

Almacenamiento de hidrógeno en materiales moleculares

Autor: Lic. Javier Hernández-Obregón

Supervisores: Dr Francisco Marquez Montesinos
Dr. Rolando Zanzi Vigouroux

Índice

1.	Abtracs	1
2.	Introducción	2
3.	Fundamentación	4
3.1	El hidrógeno como fuente secundaria de energía. Origen de su importancia para las futuras tecnologías energéticas.	5
3.1.1	Producción de hidrógeno	6
3.1.2	Problemas prácticos que enfrenta el manejo del hidrógeno como combustible.	8
3.1.3	Estándares internacionales referentes al almacenamiento de hidrógeno para que este proceso cubra los requisitos de la tecnología.	9
3.2	Materiales y métodos para el almacenamiento de hidrógeno, atómico o molecular: formación de hidruros, adsorción física y otras.	10
3.2.1	Almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos.	10
3.2.2	Almacenamiento de hidrógeno en forma de clatratos.	12
3.2.3	Adsorción física de hidrógeno como método de almacenamiento.	14
3.2.4	Materiales basados en estructuras de carbono.	14
3.2.5	Sílicas, alúminas y zeolitas.	18
3.2.6	Enrejados metalorgánicos (MOFs)	20
3.2.7	Enrejados de imidazolatos tipo zeolita (ZIFs)	23
3.2.8	Polímeros orgánicos porosos	25
3.2.9	Cianometalatos porosos de metales de transición.	27
3.2.9.1	Hexacianometalatos.	27
3.2.9.2	Nitroprusiatos (Nitrosilpentacianoferratos)	29
3.3	Mediciones de adsorción de hidrógeno. Consideraciones experimentales.	32
4.	Consideraciones finales.	34
5.	Bibliografía	35
6.	Anexos	45
7.	Bibliografía de Anexos	50

1. Abstracts

To ensure future worldwide mobility, hydrogen storage in combination with fuel cells for on board automotive applications is one of the most challenging issues. Storage and transport of hydrogen constitutes a key enabling technology for the advent of a hydrogen-based energy transition. Main research trends on hydrogen storage materials, including metal hydrides, porous adsorbents and hydrogen clathrates, are reviewed with a focus on recent developments and an appraisal of the challenges ahead. The combination of different storage systems may provide a possible solution to store sufficiently high amounts of hydrogen.

2. Introducción:

El petróleo y los restantes combustibles fósiles son una fuente de energía no renovable y al mismo tiempo una de los principales causantes de las emisiones de CO₂, las cuales son responsables del fenómeno del calentamiento global y de los cambios climáticos relacionados. La existencia de la civilización humana, y la preservación de su habidad en la Tierra a mediano y largo plazos están condicionadas a encontrar una fuente de energía renovable y no contaminante. Aun cuando transitoriamente el aprovechamiento de residuos de la agroindustria, la energía eólica, geotérmica, geomecánica, entre otras fuentes alternativas puede contribuir a resolver la creciente demanda de energía que implica el desarrollo, a largo plazo su monto en conjunto representara una pequeña fracción de la demanda mundial. La única fuente renovable que a mediano y largo plazo será una solución es la solar, esto es, aprovechar una fracción de la radiación solar que llega a la Tierra.

El transporte automotor representa cerca del 50% del consumo mundial de derivados del petróleo. Una alternativa a estos derivados es emplear hidrogeno como combustible con un poder calórico de 572 kJ/mol (120 kJ/g), tres veces el valor correspondiente a las gasolinas (43 kJ/g), y cuyo subproducto de combustión es el agua. El H₂ puede constituir también una forma de almacenar energía. Existen tres grandes retos relativos al empleo del H₂ como combustible en lugar de los derivados de los derivados del petróleo: 1) la producción, 2) el desarrollo de tecnologías para convertir la energía química del H₂ en otras formas de energía y, 3) lograr una tecnología eficiente y segura de almacenar H₂, equivalente a disponer de forma de almacenar energía y poder transportala. Así, el H₂ se podría producir a partir del desdoblamiento del agua mediante energía solar, una otra fuente de energía revocable o no, para lo cual se están desarrollando tecnologías con un elevado grado de prioridad y urgencia en varios países. Respecto al segundo reto, también se desarrollan a gran celeridad las celdas o pilas de combustible. Las pilas de combustible son unos dispositivos electroquímicos, capaces de convertir directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica. Esta transformación electroquímica (sin combustión) no esta limitada por el ciclo de Carnot, lo cual permite conseguir rendimientos relativamente altos, en la practica del orden del 50%, aunque en teoría muy superiores. Las celdas de combustible se presentan como dispositivos con un

enorme potencial de aplicación, y aunque pueden emplearse con diversos combustibles, su uso con Hidrogeno es que presenta las mayores facilidades y ventajas.

El tercer reto científico y tecnológico lo constituye disponer de una tecnología segura para almacenar el H₂, un gas de una elevada reactividad, como lo sugiere su elevado calor de combustión, en particular, cuando pensamos en emplearlo como combustible en tecnologías móviles y como una forma eficiente de almacenar energía para disponer de ella según la demanda. Hay que desarrollar tecnologías que posibiliten la reposición del combustible vehicular de forma segura y rápida. No existe en la actualidad solución a este requerimiento y encontrarla pasa por una intensa labor de investigación-desarrollo.

El uso del hidrogeno como portador energético secundario (no existe en forma libre en la naturaleza, hay que producirlo) constituye también una forma de almacenar energía limpia. Las fuentes de energía renovables tienen como principal inconveniente que producen electricidad en los momentos y en los lugares en los que haya el recurso (sol, viento, corrientes fluviales o marinas, etc.) que muchas veces no coincide ni con los lugares ni con los momentos en los que hay demanda energética. Si pensamos en las grandes plantas nucleares de fusión como generadoras de energía, estas serán grandes instalaciones funcionando de forma constante. En tales circunstancias, la producción y almacenamiento de hidrogeno aparecen como opciones para almacenar energía. Desarrollar un medio adecuado de almacenar hidrogeno representa también la disponibilidad de una tecnología para transportar energía.

Aun cuando continuemos haciendo uso y abuso de los combustibles sólidos y sus derivados, el empleo del hidrogeno y las pilas de combustible pueden ayudar a aliviar el impacto ambiental de los primeros, combinando la elevada eficiencia de las pilas de combustible con el carácter de combustible limpio del hidrogeno. Así, podría producirse hidrogeno en plantas que procesen combustibles fósiles con sistemas adecuados de secuestro de CO₂ y utilizar el H₂ como combustible en transporte vehicular. El H₂ y la celdas de combustible tienen otras aplicaciones, entre las cuales pueden mencionarse, electrónica de potencia en sustitución de las baterías, dada su elevada eficiencia, y por consiguiente mayor autonomía energética; generación de electricidad *in situ* con un sistema que ajusta la producción a la demanda, lo cual constituye una de las ventajas de este novedoso sistema de generación; entre otras.

Hace 10 años el barril de petróleo costaba 10 usd, al día en que se escribe este Proyecto su precio ascendía a 135 usd. A estos precios, tecnologías alternativas que hace unos años no eran económicamente rentables pudieran serlo hoy, lo que unido al factor ambiental, hacen muy recomendable y urgente invertir en el desarrollo de esas tecnologías.

3. Fundamentación

En el año 1912, apareció publicado en la revista *Science* un artículo titulado “*The Photochemistry of the Future*”, entonces Giacomo Ciamician concluía: ...”está claro, antes o después, deberemos encarar una transición energética de los combustibles fósiles a algún tipo de fuente de energía renovable”⁹. Un siglo después, proporcionar una fuente segura, limpia y renovable de energía es uno de los retos tecnológicos a los que se enfrenta la humanidad, que consume hoy 12,8 TW/ año de energía, y según se calcula consumirá más del doble para el año 2050¹⁰. Encontrar una fuente de energía alternativa es una necesidad inminente, que implica determinar: ¿qué es científicamente posible, ambientalmente aceptable y tecnológicamente promisorio?¹¹.

Desde mediados del siglo XVIII hasta la fecha, la humanidad ha venido transitando de una a otra fuente de energía – de los sólidos, a los líquidos, a los gases -. Al observar el desarrollo histórico de estas (Figura 1.1), resulta evidente que nos adentramos en la era de los combustibles gaseosos. En particular, el hidrógeno se ha presentado como un promisorio candidato.

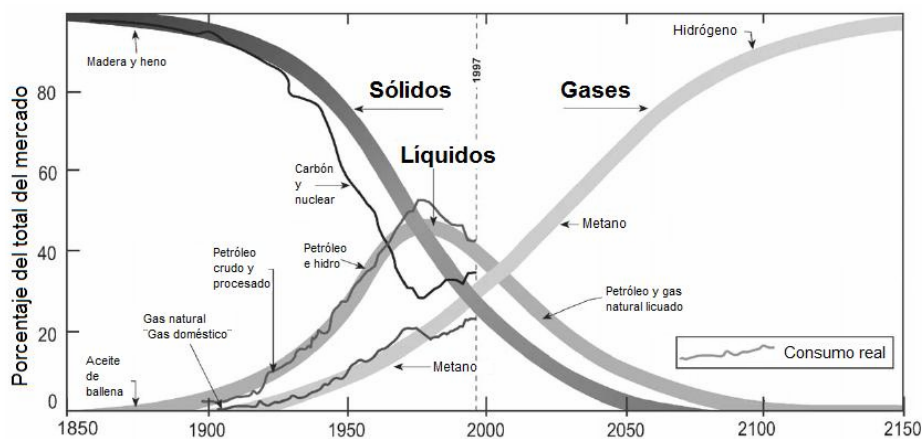


Figura 3.1 Transición entre las diferentes fuentes de energía en el período 1850 – 2150¹².

3.1 El hidrógeno como fuente secundaria de energía. Origen de su importancia para las futuras tecnologías energéticas.

El interés en el hidrógeno surgió después de la Primera Guerra Mundial, pero no fue hasta 1970 que la General Motors acuñó el término “*economía de hidrógeno*”¹³. Durante los últimos años, la comunidad científica ha visto en el hidrógeno al portador energético idóneo y un potencial combustible para ser usado en el transporte¹⁴; ya que se trata de un gas con un elevado calor de combustión (572 kJ/mol), que puede ser compatible con el medio ambiente, debido a que su único producto de combustión es el agua. Sin embargo, desafortunadamente, el hidrógeno no puede ser un sustituto inmediato de los combustibles fósiles; ya que no hay hidrógeno molecular en la Tierra. Este no puede extraerse, sino que debe ser manufacturado, y este proceso requiere energía. El hidrógeno no es, por lo tanto, una fuente de energía renovable o alternativa, sino una promisorio fuente secundaria de energía. A pesar de que el hidrógeno puede ser una fuente de energía limpia, presenta los mismos problemas que la electricidad, ya que requiere del uso de otra fuente de energía para ser manufacturado. Si se utilizaran combustibles fósiles para producir hidrógeno, este no sería ya una fuente de energía limpia, por lo que la única solución es emplear energía renovable para producirlo. Por otra parte, la producción de hidrógeno presenta una gran ventaja sobre la de electricidad, y es que el primero puede ser almacenado mientras la electricidad se produce y consume de forma simultánea, aun cuando se han reportado desarrollos orientados a almacenarla en bancos de supercapacitores, bobinas superconductoras, entre otras. De aquí que la solución más razonable sea el uso de electricidad producida de forma limpia, para generar hidrógeno, o la producción directa de hidrógeno a partir del agua empleando una fuente de energía renovable como la solar. A pesar de que estos métodos todavía presentan inconvenientes tecnológicos, están llamados a ser una fuente de energía muy generalizada en un futuro no tan lejano¹⁵.

El desarrollo de tecnologías de hidrógeno, se dirige hoy en dos sentidos: lograr producirlo eficientemente a gran escala, y lograr almacenarlo de forma compacta y segura.

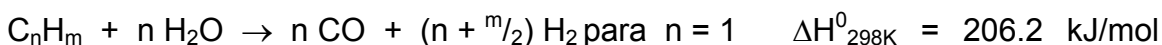
3.1.1 Producción de hidrógeno

El hidrógeno se produce comúnmente a partir de una gran variedad de fuentes primarias de energía, “limpias” o no: el gas natural, la nafta, los aceites pesados, el metanol, la biomasa, los desechos orgánicos, el carbón natural, la energía solar, eólica y nuclear, se encuentran entre las que se emplean con mayor frecuencia^{16, 17}. La producción de hidrógeno, empleando fuentes de energía renovables, tiene lugar fundamentalmente a partir de la descomposición fotoquímica o fotobioquímica del agua, o a través de procesos de electrolisis, mediante el empleo de celdas fotovoltaicas o turbinas eólicas. Estos métodos están llamados a reducir significativamente sus costos de producción en los próximos años. Desafortunadamente, hoy se producen anualmente en el mundo 48 millones de toneladas métricas de H₂ a partir de combustibles fósiles. De esta cantidad, más de la mitad es empleado para la producción de amoníaco, el principal componente de los fertilizantes^{18, 19}. Estos niveles de consumo de hidrógeno, deben aumentar en los próximos años, ya que a los usos tradicionales, deben sumarse el empleo de las celdas de combustible en el transporte^{20, 21}. Este nivel de producción a partir de los combustibles fósiles es, evidentemente, insostenible.

Actualmente, el proceso más ampliamente utilizado para producir H₂ a escala industrial es el *reformado de hidrocarburos con vapor* (SR). Este proceso se ha practicado desde el año 1930, cuando comenzó a operar la primera planta de la Standard Oil Co.(E.U.A), que usaba hidrocarburos ligeros como fuente de alimentación²². De entonces a la fecha este método ha sufrido numerosas modificaciones.

El hidrocarburo más empleado en el proceso de reformado con vapor ha sido, y aún es, el metano²². El reformado con vapor es un proceso catalítico, que requiere comúnmente del empleo de elevadas temperaturas -entre 700 y 1250K

en el caso del metano-, y produce como residuos dióxido y monóxido de carbono²³; se divide de forma general en dos etapas, la ruptura de los hidrocarburos con vapor (Ec. 1.1) y una reacción de desplazamiento (Ec. 1.2)²⁴:



Ec. 3.1



Ec. 3.2

En los últimos años se ha propuesto la sustitución del metano por metanol, el cual puede ser reformado a temperaturas entre 420 y 620K²⁵. Se ha trabajado también en la disminución del impacto ambiental; actualmente se logran producciones de H₂ a pequeña escala empleando reactores de membrana con captura de dióxido de carbono²⁶. Se ha implementado, además, un proceso denominado reformado autotérmico (ATR), en el cual, la energía desprendida en el proceso se reutiliza en la propia reacción. Recientemente se ha propuesto emplear una variante que consiste en aplicar el método a materias primas renovables, como la biomasa²².

En años recientes, se han desarrollado un grupo de metodologías, orientadas en el sentido de producir H₂ de forma limpia y eficiente, evitando el empleo de los combustibles fósiles. Entre estas se destacan la *fotocatálisis molecular*, la *termólisis del agua a partir de energía solar* y la producción biológica a través de *catálisis enzimática*.

La *fotocatálisis molecular*, consiste en la obtención de hidrógeno a partir de la deshidrogenación de un sustrato mediante el empleo de energía luminosa y de un catalizador apropiado^{27, 28}. La limitante de este tipo de procedimiento, es el desarrollo de los catalizadores adecuados para vencer las barreras termodinámicas asociadas a vías de reducción donde sólo se intercambia un electrón, cuando la obtención de una molécula de H₂ requiere de dos electrones. Con este objetivo se han desarrollado sistemas de catalizadores para ser empleados en vías de reducción que involucran dos electrones: procesos de reducción multielectrónicos²⁹ y transferencia electrónica protón – acoplada (PCET)^{30, 31}.

La *termólisis del agua a partir de energía solar* es un proceso de ruptura de la molécula de agua, con la obtención de hidrógeno, que tiene lugar en varios pasos y requiere temperaturas entre 1000 y 1500 °C, implica, por lo tanto, el uso de dispositivos que concentren la radiación solar, para obtener temperaturas tan elevadas^{32, 33}.

La *producción biológica* de hidrogeno tiene lugar por medio de un tipo de enzimas redox denominadas *hidrogenasas*³⁴. Estas son el resultado de billones de años de evolución, y están presentes en algunas algas verdes unicelulares y microorganismos formados mayormente por células procariotas o eucariotas anaerobias³⁵, que necesitaron de este recurso adaptativo en los inicios de la vida en La Tierra, cuando existía una atmósfera rica en H₂, que podía ser empleado por estos microorganismos como fuente de energía³⁶. Existen tres tipos de hidrogenasas: las [NiFe] - hidrogenasas, las [FeFe] - hidrogenasas y las [Fe] - hidrogenasas³⁷. Estas metaloenzimas canalizan, de forma completamente reversible, la interconversión de hidrógeno y protones/electrones, ya que estas emplean el hidrogeno tanto como fuente de energía, como para liberar los electrones excedentes de los procesos metabólicos ($H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$) a una velocidad muy elevada (10⁴ ciclos/s)³⁴.

Estas nuevas metodologías de producción, superan en eficiencia a otras conocidas con anterioridad como la *electrólisis del agua*, empleando fuentes renovables de energía: solar, eólica o hidráulica, que implican pérdidas energéticas durante la generación de corriente eléctrica previa al proceso de electrolisis³².

3.1.2 Problemas prácticos que enfrenta el manejo del hidrógeno como combustible.

Uno de los principales retos para el establecimiento de una economía de hidrógeno es encontrar una forma eficiente de almacenamiento y descarga; de manera que este pueda ser empleado con seguridad en aplicaciones móviles, como el transporte, que requiere de su almacenamiento en el sitio de empleo³⁸. Actualmente, la forma de almacenamiento más comúnmente empleada, en

autos que se evalúan como prototipo, ha sido el H₂ licuado; el cual tiene el reducido valor de densidad de 70g/L. La licuefacción del H₂ tiene lugar a una temperatura extremadamente baja (20K), que no puede ser suministrada por ninguno de los fluidos criogénicos comúnmente empleados (como el N₂ líquido, 77K). Esto implica un gasto energético, para su licuefacción, equivalente al 40% de la energía que se va a generar. Su almacenamiento en el sitio de empleo esta limitado, además, por su evaporación continua.

El segundo método de almacenamiento más comúnmente empleado es en forma de gas comprimido a altas presiones. Para presiones de 345atm, por ejemplo, se alcanza una densidad de 15g/L. Mayores presiones implican un aumento en la densidad, pero esto resulta impracticable, debido a cuestiones de seguridad y logística³⁹.

Como consecuencia de las dificultades que impone el manejo del H₂, han debido ser introducidos nuevos métodos y materiales para su almacenamiento⁴⁰. Sin embargo, hasta la fecha no existe ningún sistema que cumpla con los requerimientos de la tecnología.

3.1.3 Estándares internacionales referentes al almacenamiento de hidrógeno para que este proceso cubra los requisitos de la tecnología.

Cuando se trata de sistemas para ser empleados en aplicaciones móviles, los métodos de almacenamiento de hidrógeno a desarrollar deben cumplir un grupo de requisitos. A estos se refieren un grupo de metas planteadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (U.S. DOE); que constituyen criterios de referencia mundialmente aceptados.

Para los años 2010 y 2015 deberán haberse desarrollados sistemas capaces de almacenar 6 y 9 % en peso de hidrógeno, respectivamente, a una temperatura próxima a la ambiente y presiones seguras. Estos valores equivalen a capacidades de generación energética de 2.0 y 3.0 kWh/kg. La capacidad volumétrica a desarrollar deberá ser de 1.5 kWh/L (45 g/L), para el 2010 y 2.7 kWh/L (81 g/L) para el 2015. Deberán alcanzarse velocidades mínimas de flujo de hidrógeno de 0.02 g/s/kW. En cuanto al tiempo de recarga, para 5 kg de H₂,

este deberá ser de 3 min (2010) y 2.5 min (2015). En lo referente a la durabilidad, deberán ser recargables durante 1000 ciclos (2010) y 1500 ciclos (2015)⁴¹.

Encontrar sistemas que cumplan simultáneamente con todos estos requisitos, implica determinar que factores necesitan ser optimizados. En años recientes un gran número de materiales potencialmente útiles para el almacenamiento de hidrógeno han recibido la atención de la comunidad científica.

3.2 Materiales y métodos para el almacenamiento de hidrógeno, atómico o molecular: formación de hidruros, adsorción física y otras.

El hidrógeno puede ser almacenado en forma atómica o molecular. El almacenamiento de hidrógeno atómico, implica que este debe encontrarse químicamente enlazado, formando parte de la estructura de algún compuesto. Entre los materiales propuestos para el almacenamiento de hidrógeno atómico se destacan los hidruros metálicos⁴²⁻⁵³. Por otro lado, el H₂ ha sido almacenado de diversas maneras: como clatratos de hidrógeno^{39, 54, 55}, o adsorbido en sólidos de elevadas áreas superficiales, como los MOF^{2, 56-65}, los nanotubos de carbono (u otros carbones activados especiales, de origen natural o no)^{1, 59, 66-70}, y los cianometalatos porosos^{3, 6-8}.

3.2.1 Almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros metálicos.

Los alanatos⁷¹⁻⁷⁶, las amidas^{*77-91} y los borohidruros^{42, 52, 92-107} ([AlH₄]⁻, [NH₂]⁻, [BH₄]⁻) de los metales de los grupos I y II, se han venido estudiando, como una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno atómico. Estas sales son comúnmente denominadas “hidruros complejos”, a pesar de que solo los alanatos constituyen complejos metálicos aniónicos. Sin embargo, en las amidas y los borohidruros (al igual que en los alanatos) el hidrógeno se encuentra enlazado covalentemente al átomo central de los aniones “complejos”, en contraste con lo que ocurre en los hidruros intersticiales.

* En el contexto de los materiales para almacenamiento de hidrógeno, el término “amida”, es generalmente empleado para referirse a las mezclas de amidas e hidruros metálicos que dan lugar a procesos de deshidrogenación reversible (al contrario de las amidas por sí solas) [Orimo, S. I.; Nakamori, Y.; Eliseo, J. R.; Zuttel, A.; Jensen, C. M., Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4111-4132].

Estos materiales (alanatos, amidas y borohidruros), tienen una elevada densidad gravimétrica de hidrógeno y en algunos casos están disponibles comercialmente. Muchos de estos “hidruros complejos” han sido, de hecho, empleados en sistemas de almacenamiento de hidrógeno de un solo paso, en los cuales el hidrógeno es liberado de los hidruros al ponerlos en contacto con el agua. Sin embargo, esta reacción de electrolisis es altamente irreversible y no puede ser empleada en sistemas recargables de almacenamiento.

Todos estos sistemas están limitados por enormes barreras cinéticas para la deshidrogenación y/o rehidrogenación en estado sólido⁴⁹. Tradicionalmente se planteaba que sería imposible superar estas barreras para lograr velocidades de reacción que se aproximaran a los requerimientos de las aplicaciones móviles; y hasta hace relativamente poco tiempo, no eran considerados como candidatos para ser empleados en portadores de hidrógeno recargables. Esta situación cambió a partir de los trabajos de Bogdanović y Schwickardi (1997). Sus estudios mostraron, que la velocidad correspondiente a la deshidrogenación de hidruros aniónicos de aluminio, puede incrementarse mediante el dopaje de estos con determinados compuestos de titanio, dando lugar a un proceso reversible en estado sólido, bajo condiciones moderadas¹⁰⁸. A partir de estas investigaciones, se han dedicado grandes esfuerzos en la obtención de alanatos dopados, como materiales para el almacenamiento de hidrógeno, y más recientemente se han desarrollado también amidas y borohidruros dopados.

El propósito del dopaje de estos hidruros, es lograr que su estabilidad esté en un rango tal, que el proceso de hidrogenación / deshidrogenación pueda ocurrir a valores de temperatura y presión con utilidad práctica. El efecto de estos catalizadores es, de forma general, la estabilización de la forma deshidrogenada, reduciéndose así la entalpía de deshidrogenación, e incrementándose la presión de equilibrio de hidrógeno⁵².

Los hidruros tienen hoy, el record de almacenamiento de hidrógeno; para el LiBH_4 , que contiene en su estructura un 18% en peso de hidrógeno, del cual, durante la primera deshidratación puede liberarse hasta un 13,5%, a temperaturas que oscilan entre 180 y 500 °C; sin embargo, este proceso no es

reversible. El proceso de rehidratación tiene lugar a temperaturas entre 600 y 650°C, bajo presiones entre 69 y 345atm, obteniéndose luego de este proceso, un material capaz de liberar entre 5 y 10 % de hidrógeno^{42, 52, 93, 97, 109, 110}. A pesar de todos los esfuerzos realizados y avances obtenidos, la no reversibilidad del proceso de hidrogenación / deshidrogenación, así como las elevadas temperaturas requeridas para que tenga lugar el desprendimiento de hidrógeno, constituyen aun importantes limitaciones para su aplicación práctica. Véase el Anexo I.

3.2.2 Almacenamiento de hidrógeno en forma de clatratos.

Los clatratos han resultado un atractivo campo de investigación desde su descubrimiento en el año 1811¹¹¹. Sin embargo, durante más de un siglo, el interés en este tipo de compuestos fue sólo académico*.

El término clatrato fue empleado por primera vez por Powel; quien los definió, en el año 1948, como: “la combinación de dos o más sustancias, sin una unión química ordinaria, en las cuales un grupo de moléculas (huéspedes) es atrapado o retenido en una estructura apropiada (jaulas) formada por un segundo grupo de moléculas (hospederas)”. Entonces, fue planteado que las distancias atómicas huésped-hospedero correspondían a las que caracterizan las interacciones de van der Waals¹¹².

A pesar de que los clatratos han sido estudiados por casi dos siglos, los clatratos de H₂ fueron descubiertos, y propuestos para ser empleados en almacenamiento de H₂, solo recientemente¹¹³⁻¹¹⁵. Extensos estudios en este sentido, solo han conducido a un reducido grupo de sistemas moleculares simples: H₂-CH₄^{115, 116}, H₂-H₂O^{114, 115} y H₂-Ar¹¹⁷, los cuales pueden retener 33,4 %, 5 % y 9,2 % en peso, respectivamente. Sin embargo, la presión requerida para mantener la estabilidad de estos compuestos es muy elevada.

De todos estos sistemas, los más extensamente estudiados han sido los hidratos de H₂** . Los hidratos de gases se presentan generalmente formando

* En el año 1934, la industria del gas en Estados Unidos se interesó, por primera vez, en los clatratos de gas natural, que constituían un importante problema en la instalación de los oleoductos. [Hammerschmidt, E. G., Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry* **1934**, 26, (8), 851-855]

dos tipos de estructura, denominadas SI y SII, de las cuales la segunda es la más común, esta contiene dos tipos de jaulas: grandes con diámetro libre de 0.67 nm, y pequeños con diámetro libre próximo a 0.5 nm. Para que los clatratos sean estables se requiere que las jaulas grandes estén llenas, mientras que las pequeñas pueden permanecer llenas o incluso vacías. En los clatratos de H₂ puro se acomodan cuatro moléculas de H₂ en las jaulas grandes y otras dos en las pequeñas, lo que proporciona una composición global: (2H₂)₂ (4H₂) 17 H₂O, que corresponde a un contenido de hidrógeno de 5% en peso. La obtención de este tipo de clatratos implica el empleo de 2000atm de presión a 249K¹¹⁴.

La obtención de este tipo de clatratos ha dado recientemente un paso importante, se ha demostrado que la presión puede reducirse hasta 100 atm co-ocluyendo en el propio clatrato moléculas de tetrahidrofurano (THF) – clatratos ternarios-. Esto permite la estabilización de la estructura, llenando solamente una parte de las cavidades grandes con THF, mientras las cavidades pequeñas pueden ser entonces llenadas por moléculas de H₂^{118, 119}. La cantidad de H₂ retenido, dependerá de la presión aplicada y de las cantidades de THF empleadas^{54, 55, 118, 120}. En determinadas condiciones es posible alcanzar hasta un 4% en peso de H₂ almacenado¹¹⁹.

El almacenamiento de H₂ en forma de clatratos presenta dos grandes barreras: requiere del empleo de elevadas presiones; y adicionalmente la velocidad de formación de estos hidratos es generalmente baja, debido al transporte difusional del H₂ que opera durante la formación de la red cristalina del clatrato, y que transcurre a lo largo de días^{121, 122}.

Recientemente se ha logrado acelerar el proceso de formación de estos clatratos de H₂ mediante la dispersión del hidrato sobre microesferas de sílice con elevada superficie específica. Esta modificación tan simple reduce el proceso de formación del hidrato a solamente unas horas¹²³.

** Los hidratos de hidrógeno (hidratos de clatratos) son clatratos de agua; en los cuales, especies gaseosas, en este caso H₂) se combinan con el agua para formar compuestos sólidos no estequiométricos [Struzhkin, V. V.; Militzer, B.; Mao, W. L.; Mao, H. k.; Hemley, R. J., Hydrogen Storage in Molecular Clathrates. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4133-4151.]

3.2.3 Adsorción física de hidrógeno como método de almacenamiento.

Encontrar adsorbentes apropiados para el almacenamiento de H₂ implica, básicamente, optimizar tres parámetros¹²⁴: - La energía característica de la interacción de la molécula de H₂ con el material de interés; ya que esta determina la temperatura de operación, en sistemas de almacenamiento basados en procesos de adsorción, y su densidad residual en operación pasiva.

- El área superficial específica, que determina la densidad de almacenamiento a altas presiones.

- La densidad del sustrato, que es un factor determinante en el tamaño y el peso de las unidades de almacenamiento.

3.2.4 Materiales basados en estructuras de carbono.

Los materiales basados en estructuras de carbono, han sido extensamente estudiados en años recientes debido a sus potencialidades como adsorbentes de H₂. Se trata de materiales con valores de densidad relativamente bajos, estabilidad química apropiada, extensa estructura porosa, y pueden ser encontrados en una amplia variedad de formas estructurales, las cuales están estrechamente relacionadas con las condiciones de síntesis, carbonización y activación, empleadas durante su preparación¹²⁵. Dentro de estos materiales se destacan los carbones activados (AC), las nanofibras (NF) y los nanotubos de carbono - de pared simple (SWNT) o múltiple (MWCNT)-.

En este tipo de materiales, la existencia de una estructura porosa, esta determinada por la disposición espacial de los grafenos, que pueden encontrarse apilados o enrollados, dando lugar al desarrollo de una estructura porosa relativamente poco polar.

Los procesos de adsorción / desorción de H₂ en este tipo de materiales se caracterizan por tener una cinética relativamente rápida, y las isothermas correspondientes, por lo tanto, no presentan histéresis; lo que resulta atractivo en sistemas que requieren una elevada velocidad de carga y descarga de H₂. Sin embargo, el empleo de estos materiales se encuentra limitado por

capacidades de adsorción altamente dependientes de la temperatura y la presión^{126, 127}.

Las complejas y diversas metodologías de síntesis empleadas^{128, 129}, las pequeñas cantidades de muestra obtenidas que dificultan el proceso de medición y lo hacen más impreciso^{124, 130}, así como otros factores instrumentales, o relacionados con la pureza del H₂ empleado (Epígrafe 1.6); han generado grandes incongruencias en la literatura en lo relativo a capacidad de adsorción de H₂ en este tipo de materiales.

Para los SWNT, se ha reportado un 8% en masa de H₂ adsorbido a 80K y 40 atm¹³¹. Sin embargo, estudios reproducibles en este tipo de materiales muestran que no es posible alcanzar capacidades de adsorción de H₂ superiores a ~ 2,5% y ~ 0,5% en peso a 77 y 298K, respectivamente (bajo 70atm). En este mismo trabajo se obtienen, para los carbones activados, capacidades de adsorción de ~ 4,5 % y ~ 0,5% en peso a 77 y 298K, respectivamente (bajo 70atm)¹²⁹. Para las nanofibras de carbono, las capacidades de almacenamiento reportadas están en un amplio rango, que oscila entre valores menores que un 1%, hasta un 20% (en materiales dopados con Li y K)^{69, 132}. Sin embargo, para este último tipo de materiales, la mayor capacidad de adsorción que ha sido alcanzada de forma reproducible, es de un 0,7% en peso de H₂ adsorbido a 77K y 104 atm de presión^{133, 134}.

Recientemente, se ha desarrollado un nuevo grupo de carbones derivados de carburos de Ti, B, Zr y Si, que pueden adsorber un máximo de 3% en peso de H₂ (para los derivados del carburo de titanio), a 77K y 1atm de presión^{67, 135}.

Hasta la fecha, las cantidades de H₂ adsorbido en materiales basados en estructuras de carbono, a temperatura ambiente, están por debajo del 1% en masa¹³⁶, y sólo es posible almacenar cantidades mayores al disminuir la temperatura. Esta marcada dependencia de las capacidades de adsorción con la temperatura, está relacionada con energías de adsorción relativamente pequeñas.

El valor de la entalpía de adsorción, es frecuentemente empleado como una medida de la fortaleza de las interacciones H₂-superficie. Este puede ser determinado a través del método isostérico, de acuerdo al procedimiento descrito en el *Anexo VIII*. Para carbones activados tradicionales, similares al AX-21, se obtienen entalpías de adsorción de aproximadamente 6 kJ/mol, en tanto los valores reportados para SWCNT están entre 4,3 y 4,5 kJ/mol¹³⁴. Mayores valores de entalpía de adsorción en este tipo de materiales, solo han sido obtenidos en carbones químicamente activados. Para carbones activados con KOH, por ejemplo, se han reportado entalpías de adsorción de H₂ entre 7 y 7,5 kJ/mol¹³⁷.

En los materiales basados en estructuras de carbono, cuya superficie no se encuentra químicamente modificada, la adsorción física de H₂ tiene lugar debido, únicamente, a la existencia de débiles interacciones de van der Waals adsorbato - adsorbente. A temperatura ambiente, la energía correspondiente a estas interacciones es similar a la energía del movimiento térmico de las moléculas del gas, de modo que, sólo disminuyendo la temperatura, la energía de interacción adsorbato-adsorbente se hace superior a la del movimiento térmico, que disminuye proporcionalmente con la temperatura^{129, 138}.

Durante los últimos cinco años, se han venido realizando estudios de modelación del proceso de adsorción de H₂ en materiales basados en estructuras de carbono, con el fin de implementar una herramienta teórica que contribuya a indicar que factores deben ser optimizados en el desarrollo de adsorbentes de H₂¹³⁹⁻¹⁴⁴. Se ha reportado que, a bajas presiones, la cantidad de H₂ adsorbido se incrementa con el aumento de la densidad en nanoestructuras de carbono; debido a que el estrechamiento de los poros favorece las interacciones H₂-superficie. A altas presiones, la superficie específica disponible para la adsorción de H₂ resulta el factor determinante, y la cantidad de H₂ adsorbido aumenta al disminuir la densidad del material¹³⁹. Se ha indicado además, que un incremento en la capacidad de almacenamiento de H₂ en nanoestructuras de carbono, solo puede lograrse dopando las estructuras con átomos de ciertos metales. En condiciones ambientales, materiales como el

$C_{54}Be$ podrían almacenar 1,7% en masa de H_2 adsorbido y entre 7 y 8% podría ser almacenado en SWNTs dopados con titanio^{141, 142}. Posteriormente se ha planteado que el titanio se aglomera en la superficie de las nanoestructuras de carbono y el valor de adsorción calculado resulta menor (aproximadamente un 2%)¹⁴³. Ninguno de estos estudios de modelación se encuentra respaldado hoy por determinaciones experimentales.

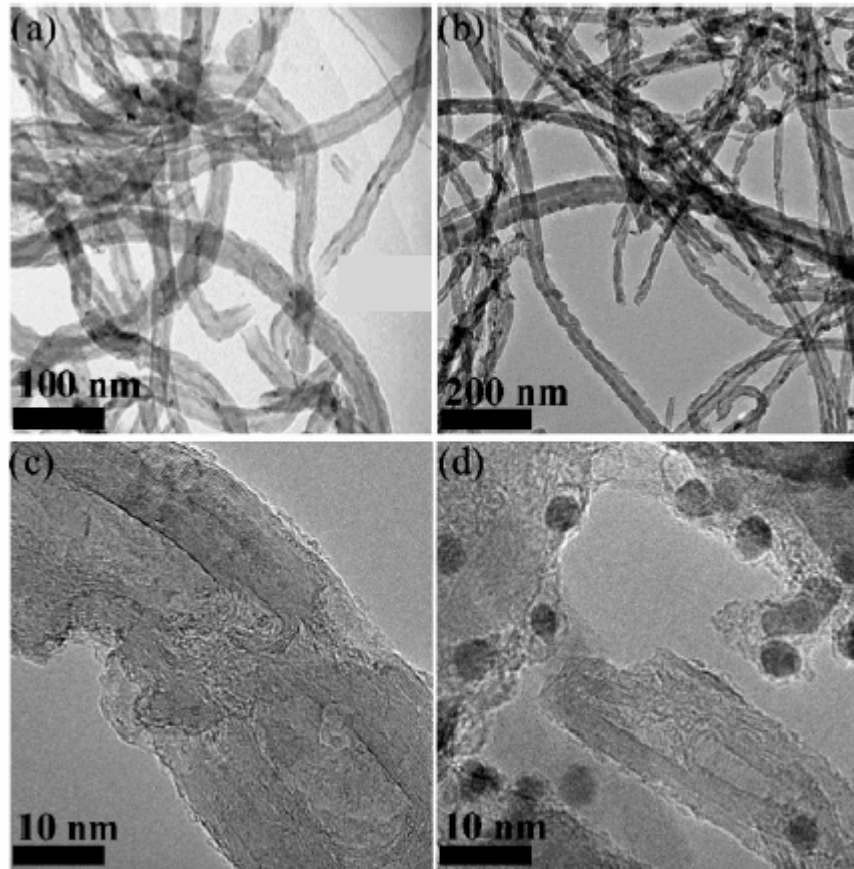


Fig.3.2 Imágenes TEM de nanoestructuras de carbono

Se ha propuesto la generación de hidrógeno atómico en el interior de nanoestructuras de carbono, empleando Pd como catalizador, como una posibilidad para incrementar la cantidad adsorbida; ya que el hidrógeno atómico promueve la adsorción de H_2 . Por esta vía se ha logrado incrementar la cantidad de hidrógeno adsorbido en materiales tipo carbón activado (AX-21) y SWNTs, en factores de 2,9 y 1,6, respectivamente, a 298K y 1atm de presión¹⁴⁴.

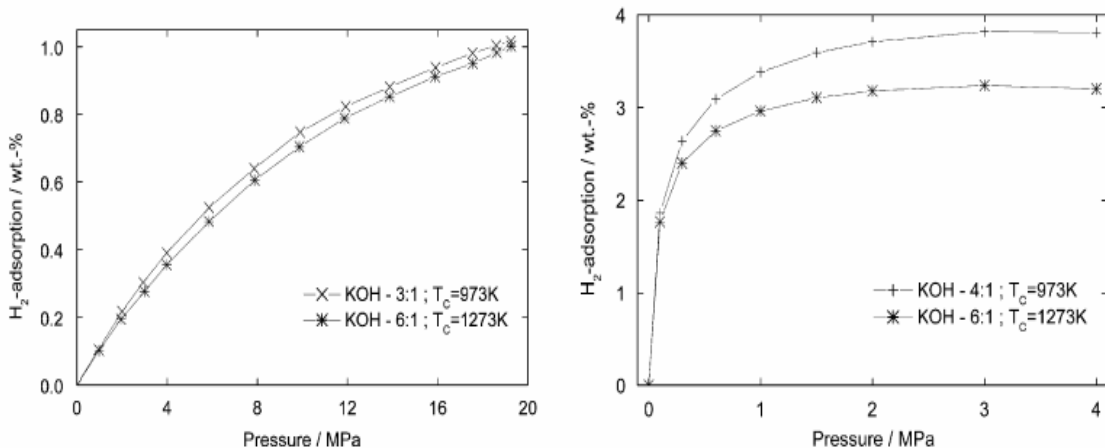


Fig.3.3 Adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente y 77 K de carbones activados y modificados químicamente con KOH

3.2.5 Sílicas, alúminas y zeolitas.

Un extenso grupo de sílicas, alúminas y zeolitas ha sido estudiado en cuanto a su capacidad de almacenamiento de H₂. Estudios comparativos entre estos materiales y aquellos basados en estructuras de carbono, muestran que es posible obtener una correlación entre la cantidad de H₂ adsorbido a 1atm y 77K, y el área superficial de BET. Sin embargo, para iguales valores de área superficial, se encuentran menores capacidades de absorción en este tipo de materiales, respecto a los basados en estructuras de carbono. Tomando esto en consideración, se ha planteado que el proceso de adsorción de H₂ solo puede tener lugar en adsorbentes que presenten una gran cantidad de microporos de tamaño apropiado. Las zeolitas presentan estructuras mayoritariamente mesoporosas, con volúmenes de microporos relativamente pequeños, lo que las hace materiales poco promisorios en lo que a almacenamiento de H₂ se refiere¹⁴⁵. Capacidades limites obtenidas en zeolitas oscilan por los valores del 2 al 2,5 % en peso molecular del enrejado por lo que las hace menos factibles.

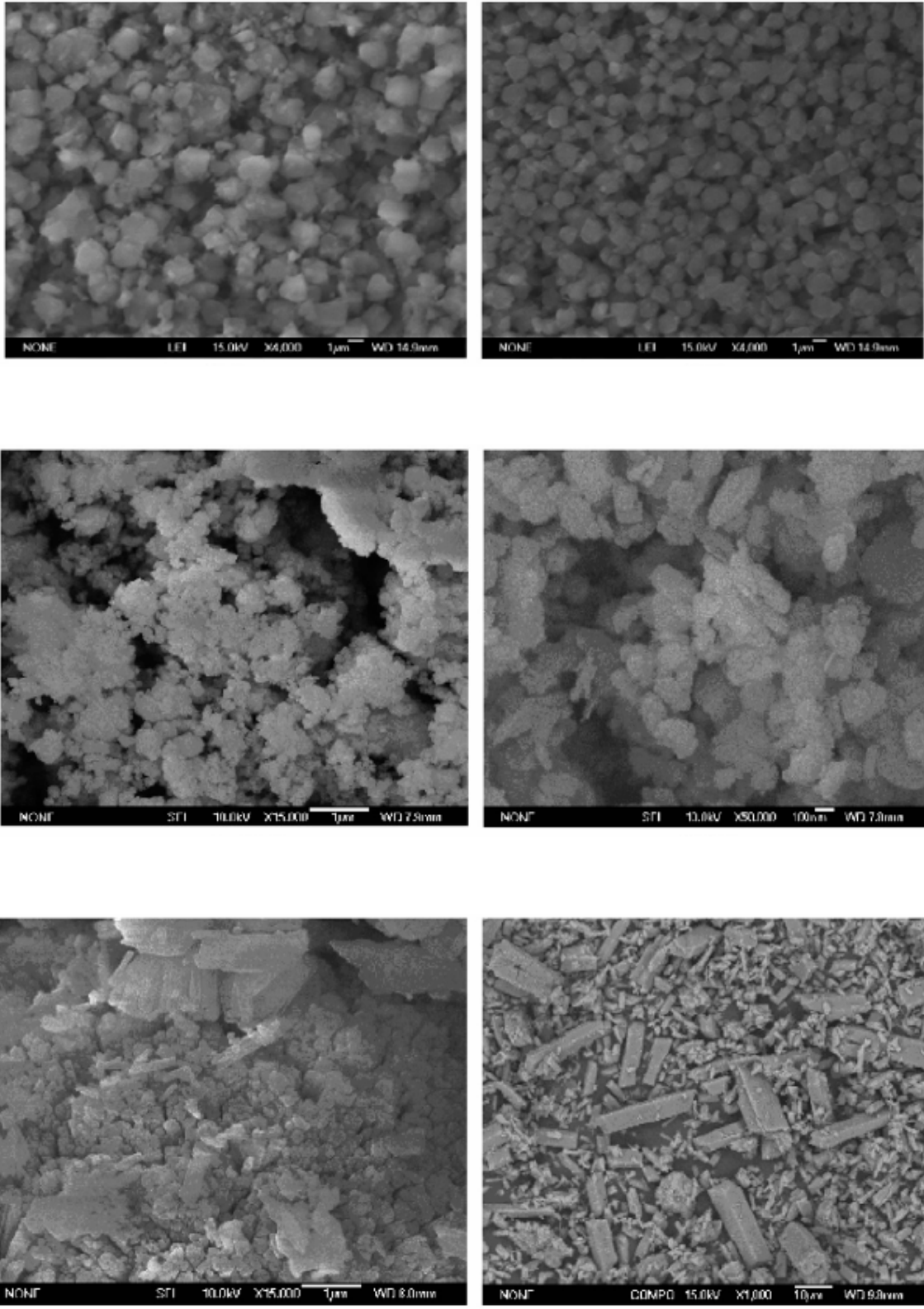


Fig.3.4 Imágenes SEM de algunas zeolitas con valores altos de microporos

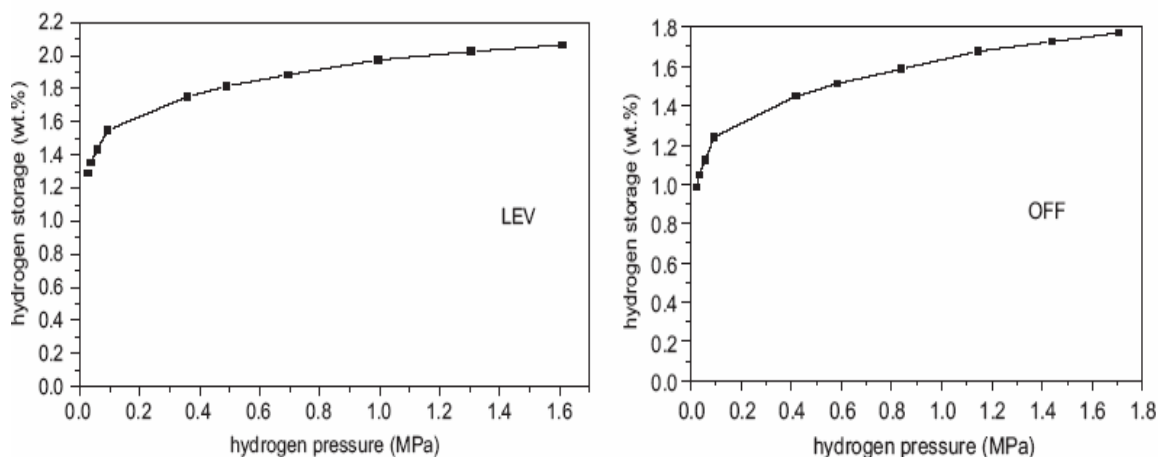


Fig.3.5 Algunas de las mediciones de adsorción de hidrogeno en dos de las zeolitas mostradas anteriormente.

3.2.6 Enrejados metalorgánicos (MOFs)

Los MOFs son materiales híbridos, compuestos por bloques moleculares de naturaleza orgánica, en cuya estructura están presentes grupos carboxilato que, enlazados a metales de transición permiten la formación de un enrejado 3D poroso.

Durante algunos años, el estudio de estos materiales estuvo limitado a la ingeniería de cristales y al desarrollo de métodos de síntesis¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Recientemente, han recibido especial atención, debido a su versátil estructura abierta, con aplicaciones potenciales en adsorción de gases, catálisis e intercambio iónico (campos actualmente cubiertos por las zeolitas)¹⁴⁸⁻¹⁵³. Estos materiales tienen, sobre las zeolitas, una importante ventaja: disponibilidad de una amplia variedad de unidades orgánicas, que ofrecen potencialidades para un diseño más preciso y racional, en cuanto al control de la forma, volúmenes y funcionalización de los poros; obteniéndose, además, estructuras mucho más flexibles^{151, 154}. Frente a las zeolitas tienen, sin embargo, como desventaja, una menor estabilidad térmica¹⁴⁸.

En años recientes los MOFs han sido propuestos como potenciales adsorbentes de H₂, debido a su favorable microporosidad y a los elevados valores de área superficial aparente que exhiben, superiores a 5000 m²/g, para el MRMOF-177,

que adsorbe 7,5% en masa a 77K y 60atm de presión⁶⁰, y del orden de 3800 m²/g para el MOF-5, que adsorbe 11,5% en masa a 77K y 170atm de presión (record actual de almacenamiento de H₂ adsorbido). Sin embargo, la mayor cantidad de H₂ adsorbido que se ha logrado almacenar de forma reversible en materiales de este tipo a 1atm, es de 4,5% en masa, a 78K².⁵⁹ Los MOFs, de forma general, requieren de elevados valores de presión para que tenga lugar la adsorción de cantidades apreciables de H₂⁵⁹; este hecho está relacionado con energías de adsorción relativamente pequeñas, y constituye una importante limitación para su aplicación práctica.

Los valores de entalpía de adsorción obtenidos mediante el método isostérico, para este tipo de materiales, se encuentran usualmente entre 5 y 9 kJ/mol¹⁵⁵. Los mayores valores de entalpías de adsorción están relacionados con la existencia de átomos metálicos con su esfera de coordinación incompleta en la estructura porosa¹⁵⁶⁻¹⁵⁹, en tanto los ligandos orgánicos solo juegan un papel secundario en la interacción con la molécula de H₂. Estos permiten ajustar las dimensiones de los poros, lo cual resulta de gran importancia, ya que a presiones moderadas el proceso de adsorción en estos materiales se encuentra favorecido en poros pequeños¹⁵⁵. Estudios de difracción de neutrones en MOFs, muestran que la interacción de la molécula de H₂ con la superficie porosa, se encuentra favorecida en los sitios correspondientes a los átomos metálicos¹⁶⁰⁻¹⁶², o sobre aquellos sitios de la estructura orgánica en los cuales se encuentran presentes átomos de nitrógeno¹⁶³.

Estudios teóricos plantean que la interacción de la molécula de H₂ con los MOFs; puede ser fundamentalmente de tres tipos: de van der Waals, carga-cuadrupolo o de inducción. Respecto a este último tipo de interacciones, se ha planteado que un MOF con una separación de cargas apreciable en su estructura (altamente iónico), inducirá en las moléculas de H₂ que se adsorben en su superficie, un momento dipolar que les permita interactuar con una segunda capa de moléculas de H₂ adsorbidas, dando lugar a un “fluido dipolar”, con una mayor temperatura de condensación. En este caso estarían presentes dos tipos de interacciones fundamentales que involucran a las moléculas de H₂, dipolo-

dipolo inducido (interacciones adsorbato-adsorbente) y dipolo inducido-dipolo inducido (adsorbato-adsorbato). Estas interacciones se ven favorecidas en estructuras altamente iónicas, que contengan una gran cantidad de canales relativamente pequeños. A consecuencia de las interacciones de polarización con el MOF se originarán, por lo tanto, dos poblaciones distintas de H₂ dipolar en el interior de los poros⁶¹.

La literatura muestra, que las capacidades de adsorción de H₂ varían, no solo de un MOF a otro, sino que para un mismo MOF estas dependen del método de síntesis empleado⁶². Véase el Anexo II.

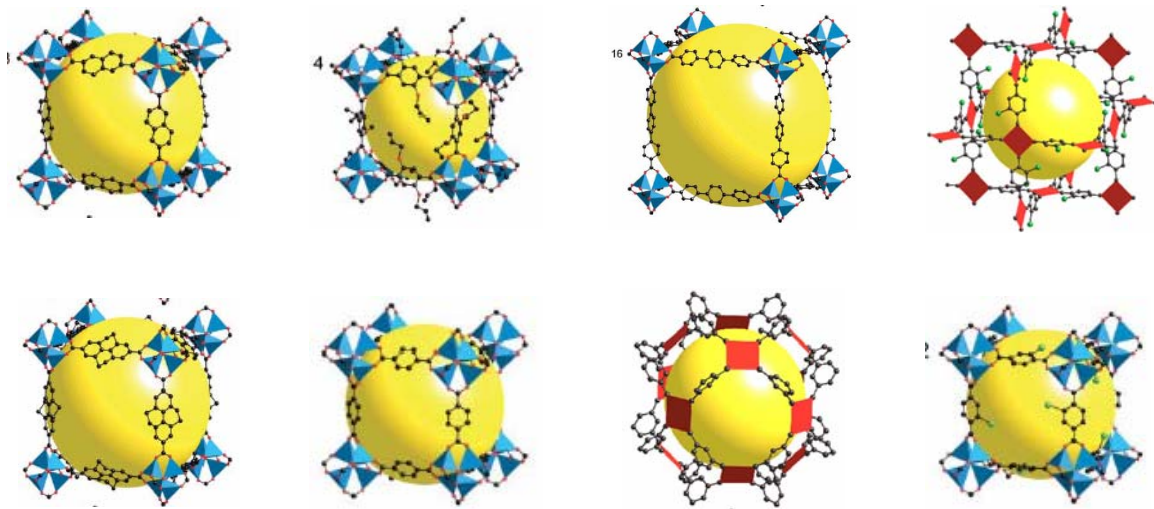


Fig.3.6 Estructura de algunos MOFs modeladas con los datos experimentales

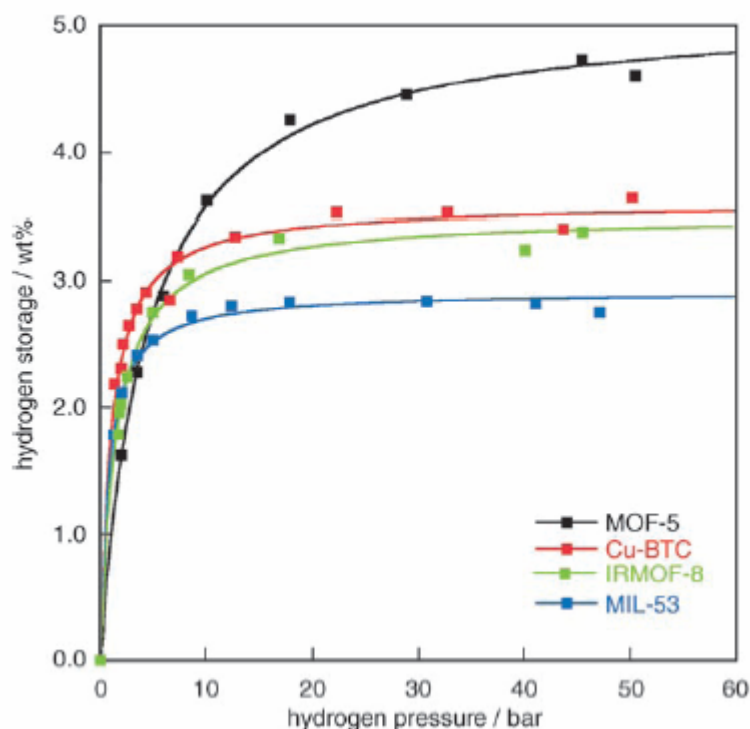


Fig.3.7 Curvas de adsorción de Hidrogeno de algunos de los MOFs sintetizados a nivel Mundial.

3.2.7 Enrejados de imidazolatos tipo zeolita (ZIFs)

Los enrejados de imidazolatos tipo zeolitas, pueden ser considerados como una subfamilia dentro de los enrejados metalorgánicos; ya que en ellos, unidades orgánicas de imidazolatos, son enlazadas a través de metales de transición, los cuales pueden interactuar con los nitrógenos pirrólico y piridínico del grupo imidazolato, dando lugar a la formación de enrejados porosos tridimensionales¹⁶⁴. En este tipo de materiales, tal como en los MOF tradicionales, las unidades orgánicas son enlazadas a través de iones metálicos, con la particularidad de que el enlace en los ZIFs presenta una fortaleza mucho mayor, debido a la naturaleza del enlace ligando - metal, el cual tiene un mayor carácter covalente, lo que les confiere una elevada estabilidad térmica a estos materiales¹⁶⁵.

Los ZIFs, pueden adoptar una gran variedad de estructuras 3D que simulan las estructuras de las zeolitas, con la ventaja sobre estas, de que es posible regular el tamaño de poro y la funcionalización del mismo. En estos materiales, los

metales de transición coordinados tetraédricamente, juegan el papel que correspondería al Al o Si en las zeolitas, en tanto los ligandos imidazolatos, tienen el papel que correspondería al átomo de oxígeno. En particular, el ángulo metal–imidazolato-metal tiene un valor de 145° , muy próximo al ángulo Si-O-Si observado en las zeolitas, lo que hace a ambas estructuras extremadamente parecidas en cuanto a la disposición tridimensional¹⁶⁶.

Los imidazolatos de metales de transición fueron durante varios años objeto de investigaciones, relacionadas con su estructura cristalina y la implementación de métodos de síntesis para su obtención¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Sin embargo, en el año 2004, la obtención de estructuras análogas a las de las zeolitas abrió un nuevo camino en las investigaciones relacionadas con este tipo de polímeros de coordinación en términos de sus propiedades como materiales porosos¹⁷⁰. Actualmente han sido reportadas estructuras estables hasta 400°C , con áreas superficiales superiores incluso a las de las zeolitas; y capacidades de adsorción de H_2 de 1,3; 1,4 y 1,1 % en peso adsorbido para el ZIF-8, ZIF-11 y ZIF-20, respectivamente, a 77K y 1atm de presión^{165, 166}. Bajo 55atm de presión a 77K, el ZIF-8 y el ZIF-11 han mostrado una capacidad de adsorción de H_2 de 3,1% en peso¹⁵³. Las entalpías de adsorción calculadas a partir del método isostérico, para estos materiales, son relativamente elevadas en comparación con las que se presentan en otros materiales porosos¹⁵⁵. Para el ZIF-20, por ejemplo la entalpía de adsorción reportada es de 8,5 kJ/mol¹⁵⁴.

El empleo de métodos de difracción de neutrones ha aportado una gran cantidad de información en relación con los sitios donde tiene lugar la adsorción de las moléculas de H_2 . Se ha establecido, que estos se encuentran directamente asociados con los ligandos orgánicos¹⁶⁴. En contraste con la información obtenida empleando experimentos análogos en MOFs, de acuerdo con los cuales, en este último tipo de materiales los sitios de adsorción para la molécula de H_2 se han asociado a su interacción con átomos metálicos con esfera de coordinación insaturada¹⁶¹.

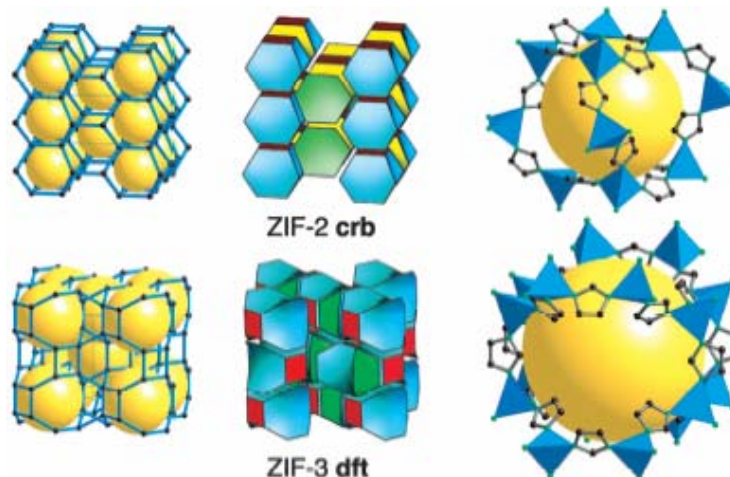


Fig.3.8 Modelación de la estructura de algunos ZIFs según datos experimentales

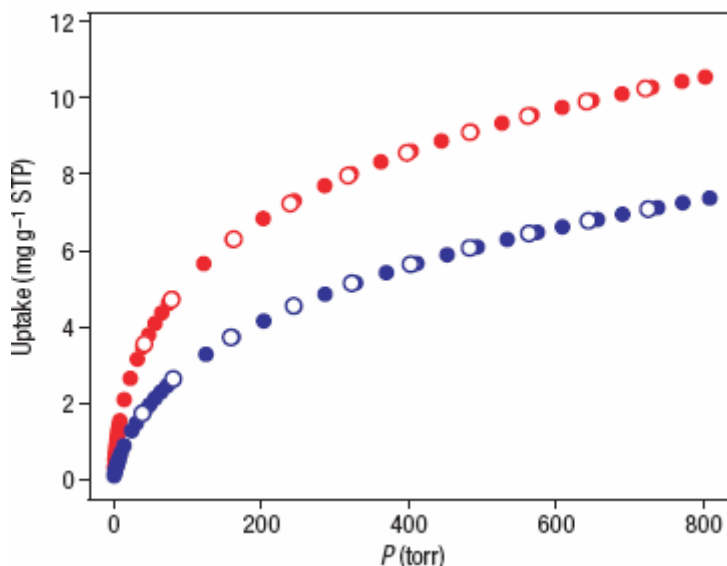


Fig.3.9 Ciclo adsorción-desorción de H₂ de algunos de los ZIFs (roja ZIFs2 y azul ZIFs3) sintetizados

3.2.8 Polímeros orgánicos porosos

Los polímeros orgánicos comunes, se caracterizan por presentar libertad conformacional y rotacional, y estructuras con un empaquetamiento eficiente, lo cual implica que no poseen elevados valores de áreas superficiales. Recientemente, se han desarrollado polímeros orgánicos hiperentrecruzados con una estructura rígida porosa, y elevados valores de área superficial (500–

1600 m²/g). El hecho de presentar bajos valores de densidad y una estabilidad química y térmica apropiadas, los ha hecho atractivos para ser evaluados como adsorbentes de H₂¹⁷¹⁻¹⁷⁴.

Polímeros con áreas superficiales entre 760 y 830 m²/g, han mostrado capacidades de adsorción de H₂ entre 1 y 1,4 % en peso a 77K y 1 bar de presión¹⁷³. Un valor similar, 1,5 % en peso de H₂ adsorbido, a 0.12 MPa y 77 K, ha sido obtenido en polímeros orgánicos con un área superficial de 1930 m²/g¹⁷². Bajo 10 bar de presión, a 77K, las capacidades de adsorción de H₂ reportadas están en el rango entre 1.4 y 1.7 % en peso. Bajo 15 bar de presión, materiales sintetizados por polimerización del cloruro de vinil bencilo, han mostrado capacidades de adsorción H₂ de un 3% en masa a 77K¹⁷¹, este constituye el mayor valor de capacidad de adsorción reportado para este tipo de materiales.

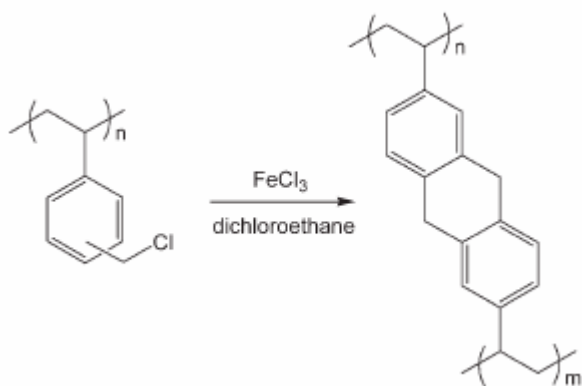


Fig.3.10 Método de síntesis de un polímero orgánico poroso

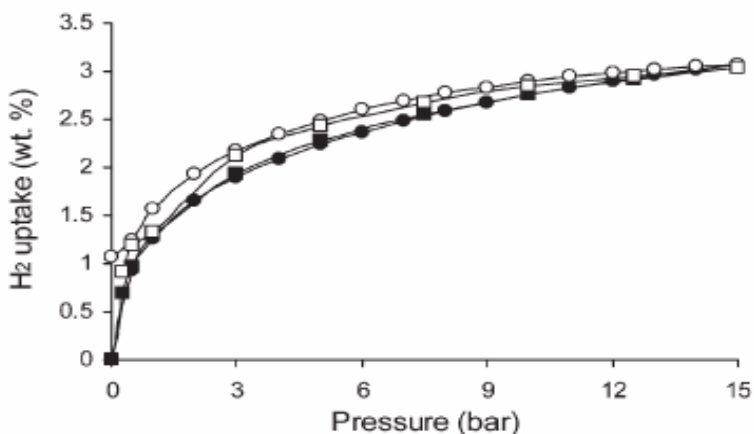


Fig. 3.11 Cantidad de hidrogeno adsorbido por el polímero poroso anterior

3.2.9 Cianometalatos porosos de metales de transición.

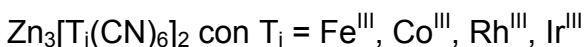
Los cianometalatos de metales de transición constituyen un gran grupo dentro de los polímeros de coordinación, en el cual los metales se encuentran unidos por ligandos CN^- . Bajo esta denominación se agrupan dos grandes familias de compuestos, los *hexacianometalatos* y los *nitroprusiantos*.

3.2.9.1 Hexacianometalatos.

Los hexacianometalatos de los metales de transición constituyen una familia de materiales moleculares microporosos, cuyas estructuras se basan en un arreglo tridimensional de cadenas $\text{T}_i\text{-C}\equiv\text{N-T}_e$. El metal T_i , enlazado al átomo de carbono (*metal interno*), se encuentra siempre formando bloques moleculares octaédricos $[\text{T}_i^{\text{n}+}(\text{CN})_6]^{6-\text{n}}$; en tanto el metal T_e (*metal externo*), actúa como elemento ensamblador de los bloques octaédricos, y puede tener coordinación octaédrica o tetraédrica.

En los llamados *análogos del azul de Prusia*, el catión externo se encuentra también en coordinación octaédrica. En este grupo, si por razones estequiométricas, la razón metal externo : metal interno excede a la unidad (1), entonces en la estructura existirá un número de vacancias del bloque molecular, $[\text{T}_i(\text{CN})_6]$, igual al defecto del metal interno. En la existencia de dichas vacancias tiene su origen la porosidad extendida en esta familia de materiales. En su estado natural, esos espacios libres son ocupados por moléculas de agua, las cuales se pueden remover sin que por ello colapse la estructura. Esta subfamilia cristaliza, salvo excepciones, con una celda cúbica, y su estructura cristalina se conoce para un número elevado de composiciones¹⁷⁵⁻¹⁷⁷.

La coordinación tetraédrica en hexacyanometalatos es sólo conocida para el cinc, y se ha reportado en las siguientes composiciones:



En este segundo grupo el metal A se encuentra en las cavidades del enrejado usualmente con moléculas de agua en su esfera de coordinación y es un metal intercambiable. El metal A juega el papel de compensador de carga. En esta

segunda sub-familia (coordinación tetraédrica para el cinc) la porosidad del enrejado esta determinada por la coordinación tetraédrica del átomo de cinc y no por la existencia de vacancias. La estructura tipo consiste en una celda romboédrica (R-3c) que puede ser representada por una celda hexagonal¹⁷⁸⁻¹⁸¹.

La estructura microporosa de los hexacianometalatos ha motivado, históricamente, su estudio como tamices moleculares^{182, 183}, catalizadores¹⁸⁴, intercambiadores iónicos¹⁸⁵ y absorbentes^{177, 186}.

Los primeros estudios de adsorción de H₂ en esta familia de polímeros de coordinación aparecieron publicados en el año 2005, en reportes simultáneos de Long y col.³ y Kepert y col.⁴, quienes estudiaron los análogos del azul de Prusia de fórmula general T_{e3}[Co(CN)₆]₂ donde T_e= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd. A la probable interacción de la molécula de H₂ con los centros metálicos en la superficie de las cavidades, y con la nube electrónica π de los ligando CN⁻; se atribuye su estabilización en el interior de las cavidades resultantes de las vacancias, observada a través de las isothermas de adsorción. No obstante haberse estudiado la misma familia de materiales, se observan notables diferencias entre las isothermas de adsorción de H₂ reportadas^{3, 4}. En el primero de los reportes se determinan las entalpías de adsorción de H₂ mediante el método isostérico, y los valores reportados se encuentran en el rango entre 5.3 - 6.9 kJ/mol, el primero para Mn y el segundo para Ni.

La segunda sub-familia no ha sido estudiada en términos de adsorción de H₂, excepto el Zn₃[Co(CN)₆]₂ que erróneamente ha sido considerado como cúbico en su estado anhidro^{3, 4, 8}. El sub-grupo de compuestos: Zn₃[T_i(CN)₆]₂ con T_i = Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, tienen un comportamiento dimórfico, en forma de hidratos son cúbicos pero en forma anhidra adoptan la estructura romboédrica^{177, 181, 187}.

Particular atención se ha dado a la hipótesis relativa a los centros metálicos con coordinación incompleta en las fases cúbicas anhidras como sitios de absorción para el H₂^{5, 7}, sin que por ello exista aún un acuerdo al respecto. Unos autores refieren haberla confirmado mediante estudios de difracción de neutrones⁵, mientras otros empleando dispersión de neutrones la niegan¹⁸⁸. En un esfuerzo

por probar la mencionada hipótesis se ha estudiado la adsorción de H₂ en una serie de composiciones con una cantidad variable de vacancias y por consiguiente de sitios metálicos con esfera de coordinación incompleta⁷. Los resultados que se obtienen no son concluyentes por cuanto sus autores no disponían de un adecuado conocimiento de la estructura cristalina de las composiciones que estudiaron^{189, 190}.

En lo referente a las máximas cantidades de H₂ adsorbido también existen marcadas diferencias en los diferentes estudios reportados^{3, 4}. En particular, Long y col.³ reportan el siguiente orden Cu > Mn > Co > Zn ≈ Fe ≈ Ni; mientras que de acuerdo a Kepert y col.⁴ el orden es Cd > Zn > Ni > Mn > Co > Fe > Cu. El valor más elevado de adsorción máxima reportado para análogos del azul de Prusia corresponde al Cu (1.24 % en peso)^{3, 5}. Para los hexacianocobaltatos de Co y de Zn se ha reportado un estudio de coadsorción de H₂ y CO₂⁸.

3.2.9.2 Nitroprusiatos (Nitrosilpentacianoferratos)

Al igual que en los hexacianometalatos, las estructuras de los nitroprusiatos de metales de transición (T_e[Fe(CN)₅NO]), se soportan en los puentes formados por los grupos CN⁻ entre los metales externo e interno. En este caso, el Fe se encuentra enlazado a cinco grupos CN⁻ y un NO⁻, dando lugar a la formación de un bloque molecular pseudo octaédrico, [Fe(CN)₅NO]²⁻. En tanto el metal externo T_e (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), que actúa como elemento ensamblador, presenta igualmente coordinación octaédrica, en la forma hidratada de estos materiales. En ningún caso se ha observado la existencia de coordinación por el oxígeno del grupo NO. La porosidad de los nitroprusiatos tiene su origen en este hecho. Cuando los grupos NO de 6 bloques moleculares vecinos se orientan hacia un mismo sitio, que debía estar ocupado por un metal externo, se forma un enrejado con celda unitaria cúbica (Fm-3m) del tipo observado en los análogos del *azul de Prusia*^{191, 192}. Por razones de balance de carga, la vacancia del metal externo impone la existencia de una vacancia para el bloque molecular [Fe(CN)₅NO]. A la existencia de esta vacancia se atribuye la mayor contribución a la porosidad de los nitroprusiatos cúbicos. En su estado natural las cavidades

derivadas de dichas vacancias están ocupadas por moléculas de agua, unas coordinadas al metal externo situado en la superficie de la cavidad y las restantes enlazadas por puentes de hidrógeno a las primeras. Cuando esas aguas se remueven, el enrejado conserva su integridad y queda libre cierto volumen donde pueden tener lugar procesos de adsorción.

Cuando el grupo NO de bloques vecinos se dispone de forma antiparalela encontraremos al metal externo coordinado a 5 grupos CN y a una molécula de agua (Mn, Cd, Zn) y la porosidad accesible estará determinada por la no coordinación frente al NO y el sitio de coordinación incompleta para el metal cuando se remueve la molécula de agua coordinada al mismo. Tal disposición de los grupos NO da lugar a una estructura cuya celda unidad es ortorrómbica (Pmna). Durante el proceso de deshidratación se conserva la integridad del enrejado y queda libre una red de canales relativamente estrechos (de unos 4 Å) de forma sinusoidal¹⁹³⁻¹⁹⁵.

Para el Zn se observa un comportamiento dimórfico. Si los bloques moleculares se acomodan de forma tal que 6 NO formen una ventana hexagonal (cada O definiendo un vértice del hexágono) entonces encontraremos un enrejado poroso con grandes cavidades con átomos de Zn en su superficie y con dos de tales ventanas con aberturas de acceso. Tal enrejado se sustenta en una estructura de celda unidad romboédrica (R-3). El volumen de dichas cavidades queda libre una vez se remuevan las aguas que lo ocupan, entre ellas las coordinadas a los átomos de Zn^{193, 196}.

Para el Cu también se observa un comportamiento polimórfico, ortorrómbico como en Mn y Cd, otra fase ortorrómbica formando una estructura de capas que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals, y una tercera fase resultante de una transformación estructural cuando la segunda se deshidrata. En esta segunda fase, que sería de interés a los efectos de estudios de adsorción donde la muestra se estudia en estado anhidro, los átomos de Cu con esfera de coordinación incompleta se ubican frente al O de grupos NO, a una distancia de 0.29 nm uno del otro pero sin la existencia de un enlace químico¹⁹⁷.

El único estudio de adsorción de H_2 reportados hasta la fecha para esta familia de materiales, se debe a Culp y col.⁶ en el año 2006. En este trabajo se reportan las capacidades de adsorción de H_2 para $Ni[Fe(CN)_5NO]$ y el $Co[Fe(CN)_5NO]$, que resultan ser de 1.68 y 1.61 % en peso, respectivamente, a 77 K y 720 Torr. Las correspondientes entalpías de adsorción determinadas por el método isostérico varían entre 7.5 kJ/mol (a recubrimiento equivalente al 0.40 % en peso) y 5.5 kJ/mol (a recubrimiento equivalente al 1.2 % en peso). Los valores de capacidad máxima de adsorción estimados, por extrapolación, a partir del ajuste de las isothermas de adsorción fueron de 2.3 y 2.2 % en peso, respectivamente, valores sin precedentes, para polímeros de coordinación.

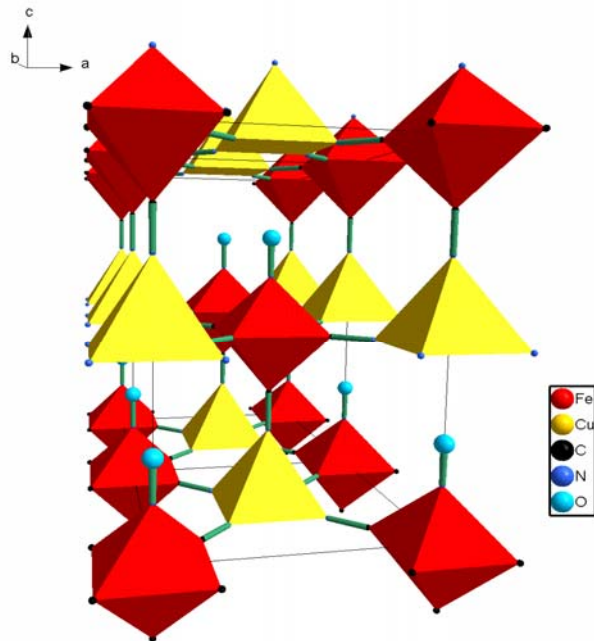


Fig. 3.12 Estructura de la fase tetragonal ($I4mm$) del nitroprusiato de cobre

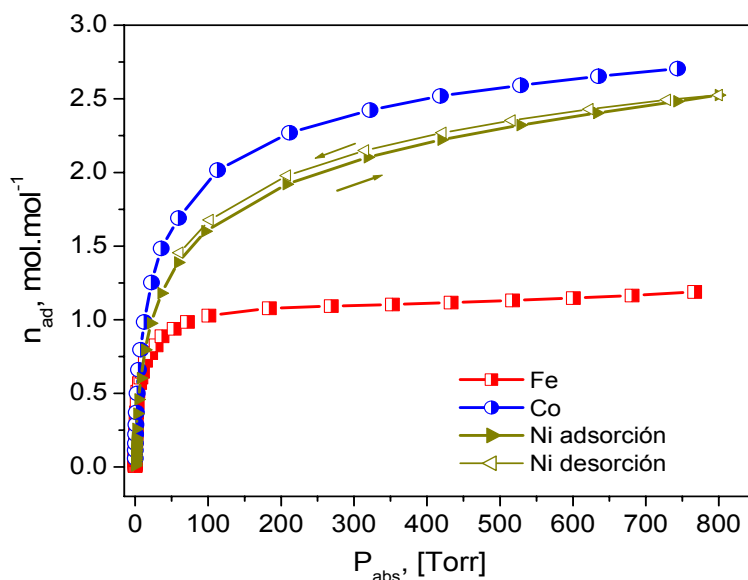


Fig.3.13 Isothermas de adsorción de H₂ para los nitroprusiatos de hierro, cobalto y níquel

3.3 Mediciones de adsorción de hidrógeno. Consideraciones experimentales.

La obtención de mediciones precisas de adsorción de H₂ en materiales porosos supone la optimización de un grupo de factores de tipo experimental. Algunos de los primeros reportes sobre adsorción de H₂ en materiales porosos, no incluían suficiente información para confirmar la validez de las mediciones y en algunos casos se ha demostrado que estas eran incorrectas.

Las mediciones de adsorción de gases pueden llevarse a cabo a través de métodos de tipo gravimétrico o volumétrico. Las primeras proporcionan una medida directa de la adsorción, en tanto las segundas ofrecen una medida indirecta. Los problemas encontrados en las mediciones de adsorción de H₂, han estado usualmente asociados a tres factores: la existencia de pequeñas fugas en el equipo de medición, la adsorción de impurezas - tanto del H₂ empleado como del sistema de vacío- y errores instrumentales propios de la insuficiente sensibilidad de los equipos de medición inicialmente utilizados. El primero tiene una gran importancia en determinaciones volumétricas a altas presiones.

Para obtener mediciones confiables, los sistemas de medición deben cumplir con un grupo de requerimientos básicos:

- Los sistemas de alto vacío deben mostrar condiciones de extrema limpieza; los sellos metálicos deben poseer diafragma y las bombas empleadas deben ser turbomoleculares (o sea, libres de aceite), con capacidad para evacuar el sistema hasta un vacío de 10^{-10} atm.

- Debe emplearse, de ser posible, un sistema de purificación para el H_2 , incluso cuando se emplee H_2 ultrapuro. Es necesario tener en cuenta que cuando las mediciones se llevan a cabo a altas presiones, la importancia de la adsorción de las impurezas se hace mucho mayor que cuando se trabaja hasta presión atmosférica.

La resolución de las isothermas registradas debe ser suficiente, para que no resulte ambigua la definición de su forma. Se recomienda tener en cuenta un grupo de protocolos experimentales para su determinación, entre estos:

- Para confirmar la ausencia de cantidades significativas de impurezas adsorbidas, es conveniente verificar la reproducibilidad de las isothermas registradas, sobre todo en aquellos sistemas en los que el equilibrio se alcanza lentamente.

- Se sugiere registrar las isothermas de adsorción y desorción, para garantizar que las curvas obtenidas correspondan a estados de equilibrio, y no sean el resultado de limitaciones cinéticas.

- La determinación de las entalpías de adsorción mediante el método isostérico, a valores de recubrimiento próximos a cero, debe conducir a valores reproducibles para una misma muestra, esto debe ser confirmado para el montaje experimental.

- Las correcciones de flotación para los instrumentos gravimétricos, o de volumen muerto para los instrumentos volumétricos, resultan de gran importancia. Esto es esencial para las determinaciones precisas de los datos de adsorción a altas presiones¹²⁵.

- En los equipos disponibles comercialmente frecuentemente se emplea He en la determinación del volumen muerto. Es importante tener en cuenta que este se adsorbe en los sistemas microporosos. Se recomienda someter a la muestra a largos períodos de evacuación luego de la determinación del volumen muerto, antes de registrar las isothermas de adsorción de hidrógeno¹⁹⁸.

4. Consideraciones finales.

Todo lo arriba discutido, referente al almacenamiento de H₂ mediante absorción física en materiales porosos, pone de manifiesto que aun se esta muy lejos de los requerimientos tecnológicos. Todo ello sugiere la necesidad de profundizar en la naturaleza de las interacciones H₂-superficie, en el interior de nanocavidades, con el propósito de lograr el desarrollo de materiales apropiados para tales fines. Actualmente se propone una nueva via de adsorción no física sino tratando de crear un gradiente de campo eléctrico dentro de la estructura porosa, dopando la estructura con metales de transición con esfera de coordinación incompleta, de manera que la molécula de hidrogeno quede adsorbida tanto por enlace de coordinacion¹⁹⁹ directo con los metales del enrejado y por atracciones electrostáticas y electrodinámicas una vez dentro de los poros.

Esta nuevo método requiere de un seguimiento experimental riguroso tanto desde el punto de vista estructural de los materiales así como estudio de la interacción entre el enrejado poroso y la molécula de hidrogeno

Entre los primeros materiales en estudiarse mediante esta variante y presentar algunos resultados alentadores están los nanotubos²⁰⁰ de carbono dopadps con metales de transición y mas recientemente algunos MOFs²⁰¹ y cianometalatos²⁰² (tipo zeolitas) desarrollados por Edilso et al.

De todas formas es un camino largo por andar y necesita del máximo de esfuerzo y recursos, pues aunque las metas no se puedan alcanzar el petróleo y la atmósfera se nos están acabando y debemos capaces de mantener con vida la especie humana más allá de los combustibles fósiles.

5. Bibliografía

1. Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J., Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, 386, (6623), 377-379.
2. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* **2003**, 300, (5622), 1127-1129.
3. Kaye, S. S.; Long, J. R., Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (18), 6506-6507.
4. Chapman, K. W.; Southon, P. D.; Weeks, C. L.; Kepert, C. J., Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue analogues. *Chemical Communication* **2005**, 3322-3324.
5. Hartman, M. R.; Peterson, V. K.; Liu, Y.; Kaye, S. S.; Long, J. R., Neutron Diffraction and Neutron Vibrational Spectroscopy Studies of Hydrogen Adsorption in the Prussian Blue Analogue $Cu_3[Co(CN)_6]_2$. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3221-3224.
6. Culp, J. T.; Matranga, C.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Bockrath, B., Hydrogen Storage Properties of Metal Nitroprussides $M[Fe(CN)_5NO]$, (M = Co, Ni). *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (16), 8325-8328.
7. Kaye, S. S.; Long, J. R., The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues. *Catalysis Today* **2007**, 120, (3-4), 311-316.
8. Natesakhawat, S.; Culp, J. T.; Matranga, C.; Bockrath, B., Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$, M = Co, Zn. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (2), 1055-1060.
9. Ciamician, G., The Photochemistry of de Future. *Science* **1912**, 36, 385-394.
10. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization *Proceedings of the National Academy of Sciences. USA* **2006**, 103, 15729-15735.
11. Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L., Alternative energy technologies. *Nature* **2001**, 414, (6861), 332-337.
12. Hefner, R. A., Where is energy going? In *Presentation at the 10th Repsol-Harvard Seminar on Energy Policy* Madrid, Spain, 1999.
13. Dunn, S., Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27, (3), 235-264.
14. Lubitz, W.; Tumas, W., Hydrogen: An Overview. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 3900-3903.
15. Armaroli, N.; Balzani, V., The future of energy supply: Challenges and opportunities. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, (1-2), 52-66.
16. Trimm, D. L.; Oumlinsan, Z. I., Onboard fuel conversion for hydrogen - fuel - cell - driven vehicles *Catalysis Reviews Science and Engineering* **2001**, 43, (1), 31 - 84.
17. Fierro, J. L. G.; Peña, M. A., In Supported Metal in Catalysis, Cap. 7. In Fernández - García, M.; Anderson, J. A., Eds. ICP: London, UK, 2005.
18. Mondal, K.; Lalvani, S. B., A second-order model for catalytic-transfer hydrogenation of edible oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2000**, 77, (1), 1-8.
19. Fernandez, M. B.; Tonetto, G. M.; Crapiste, G. H.; Damiani, D. E., Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst. *Journal of Food Engineering* **2007**, 82, (2), 199-208.
20. Mathiak, J.; Heinzl, A.; Roes, J.; Kalk, T.; Kraus, H.; Brandt, H., Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **2004**, 131, (1-2), 112-119.
21. Seo, Y. T.; Seo, D. J.; Jeong, J. H.; Yoon, W. L., Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs. *Journal of Power Sources* **2006**, 163, (1), 119-124.
22. Navarro, R. M.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G., Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 3952-3991.
23. Spivey, J. J., Catalysis in the development of clean energy technologies. *Catalysis Today* **2005**, 100, (1-2), 171-180.
24. Trimm, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catalysis Today* **1997**, 37, (3), 233-238.

25. Palo, D. R.; Dagle, R. A.; Holladay, J. D., Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 3992-4021.
26. Sjardin, M.; Damen, K. J.; Faaij, A. P. C., Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector. *Energy* **2006**, 31, (14), 2523-2555.
27. Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D. L.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K., Photocatalyst releasing hydrogen from water - Enhancing catalytic performance holds promise for hydrogen production by water splitting in sunlight. *Nature* **2006**, 440, (7082), 295-295.
28. Esswein, A. J.; Nocera, D. G., Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4022-4047.
29. Dempsey, J. L.; Esswein, A. J.; Manke, D. R.; Rosenthal, J.; Soper, J. D.; Nocera, D. G., Molecular Chemistry of Consequence to Renewable Energy. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, (20), 6879-6892.
30. Yang, J. Y.; Nocera, D. G., Catalase and Epoxidation Activity of Manganese Salen Complexes Bearing Two Xanthene Scaffolds. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (26), 8192-8198.
31. Soper, J. D.; Kryatov, S. V.; Rybak-Akimova, E. V.; Nocera, D. G., Proton-Directed Redox Control of O-O Bond Activation by Heme Hydroperoxidase Models. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (16), 5069-5075.
32. Kodama, T.; Gokon, N., Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4048-4077.
33. Nakamura, T., Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy* **1977**, 19, (5), 467-475.
34. Kubas, G. J., Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4152-4205.
35. Vignais, P. M.; Billoud, B., Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4206-4272.
36. Tian, F.; Toon, O. B.; Pavlov, A. A.; De Sterck, H., A hydrogen-rich early Earth atmosphere. *Science* **2005**, 308, (5724), 1014-1017.
37. Shima, S.; Thauer, R. K., A third type of hydrogenase catalyzing H₂ activation *Chemical Record* **2007**, 7, 37-46.
38. Schlapbach, L.; Zuttel, A., Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **2001**, 414, (6861), 353-358.
39. Struzhkin, V. V.; Militzer, B.; Mao, W. L.; Mao, H. k.; Hemley, R. J., Hydrogen Storage in Molecular Clathrates. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4133-4151.
40. Fichtner, M., Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage. *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, (6), 443-455.
41. Aguilar, G., Adsorción y Catálisis. In Universidad Autónoma de Puebla, 1988.
42. Au, M.; Jurgensen, A., Modified Lithium Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (13), 7062-7067.
43. Ikeda, T.; Mikami, Y.; Haruki, T., Mg-Promoted LiH-LiNH₂ Hydrogen Storage System Synthesized by Using the Mechanochemical Method. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (23), 8389-8396.
44. Janot, R.; Eymery, J. B.; Tarascon, J. M., Decomposition of LiAl(NH₂)₄ and Reaction with LiH for a Possible Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (5), 2335-2340.
45. Kang, X. D.; Wang, P.; Cheng, H. M., Improving Hydrogen Storage Performance of NaAlH₄ by Novel Two-Step Milling Method. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (12), 4879-4884.
46. Kojima, Y.; Matsumoto, M.; Kawai, Y.; Haga, T.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S. i.; Nakamori, Y.; Orimo, S. i., Hydrogen Absorption and Desorption by the Li-Al-N-H System. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (19), 9632-9636.
47. Leng, H.; Ichikawa, T.; Fujii, H., Hydrogen Storage Properties of Li-Mg-N-H Systems with Different Ratios of LiH/Mg(NH₂)₂. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (26), 12964-12968.

48. Mao, J. F.; Wu, Z.; Chen, T. J.; Weng, B. C.; Xu, N. X.; Huang, T. S.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Grant, D. M.; Walker, G. S.; Yu, X. B., Improved Hydrogen Storage of LiBH₄ Catalyzed Magnesium. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (33), 12495-12498.
49. Orimo, S. i.; Nakamori, Y.; Eliseo, J. R.; Zuttel, A.; Jensen, C. M., Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4111-4132.
50. Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Meisner, G. P.; Balogh, M. P., Improved Hydrogen Release from LiB_{0.33}N_{0.67}H_{2.67} with Noble Metal Additions. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (15), 7967-7974.
51. Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Meisner, G. P.; Balogh, M. P.; Vajo, J. J., Phase Boundaries and Reversibility of LiBH₄/MgH₂ Hydrogen Storage Material. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (35), 12881-12885.
52. Vajo, J. J.; Skeith, S. L.; Mertens, F., Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH₄. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (9), 3719-3722.
53. Lu, J.; Fang, Z. Z.; Sohn, H. Y., A New Li-Al-N-H System for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (29), 14236-14239.
54. Hester, K. C.; Strobel, T. A.; Sloan, E. D.; Koh, C. A.; Huq, A.; Schultz, A. J., Molecular Hydrogen Occupancy in Binary THF-H₂ Clathrate Hydrates by High Resolution Neutron Diffraction. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (29), 14024-14027.
55. Strobel, T. A.; Taylor, C. J.; Hester, K. C.; Dec, S. F.; Koh, C. A.; Miller, K. T.; Sloan, E. D., Molecular Hydrogen Storage in Binary THF-H₂ Clathrate Hydrates. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (34), 17121-17125.
56. Lee, T. B.; Kim, D.; Jung, D. H.; Choi, S. B.; Yoon, J. H.; Kim, J.; Choi, K.; Choi, S.-H., Understanding the mechanism of hydrogen adsorption into metal organic frameworks. *Catalysis Today* **2007**, 120, (3-4), 330-335.
57. Li, Y.; Yang, R. T., Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (3), 726-727.
58. Pan, L.; Sander, M. B.; Huang, X.; Li, J.; Smith, M.; Bittner, E.; Bockrath, B.; Johnson, J. K., Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (5), 1308-1309.
59. Poirier, E.; Chahine, R.; Benard, P.; Lafi, L.; Dorval-Douville, G.; Chandonia, P. A., Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2006**, 22, (21), 8784-8789.
60. Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (11), 3494-3495.
61. Belof, J. L.; Stern, A. C.; Eddaoudi, M.; Space, B., On the Mechanism of Hydrogen Storage in a Metal-Organic Framework Material. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, Available on line since 14-Nov-2007.
62. Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R., Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (46), 14176-14177.
63. Dailly, A.; Vajo, J. J.; Ahn, C. C., Saturation of Hydrogen Sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (3), 1099-1101.
64. Férey, G.; Latrocheb, M.; Serrea, C.; Millangea, F.; Loiseaua, T.; Percheron-Guéganb, A., Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂)(M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53 *Chemical Communication* **2003**, 2976-2977.
65. Panella, B.; Hirscher, M., Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals. *Advanced Materials* **2005**, 17, (5), 538-541.
66. Zhou, Z.; Zhao, J.; Chen, Z.; Gao, X.; Yan, T.; Wen, B.; Schleyer, P. v. R., Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Carbon and BN Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (27), 13363-13369.
67. Gogotsi, Y.; Dash, R. K.; Yushin, G.; Yildirim, T.; Laudisio, G.; Fischer, J. E., Tailoring of Nanoscale Porosity in Carbide-Derived Carbons for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (46), 16006-16007.

68. Tarasov, B. P.; Maehlen, J. P.; Lototsky, M. V.; Muradyan, V. E.; Yartys, V. A., Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 510-514.
69. Pinkerton, F. E.; Wicke, B. G.; Olk, C. H.; Tibbetts, G. G.; Meisner, G. P.; Meyer, M. S.; Herbst, J. F., Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials. *Journal of the Physical Chemistry B* **2000**, 104, (40), 9460-9467.
70. Anson, A.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Izquierdo, M. T.; Rubio, B.; Jagiello, J.; Thommes, M.; Parra, J. B.; Martinez, M. T., Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes. *Carbon* **2004**, 42, (7), 1243-1248.
71. Balema, V. P.; Dennis, K. W.; Pecharsky, V. K., Rapid solid-state transformation of tetrahedral [AlH₄]⁻ into octahedral [AlH₆]³⁻ in lithium aluminohydride. *Chemical Communications* **2000**, 1665.
72. Chen, J.; Kuriyama, N.; Xu, Q.; Takeshita, H. T.; Sakai, T., Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed LiAlH₄ and Li₃AlH₆. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (45), 11214-11220.
73. Srinivasan, S. S.; Brinks, H. W.; Hauback, B. C.; Sun, D.; Jensen, C. M., Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 377, (1-2), 283-289.
74. Fossdal, A.; Brinks, H. W.; Fonnelop, J. E.; Hauback, B. C., Pressure-composition isotherms and thermodynamic properties of TiF₃-enhanced Na₂LiAlH₆. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 397, (1-2), 135-139.
75. Graetz, J.; Lee, Y.; Reilly, J. J.; Park, S.; Vogt, T., Structures and thermodynamics of the mixed alkali alanates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 71, (18), 184115-7.
76. Fichtner, M.; Fuhr, O.; Kircher, O., Magnesium alanate--a material for reversible hydrogen storage? *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 418-422.
77. Pinkerton, F. E., Decomposition kinetics of lithium amide for hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 400, (1-2), 76-82.
78. Hu, Y. H.; Ruckenstein, E., Ultrafast Reaction between Li₃N and LiNH₂ To Prepare the Effective Hydrogen Storage Material Li₂NH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, (14), 4993-4998.
79. Matsumoto, M.; Haga, T.; Kawai, Y.; Kojima, Y., Hydrogen desorption reactions of Li-N-H hydrogen storage system: Estimation of activation free energy. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 439, (1-2), 358-362.
80. Shaw, L. L.; Ren, R.; Markmaitree, T.; Osborn, W., Effects of mechanical activation on dehydrogenation of the lithium amide and lithium hydride system. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, (1-2), 263-271.
81. Song, Y.; Guo, Z. X., Electronic structure, stability and bonding of the Li-N-H hydrogen storage system. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (19), 195120-7.
82. Kojima, Y.; Kawai, Y.; Ohba, N., Hydrogen storage of metal nitrides by a mechanochemical reaction. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 81-87.
83. Hu, J.; Xiong, Z.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Effects of ball-milling conditions on dehydrogenation of Mg(NH₂)₂-MgH₂. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 120-125.
84. Luo, W.; Sickafoose, S., Thermodynamic and structural characterization of the Mg-Li-N-H hydrogen storage system. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 407, (1-2), 274-281.
85. Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C., Activation of hydrogen storage materials in the Li-Mg-N-H system: Effect on storage properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 430, (1-2), 334-338.
86. Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P.; Luo, W.; Gross, K.; Wang, J., Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 398, (1-2), 235-239.
87. Hu, J.; Xiong, Z.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Hydrogen releasing reaction between Mg(NH₂)₂ and CaH₂. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 116-119.

88. Liu, Y.; Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Hydrogen absorption/desorption behaviors over a quaternary Mg-Ca-Li-N-H system. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 135-138.
89. Kojima, Y.; Matsumoto, M.; Kawai, Y.; Haga, T.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S. i.; Nakamori, Y.; Orimo, S. i., Hydrogen Absorption and Desorption by the Li-Al-N-H System. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (19), 9632-9636.
90. Lu, J.; Fang, Z. Z.; Sohn, H. Y., A New Li-Al-N-H System for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (29), 14236-14239.
91. Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Meisner, G. P.; Balogh, M. P., Improved Hydrogen Release from LiB_{0.33}N_{0.67}H_{2.67} with Noble Metal Additions. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (15), 7967-7974.
92. Nakamori, Y.; Ninomiya, A.; Kitahara, G.; Aoki, M.; Noritake, T.; Miwa, K.; Kojima, Y.; Orimo, S., Dehydrogenating reactions of mixed complex hydrides. *Journal of Power Sources* **2006**, 155, (2), 447-455.
93. Orimo, S.; Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.; Züttel, A., Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 427-430.
94. Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i., First-principles study on lithium borohydride LiBH[_{sub 4}]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2004**, 69, (24), 245120-8.
95. Nakamori, Y.; Miwa, K.; Ninomiya, A.; Li, H.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Züttel, A.; Orimo, S.-i., Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (4), 045126-9.
96. Frankcombe, T. J.; Kroes, G.-J.; Züttel, A., Theoretical calculation of the energy of formation of LiBH₄. *Chemical Physics Letters* **2005**, 405, (1-3), 73-78.
97. Alapati, S. V.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S., Identification of Destabilized Metal Hydrides for Hydrogen Storage Using First Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (17), 8769-8776.
98. Ohba, N.; Miwa, K.; Aoki, M.; Noritake, T.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i.; Züttel, A., First-principles study on the stability of intermediate compounds of LiBH₄. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (7), 075110-7.
99. Orimo, S.; Nakamori, Y.; Ohba, N.; Miwa, K.; Aoki, M.; Towata, S.; Züttel, A., Experimental studies on intermediate compound of LiBH₄. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 021920.
100. Kang, J. K.; Kim, S. Y.; Han, Y. S.; Muller, R. P., A candidate LiBH₄ for hydrogen storage: Crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 111904.
101. Johnson, S. R.; Anderson, P. A.; Edwards, P. P.; Gameson, I.; Prendergast, J. W.; Al-Mamouri, M.; Book, D.; Harris, I. R.; Speight, J. D.; Walton, A., Chemical activation of MgH₂; a new route to superior hydrogen storage materials. *Chemical Communications* **2005**, 2823 - 2825.
102. Yu, X. B.; Grant, D. M.; Walker, G. S., A new dehydrogenation mechanism for reversible multicomponent borohydride systems-The role of Li-Mg alloy. *Chemical Communications* **2006**, 3906.
103. Miwa, K.; Aoki, M.; Noritake, T.; Ohba, N.; Nakamori, Y.; Towata, S.-i.; Züttel, A.; Orimo, S.-i., Thermodynamical stability of calcium borohydride Ca(BH₄)₂. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (15), 155122-5.
104. Nakamori, Y.; Li, H. W.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S., Syntheses and Hydrogen Desorption Properties of Metal-Borohydrides M(BH₄)_n (M=Mg, Sc, Zr, Ti, and Zn; n=2-4) as Advanced Hydrogen Storage Materials. *Materials Transactions*. **2006**, 47, (08), 1898-1901.
105. Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Kjekshus, A.; Fjellvåg, H., High hydrogen content complex hydrides: A density-functional study. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 071906.
106. Li, H. W.; Orimo, S.; Nakamori, Y.; Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.; Züttel, A., Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 446-447, 315-318.

107. Matsunaga, T.; Buchter, F.; Mauron, P.; Bielman, M.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S.; Zuttel, A., Hydrogen storage properties of Mg[BH₄]₂. *Journal of Alloys and Compounds* In Press, Corrected Proof, 702.
108. Bogdanovi, B.; Schwickardi, M., Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 253-254, 1-9.
109. Zuttel, A.; Rentsch, S.; Fischer, P.; Wenger, P.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C., Hydrogen storage properties of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 515-520.
110. Zuttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C., LiBH₄ a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources* **2003**, 118, (1-2), 1-7.
111. Davy, H., The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886)* **1811**, 101, 1-35.
112. Powell, H. M., The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds. *Journal of the Chemical Society* **1948**, 61 - 73.
113. Dyadin, Y. A.; Larionov, E. G.; Manakov, A. Y.; Zhurko, F. V.; Aladko, E. Y.; Mikina, T. V.; Komarov, V. Y., Clathrate hydrates of hydrogen and neon. *Mendeleev Communications* **1999**, 9, 209 - 210.
114. Mao, W. L.; Mao, H.-k.; Goncharov, A. F.; Struzhkin, V. V.; Guo, Q.; Hu, J.; Shu, J.; Hemley, R. J.; Somayazulu, M.; Zhao, Y., Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate. *Science* **2002**, 297, (5590), 2247-2249.
115. Mao, W. L.; Mao, H.-k., From the Cover: Hydrogen storage in molecular compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, 101, (3), 708-710.
116. Somayazulu, M. S.; Finger, L. W.; Hemley, R. J.; Mao, H. K., High-Pressure Compounds in Methane-Hydrogen Mixtures. *Science* **1996**, 271, (5254), 1400-1402.
117. Loubeyre, P.; Letoullec, R.; Pinceaux, J., Compression of Ar(H₂)₂ up to 175 GPa: A new path for the dissociation of molecular hydrogen? *Physical Review Letters* **1994**, 72 1360 -1363.
118. Florusse, L. J.; Peters, C. J.; Schoonman, J.; Hester, K. C.; Koh, C. A.; Dec, S. F.; Marsh, K. N.; Sloan, E. D., Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate. *Science* **2004**, 306, (5695), 469-471.
119. Lee, H.; Lee, J.-w.; Kim, D. Y.; Park, J.; Seo, Y.-T.; Zeng, H.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A., Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature* **2005**, 434, (7034), 743-746.
120. Alavi, S.; Ripmeester, J. A.; Klug, D. D., Molecular-dynamics simulations of binary structure II hydrogen and tetrahydrofuran clathrates *Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 014704
121. Vos, W. L.; Finger, L. W.; Hemley, R. J.; Mao, H.-k., Novel H₂-H₂O clathrates at high pressures. *Physical Review Letters* **1993**, 71, (19), 3150.
122. Mao, W.; Mao, H. K. Composition and method for hydrogen storage. Patent No. 6,735,960, 2002.
123. Fierro, J. L. G., *Clatratos: Una forma simple de almacenar hidrógeno*. Energía y Sostenibilidad: <http://weblogs.madrimasd.org/energiasalternativas/archive/2007/03/21/61918.aspx>, **2007**.
124. Benard, P.; Chahine, R.; Chandonia, P. A.; Cossement, D.; Dorval-Douville, G.; Lafi, L.; Lachance, P.; Paggiaro, R.; Poirier, E., Comparison of hydrogen adsorption on nanoporous materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 446-447, 380-384.
125. Thomas, K. M., Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today* **2007**, 120, (3-4), 389-398.
126. Zhao, X. B.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M., Hydrogen Adsorption on Functionalized Nanoporous Activated Carbons. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (18), 8880-8888.
127. Zhao, X.; Villar-Rodil, S.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M., Kinetic Isotope Effect for H₂ and D₂. Quantum Molecular Sieving in Adsorption/Desorption on Porous Carbon Materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (20), 9947-9955.

128. Kuznetsova, A.; Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E., Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports. *Chemical Physics Letters* **2000**, 321, (3-4), 292-296.
129. Panella, B.; Hirscher, M.; Roth, S., Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon* **2005**, 43, (10), 2209-2214.
130. Poirier, E.; Chahine, R.; Tessier, A.; Bose, T. K., Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples. *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, (5), 055101-6.
131. Ye, Y.; Ahn, C. C.; Witham, C.; Fultz, B.; Liu, J.; Rinzler, A. G.; Colbert, D.; Smith, K. A.; Smalley, R. E., Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **1999**, 74, (16), 2307-2309.
132. Yang, R. T., Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon* **2000**, 38, (4), 623-626.
133. Poirier, E.; Chahine, R.; Bose, T. K., Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, 26, (8), 831-835.
134. Benard, P.; Chahine, R., Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta Materialia* **2007**, 56, (10), 803-808.
135. Dash, R.; Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Laudisio, G.; Singer, J.; Fischer, J.; Kucheyev, S., Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon* **2006**, 44, (12), 2489-2497.
136. Ritschel, M.; Uhlemann, M.; Gutfleisch, O.; Leonhardt, A.; Graff, A.; Täschner, C.; Fink, J., Hydrogen storage in different carbon nanostructures. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, (16), 2985-2987.
137. Anson, A.; Jagiello, J.; Parra, J. B.; Sanjuan, M. L.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Martinez, M. T., Porosity, Surface Area, Surface Energy, and Hydrogen Adsorption in Nanostructured Carbons. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (40), 15820-15826.
138. Züttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Wenger, P., Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, 78, (7), 941-946.
139. Lachance, P.; Benard, P., Specific Surface Effects on the Storage of Hydrogen on Carbon Nanostructures. *International Journal of Green Energy* **2007**, 4, (4), 377 - 384.
140. Kim, Y.-H.; Zhao, Y.; Williamson, A.; Heben, M. J.; Zhang, S. B., Nondissociative Adsorption of H₂ Molecules in Light-Element-Doped Fullerenes. *Physical Review Letters* **2006**, 96, (1), 016102-4.
141. Yildirim, T.; Ciraci, S., Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium. *Physical Review Letters* **2005**, 94, (17), 175501.
142. Yildirim, T.; Iniguez, J.; Ciraci, S., Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C[_{sub}60]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 72, (15), 153403-4.
143. Sun, Q.; Wang, Q.; Jena, P.; Kawazoe, Y., Clustering of Ti on a C₆₀ Surface and Its Effect on Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (42), 14582-14583.
144. Lachawiec, A. J.; Qi, G.; Yang, R. T., Hydrogen Storage in Nanostructured Carbons by Spillover: Bridge-Building Enhancement. *Langmuir* **2005**, 21, (24), 11418-11424.
145. Nijkamp, M. G.; Raaymakers, J. E. M. J.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P., Hydrogen storage using physisorption – materials demands. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2001**, 72, (5), 619-623.
146. Forster, P. M.; Cheetham, A. K., The role of reaction conditions and ligand flexibility in metal-organic hybrid materials--examples from metal diglycolates and iminodiacetates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, (1-2), 57-64.
147. O. M. Yaghi, G. L., Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4-bpy)Cl]. *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, (2), 207-209.
148. Kaskel, S.; Schuth, F.; Stocker, M., Metal-organic open frameworks (MOFs). *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, (1-2), 1.

149. Eddaoudi, M.; Li, H. L.; Yaghi, O. M., Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, (7), 1391-1397.
150. Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S., Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, (1-2), 81-88.
151. Rosseinsky, M. J., Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, (1-2), 15-30.
152. Hanika-Heidl, H.; Fischer, R. D., Encapsulation of the large potassium cryptate ion [K [middle dot] 222]⁺ by the super-Prussian blue framework [(Me₃Sn)₃Ru(CN)₆]. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, (1-2), 65-69.
153. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage *Science* **2002**, *295*, 469.
154. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378*, (6558), 703-706.
155. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, (4), 1304-1315.
156. Lee, E. Y.; Suh, M. P., A Robust Porous Material Constructed of Linear Coordination Polymer Chains: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations upon Dehydration and Rehydration. *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, (21), 2798-2801.
157. Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M., High H₂ Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites. *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, (30), 4745-4749.
158. Forster, P. M.; Eckert, J.; Chang, J.-S.; Park, S.-E.; Ferey, G.; Cheetham, A. K., Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel(II) Phosphates. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *125*, 1309-1312.
159. Yang, Q.; Zhong, C., Understanding Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: A Computational Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, (2), 655-658.
160. Yildirim, T.; Hartman, M. R., Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nanocage Formation in Metal-Organic Frameworks. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, (21), 215504-4.
161. Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R., Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, (51), 16876-16883.
162. Peterson, V. K.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Kepert, C. J., Neutron Powder Diffraction Study of D₂ Sorption in Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, (49), 15578-15579.
163. Samanta, A.; Furuta, T.; Li, J., Theoretical assessment of the elastic constants and hydrogen storage capacity of some metal-organic framework materials. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, (8), 084714.
164. Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T., Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5314-5315.
165. Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences. USA* **2006**, *103*, (27), 10186-10191.
166. Hayashi, H.; COTE, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Zeolite A imidazolate frameworks. *Nature Materials* **2007**, *6*, 501-506.
167. Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; Brenna, S.; Castelli, F.; Galli, S.; Maspero, A.; Sironi, A., Synthesis and ab-initio XRPD structure of group 12 imidazolato polymers. *Chemical Communication* **2003**, 2018-2019.

168. Tian, Y.-Q.; Chen, Z.-X.; Weng, L.-H.; Guo, H.-B.; Gao, S.; Zhao, D. Y., Two Polymorphs of Cobalt(II) Imidazolate Polymers Synthesized Solvothermally by Using One Organic Template N,N-Dimethylacetamide. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, (15), 4631-4635.
169. Tian, Y.-Q.; Xu, H.-J.; Weng, L.-H.; Chen, Z.-X.; Zhao, D.-Y.; You, X.-Z., [Cu(I)]: Is this Air-Stable Copper(I) Imidazolate (8210)-Net Polymer the Species Responsible for the Corrosion-Inhibiting Properties of Imidazole with Copper Metal? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 1813-1816.
170. Huang, X.-C.; Zhang, J.-P.; Lin, Y.-Y.; Yua, X.-L.; Chen, X.-M., Two mixed-valence copper(I,II) imidazolate coordination polymers: metal-valence tuning approach for new topological structures. *Chemical Communication* **2004**, (1100-1101).
171. Lee, J.-Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I., Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chemical Communications* **2006**, 2670 - 2672.
172. Germain, J.; Hradil, J.; Frechet, J. M. J.; Svec, F., High Surface Area Nanoporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (18), 4430-4435.
173. McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A., Towards Polymer-Based Hydrogen Storage Materials: Engineering Ultramicroporous Cavities within Polymers of Intrinsic Microporosity. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, (11), 1804-1807.
174. McKeown, N. B.; Budd, P. M., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 675 - 683.
175. Ludi, A.; Gudel, H. U., Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. In *Structure and Bonding*, Berlin, 1973; Vol. 14, pp 1–21.
176. Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autie, M., Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 96, (1-3), 222-236.
177. Roque, J.; Reguera, E.; Balmaseda, J.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; del Castillo, L. F., Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 103, (1-3), 57-71.
178. Gravereau, P.; Garnier, E.; Hardy, A., Les hexacyanoferrates zéolithiques: structure cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. *Acta Crystallographica B* **1979**, 35, (12), 2843-2848.
179. Garnier, E.; Gravereau, P.; Hardy, A., Zeolitic iron cyanides: the structure of $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. *Acta Crystallographica B* **1982**, 38, (5), 1401-1405.
180. Gravereau, P.; Garnier, E., Crystal structure and characterization of $Cs_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. *Revue de Chimie Minérale* **1983**, 20, 68-77.
181. Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E.; Lima, E.; Balmaseda, J., An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, 68, 1630-1642.
182. Boxhoorn, G.; Moolhuysen, J.; Coolegem, J. G. F.; Santen, R. A. v., Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves. *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. **1985**, 1305-1307.
183. Dunbar, K. R.; Heintz, R. A., Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives *Progress in Inorganic Chemistry*. **1997**, 283-391.
184. Kuyper, J.; Boxhoorn, G., Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves. *Journal of Catalysis* **1987**, 105, (1), 163-174.
185. Ayrault, S.; Jimenez, B.; Garnier, E.; Fedoroff, M.; Jones, D. J.; Loos-Neskovic, C., Sorption mechanisms of cesium on $Cu^{II}2Fe^{II}(CN)_6$ and $Cu^{II}3(Fe^{III}(CN)_6)_2$ hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 141, 475-485.
186. Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autie, M., Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 96, 222–236.
187. Lima, E.; Balmaseda, J.; Reguera, E., ^{129}Xe NMR spectroscopy study of porous hexacyanometallates *Langmuir* **2007**, 23, 5752-5756.
188. Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Maxey, E. R.; Richardson, J. W., Direct observation of adsorbed H₂-framework interactions in the Prussian Blue analogue $Mn^{II}3[Co^{III}(CN)_6]_2$: The

- relative importance of accessible coordination sites and van der Waals interactions. *Chemical Communications* **2006**, (38), 4013-4015.
189. Gómez, A.; Lara, V. H.; Bosch, P.; Reguera, E., The structure of two manganese hexacyanometallates(II): $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot 8H_2O$ and $Mn_2[Os(CN)_6] \cdot 8H_2O$. *Powder Diffraction* **2002**, 17, (2), 144-148.
190. Rodríguez-Hernández, J.; Gómez, A.; Reguera, E., Crystal structures of hexacyanometallates with bifurcated cyano groups. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, 40 6076-6082.
191. Gómez, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E., Crystal structures of cubic nitroprussides: $M^+(Fe(CN)_5NO) \cdot xH_2O$, (M=Fe,Co,Ni). Obtaining structural information from the background. *Powder Diffraction* **2007**, 22, (1), 27-34.
192. Reguera, E.; Dago, A.; Gomez, A.; Bertran, J. F., Structural changes in insoluble metal nitroprussides on ageing. *Polyhedron* **1996**, 15, (18), 3139-3145.
193. Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E.; Mir, M.; Mascarenhas, Y. P., Crystal structures of three anhydrous nitroprussides: $M(Fe(CN)_5NO)$ M=Mn,Zn,Cd. *Powder Diffraction* **2007**, 22, (1), 40.
194. Gomez, A.; Reguera, E.; Cranswick, L. M. D., The structure of two orthorhombic nitroprussides: $Cd Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ and $Zn Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$. *Polyhedron* **2001**, 20, (3-4), 165-170.
195. Mullica, D. F.; Tippin, D. B.; Sappenfield, E. L., The crystal structures of two nitroprussides: $Mn(Fe(CN)_5NO) \cdot 3H_2O$ and $Cd(Fe(CN)_5NO) \cdot 3H_2O$. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, 174, 129-135.
196. Mullica, D. F.; Sappenfield, E. L.; Tippin, D. B.; Leschnitzer, D. H., The Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure analysis of zinc nitrosylpentacyanoferrate trihydrate, $Zn(Fe(CN)_5NO) \cdot 3H_2O$. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 164, 99-103.
197. Gómez, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E., Unique coordination in metal nitroprussides: The structure of $Cu[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ and $Cu[Fe(CN)_5NO]$. *Journal of Chemical Crystallography* **2004** 34, (12), 893-903.
198. Micromeritics *Application Note No. 136: Using the ASAP 2020 for Determining the Hydrogen Adsorption Capacity of Powders and Porous Materials*.
199. Kubas Gregory J.; Fundamentals of H_2 Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H_2 Production and Storage; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152-4205
200. Yun Xia Yang; Ranjeet K. Singh, Paul A. Webley; Hydrogen adsorption in transition metal carbon nano-structures; *Adsorption* **2008**, 14: 265-274
201. Liu Y, Kabbour H., Brown C. M., Neumann D A. and Ahn Ch C.; Increasing the Density of Adsorbed Hydrogen with Coordinatively Unsaturated Metal Centers in Metal-Organic Framework; *Langmuir* ,**2008**
202. Reguera L.,Balmaseda J., del Castillo L. F., and Reguera E.; Hydrogen Storage in Porous Cyanometalates: Role of the Exchangeable Alkali Metal; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5589-5597.

6. Anexos

Anexo I. Características del almacenamiento de hidrógeno en hidruros.

Tabla I.I. Características del almacenamiento de hidrógeno en amidas y materiales relacionados.

Reacción	% en peso de hidrógeno			Condiciones: temp (°C) (presión(MPa))		Teor/exp ΔH_{deshid} kJ/mol H_2	Ref
	Ideal	Observ (1ªdeshid)	Observ (rehid)	1ªdeshid	Rehid		
$LiNH_2 + 2LiH = Li_3N + 2H_2$	10	9	5 – 5,5	170 - 400	195 – 285 (0,01 – 1,0)	T 80,5 - 99	1-15
$Li_2NH + LiH = Li_3N + H_2$	5,5	~5,5		350 - 400		T 48 - 165	
$LiNH_2 + LiH = Li_2NH + 2H_2$	6,5 (-6,85)	5,5	3 – 6,8	170 - 300	192 – 285 (0.01 – 1,0)	T40,9- 74,8 E60 – 65,6	
$CaNH + CaH_2 = Ca_2NH + H_2$	2,1	3,5	1,9		500 – 550 (0,001– 0,1)	E 88,7	1, 16-19
$Ca(NH_2)_2 + CaH_2 = 2CaNH + 2H_2$	3,5					T 57	
$2CaNH + CaH_2 = Ca_3N_2 + 2H_2$	2,7	2,4	~1,1		500 – 600 (<0,68)	T 115	
$Ca(NH_2)_2 + 2 LiH = CaNH + Li_2NH + 2H_2$	4,5	4,5	2,5	120 - 300	180 (3,0)		
$2Ca(NH_2)_2 + 2NaH = 2NaNH_2 + Ca-Na-H + H_2$		1,1	1	120 - 270	~200 (7,0)	E 55	
$Mg(NH_2)_2 + 2MgH_2 = Mg_3N_2 + 4H_2$	7,4	~7		RT - 450		T 2 – 3,5	19-22
$Mg(NH_2)_2 + MgH_2 = 2MgNH + 2H_2$	4,9	4,8		65 - 310		T 43	
$Mg(NH_2)_2 + nLiH = Li_2Mg(NH)_2 + (n-2)LiH + 2H_2$							18, 23- 32
n = 2	5,6		5,4	140 - 280	250 (0,1 – 8,0)	E38,9– 44,1	
n = $\frac{8}{3}$	5,2		5,1				
n = 4	4,6		4,5				
$Mg(NH_2)_2 + \frac{8}{3}LiH = \frac{1}{3}Mg_3N_2 + \frac{4}{3}Li_2NH + \frac{8}{3}H_2$	6,9	~7		140 - 280			
$Mg(NH_2)_2 + 4LiH = \frac{1}{3}Mg_3N_2 + \frac{4}{3}Li_2NH + 4H_2$	9,1	~7		140 - 520			
$Mg(NH_2)_2 + 1,5NaH$		2,2	2,2	RT - 160	160 – 200 0.3 – 3 ^{psi}	E 80	21, 33- 36

$2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4 \text{CaH}_2 = \text{CaMg}_2\text{N}_2 + \text{Ca}_2\text{NH} + \text{CaNH} + 7\text{H}_2$	5	4,9	~1	60 - 510	200 - 250 (10,0)		
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2 = \text{MgCa}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	4,1	0,5 - 3,9		80 - 400			
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH} = \text{Li}_4\text{MgCa}(\text{NH})_4 + 4\text{H}_2$	5	2,7 - 3,0	2,7	220 (0.1 - 50)			
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiAlH}_4 = \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 4 \text{H}_2$	9,6	4,1		RT - 600			37-40
$2\text{LiNH}_2 + 2\text{LiAlH}_4 = 2\text{Li}_2\text{AlNH} + 5 \text{H}_2$		~8		50 - 350			
$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiAlH}_4 = 2\text{Al} + \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} + 4 \text{H}_2$	8,2	8,1		85 - 320			
$6\text{LiNH}_2 + 2\text{Li}_3\text{AlH}_6 = 6\text{Li}_2\text{NH} + 2\text{Al} + 9\text{H}_2$	7,4	7,1	7,1	150 - 300	300 (13,6)		
$8\text{LiNH}_2 + 4\text{Li}_3\text{AlH}_6 = 4\text{Li}_2\text{NH} + 6\text{LiH} + 2\text{Li}_3\text{AlN}_2 + 2\text{Al} + 15\text{H}_2$	7,6	6,9	3 - 4	100 - 500	200 - 300 (0,004 - 10,0)	T 23 E 29	
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4 = \text{LiBN}_2 + 4 \text{H}_2$	11,9	>10	1,4	250 - 380	RT - 150 (8,4)	T 23	

Tabla I.II. Características del almacenamiento de hidrógeno en alانات.

Reacción	% en masa de hidrógeno			Condiciones: temp (°C) (presión(MPa))		Teor/ex p ΔH_{deshid} kJ/mol H_2	Ref
	Ideal	Observ (1ª deshid)	Observ (rehid)	1ª deshid	Rehid		
$\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	8,0	8,0		201		E 5,8	46
$\text{LiAlH}_4 = \frac{1}{3} \text{Li}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{H}_2$	5,3	5,3		187-218		E -9,1	46, 47
$\text{LiAlH}_4 = \frac{1}{3} \text{Li}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{H}_2$ (dopado con Ti)	5,3	5,3		25			48
$\text{Li}_3\text{AlH}_6 = 3 \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	5,6	5,6		228-282		E 27,0	46, 47
$\text{Li}_3\text{AlH}_6 = 3 \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ (dopado con Ti)	5,6	5,5		100-120			49
$\text{NaAlH}_4 = \text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	5,6	5,6	5,6	265	27,0 (17,5)	E 56,5	50-52
$\text{NaAlH}_4 = \text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ (dopado con Ti)	5,6	5,0	3,5-4,3	160	12,0-15,0 (11,5)	E 56,5	53-55
$\text{NaAlH}_4 = \frac{1}{3} \alpha - \text{Na}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{H}_2$	3,7	3,7		210-220		E 36,0	50
$\text{NaAlH}_4 = \frac{1}{3} \alpha - \text{Na}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{H}_2$ (dopado con Ti)	3,7	3,7	3,5	90-150	12,0 (11,5)	E 37,0; 40,9	53-55

$\beta - \text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	3,0	3,0		250		E 46,8	50-52
$\beta - \text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ (dopado con Ti)	3,0	3,0	2,9	100-150	12,0 (11,5)	E 47,0	53, 56
$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 = 2\text{NaH} + \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	3,5	3,2	2,8-3,2	170-250		E 53,0	57, 58
$\text{Na}_2\text{LiAlH}_6 = 2\text{NaH} + \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ (dopado con Ti)	3,5	3,0	2,6-3,0	170-250		E 53,0	
$\text{KAlH}_4 = \text{KH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	4,3	3,5	2,6-3,7	290	25,0-33,0 (0,10)	E ~86,0	59
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 = \text{MgH}_2 + 2 \text{Al} + 3 \text{H}_2$	6,9	6,9		163-285			60
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 = \text{MgH}_2 + 2 \text{Al} + 3 \text{H}_2$ (dopado con Ti)	6,9	6,9		140 - 200			

Tabla I.III. Características del almacenamiento de hidrógeno en borohidruros

Reacción	% en masa de hidrógeno			Condiciones: temp (°C) (presión(MPa))		Teor/exp ΔH_{deshid} kJ/mol H_2	Ref
	Ideal	Observ (1ª deshid)	Observ (rehid)	1ª deshid	Rehid		
$\text{LiBH}_4 = \text{LiH} + \text{B} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	13,9	13,5	5 - 10	180 - 500	600 - 650 (7,0 - 35,0)	T 52-76	61-69
$\text{LiBH}_4 = \frac{1}{12} \text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} + \frac{5}{6} \text{LiH} + \frac{13}{12} \text{H}_2$	10	~11		430 - 460		T56	70-72
$\text{LiBH}_4 + = \frac{1}{3} \text{Li}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{H}_2$	11,4	6 - 10	8 - 10	300 - 585	315 - 450 (0,5 - 2,0)	T46 / E40,5	68, 73, 74
$\text{LiBH}_4 = 3 \text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	11,9	>10	1,4	250 - 380	RT - 150 (8,4)	T 23	37, 41-43
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 = \frac{2}{3} \text{CaH}_2 + \frac{1}{3} \text{CaB}_6 + \frac{10}{3} \text{H}_2$	9,6					T 32	75
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 : \text{M} = \text{metales alcalinos, alcalinos terreos y de transición}$	Ver referencia en cada caso						65, 76-79

Anexo II.

Tabla II.I Características del almacenamiento de hidrógeno en MOFs.

Material	% en masa de H ₂ adsorbido	Temp(K)	P(atm)	Reversibilidad
IRMOF-1 ⁸⁰ Zn ₄ O(BDC) ₃	5	77	50	Reversible
IRMOF-6 ⁸⁰ Zn ₄ O(CBBDC) ₃	4,8	77	50	Reversible
IRMOF-11 ⁸⁰ Zn ₄ O(HPDC) ₃	3.5	77	34	Reversible
IRMOF-20 ⁸⁰ Zn ₄ O(TTDC) ₃	6,7	77	70-80	Reversible
MRMOF-177 ⁸⁰ Zn ₄ O(BTB) ₃	7,5	77	70-80	Reversible
MOF-74 ⁸⁰ {Zn ₃ [(O) ₃ (CO ₂)] ₃ helices+D HBDC	2.3	77	26	Reversible
HKUST-1 ⁸⁰ Cu(CO ₂) ₄ +BTC	3	77	45	Reversible
MOF-5 ⁸¹ Zn ₄ O(BDC) ₃	4.5	78	1	Reversible
	1	295	20	
MOF-5 ⁸²	4	77	35	Reversible
Al(OH)BDC ⁸²	2,8	77	10-20	Reversible
Cr(OH)BDC ⁸²	2,3	77	17	Reversible
IRMOF-8 ⁸³	4,3	77	30	Reversible
MIL-53 ⁸⁴ Al(OH)BDC	3.8	77	15,8	Histéresis Recuperación: 2,2%
MIL-53 ⁸⁴ Cr(OH)BDC	3.1	77	15,8	Histéresis Recuperación: 1,8%
MOF-5 ⁸⁵	1.28 (vía spillover)	77	1	Reversible
IRMOF-8 ⁸⁵	1.48 (vía spillover)	77	1	Reversible
MOF-5 ⁸⁶	1.6	77	50	-
	0.19		70	-

IRMOF-8 ⁸⁷	>3	273	100	-
MOF-5 ⁸⁸ Zn ₄ O(BDC) ₃	10	77	100	Reversible (luego de 24 ciclos de adsorción-desorción)
	11,5		170	

IRMOF: Compuestos isoreticulares a los MOF (con enrejados porosos similares), que difieren en polaridad y reactividad, así como en los grupos unidos a las unidades aromáticas (grupos presentes en el elemento de ensamblaje orgánico)^{89, 90}.

7. Bibliografía de Anexos

1. Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L., Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature* **2002**, 420, (6913), 302-304.
2. Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L., Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (39), 10967-10970.
3. Hu, Y. H.; Ruckenstein, E., H₂ Storage in Li₃N. Temperature-Programmed Hydrogenation and Dehydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42, (21), 5135-5139.
4. Pinkerton, F. E., Decomposition kinetics of lithium amide for hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 400, (1-2), 76-82.
5. Meisner, G. P.; Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Balogh, M. P.; Kundrat, M. D., Study of the lithium-nitrogen-hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 24-26.
6. Kojima, Y.; Kawai, Y., IR characterizations of lithium imide and amide. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 395, (1-2), 236-239.
7. Hu, Y. H.; Ruckenstein, E., High Reversible Hydrogen Capacity of LiNH₂Li₃N Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, (5), 1510-1513.
8. Hu, Y. H.; Ruckenstein, E., Ultrafast Reaction between Li₃N and LiNH₂ To Prepare the Effective Hydrogen Storage Material Li₂NH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, (14), 4993-4998.
9. Markmaitree, T.; Ren, R.; Shaw, L. L., Enhancement of Lithium Amide to Lithium Imide Transition via Mechanical Activation. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (41), 20710-20718.
10. Matsumoto, M.; Haga, T.; Kawai, Y.; Kojima, Y., Hydrogen desorption reactions of Li-N-H hydrogen storage system: Estimation of activation free energy. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 439, (1-2), 358-362.
11. Shaw, L. L.; Ren, R.; Markmaitree, T.; Osborn, W., Effects of mechanical activation on dehydrogenation of the lithium amide and lithium hydride system. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, (1-2), 263-271.
12. Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i., First-principles study on lithium amide for hydrogen storage. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 71, (19), 195109-6.
13. Herbst, J. F.; Hector, J. L. G., Energetics of the Li amide/Li imide hydrogen storage reaction. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 72, (12), 125120-8.
14. Song, Y.; Guo, Z. X., Electronic structure, stability and bonding of the Li-N-H hydrogen storage system. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (19), 195120-7.
15. Magyari-Kope, B.; Ozolins, V.; Wolverton, C., Theoretical prediction of low-energy crystal structures and hydrogen storage energetics in Li₂NH. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 73, (22), 220101-4.
16. Xiong, Z.; Chen, P.; Wu, G.; Lin, J.; Tan, K. L., Investigations into the interaction between hydrogen and calcium nitride. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 1676 - 1680.

17. Hino, S.; Ichikawa, T.; Leng, H.; Fujii, H., Hydrogen desorption properties of the Ca-N-H system. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 398, (1-2), 62-66.
18. Xiong, Z.; Wu, G.; Hu, J.; Chen, P.; Luo, W.; Wang, J., Investigations on hydrogen storage over Li-Mg-N-H complex--the effect of compositional changes. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 417, (1-2), 190-194.
19. Kojima, Y.; Kawai, Y.; Ohba, N., Hydrogen storage of metal nitrides by a mechanochemical reaction. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 81-87.
20. Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Orimo, S., Synthesis and dehydriding studies of Mg-N-H systems. *Journal of Power Sources* **2004**, 138, (1-2), 309-312.
21. Hu, J.; Xiong, Z.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Effects of ball-milling conditions on dehydrogenation of Mg(NH₂)₂-MgH₂. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 120-125.
22. Leng, H. Y.; Ichikawa, T.; Isobe, S.; Hino, S.; Hanada, N.; Fujii, H., Desorption behaviours from metal-N-H systems synthesized by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 443-447.
23. Leng, H. Y.; Ichikawa, T.; Hino, S.; Hanada, N.; Isobe, S.; Fujii, H., New Metal-N-H System Composed of Mg(NH₂)₂ and LiH for Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (26), 8763-8765.
24. Luo, W., (LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 381, (1-2), 284-287.
25. Luo, W., Corrigendum to "(LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system": [J. Alloys Comp. 381 (2004) 284-287]. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 385, (1-2), 316.
26. Luo, W.; Sickafoose, S., Thermodynamic and structural characterization of the Mg-Li-N-H hydrogen storage system. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 407, (1-2), 274-281.
27. Chen, Y.; Wu, C.-Z.; Wang, P.; Cheng, H.-M., Structure and hydrogen storage property of ball-milled LiNH₂/MgH₂ mixture. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, 31, (9), 1236-1240.
28. Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C., Activation of hydrogen storage materials in the Li-Mg-N-H system: Effect on storage properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 430, (1-2), 334-338.
29. Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S., Reversible hydrogen-storage functions for mixtures of Li 3N and Mg 3N 2. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2005**, 80, (1), 1-3.
30. Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Ninomiya, A.; Aoki, M.; Noritake, T.; Towata, S.; Orimo, S., Guidelines for Developing Amide-Based Hydrogen Storage Materials *Materials Transactions* **2005**, 46, (09), 2093-2097
31. Aoki, M.; Noritake, T.; Nakamori, Y.; Towata, S.; Orimo, S., Dehydriding and rehydriding properties of Mg(NH₂)₂-LiH systems. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 446-447, 328-331.
32. Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P.; Luo, W.; Gross, K.; Wang, J., Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 398, (1-2), 235-239.
33. Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P., Hydrogen absorption and desorption in Mg-Na-N-H system. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 395, (1-2), 209-212.

34. Hu, J.; Xiong, Z.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Hydrogen releasing reaction between $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and CaH_2 . *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 116-119.
35. Liu, Y.; Liu, T.; Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P.; Wee, A. T. S.; Yang, P.; Murata, K.; Sakata, K., Synthesis and Structural Characterization of a New Alkaline Earth Imide: $\text{MgCa}(\text{NH})_2$. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, (21), 4368-4373.
36. Liu, Y.; Xiong, Z.; Hu, J.; Wu, G.; Chen, P.; Murata, K.; Sakata, K., Hydrogen absorption/desorption behaviors over a quaternary Mg-Ca-Li-N-H system. *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 135-138.
37. Nakamori, Y.; Ninomiya, A.; Kitahara, G.; Aoki, M.; Noritake, T.; Miwa, K.; Kojima, Y.; Orimo, S., Dehydriding reactions of mixed complex hydrides. *Journal of Power Sources* **2006**, 155, (2), 447-455.
38. Kojima, Y.; Matsumoto, M.; Kawai, Y.; Haga, T.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S. i.; Nakamori, Y.; Orimo, S. i., Hydrogen Absorption and Desorption by the Li-Al-N-H System. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (19), 9632-9636.
39. Xiong, Z.; Wu, G.; Hu, J.; Chen, P., Investigation on chemical reaction between LiAlH_4 and LiNH_2 . *Journal of Power Sources* **2006**, 159, (1), 167-170.
40. Lu, J.; Fang, Z. Z.; Sohn, H. Y., A New Li-Al-N-H System for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (29), 14236-14239.
41. Pinkerton, F. E.; Meisner, G. P.; Meyer, M. S.; Balogh, M. P.; Kundrat, M. D., Hydrogen Desorption Exceeding Ten Weight Percent from the New Quaternary Hydride $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (1), 6-8.
42. Aoki, M.; Miwa, K.; Noritake, T.; Kitahara, G.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Towata, S., Destabilization of LiBH_4 by mixing with LiNH_2 . *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2005**, 80, (7), 1409-1412.
43. Chater, P. A.; David, W. I. F.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; Anderson, P. A., Synthesis and crystal structure of $\text{Li}_4\text{BH}_4(\text{NH}_2)_3$. *Chemical Communications* **2006**, 23, 2439 - 2441.
44. Meisner, G. P.; Scullin, M. L.; Balogh, M. P.; Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S., Hydrogen Release from Mixtures of Lithium Borohydride and Lithium Amide: A Phase Diagram Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (9), 4186-4192.
45. Pinkerton, F. E.; Meyer, M. S.; Meisner, G. P.; Balogh, M. P., Improved Hydrogen Release from $\text{LiB}_{0.33}\text{N}_{0.67}\text{H}_{2.67}$ with Noble Metal Additions. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (15), 7967-7974.
46. Garner, W. E.; Haycock, E. W., The Thermal Decomposition of Lithium Aluminium Hydride. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **1952**, 211, (1106), 335-351.
47. Block, J.; Gray, A. P., The Thermal Decomposition of Lithium Aluminum Hydride. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4, (3), 304-305.
48. Balema, V. P.; Dennis, K. W.; Pecharsky, V. K., Rapid solid-state transformation of tetrahedral $[\text{AlH}_4]^-$ into octahedral $[\text{AlH}_6]^{3-}$ in lithium aluminohydride. *Chemical Communications* **2000**, 1665.
49. Chen, J.; Kuriyama, N.; Xu, Q.; Takeshita, H. T.; Sakai, T., Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed LiAlH_4 and Li_3AlH_6 . *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (45), 11214-11220.

50. Ashby, E. C.; Kobetz, P., The Direct Synthesis of Na₃AlH₆. *Inorganic Chemistry* **1966**, 5, (9), 1615-1617.
51. Claudy, P.; Bonnetot, B.; Chahine, G.; Letoffe, J. M., Etude du comportement thermique du tetrahydroaluminate de sodium NaAlH₄ et de l'hexahydroaluminate de sodium Na₃AlH₆ DE 298 A 600 K. *Thermochimica Acta* **1980**, 38, (1), 75-88.
52. Orimo, S. i.; Nakamori, Y.; Eliseo, J. R.; Zuttel, A.; Jensen, C. M., Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (10), 4111-4132.
53. Bogdanovic, B.; Brand, R. A.; Marjanovic, A.; Schwickardi, M.; Tolle, J., Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 302, (1-2), 36-58.
54. Srinivasan, S. S.; Brinks, H. W.; Hauback, B. C.; Sun, D.; Jensen, C. M., Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 377, (1-2), 283-289.
55. Kiyobayashi, T.; Srinivasan, S. S.; Sun, D.; Jensen, C. M., Kinetic Study and Determination of the Enthalpies of Activation of the Dehydrogenation of Titanium- and Zirconium-Doped NaAlH₄ and Na₃AlH₆. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, (39), 7671-7674.
56. Zidan, R. A.; Takara, S.; Hee, A. G.; Jensen, C. M., Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminum hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 285, (1-2), 119-122.
57. Fossdal, A.; Brinks, H. W.; Fonnelop, J. E.; Hauback, B. C., Pressure-composition isotherms and thermodynamic properties of TiF₃-enhanced Na₂LiAlH₆. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 397, (1-2), 135-139.
58. Graetz, J.; Lee, Y.; Reilly, J. J.; Park, S.; Vogt, T., Structures and thermodynamics of the mixed alkali alanates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 71, (18), 184115-7.
59. Morioka, H.; Kakizaki, K.; Chung, S.-C.; Yamada, A., Reversible hydrogen decomposition of KAlH₄. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 353, (1-2), 310-314.
60. Fichtner, M.; Fuhr, O.; Kircher, O., Magnesium alanate--a material for reversible hydrogen storage? *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 418-422.
61. Orimo, S.; Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.; Zuttel, A., Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 427-430.
62. Zuttel, A.; Rentsch, S.; Fischer, P.; Wenger, P.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C., Hydrogen storage properties of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 515-520.
63. Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i., First-principles study on lithium borohydride LiBH[_{sub} 4]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2004**, 69, (24), 245120-8.
64. Zuttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C., LiBH₄ a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources* **2003**, 118, (1-2), 1-7.
65. Nakamori, Y.; Miwa, K.; Ninomiya, A.; Li, H.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Zuttel, A.; Orimo, S.-i., Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (4), 045126-9.

66. Frankcombe, T. J.; Kroes, G.-J.; Züttel, A., Theoretical calculation of the energy of formation of LiBH₄. *Chemical Physics Letters* **2005**, 405, (1-3), 73-78.
67. Au, M.; Jurgensen, A., Modified Lithium Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (13), 7062-7067.
68. Vajo, J. J.; Skeith, S. L.; Mertens, F., Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH₄. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (9), 3719-3722.
69. Alapati, S. V.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S., Identification of Destabilized Metal Hydrides for Hydrogen Storage Using First Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (17), 8769-8776.
70. Ohba, N.; Miwa, K.; Aoki, M.; Noritake, T.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i.; Züttel, A., First-principles study on the stability of intermediate compounds of LiBH₄. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (7), 075110-7.
71. Orimo, S.; Nakamori, Y.; Ohba, N.; Miwa, K.; Aoki, M.; Towata, S.; Züttel, A., Experimental studies on intermediate compound of LiBH₄. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 021920.
72. Kang, J. K.; Kim, S. Y.; Han, Y. S.; Muller, R. P., A candidate LiBH₄ for hydrogen storage: Crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 111904.
73. Johnson, S. R.; Anderson, P. A.; Edwards, P. P.; Gameson, I.; Prendergast, J. W.; Al-Mamouri, M.; Book, D.; Harris, I. R.; Speight, J. D.; Walton, A., Chemical activation of MgH₂; a new route to superior hydrogen storage materials. *Chemical Communications* **2005**, 2823 - 2825.
74. Yu, X. B.; Grant, D. M.; Walker, G. S., A new dehydrogenation mechanism for reversible multicomponent borohydride systems-The role of Li-Mg alloy. *Chemical Communications* **2006**, 3906.
75. Miwa, K.; Aoki, M.; Noritake, T.; Ohba, N.; Nakamori, Y.; Towata, S.-i.; Züttel, A.; Orimo, S.-i., Thermodynamical stability of calcium borohydride Ca(BH₄)₂. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2006**, 74, (15), 155122-5.
76. Nakamori, Y.; Li, H. W.; Miwa, K.; Towata, S.; Orimo, S., Syntheses and Hydrogen Desorption Properties of Metal-Borohydrides M(BH₄)_n (M=Mg, Sc, Zr, Ti, and Zn; n=2-4) as Advanced Hydrogen Storage Materials. *Materials Transactions*. **2006**, 47, (08), 1898-1901.
77. Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Kjekshus, A.; Fjellvåg, H., High hydrogen content complex hydrides: A density-functional study. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 071906.
78. Li, H. W.; Orimo, S.; Nakamori, Y.; Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.; Züttel, A., Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 446-447, 315-318.
79. Matsunaga, T.; Buchter, F.; Mauron, P.; Bielman, M.; Nakamori, Y.; Orimo, S.; Ohba, N.; Miwa, K.; Towata, S.; Züttel, A., Hydrogen storage properties of Mg[BH₄]₂. *Journal of Alloys and Compounds* In Press, Corrected Proof, 702.
80. Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (11), 3494-3495.

81. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* **2003**, 300, (5622), 1127-1129.
82. Poirier, E.; Chahine, R.; Benard, P.; Lafi, L.; Dorval-Douville, G.; Chandonia, P. A., Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2006**, 22, (21), 8784-8789.
83. Dailly, A.; Vajo, J. J.; Ahn, C. C., Saturation of Hydrogen Sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (3), 1099-1101.
84. Férey, G.; Latrocheb, M.; Serrea, C.; Millangea, F.; Loiseaua, T.; Percheron-Guéganb, A., Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)(M = Al^{3+}, Cr^{3+})$, MIL-53 *Chemical Communication* **2003**, 2976-2977.
85. Li, Y.; Yang, R. T., Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (3), 726-727.
86. Panella, B.; Hirscher, M., Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals. *Advanced Materials* **2005**, 17, (5), 538-541.
87. Aguilar, G., Adsorción y Catálisis. In Universidad Autónoma de Puebla, 1988.
88. Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R., Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (46), 14176-14177.
89. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage *Science* **2002**, 295, 469.
90. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, (1-2), 3-14.