

Almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades

E. Reguera

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba, y Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Legaria, México; ereguera@yahoo.com

Recibido el 18/03/2009. Aprobado en versión final el 19/06/09.

Sumario. El hidrógeno, dado su alto calor de combustión, 572 kJ/mol, tres veces el de la gasolina, y a que el subproducto que genera (agua) es compatible con el medio ambiente, está siendo considerado como una alternativa a los derivados de combustibles fósiles, en particular, para aplicaciones en transporte automotor. La aplicación del hidrógeno en tecnologías móviles supone tres retos: la producción a partir de alguna fuente renovable como podría ser la disociación del agua; disponer de un método reversible, seguro y económicamente viable para su almacenamiento; e implementar su uso mediante celdas de combustible donde la energía química se transforma directamente en electricidad. El H₂ libre prácticamente no existe en la naturaleza; es por ello que hay que producirlo, no es una fuente primaria de energía como sí lo es el petróleo, sino un portador secundario. Su almacenamiento es, probablemente, el más difícil de esos retos debido a que el H₂ tiene muy baja temperatura crítica ($T_c = 32.97$ K) y a temperaturas ordinarias es un gas en estado supercrítico. La licuefacción del H₂ es posible cuando la fortaleza de las interacciones H₂-H₂ (de tipo van der Waals y cuadrupolo-cuadrupolo) supera a la energía térmica (kT). Esto sugiere la posibilidad de lograr su almacenamiento a temperaturas por encima de T_c a través de una fuerte interacción H₂-superficie en sólidos de elevada superficie específica, por ejemplo, en materiales laminares o nanoporosos. En esta contribución se evalúan las posibles interacciones H₂-superficie que podrían estar presentes en este método de almacenamiento y su contribución relativa a la energía de adsorción del H₂ en materiales de superficie extendida. El alcance de esas interacciones se discute a partir de resultados experimentales acerca del almacenamiento de H₂ en nanocavidades. Asimismo, se evalúa el *estado del arte* y las perspectivas de este método de almacenamiento.

Abstract. Hydrogen, because of its large combustion heat, 572 kJ/mol, three times that of gasolines, and an environmentally compatible byproduct, water, is being considered as an alternative to fossil fuels derivatives; particularly in vehicular applications. The application of hydrogen as combustible in mobile technologies involves three challenges: the production from the water splitting, for instance; the availability of a reversible, safe and economically viable storage method; and its use through appropriate fuel cells where the chemical energy is directly transformed in electricity. Nature practically has no free H₂. From this fact, H₂ must be produced. It is a secondary energy bearer, not a primary source like petroleum. The storage is probably the main of these challenges because H₂ has very low critical temperature ($T_c = 32.97$ K) and at ordinary temperatures it is supercritical gas. The H₂ liquefaction is possible when the strength for the H₂-H₂ interactions (of van der Waals and quadrupole-quadrupole type) surpasses the thermal energy (kT). This suggests the possibility of be able the H₂ storage at temperatures above T_c through a strong H₂-surface interaction in solids of extended surface, layered or nanoporous materials, for instance. In this contribution the possible H₂-surface interactions that could be present in such storage method and their relative contributions to the H₂ adsorption energy in materials of extended surface are discussed. The role of these interactions is dicussed from experimental results on H₂ in nanocavities. The *state of art* and perspectives on this storage method are also evaluated.

Palabras clave. Assembles of adsorbates 68.43.Hn; Kinetics of adsorption 68.43.Mn; Structure of porous materials 61.43.Gt

1 Introducción

El progreso de la civilización humana ha estado íntimamente ligado a la disponibilidad de fuentes de energía. Desde la primera actividad industrial para la explotación del petróleo, en 1859 [1], y luego su procesamiento para obtener diferentes derivados, prácticamente todos los avances tecnológicos conocidos han estado ligados al uso de este combustible fósil. El petróleo y otros combustibles de origen fósil son recursos energéticos no renovables, y para las próximas décadas se espera una declinación progresiva en su disponibilidad y producción. Estos recursos energéticos no son otra cosa que energía de origen solar acumulada por la naturaleza durante millones de años a través del proceso de fotosíntesis; y que la civilización humana habrá consumido en apenas tres siglos. En el proceso de fotosíntesis, en presencia de radiación solar, se produce la disociación del agua para reaccionar con el CO_2 y dar lugar a la formación de carbohidratos. Para la demanda actual y futura de energía el proceso de fotosíntesis como vía para aprovechar la energía solar resulta poco eficiente. Esto permite afirmar que la opción de los biocombustibles, aunque temporalmente puede representar una alternativa, no lo sería nunca a largo plazo.

La combustión del petróleo y sus derivados da lugar a la emisión de CO_2 , el cual es responsable del calentamiento global y de los cambios climáticos relacionados [2]. Ello explica que las actividades de investigación-desarrollo acerca de fuentes de energía renovables y limpias hayan recibido un creciente interés en las últimas décadas. En este sentido, el aprovechamiento directo de la energía solar aparece como la solución más atractiva [3]. Sin embargo, para aplicaciones móviles como el transporte automotriz, y también como un medio de almacenamiento de energía, se requiere de un portador secundario. Al respecto, el hidrógeno aparece como la opción más promisoría debido a su combustión limpia (genera agua como subproducto) y a su alto valor calórico (572 kJ/mol), unas tres veces el de las gasolinas. El hidrógeno no es una fuente primaria de energía, como si lo es el petróleo; habría que producirlo a partir de la disociación del agua, por ejemplo, empleando para ello una fuente de energía renovable como la solar. Esto es lo que hace la Naturaleza en el proceso de Fotosíntesis II, donde participa un cúmulo de 4 átomos de Mn, conocido como "Cubane", que actúa como catalizador durante la disociación de la molécula de agua.

El H_2 podría emplearse en un motor de combustión interna, sin embargo, esta no sería la forma más eficiente de utilizarlo, sino mediante las llamadas celdas de combustible, actualmente en franco proceso de desarrollo. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico donde tiene lugar la oxidación del combustible liberando electrones que circulan por un circuito exterior para realizar trabajo. En una celda de combustible el H_2 se combina con el O_2 para producir directamente electricidad. De modo que esta constituye una forma de pro-

ducir energía limpia no sólo de interés en el transporte, sino además, para la iluminación, las comunicaciones, el almacenamiento de información, en refrigeración, entre otros usos actuales de la electricidad. El empleo más efectivo del H_2 será la conversión directa de su energía química en energía eléctrica. Las celdas de combustible que operan con H_2 pueden alcanzar una eficiencia nominal de conversión de la energía química en eléctrica de un 60 %, prácticamente el doble de la alcanzable a partir de derivados de combustibles fósiles, que es aproximadamente un 34 %.

Para las aplicaciones arriba mencionadas del hidrógeno como portador energético secundario, el principal reto es encontrar una forma tecnológicamente apropiada y económicamente rentable, para almacenarlo. El hidrógeno, en su forma molecular, H_2 , no puede ser llevado al estado líquido por encima de 32.97 K (su temperatura crítica, T_c), independientemente de la presión que se aplique, y el proceso de licuefacción consume cerca del 40 % de la energía que sería generada. Además, el enorme gradiente de temperatura con respecto a la ambiente, conduce a pérdidas por evaporación inadmisibles, en particular para largos periodos de tiempo de almacenamiento. El almacenamiento de H_2 a altas presiones tampoco resulta práctico, al menos para tecnologías móviles. Para una presión de 345 bar se alcanza una densidad de 15 g/L, relativamente baja respecto a los 70 g/L correspondientes al estado líquido.

La licuefacción del H_2 es posible cuando la energía de las interacciones $\text{H}_2\text{-H}_2$ (tipo van der Waals y cuadrupolo-cuadrupolo) supera la energía térmica (kT). Este hecho sugiere la posibilidad de lograr el almacenamiento de H_2 a relativamente altas densidades por encima de T_c a través de una fuerte interacción H_2 -superficie en sólidos de superficie extendida, por ejemplo en materiales laminares y/o nanoporosos. Se han estudiado y continúan estudiándose varias familias de sólidos con superficie extendida para almacenamiento de H_2 , entre ellos, materiales en base a carbono (nanotubos, carbones porosos, nanofibras) [4,5], zeolitas [6,7], sílices porosas [8], enrejados metal-orgánicos (MOFs, por sus siglas en idioma inglés) [9,10], polímeros de coordinación en base al ligando cianuro [11-17], entre otros. De los resultados publicados es posible extraer una valiosa información referente a la naturaleza de las interacciones H_2 -superficie y acerca de los calores de adsorción involucrados en ellas. En esta contribución se discute ese tipo de información. Además, se presta particular atención al papel que juegan el enrejado y la estructura electrónica del sólido en los potenciales de adsorción para el H_2 . La discusión de estos factores se basa en los resultados del autor y sus colaboradores sobre este tema, en particular sobre el almacenamiento de H_2 en cianometalatos porosos [18-23].

El H_2 puede ser almacenado también en jaulas (cajas) formadas por moléculas de agua [24,25], sin embargo, este método requiere presiones excesivamente altas (>> 120 bar) y el proceso está desfavorecido desde el punto de vista cinético, lo que limita sus posibilidades de apli-

cación práctica, al menos con el nivel actual del *estado del arte*. Este método de almacenamiento se basa en favorecer la formación, bajo altas presiones, de cavidades (jaulas) que contienen moléculas de hidrógeno en su interior. Las interacciones huésped-hospedero para el H₂ en estas jaulas son del tipo van der Waals.

2 Metas de referencia para el almacenamiento de H₂

Respecto al almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones en transporte automotor, el Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica, (DOE, por sus siglas en idioma inglés), ha establecido un conjunto de metas que hoy en día son mundialmente aceptadas como metas de referencia (ver Tabla 1) [26]. De estas metas la más notable se refiere a lograr una densidad gravimétrica de H₂ almacenado del 9% en peso para el 2015. Hasta la fecha ninguno de los materiales que han sido estudiados satisface la totalidad de los requerimientos tecnológicos contenidos en esas metas, incluyendo a los hidruros metálicos donde el hidrógeno se almacena en forma atómica [27]. Para varios hidruros se logran capacidades de almacenamiento por encima de la meta del 9 % en peso, pero con el inconveniente de una baja reversibilidad para el proceso de adsorción-desorción (carga-descarga) [28].

Para el almacenamiento de H₂ a través de adsorción física un parámetro crítico a tomar en consideración es el calor de adsorción (ΔH°_{ads}), puesto que es la energía liberada en el proceso de adsorción la que determina que la molécula de H₂ pueda permanecer como especie adsorbida a una temperatura dada. Para estimar esa energía a partir de datos de adsorción debe asumirse un modelo que pueda describir el proceso de adsorción de las moléculas de H₂. Por simplicidad, supongamos que ese modelo corresponde a la adsorción localizada descrito por la isoterma de Langmuir:

$$n = K P n_m / (1 + K P) \quad (1)$$

donde n es la cantidad adsorbida a una presión P, n_m es la cantidad adsorbida a P = ∞, y K es una constante. Partiendo de este modelo, Bathia y Myers [4] han supuesto que el proceso de carga y descarga (adsorción-desorción) tiene lugar bajo condiciones isotérmicas entre dos presiones P₁ y P₂. Luego la cantidad de H₂ entregado vendría dada por:

$$D(K, P_1, P_2) = (K P_1 n_m) / (1 + K P_1) - (K P_2 n_m) / (1 + K P_2) \quad (2)$$

Para valores fijos de P₁ y P₂, el máximo valor de D, según la ec. (2), se alcanza para:

$$K = 1 / (P_1 P_2)^{1/2} \quad (3)$$

El valor de K (en la isoterma de Langmuir) depende del cambio de entropía, ΔS° , relativo a la presión estándar, P_o (1 bar), del cambio de entalpía en el proceso de adsorción, ΔH° , y de la temperatura (T), de acuerdo a:

$$K = \exp(\Delta S^{\circ} / R) \cdot \exp(-\Delta H^{\circ} / RT) \quad (4)$$

donde R es la constante del gas ideal. En el modelo de Langmuir, el valor de ΔH° representa el calor de adsorción promedio o integral entre P₁ y P₂ y su valor ab-

soluta es igual al calor isostérico. A partir de esas consideraciones, el calor integral de adsorción para la condición de máxima desorción (descarga) viene dado por:

$$\Delta H^{\circ}_{opt} = T \Delta S^{\circ} + (RT/2) \ln (P_1 P_2 / P_o^2) \quad (5)$$

Para la adsorción de H₂ en materiales en base carbono, MOFs, y otros, se verifica que $\Delta S^{\circ} \approx -8R$ [4]. Supongamos que los ciclos de adsorción y desorción tienen lugar entre P₁ = 30 bar y P₂ = 1.5 bar. Luego, a partir de la ec. (5) se obtiene que $\Delta H^{\circ}_{opt} = -15.1$ kJ/mol a T = 298 K. Si P₂ se incrementa hasta 100 bar, el calor de adsorción requerido se reduciría a -13.6 kJ/mol.

El valor de ΔH° se determina usualmente a través del método isostérico, empleando isoterma registradas a dos temperaturas cercanas, digamos 77 y 87 K, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron [17-21]. Otro método de obtener el valor de ΔH° , y al mismo tiempo el de ΔS° , es tomar la forma lineal de la ec. (4) y combinarla con la ec. (1) para obtener:

$$\ln (n / (n_m - n) P) = (\Delta S^{\circ} / R) - \Delta H^{\circ} / RT \quad (6)$$

En lugar de la cantidad adsorbida "n" a la presión P, se puede tomar cualquier otra magnitud proporcional a "n", como puede ser la intensidad integral "A" de la vibración $\nu(H-H)$ de la molécula de H₂ adsorbida [28]. A partir de los valores medidos "A", el intercepto y la pendiente de la dependencia lineal $\ln(A / (A_m - A) P)$ (ec. (6)) *versus* 1/T nos proporcionan directamente el valor de $\Delta S^{\circ} / R$ y de $\Delta H^{\circ} / R$, respectivamente.

A partir de los valores obtenidos para ΔH° y ΔS° es posible estimar la temperatura óptima correspondiente para el proceso de desorción, que vendría dada por:

$$T_{opt} = \Delta H^{\circ} / [\Delta S^{\circ} + (R/2) \ln (P_1 P_2 / P_o^2)] \quad (7)$$

Para materiales en base a carbono donde $\Delta H^{\circ} \approx -7$ kJ/mol, y $\Delta S^{\circ} = -8R$ [4], con P₁ = 30 bar y P₂ = 1.5 bar, resulta T_{opt} = 138 K. Esta es una temperatura relativamente baja respecto a la ambiente (300 K). El mismo resultado se obtiene para materiales tipo MOFs; en particular, para aquellos donde el potencial de adsorción para H₂ está determinado por interacciones del tipo van der Waals, cuyos calores de adsorción no superan los -7 kJ/mol.

Tabla I
Metas del DOE para sistemas de almacenamiento de hidrógeno (años 2010 y 2015)

Parámetro	2010	2015
Energía disponible (kW.h/kg)	2	3
Cap. Gravimétrica (% en peso)	6	9
Densidad Volumétrica (kg/m ³)	60	80
Costo (USD/kW.h)	4	2
Ciclo de Vida	1,000	1,500
Tiempo de Recarga (kg H ₂ /min)	1.5	2
Temperatura de Operación (K)	243/323	233/333

El modelo de Langmuir supone no sólo adsorción localizada sino además, que no ocurren interacciones (laterales) entre moléculas adsorbidas vecinas. Realmente estas dos condiciones difícilmente se cumplen para la adsorción de hidrógeno. Quizás la más fuerte de estas

dos suposiciones es la primera, por la propia naturaleza de este adsorbato. Una alternativa es realizar estimados de los calores de adsorción a través de cálculos computacionales bajo el supuesto de condiciones más cercanas a las reales. A partir de cálculos de este tipo realizados por Zhao y col. [30] se ha estimado que los valores óptimos para los calores de adsorción se encuentran entre -20 y -30 kJ/mol. Calores de adsorción en ese rango o superiores sólo se han alcanzado para un reducido número de materiales en los que están presentes iones de metales de transición con esfera de coordinación insaturada en la superficie [8,30], pero no llegan a alcanzar la meta de 6 % en peso. En tales casos, la molécula de hidrógeno podría formar un enlace de coordinación con el centro metálico superficial. Este podría ser, por consiguiente, uno de los criterios a seguir para desarrollar matrices porosas apropiadas para almacenamiento de H₂.

3 Propiedades físicas del H₂ y posibles interacciones H₂-superficie

El H₂ es la molécula más simple de la naturaleza, con solo 2 electrones, los cuales están comprometidos en un enlace σ . Ello explica que el H₂ sea relativamente poco polarizable y que las interacciones dispersivas (van der Waals) en que él participa resulten débiles. Esta molécula, dada su forma elipsoidal, posee momento cuadrupolar (Q) y, por consiguiente, es susceptible de interactuar con un gradiente de campo eléctrico (∇E). Los componentes del tensor momento cuadrupolar, en su forma diagonal, satisfacen la siguiente relación $Q = Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$. En la Tabla 2 se resumen las propiedades físicas del H₂ que resultan de interés a los efectos de su almacenamiento en sólidos de superficie extendida. A partir de esas propiedades físicas, es posible establecer el tipo de interacciones en que podría participar esta molécula con la superficie de un material dado, en particular:

1) Polarización en presencia de un campo eléctrico local (E) fuerte, de lo cual resultaría una energía de estabilización dada por $\Delta H = \alpha E^2/2$ donde α es la polarizabilidad del H₂. La dependencia de E^2 para la energía de interacción determina que la misma sea función de r^{-4} (r : distancia de interacción) y, por consiguiente, su contribución al potencial de adsorción resultará significativa sólo cuando la molécula de H₂ pueda acercarse mucho al centro de carga; por ejemplo, en presencia de iones muy pequeños como Mg²⁺, Li⁺, y Na⁺.

2) Interacción entre el momento cuadrupolar del H₂ y el gradiente de campo eléctrico local, con una energía de estabilización dada por $\Delta H = (Q \cdot \nabla E)/3$. Esta interacción depende de r^{-3} y se manifestará a distancias mayores que la de polarización. El hidrógeno tiene un momento cuadrupolar (Q) electrónico positivo de 0.4926 ea₀² (ea₀²: unidades atómicas, e: carga del electrón, a₀: radio de Borh) (Tabla 2), que si bien es pequeño, no lo es tanto cuando lo comparamos con el reportado para N₂ (-1.052 ea₀²) o el CO₂ (-2.987 ea₀²). Su signo positivo nos indica que frente a un gradiente de campo eléctrico dado, para

el H₂ y el N₂ (o CO₂), por ejemplo, la orientación será muy diferente. Las moléculas de N₂ y CO₂, que tienen momento cuadrupolar negativo, se orientarán con el eje mayor del elipsoide según la dirección del gradiente de campo, mientras que el H₂ lo hará en disposición transversal, formando un complejo adsorbido en forma de "T". Este hecho puede tener implicaciones en los procesos de transporte y adsorción del hidrógeno en enrejados porosos (se discute más abajo).

3) Una interacción dispersiva, cuya naturaleza está en la fluctuación resonante de la distribución de carga electrónica entre la molécula de hidrógeno y la superficie, o entre moléculas huéspedes vecinas. Esta interacción tiene dos términos, uno atractivo que depende de r^{-6} y uno repulsivo (debido al solapamiento de las nubes electrónicas) que lo hace según r^{-12} . Por consiguiente, es de esperar que esta interacción se manifieste sólo para distancias H₂-superficie del orden del diámetro de esta molécula y para una disposición huésped-hospedero que favorezca el máximo acercamiento entre sus nubes de carga. Esta interacción se vería favorecida para cavidades pequeñas, del orden de dos veces el diámetro cinético de la molécula de hidrógeno, o algo menor, digamos para cavidades de unos 0.6 nm de diámetro. Como ya se ha mencionado, en carbones nanoporosos, los cuales están formados por láminas de grafeno donde la interacción H₂-superficie es sólo de tipo dispersiva, los calores de adsorción para H₂ no exceden los -7 kJ/mol [4]. Esta es la situación también para muchos enrejados metal-orgánicos libres de centros de cargas en la superficie de las nanocavidades [5,9,10].

Las tres interacciones arriba mencionadas tienen una fuerte dependencia de $1/r$ (r^{-3} , r^{-4} y r^{-6}), y se verán favorecidas cuando la molécula de hidrógeno está confinada en pequeños volúmenes, cuyas dimensiones no excedan tres veces su diámetro. En tales casos las interacciones H₂-superficie y la H₂-H₂ podrían resultar relativamente fuertes. Tales pequeños volúmenes corresponden a nanocavidades de aproximadamente 1 nm.

El hidrógeno molecular existe en dos formas, *orto hidrógeno* y *para hidrógeno*. El estado *orto* es aquel en el cual los dos protones de los núcleos tienen sus espines paralelos, conformando un estado *tripleto* ($l = 1$), mientras que en el *para* los protones tienen sus espines antiparalelos para dar lugar a un estado *singleto* ($l = 0$). A temperatura y presión normales el 75 % del hidrógeno se encuentra en configuración *orto* y el 25 % restante en estado *para*. Esta proporción entre *orto* y *para* no es estable, y depende de la temperatura y la historia térmica de la molécula. A muy bajas temperaturas la forma más estable es la *para* y el proceso de conversión de *orto* a *para* es exotérmico. La configuración *orto* corresponde a un estado excitado de esta molécula. La energía liberada durante la transición de *orto* a *para* resulta suficiente para contribuir al proceso de evaporación durante la licuefacción del H₂ (~ 1 kJ/mol). Por consiguiente, esta sería una propiedad importante a considerar durante el almacenamiento del hidrógeno en su estado líquido, no así

durante los procesos de adsorción física o, al menos, su contribución es significativamente menor que la del resto de las interacciones arriba discutidas.

Las dos interacciones del tipo electrostáticas deben manifestarse a la vez, con diferente intensidad, en dependencia de la naturaleza y propiedades de los centros de cargas presentes. Para iones Mg^{2+} , los cuales dado su pequeño radio iónico y su carácter divalente deben resultar altamente polarizantes, situados en los canales de una zeolita (Na, Mg)-Y, se han reportado calores de adsorción medidos para el H_2 de -18 kJ/mol [29,34], y de -10 kJ/mol, según cálculos computacionales [6]. Para iones K^+ , Rb^+ y Cs^+ situados en las cavidades de hexacianometalatos de cinc, $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ donde $A = K, Rb, Cs$ (Figura 1), los valores experimentales para ΔH^0 resultan -8.3, -6.8 y -6.4 kJ/mol, respectivamente [21,22]. Comparado con el Mg^{2+} , el K^+ es un catión mucho menos polarizante, 0.433 versus 2.704 en unidades de Ze/r^2 . [34]. Cuando se comparan los valores obtenidos para ΔH^0 en la serie homóloga con K^+ , Rb^+ y Cs^+ , con sus poderes polarizantes respectivos, 0.433, 0.363 y 0.305 [35], se observa una correlación prácticamente lineal. Esto hace suponer que en esos materiales el potencial de adsorción para la molécula de hidrógeno está determinado por la interacción electrostática.

La interacción de polarización de la molécula de hidrógeno con un centro de carga puede ser evaluada, de forma sencilla y directa, mediante espectroscopia IR [29,34]. La vibración $\nu(H-H)$, que en la molécula de H_2 libre se observaría en 4163 cm^{-1} , en presencia de un centro de carga se desplaza hacia valores menores de frecuencia, como consecuencia de un debilitamiento del enlace H-H. Para la serie Li-ZSM-5, Na-ZSM-5, K-ZSM-5 esta vibración se detecta a 4092, 4101 y 4112 cm^{-1} [29], respectivamente. Para iones Mg^{2+} , también en zeolitas, esta vibración se observa en 4056 cm^{-1} , para un desplazamiento de -107 cm^{-1} [29]. Para las dos configuraciones de la molécula de hidrógeno (*orto* y *para*) la diferencia en la frecuencia de vibración $\nu(H-H)$ no excede los 6 cm^{-1} y por consiguiente, resulta muy inferior al desplazamiento debido a la interacción de polarización.

La interacción del H_2 con un centro de carga altamente polarizante o un gradiente de campo eléctrico intenso en cavidades y canales estrechos podría, incluso, limitar significativamente la difusión del hidrógeno hacia los espacios libres en el interior de enrejados porosos. En tal caso las curvas de adsorción manifestarían pronunciados efectos cinéticos. Para la misma serie de hexacianometalatos de cinc pero con Na^+ en los canales ($Zn_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$), se observa que aun con tiempos de equilibrio que conducen a una semana de medición, los efectos cinéticos son muy pronunciados, incluso para temperaturas cercanas a la ambiente donde el incremento en energía cinética para el H_2 favorecería el proceso de difusión en canales estrechos (Figura 2). El poder polarizante del Na^+ (0.743) es mayor que el del K^+ (0.433). Tales efectos no se observaron, por ejemplo, para la adsorción de CO_2 en la misma serie, aun en presencia de

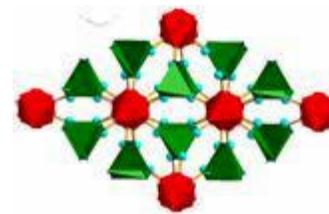
Na^+ cerca de las ventanas de acceso a las cavidades (Figura 1) [20]. Esto podría estar relacionado con la forma en que entraría el CO_2 a través de las ventanas, respecto al H_2 , dada la diferencia de signo para su momento cuadrupolar.

Tabla II
Propiedades de la molécula de H_2 que resultan relevantes para su adsorción física.

Parámetro y Unidades	Valor
Temperatura crítica, T_c (K) ^a	32.97
Presión crítica (bar) ^a	12.96
Densidad crítica (kg/m^3) ^a	30.09
Temperatura de licuefacción, a 1 bar (K) ^a	20.35
Punto de fusión a 1 bar (K) ^a	13.95
Densidad a 1 bar y 293 K (kg/m^3) ^a	0.085
Densidad a 1 bar y 20 K (kg/m^3) ^a	1.312
Polarizabilidad, α (10^{-24} cm^3) ^a	0.8023
Momento cuadrupolar, Q (ea_0^2) ^b	0.4926*
Diámetro cinético (nm) ^a	0.29
Radio de van der Waals (nm) ^a	0.24
Entalpía de licuefacción (kJ/mol) ^a	0.9
Entalpía de sublimación, (kJ/mol) ^a	1.028
Calor específico (J/kg.K) ^a	1.4304.10 ⁴
Coefficiente de exp. térmica (K^{-1}) ^a	0.00366
Distancia H-H (nm) ^c	0.074

Tomado de: ^a Ref. [30]; ^b Ref. [36]; ^c Ref. [32]; * Para N_2 y CO_2 , moléculas sondas comúnmente usadas en estudios de adsorción en materiales porosos, los valores de Q son de signo contrario, -1.052 y -2.987 ea_0^2 , respectivamente.

Figura 1: Enrejado poroso para hexacianometalatos de cinc tipo zeolitas. Los metales intercambiables se encuentran cerca de las ventanas de acceso a las cavidades.



Un comportamiento análogo hemos observado para la adsorción de H_2 en canales estrechos en ausencia de iones intercambiables pero con centros metálicos superficiales con esfera de coordinación incompleta. Este es el caso de los nitroprusiatos de Mn y Cd, ($M[Fe(CN)_5NO]$), $M = Mn, Cd$). El enrejado poroso de estos materiales está formado por canales de forma irregular de unos 0.7 nm de altura como promedio (Figura 3). En presencia de aire húmedo, el espacio libre entorno a cada metal (Mn, Cd) está ocupado por 3 moléculas de agua por metal, una coordinada y dos estabilizadas por interacciones tipo puente de hidrógeno con la primera. Las tres moléculas de agua se pueden remover a través de un calentamiento ligero ($< 350\text{ K}$), liberando el espacio que ocupan. Las curvas de adsorción de H_2 en el

enrejado anhidro de estos materiales muestran pronunciados efectos cinéticos (Figura 4) [19]. La interacción del H_2 con la superficie es lo suficientemente fuerte como para limitar su difusión hacia el interior del microcristal y ocupar todo el espacio libre en este. En canales tan estrechos estarían contribuyendo los tres tipos de interacciones arriba discutidos, y posiblemente también cierta interacción específica de coordinación H_2 -metal. Para el CO_2 se observa un comportamiento totalmente diferente. El espacio libre en el enrejado se satura rápidamente con moléculas de CO_2 [19]. Los calores medios de adsorción en este caso resultan superiores a los -15 kJ/mol. A esta marcada diferencia en comportamiento para H_2 y CO_2 , podría estar contribuyendo también la diferencia en propiedades físicas para estas dos moléculas, en particular, el signo de Q y, además, la posibilidad de una interacción de coordinación del H_2 con los centros metálicos.

Las características de las interacciones H_2 -superficie arriba discutidas, y los calores de adsorción que se obtienen, sugieren que el desarrollo de un material para almacenamiento de hidrógeno molecular que satisfaga los requerimientos de la tecnología a través de interacciones puramente físicas, constituye un reto inmenso. Esto sólo considerando el valor del calor de adsorción requerido para lograr que la molécula de H_2 permanezca en las cavidades como especie adsorbida hasta una temperatura cercana a la ambiente, que sería lo más recomendable desde el punto de vista tecnológico. Cuando observamos los valores reportados para la densidad gravimétrica de H_2 almacenado, se concluye que para ningún material se ha alcanzado la meta del 9 % en peso, excepto en algunos MOFs a altas presiones [36], > 100 bar, más allá de lo que se supone pueda admitir la tecnología.

Los estudios reportados acerca del almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos revelan que los volúmenes adsorbidos a relativamente bajas presiones están determinados por las energías de adsorción involucradas, esto es, por la fortaleza huésped-hospedero. A relativamente elevadas presiones, > 100 bar, el área superficial disponible en el sólido y el tamaño de las cavidades son los parámetros que determinan la cantidad de moléculas almacenadas y no la energía sólido- H_2 .

Lo hasta aquí discutido sugiere que el diseño de materiales porosos apropiados para el almacenamiento de H_2 no puede estar basado, únicamente, en optimizar las interacciones físicas H_2 -superficie; hay que aprovechar interacciones específicas hidrógeno-superficie que involucren mayores energías de adsorción. Este pudiera ser el caso de la interacción de coordinación del H_2 con centros metálicos, cuya discusión se aborda en el siguiente epígrafe.

4 Interacciones H_2 - H_2

Bajo condiciones de confinamiento en nanocavidades y en estados condensados, sólido, líquido e incluso para especies adsorbidas cuando la distancia entre los sitios

de adsorción es del orden del doble del radio de van der Waals de la molécula de H_2 (0.24 nm), además de las interacciones tipo van der Waals ya mencionadas, pueden estar presentes otras interacciones intermoleculares (H_2 - H_2).

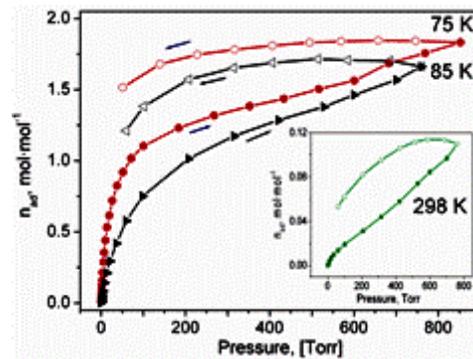


Figura 2: Curvas de adsorción de H_2 en $Zn_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$ a tres temperaturas diferentes [21]. El pronunciado efecto cinético que se observa se atribuye a una fuerte interacción de la molécula de hidrógeno con los iones Na^+ situados cerca de las ventanas de acceso a las cavidades.

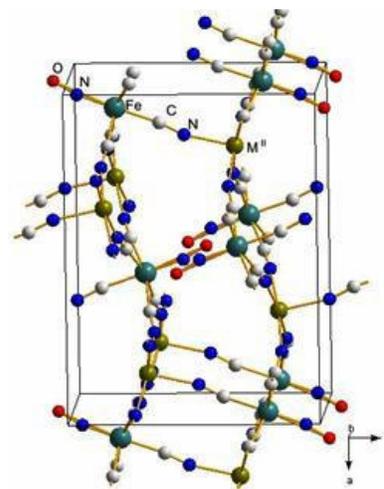


Figura 3: Enrejado poroso de los nitroprusiatos de Mn y Cd formado por canales estrechos (~0.7 nm por el lado mayor) con centros metálicos superficiales ($M^{II} = Mn, Cd$) con esfera de coordinación insaturada.

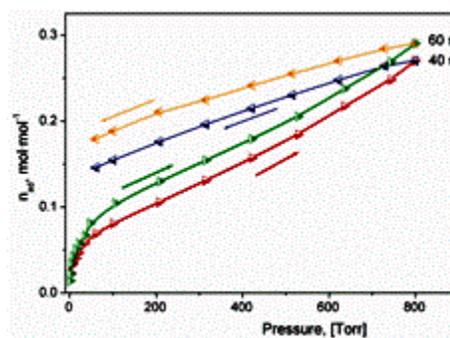


Figura 4: Curvas de adsorción de H_2 en $Mn[Fe(CN)_5NO]$ para dos tiempos de equilibrio diferentes [19]. El pronunciado efecto cinético que se observa se atribuye a una relativamente fuerte interacción de la molécula de hidrógeno con la superficie de los canales.

Estas últimas incluyen a interacciones electrostáticas,

en particular, de polarización y entre sus momentos cuadrupolares permanentes (Q), ambas de carácter atractivo, y la interacción de intercambio que resulta del solapamiento entre las nubes electrónicas de moléculas vecinas. Esta última de carácter repulsivo. Este tipo de interacciones ha sido ampliamente estudiado mediante cálculos computacionales para las diferentes configuraciones posibles entre dos moléculas de H₂ [37].

La Figura 5 ilustra las 4 configuraciones que han sido consideradas. La configuración de menor energía, (más estable), es aquella en la cual las dos moléculas se disponen de forma transversal (X) maximizando la interacción entre sus momentos cuadrupolares y, al mismo tiempo, minimizando el solapamiento y con ello la interacción repulsiva. De las interacciones atractivas, la cuadrupolar aporta más del 90 % de la energía de interacción [38]. El mínimo para la energía potencial para la configuración más estable corresponde a una distancia, entre el centro de las dos moléculas, de unos 0.34 nm y por debajo de 0.31 nm la interacción resulta repulsiva. En consecuencia, la separación entre dos sitios de adsorción vecinos no puede ser inferior a los 0.31 nm y la configuración adoptada entre moléculas adsorbidas vecinas debe ser tal que la energía para la interacción cuadrupolar sea máxima.

5 Coordinación del H₂ a centros metálicos

Como se ha mencionado antes, la molécula de hidrógeno tiene la capacidad de formar un enlace de coordinación con centros metálicos. El H₂ se coordina de forma lateral para donar carga desde su enlace σ al metal. Esto supone que en el metal esté disponible un orbital de energía suficientemente baja para recibir densidad electrónica desde la molécula de hidrógeno. Esta es una interacción de coordinación relativamente débil pero que se ve favorecida si el metal posee orbitales d, en particular, t_{2g} , en una disposición apropiada para retro-donar densidad de carga electrónica al orbital σ^* del H₂ (Figura 5). Este proceso de donación metal \rightarrow H₂ es más favorable para metales con orbitales d muy extensos (difusos), en particular, aquellos con carga nuclear pequeña (Sc, Ti, V) o de la tercera serie (5d: W, Os, Ir, Pt), puesto que en ellos se facilita la superposición de sus orbitales d con el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno. Esta interacción se ve aún más favorecida para estados de valencia bajos en esos metales, esto es, donde los orbitales d tengan una alta población de electrones, una fracción de la cual podría ser donada. Esto supone que el orbital σ^* , si bien es anti-enlazante respecto al orbital σ del H₂, no tiene por qué serlo respecto a un orbital d de un metal de transición. Efectivamente, este puede ser el caso para muchos metales de transición. Los compuestos de coordinación del H₂ a metales de transición se vienen estudiando desde hace más de 20 años y se conocen cientos de ellos [32]. No debe resultar sorprendente que el primer compuesto de coordinación del H₂ en ser estudiado involucre a un

metal de transición de la tercera serie, [W(CO)₃(PiPr₃)(H₂)] [33]. En estos compuestos de coordinación, la molécula de hidrógeno se comporta como donador y como aceptor de electrones a la vez, del mismo modo que lo hace la molécula de CO.

Figura 5. Orientación relativa para dos moléculas de hidrógeno. La configuración más estable es aquella en la cual los centros de las moléculas son mutuamente perpendiculares (extrema derecha, inferior) donde se hace máxima la interacción cuadrupolar (atractiva) y se minimiza la repulsiva debida al solapamiento de las nubes electrónicas.

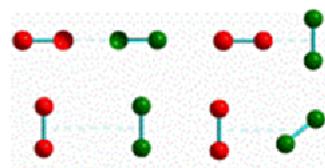
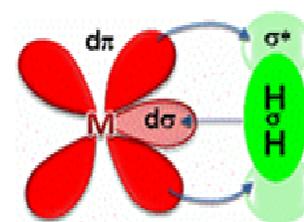


Figura 6. Interacción de coordinación lateral del H₂ a un centro metálico. El H₂ dona densidad electrónica a un orbital d_{σ} (e_g) del metal y al mismo tiempo, el metal retro-dona carga al orbital σ^* del H₂ a través de un orbital d_{π} (t_{2g}).



La energía de la interacción de coordinación del H₂ a un metal dependerá de la naturaleza del metal, de su estado de valencia y configuración electrónica, pero también de los restantes grupos presentes en su esfera de coordinación. Aquellos grupos que contribuyan a incrementar la densidad de carga sobre el metal podrían favorecer la donación metal \rightarrow H₂ y con ello proporcionar una mayor estabilidad al complejo metal-H₂. La fortaleza de esa interacción se estudia, normalmente, midiendo la energía de disociación del complejo [36], y en estudios de adsorción determinando los calores isostéricos involucrados [11,14-22]. De forma indirecta, las distancias metal-H₂ y H-H determinadas a partir de datos de difracción de neutrones [13], y datos espectroscópicos (IR y ¹H RMN) [32], también nos proporcionan información sobre la fortaleza de la interacción H₂-metal. Dado que la donación metal \rightarrow H₂ se realiza a un orbital anti-enlazante (σ^*), a mayor densidad electrónica donada mayor será la densidad electrónica sobre este orbital (σ^*) y ello da lugar a un debilitamiento del enlace H-H, y a un incremento en la distancia H-H.

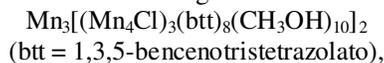
Para la molécula de hidrógeno libre la distancia H-H es de 0.74 Å (Tabla 2). A medida que la interacción M-H₂ es más fuerte, el enlace H-H se debilita y la distancia H-H puede crecer hasta aproximadamente 1.6 Å [33], mas del doble de su valor original, sin que ocurra la disociación de la molécula. Por encima de este límite la donación de carga del metal al orbital σ^* (H₂) provoca la ruptura de la molécula de hidrógeno para formar 2 iones H⁺ y entregar dos electrones (2e⁻). Esto es lo que sucede, por ejemplo, en las celdas de combustible, donde se emplean electrodo de Pt para facilitar la disociación del H₂.

Por debajo de ese límite para la distancia H-H, la frecuencia de vibración $\nu(\text{H-H})$ constituye un indicador directo de la fortaleza de la interacción H_2 -metal. Asimismo, también lo es la constante de acoplamiento $J(\text{H-H})$, que se puede determinar en un experimento de RMN ^1H , o la barrera rotacional del H_2 según el eje M-H_2 , cuyo valor se puede estimar mediante dispersión inelástica de neutrones [33].

Los valores reportados para las energías de disociación de complejos H_2 -metal varían desde unos 7 hasta 80 kJ/mol [33,36], correspondientes a interacciones que pueden catalogarse desde débiles hasta fuertes. De modo que el valor ideal para el calor de adsorción de H_2 , de -20 kJ/mol, podría lograrse a través de una interacción de coordinación, no disociativa, con centros metálicos superficiales, la cual preservaría la identidad de la molécula y, por consiguiente, la reversibilidad del proceso.

La interacción del H_2 con centros metálicos superficiales en materiales porosos ha sido estudiada para MOFs [36,39-45], zeolitas [46-50], sílices [8], y cianometalatos [11,14,18,19], entre otros. En MOFs prácticamente todos los estudios reportados corresponden a enrejados que contienen Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} con esferas de coordinación insaturadas y cuyos valores de ΔH_{ads}^0 , en kJ/mol, varían entre -4.5 a -7.0 en Cu, -6.8 a -10.4 en Ni, -8.3 a -13.5 en Zn, y -10.1 para Mn [36]. En estos enrejados el metal está generalmente unido a grupos carboxilatos, que no se caracterizan por tener una gran capacidad donante al metal y, por consiguiente, estos ligandos no favorecen un notable incremento en la densidad electrónica sobre el centro metálico.

Esa particularidad del grupo carboxilato podría explicar la relativamente baja capacidad de retro-donación $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{H}_2)$ en los MOFs, que es, en definitiva, la interacción que estabiliza la coordinación H_2 -metal y, por consiguiente, los bajos valores de ΔH_{ads}^0 que se obtienen en esta familia de materiales porosos. Aun cuando en MOFs con centros metálicos superficiales no se han logrado los valores deseados para ΔH_{ads}^0 , el efecto de una posible interacción específica H_2 -metal resulta evidente cuando se comparan los valores máximos de H_2 adsorbido, a relativamente altas presiones en materiales de esta familia que poseen centros metálicos superficiales, con aquellos que se obtienen en enrejados porosos análogos pero donde la superficie de las nanocavidades está libre de metales disponibles para la coordinación del H_2 . Por ejemplo, la adsorción de hidrógeno en



con sólo la mitad de la superficie específica reportada para el MOF-5 (3800 m^2/g), bajo las mismas condiciones, es un 50 % superior a la del MOF-5, que no contiene centros metálicos superficiales [36]. Tal comportamiento se ha atribuido a la presencia de átomos de Mn con esfera de coordinación insaturada en la superficie de las cavidades, a diferencia del MOF-5 donde toda la interacción posible H_2 -superficie es de tipo van der Waals.

En zeolitas, la interacción H_2 -metal mejor estudiada es aquella donde, en el interior de los canales, se encuentran átomos de Cu^+ [45-50]. Para Cu-ZSM-5 con H_2 adsorbido se ha reportado la vibración $\nu(\text{H-H})$ en 3070 y 3125 cm^{-1} , correspondientes a dos sitios de adsorción para el H_2 sobre átomos de Cu^+ [46,49]. El desplazamiento en frecuencia aquí es mucho mayor, -1093 y -1038 cm^{-1} , que el observado para Mg^{2+} (-107 cm^{-1}). El poder polarizante reportado para Cu^+ es mucho menor (0.857) que el arriba mencionado para Mg^{2+} (2.704), de modo que el desplazamiento en frecuencia observado para la vibración $\nu(\text{H-H})$ en la interacción Cu- H_2 no puede ser explicado como resultado de un efecto de polarización. En este caso, resulta evidente que está ocurriendo una retro-donación de carga del Cu^+ al orbital $\sigma^*(\text{H}_2)$, de forma tal que el enlace $\sigma(\text{H-H})$ se ve significativamente debilitado. Una disminución de la frecuencia $\nu(\text{H-H})$ nos está indicando que ha disminuido el valor de la constante de fuerza para el movimiento vibracional entre los dos átomos de hidrógeno. Los calores de adsorción reportados para la interacción Cu^+ - H_2 varían desde -73 a -39 kJ/mol [49]. En cambio, no existen evidencias de que el Cu^{2+} , en zeolitas, participe en una interacción de coordinación con el H_2 [49]. Esto pone de manifiesto la importancia de una elevada densidad electrónica sobre el metal, que favorezca la interacción de retro-donación para estabilizar el enlace de coordinación metal- H_2 .

Las sílices porosas son otra familia de materiales con superficie extendida donde se han situado iones de metales de transición con una esfera de coordinación abierta para estudiar su interacción con moléculas de hidrógeno. Así, para iones de Ti^{3+} se han reportado calores de adsorción de -22 kJ/mol [8], que se encuentra en el rango ideal arriba mencionado para ΔH_{ads}^0 . Sin embargo, la densidad gravimétrica de H_2 que se logra resulta inferior al 6 % en peso (meta para el 2010).

Los cianometalatos del tipo azules de Prusia y los nitroprusiatos son familias de materiales porosos cuya preparación es relativamente simple, y su estructura cristalina es conocida, y tienen la totalidad de los metales situados en la superficie de las nanocavidades, enlazados al terminal N del grupo CN [51-54]. Sus cavidades tienen unos 0.85 nm de diámetro, con 6 centros metálicos con esfera de coordinación incompleta sobre la superficie (Figura 6). Idealmente, en ese diámetro de cavidad sería posible almacenar al menos 7 moléculas de H_2 , seis de ellas a través de una interacción directa H_2 -metal y una en el centro de la cavidad, estabilizada por interacciones electrostáticas y de tipo H_2 - H_2 . Ello explica que estos materiales resultan modelos ideales para estudiar la interacción H_2 -metal en superficie y esto explica el relativamente elevado número de estudios recientes sobre almacenamiento de H_2 que en ellos han sido reportados [11-22]. El ligando CN tiene la capacidad de donar electrones al metal situado sobre la superficie de las cavidades, lo cual constituye un hecho favorable a la interacción de coordinación metal- H_2 . Sin embargo, aun cuando los calores de adsorción, ΔH_{ads}^0 , reportados muestran

una definida dependencia del metal situado en la superficie de las cavidades, estos resultan inferiores a 10 kJ/mol en todos los casos [11,18]. Las mayores evidencias de coordinación M-H₂ se han observado para Cu y Ni [18,55], que son los metales con mayor densidad de electrones en los orbitales t_{2g} y, por consiguiente, donde es más favorable la interacción de retro-donación M→H₂.

Desde el punto de vista teórico, la mayoría de los reportes se han orientado al estudio computacional de la formación de complejos de coordinación con H₂ para iones de metales como Sc y Ti [30,56-58], en algunos casos, supuestamente, decorando la superficie de materiales en base a carbono, en particular nanotubos con centros metálicos superficiales. Para esos materiales se ha predicho la adsorción de hasta 8 % en peso de H₂ y calores de adsorción superiores a los -20 kJ/mol. [30]. Sin embargo, los estudios experimentales no han logrado reproducir las predicciones teóricas.

Los complejos de coordinación laterales con un centro metálico no constituyen una exclusividad del H₂. Las olefinas (compuestos que presentan al menos un doble enlace carbono-carbono, C=C) forman complejos de este tipo, llamados *complejos de Dewar* [33]. En este caso, el enlace se forma por donación lateral de densidad electrónica desde un orbital 2pπ lleno de la olefina a un orbital d(σ) vacío del metal. Un mecanismo análogo se ha reportado para la formación de complejos entre la molécula de nitrógeno e iones Ag⁺ en las cavidades de zeolitas, para poder explicar su mayor selectividad por el N₂ respecto al O₂ [59]. La estructura de los orbitales externos del N₂ es: (σ_{2s})²(σ*_{2s})²(σ_{2p})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(π*_{2py})⁰(π*_{2pz})⁰. El N₂ dona electrones desde su orbital 2pπ lleno al orbital 5s vacío del átomo de Ag⁺, lo cual es menos favorable para el O₂ donde el orbital π disponible para la interacción lateral sólo está parcialmente lleno, (σ_{2s})²(σ*_{2s})²(σ_{2p})²(π_{2py})²(π_{2pz})²(π*_{2py})¹(π*_{2pz})¹. Los complejos H₂-metal se diferencian de esos complejos laterales con participación de un orbital π del ligando (complejos de Dewar), en que para el caso del H₂ la donación lateral ocurre desde el orbital σ. Estos complejos se conocen como *complejos de Kubas* [33], y como ya se ha indicado, su existencia se ha reportado para prácticamente todos los metales de transición.

6 Estado del H₂ adsorbido

Como se ha discutido arriba, los calores de adsorción derivados de una interacción tipo dispersiva (van der Waals) se encuentran por debajo de los -7 kJ/mol. Este valor límite es unas 8 veces el calor de licuefacción para el hidrógeno (0.9 kJ/mol) (Tabla 2). Por consiguiente, es de esperar que la interacción H₂-superficie sea más fuerte que la H₂-H₂ correspondiente al estado líquido. Cuando están presentes, además, las interacciones electrostáticas, el estado de la molécula de hidrógeno se diferenciará más aun del esperado para el estado líquido. La entalpía de sublimación del hidrógeno es de 1.028 kJ/mol (Tabla 2). Este valor es inferior a cualquier calor de ad-

sorción reportado para la adsorción del hidrógeno, incluso en presencia de únicamente la interacción dispersiva. Ello hace suponer que la interacción H₂-superficie para el estado adsorbido resulte mucho más fuerte que la correspondiente al estado sólido para el H₂ y, por consiguiente, que la molécula adsorbida se encuentra relativamente ligada al sólido. Existen otras evidencias experimentales al respecto. El espectro IR del H₂ resulta muy sensible a la interacción con la superficie, en particular cuando está presente una interacción de polarización o de coordinación, donde se observan bandas de absorción ν(H-H) relativamente estrechas e intensas [29]. La misma espectroscopia IR proporciona evidencias de que, aun cuando esas interacciones (polarización y coordinación) dan lugar a una adsorción relativamente localizada para la molécula de hidrógeno, esta puede ejecutar oscilaciones alrededor del sitio de adsorción y saltos entre sitios vecinos [60]. Las oscilaciones en los sitios de adsorción dan lugar a débiles bandas satélites alrededor de la banda principal ν(H-H). Debido al signo positivo para el momento cuadrupolar de la molécula de hidrógeno, esta forma un complejo adsorbido en forma de "T", lo cual posibilita el movimiento rotacional del *orto* hidrógeno como especie adsorbida, lo que efectivamente se observa en los espectros IR [60].

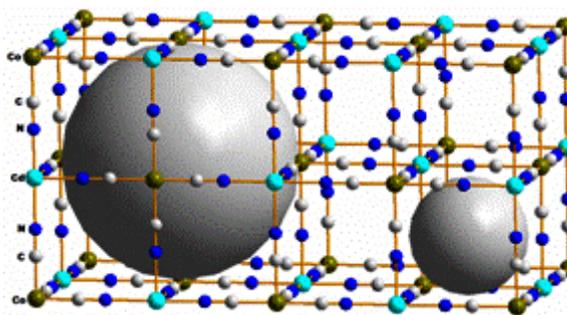


Figura 7. Enrejado poroso en análogos del azul de Prusia formado por cavidades de unos 0.85 nm de diámetro comunicadas por espacios intersticiales de unos 0.45 nm. Sobre la superficie de cada cavidad se encuentran 6 centros metálicos con esfera de coordinación incompleta disponibles, para una interacción de coordinación con la molécula de hidrógeno.

En estudios recientes acerca de la adsorción de H₂ en hexacianometalatos y nitroprusiatos porosos hemos observado que los mejores ajustes de los datos experimentales corresponden al modelo de isoterma osmótica [18-22], donde el parámetro osmótico (g) nos proporciona, directamente del ajuste, una medida de la fortaleza para interacción huésped-hospedero. Para g = 1 el modelo osmótico se reduce al de Langmuir (ec. (1)), el cual supone adsorción localizada y libre de interacciones laterales. Sin excepción, siempre hemos encontrado un valor de g > 1, lo cual sugiere una interacción adsorbente-adsorbato relativamente fuerte, sin que se pueda descartar la presencia una interacción lateral H₂-H₂ entre moléculas adsorbidas en sitios vecinos. Como es de esperar, entre el valor de g y el calor de adsorción, determinado

según la ecuación de Clausius-Clapeyron, se ha observado una correlación positiva; a mayor valor de g mayor es el calor de adsorción $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ involucrado.

Todas estas evidencias experimentales sugieren que el estado de la molécula de hidrógeno como especie adsorbida podría considerarse como condensado, con interacciones más fuertes que las correspondiente a su estado líquido, e incluso que en el estado sólido. A diferencia de otros muchos adsorbatos, una vez que la molécula de H_2 ocupa los sitios de adsorción que le son favorables sobre la superficie, su interacción con otras moléculas de H_2 (interacciones adsorbato-adsorbato) no resulta suficientemente fuerte como para favorecer un incremento en el número de moléculas adsorbidas. Por ejemplo, para los análogos del azul de Prusia, en promedio se adsorben 6 H_2 por cavidad [55] lo cual corresponde a una molécula por cada centro metálico con esfera de coordinación incompleta.

El hecho de que el hidrógeno se adsorba en los sitios energéticamente más favorables y que ello no dé lugar a la estabilización posterior de otras moléculas de este adsorbato es una consecuencia de su naturaleza y de su carácter de gas supercrítico. Una vez ocupados los sitios de adsorción favorables, de acuerdo a las interacciones arriba discutidas, un incremento ulterior del número de moléculas adsorbidas requiere de un incremento significativo de la presión o de un elevado confinamiento. Ello favorecería la interacción cuadrupolar entre moléculas de H_2 vecinas. A partir de estas consideraciones, un material ideal para el almacenamiento de H_2 sería aquel formado por láminas separadas 2 veces su diámetro cinético (Tabla 2), esto es, 0.58 nm, para formar 2 monocapas adyacentes de moléculas de H_2 adsorbidas. Esta hipótesis está soportada con resultados reportados para carbonos de estructura laminar [61]. De modo que un material para almacenamiento de H_2 podría ser aquel formado por láminas de grafeno separadas 0.58 nm, sin embargo, en tal material el calor de adsorción permanecería por debajo de los -7 kJ/mol, muy distante de los -20 kJ/mol necesarios para satisfacer los requerimientos de la tecnología. Con esto se ilustra que el desarrollo de materiales porosos para almacenamiento de hidrógeno molecular requiere tanto de la optimización de la superficie disponible como de su potencial de adsorción.

7 Conclusiones

Encontrar materiales apropiados para el almacenamiento de H_2 en una matriz porosa ligera, que satisfaga los requerimientos de la tecnología, constituye uno de los mayores retos actuales para la Ciencia de los Materiales. El diseño de materiales para este fin pasa por comprender, al mayor nivel de detalles posibles, la naturaleza de las interacciones H_2 -superficie y la contribución de cada una de ellas a la estabilidad del H_2 como especie adsorbida. Tal nivel de comprensión permitiría optimizar esas interacciones para lograr calores de adsorción entre -20 y -30 kJ/mol. Al mismo tiempo hay que lograr valores eleva-

dos para la superficie específica. De acuerdo a la contribución de cada una de las interacciones consideradas, sólo la interacción de coordinación del H_2 a centros metálicos es capaz de satisfacer el requerimiento de elevados calores de adsorción. Este es otro parámetro a optimizar; hay que encontrar combinaciones de centros metálicos y ligandos para los cuales la interacción H_2 -metal alcance la fortaleza requerida. La incorporación de metales de transición a un material dado da lugar a un incremento de su densidad, lo que va en detrimento del % en peso de H_2 almacenado. Estos son dos parámetros críticos que habrá que compatibilizar. Cuando se comparan los calores de adsorción que se han reportado para H_2 en los diversos materiales que han sido estudiados con los calores de licuefacción y de fusión del hidrógeno, resulta evidente que las interacciones H_2 -superficie son mucho más fuertes que las H_2 - H_2 en estado sólido y, por supuesto, también que las correspondientes al estado líquido. Durante el proceso de adsorción la molécula de hidrógeno ocupa todos los sitios que le son favorables, sin embargo, ello no contribuye a generar interacciones adsorbato-adsorbato lo suficientemente fuertes como para dar lugar a un incremento en el número de moléculas adsorbidas. El H_2 tiende a ser adsorbido formando una monocapa molecular. Esta es una consecuencia de las propiedades de este adsorbato.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos SEP-CONACyT 2007-61541 e ICyTDF PIFUTP08. El autor agradece a los Drs. C. Rodríguez, L. Reguera, J. Rodríguez, L. Núñez, y G. Rodríguez-Gattorno, la lectura crítica del manuscrito original.

Referencias

1. S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system", *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 235-264 (2002).
2. S. B. Idso, "CO₂-induced global warming: a skeptic's view of potential climate change", *Clim. Res.*, 10, 69-82 (1998).
3. P. V. Kamat, "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion", *J. Phys. Chem. C*, 111, 2834-2860 (2007).
4. S. K. Bhatia, A. L. Myers, "Optimum Conditions for Adsorptive Storage", *Langmuir* 22, 1688-1700 (2006)
5. K. M. Thomas, "Hydrogen Adsorption in Porous Materials", *Cat. Today* 120, 389-398 (2007)
6. F. J. Torres, B. Civaleri, A. Terentyev, P. Ugliengo, C. Pisani, "Theoretical Study of Molecular Hydrogen Adsorption in Mg-Exchanged Chabazite", *J. Phys. Chem. C*, 111, 1871-1873 (2007)
7. C. O. Arean, G. T. Palomino, M. R. L. Carayol, "Variable temperature FT-IR studies on hydrogen adsorption on the zeolite (Mg,Na)-Y", *Appl. Surf. Sci.* 253, 5701-5704 (2007)
8. A. Hamaed, M. Trudeau, D. M. Antonelli "H₂ Storage Materials (22 kJ/mol) Using Organometallic Ti Fragments as σ -H₂ Binding Sites", *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6992-6999 (2008)

9. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Hydrogen Storage in microporous metal-organic frameworks", *Science*, 300, 1127- 1129 (2003).
10. D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, H.-C. Zhou, "An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3896- 3897 (2006).
11. S. S. Kaye, J. R. Long, "Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)" *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6506- 6507 (2005)
13. K. W. Chapman, P. D. Southon, C. L. Weeks, C. J. Kepert, "Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue Analogues", *Chem. Commun.*, 3322-3324 (2005)
14. M. R. Hartman, V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye, J. R. Long, "Neutron Diffraction and Neutron Vibrational Spectroscopy Studies of Hydrogen Adsorption in the Prussian Blue Analogue $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ ", *Chem. Mater.* 18, 3221- 3224 (2006)
15. J. T. Culp, C. Matranga, M. Smith, E. W. Bittner, B. Bockrath, "Hydrogen Storage Properties of Metal Nitroprussides $M[Fe(CN)_5NO]$, (M = Co, Ni)", *J. Phys. Chem. B.* 110, 8325- 8328 (2006)
16. S. S. Kaye, J. R. Long, "The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues", *Catal. Today* 120, 311-316 (2007)
17. S. Natesakhawat, J. T. Culp, C. Matranga, B. Bockrath, "Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$, M = Co, Zn", *J. Phys. Chem. C* 111, 1055- 1060 (2007)
18. L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, E. Reguera, "Hydrogen storage in copper Prussian blue analogues: Evidence of H_2 coordination to the copper atom", *J. Phys. Chem. C* 112, 15893-15899 (2008)
19. L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, E. Reguera, "Hydrogen Storage in Porous Transition Metal Nitroprussides", *J. Phys. Chem. C* 112, 10490-10501 (2008)
20. M. Ávila, L. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, J. Balmaseda, E. Reguera, "Porous framework of $T_2[Fe(CN)_6]$ with T = Co, Ni, Cu and Zn, and H_2 storage", *J. Solid State Chem.* 181, 2899 -2907 (2008)
21. L. Reguera, J. Balmaseda, L. F. del Castillo, E. Reguera, "Hydrogen Storage in Porous Cyanometallates: Role of the Exchangeable Alkali Metal", *J. Phys. Chem. C* 112, 5589- 5597 (2008).
22. L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, M. Ávila, E. Reguera, "Hydrogen storage in zeolite-like cyanometallates. Role of the building block", *J. Phys. Chem. C* 112, 17443-17449 (2008)
23. A. A. Lemus, J. Rodríguez-Hernández, L. F. del Castillo, M. Basterrechea, E. Reguera, "Unique coordination of pyrazine in $T[Ni(CN)_4]_2pyz$ with T = Mn, Zn, Cd", *J. Solid State Chem.* 182, 757-766 (2009)
24. T. A. Strobel, Y. Kim, G. S. Andrews, J. R. Ferrell III, C. A. Koh, A. M. Herring, E. D. Sloan, "Chemical-Clathrate Hybrid Hydrogen Storage: Storage in Both Guest and Host", *J. Am. Chem. Soc.* 130, 14975-14977 (2008)
25. V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H. Mao, R. J. Hemley, "Hydrogen Storage in Molecular Clathrates", *Chem. Rev.* 107, 4133-4151 (2007)
26. Report of the Basic Energy Science Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, May 13-15, 2003. Office of Science, U. S. Department of Energy.
27. Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. Davis, "High-capacity hydrogen storage in Lithium and Sodium amidoboranes", *Nature Mater.* 7, 138-141 (2008)
28. S.-I Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel, C. M. Jensen, "Complex Hydrides for Hydrogen Storage", *Chem. Rev.* 107, 4111-4132 (2007)
29. C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, M. R. Llop Carayol, "Variable temperature FT-IR Studies on hydrogen adsorption on the zeolite (Mg,Na)-Y", *Appl. Surf. Sci.* 253, 5701-5704 (2007)
30. Y. Zhao, Y.-K. Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben, S. B. Zhang, "Hydrogen Storage in Novel Organometallic Buckyballs", *Phys. Rev. Lett.* 94,155504-1-4 (2005)
31. D. R. Lide (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, 2003-2004, CRC Press, FL, USA
32. R. C. Lochan, M. Head-Gordon, "Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: The role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1357-1370 (2006)
33. G. J. Kubas, "Fundamentals of H_2 Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H_2 Production and Storage", 107, 4152-4205 (2007)
34. G. Turnes Palomino, M. R. Llop Carayol, C. Otero Areán, "Hydrogen adsorption on magnesium-exchanged zeolites", *J. Mater. Chem.* 16, 2884-2885 (2006)
35. Y. Zhang, "Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids", *Inorg. Chem.* 21, 3889-3893 (1982)
36. M. Dinca, J. R. Long, "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites", *Angw. Chem., Int. Ed.* 47, 6766-6779 (2008)
37. K. Patkowski, W. Cencek, P. Jankowski, K. Szalewicz, J. B. Mehl, G. Garberoglio, A. H. Harvey, "Potential energy surface for interactions between two hydrogen molecules", *J. Chem. Phys.* 129, 094304 (2008)
38. J. C. Raich, A. B. Anderson, W. England, "Thye anisotropic interactions between hydrogen molecules". *J. Chem. Phys.* 64, 5088-5094 (1976)
39. B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Cu₂(ATC)-6H₂O: Design of Open Metal Sites in Porous Metal-Organic Crystals (ATC: 1,3,5,7-Adamantane Tetracarboxylate)" *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11559-11560 (2000).
40. P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E Park, G. Férey, A. K. Cheetham, "Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel (II) Phosphates", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1309-1312 (2003).
41. K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $Cu_3(BTC)_2$ ", *Micropor. Mesopor. Mater.* 73, 81-88 (2004).
42. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, "Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4670- (2005).
43. B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, "High H_2 adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites", *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4745- (2005).
44. M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, "Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16876-16883 (2006).
45. Y. Liu, H. Kabbour, C. M. Brown, D. A. Neumann, C. C. Ahn, "Increasing the Density of Adsorbed Hydrogen with Coordinatively Unsaturated Metal Centers in Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, 24, 4772-4777 (2008).

46. X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe, C. Zicovich-Wilson, E. Gribov, G. Spoto, C. Busco, P. Ugliengo, "Can Cu⁺-Exchanged Zeolites Store Molecular Hydrogen? An Ab. initio Periodic Study Compared Low-Temperature FTIR", *J. Phys. Chem.*, 108, 8278- 8286 (2004).
47. A. I. Serykh, V. B. Kazansky, "Unusually strong adsorption of molecular hydrogen on Cu⁺ sites in copper-modified ZSM-5", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 5250-5255 (2004)
48. P. A. Georgiev, A. Albinati, J. Eckert, "Room temperature isosteric heat of dihydrogen adsorption on Cu(I) cations in zeolite ZSM-5", *Chem. Phys. Lett.*, 449, 182-185 (2007)
49. P. A. Georgiev, A. Albinati, B. L. Mojet, J. Ollivier, J. Eckert, "Observation of Exceptionally Strong Binding of Molecular Hydrogen in a Porous Material: Formation of an η^2 -H₂ Complex in a Cu-Exchanged ZSM-5 Zeolite", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8086-8087 (2007)
50. V. B. Kasansky, E. A. Pidko, "A new insight in the unusual adsorption properties of Cu⁺ cations in Cu-ZSM-5 zeolite", *Cat. Today* 110, 281-293 (2005)
51. J. Balmaseda, E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez, M. Autie, "On the Microporous Nature of Transition Metal Nitroprussides", *J. Phys. Chem. B* 107, 11360-11369 (2003)
52. J. Balmaseda, E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, M. Autie, "Behavior of Transition Metals Ferricyanides as Microporous Materials", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 222-236 (2006).
53. J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera and L.F. del Castillo, "Porous Hexacyanocobaltates(III): Role of the Metal on the Framework Properties", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 57-71 (2007)
54. E. Lima, J. Balmaseda, E. Reguera, "¹²⁹Xe NMR Spectroscopy Study of Porous Cyanometallates", *Langmuir*, 23, 5752-5756 (2007)
55. C. P. Krap, J. Balmaseda, B. Zamora, L. F. del Castillo, E. Reguera, "On a specific interaction of H₂ with the found at the cavity surface of Prussian blue analogues", *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, Submitted
56. L. Gagliardi, P. Pyykko, "How many hydrogen atom can be bound to a metal?. Predicted MH₁₂ species", *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15014-15015 (2004)
57. J. Niu, B. K. Rao, P. Jena, "Binding of Hydrogen Molecules by a Transition-Metal Ions", *Phys. Rev. Letters* 68, 2277-2280 (1992)
58. T. Yildirim, S. Ciraci, "Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential-High Capacity Hydrogen Storage Medium", *Phys. Rev. Lett.* 94, 175501-175504 (2005)
59. R. T. Yang, Y. D. Chen, J. D. Peck, N. Chen, "Zeolites Containing Mixed Cations for Air Separation by Weak Chemisorption-Assisted Adsorption", *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3093-3099 (1996)
60. V. B. Kazansky, "DRIFT spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites", *J. Mol. Catal. A. Chem.* 141, 83-94 (1999)
61. M. A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solana, "Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers", *J. Phys. Chem. B* 109, 10930-10934 (2002).