

# DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN SÓLIDOS NANOPOROSOS CON SITIOS DE ADSORCIÓN FUERTEMENTE LOCALIZADOS

CARLOS RODRÍGUEZ<sup>A,B,C,†</sup>, EDILSO REGUERA<sup>B,C</sup> Y RENÉ CABRERA<sup>C</sup>

a)Facultad de Física. Universidad de La Habana. Cuba.  
crc@fisica.uh.cu

b)Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de La Habana. Cuba. ereguera@yahoo.com

c)Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional de Méxi-co.rahlive@hotmail.com

† Autor para la correspondencia.

Se considera la difusión del hidrógeno en un sólido nanoporoso donde las moléculas pueden adsorberse en estados localizados y no localizados. Se deriva una ecuación de difusión modificada que incluye el retardo provocado por las transiciones dentro de un poro. Se obtienen soluciones analíticas. Se estudia la dependencia temporal de la fracción de moléculas adsorbidas al variar la ocupación relativa de los estados localizados y no localizados. El coeficiente de difusión de transporte efectivo disminuye y presenta un máximo para valores crecientes del recubrimiento cuando la fracción de estados localizados aumenta. Este estudio es relevante para evaluar el efecto sobre la cinética de adsorción-desorción del incremento de la entalpía de adsorción en materiales para almacenamiento de hidrógeno.

Hydrogen diffusion in a nanoporous solid where molecules can be adsorbed in both localized and non localized states is considered. A modified diffusion equation is derived, which takes into account the time delay due to transitions between states inside the same pore. Analytical solutions are obtained. The time dependence of the fraction of adsorbed molecules is studied as a function of the relative population of localized and non localized states. The effective transport diffusion coefficient decreases and shows a maximum at increasing values of loadings as the fraction of localized states grows. This study is relevant to evaluate the effect of larger adsorption enthalpies on adsorption-desorption kinetics in hydrogen storage materials.

**Palabras Clave.** Adsorption / Desorption Kinetics.68.43.Mn; Porous Materials 61.43.Gt; Diffusion in nanoscale solids 66.30. Pa

## INTRODUCCIÓN

El almacenamiento a altas densidades es el principal desafío tecnológico para el amplio uso del hidrógeno como portador energético renovable y no contaminante. Son conocidas las limitaciones de las fases gaseosa y líquida, especialmente para aplicaciones móviles. La adsorción física en sólidos porosos o la formación de hidruros complejos parecen ser las alternativas más prometedoras. Sin embargo, ningún material reportado hasta hoy logra simultáneamente la adsorción rápida, segura y reversible, a temperaturas entre 233 y 358 K, presiones moderadas y costos razonables, del 7,5 % del peso del adsorbente[1]. Estos objetivos requieren materiales ligeros, con altas superficies específicas y entalpías de adsorción de al menos 15 kJ/mol. Podrían lograrse en sólidos nanoporosos mediante la coordinación de la molécula de hidrógeno a centros metálicos, por atracción electrostática o interacción de Kubas o confinándola en poros suficientemente pequeños 2-7. A bajas presiones tendría lugar la adsorción en esos sitios preferenciales. Saturados estos, aún quedaría espacio para almacenar moléculas en estados no localizados a presiones mayores 8-10. Sin embargo, estas interacciones fuertes pueden incrementar la energía de activación para la difusión y hacerla lenta o irreversible. En este escenario, es muy importante estudiar la adsorción y la difusión de forma conjunta.

La difusión del hidrógeno en materiales porosos ha sido muy estudiada teórica y experimentalmente[11-23]. En los experimentos de termodesorción programada[24, 25],  $p$  o  $T$  varían cuasiestáticamente y el flujo de hidrógeno por unidad de tiempo se determina de las isotermas de adsorción en equilibrio. Sin embargo, en situaciones reales, el cambio de presión es rápido y el hidrógeno adsorbido no está en equilibrio con la fase gaseosa. Si el adsorbente es un polvo formado por granos con diámetros en el rango de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  m, el transporte en los macroporos intergranulares es rápido y lo que define los tiempos de adsorción-desorción es la difusión intragranular. Este proceso puede considerarse isotérmico, porque el calor se propaga rápidamente por la armazón mientras que las moléculas difunden lentamente a través de los poros, canales e intersticios. Para describirlo se utiliza la ecuación clásica de difusión. Los coeficientes de difusión se determinan por mediciones de transporte, resonancia magnética nuclear (RMN) con gradiente de campo pulsado o dispersión cuasielástica de neutrones (QENS) y dependen críticamente de la relación entre el diámetro de la molécula y el del poro por el cual difunde. También se calculan en simulaciones de la dinámica (MDS) de las moléculas en equilibrio, considerando generalmente que la armazón es rígida y utilizando los potenciales que describen la adsorción en equilibrio.

En zeolitas y carbones el ciclo de adsorción – desorción es reversible, el coeficiente de difusión a 300 K es del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> y las energías de activación de 1-4 kJ/mol. Los trabajos en armazones órgano – metálicas (MOFs), nanotubos de carbono (NTC) y otros materiales nanoporosos son más recientes. En MOFs con poros amplios las simulaciones dan coeficientes de autodifusión entre  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 77 K que aumentan con el recubrimiento a bajas presiones y luego disminuyen por efectos estéricos, con energías de activación en el rango de 2-3 kJ/mol, menores que las de las zeolitas y mayores que las reportadas en NTC<sup>18, 19</sup>. Experimentos de QENS acompañados por MDS en MIL-53(Cr) y MIL-47(V) a 77 K muestran que el coeficiente de difusión y la distancia de salto disminuyen al aumentar el recubrimiento, muy abruptamente a bajas presiones<sup>[20]</sup>. Estos resultados fueron interpretados con un modelo de difusión por saltos activados en una y tres dimensiones, respectivamente, con energías de activación de 0,6 y 1,6 kJ/mol y autodifusividades de hasta  $10^{-7}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Se ha reportado la presencia de histéresis en MOFs con canales unidimensionales estrechos y poros pequeños<sup>21-23</sup>, fenómeno de gran importancia práctica, pues permitiría retener a bajas presiones, moléculas adsorbidas a presiones altas. Suele atribuirse a la flexibilidad de la armazón, que a altas presiones abre las ventanas de poros que ingresan cantidades adicionales de hidrógeno y al disminuir la presión se cierran y solo liberan el gas a bajas presiones. En materiales donde la armazón es rígida, las simulaciones por Monte Carlo explican la histéresis dinámicamente, por la existencia de saltos poco frecuentes desde sitios ubicados en poros pequeños<sup>23</sup>.

En este artículo se presenta un estudio teórico de la difusión del hidrógeno en un sólido nanoporoso donde las moléculas pueden adsorberse en estados localizados alrededor de sitios de adsorción definidos y también en estados no localizados, moviéndose dentro de los límites de un poro. En §2 se deriva una ecuación integro – diferencial de difusión que incluye el retardo provocado por las transiciones entre estados localizados y no localizados en un mismo poro. En §3 se resuelve el problema de un grano con hidrógeno adsorbido a la presión  $p_0$  que se pone en contacto súbitamente con el gas a otra presión  $p_1$ . Se discuten los resultados numéricos para granos esféricos, que muestran la dependencia temporal de la fracción de moléculas adsorbidas según varía la ocupación relativa de los estados. Se obtiene la dependencia con la fugacidad del coeficiente de difusión de transporte efectivo para distintos valores de la fracción de estados localizados. Las conclusiones se presentan en §4.

### ECUACIÓN DE DIFUSIÓN.

Sea un sólido con una densidad  $n_p$  de poros idénticos en contacto con hidrógeno gaseoso a la presión  $p$  y la temperatura  $T$ . Se supondrá que las moléculas que penetran de la fase gaseosa pueden encontrarse en dos tipos de estados: a) localizadas en una región con dimensiones del orden de su diámetro cinético (2,9 Å) alrededor de sitios de adsorción asociados a un centro metálico o al confinamiento en un poro pequeño o b) moviéndose

en los límites de un poro de 1-2 nm bajo la acción del campo creado por la armazón y las restantes moléculas adsorbidas. Supondremos que entre unos y otros estados la diferencia de energía es del orden de 10 kJ/mol, mucho mayor que  $k_B T$  a las temperaturas de interés y que la interacción entre las moléculas no provoca transiciones entre unos y otros. Entonces, el estado de cada poro se define por los números  $N_s$  y  $N_f$  de moléculas en estados localizados y no localizados. A bajas presiones se ocupan preferentemente los primeros, de menor energía, y el número de moléculas móviles es pequeño, por lo que funcionan los modelos de gas en la red, donde se asume que las moléculas adsorbidas sólo pueden oscilar, rotar limitadamente o vibrar. Para altas presiones, los estados localizados están ocupados, pero aún queda espacio en el poro para alojar moléculas, y se incrementa el número de moléculas móviles, situación que describen mejor los modelos de llenado de poros.

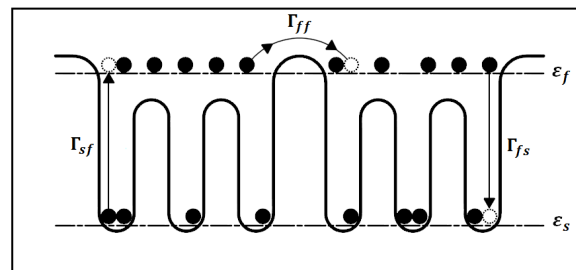


Figura 1. Representación esquemática de los estados y las transiciones en dos poros vecinos.

En lo sucesivo, se supondrá que la difusión es suficientemente lenta y tiene lugar mediante una sucesión de saltos individuales independientes, en los que las moléculas transitan entre estados localizados y no localizados dentro de un poro o entre estados no localizados en poros vecinos, como ilustra la figura 1.

Bajo estas suposiciones habituales<sup>[26]</sup>, no es difícil derivar ecuaciones cinéticas para las densidades  $n_s(\vec{r}, t)$  y  $n_f(\vec{r}, t)$  de moléculas adsorbidas en estados localizados y no localizados fuera de equilibrio. Sean  $m_s$  y  $m_f$  los respectivos valores de saturación y denominemos por  $\rho_s(\vec{r}, t)$ ,  $\rho_f(\vec{r}, t)$  las correspondientes desviaciones con respecto a los valores de equilibrio  $n_{s0}$  y  $n_{f0}$ . Cerca del equilibrio, las ecuaciones toman la forma:

$$\frac{\partial \rho_s(\vec{r}, t)}{\partial t} = W_f \rho_f(\vec{r}, t) - W_s \rho_s(\vec{r}, t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_f(\vec{r}, t)}{\partial t} = W_s \rho_s(\vec{r}, t) - W_f \rho_f(\vec{r}, t) + \int d^3 \vec{r}' W_{ff}(\vec{r}' - \vec{r}) [\rho_f(\vec{r}', t) - \rho_f(\vec{r}, t)] \quad (3)$$

$$+ \int d^3 \vec{r}' W_{ff}(\vec{r}' - \vec{r}) [\rho_f(\vec{r}', t) - \rho_f(\vec{r}, t)] \quad (4)$$

En (2) y (3) se tiene en cuenta la imposibilidad de saltar a un estado ocupado:

$$W_s = (m_f - n_{f0}) \Gamma_{sf}; \quad W_f = (m_s - n_{s0}) \Gamma_{fs}; \\ W_{ff}(\vec{r}' - \vec{r}) = (m_f - n_{f0}) \Gamma_{ff}(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (5)$$

Aquí son las probabilidades de transición por unidad de tiempo, en equilibrio, entre un estado localizado y otro no localizado dentro del mismo poro, mientras que  $\Gamma_{ff}(\vec{r} - \vec{r}')$  es la densidad de probabilidad por unidad de tiempo de salto entre dos estados móviles en poros diferentes. Se cumplen las condiciones de balance detallado:

$$\frac{\Gamma_{fs}}{\Gamma_{sf}} = \frac{n_{s0}[m_f - n_{f0}]}{n_{f0}[m_s - n_{s0}]}, \Gamma_{ff}(\vec{r} - \vec{r}') = \Gamma_{ff}(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (5)$$

El flujo de moléculas de un poro a otro está determinado por el segundo término del miembro derecho de (3). La densidad de corriente será:

$$\vec{J} = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r}' (\vec{r}' - \vec{r}) W_{ff}(\vec{r} - \vec{r}') [\rho_f(\vec{r}, t) - \rho_f(\vec{r}', t)]$$

Si  $W_{ff}$  decae rápidamente con la distancia y se supone por simplicidad que el sistema es isotrópico.

$$\vec{J} \approx -D_f \cdot \nabla \rho_f(\vec{r}, t) \quad (6)$$

$$D_f = \frac{1}{6} (m_f - n_{f0}) \int d^3 \vec{r} \Gamma_{ff}(r) r^2 \quad (7)$$

El coeficiente de difusión de transporte  $D_f$  caracteriza el flujo de moléculas entre poros y depende de la densidad de moléculas adsorbidas.

Por otra parte, la ecuación de continuidad, que se deriva de (2), (3) y (6) relaciona la densidad de corriente con la densidad total de moléculas adsorbidas  $\rho(\vec{r}, t)$

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (8)$$

Combinando (6) y (8) se obtiene:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_f \nabla^2 \rho_f(\vec{r}, t) \quad (9)$$

Aún no se tiene una ecuación, porque en los dos miembros de (9) aparecen funciones diferentes. Para obtener una ecuación de difusión, se debe utilizar la relación entre  $\rho_f(\vec{r}, t)$  y  $\rho(\vec{r}, t)$  que se deriva de (3).

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_f(\vec{r}, t) + W_f \int_0^t dt' \rho_f(\vec{r}, t') e^{-W_s(t-t')} \quad (10)$$

Sustituyendo en (9) resulta una ecuación integro - diferencial de difusión:

$$\frac{\partial \rho_f(\vec{r}, t)}{\partial t} + W_f \rho_f(\vec{r}, t) - W_f W_s \int_0^t dt' \rho_f(\vec{r}, t - t') e^{-W_s t'} = D_f \nabla^2 \rho_f(\vec{r}, t) \quad (11)$$

De forma equivalente se puede obtener una ecuación diferencial para la transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r}, t)$

$$i\omega \tilde{\rho}(\vec{r}, \omega) = D(\omega) \nabla^2 \tilde{\rho}(\vec{r}, \omega) \quad (12)$$

Con un coeficiente de difusión complejo  $D(\omega)$ , dependiente de la frecuencia, debido al retardo del flujo de moléculas con respecto al gradiente de concentración.

$$D(\omega) = \frac{D_f (i\omega + W_s)}{(i\omega + W_s + W_f)} \quad (13)$$

Para  $\omega = 0$  se obtiene el coeficiente de difusión de transporte efectivo dado por:

$$D_0 = \frac{D_f}{1 + \alpha} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{W_f}{W_s} = \frac{\Gamma_{fs}(m_s - n_{s0})}{\Gamma_{sf}(m_f - n_{f0})} = \frac{n_{s0}}{n_{f0}} \quad (15)$$

El parámetro  $\alpha$  está determinado por la ocupación relativa de los estados localizados y no localizados. A bajas presiones  $\alpha \gg 1$  mientras que para muy altas presiones coincide con la fracción de estados localizados ( $\alpha \sim \frac{m_s}{m_f} \equiv \gamma$ . Para  $\alpha = 0$  no hay estados localizados.

De acuerdo con (7) y (12), el coeficiente de difusión de transporte efectivo  $D_0$  no sólo depende del recubrimiento total, sino de las poblaciones relativas de los estados localizados y no localizados.

Sea  $\tau = W_s t$ , y  $D_f = W_s D$ , de modo que la función  $f(\vec{r}, \tau) = \rho_f(\vec{r}, t)$  satisface la ecuación:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} + \alpha f(\vec{r}, \tau) - \alpha \int_0^\tau d\sigma f(\vec{r}, \tau - \sigma) e^{-\sigma} = D \nabla^2 f(\vec{r}, \tau) \quad (14)$$

Como  $D$  es independiente del recubrimiento, la comparación de las soluciones de (14) para diferentes valores de  $\alpha$ , para temperatura y recubrimiento fijos, permite evaluar el papel de la ocupación relativa de los estados localizados y no localizados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Si para  $t < 0$  la fase adsorbida se encontraba en equilibrio con el gas a la presión  $p_0$  y para  $t > 0$  las moléculas en estados móviles en la superficie  $S$  de la muestra están en equilibrio con la fase gaseosa a la presión  $p_1$ , las condiciones iniciales y de frontera serán:

$$f(\vec{r}, 0) = 0$$

$$f(\vec{r}, \tau) \Big|_S = n_{f0}(p_1, T) - n_{f0}(p_0, T) = \Delta n_f \quad (16)$$

La solución de (14) - (16) es:

$$f(\vec{r}, \tau) = \Delta n_f \{ 1 - \sum_k (u_k) u_k(\vec{r}) v_k(\tau) \} \quad (17)$$

Donde:

$$D \nabla^2 u_k + \lambda_k u_k = 0 \quad u_k(\vec{r}, \tau) \Big|_S = 0 \quad (18)$$

$$v_k(\tau) = \frac{[b_k(a_k - 1)e^{-a_k \tau} - a_k(b_k - 1)e^{-b_k \tau}]}{a_k - b_k}$$

$$\begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = \frac{\lambda_k + \alpha + 1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\lambda_k + 1 + \alpha)^2 - 4\lambda_k}$$

Para granos esféricos de radio R se tiene:

$$u_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \text{sen} \frac{k\pi r}{R}; \lambda_k = \frac{\pi^2 D}{R^2} k^2$$

$$\langle u_k \rangle = (2R)^{3/2} \frac{(-1)^{k+1}}{\sqrt{\pi k}} \quad (19)$$

A partir de (10), (17) y (19) puede calcularse la fracción  $\delta n$  de moléculas adsorbidas y la razón de flujo de moléculas  $I(t)$  al cabo del tiempo  $t$ :

$$\delta n(\tau) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{6 [b_k^2(a_k - 1)e^{-a_k \tau} - a_k^2(b_k - 1)e^{-b_k \tau}]}{\pi^2 (1 + \alpha) k^2 (a_k - b_k)}$$

$$I(t) = 8\pi D_f \frac{\Delta n_0}{1 + \alpha} R \sum_{k=1}^{\infty} v_k(\tau) \quad (20)$$

Para la evaluación numérica de  $\delta n$  se han considerado granos de  $R = 50 \text{ nm}$  y se ha tomado a  $300 \text{ K}$ :

$$D_{f0} = D_f(n_{f0} = 0) = 10^{-8} m^2 s^{-1}$$

$$W_s(n_{f0} = 0) = 10^{10} s^{-1} \quad (21)$$

Para evaluar el coeficiente de difusión de transporte efectivo  $D_0$  definido por (12) en función de la presión, se ha considerado el caso de moléculas que no interactúan. Si  $z$  es la fugacidad de

$$\text{la fase gaseosa: } \alpha = \gamma \frac{e^{\beta E_f + z}}{e^{\beta E_s + z}}$$

Donde  $E_s$  y  $E_f$  son las energías respectivas de los estados localizados y no localizados. La figura 3 muestra los valores de  $D_0/D_{f0}$  a  $300 \text{ K}$  en función de  $z$  tomando las energías  $E_f$  y  $E_s$  de  $15$  y  $2, 5 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente y

En la figura 2 se muestra una comparación de las curvas de desorción en materiales con igual cantidad de hidrógeno adsorbida, que sólo se diferencian  $\gamma = \frac{m_s}{m_f} = 0, 0, 1, 0, 5, 1, 2$ , va de los estados localizados y no localizados. Al incrementarse la desorción se hace más lenta como resultado del retardo ocasionado por las transiciones de los estados localizados a los no localizados, desde los cuales las moléculas difunden a los poros vecinos.

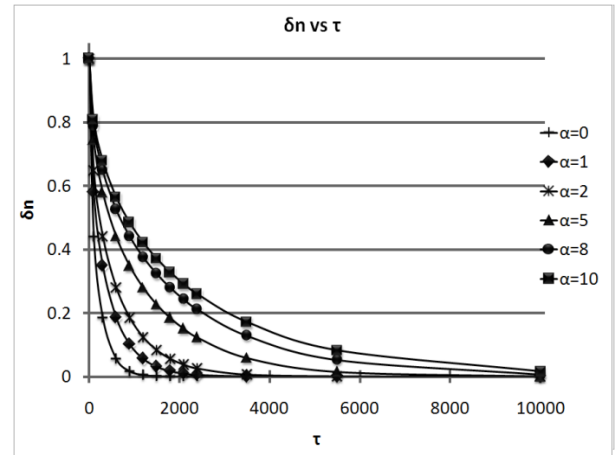


Fig. 2 Fracción de moléculas adsorbidas en función del tiempo

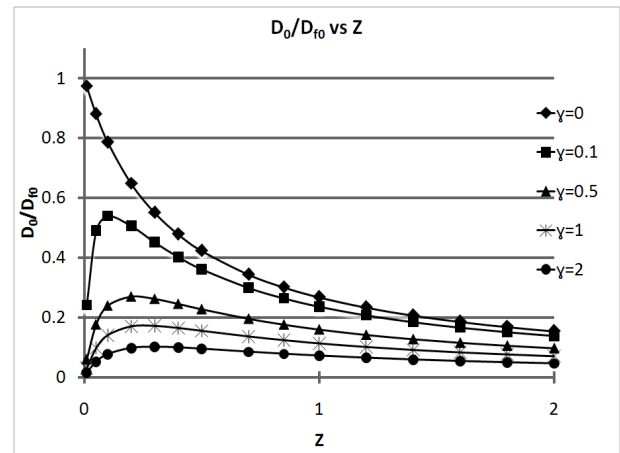


Figura 3. Coeficiente de difusión de transporte efectivo en función de la fugacidad.

Como se aprecia en la figura 3, el coeficiente de difusión de transporte efectivo aumenta con la fugacidad porque con esta se incrementa la fracción de moléculas adsorbidas en estados no localizados. Para cierto valor de  $z$  se alcanza un máximo a partir del cual  $D_0/D_{f0}$  disminuye por el efecto estérico que origina la creciente saturación de esos estados. En materiales donde la fracción  $\gamma$  de estados localizados sea mayor, el máximo disminuye su altura y se corre hacia mayores valores de  $z$ . Obviamente, análogo comportamiento se tendrá en función de la presión o el recubrimiento total, que son funciones crecientes de la fugacidad.

## CONCLUSIONES

En presencia de sitios de adsorción fuertemente localizados la difusión se describe por una ecuación integro diferencial que tiene en cuenta el retardo del flujo de moléculas con respecto al gradiente de concentración provocado por las transiciones desde los estados localizados a estados no localizados en un mismo poro. Las soluciones obtenidas muestran que la desorción se hace mucho más lenta al aumentar la ocupación relativa de los estados localizados. El coeficiente de difusión de transporte efectivo aumenta a bajos recubrimientos al incrementarse la población de los estados no localizados y presenta un máximo a partir del cual disminuye por efectos estéricos.

- [1]Puru Jena. Materials for hydrogen storage: past, present, future. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 206-211 (2011).
- [2] Saghar Sepehri, Yani Liu and Guozhong Cao. Nanostructured Materials for Hydrogen Storage. *Advanced Materials Research*, 132, 1-18 (2010).
- [3] E. Reguera. Almacenamiento de hidrógeno en nano-cavidades. *Rev. Cub. Física*, 26, 1, 3-14 (2009).
- [4]Yun Hang Hu and Lei Zhang. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* 22, E117-E130 (2010).
- [5]J. Niu, B. K. Rao and P. Jena. Binding of Hydrogen molecules by a transition metal ion. *PRL*, 68, 15, (1992).
- [6] Tuan K. A. Hoang and D. M. Antonelli. Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials. *Adv. Mater.* 21, 1787-1800 (2004).
- [7] Abhishek K. Singh, ArtaSadzadeh and B. I. Yakobson. Metallacarboranes: Toward Promising Hydrogen Storage Metal Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14126-14129 (2010).
- [8] H. Frost, T. Duren and R. Q. Snurr. Effects of Surface Area, Free Volume and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal - Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. B*, 110, 9565 -9570 (2006).
- [9]Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, V. K. Peterson, C. J. Kepert. Inelastic neutron scattering of H<sub>2</sub> adsorbed in HKUST-1. *J. of Alloys and Compounds* 446-447, 385-388 (2007).
- [10] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher. Desorption Studies of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2138 -2142 (2008).
- [11] D. Dubbeldam R. Q. Snurr. Recent developments in the molecular modeling of diffusion in nanoporous materials. *Molecular Simulation*, 33 (4-5), 305-325 (2007).
- [12] Wu Zhiqiang, Liu Zhiping, Wang Wenchuan, Fan Yiqun and Xunping. Diffusion of H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Through Nanoporous

Carbon Membranes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(5), 709-714 (2008).

- [13] A. I. Skoulidas and D. S. Sholl. Self-Diffusion and Transport Diffusion of Light Gases in Metal-Organic Framework Materials Assessed Using Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 109, 15760-15768 (2005).
- [14] D. S. Sholl. Understanding Macroscopic Diffusion of Adsorbed Molecules in Crystalline Nanoporous Materials via Atomistic Simulations. *Acc. Chem. Res.*, 39, 403-411 (2006).
- [15] Parag Adhangale and D. J. Keffer. Obtaining transport diffusion coefficients from self-diffusion coefficients in nanoporous adsorption systems. *Molecular Phys.* 102(5), 471-483 (2004).
- [16] Mithun Kamat and D. Keffer. An analytical theory for diffusion of fluids in crystalline nanoporous materials, *Molecular Phys.* 101( 10), 1399-1412 (2003).
- [17] Mithun Kamat, Weijing Dang, and D. Keffer. Agreement between Analytical Theory and Molecular Dynamics Simulation for Adsorption and Diffusion in Crystalline Nanoporous Materials *J. Phys. Chem. B*108, 376-386 (2004).
- [18] Jinchun Liu, Jeong Yong Lee, Long Pan, R. T. Obergmyer, Satoru Simizu, B. Zande, Jing Li, S. G. Sankar, and J. K. Johnson. Adsorption and Diffusion of Hydrogen in a New Metal-Organic Framework Material: [Zn(bdc)(ted)<sub>0.5</sub>]. *J. Phys. Chem. C*112, 2911-2917 (2008).
- [19] Qingyuan Yang and ChongliZhong. Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. B*, 109 (24), 11862-11864, 2005.
- [20] F. Salles, H. J., G. Maurin, M. M. Kozá, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, and G. Férey. Experimental Evidence Supported by Simulations of a Very High H<sub>2</sub> Diffusion in Metal Organic Framework Materials. *PRL* 100, 245901 (2008).
- [21] Xuebo Zhao, Bo Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky. Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal-Organic Frameworks. *Science* 306, 1012-1015 (2004).
- [22] Di-Chang Zhong, Wei-Xiong Zhang, Feng-Lei Cao, Long Jiang and Tong-Bu Lu. A three-dimensional microporous metal-organic framework with large hydrogen sorption hysteresis. *Chem. Commun.*, 47, 1204-1206 (2011).
- [23] Joongoo Kang, Su-Huai Wei and Yong-Hyun Kim. Microscopic Theory of Hysteretic Hydrogen Adsorption in Nanoporous Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 1510-1511 (2010).
- [24] J. A. W. Elliott and C. A. Ward. Temperature programmed desorption: A statistical rate theory approach. *J. Chem. Phys.* 106 (13), 5677-5684 (1997).
- [25] F. Öskarsson, E. S. Aradóttir and H. Jónsson. Calculations of release temperature of hydrogen storage materials. *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 51 (1-2), (2006).
- [26] C. Rodríguez, M. T. Pérez, J. de la Cruz and M. E. Fuentes. Ionic Conductivity and Dielectric Response of Dehydrated Zeolites. *Solid State Ionics*, 95(1), 231-239 (1997).