol, moléculas orgánicas con un peso molecular mayor que 600 g/mol, moléculas orgánicas que contienen al menos un anillo aromático, hidrocarburos aromáticos policíclicos, y complejos metálicos que tienen la fórmula M_mX_n donde M es un ion metálico, X se selecciona del grupo constituido por un anión del Grupo 14 al Grupo 17, m es un número entero de 1 a 10, y n es un número seleccionado para compensación de cargas de la agrupación metálica de tal manera que la agrupación metálica tenga una carga eléctrica predeterminada, y combinaciones de los mismos.

15 14. El material de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 12, en el que el marco metal-orgánico comprende adicionalmente un marco metal-orgánico interpenetrante que aumenta el área de la superficie del marco metal-orgánico.

15. Un sistema de almacenamiento de hidrógeno que comprende:

20 un recipiente que tiene cierta capacidad de almacenamiento;
un material de almacenamiento de hidrógeno posicionado en el interior de y que llena al menos una porción del recipiente de almacenamiento de hidrógeno, comprendiendo el material de almacenamiento de hidrógeno un marco metal-orgánico, e incluyendo el marco metal-orgánico:
una pluralidad de agrupaciones metálicas, comprendiendo cada agrupación metálica uno o más iones metálicos; y
25 una pluralidad de ligandos enlazadores cargados multidentados de la fórmula:



(BPTC)

que conectan agrupaciones metálicas adyacentes, en el que el marco metal-orgánico incluye al menos un sitio de metal abierto y que tiene un número suficiente de sitios accesibles para adsorción atómica o molecular de hidrógeno molecular, en el que los uno o más iones metálicos se seleccionan del grupo constituido por Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , y combinaciones de los mismos.

35 16. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 15, en el que el marco metal-orgánico comprende adicionalmente una pluralidad de poros para adsorción de hidrógeno.

40 17. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 15, en el que la pluralidad de poros tiene una distribución de tamaños multimodal.

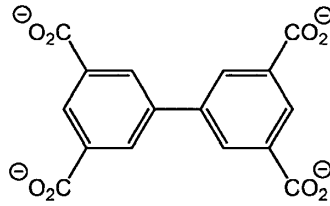
18. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 15, en el que el marco metal-orgánico comprende ion cobre.

45 19. El sistema de almacenamiento de hidrógeno de la reivindicación 15, en el que los uno o más iones metálicos son Cu^{2+} .

20. Un método de formación de un marco metal-orgánico (MOF), comprendiendo el método:

50 a) combinar una solución que comprende un disolvente y uno o más iones metálicos seleccionados del grupo constituido por Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , y combinaciones de los mismos con un ligando multidentado enlazador de fórmula:

55



(BPTC)

para formar un MOF precursor; y

b) eliminar uno o más ligandos del MOF precursor para exponer uno o más sitios metálicos abiertos.

- 5 21. El método de la reivindicación 20, en el que los uno o más ligandos eliminados en el paso b) se eliminan por calentamiento del MOF precursor.
22. El método de la reivindicación 20, en el que el MOF precursor se calienta a una temperatura de 30° a 300°C.
- 10 23. El método de la reivindicación 20, en el que los uno o más ligandos eliminados en el paso b) se eliminan por exposición del MOF precursor a vacío.
24. El método de la reivindicación 20, en el que el vacío se **caracteriza por** tener una presión de 10⁻⁶ kPa (10⁻⁵ torr) a 95 kPa (700 torr).
- 15 25. El método de la reivindicación 20, en el que los uno o más ligandos eliminados en el paso b) se eliminan por calentamiento simultáneo del MOF precursor y por exposición del MOF precursor a vacío.
26. El método de la reivindicación 20, en el que el marco metal-orgánico comprende ion cobre.
- 20 27. El método de la reivindicación 20, en el que los uno o más iones metálicos son Cu²⁺.

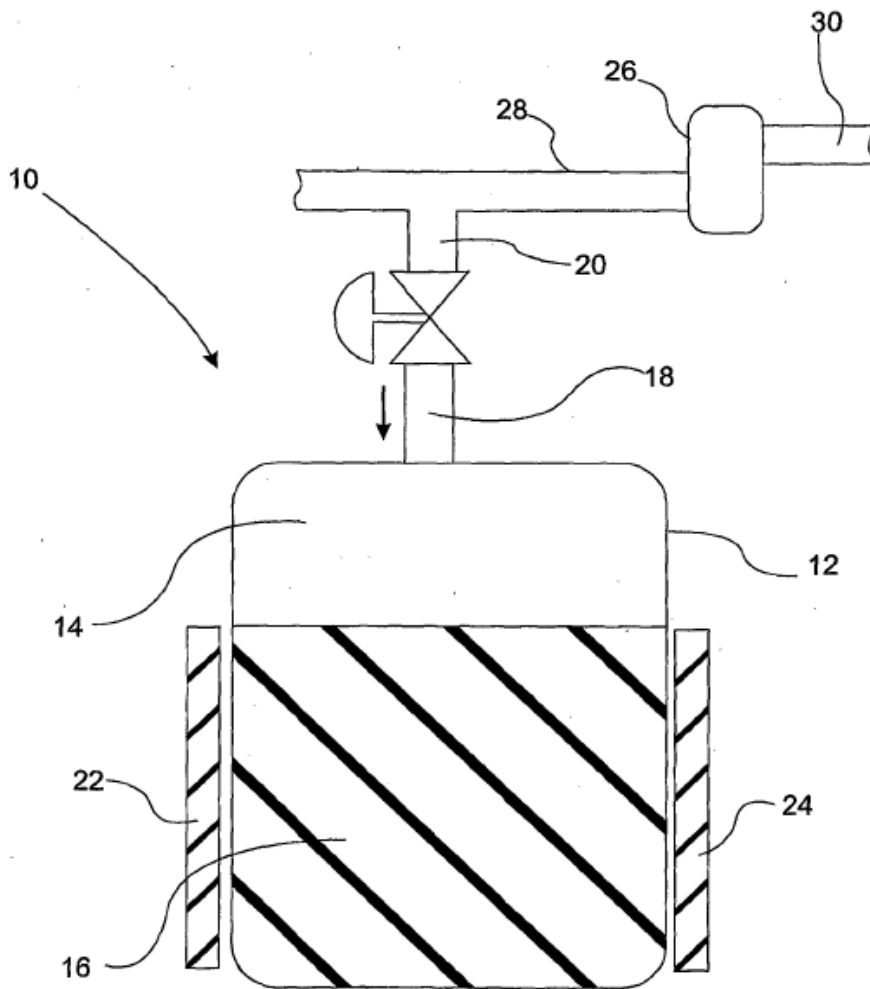


Figura 1A

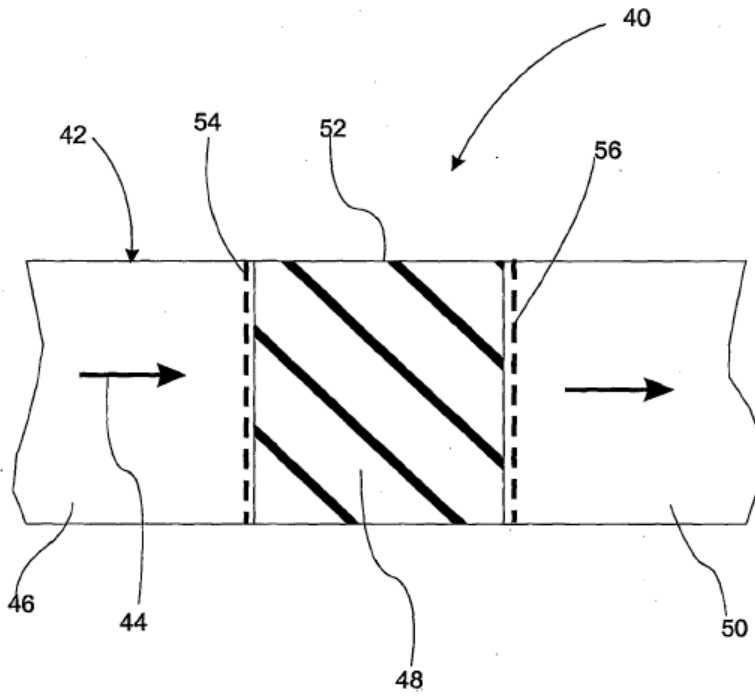


Figura 1B

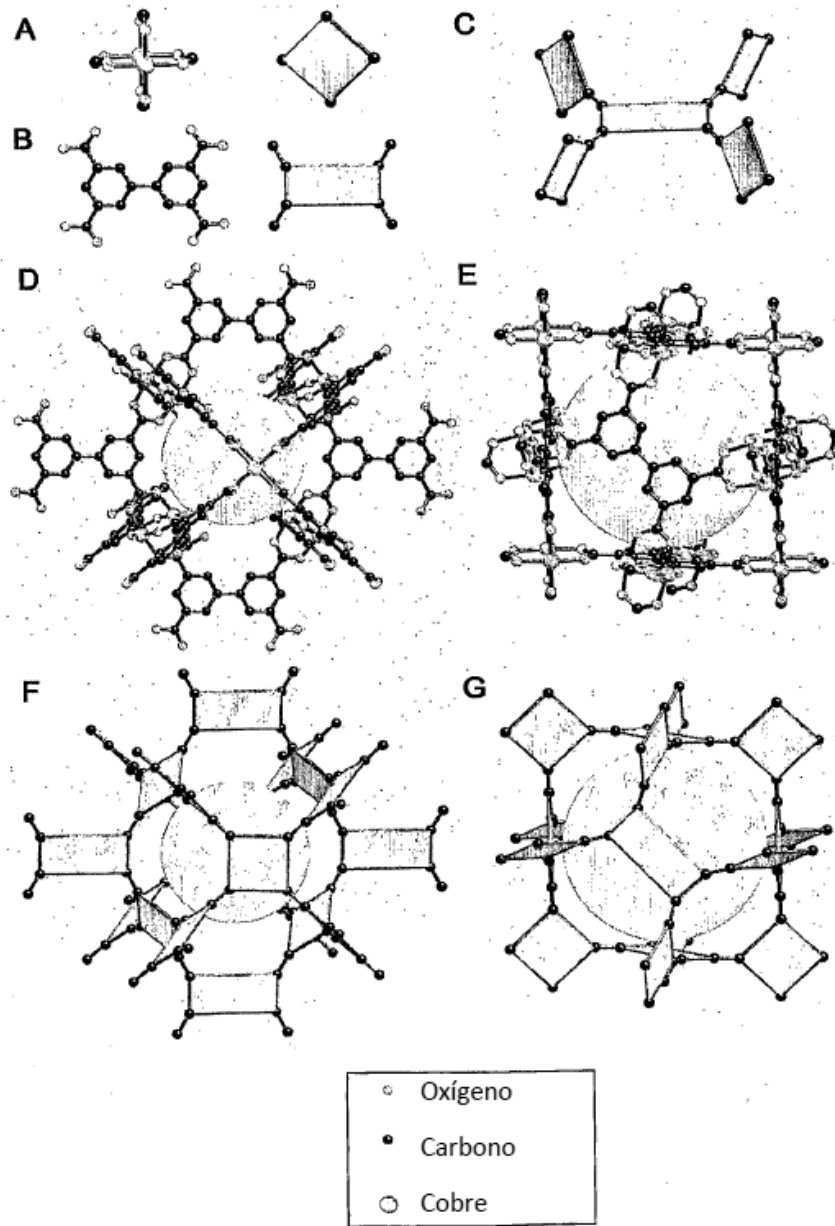


Figura 2

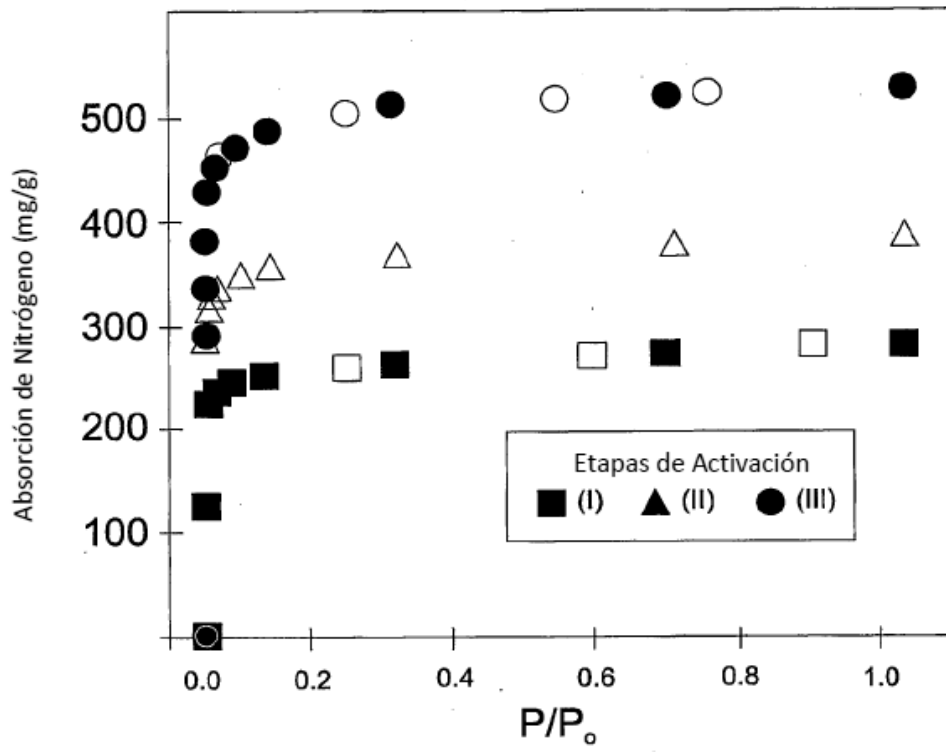


Figura 3

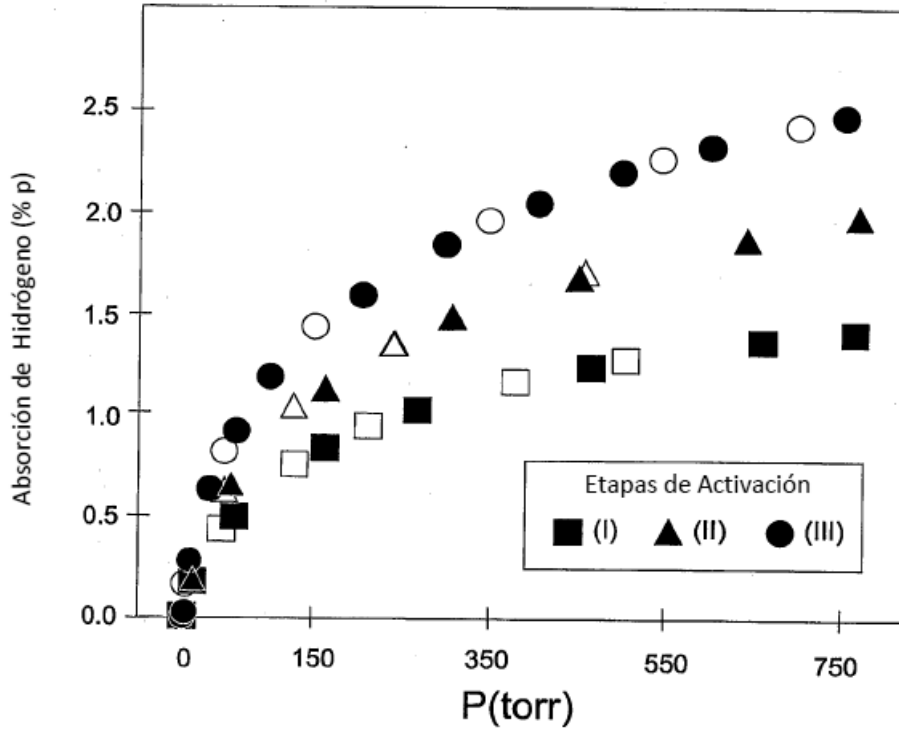


Figura 4