



**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico
Nacional**

**“Nuevos materiales para almacenamiento de hidrógeno
en nanocavidades”.**

**Que para obtener el grado de Doctora en Tecnología Avanzada
Presenta:**

M en T. A. Cristina Pérez Krap

Tutores: Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. Jorge Balmaseda Era



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 16:00 horas del día 7 del mes de junio del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

"Nuevos materiales para almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades"

Presentada por el alumno:

Pérez Krap Cristina
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)
Con registro:

B	0	7	1	0	7	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: Doctorado en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz



Dr. Jorge Balmaseda Era


Dr. Hernani Tiago de Madeira


Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora


Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 7 del mes junio del año 2010, el (la) que suscribe Cristina Pérez Krap alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B071073, adscrito a CICATA- IPN unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Edilso Reguera Ruiz y cede los derechos del trabajo intitulado Nuevos materiales para almacenamiento de Hidrógeno en nanocavidades, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección cristinaperezk@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Cristina Pérez Krap

Nombre y firma

Agradecimientos

Agradezco a CICATA del Instituto Politécnico Nacional por abrirme sus puertas para así seguir mi sueño. Y a todo el personal que labora en este centro por hacer el proceso

A mis asesores Dr. Edilso Reguera Ruiz y al Dr. Jorge Balmaseda Era por creer en mi, por su tiempo y por sus consejos.

A la comisión revisora, Dr. Jose Antonio Irán Diaz Góngora, Dr. Hernani Tiago Yee-Madeira y el Dr. Geonel Rodríguez Gattorno por sus comentarios y sugerencias que ayudaron a enriquecer esta tesis.

A CONACYT por la beca me permitió seguir con mis estudios.

Al proyecto SEP-CONACyT-2007-61541 y al proyecto SEP-2004-C01-47070, al programa PIFI al proyecto.23-06 IMPULSA, DGPA IN-115708-3 por su apoyo para el desarrollo de esta tesis.

Índice

Resumen	8
Abstract	9
Introducción	10
Revisión bibliográfica	14
1.1 Energía, Desarrollo Tecnológico y Medio Ambiente. Portadores energéticos	14
1.2 El Hidrógeno. Propiedades Físico-Químicas	16
1.3 Modelos de isotermas de adsorción	18
1.3.1. Modelo Langmuir	19
1.3.2. Teoría Osmótica de la Adsorción.	19
1.3.3. Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos (TLVMD).	20
1.4 Interacciones de la molécula de hidrógeno en la fase adsorbida. Su papel en las metas del DOE.	21
1.5 Modos de Almacenamiento.	23
1.6 Hexacianometalatos de metales de transición. Estructura cristalina y adsorción de H ₂ .	26
Capítulo II. Procedimiento Experimental.	28
2.1. <i>Preparación de los materiales a estudiar.</i>	28
2.2. <i>Técnicas de caracterización empleadas.</i>	29
Capítulo III. Hexacianocobaltatos y hexacianoiridatos de metales de transición.	33
3.1. Análisis de estructura cristalina y electrónica de cobalticianuros e iridatos de metales de transición.	33
3.2. Isotermas de adsorción de CO ₂ .	37
3.2.1. Trabajo molar de adsorción de CO ₂ .	40
3.3. Isotermas de adsorción de hidrógeno.	43

3.3.1. Calor de adsorción de H ₂ .	47
3.3.2. Isotermas de adsorción de H ₂ hasta 7500 Torr.	50
3.4. Sobre la naturaleza de la interacción metal-H ₂ .	52
Capítulo IV Hexacianocobaltatos de metales de transición con dos metales externos.	47
4.1. <i>Análisis estructural y electrónico.</i>	47
4.2. <i>Adsorción de CO₂ en hexacianocobaltatos mixtos.</i>	49
4.3. <i>Isotermas de adsorción de H₂ en hexacianocobaltatos mixtos.</i>	52
Capítulo V. Hexacianoferratos (III) de metales de transición y azul de Prusia.	61
5.1. <i>Análisis estructural y electrónico.</i>	61
5.2. <i>Isotermas de adsorción de H₂ en hexacianoferratos (III).</i>	64
Conclusiones Generales.	72
Recomendaciones.	73
Bibliografía.	74

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades del H ₂ y de la gasolina	13
Tabla 1.2. Objetivos para almacenamiento de H ₂ para vehículos.	14
Tabla 1.3. Propiedades de la molécula de H ₂	16
Tabla 3.1: Parámetro de celda (a), tamaño de cristalita (C) y frecuencia las vibraciones de valencia del grupo CN para las series T ₃ [Ir(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O y T ₃ [Co(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	29
Tabla 3.2. Parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de CO ₂ en baño de la mezcla agua-hielo por el modelo DA.	34
Tabla 3.3. Resultados del ajuste de las isothermas de adsorción de H ₂ por medio del modelo osmótico.	43
Tabla 3.4. Parámetros obtenidos por el ajuste usando el modelo de altas presiones.	47
Tabla 4.1. Parámetros de celda en [Å] y tamaño de cristalita (TC) en [Å] para las series T ^A _{3-x} T ^B _x [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O.	50
Tabla 4.2. Frecuencia de absorción (en cm ⁻¹) para las series T _{3-x} T' _x [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O.	51
Tabla 4.3. Resultados derivados de las isothermas de adsorción de CO ₂ por el ajuste usando el modelo DA.	54
Tabla 4.4. Resultados del ajuste de las isothermas de adsorción de H ₂ por medio del modelo osmótico.	55
Tabla 5.1: Parámetros de celda y Mössbauer para el AP y para los ferricianuros.	60
Tabla 5.2: Parámetros del ajuste de las isothermas de adsorción de H ₂ usando el modelo Osmótico (Ec. 2).	63

Índice de Figuras

- Esquema 1.1. Coordinación de un metal con la molécula de H₂. 15
- Figura 1.1 Diagrama de la coordinación lateral del H₂ con un ion de metal de transición. 19
- Figura 1.2. a) Bloque molecular, esfera de color verde C, esfera de color azul N y metal color morado., b) Estructura cúbica, metal ensamblador de color rojo. 22
- Figura 3.1. Patrón de polvos característico de los cobalticianuros de fase cúbica T₃[Co(CN)₆]₂. 28
- Figure 3.2: Hábito cristalino de cristales del Zn₃[Co(CN)₆]₂ en la fase cúbica. 29
- Figura 3.3: Espectro IR típico de los análogos del azul de Prusia. Asignación de bandas: 1: $\nu(\text{OH})$: vibración asimétrica de las aguas coordinadas; 2: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de las moléculas de agua; 3: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 4: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 5: $\nu(\text{CN})$: vibración de estiramiento del CN en el [Co(CN)₆]; 6: $\delta(\text{OH})$: vibración de flexión de la molécula de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 7: $\delta(\text{OH})$: vibración de flexión de las moléculas de agua coordinadas; 8: $\delta(\text{CoCN})$: vibración de flexión de la cadena Co-C-N [1].
- 31
- Figura 3.4. Parámetro de celda en función de la temperatura de los cobalticianuros puros. 33
- Figura 3.5. Isotermas de adsorción de CO₂ de las series T₃[Co(CN)₆]₂ (izquierda) y T₃[Ir(CN)₆]₂ (derecha). Los símbolos llenos representan la adsorción y los vacíos la desorción. La línea continua representa el ajuste con el modelo DA (ecuación 5). Los recuadros muestran las regiones de bajas presiones de las isotermas. 34
- Figura 3.6. A) parámetro de celda en función del volumen de poro en cobaticianuros de metales de transición. B) Comparación entre los parámetro de celda en función del volumen de poro en cobaticianuros e iridatos de metales de transición, las flechas indican la evolución para cada metal. 35
- Figura 3.7. Curvas del trabajo molar de las isotermas de adsorción de CO₂ de la serie T₃[Co(CN)₆]₂. Los símbolos representan el trabajo calculado a partir de presiones relativas medidas y la línea representa el trabajo molar calculado teóricamente (ecuación 3.10). 37
- Figura 3.8. Curvas del trabajo molar de las isotermas de adsorción de CO₂ de la serie T₃[Ir(CN)₆]₂. Los símbolos representan el trabajo calculado a partir de presiones relativas medidas y la línea representa el trabajo molar calculado teóricamente (ecuación 3.10). 38
- Figura 3.9. Isotermas de adsorción de H₂ de la serie T₃[Ir(CN)₆]₂ medidas a 75 K. La curva de adsorción se representa por símbolos sólidos y la de desorción por los símbolos vacíos. Las líneas representan el ajuste con el modelo osmótico. El recuadro muestra la región de bajas presiones. 40

Figura 3.10. Isotermas de adsorción de H₂ de la serie T₃[Co(CN)₆]₂ medidas a 75 K. La curva de adsorción se representa por símbolos sólidos y la de desorción por los símbolos vacíos. Las líneas representan el ajuste con el modelo osmótico. El recuadro muestra la región de bajas presiones. 40

Figura 3.11. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec.11.) para la serie T₃[Co(CN)₆]₂ 44

Figura 3.12. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec. 6) para la serie T₃[Ir(CN)₆]₂. 45

Figura 3.13. Isotermas de adsorción de H₂ hasta 7500 Torr. Los símbolos son los puntos experimentales y las líneas son el ajuste por el modelo de Zhou. 47

Figura 4.1. Correlación entre el parámetro de celda y la cantidad de cada metal presente en el enrejado. La barra de error es menor que el tamaño del símbolo. 50

Figura 4.2. Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie Co_{3-x}Ni_x[Co(CN)₆]₂. El recuadro: Es la región de bajas presiones para las mismas isotermas. 52

Figure 4:3. Isotermas de adsorción (izquierda) y curvas del trabajo molar de adsorción (derecha) de CO₂ para la serie Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂. El recuadro (izquierda): Es la región de bajas presiones para las mismas isotermas. 53

Figura 4.4: Isotermas de adsorción de H₂ a 75 K para la serie Ni_xCd_{3-x}[Co(CN)₆]₂ (Izquierda). El recuadro: es la región de bajas presiones para las mismas isotermas. Isotermas de adsorción de H₂ a 75 K para la serie Ni_xMn_{3-x}[Co(CN)₆]₂ (derecha). 55

Figura 4.5. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec.6.) en hexacianocobaltatos de níquel y de níquel parcialmente sustituido por manganeso. 56

Figura 5.1: Curvas termo-gravimétricas de los ferricianuros y del azul de Prusia. Todos los compuestos se vuelven anhidros a una temperatura menor de 100°C, exceptuando al complejo de Ni que requiere de mayor temperatura. La menor temperatura de deshidratación se observó en los complejos de Zn y Cu. 59

Figura 5.2: Isotermas de adsorción de H₂ registradas a 75 K para el azul de Prusia y los ferricianuros de metales de transición. 60

Figura 5.3. Trabajo máximo requerido para llevar una molécula de la fase adsorbida a la fase gaseosa a 800 Torr en el dominio de llenado volumétrico. La figura en recuadro muestra la región a llenado volumétrico bajo. A θ muy bajos el coeficiente osmótico percibe la fuerza de interacción del adsorbato-adsorbente. A valores intermedios, alrededor de $\theta = 0.5$, el parámetro $P_{0.5}$ refleja totalmente la fuerza de interacción huésped-hospedero. 64

Resumen.

El presente trabajo se desarrolló con el fin de estudiar la intensidad de las interacciones de la molécula de H_2 con los sitios metálicos localizados en la superficie de la cavidad de materiales porosos. Dichos materiales pertenecen a la familia de los hexacianometalatos (III) de metales de transición. En particular se estudiaron las series $T_3[M(CN)_6]_2$, $M = Fe, Co$ e Ir y $T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ y Cd . También se estudió $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ y los complejos mixtos $T_{3-x}T_x[Co(CN)_6]_2$.

Se registraron las isotermas de adsorción de H_2 a 75 y 85 K hasta 760 Torr. Para la serie de $T_3[Co(CN)_6]_2$ se registraron isotermas de adsorción de H_2 hasta 7600 Torr.

En los materiales domina la interacción electrostática, esto es, polarización de la nube electrónica de la molécula de hidrógeno por un centro de carga y la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar de la molécula de H_2 . La serie $T_3[Ir(CN)_6]_2$ presentó la mayor capacidad de adsorción de H_2 de los hexacianometalatos (III) aquí estudiados. De acuerdo a los datos obtenidos de las isotermas registradas a 75 y 85 K, los hexacianometalatos de níquel presentan los valores más altos de calor de adsorción. Esto sugiere que la interacción H_2 -Ni es fuerte. Esto también se comprueba por los resultados obtenidos en las isotermas en exceso. La serie de $T_3[Fe(CN)_6]_2$ presenta una estabilidad térmica baja. A causa de esto, los sitios disponibles para interactuar con la molécula de H_2 disminuyeron. De los metales M estudiados el Ir al tener una mayor densidad electrónica que el Fe y el Co favorece la retrodonación π del Ir hacia el CN y esto a su vez contribuye al incremento en la densidad electrónica en el átomo T.

En el complejo $Ni_{1.5}Cd_{1.5}[Co(CN)_6]_2$, las propiedades del complejo de Ni son moduladas por la sustitución de Cd, el cual produce un incremento de la capacidad límite de adsorción respecto al complejo de puro.

Las muestras fueron caracterizadas por las espectroscopias de energía dispersada de rayos X, infrarrojo, difracción de rayos X y adsorción de CO_2 .

Esta tesis está sustentada en 4 artículos publicados en revistas ISI y un artículo enviado a revisión.

Abstract.

The materials studied in these work belong to the family of the hexacyanometallates (III) of transition metals. In particular the series $T_3[M(CN)_6]_2$, where $M = Fe, Co \text{ e } Ir$ and $T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn \text{ y } Cd$ were studied. Also the Prussian blue was studied $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ and the mixed complexes $T_{3-x}T_x[Co(CN)_6]_2$.

The isotherms of hydrogen adsorption were recorded and evaluated at 75 and 85K up to 760 Torr.

In open framework Prussian blue analogues, all of the metal atoms linked at the Nend of the CN groups are found at the surface of the cavities with an unsaturated coordination environment. These metal sites are available for a specific interaction with guest species. According to the obtained data for the adsorption heat values, the strongest H_2 -metal interaction was found for Ni. The same evidence is obtained from the fitting of the isotherms using the osmotic model, where the value for the osmotic parameter (g) senses the strength for the guest-host interaction. The probable origin of that stronger interaction for the Ni atom is discussed. The information derived from these mixed series was complemented with an analogue study for $T_3[Co(CN)_6]_2$ and $T_3[Ir(CN)_6]_2$, with $T = Mn, Co, Ni, Zn, Cu, \text{ and } Cd$. The strength for the guest-host interaction in these two simple series follows the order: $Ni > Cu > Co \sim Cd > Mn \sim Zn$. For the series $T_3[Co(CN)_6]_2$, H_2 adsorption isotherms up to 7600 Torr were recorded, confirming that the strongest H_2 -metal interaction corresponds to Ni and Cu. The

samples to be studied were characterized from energy-dispersed spectroscopy, X-ray diffraction, infrared, and CO_2 adsorption data.

Introducción

Desde hace décadas se viene investigando sobre diferentes alternativas energéticas con el objeto de reducir o suplir la dependencia de los combustibles fósiles, así como frenar o erradicar la emisión de gases con efecto invernadero. Esto ha motivado el desarrollo de políticas estatales y globales que intentan contener la emisión de gases de efecto invernadero y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Una de las tendencias más fuertes es la economía del hidrógeno [2] la cual, promete aprovechar de forma eficiente las fuentes renovables de energía sin producir emisiones con efecto invernadero. La economía basada en hidrógeno también ofrece grandes beneficios sociales al poner fin a los conflictos geopolíticos asociados a la posesión de los recursos energéticos ya que las fuentes renovables de energía están disponibles para todos los países [3]. El hidrógeno es un buen candidato debido a sus propiedades favorables como combustible entre las que destaca que su poder calórico es tres veces mayor al de la gasolina (142 kJ/g). Sin embargo, el hidrógeno se encuentra a temperatura ambiente en estado supercrítico ($T_c = 32.7 \text{ K}$), lo que dificulta su almacenamiento, es por ello que se requiere encontrar una manera de almacenarlo en grandes cantidades; de forma segura y económica para su uso en general, y en la industria automovilística en particular.

El Departamento de Energía de los Estados Unidos de América¹ estableció las características con que deben cumplir los materiales útiles en el almacenamiento de H_2 para su uso en la industria automovilística. Según dicha institución, los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para automóviles deben de ser compactos, ligeros, durables, deben permitir un tiempo de recarga corto, y almacenar una densidad volumétrica de hidrógeno suficiente para recorrer largas distancias. Entre las formas en que se almacena el H_2 se destaca la adsorción física en materiales porosos, la cual se ha investigado desde hace ya varias décadas. Sin embargo, aún no se han podido alcanzar las metas propuestas por el DOE para utilizar el hidrógeno en la industria automovilística [4].

En general, la capacidad límite de almacenamiento de hidrógeno de un adsorbente dado depende de la estructura cristalina del sólido, las dimensiones y forma de sus poros y de la interacción del hidrógeno con la superficie del mismo [5]. Desde principios del siglo XX se han evaluado un gran número de sólidos como potenciales adsorbentes de hidrógeno observándose que aquellos que poseen metales con esfera de

¹ DOE por sus siglas en inglés "Department of Energy". Se utilizarán estas siglas de ahora en adelante.

coordinación incompleta (MECI) en la superficie son en los que se obtienen las mayores interacciones MECI-H₂ [6]. Los resultados obtenidos sugieren que los MECI en la superficie son indispensables para lograr adsorbentes que cumplan con las metas propuestas por el DOE. Es, por lo tanto, indispensable profundizar en el estudio de las interacciones MECI-H₂. Los hexacianometalatos de metales de transición constituyen una familia muy atractiva para el estudio dichas interacciones ya que los sólidos nanoporosos que la componen ofrecen una gran diversidad de MECIs en diferentes estados electrónicos [7-9]. Es por esta razón que desde hace algunos años los cianometalatos han comenzado a utilizarse como modelo en estudios que persiguen comprender la naturaleza de las interacciones MECI-H₂ [9-11]. Debido a la gran cantidad de compuestos conocidos, dichos estudios no han podido cubrir a toda la familia ni todos los efectos posibles, razón por la cual parte de esta familia será objeto de estudio en esta tesis.

Los hexacianometalatos poseen estructuras tridimensionales porosas, formadas por el ensamblaje del bloque molecular [M(CN)₆]³⁻ a través de iones de metales de transición coordinados al N terminal del grupo CN. Los hexacianometalatos de cobre han sido estudiados ampliamente debido a que el H₂ se coordina σ lateral al Cu [6]. En los hexacianoferratos (II) de zinc se evaluó el efecto del metal del bloque y del metal alcalino intercambiable en la intensidad de la interacción con la molécula de H₂ [10]. Por otra parte, el Ni es un metal con poder polarizante similar al del Cu. Sin embargo, en los hexacianometalatos de Ni no se ha estudiado la interacción con el hidrógeno, ni el efecto de la configuración electrónica del metal del bloque en la interacción del metal ensamblador con el H₂. En este trabajo serán objeto de estudio los bloques con M = Fe³⁺, Co³⁺ e Ir³⁺, ensamblados con Ni en los cuales la densidad electrónica va aumentando del Fe al Ir.

En el presente trabajo de Tesis, son objeto de estudio los análogos al azul de Prusia, de fórmula molecular: T₃[Co(CN)₆]₂, T₃[Ir(CN)₆]₂, Fe₄[Fe(CN)₆]₃ y T₃[Fe(CN)₆]₂, donde T son los metales de transición divalentes: Cu, Ni, Mn, Co, Zn y Cd, y la serie de materiales Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)₆]₂ y Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂.

De acuerdo a lo anterior se propone los siguientes objetivos:

Objetivo General: Determinar el efecto en la capacidad límite de adsorción de H₂ y en la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente de los metales con esfera de coordinación incompleta localizados en la superficie de los hexacianometalatos de metales de transición.

Objetivos Particulares:

Determinar el efecto en la capacidad límite de adsorción de H₂ y en la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente, de la sustitución de iridio por el cobalto coordinado al carbono en hexacianometalatos (III) de metales de transición.

Determinar el efecto de la estabilidad térmica de los hexacianoferratos (III) de metales de transición, en la capacidad límite de adsorción de H₂.

Determinar el efecto en la capacidad límite de adsorción de H₂ y en la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente, de la sustitución parcial de metal coordinado al N terminal del grupo CN en hexacianometalatos (III) de metales de transición.

En base a los objetivos, se propone la siguiente *Hipótesis*: El efecto en la capacidad de adsorción de la molécula de H₂ y en la intensidad de las interacciones huésped-hospedero, lo determinan tanto los metales coordinados al C como los metales coordinados al N terminal del grupo CN en los hexacianometalatos.

La tesis está organizada de la siguiente manera: en el primer capítulo se da una breve descripción del problema ambiental y económico que genera el uso de derivados del petróleo, y la necesidad de utilizar fuentes de energía que sean limpias y renovables. El hidrógeno promete ser un combustible atractivo por sus propiedades físicas y químicas. Se discute la dificultad que se encuentra para almacenarlo, los modos de almacenamiento (ventajas y desventajas). Se describe principalmente lo que se encuentra en la literatura con respecto al estudio de adsorción de H₂ en los análogos del azul de Prusia. Con el fin de cumplir con los objetivos propuestos se dan los fundamentos de la adsorción física de gases y los modelos disponibles para evaluar los datos experimentales. En el capítulo dos se describen los materiales y el método de síntesis con que se prepararon los materiales de objeto de estudio. Se indican las técnicas que se utilizaron para el estudio de su estructura electrónica y cristalina; así como los equipos de medición. Se explican las condiciones en que se llevó a cabo la medición de las isothermas de H₂. En el capítulo tres, se muestran los resultados obtenidos de las isothermas de H₂ de 750 y hasta 7500 mmHg de los cobalticianuros. Se discute el efecto del metal coordinado al C en la interacción adsorbato-adsorbente y en

la capacidad de adsorción de H_2 . En el capítulo cuatro se exponen los resultados obtenidos del azul de Prusia y la serie $T_3[Fe(CN)_6]_2$ de las isothermas de H_2 . En el capítulo cinco se describe la interacción del H_2 con los centros metálicos en los hexacianometalatos con metales parcialmente sustituidos por otro metal. El contenido de estos últimos tres capítulos abarca tanto el objetivo general como los objetivos específicos propuestos para este trabajo. Posteriormente, se establecen las conclusiones y recomendaciones propuestas. Al final del trabajo se tienen los apéndices, donde se muestran las isothermas de adsorción de H_2 a 75 y 85 K, una información más detallada de los modelos de adsorción física y de las propiedades de gases para su uso en el proceso de adsorción física y copia de los artículos publicados.

De esta forma, este trabajo representa un estudio orientado a esclarecer que factores favorecen la intensidad de la interacción y la capacidad de adsorción de H_2 en esta familia de materiales, lo que constituye la *novedad* de esta Tesis.

Capítulo I. Revisión bibliográfica

1.1 Energía, Desarrollo Tecnológico y Medio Ambiente. Portadores energéticos.

Hasta 1850 la mayor parte de la energía se obtenía de la madera, a partir de esta fecha su consumo fue disminuyendo debido al uso del carbón que posee mayor densidad de energía. A partir de la misma fecha comienza a destilarse keroseno del petróleo pero no es hasta el siglo XX que se extiende la utilización del petróleo como combustible, debido al desarrollo de los motores de combustión interna y la aviación comercial. Entre los aspectos que favorecen el uso de los derivados del petróleo destacan su gran densidad energética, y su fácil transportación. Los combustibles fósiles son cruciales para la economía mundial. En particular, la gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo y en la actualidad es el combustible más utilizado. La gasolina es un combustible líquido cuyo poder calorífico es de 46.8 kJ/kg, a una densidad de 700 kg/m³ a 20 °C y 1 atm (Tabla 1.1). Sus propiedades han permitido desarrollar la industria automovilística. Para mejorar su capacidad antidetonante y hacerla menos corrosiva, la gasolina contiene aditivos como el tetraetilo de plomo que es contaminante atmosférico además de las altas emisiones de CO₂.

Sin embargo, en aproximadamente 200 años estamos por consumir todas las reservas del petróleo. Además, que el uso constante y desmedido de combustibles fósiles está causando el calentamiento global, debido a las altas emisiones de dióxido de carbono que produce la combustión de los mismos [12]. Unido a esto su explotación ha provocado conflictos geopolíticos ha consecuencia de la distribución no uniforme de los recursos en el mundo [2].

Por consiguiente, es apremiante encontrar nuevos portadores energéticos que sean una fuente renovable, limpia y disponible para todos los países. Una alternativa, es el uso del H₂ como portador energético de fuentes renovables [13]. El H₂ tiene un poder calorífico de 142 kJ/kg, que es tres veces la de la gasolina, a una densidad de 0.084 kg/m³ a 20 °C y 1 atm (tabla 1.1) y el producto de su combustión es agua, compuesto que no produce ningún impacto negativo en el medio ambiente [14]. En este sentido, el

hidrógeno representa una alternativa viable para reemplazar a los derivados del petróleo como portadores secundarios de energía [15]. Por otra parte, el hidrógeno es un elemento abundante en la naturaleza que se encuentra en el agua, por lo que su producción a partir de energías renovables como la solar no estaría sujeta a conflictos geopolíticos, la cual es accesible a la mayoría de los países [12, 16].

Tabla 1.1. Propiedades del H₂ y de la gasolina

Propiedades	H ₂	Gasolina
Punto de ebullición, K	20.3	350
Densidad líquido, kg/m ³	70.8	700
Densidad gas, kg/m ³	0.08	4.7
Calor de combustión, kJ/kg	120,000	44,500

Actualmente, el uso del H₂ como combustible está limitado principalmente a la propulsión de cohetes. Para poder utilizar al hidrógeno como combustible en automóviles, se tienen tres retos fundamentales: la producción de hidrógeno, su almacenamiento y la generación de energía a partir de su oxidación [17]. Se han logrado notables avances en la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua [18] y en el desarrollo de celdas de combustible para convertir la energía generada de su reacción con el oxígeno en energía eléctrica [19]. Es por ello que la limitante principal para implementar una tecnología del hidrógeno lo constituye el almacenamiento de este portador energético. En este sentido, se tiene el problema que dicho gas está en estado supercrítico y presenta una baja densidad a temperatura ambiente (Tabla 1.1). Por ejemplo, el volumen del hidrógeno en estado gaseoso es 848 veces mayor que el volumen en estado líquido, lo que impide almacenarlo en condiciones similares en las que se almacena la gasolina. Por consiguiente, se tiene que incrementar la densidad volumétrica y gravimétrica del hidrógeno. El DOE, estableció las características que tiene que tener un sistema de almacenamiento de H₂ para que pueda ser utilizado en aplicaciones automotrices (Tabla 1.2). Entre las características más importantes destacan las siguientes: los sistemas tienen que tener una densidad volumétrica mayor que la del hidrógeno comprimido, el peso y el volumen de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno tienen que ser ligeros y compactos para competir con los tanques de gasolina. El sistema de almacenamiento de hidrógeno a bordo de un automóvil tiene que permitir un alcance mayor de 483 km, lo que implica de 5 a 13 kg de hidrógeno. Esta autonomía en un automóvil movido por hidrógeno requiere de un sistema de almacenamiento que contenga el 9% en peso de H₂ con respecto al peso total del sistema [20]. También, los materiales y componentes del sistema de almacenamiento deben tener una vida útil de 1500 ciclos con tiempos de recarga inferiores a 3'.

Tabla 1.2. Objetivos para almacenamiento de H₂ para vehículos.

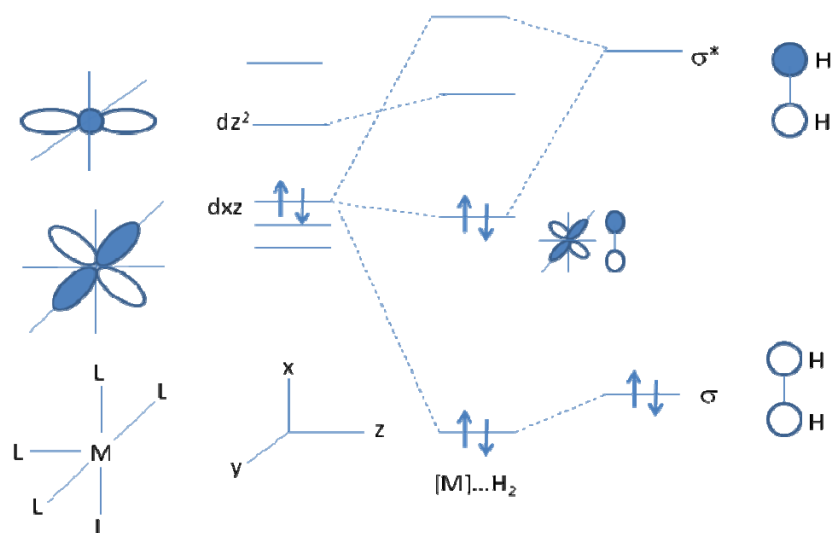
Parámetro de almacenamiento	Unidades	2010	2015	Posterior
Capacidad gravimétrica del sistema Energía-específica de H ₂ , útil (Energía útil/masa del sistema)	kWh/kg (kg H ₂ /kg del sistema)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.5 (0.075)
Capacidad volumétrica del sistema Densidad energética de H ₂ , útil (Energía útil/volumen del sistema)	kWh/L (kgH ₂ /L del sistema)	0.9 (0.028)	1.3 (0.040)	2.3 (0.07)
Temperatura de operación	°C	-20/50	-30/50	-40/60
Ciclos de vida	ciclos	500	1500	1500

1.2. El Hidrógeno. Propiedades Físico-Químicas.

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. Existen tres isótopos del hidrógeno: hidrógeno, deuterio y tritio. El 75% de la masa de todas las estrellas y galaxias es hidrógeno. El elemento H tiene un protón y un electrón. Químicamente, el arreglo atómico de un electrón orbitando a un núcleo es altamente reactivo. Por esta razón, los átomos de hidrógeno naturalmente se combinan para formar moléculas diatómicas [21]. El H₂ es la molécula más simple de la naturaleza. La molécula de H₂ tiene dos orbitales sigma, uno enlazante (σ) de menor energía y otro antienlazante (σ^*) de mayor energía. Los dos electrones de la molécula de H₂ ocupan el orbital σ . Existen dos isómeros de spin de la molécula de H₂, si los espines de los protones son paralelos, se tiene el *orto*-hidrógeno y si son antiparalelos se tiene el *para*-hidrógeno. El 75% del H₂ a temperatura ambiente es *orto*-H₂. El *orto*-H₂ es un estado excitado inestable cuya probabilidad disminuye con la temperatura. La transformación a *para*-H₂ es un proceso exotérmico [22]. El hidrógeno tiene el segundo punto de ebullición y el punto de fusión más bajos, siendo el helio el primero. El H₂ es líquido por debajo de 20 K y es sólido por debajo de 14 K a una atmósfera de presión. Algunas de las propiedades del hidrógeno se muestran en la Tabla 1.3. El H₂ como ligando es un buen donador y aceptor de electrones. Estos factores electrónicos son importantes en el entendimiento del enlace reversible del H₂ para propósitos de almacenamiento de hidrógeno [23].

El H₂ es el ligando perfecto porque es un anfótero tan efectivo como el CO y es quizás el ligando débil que puede reaccionar con un metal insaturado [24]. El hidrógeno es una base de Lewis que puede enlazarse

fuertemente a electrofílicos, pero los metales de transición son únicos en estabilizar al H_2 por retrodonación de electrones del orbital d del metal al orbital antienlazante σ^* del H_2 (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Coordinación de un metal con la molécula de H_2 .

Tabla 2.3. Propiedades de la molécula de H₂ [15, 22, 25, 26].

Peso molecular	2.0159 uma
Punto de fusión a 1 atm	-259.1°C
Punto de ebullición a 1 atm	-252.9°C
Densidad a 1 atm y 0°C	0.085 kg/m ³
Densidad a 1 atm y -253°C	70.8 kg
Temperatura crítica, T _c	32.97K
Presión crítica, P _c	9720.8 mmHg
Volumen crítico molar, V _c	65 cm ³ /mol
Entalpía de vaporización	0.904 J/mol
Entalpía de sublimación	1.028 kJ/mol
Calor específico a 25 °C	28.82 J/molK
Coefficiente de expansión térmica	0.00366 K ⁻¹
Diámetro cinético	0.29 nm
Radio de van der Waals	0.24nm
Polarizabilidad, α	8.79x10 ⁻⁴¹ C ² m ² /J
Momento cuadrupolar, Q	2.21 x10 ²⁴ Cm ²
Temperatura de auto ignición	520°C
Densidad gas a 700 bar	40 g/L

1.3. Modelos de isothermas de adsorción.

Los procesos de adsorción se realizan regularmente a temperatura constante. La descripción de los mismos requiere de modelos de isothermas de adsorción para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente. Es por ello que en la literatura científica se pueden encontrar un gran número de modelos orientados a describir procesos de muy diversos tipos. Entre los modelos que más éxito han tenido en la descripción de isothermas de adsorción para diferentes sistemas y que son ampliamente utilizados en el análisis de la adsorción de H₂ destacan el de Langmuir y el de Freundlich-Langmuir. Con la finalidad de estudiar a

profundidad las superficies de los adsorbentes nanoporosos potencialmente útiles para almacenamiento de H₂, se utilizan además de H₂ otros adsorbatos. En esta tesis se utilizará CO₂ en estado subcrítico. Para analizar las isothermas de adsorción de CO₂ es conveniente utilizar el modelo de Dubinin. Por las razones expuestas en las secciones posteriores serán analizados en detalle los modelos antes mencionados.

1.3.1. Modelo Langmuir

Dicho modelo considera el sólido microporoso como un ensemble macrocanónico en el que los poros son independientes, el campo de adsorción es homogéneo, sin interacciones laterales y el número de moléculas que se acomoda en las cavidades es mucho mayor que uno. La isoterma de Langmuir queda expresada como:

$$\frac{n_{ad}}{n_p} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad \text{ec. 1.}$$

donde, n_{ad} es la capacidad de adsorción, n_p es la capacidad límite de los microporos, P es la presión y K_L es la constante de Langmuir [27].

1.3.2. Teoría Osmótica de la Adsorción.

La teoría osmótica de la adsorción parte de considerar que durante el proceso de adsorción en los microporos se forma una solución de moléculas de adsorbato más vacancias, siendo estas vacancias formadas por el volumen de microporos no ocupado por las moléculas del adsorbato [27]. A partir de esas suposiciones y procediendo como en un experimento osmótico se obtiene una isoterma de la forma:

$$P = P_{0.5} \left(\frac{n_{ad}}{n_p - n_{ad}} \right)^g \quad \text{ec.2.}$$

donde g es un coeficiente que tiene en cuenta la no idealidad de la solución de moléculas de adsorbato y vacancias y $P_{0.5}$ es la presión cuando $n_{ad}=n_p/2$. [27].

1.3.3. Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos (TLVMD).

La teoría del llenado volumétrico de microporos de Dubinin describe a la adsorción física de gases y vapores en microporos, rechazando el concepto de recubrimiento superficial y formación de capas sucesivas de adsorción. Dicha teoría se fundamenta en dos postulados. El primero de ellos se toma de la teoría del potencial de Polanyi la cual establece que para un gas y una cantidad adsorbida dados, el potencial de adsorción (A) es independiente de la temperatura. El potencial de adsorción es la energía libre involucrada en la transferencia reversible e isotérmica de un mol de adsorbato del líquido hasta la fase adsorbida. De esta manera, se toma la fase líquida del adsorbato como referencia para el cálculo de los parámetros termodinámicos: entalpía, entropía y energía libre. El trabajo molar de adsorción A se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$A = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad \text{ec. 3.}$$

donde R es la constante universal de los gases, P_0 es la presión de vapor del adsorbato y P es la presión de equilibrio [28]

El segundo postulado de la TLVMD se apoya sobre bases experimentales y establece que la dependencia entre el llenado volumétrico y el potencial de adsorción, comúnmente llamada curva característica, viene dada por la distribución de Weibull [29]. Aplicando esta distribución, se obtiene la relación entre la cantidad adsorbida, n_{ad} y el trabajo diferencial, A , el cual está definido por la siguiente relación:

$$\theta = \frac{n_{ad}}{n_p} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E_0}\right)^n\right] \quad \text{ec. 4.}$$

donde n es el parámetro de heterogeneidad, un parámetro empírico, n ($1 < n < 5$), E_0 es la energía característica de adsorción, θ es el recubrimiento. A partir de estos postulados se obtiene la ecuación de Dubinin-Asthakov (DA) [30], que describe la isoterma de adsorción en el marco de la TLVMD.

$$n_{ad} = n_p \exp\left(-\frac{RT}{E_0} \ln\left[\frac{P_0}{P}\right]\right)^n \quad \text{ec. 5.}$$

Esta ecuación describe la dependencia entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio. Los parámetros E y n se relacionan físicamente con las energías de adsorción. El intervalo en que se puede evaluar la isoterma de adsorción es $0.001 < P/P_0 < 0.03$.

1.4. Interacciones de la molécula de hidrógeno en la fase adsorbida. Su papel en las metas del DOE.

La adsorción física de la molécula de H_2 en las cavidades de los enrejados nanoporosos depende de la naturaleza de los sitios de adsorción, el volumen de los poros y su accesibilidad [31]. La naturaleza de los sitios de adsorción determina la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente. Estas interacciones determinan el calor de adsorción que como se verá más adelante está estrechamente relacionado con el tiempo de carga y descarga. Por otra parte el volumen de poro y su accesibilidad determinan la capacidad límite de almacenamiento de H_2 . En general, ambos aspectos están estrechamente correlacionados [32]. Por ejemplo, el calor de adsorción determina que la molécula de H_2 puede permanecer como especie adsorbida a una temperatura dada lo que afecta la capacidad límite del adsorbato.

Bhatia y Myers [33] estimaron el calor isostérico que hace máximo la entrega de H_2 a 298 K entre 30 y 1.5 bar, utilizando la isoterma de adsorción de Langmuir (ver epígrafe 1.3). El valor requerido para la máxima entrega de H_2 es de 15.1 kJ/mol [33]. Sin embargo, en el proceso de adsorción física de H_2 los valores obtenidos permanecen por debajo de este intervalo [34]. Debido a esto, es necesario estudiar las posibles interacciones de la molécula de H_2 con los sitios de adsorción, con el fin de diseñar sistemas de almacenamiento con calores isostéricos iguales o superiores al propuesto.

El hidrógeno es poco polarizable por lo que la energía de interacción entre el dipolo inducido de la molécula en presencia de un campo eléctrico local fuerte (E) y dicho campo está dada por $U_p = \alpha \frac{E^2}{2}$; donde α es la polarizabilidad de la molécula de H_2 (Tabla 1.2). La dependencia de la energía con E^2 determina que la misma sea una función de r^{-4} , la cual decrece muy rápido con la distancia. En consecuencia, la interacción con el dipolo inducido es significativa en iones pequeños como el Mg^{2+} , Li^+ o Na^+ .

Además de ser polarizable, el hidrógeno tiene un momento cuadrupolar (Q) (Tabla 1.2) diferente de cero y por lo tanto, puede interactuar con el gradiente de campo eléctrico de la cavidad. El momento cuadrupolar

del H₂ es un tensor simétrico de segundo orden cuyas componentes, en su forma diagonal, están relacionada por las igualdades $Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$. La energía de interacción entre el momento cuadrupolo de la molécula en presencia de un gradiente de campo eléctrico está dada por $\Delta H = \frac{1}{2} Q \cdot \nabla E$. Dicha interacción depende de r^{-3} y se manifestará a distancias mayores que la de la polarización. Las interacciones electroestáticas entre el H₂ y los sitios cargados son típicamente más fuertes que las fuerzas de van der Waals, dependiendo de la naturaleza del sitio cargado, su localización y la polarizabilidad de la molécula [26].

Otra interacción que siempre está presente en un sistema H₂-adsorbente es la de dispersión la cual se debe a la interacción entre un dipolo instantáneo y el dipolo inducido por él. Esta interacción tiene un término atractivo dependiente de r^{-6} y uno repulsivo dependiente de r^{-12} . Esta dependencia con la distancia provoca que la energía de interacción decrezca rápidamente al aumentar la distancia adsorbato adsorbente, por lo que se ve favorecida en cavidades pequeñas (menores a 0.6 nm de diámetro).

Bajo condiciones de confinamiento en nanocavidades y en estados condensados, sólido, líquido además de las interacciones de dispersión pueden estar presentes otras interacciones entre las moléculas de H₂. Como el H₂ a temperatura ambiente está en estado supercrítico, las interacciones del H₂ con la superficie del poro son más intensas que las interacciones H₂-H₂ y la condensación dentro de los poros no ocurre. Sin embargo, en poros con dimensiones pequeñas del orden del doble del radio de van der Waals de la molécula de H₂ (0.24 nm), pueden existir interacciones intermoleculares H₂-H₂ [35, 36]. Estas últimas incluyen interacciones electrostáticas, en particular, de dispersión y entre sus momentos cuadrupolares permanentes. La dependencia de la interacción cuadrupolo-cuadrupolo con la distancia es $1/r^5$, por lo que influye en menor grado que la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar [37]. La energía de enlace de la segunda capa de las moléculas de adsorbato es similar al calor latente de sublimación o vaporización del hidrógeno (~1 kJ/mol). Un estudio de potenciales entre moléculas de H₂ sugiere que la interacción menos repulsiva entre moléculas de H₂ es cuando las moléculas forman una "T" [38], lo cual posibilita el movimiento rotacional del *orto* hidrógeno como especie adsorbida, lo que efectivamente se observa en los espectros IR [39]. La diferencia entre las energías de los estados *orto* y *para*-H₂ contribuyen significativamente a la selectividad en la adsorción del H₂ [40, 41].

Por otro lado, el hidrógeno también forma compuestos como los hidruros, donde la molécula se enlaza a un metal. La donación de electrones de un orbital d del metal al orbital sigma antienlazante de la molécula de H₂. La retro-donación es crucial en el enlace de metales con el H₂. La coordinación lateral del H₂ con el ion metálico se muestra en la Figura 1. Si la retro-donación se vuelve muy fuerte, por ejemplo, si los electrones

del ligando se van hacia el metal, el enlace sigma se rompe y forma un dihidruro debido a la sobrepoblación de su orbital antienlazante sigma. En consecuencia, se requiere un balance en la donación sigma y la retro-donación para coordinar al H₂. La distancia del enlace H—H es 0.74 Å. Esta distancia se puede controlar por la habilidad del metal de retro-donar electrones. Los complejos cuyas distancias H-H están dentro del intervalo de d_{H-H} 0.85-0.9 Å se consideran complejos de Kubas [24]. Los niveles antienlazantes sigma son menores conforme la distancia H—H aumenta siendo la energía del enlace H—H es de 435.14 kJ/mol [23, 24]. Niu y Hall reportaron que el Ni no forma complejos estables de H₂ y ciertamente se conocen pocos hidruros de Ni [42].

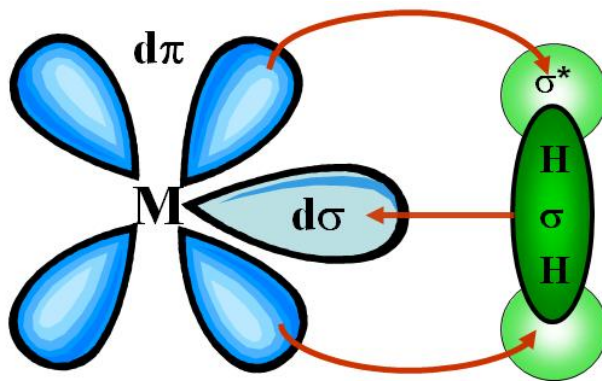


Figura 2.1 Diagrama de la coordinación lateral del H₂ con un ion de metal de transición.

1.5. Modos de Almacenamiento.

El H₂ se puede almacenar en estado líquido, en tanques criogénicos [43]. Sin embargo, el proceso de la licuefacción del H₂ es complejo y se consume el 15% de la energía producida, ya que se requiere alcanzar temperaturas menores a 33 K. Además, la pérdida de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido es inevitable, ya que alrededor del 2% se pierde por evaporación. La razón de pérdida es independiente de la cantidad almacenada y del aislamiento del tanque [16]. En el caso de tanques de automóviles, se libera el 1.5% de H₂ a la atmosfera cada día en orden de prevenir el incremento de la presión [44] debido a que es extremadamente inflamable y mezclado con otros gases puede ser explosivo y altas concentraciones de este gas desplazan al O₂ por lo que puede provocar asfixia.

Otra forma de almacenar hidrógeno es en tanques de alta presión. La proporción de expansión del hidrógeno es de 1:848, lo que implica que el hidrógeno gaseoso ocupa 848 veces más volumen del que ocupa en estado líquido. Por esta razón para incrementar la cantidad de hidrógeno almacenado en estado gaseoso se requieren utilizar presiones de 266,000 a 532,000 Torr, en tanques hechos de materiales ligeros y resistentes como la fibra de carbón. En contraste con los tanques de hidrógeno líquido, los cuales pueden adoptar cualquier forma y adaptarse al vehículo, los tanques de altas presiones tienen una forma cilíndrica necesaria para asegurar su resistencia a altas presiones. El almacenamiento de hidrógeno en tanques a alta presión no alcanza la densidad gravimétrica requerida (Tabla 1.3) para que sea utilizado como forma de almacenamiento en aplicaciones automotrices.

Dentro de la categoría de materiales de carbón investigados por el DOE están los nanotubos de carbón simple (por sus siglas en inglés SWNT), multi-paredes (MWNT), carbón activado y fibras de carbón [45-50]. Estos son materiales de bajo peso atómico, gran área superficial y con propiedades atractivas para almacenar H_2 . La interacción de la superficie del carbón con las moléculas de H_2 es por fuerzas de dispersión. Panella y et al., estudiaron diferentes tipos de materiales de carbón. Dichos materiales muestran las mismas propiedades de almacenamiento de H_2 , la capacidad de almacenamiento es del 1 % en peso de H_2 con respecto al carbón a una temperatura de 77 K, y a altas presiones puede llegar hasta un 4.5 % en peso [51].

Entre los materiales más investigados para el almacenamiento de hidrógeno están los hidruros metálicos (HM) y compuestos relacionados. En estos materiales el H_2 está adsorbido químicamente. Se tienen diferentes hidruros; binarios (MgH_2), ternarios, alanatos ($NaAlH_4$) e hidruros de aleaciones ($LaNi_5$). Para varios hidruros se logran capacidades de almacenamiento por encima de lo establecido por el DOE (9 % en peso de H_2). Sin embargo, el proceso de descarga requiere de altas temperaturas alrededor de 500 K, además de que este proceso presenta una cinética lenta lo que incrementa el tiempo de recarga de H_2 [14, 16]. Para disminuir la energía requerida para la entrega de H_2 se requiere reducir la entalpía de hidrogenación-dehidrogenación. Esto se puede lograr con aditivos como el MgH_2 . Por ejemplo, el $LiBH_4$ puro tiene el 13.6 % en peso de H_2 e involucra 67 kJ/mol, sin embargo, cuando se mezcla con MgH_2 , el proceso de descomposición disminuye a 25 kJ/mol, aunque el porcentaje en peso disminuye a un 11.4 % [52]. El proceso cinético se puede mejorar adicionando un catalizador. En particular, se ha observado que las aleaciones de Ni presentan una cinética rápida [53].

El almacenamiento de H_2 mediante adsorción física en enrejados porosos es otra de las alternativas en un tránsito a una economía basada en el hidrógeno. Los adsorbentes más estudiados son las zeolitas y los

materiales de carbón. Las zeolitas muestran una capacidad baja de almacenamiento de hidrógeno, no mayor al 1 % en peso de H₂ con respecto al peso total de la zeolita. Las zeolitas con Cu son las que mejores capacidades retención de hidrógeno [54]. La interacción del H₂ con el Cu⁺ ha sido ampliamente estudiada en la chabazita intercambiada con Cu⁺ [55]. Los calores de adsorción reportados para la interacción Cu⁺-H₂ varían desde -73 a -39 kJ/mol. Esto se debe a la retrodonación de carga del Cu⁺ al orbital σ^* del H₂. En zeolitas donde no se forman enlaces σ lateral como por ejemplo, en la zeolita Li-ZSM-5, en la cual solamente hay una interacción electrostática débil, el calor de adsorción disminuye hasta 6.5 kJ/mol [55].

En los últimos años han surgido los enrejados metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés) como una alternativa a los materiales microporosos tradicionales debido a su gran porosidad y a la posibilidad que ofrecen de hacer diseños a la medida de múltiples aplicaciones y en particular el almacenamiento de H₂. [56-58]

Aunque, los MOFs presentan un volumen de poro relativamente grande comparado con otros materiales la capacidad de retención de H₂ es en general pequeña. Por ejemplo, el MOF-5 adsorbe solamente 1.8 veces más H₂ que el Cu₂(hfpbb)₄(H₂hfpbb)₂, enrejado microporoso metal orgánicos (MMOM por sus siglas en inglés) que presenta un volumen accesible 6.6 veces más pequeño que el del MOF-5. Ello sugiere que el volumen de poro por sí solo no determina la cantidad adsorbida [59]. Recientemente, se encontró que los MOFs que tienen sitios metálicos insaturados presentan calores de adsorción significativamente más grandes (~10 kJ/mol) que los MOFs clásicos (con sitios metálicos saturados), que están alrededor de 5 kJ/mol [60-62]. El record de almacenamiento en esta familia le corresponde al MOF-177 el cual a 70 bar y 77 K retiene el 7.5 % en peso, [34, 63, 64].

1.6. Hexacianometalatos de metales de transición. Estructura cristalina y adsorción de H₂.

La familia de los hexacianometalatos de metales de transición ha sido extensamente estudiada debido a sus propiedades físicas y a sus diversas aplicaciones. El azul de Prusia (AP), Fe₄[Fe(CN)₆]₃, es el prototipo estructural de los hexacianometalatos [65-67]. El azul de Prusia es un sólido azul oscuro, que se obtiene como producto de la reacción del hexacianoferrato (II) de potasio con una sal de hierro (III). Se conocen 4 composiciones diferentes del azul de Prusia: el Fe₄[Fe(CN)₆]₃.nH₂O (insoluble), el FeK[Fe(CN)₆].nH₂O

(soluble), el $\text{Fe}_3\text{A}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (azul de Turnbull) y el cuarzo, $\text{Fe}(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se obtiene cuando el ferricianuro férrico se reduce a ferrocianuro férrico [68, 69].

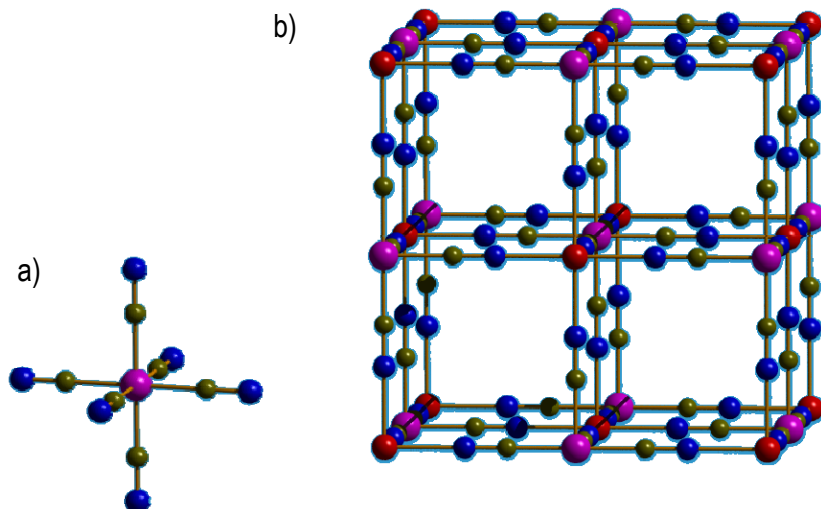


Figura 1.2. a) Bloque molecular, esfera de color verde C, esfera de color azul N y metal color morado., b) Estructura cúbica, metal ensamblador de color rojo.

Una de las aplicaciones más antigua del azul de Prusia (ferrocianuro férrico) fue como pigmento para pinturas; también se empleó en tintas de impresión y tintes para ropa [70]. Compuestos análogos al azul de Prusia han sido utilizados para la extracción del ^{137}Cs de desechos radiactivos, en la construcción de baterías, en la remoción de metales pesados, en la producción de vino, como sustituto de las sales de plata en la industria fotográfica, como electrodos [71-75], como adsorbentes [10, 76], como tamices moleculares [7, 77] y para procesos catalíticos [78, 79]. La mayor parte de estas aplicaciones se deben al carácter microporoso de esta familia de compuestos [68, 80].

Los análogos del azul de Prusia pueden ser considerados como materiales moleculares formados por bloques octaédricos $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ unidos a través de un metal de transición apropiado. Un subconjunto de gran importancia dentro de la familia de los análogos del azul de Prusia son los compuestos de fórmula molecular: $\text{T}_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$. En la subfamilia en cuestión el balance de carga, determina la presencia de dos bloques moleculares $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ por cada tres metales de transición externos T^{2+} . Esto implica que existan vacancias del bloque molecular en el enrejado cristalino, lo que da lugar a un poro aunque estos compuestos poseen también poros intersticiales localizados alrededor del metal interno (Fig. 1.2). Las vacancias generan poros en los cuales hay seis metales externos (T) con sus esferas de coordinación incompletas. Estos centros metálicos son centros específicos de adsorción de carácter polar. La

estequiometría y el número de coordinación del metal determinan la estructura cristalina del sólido [8, 9, 81, 82]. Debido a estas características estos materiales han sido estudiados como adsorbentes de H_2 . Las mayores capacidades de adsorción de H_2 obtenidas en análogos de azul de Prusia con estructura porosa, han sido reportadas para los hexacianometalatos de cobre [8, 83-85]. Este hecho sugiere la posibilidad de una interacción directa entre el átomo de cobre y la molécula de H_2 . Esto se debe a que el átomo de Cu tiene un comportamiento especial debido a su configuración electrónica $3d^9$ [86]. El estudio de las isothermas de adsorción de H_2 en los hexacianometalatos de Cu sugieren que existe cierta interacción de coordinación entre el átomo de Cu y la molécula de H_2 [6]. Hartman et al., estudiaron la adsorción de H_2 en $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ por medio de difracción de neutrones y espectroscopia vibracional de neutrones; y mostraron que existen dos sitios de adsorción predominantes [85], uno en el centro de los poros intersticiales y el otro muy cerca del átomo de cobre.

Un caso muy peculiar de los compuestos de fórmula molecular $T_3[M(CN)_6]_2$ son aquellos en los que $T = Zn$ y este se encuentra coordinado tetraédricamente a 4 grupos ciano por el nitrógeno. En estos sólidos el H_2 no puede interactuar directamente con el átomo de Zn debido a que este tiene su esfera de coordinación completa. En este caso, no es posible una interacción química y el gradiente de campo eléctrico superficial es bajo por lo que pueden servir como modelo de interacciones débiles en la adsorción de hidrógeno [10]. En la literatura consultada no se encontraron estudios sobre adsorción de H_2 en los compuestos de Zn por lo que esta familia se incluyó en esta investigación.

Capítulo II. Procedimiento Experimental

En este capítulo se describe el proceso de síntesis de cada uno de los materiales estudiados. Se detallan las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopía infrarrojo (IR) utilizadas para el estudio de la naturaleza de dichos materiales. Se trata también la metodología de obtención de las isothermas de H₂, CO₂ y se mencionan los modelos para el ajuste de los datos de adsorción.

2.1. Preparación de los materiales a estudiar

La familia de materiales cúbicos Mn₃[Co(CN)₆]₂ se sintetizaron por el método de precipitación. Una solución 0.01 M del cobaltocianuro de potasio se adicionó mediante un goteo lento a la solución del metal ensamblador en exceso en agitación. La cantidad en exceso de los metales involucrados garantiza la formación de una sola fase. Durante la adición de la solución de cobaltocianuro de potasio se observa la formación de precipitados. La suspensión resultante se agita durante una hora y se deja reposar en el licor madre por una semana. Posteriormente, el precipitado se lava 5 veces con agua destilada utilizando una centrifuga para separarlo. Las muestras se dejan secar al aire. Las proporciones atómicas utilizadas para sintetizar las series Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)₆]₂, Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ fueron 1:1, 1:4, 1:6 y 1:8, respectivamente. Las muestras de M₃[Ir(CN)₆]₂ se sintetizaron por el mismo método, el bloque molecular utilizado fue el hexacianoiridato (III) de potasio. Las muestras estudiadas de los ferricianuros y el Fe₄[Fe(CN)₆]₃ se prepararon mezclando soluciones acuosas de K₃[Fe(CN)₆] y sulfato de los metales externos involucrados. Los reactivos que se utilizaron fueron de grado analítico de la marca Sigma-Aldrich.

2.2. Técnicas de caracterización empleadas

La composición porcentual atómica de cada metal presente en los hexacianometalatos (III) se determinó por la espectroscopia de energía dispersada de rayos X, acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL. El MEB también se utilizó para estudiar la morfología del sólido en estudio. Los patrones de difracción de polvo se colectaron en un equipo de difracción de rayos X D8 Advance de Brucker. La radiación utilizada fue Cu K α con $\lambda = 1.74\text{\AA}$ usando un monocromador secundario para disminuir la contribución de fluorescencia en el fondo del patrón. La determinación del parámetro se realizó usando el programa de FullProf_ Suite2005 [87]. El tamaño de cristalita fue estimada de a partir de los patrones de DRX usando la ecuación de Scherrer. Algunas muestras se midieron en vacío y a diferentes temperaturas, en la línea de luz X10B del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Sao Paulo, Brasil). Además, se evaluó la estabilidad del enrejado y la contracción debido a la evacuación de las moléculas de agua y al enfriamiento.

Los espectros infrarrojos se adquirieron utilizando discos prensados de KBr, en un espectrómetro FTIR Spectrum One, de Pelkin Elmer. Los ferricianuros pueden reducirse a ferrocianuros cuando son molidos y prensados con KBr por lo que se midieron en suspensiones de Nujol.

Las curvas termo-gravimétricas se midieron en una termo-balanza de alta resolución modelo Q5000 de TA Instruments. La medición se llevo a cabo a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, desde 25 a 300 °C, bajo un flujo de 100 ml/min de N₂. La cantidad de muestra utilizada para medir las curvas termogravimétricas fue de aproximadamente 10 mg.

Las isotermas de H₂ y CO₂ hasta 1 atm se midieron en un Analizador de área superficial y porosidad modelo ASAP 2020 de la marca micromeritics. Las isotermas de H₂ a 10 atm se midieron en el modelo ASAP 2050 de la misma marca. Los portamuestras de peso conocido se cargaron con 40 mg de muestra y se sellaron con un TranSeal para evitar la exposición con el aire. Previo a las mediciones de adsorción, las muestras fueron deshidratadas en el analizador usando una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta la temperatura de deshidratación correspondiente a cada material, esta temperatura se mantuvo hasta obtener un vacío de 1 μmHg . La muestra deshidratada y el portamuestras se pesaron y posteriormente se regresaron al analizador. Después de la medición del volumen con He se continuó el calentamiento por 24 h en el puerto de análisis.

Las isothermas de H₂ se registraron utilizando dos baños criogénicos diferentes, uno nitrógeno líquido y otro de argón líquido a 75 K y 85 K, respectivamente. El ajuste de las isothermas de adsorción de H₂ se realizó con el modelo osmótico (ec.2.). Los calores de adsorción se determinaron utilizando la ecuación de Clasius-Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad \text{ec.6.}$$

Las isothermas de adsorción de H₂ hasta 7500 mmHg y a 75 K se registraron utilizando la misma metodología descrita anteriormente. Estas isothermas de adsorción de H₂ se ajustaron con un modelo propuesto por Zhou [88, 89]:

A continuación, se describe el análisis de las isothermas de adsorción de H₂ registradas hasta 7500 Torr. En el estudio de adsorción, hay usualmente dos conceptos involucrados, adsorción en exceso y la absoluta. Las isothermas registradas usualmente corresponden a la adsorción en exceso, la cual es la cantidad de moléculas de adsorbato que son adsorbidas por la interacción con la superficie. La adsorción absoluta se considera a presiones bajas y cuando no se ha llegado a la saturación. $n = n_0^s [1 - \exp(-bp^q)] \rho_b V_a$ ec.7.

donde, n es la capacidad límite de adsorción, b es un parámetro relacionado con la energía de adsorción, q está relacionado con la heterogeneidad del sistema, ρ_b es la densidad de la fase gaseosa y V_a es el volumen adsorbido están correlacionados con la presión por una función polinomial para cada temperatura:

$$\rho_b = \sum_{i=1} c_i P^i \quad \text{ec.8.} \quad \text{y} \quad V_a = \sum_{j=0} c_j P^j \quad \text{ec.9.}$$

La obtención de los parámetros de la ec.7 fue por medio de un análisis de regresión no lineal.

Las isothermas de CO₂ se midieron usando una mezcla agua-hielo hasta 586°C y se ajustaron con el modelo de Dubinin-Asthakov (ec.5.).

Capítulo III. Hexacianocobaltatos (III) y hexacianoiridatos (III) de metales de transición.

En este capítulo, se estudió la adsorción de H_2 en dos series de hexacianometalatos (III) $T_3[Co(CN)_6]_2$ y $T_3[Ir(CN)_6]_2$ donde $T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ y Cd . Se discutió el efecto del metal coordinado al C del grupo CN (Co e Ir) en la capacidad de adsorción y en la intensidad de la interacción entre la molécula de H_2 y los metales externos (T). A partir de las isotermas de adsorción de H_2 a 75 K y 85 K se obtuvieron los calores de adsorción y se analizó el efecto del metal interno y del metal externo en ellos. Se estudiaron las isotermas de adsorción en exceso de H_2 de los cobalticianuros puros hasta 7500 Torr y se comprobó la existencia de interacciones específicas.

3.1. Análisis de estructura cristalina y electrónica de cobalticianuros e iridatos de metales de transición.

Los hexacianoiridatos (III), al igual que los cobalticianuros de metales de transición, cristalizan en una fase cúbica perteneciente al grupo espacial Fm-3m [90], a excepción de las fases de cobre y de hierro que cristalizan con una estructura Pm-3m. De acuerdo al espectro Mössbauer del $Fe_3[Co(CN)_6]_2$, la estructura los análogos de azul de Prusia que contienen Fe^{2+} enlazado al N terminal, tiene dos sitios estructurales bien definidos para el metal externo. Esto está de acuerdo a un grupo espacial primitivo (Pm-3m). El patrón de polvos característico de los análogos del AP cúbicos (Fm-3m) se muestra en la Figura 3.1. Estos sólidos porosos tienen cavidades con diámetro aproximado de 8.5 Å y se mantienen comunicadas por los espacios intersticiales de alrededor de 4.5 Å. La estructura de estos compuestos tiene el 33% del bloque molecular $[M(CN)_6]^{3-}$ vacante. De acuerdo a la fórmula molecular y a la estructura de estos materiales, en algunas regiones del enrejado, se pueden encontrar diversas cavidades continuas de 8.5 Å [8].

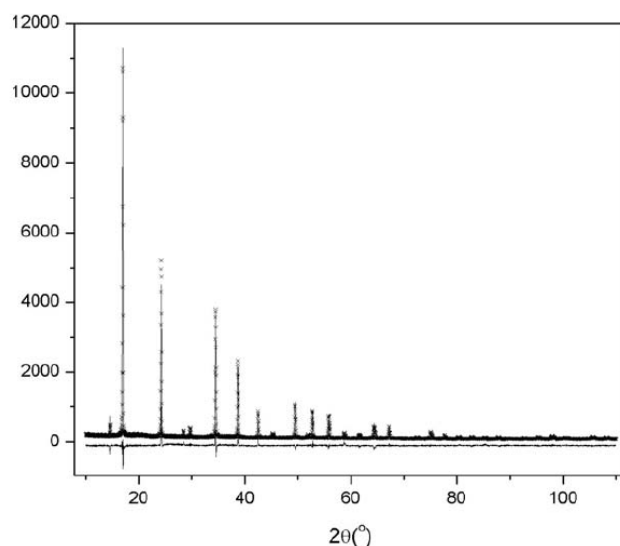


Figura 3.1. Patrón de polvos característico de los cobalticianuros de fase cúbica $T_3[Co(CN)_6]_2$.

Los cristales de los análogos del azul de Prusia crecen en un hábito cúbico (Figura 3.2.). En general, los cristales que pertenecen a sistemas cristalinos cúbicos suelen crecer en hábitos no cúbicos debido a la presencia de defectos o imperfecciones. La homogeneidad observada en la morfología de los cristales de los análogos del azul de Prusia revela una gran heterogeneidad en las vacancias de los bloques moleculares ya que en caso contrario debería esperarse el crecimiento en un hábito diferente al cúbico. El análisis de las fotografías de SEM reveló que los cristales cúbicos tienen alrededor de 100 nm de lado (Figura 3.2). El tamaño de cristalita de estos compuestos va a depender del metal externo. En este caso los complejos de Ni presentan las cristalitas más pequeñas. La longitud de la cadena T–NC–M–CN–T depende del metal externo T. De los materiales estudiados los complejos de cobre presentan el menor tamaño de la longitud de cadena. Los valores del parámetro de celda y del tamaño de cristalita se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetro de celda (a), tamaño de cristalita (C) y frecuencia las vibraciones de valencia del grupo CN para las series $T_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $T_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Compuesto	a, Å	C	ν_{CN} , cm^{-1}
$\text{Mn}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.69(1)	331	2166
$\text{Co}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.49(1)	293	2176
$\text{Ni}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.36(1)	246	2179
$\text{Cd}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.843(1)	110	2165
$\text{Zn}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.4821(3)		2176
$\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.2971(2)		2191
$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.421(1)	676	2165
$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.220(1)	175	2173
$\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.162(1)	105	2180
$\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.591(1)	110	2163
$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.2632(1)	734	2188
$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.062(2)	279	2189

Los valores obtenidos de los parámetros de celda son mayores para los hexacianoiridatos (III) de metales de transición. Esto se debe a que el radio iónico del Ir^{3+} es más grande que el del Co^{3+} (Apéndice 1). El parámetro de celda de los hexacianoiridatos es de un 2 % mayor que el parámetro de celda de los cobalticianuros puros. Ryan y col. estudiaron la estructura en los materiales de fórmula molecular $\text{Cs}_2\text{LiM}(\text{CN})_6$, donde $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ e Ir . En estos compuestos la longitud del enlace M-CN se incrementa de Cr(III) a Ir(III) [91]. Este incremento en el tamaño del parámetro influye en la capacidad de adsorción de H_2 en estos materiales, lo que se analiza a detalle en el epígrafe 3.

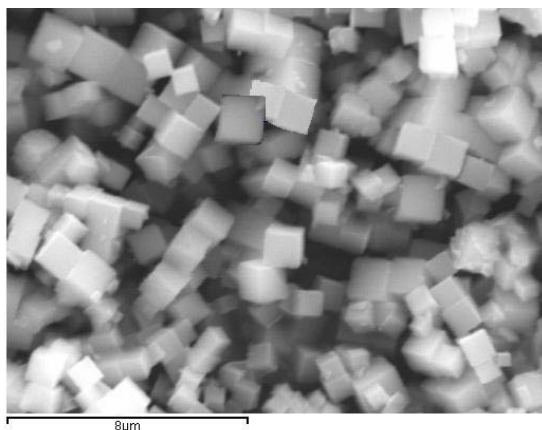


Figure 3.2: Hábito cristalino de cristales del $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ en la fase cúbica.

El espectro IR de los complejos estudiados están compuestos de tres bandas de absorción correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CoCN})$ y $\nu(\text{CoC})$, estas dos últimas son de frecuencia baja, la

frecuencia $\delta(\text{CoCN})$ está alrededor de los 450 cm^{-1} pero la frecuencia $\nu(\text{CoC})$ cae por debajo de los 400 cm^{-1} por lo cual no se observa en los espectros IR obtenidos (Figura 3.3). También se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas de agua adsorbidas, $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{HOH})$. Las frecuencias $\rho(\text{H}_2\text{O})$ "sillón" y la frecuencia $\omega(\text{H}_2\text{O})$ "balanceo" pertenecientes a las moléculas de agua que están formando puente, las cuales caen en la región entre 700 y 900 cm^{-1} , no se observaron en los materiales estudiados. Esto indica que las aguas coordinadas se mantienen enlazadas a un solo centro de coordinación. La frecuencia de la vibración $\nu(\text{CN})$ en los cobalticianuros se puede utilizar como sensor de las interacciones del C terminal del ligando CN y el catión central, además de la interacción del metal externo enlazado al terminal N [66]. La intensidad de la vibración $\nu(\text{CN})$ se ve afectada a través de dos mecanismos: primero, la carga positiva en el metal externo polariza la nube electrónica negativa en el grupo CN, a través del orbital 5σ , el cual tiene cierto carácter de anti-enlazante. Este mecanismo usualmente incrementa la frecuencia $\nu(\text{CN})$. El segundo efecto, la retrodonación π^* del metal interno ligado al C terminal va a disminuir la frecuencia $\nu(\text{CN})$ porque los electrones sustraídos son incorporados dentro de un orbital de anti-enlace del grupo CN [92]. Ya que el Ir tiene una mayor densidad electrónica por lo tanto se incrementa la retrodonación π^* , por lo que se esperaría que la intensidad de la frecuencia de $\nu(\text{CN})$ de la serie $\text{T}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$ fuera menor que la serie $\text{T}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Sin embargo, la frecuencia $\nu(\text{CN})$ de los iridatos es ligeramente mayor que la de los cobalticianuros. En el caso del Ir(III) se asume que los orbitales d son más cercanos en energía a los orbitales π^* del grupo CN que los orbitales del Co(III) [91]. Esto está de acuerdo con lo observado en el grupo del Cr, donde se encontró que el enlace W-C es significativamente más fuerte que el Cr y el Mo [93]. En cuanto al metal externo la frecuencia $\nu(\text{CN})$ de los complejos de Cu tienen el valor más grande de esta serie (Tabla 3.1). Esto se debe a la gran afinidad electrónica que presenta el átomo de Cu, lo que favorece al primer efecto.

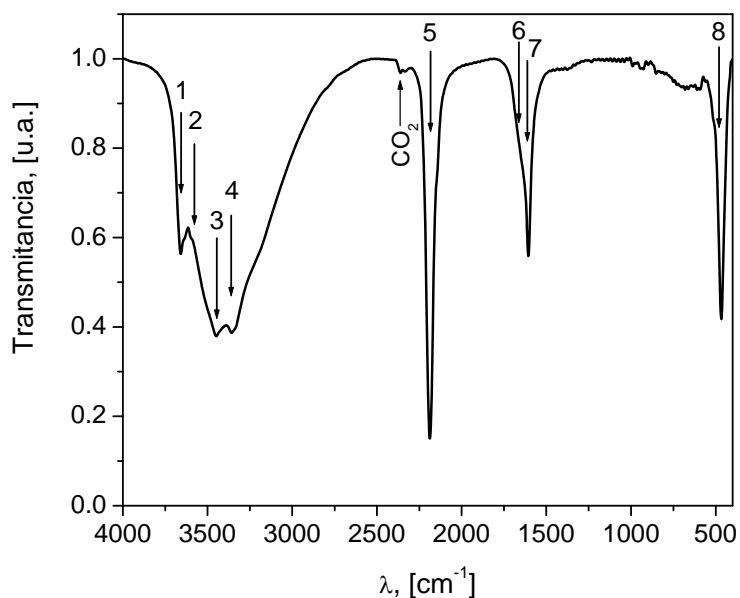


Figura 3.3: Espectro IR típico de los análogos del azul de Prusia. Asignación de bandas: 1: $\nu(\text{OH})$: vibración asimétrica de las aguas coordinadas; 2: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de las moléculas de agua; 3: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 4: $\nu(\text{OH})$: vibración simétrica de de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 5: $\nu(\text{CN})$: vibración de estiramiento del CN en el $[\text{Co}(\text{CN})_6]$; 6: $\delta(\text{OH})$: vibración de flexión de la molécula de las moléculas de agua enlazadas por enlace de hidrógeno; 7: $\delta(\text{OH})$: vibración de flexión de las moléculas de agua coordinadas; 8: $\delta(\text{CoCN})$: vibración de flexión de la cadena Co-C-N [1].

A partir del análisis termogravimétrico se observó que la temperatura de deshidratación depende del metal externo estando relacionadas al poder polarizante del metal. Estos materiales contienen moléculas de agua coordinadas al metal ligado al N terminal, las cuales son evacuadas para dejar libre al volumen que posteriormente va a ser utilizado para adsorber otro tipo de moléculas. En los complejos puros, las moléculas de agua presentes son evacuadas del enrejado a una temperatura menor de los 100°C , siendo la máxima temperatura de deshidratación para el complejo de Ni (95°C). La derivada del porcentaje de peso con respecto a la temperatura, presenta un solo máximo. Ello indica que las aguas zeolíticas y las coordinadas se desorben en una sola etapa. La fase anhidra de estos compuestos permanece estable aún a los 250°C . La temperatura a la que termina el proceso de deshidratación es mayor en el Ni ya que este tiene un radio iónico relativamente pequeño por lo que la distancia entre su centro y el del agua es menor que en el resto de los cationes y por lo tanto la interacción es más fuerte. Esto implica que el Ni retenga

fuertemente a las moléculas de agua coordinadas y estas a su vez, se polaricen incrementándose la intensidad de las interacciones por puente de hidrógeno. En el complejo de Ni, el valor estimado del número de moléculas por fórmula unitaria es de 14. Este parece ser el mayor número de moléculas que pueden estar acomodadas dentro del poro que producen las vacancias del bloque molecular. Sin embargo, de acuerdo al volumen molar del agua en estado líquido 18.06 mol/L, en un volumen de 614 Å³, se podrían acomodar 20 moléculas de agua. Esto sugiere que la estructura del agua dentro del poro es diferente a la que adopta en estado líquido.

Los termogramas revelaron una fuerte interacción metal-H₂O en todos los compuestos, por lo que la pérdida de agua pudiera afectar la estructura cristalina y electrónica de los enrejados. Para comprobar esta hipótesis se midieron los patrones de difracción de las muestras deshidratadas. Durante el proceso de deshidratación en condiciones de temperatura y vacío la longitud del parámetro de celda sufre una contracción (Figura 3.4). Esto es equivalente a la reducción de las distancias interatómicas M–C–N–T y se debe a que el metal T solamente interactúa con los ligandos del enrejado, incrementando la sustracción de carga de los grupos CN. La disminución de densidad electrónica en el grupo CN, induce una retro-donación π del metal interno (M). La carga removida por este mecanismo, está principalmente localizada en el N terminal y es parcialmente donada al metal localizado en la superficie de la cavidad. Otra evidencia de la redistribución de carga en cuestión se obtiene cuando se comparan los espectros Mössbauer de las muestras ferricianuro hidratados y anhidros [68, 94, 95]. La contracción del volumen de la celda de los cobalticianuros puros es de 3 a 5 %, dependiendo del metal. Una excepción en el comportamiento antes descrito es el complejo de Zn, el cual puede deshidratarse bajo condiciones de vacío a temperatura ambiente. Durante este proceso, el complejo de Zn cambia de fase cúbica a romboédrica, donde el átomo de Zn adopta una coordinación pseudo-tetraédrica [8].

Debido a que los experimentos de adsorción de H₂ se llevaron a cabo en condiciones criogénicas y a que son de esperar cambios asociados al coeficiente de dilatación del material, se determinaron las dimensiones de las celdas de los diferentes compuestos a 12 y 77 K. De acuerdo a los patrones de polvo obtenidos a estas dos temperaturas, se observa que no hay cambios en la estructura a bajas temperaturas con respecto a la de la muestra medida a temperatura ambiente. La reducción del volumen de celda se mantiene por debajo del 1%. Esto está de acuerdo con la expansión térmica cero o negativa de los análogos del azul de Prusia, reportada anteriormente [96].

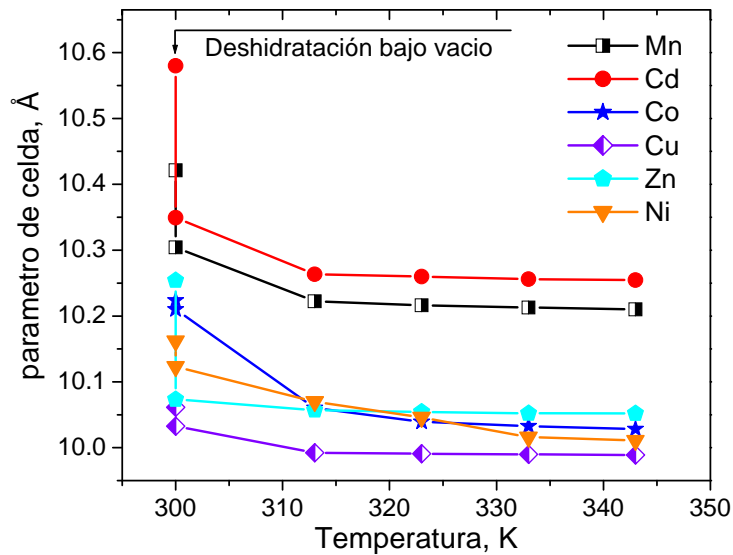


Figura 3.4. Parámetro de celda en función de la temperatura de los cobaltocianuros puros.

3.2. Isotermas de adsorción de CO₂

La isoterma de CO₂ a la temperatura de fusión del hielo es una poderosa herramienta para estudiar los efectos que produce en la superficie la sustitución del cobalto por iridio en los enrejados porosos de las series T₃[M(CN₆)₂]. Desde el punto de vista eléctrico la molécula de CO₂ es muy similar a la de H₂ debido a que ambas se comportan como cuadrupolos. Sin embargo, el CO₂ se encuentra en estado subcrítico (T_c = 304 K) por lo que su sensibilidad a los cambios superficiales es mayor que la de la molécula de hidrógeno. En la figura 3.5 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ para las dos familias de compuestos estudiados en este capítulo. Los enrejados porosos de estas dos series son accesibles a la molécula de CO₂. La difusión del CO₂ a través de las ventanas pequeñas de los materiales estudiados, es posible gracias a que dicha molécula tiene una forma elíptica.

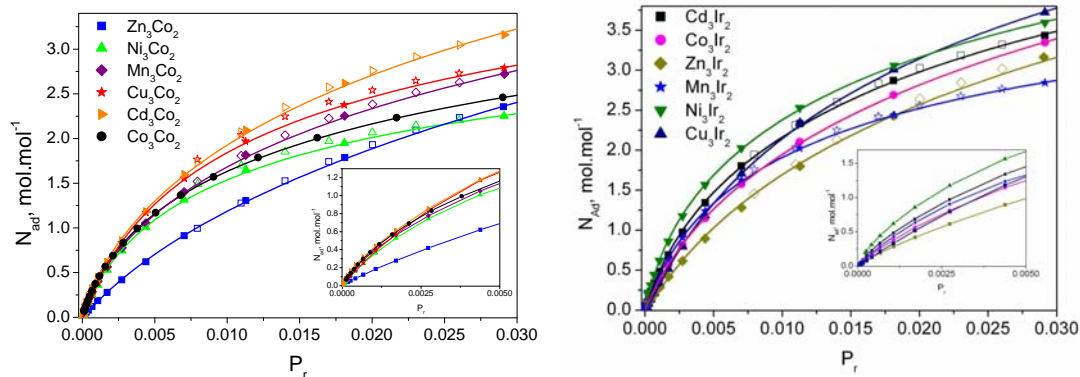


Figura 3.5. Isothermas de adsorción de CO₂ de las series T₃[Co(CN)₆]₂ (izquierda) y T₃[Ir(CN)₆]₂ (derecha). Los símbolos llenos representan la adsorción y los vacíos la desorción. La línea continua representa el ajuste con el modelo DA (ecuación 5). Los recuadros muestran las regiones de bajas presiones de las isothermas.

En los cobalticianuros la capacidad límite tiene una correlación positiva con el parámetro de celda (Figura 3.6) excepto en los casos del Zn y el Cu. Dicha correlación es de esperar puesto que el parámetro de celda determina la magnitud del volumen accesible al adsorbato. Sin embargo, en casos como el del Zn y el Cu hay que tener en cuenta otros factores. En la fase deshidratada de Zn, este adopta una coordinación pseudo-tetraédrica, mientras que el compuesto de Cu cristaliza en el grupo espacial *Pm-3m* diferente al *Fm-3m* en el que cristalizan el resto de las fases. En el caso del Zn, se debilita la interacción Metal-CO₂, lo cual se corroborará más adelante cuando se analice el trabajo molar de adsorción. Al debilitarse la interacción adsorbato-adsorbente la fase adsorbida adquiere un carácter más deslocalizado, lo cual incrementa la capacidad de adsorción del sólido [42]. Por otra parte, la densidad del enrejado de la fase de cobre (1.01 g/cm³) es inferior a la densidad observada en los enrejados de los sólidos que cristalizan en el sistema *Fm-3m* (por ejemplo: $\rho_{Ni} = 1.28 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Co} = 1.26 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Mn} = 1.16 \text{ g/cm}^3$). Es por ello que, aún con una celda menor, la capacidad límite adsorción del cobre es mayor.

Tabla 3.2. Parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de CO₂ en baño de la mezcla agua-hielo por el modelo DA.

Muestra	E _o , kJ/mol	n	n _p , mol/mol	V _p , cm ³ /mol
Mn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	9.591±0.031	1.98±0.02	5.52±0.04	236.81±2
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	10.938±0.342	2.29±0.05	4.03±0.03	172.88±1
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂	11.572±0.172	2.64±0.04	3.31±0.04	141.99±2
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂	9.302±0.120	1.94±0.04	6.77±0.05	290.43±2
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	7.453±0.114	1.78±0.02	7.42±0.03	318.32±1
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂	11.260±0.115	2.68±0.06	4.19±0.09	179.75±4
Mn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	9.818±0.132	2.43±0.02	6.90±0.07	296.01±3
Co ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	9.460±0.128	2.13±0.01	6.76±0.02	290.00±1
Ni ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	11.404±0.703	2.64±0.04	4.24±0.06	181.90±3
Cu ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	10.782±0.603	2.26±0.02	6.06±0.03	259.97±1
Cd ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	10.226±0.142	2.21±0.04	6.20±0.02	265.98±1
Zn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	9.001±0.084	2.19±0.03	6.79±0.04	291.29±2

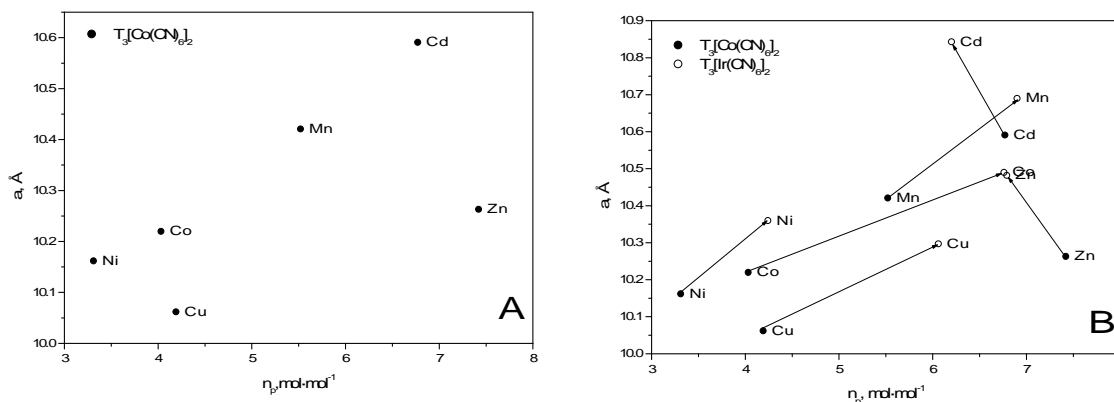


Figura 3.6. A) parámetro de celda en función del volumen de poro en cobaticianuros de metales de transición. B) Comparación entre los parámetro de celda en función del volumen de poro en cobaticianuros e iridatos de metales de transición, las flechas indican la evolución para cada metal.

Al sustituir Co por Ir el parámetro de celda de todos los compuestos se incrementa a consecuencia de las mayores dimensiones del catión iridio 3⁺. Siguiendo el razonamiento del párrafo anterior, es de esperar un incremento en las capacidades límites de adsorción como ocurre en todos los compuestos, a excepción de los de configuración electrónica d^{10} (Figura 3.6.). En el Zn y el Cd la capacidad límite disminuye en lugar de incrementarse. En estos compuestos, la presencia del iridio provoca un fortalecimiento del enlace CN (ver frecuencias en Tabla 3.1) y en consecuencia un incremento de la densidad electrónica en el nitrógeno. Los cambios en el nitrógeno provocan un incremento de la densidad electrónica sobre el Zn y el Cd. En los

metales en cuestión, la interacción cuadrupolar es pequeña, en el caso del caso del Zn debido a su tendencia a adoptar una coordinación pseudo-tetraédrica mientras que en el cadmio debido a su gran tamaño. El incremento de densidad electrónica en los centros metálicos favorece la interacción de dispersión haciéndola significativa en comparación con la cuadrupolar. En ambos casos, el resultado es un incremento en la intensidad de las interacciones metal-CO₂² y en consecuencia, un carácter más localizado de la adsorción. El carácter más localizado de las interacciones explica la disminución en la capacidad límite [89].

De acuerdo a los valores estimados del factor de heterogeneidad, n , el cual permanece por encima de 2 (Tabla 3.2.), la adsorción de CO₂ se lleva a cabo en una superficie con cierta heterogeneidad energética. Esta podría estar relacionada con la presencia de los metales con esfera de coordinación incompleta y a un espacio suficiente para que se continúe adsorbiendo una vez saturados esos sitios de adsorción. De esta manera la intensidad de las interacciones varía en dependencia de cuan cerca se encuentren las moléculas de los metales con esfera de coordinación incompleta. Otro factor que puede contribuir a la heterogeneidad energética es la distribución aleatoria de vacancias en la estructura de estos materiales. Dicha distribución permitiría, en principio, que hubiera desde una vacancia aislada hasta 5 vacancias alrededor de un metal. El número de vacancias determina la actividad del metal y las dimensiones de los poros que se forman. Ambos factores afectan directamente la magnitud de las interacciones adsorbato-adsorbente.

3.2.1. Trabajo molar de adsorción de CO₂.

La magnitud del trabajo molar de adsorción en los cobalticianuros para un llenado volumétrico dado sigue el orden: Ni > Cu > Co > Mn > Cd > Zn (Fig. 7)³. Dicho orden es el inverso de la capacidad límite de adsorción excepto para el Cu, el cual adsorbe ligeramente más que el sólido de Co debido a su estructura ordenada de poros. El origen de la pequeña intensidad de las interacciones Zn-CO₂ fue también discutida con anterioridad. Las curvas de trabajo molar de adsorción corroboran la hipótesis antes planteada ya que

² Ver más adelante discusión sobre trabajo molar de adsorción.

³ El trabajo molar de adsorción hasta saturación ($\theta = 1$) se calculó mediante la expresión: $\theta = \exp\left[-(A/E)^n\right]$ ec.10. derivada de la teoría de Dubinin [97].

la curva del Zn corresponde al menor trabajo molar de adsorción en todo el intervalo de llenados volumétricos. Excepto en el caso del Zn, la magnitud de las interacciones también están correlacionadas negativamente con el radio iónico de los metales: Ni (0.70 Å) < Cu (0.73 Å) < Co (0.74 Å) < Zn (0.75 Å) < Mn (0.82 Å) < Cd (0.95 Å). Esta correlación sugiere un aporte significativo de las interacciones cuadrupolares a las energías de interacción adsorbato-adsorbentes ya que el radio del catión está estrechamente relacionado con el gradiente de campo eléctrico que generan los mismos en sus alrededores. La única excepción la constituye el compuesto de Zn debido a la tendencia de este metal a adoptar una configuración pseudo-tetraédrica, la cual impide que las moléculas de adsorbato se acerquen a dicho catión disminuyendo considerablemente la interacción cuadrupolar.

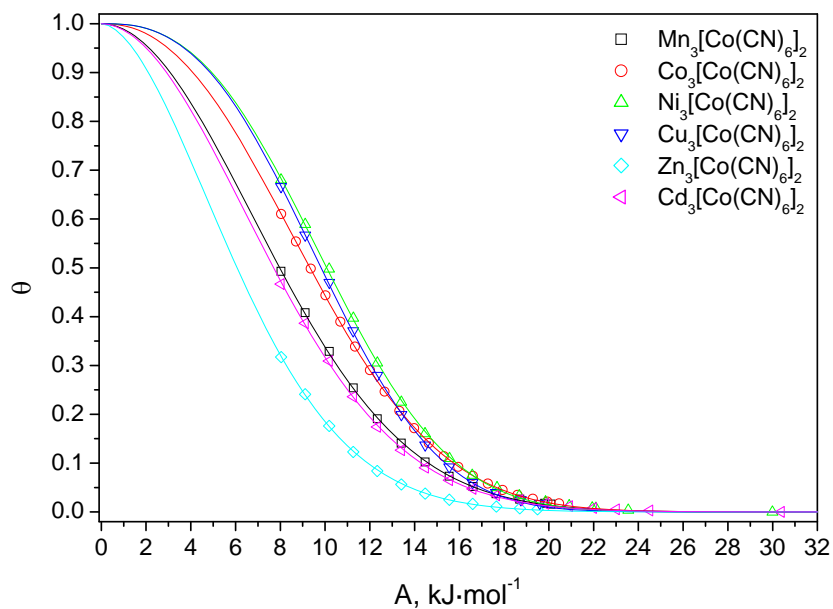


Figura 3.7. Curvas del trabajo molar de las isothermas de adsorción de CO₂ de la serie T₃[Co(CN)₆]₂. Los símbolos representan el trabajo calculado a partir de presiones relativas medidas y la línea representa el trabajo molar calculado teóricamente (ecuación 3.10).

Al sustituir Co por el Ir disminuyen las curvas se juntan sugiriendo una reducción en las diferencias de trabajo molar de adsorción entre las muestras para un recubrimiento dado (Fig. 3.8). Otro cambio significativo a consecuencia de la sustitución de Co por Ir es que la muestra de Cd incrementa los valores de trabajos de adsorción colocándose por debajo del Ni y el Cu.

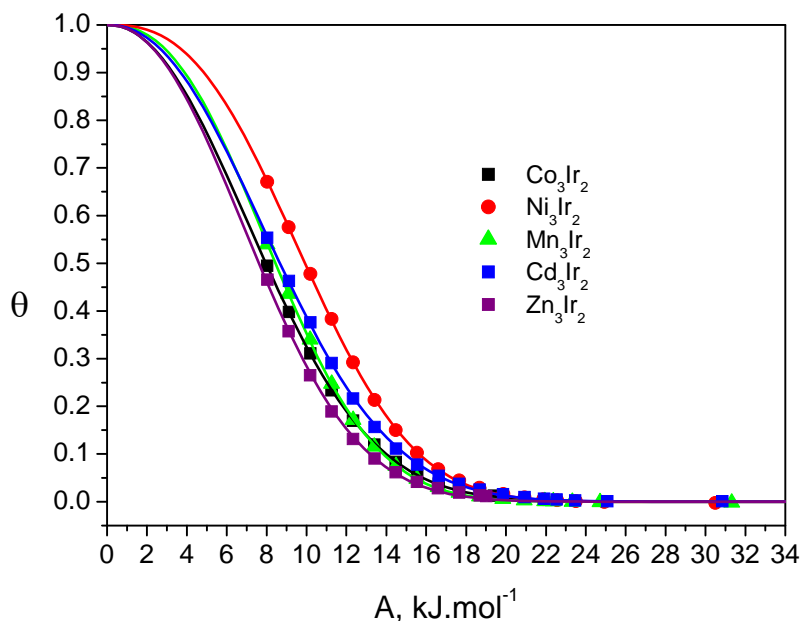


Figura 3.8. Curvas del trabajo molar de las isotermas de adsorción de CO_2 de la serie $\text{T}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$. Los símbolos representan el trabajo calculado a partir de presiones relativas medidas y la línea representa el trabajo molar calculado teóricamente (ecuación 3.10).

Para entender el efecto de la sustitución por Ir hay que tener en cuenta que las interacciones más importantes en los sistemas CO_2 -Complejos son: las cuadrupolares, las de polarización y las de dispersión. Las dos primeras disminuyen al disminuir la carga efectiva de los cationes mientras que la segunda se incrementa con la densidad electrónica de los mismos. Como se mencionó anteriormente, en estos compuestos, la presencia del iridio provoca un fortalecimiento del enlace Ir-CN via retrodonación π y en consecuencia, un incremento de la densidad electrónica en el nitrógeno. Los cambios en el nitrógeno provocan un incremento de la densidad electrónica sobre el metal externo, lo cual reduce la intensidad de las interacciones cuadrupolares y de polarización e incrementa la intensidad de las interacciones de dispersión. Las figuras 3.7 y 3.8 muestran las diferencias de los trabajos molares de adsorción de los hexacianocobaltatos y los hexacianoiridatos de un mismo metal externo a bajos recubrimientos. Despreciando la contribución entrópica a la variación de energía libre, dicha representación nos permite establecer como afecta el cambio de metal interno a las interacciones en la superficie de la cavidad como se verá a continuación. En la figura 3.9 se muestra que las diferencias son positivas en los complejos de Cu, Zn y Cd; mientras que en los de Mn, Co y Ni la interacción se debilita con la sustitución (valores

negativos en la figura). De acuerdo con el análisis anterior sobre las interacciones, en las muestras de Cu, Zn y Cd es de esperar un predominio de las interacciones dispersivas, las cuales se ven intensificadas por la sustitución de Co por Ir. Por otra parte, en los complejos de Mn, Co y Ni deben predominar las interacciones eléctricas, cuyas intensidades decrecen al incrementarse la densidad electrónica sobre los metales y, en consecuencia, reducen su carga efectiva. El predominio de una u otra interacción no excluye la existencia de las otras, por ejemplo, en el caso del Cu, es de esperar que parte de la interacción con el adsorbato se deba a interacciones de tipo cuadrupolar. No obstante, el incremento de la densidad electrónica a consecuencia de la sustitución de Co por Ir produce un efecto mayor en el incremento de la intensidad de las interacciones de dispersión que en la disminución de la intensidad de las cuadrupolares. Tal comportamiento del Cu pudiera explicarse teniendo en cuenta que este tiene una configuración electrónica $3d^9$ la cual provoca que el mismo tenga una gran afinidad electrónica. El efecto del Ir será entonces un considerable incremento de su densidad electrónica terminando en un estado muy cercano al del Cu^+ . En tales circunstancias, las fuerzas eléctricas deben disminuir considerablemente y las de dispersión incrementarse. En el caso del Zn su tendencia a adoptar una configuración pseudo-tetraédrica provoca que su interacción con el CO_2 en los hexacianocobaltatos (III) sea la más débil, como se mencionó anteriormente, la sustitución por Ir incrementa la densidad electrónica local favoreciendo las interacciones dispersivas. El cadmio, por su parte, tiene una capa electrónica más que el resto de los cationes analizados por lo que el incremento de la densidad electrónica en el mismo debe afectar más las interacciones dispersivas que las cuadrupolares. En el caso del Mn, el Co y el Ni no hay razón para que predominen las interacciones dispersivas.

3.3. Isotermas de adsorción de hidrógeno.

En las series $T_3[M(CN)_6]_2$, $M = Co$ e Ir y $T = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd se midieron las isotermas de adsorción de H_2 . En las figuras 3.9 y 3.10 se muestran las isotermas de adsorción de hidrógeno registradas para cada una de estas dos familias. Las isotermas de adsorción de H_2 no presentan histéresis. De acuerdo a la pendiente de la isoterma para la región de presiones relativamente bajas, la fuerza de interacción en los hexacianocobaltatos sigue el siguiente orden $Ni > Cu > Co \sim Cd \sim Zn > Mn$.

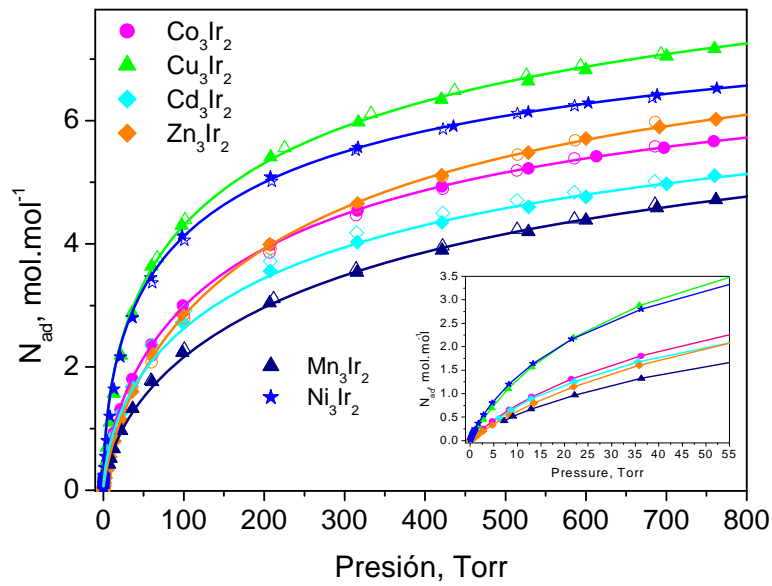


Figura 3.9. Isothermas de adsorción de H₂ de la serie T₃[Ir(CN)₆]₂ medidas a 75 K. La curva de adsorción se representa por símbolos sólidos y la de desorción por los símbolos vacíos. Las líneas representan el ajuste con el modelo osmótico. El recuadro muestra la región de bajas presiones.

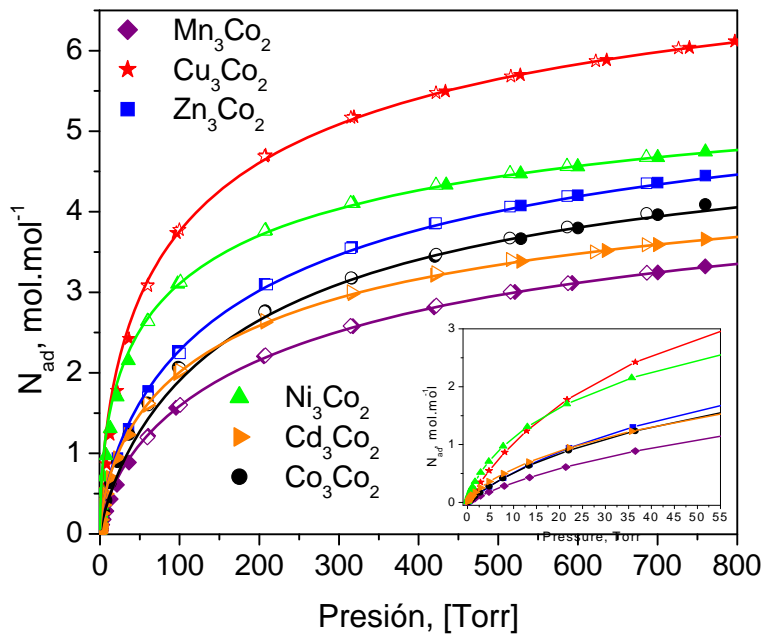


Figura 3.10. Isothermas de adsorción de H₂ de la serie T₃[Co(CN)₆]₂ medidas a 75 K. La curva de adsorción se representa por símbolos sólidos y la de desorción por los símbolos vacíos. Las líneas representan el ajuste con el modelo osmótico. El recuadro muestra la región de bajas presiones.

Para el ajuste de estas isotermas se utilizó el modelo osmótico (epígrafe 1.3). La capacidad límite de adsorción en microporos de H_2 , para ambas series, sigue el siguiente orden: $Cu > Zn > Ni > Co > Cd > Mn$ (Tabla 3.3). Dicho orden y el de la pendiente de la isoterma a presiones relativamente bajas no están correlacionados por lo que, además de la interacción adsorbato-adsorbente, es de esperar la influencia de otros factores como la porosidad del enrejado, la cual es mayor en el caso del Cu debido al ordenamiento que presentan sus vacancias. La distribución de vacancias también determina la cantidad y la naturaleza de los metales localizados en la superficie de los poros disponibles para interactuar con la molécula de H_2 . En una distribución aleatoria como es el caso de los compuestos con simetría Fm-3m, se tienen cinco tipos de sitios, con los siguientes ambientes de coordinación para el metal externo: $T(NC)_1$, $T(NC)_2$, $T(NC)_3$, $T(NC)_4$, y $T(NC)_5$. Sus poblaciones relativas en la estructura son: 10, 24, 32, 24, y 10% respectivamente [98]. Una estructura de vacancias ordenadas (Pm-3m) contiene solo dos tipos de sitios, $T(NC)_3$ and $T(NC)_5$ con aproximadamente la misma población relativa [99]. Esta última distribución implica una densidad menor como se explico anteriormente.

Las capacidades límites de adsorción tampoco están correlacionadas con las obtenidas a partir de la adsorción de CO_2 por lo que en este caso, además de las interacciones analizadas para el CO_2 , hay que tener en cuenta el papel de otras, que son características del H_2 , como el enlace sigma lateral [23]. En este sentido, también es conveniente tener en cuenta que el H_2 se encuentra en estado supercrítico por lo que la adsorción localizada es muy poco probable. Otra diferencia a tener en cuenta entre el CO_2 y el H_2 es que el momento cuadrupolar de la molécula del H_2 es positivo lo que significa que el eje principal de la molécula es paralelo a la superficie mientras que la molécula de CO_2 que tiene momento cuádruplo negativo y su eje se orienta perpendicular a la superficie donde se encuentran los cationes metálicos.

Las isotermas de la familia $T_3[Ir(CN)_6]_2$, donde $T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ y Cd presentan la mayor capacidad de adsorción de H_2 de los materiales estudiados en este trabajo (Tabla 3.3). El incremento de la capacidad de adsorción con respecto a los cobalticianuros está asociado al incremento en el espacio libre a consecuencia de las mayores dimensiones del Ir. Sin embargo, a diferencia de lo observado en las isotermas de CO_2 de los hexacianoiridatos, en las de H_2 no hay una correlación positiva entre el parámetro de celda y la capacidad de adsorción, ni se observó el comportamiento anómalo en los casos del Zn y el Cd. El comportamiento anómalo del Zn y el Cd no era de esperar para el H_2 ya que en este caso la adsorción localizada es poco probable. El hecho de que no haya correlación entre el parámetro de celda y la capacidad límite de adsorción sugiere que esta última esta determinada por la naturaleza de las interacciones. Dicha naturaleza se ve favorecida por las características del Ir. El iridio está en la tercera

serie de transición y tiene electrones en el nivel 5 y por lo tanto, sus orbitales d son más extensos y en consecuencia, más difusos. Esto significa que dichos orbitales están más cercanos a los del grupo CN y por lo tanto, pueden interactuar más fácilmente que en el caso del Co (III). El solapamiento con los orbitales d favorece la retro-donación al grupo CN a través del C terminal. La carga removida del átomo de Ir se coloca en el N terminal del grupo CN y esto incrementa la densidad electrónica del grupo CN hacia el N terminal y este a su vez al metal externo. Tal magnitud en la retrodonación se ha observado en los cianometalatos de metales internos del mismo periodo, como en el caso del Os [81]. Pandey y colaboradores observaron que en los complejos de metal-borileno, $M-BNX_2$ (donde: $M = Rh, Co$ e Ir ; X puede ser Me), los complejos de iridio incrementan la intensidad de las interacciones electrostáticas, lo cual favorece la interacción con el hidrógeno adsorbido en la superficie de los poros. La contribución del orbital π al enlace $M-BNX_2$ incrementa de $Rh < Co < Ir$ [100]. Al reemplazar un ligando de boro por uno de CO la contribución del orbital π se incrementa. Tomando en cuenta esto, podemos considerar que si los ligandos BNX_2 se intercambian por CN, otro ligando fuerte, la contribución π se va a incrementar. En el caso del iridato de Cu, el Ir incrementa la densidad electrónica del ión Cu favoreciendo la disminución de su carga a Cu (1+), como se mencionó anteriormente. Por consiguiente, el enlace lateral sigma del hidrógeno al Cu es más probable. Se han reportado complejos de Cu (1+), con una gran afinidad al H_2 [54, 101]. De acuerdo con el análisis realizado, la interacción $(\eta^2-H_2)-Cu^+$ (modelo de Kubas para el enlace de hidrógeno) ocurre en los complejos: $Cu_3[Co(CN)_6]_2$ y $Cu_3[Ir(CN)_6]_2$ al adsorber hidrógeno. Sin embargo, más adelante se analizarán los calores isostéricos de adsorción y demostrará que estos no superan los $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lo que demuestra que la intensidad de estas interacciones no es suficiente para justificar un modelo localizado de adsorción. No obstante, el volumen molecular del H_2 debe disminuir considerablemente en el Cu con respecto al resto de los adsorbentes a consecuencia de la interacción tipo Kubas. En consecuencia, si este efecto se suma a una porosidad mayor debida al carácter ordenado de las vacancias, la capacidad límite de los compuestos de Cu debe ser mayor que en el resto como se observa en los experimentos.

Tabla 3.3. Resultados del ajuste de las isotermas de adsorción de H₂ por medio del modelo osmótico.

Compuesto	Temp., K	n_p mol/mol	H ₂ /Cavidad	g	ΔH_{ads} , kJ/mol	% en peso H ₂
Mn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	5.07±0.11	5.07	1.43±0.02	5.7	1.71
	85	4.1±0.1	4.1	1.12±0.03		1.38
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	5.38±0.09	5.38	1.21 ±0.02	6.2	1.77
	85	5.21±0.07	5.21	1.18±0.02		1.72
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	6.47±0.01	6.47	1.88±0.07	7.3	2.14
	85	6.31±0.23	6.31	1.38±0.07		2.09
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	8.1±0.2	8.1	1.65±0.06	6.9	2.61
	85	7.2±0.2	7.2	1.30±0.04		2.32
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂ *	75	6.30±0.24	6.30	1.43 ± 0.02	---	2.03
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂ *	75	5.16± 0.11	5.16	1.52±0.03	---	1.34
Mn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	7.79±0.65	7.79	1.47±0.03	5.9	1.81
	85	5.71±0.10	5.71	1.10±0.01		1.32
Co ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	8.01± 0.08	8.01	1.44±0.04	6.5	1.83
	85	7.80±0.06	7.80	1.18±0.01		1.78
Ni ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	8.91± 0.08	8.91	1.76±0.04	7.20	2.04
	85	8.61±0.06	8.61	1.22±0.03		1.98
Cu ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	10.6±0.5	10.6	1.8±0.1	7.18	2.39
	85	9.3±0.3	9.3	1.50±0.06		2.10
Zn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂ *	75	8.63±0.24	8.63	1.31±0.05	---	1.94
Cd ₃ [Ir(CN) ₆] ₂ *	75	7.92±0.17	7.92	1.58±0.02	---	1.52

*Las isotermas d adsorción de H₂ de estos materiales no se midieron a 85K.

3.3.1 Calor de adsorción de H₂.

La figuras 3.11 y 3.12 muestran la dependencia del calor de adsorción respecto a la cantidad adsorbida de H₂ en los complejos T₃[Co(CN)₆]₂ y T₃[Ir(CN)₆]₂, respectivamente. Los valores de los calores obtenidos están entre 5 y 7.5 kJ/mol y se presentan solo en el intervalo de 0 a 2 moléculas de H₂ por molécula de adsorbato. Se escogió ese intervalo puesto que a llenados volumétricos mayores el error en la determinación de los calores se incrementa significativamente. Las curvas de los calores de adsorción presentan una desviación estándar de 0.186, 0.067, 0.025 y 0.004 kJ·mol⁻¹ para los cobalticianuros de Ni, Co, Mn y Cu, respectivamente. En el caso de los hexacianoiridatos la desviación es 0.175, 0.073, 0.029 y 0.0026 kJ·mol⁻¹. Estos resultados demuestran que en los complejos de Cu, el calor de adsorción permanece constante en el intervalo de llenados volumétricos analizados. Esto demuestra una gran

homogeneidad energética en las interacciones $\text{Cu}^+\text{-H}_2$. Anteriormente, se propuso que en estos compuestos la interacción predominante es de tipo Kubas. Sin embargo, no se pudo descartar cierta contribución de las interacciones cuadrupolares, dipolares inducidas y de dispersión. Dada las características del enlace tipo Kubas la magnitud de este tipo de interacción esta determinada por la densidad electrónica en el Cu. Por debajo de $3 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de H_2 adsorbido, este sólo se adsorbe en el sitio más energético de los dos existentes en la estructura del Cu. Si la interacción predominante es la tipo Kubas, este sitio debe ser el que tiene una sola vacancia puesto que otro tiene tres y por lo tanto, debe tener una menor densidad electrónica ya que a ella contribuyen dos grupos ciano menos. Desde el punto de vista estructural, el sitio con una vacancia debe provocar menos tensiones en la red lo que evita redistribuciones de carga por este motivo. Todo ello provoca que las contribuciones de las interacciones eléctricas también tengan una gran homogeneidad. En el resto de los complejos, la estructura cristalina cambia a Fm-3m y la adsorción debe ocurrir en más de un sitio, por lo que es de esperar cierta heterogeneidad energética.

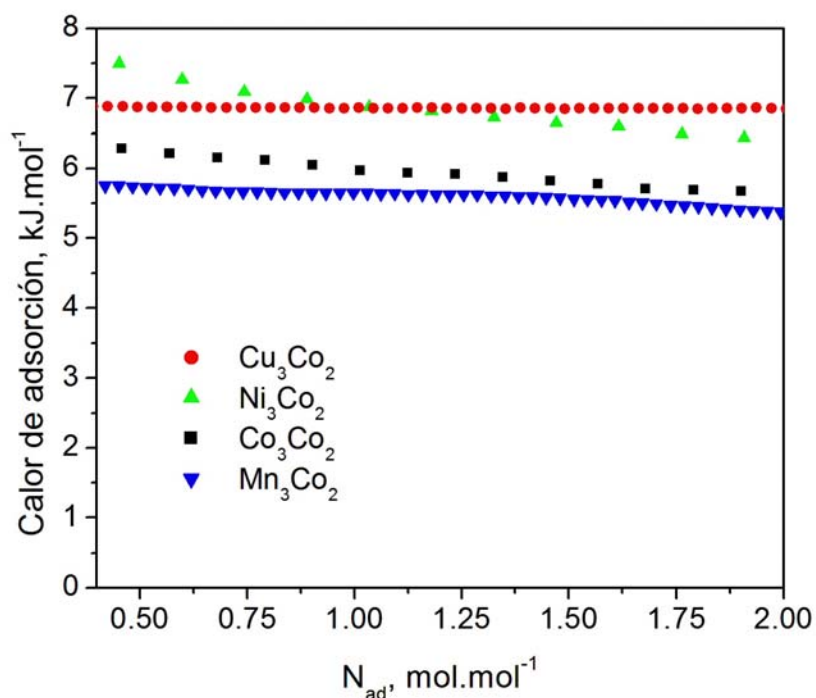


Figura 3.11. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec.11.) para la serie $T_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

El calor de adsorción del hexacianoiridato de Cu es mayor que el del hexacianocobaltato, esto corrobora la existencia de enlaces tipo Kubas e interacciones de dispersión ya que otras interacciones como las eléctricas disminuyen al reducirse la carga efectiva del Cu a consecuencia de la transferencia de electrones desde el Ir. En los compuestos de níquel el calor de adsorción disminuye en concordancia con el predominio de las interacciones electrostáticas en los mismos. El resto de los compuestos no muestran un cambio significativo en su comportamiento. En estos casos es probable que la disminución en las interacciones electrostáticas sea compensada con un incremento en las interacciones de dispersión.

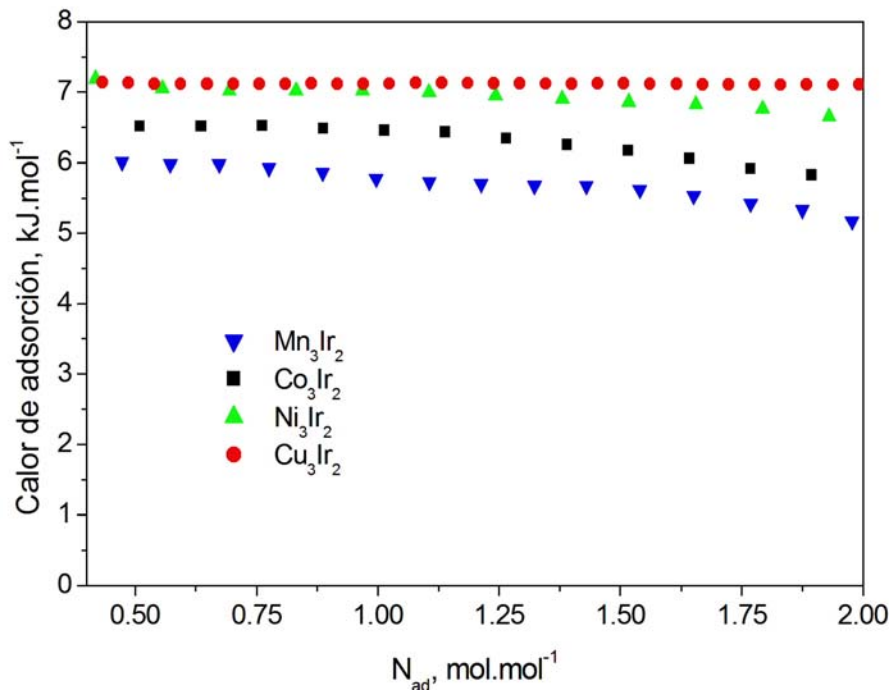


Figura 3.12. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec. 6) para la serie $T_3[Ir(CN)_6]_2$.

En los párrafos anteriores se profundizó en los casos del Ni y el Cu porque son los complejos que mejores retenciones de hidrógeno tienen y por lo tanto, son los casos de mayor interés práctico. Sin embargo, en el siguiente capítulo se analizarán los experimentos realizados con complejos en los que sus metales externos son sustituidos parcialmente con la intención de mejorar la retención de hidrógeno. Con el fin de comprender el efecto de dichas sustituciones es conveniente analizar el comportamiento de los complejos de manganeso y el cobalto para entender los mecanismos de adsorción de hidrógeno en la vecindad de sus cationes.

Los complejos de cobalto y manganeso son los que menos hidrógeno retienen y a su vez, son los de menores calores de adsorción. Estas características deben estar estrechamente relacionadas. Los menores calores de adsorción observados deben ser los causantes de que el hidrógeno tenga un volumen molecular mayor en sus cavidades y por lo tanto el número de moléculas por cavidad sea menor que en el resto de los complejos. La menor interacción con el hidrógeno de estos cationes con respecto al resto puede deberse a que ellos son los de mayores dimensiones de la serie estudiada lo que provoca que la contribución de las interacciones electrostáticas sea menor en ellos que en el resto. Por otra parte, la afinidad electrónica de los mismos es también la más baja de la serie lo que descarta la posibilidad de que las interacciones de dispersión y las de tipo Kubas contribuyan más que en el resto de los casos estudiados. De esta manera, las características eléctricas y estéricas de el Mn y el Co determinan que estos cationes no sean buenos candidatos en la retención de hidrógeno.

3.3.2. Isotermas de adsorción de H₂ hasta 7500 Torr.

Las isotermas de adsorción de H₂ de los complejos de Cu y Ni presentan un máximo alrededor de los 2000 Torr (Fig. 3.13), lo que sugiere que existe una fuerte interacción con los sitios metálicos (átomos de Cu y Ni) con la molécula de H₂. Esto está de acuerdo con los mayores valores de calor de adsorción que presentan estos complejos. Por ejemplo, en los carbones a presiones mayores de 15,000 Torr y a 77K no se observa un máximo. En materiales de carbón las interacciones son débiles del tipo van der Waals [47]. En el caso del MOF-5 donde no se tiene un sitio metálico disponible para interactuar con la molécula se observa un máximo hasta 22,502 Torr a 77 K [89]. El máximo en la isoterma de adsorción en exceso ocurre en el punto donde la densidad del gas adsorbido en el poro de la muestra alcanza su máximo valor, mientras que la del gas se está incrementando al mismo tiempo con respecto a la presión, tal incremento en la presión no afecta a la cantidad adsorbida. A altas presiones, la densidad dentro del poro se mantiene constante mientras que la del gas sigue incrementándose, lo que resulta en una ganancia negativa en la cantidad en exceso adsorbida.

Dentro de los metales estudiados la máxima capacidad de adsorción fue observada para el Cu, la alrededor del 40% mayor que la del resto. Tal comportamiento fue atribuido a la distribución de vacancias ordenadas en la estructura del complejo de Cu y a su interacción más fuerte, descritos anteriormente. Los complejos de Mn y Zn no saturan se requiere de una presión mayor a 7500 Torr. No obstante, el complejo

de Cd, muestra saturación en la isoterma de adsorción de H₂ hasta 7500 Torr (Figura 3.13), aunque es un metal con poder polarizante bajo (en comparación con el Zn debido a su configuración electrónica similar). Esto se puede atribuir a la contribución significativa de las interacciones tipo dispersivas.

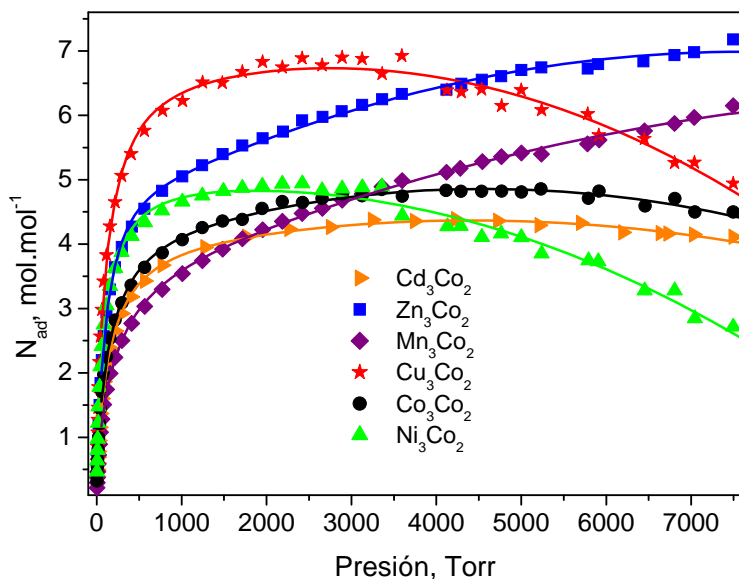


Figura 3.13. Isothermas de adsorción de H₂ hasta 7500 Torr. Los símbolos son los puntos experimentales y las líneas son el ajuste por el modelo de Zhou.

El parámetro “q” describe apropiadamente la heterogeneidad del sistema. El parámetro “q” cambia relativamente poco en los materiales estudiados (Tabla 3.4). Cuando el valor de “q” es igual a la identidad se tiene una superficie homogénea. Este parámetro no es capaz de discernir las diferencias de heterogeneidad entre la del Cu y las Fm-3m, antes discutidas.

Tabla 3.4. Parámetros obtenidos por el ajuste usando el modelo de altas presiones.

Compuesto	N _m , mol.mol ⁻¹	Q	B	C ₁ x 10 ⁻⁴	C ₂ x 10 ⁻⁶
Mn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	3.24± 0.09	0.65± 0.02	0.032±0.002	-5.63±0.39	0.02±0.004
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	3.83± 0.07	0.65± 0.01	0.037±0.002	-4.49±0.36	0.05±0.004
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂	4.67± 0.13	0.63± 0.03	0.05±0.005	-2.15±0.67	0.07±0.007
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂	6.14± 0.15	0.64± 0.02	0.04±0.004	-4.51±0.77	0.08±0.008
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	4.48± 0.06	0.74± 0.02	0.03±0.002	-6.63±0.35	0.04±0.004
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂	3.71± 0.07	0.64± 0.01	0.04±0.002	-3.01±0.32	0.03±0.003

3.4. Sobre la naturaleza de la interacción metal-H₂.

Los centros metálicos localizados en la superficie de la cavidad se comportan como centros de carga-positiva capaces de polarizar la nube electrónica de los adsorbatos. Esto explica porque siempre se obtienen a los análogos del AP como materiales hidratados. A partir de estas características, se puede decir que la polarización es una interacción posible entre los metales y la molécula de H₂. Tales centros de carga deben ser responsables de la existencia de un gradiente de campo eléctrico dentro de la cavidad, el cual interacciona con el momento cuadrupolar del H₂. La existencia de una interacción débil tipo Kubas no se puede descartar en aquellos cationes donde su densidad electrónica favorece una retrodonación π , como por ejemplo los compuestos de Cu. El ión Ni (2+) tiene una configuración electrónica de 3d⁸, y la interacción con el ligando CN por el N terminal es particularmente fuerte. La frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ se puede percibir dicha interacción, para el Ni es de 2180 y 2170 cm⁻¹ para el cobalticianuro e iridicianuro, respectivamente. Estos valores de frecuencia están dentro de los valores más altos de los análogos del AP, por debajo del Cu [86]. La densidad electrónica del átomo de Ni se incrementa adicionalmente cuando el material está deshidratado. Como se discutió anteriormente, una alta densidad electrónica en los orbitales t_{2g} es favorable para del H₂ al centro metálico porque tal disponibilidad electrónica permite la donación de carga del metal al orbital sigma antienlazante de la molécula de hidrógeno (Figura 1.1). Sin embargo, la interacción H₂-Ni dominante está relacionada a las fuerzas tipo electrostáticas.

Otra contribución significativa aunque menos importante que la del enlace tipos kubas y las electrostáticas son las de dispersión. En el caso de los átomos de mayores dimensiones como el Cd pueden hacer contribuciones significativas a la interacción total. Los resultados discutidos previamente de la cantidad de H₂ adsorbida en los análogos del azul de Prusia se mantiene por debajo del requerimiento establecido para las aplicaciones en la tecnología móvil [4]. Sin embargo, estos resultados nos aclaran en el asunto de la interacción sitio metálico con la molécula de H₂.

Conclusiones parciales capítulo III

1. La capacidad de adsorción de CO_2 se ve favorecida por la adsorción deslocalizada, presente en los complejos que presentan interacciones metal- CO_2 débiles.
2. La capacidad de adsorción y la naturaleza de las interacciones metal- H_2 en los análogos del azul de Prusia dependen tanto del metal interno como del metal externo.
3. La capacidad de adsorción de H_2 en los hexacianocobaltatos y en los hexacianoiridatos de metales de transición depende de la densidad del enrejado poroso y de la intensidad de las interacciones.
4. La capacidad de adsorción de H_2 de las dos series $\text{T}_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$, con $\text{M} = \text{Co}$ e Ir sigue el orden: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn}$. Cuando se sustituye el metal interno Co^{3+} por Ir^{3+} se incrementa dicha capacidad.

Capítulo IV Hexacianocobaltatos de metales de transición con dos metales externos.

En este capítulo, se profundizó en el estudio del efecto del metal externo en la adsorción de H_2 . Para ello se escogieron algunos cobaltocianuros y se sustituyeron parcialmente los metales externos por otros cuya interacción con el hidrógeno fuera diferente. Los sólidos objeto de estudio fueron: $Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$, $Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$, $Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$ y $Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$. Las combinaciones estudiadas permitieron discutir el efecto de la combinación del metal coordinado al N del grupo CN en la capacidad de adsorción y en la intensidad de la interacción entre la molécula de H_2 .

4.1. Análisis estructural y electrónico.

Los cobaltocianuros mixtos cristalizan en una celda cúbica en la que los bloques octaédricos hexacianocobaltatos están unidos por alguno de los dos metales externos. Estos materiales pertenecen al grupo espacial Fm-3m con 1/3 de vacancias del bloque molecular $[Co(CN)_6]^{3-}$ [8]. El parámetro de celda (a) de los cobaltocianuros mixtos, el cual es la longitud de la cadena $T_B-NC-Co-CN-T_A$, está dentro del intervalo de 10.162 Å y 10.591. Este intervalo está determinado por los parámetros de las celdas de los cobaltocianuros de Ni y Cd, respectivamente ya que los mixtos tienen valores intermedios. En la tabla 4.1 se registraron los parámetros de celda de los complejos mixtos y de los cobaltocianuros sin sustitución del metal externo. En los complejos mixtos, dichos valores dependen de la proporción atómica de los metales externos presentes en el enrejado. Durante la síntesis de la serie mixta $Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$, $Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$, $Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$ y $Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$ se utilizaron cantidades equimolares de los metales externos. De acuerdo con estas condiciones eran de esperarse valores de x cercanos a 1.5. Sin embargo, el valor de x en las fórmulas moleculares anteriores presenta una desviación significativa de 1.5 para todos los metales a excepción del par (Ni, Cd) (Tabla 4.1). Esto sugiere que los metales involucrados tienen diferentes afinidades por el N terminal del grupo CN. El enlace del grupo CN por el N terminal con el metal externo, tiene lugar a través del orbital 5σ , el cual dona carga al metal. Entonces, la afinidad mencionada está relacionada a la habilidad del metal de sustraer carga del ligando. Un sensor de tal habilidad es el poder polarizante del metal, el cual sigue el orden $Ni \sim Cu > Co > Mn > Cd$.

Esta secuencia coincide con el orden de afinidad derivado de la proporción atómica de los metales obtenidos del espectro de EDS (Figura 4.1).

Tabla 4.1. Parámetros de celda en [Å] y tamaño de cristalita (TC) en [Å] para las series $T^A_{3-x}T^B_x[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$.

T ^A	T ^B			
	Mn	Co	Ni	Cd
Mn	10.421(1)	x=1.2,10.350(2) x=1.8,10.312(1)	x=1.3,10.318(1) x=1.8,10.253(2)	*
Co	x=1.2,10.350(2) x=1.8,10.312(1)	10.220(1)	x=1.7,10.184(1)	*
Ni	x=1.3,10.318(1) x=1.8,10.253(2)	x=1.7,10.184(1)	10.162(1)	x=1.5,10.370(1)
Cd	*	*	x=1.5,10.370(1)	10.591(1)

*Las soluciones sólidas de estos materiales no fueron estudiadas.

Se encontró una dependencia lineal entre el parámetro de celda (a) y la proporción atómica de los metales externos (Figura 4.1). Tal correlación está de acuerdo con la ley empírica de Vegard [102], lo que nos indica que se obtuvo una solución sólida. En consecuencia, en las series de los complejos mixtos, el metal externo involucrado está distribuido aleatoriamente dentro de la superficie de la cavidad de la estructura del material, lo cual se corrobora con los resultados de difracción de rayos X.

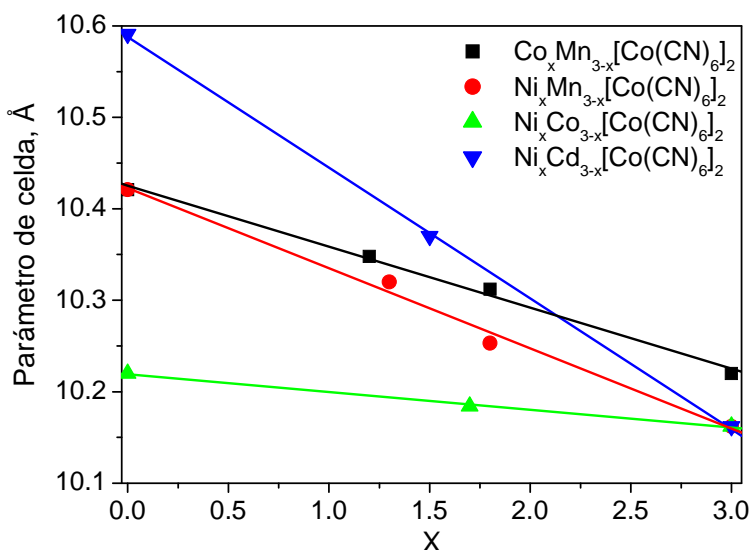


Figura 4.1. Correlación entre el parámetro de celda y la cantidad de cada metal presente en el enrejado. La barra de error es menor que el tamaño del símbolo.

En el caso de las combinaciones con el átomo de Mn, éste siempre se encuentra en menor proporción. Esto se puede explicar debido a que el Mn, tiene una configuración 3d⁵, por lo que su afinidad electrónica es menor que la del Ni y el Co, lo favorece un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los complejos de estos metales en lugar del de Mn.

En los cobaltocianuros mixtos la deshidratación se lleva a cabo por debajo de los 100°C, al igual que en los compuestos puros (epígrafe 3.1). Al sustituir parcialmente el metal externo en la superficie de la cavidad, la temperatura de deshidratación alcanza un valor intermedio entre las correspondientes a los complejos puros.

Las bandas del espectro infrarrojo, correspondiente a las vibraciones de valencia del grupo CN, en los hexacianocobaltatos mixtos, también refleja la sustitución parcial de los metales ensambladores (Tabla 4.2). Sus valores están correlacionados con la afinidad electrónica del metal coordinado al nitrógeno. Por ejemplo, en el caso de la sustitución de Ni por el Mn, el cual tiene una menor afinidad electrónica, la frecuencia de la vibración de valencia disminuye (Tabla 3.1 y 4.2).

Tabla 4.2. Frecuencia de absorción (en cm⁻¹) para las series T_{3-x}T'_x[Co(CN)₆]₂·yH₂O.

Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{CoCN})$
Co _{1.2} Mn _{1.8} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3655; 3396 (F,A)	2169	1608	453
Co _{1.6} Mn _{1.4} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3654; 3396 (F,A)	2170	1609	454
Ni _{1.3} Mn _{1.7} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3648; 3407 (F,A)	2170	1610	455
Ni _{1.8} Mn _{1.2} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3648; 3405 (F,A)	2171	1610	456
Ni _{1.7} Co _{1.3} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3653; 3404 (F,A)	2178	1609	459
Ni _{1.5} Cd _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂ ·yH ₂ O	3653; 3425 (F,A)	2171	1607	452

F: fuerte; A: ancha; H: hombro.

4.2 Adsorción de CO₂ en hexacianocobaltatos mixtos.

Las figuras 4.2 y 4.3 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ registradas para diferentes relaciones molares de los metales en los compuestos de fórmulas moleculares Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)₆]₂ y Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)₆]₂ respectivamente. Las isotermas correspondientes a los compuestos de fórmulas moleculares: Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ y Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ se pueden encontrar en el apéndice 2. Las capacidades de adsorción observadas revelan que la porosidad es accesible a la molécula de CO₂ aún después de la sustitución de los metales externos. En este caso, no se estudió la combinación con los metales Cu y Zn, que presentan un comportamiento anómalo de la capacidad de adsorción de CO₂ con respecto al parámetro de celda (Fig. 3.6).

En la Tabla 4.3 se registran los valores de los parámetros del modelo DA, estimados a partir del ajuste de las isothermas de CO₂ a la temperatura de fusión del hielo, correspondientes a los complejos mixtos. En el caso de la sustitución de un metal externo por otro, el parámetro de celda (a), tiene una correlación lineal con la proporción atómica “x” (Fig.4.1). En los compuestos puros se observó una correlación positiva entre los parámetros de celda y la capacidad límite de adsorción (ver epígrafe 3.2). En los mixtos se mantiene dicha correlación, por lo que es posible incrementar la capacidad límite sustituyendo los metales externos por otros de mayores dimensiones.

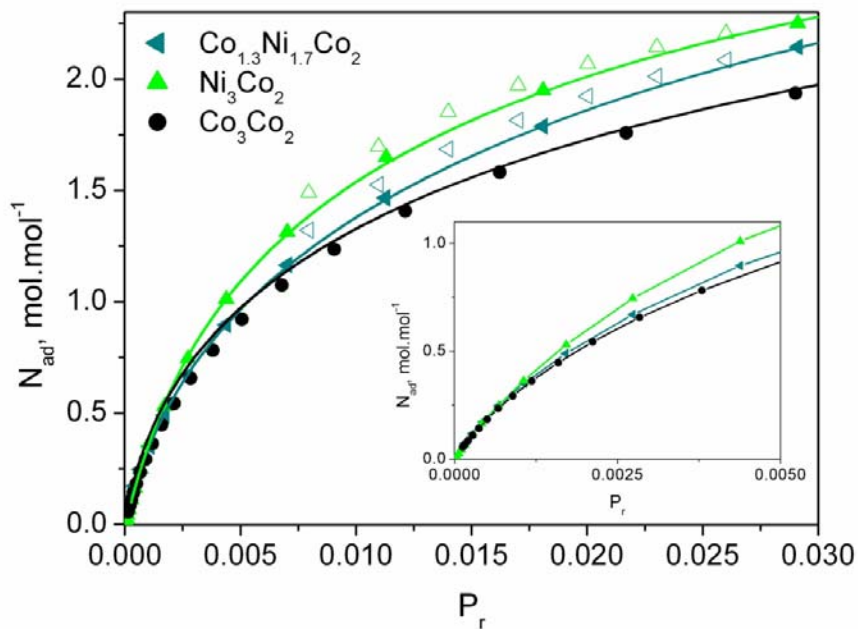


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie Co_{3-x}Ni_x[Co(CN)₆]₂. El recuadro: Es la región de bajas presiones para las mismas isothermas.

La similitud observada en el comportamiento de la capacidad límite de los complejos mixtos con respecto a los puros sugiere que los mecanismos de interacción adsorbato-adsorbente discutidos en el capítulo anterior para los complejos puros, se mantienen en los complejos mixtos con la diferencia de que en estos últimos, la complejidad es mayor debido al incremento en la heterogeneidad superficial que introducen las sustituciones parciales de un metal por otro. Para ilustrar el efecto de la sustitución parcial del metal, se tomará como ejemplo los complejos mixtos de Co y Mn. Esta sustitución puede considerarse un cambio moderado en el conjunto de complejos mixtos estudiados ya que estos metales tienen ciertas diferencias en dimensiones, configuración electrónica y afinidad electrónica. Estas diferencias provocan que en el caso de los compuestos puros la intensidad de la interacción adsorbato-adsorbente y la naturaleza de la fase

adsorbida (localizada ó no localizada) sea diferente (ver capítulo 3) lo que debe manifestarse en las curvas experimentales.

Las curvas de trabajo molar de adsorción tienen, para un llenado volumétrico dado, valores cuya magnitud depende de la cantidad de átomos de cobalto en la estructura, que es el átomo que más fuerte interactúa con el CO₂. Así, las curvas correspondientes a los complejos mixtos están entre las de los puros. El efecto de la sustitución del Mn por Co se manifiesta claramente en la isoterma. A bajos llenados volumétricos la adsorción de CO₂ en los compuestos mixtos debe ocurrir en la vecindad de los átomos de Co, ya que son estos los que mayor gradiente de campo eléctrico tienen debido a su menor tamaño. A medida que aumenta la presión, se empieza a saturar el dominio de adsorción que incluye estos sitios. Es de destacar que de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior, la adsorción en este dominio es de un carácter más localizado. A capacidades de adsorción superiores al número de átomos de Co por molécula de adsorbente (1.2, 1.6 mol·mol⁻¹) debe comenzarse a adsorber en el dominio de los átomos de Mn. En este dominio la adsorción debe tener un carácter menos localizado. El paso de una adsorción localizada a una no localizada se manifiesta en la isoterma con un incremento en la pendiente de la isoterma con respecto a la del compuesto de cobalto, lo que explica que dichas isotermas se corten (Figura 4.3).

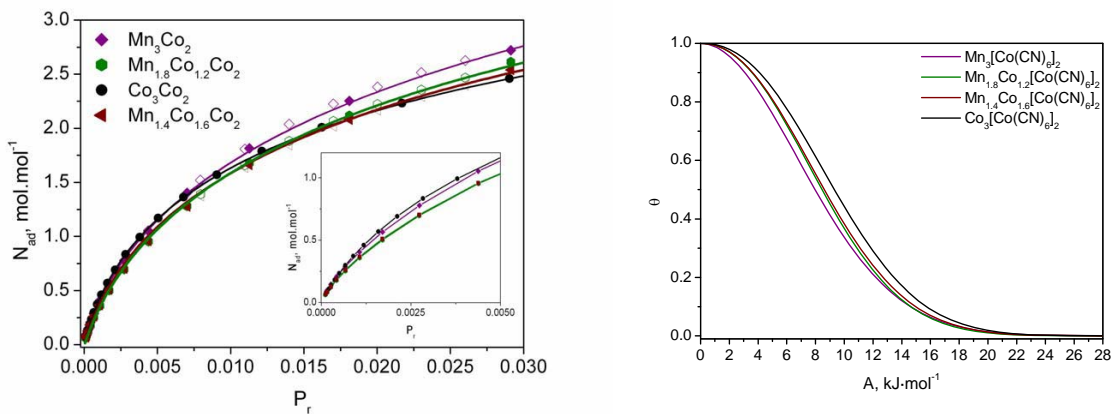


Figure 4.3: Isotermas de adsorción (izquierda) y curvas del trabajo molar de adsorción (derecha) de CO₂ para la serie Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂. El recuadro (izquierda): Es la región de bajas presiones para las mismas isotermas.

Tabla 4.3. Resultados derivados de las isotermas de adsorción de CO₂ por el ajuste usando el modelo DA.

Muestra	E _o , kJ/mol	n	n _p , mol/mol	V _p , cm ³ /mol
Co _{1.6} Mn _{1.4} [Co(CN) ₆] ₂	10.20±0.156	2.17±0.03	4.56±0.04	195.62±2
Co _{1.2} Mn _{1.8} [Co(CN) ₆] ₂	10.00±0.182	2.19±0.03	4.78±0.03	205.06±1
Ni _{1.8} Mn _{1.2} [Co(CN) ₆] ₂	10.96±0.04	2.34±0.05	3.81±0.02	132.56±1
Ni _{1.3} Mn _{1.7} [Co(CN) ₆] ₂	10.91±0.02	2.30±0.04	4.01±0.02	145.86±2
Ni _{1.7} Co _{1.3} [Co(CN) ₆] ₂	10.35 ±0.05	2.13±0.02	3.83±0.04	164.31±2
Ni _{1.5} Cd _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂	10.27±0.04	2.01±0.05	5.30±0.03	227.37±1

4.3. Isotermas de adsorción de H₂ en hexacianocobaltatos mixtos.

En la figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción de H₂ medidas a 75 K. La combinación de metales localizados en la superficie de la cavidad modula las propiedades físicas de estos materiales. En la tabla 4.4 se registraron los valores de los parámetros del modelo osmótico, el porcentaje de H₂ adsorbido y el número de moléculas por cavidad.

A diferencia de lo observado en la adsorción de CO₂, la capacidad de adsorción se incrementa al sustituir Ni por Cd y por Co (Figura 4.4, solo se representan las isotermas de Ni y Cd, el caso del Co es similar). Al sustituir Ni por Cd, los sitios de interacción electrostática disminuyen, y en su lugar se tiene un metal donde dominan las interacciones dispersivas con la molécula de H₂, lo cual implicaría una disminución en la capacidad de adsorción. En la adsorción de H₂ en los cobaltocianuros, la intensidad de la interacción es un factor determinante en la capacidad límite de adsorción. Sin embargo, la disminución de sitios de interacción fuerte (Ni) con el H₂ es compensada por el incremento en el parámetro de celda debido al Cd y el Co, los cuales presentan un radio iónico más grande que el Ni. En el compuesto Ni₃[Co(CN)₆]₂ sustituido por el Co, el porcentaje de H₂ adsorbido se incrementa un 13% y del sustituido por Cd el 15% con respecto al porcentaje del cobaltocianuro de Ni. Aunque, los sitios donde la interacción es muy fuerte han disminuido debido a que en su lugar se encuentran metales que tienen una interacción menor con la molécula de H₂ por ejemplo, el átomo de Cd.

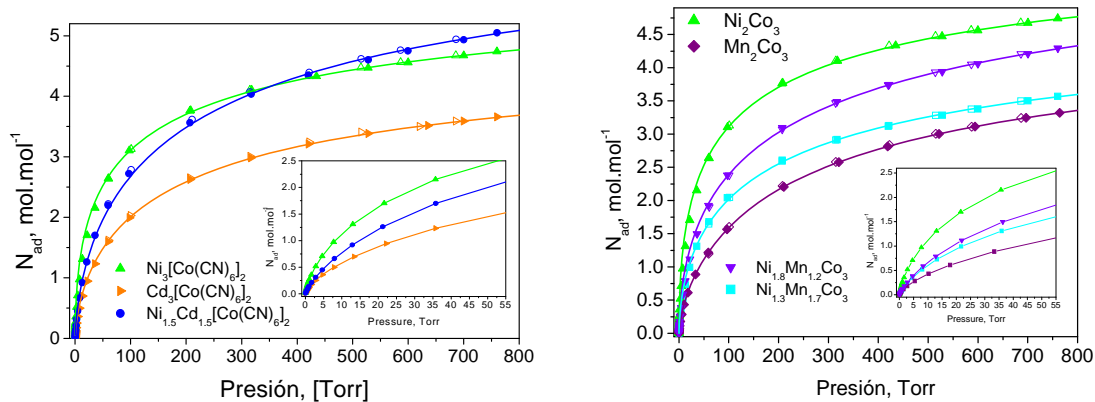


Figura 4.4: Isothermas de adsorción de H₂ a 75 K para la serie Ni_xCd_{3-x}[Co(CN)₆]₂ (Izquierda). El recuadro: es la región de bajas presiones para las mismas isothermas. Isothermas de adsorción de H₂ a 75 K para la serie Ni_xMn_{3-x}[Co(CN)₆]₂ (derecha).

Tabla 4.4. Resultados del ajuste de las isothermas de adsorción de H₂ por medio del modelo osmótico.

Compuesto	Temp,K	n _p mol/mol	H ₂ /Cavidad	G	% en peso H ₂
Co _{1.6} Mn _{1.4} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.3 ± 0.22	5.3	1.40±0.08	1.76
	85	5.1±0.22	5.10	1.23±0.01	1.70
Co _{1.2} Mn _{1.8} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.19±0.20	5.19	1.49±0.02	1.73
	85	4.93±0.28	4.93	1.23±0.04	1.64
Ni _{1.8} Mn _{1.2} [Co(CN) ₆] ₂	75	6.30±0.24	6.30	1.60±0.01	2.10
	85	5.72±0.22	5.72	1.34±0.04	1.91
Ni _{1.3} Mn _{1.7} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.30 ± 0.16	5.30	1.69±0.07	1.77
	85	4.90±0.12	4.90	1.40±0.03	1.64
Ni _{1.5} Cd _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂	75	7.43 ± 0.32	7.43	1.54±0.09	2.16
Ni _{1.5} Co _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂	75	7.28 ± 0.11	7.28	1.73±0.03	2.41

La sustitución de Ni por Mn o Co por Mn, produce una disminución de la capacidad de adsorción de los compuestos puros. En general el comportamiento de los mixtos de NiMn y NiCo es muy similar por lo que sólo vamos a analizar el caso de las sustituciones de níquel por manganeso. En el capítulo anterior se demostró que el hexacianocobaltato de manganeso es el compuesto puro que menos capacidad de retención de hidrógeno tiene debido a que el manganeso es el catión que más débilmente interactúa con el hidrógeno. Si bien, sus dimensiones pudieran contribuir a incrementar la capacidad de adsorción, este efecto se ve superado por el incremento en el volumen molecular a consecuencia de su débil interacción con el hidrógeno, la cual se manifiesta en una disminución del calor isostérico de adsorción cuando el níquel es sustituido parcialmente por manganeso (Figura 4.5).

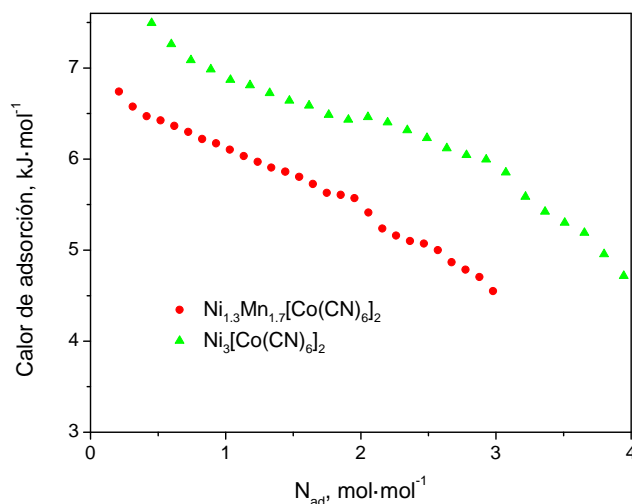


Figura 4.5. Calor de adsorción obtenido por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ec.6.) en hexacianocobaltatos de níquel y de níquel parcialmente sustituido por manganeso.

En general, los resultados obtenidos en este capítulo ha revelado que para mejorar la capacidad de retención de los complejos metálicos es conveniente realizar sustituciones parciales de los cationes de fuerte interacción con el hidrógeno (como el caso del Ni) por cationes de dimensiones mucho mayores que las del catión de fuerte interacción con el hidrógeno (como el Cadmio). Sustituciones por cationes de dimensiones ligeramente mayores que las de los centros de fuerte interacción (como el Mn), no producen ninguna mejora en la capacidad de retención.

Conclusiones parciales Capítulo IV

1. La sustitución parcial del metal externo por otro metal de transición modula las propiedades en la superficie de la cavidad en los hexacianocobaltatos de metales de transición.
2. La capacidad de adsorción de H_2 se incrementa por la sustitución de metales de fuerte interacción con el H_2 , como el níquel por cationes de radio iónico mayor como el cadmio.

Capítulo V. Hexacianoferratos (III) de metales de transición y el azul de Prusia

Los resultados obtenidos en los capítulos III y IV revelaron que para incrementar la retención de hidrógeno en hexacianometalatos de metales de transición se requiere incrementar la densidad electrónica del centro metálico del bloque y tener un metal con una gran afinidad electrónica. La sustitución de iridio y/o cobalto por hierro va en contra de estas ideas. Sin embargo, el hierro es un metal mucho más accesible desde el punto de vista económico y además, brinda la posibilidad de estudiar los cambios electrónicos y geométricos en su entorno con relativa facilidad, utilizando espectroscopia Mössbauer. Por esas razones y con la intención de continuar esclareciendo la naturaleza de las interacciones metal-hidrógeno, en este capítulo se estudiaron el azul de Prusia y la serie de complejos $T_3[Fe(CN)_6]_2$ con $T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ como adsorbentes de hidrógeno. En particular, se presta atención a la estabilidad térmica de esta familia y su relación con la capacidad de adsorción de H_2 y con la intensidad de la interacción Metal-hidrógeno.

5.1. Análisis estructural y electrónico.

Las estructuras cristalina y electrónica de las series de hierro de los análogos del AP están bien documentadas [68, 95], por lo que en este trabajo solamente se da una breve explicación de estas. Esta familia de compuestos de coordinación cristaliza en una celda cúbica $Fm-3m$, relacionada a una coordinación octaédrica tanto para el metal interno como el externo. El parámetro de celda (a) coincide con la longitud de la cadena $T-N\equiv C-Fe-C\equiv N-T$. La proporción atómica (M:T) percibe la cantidad de vacancias del bloque molecular $[M(CN)_6]$, por fórmula unidad; $1/3$ para la serie de los análogos del AP, $T_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. El AP, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, tiene $1/4$ de vacancias del bloque molecular. Como excepción se tiene al ferricianuro de Cu, el cual pertenece al grupo espacial $Pm-3m$, donde las vacancias están ordenadas, como en el caso del cobalticianuro y del hexacianoiridato de Cu. Flambard et al., publicaron que las vacancias en el $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ también se encuentran en forma ordenada como el complejo de Cu [103]. Para la serie en estudio, el tamaño de cristalita fue estimado de los datos de difracción de rayos X usando la fórmula de Scherrer, resultando en: Mn (32 nm), Fe (12 nm), Co (16 nm), Ni (9 nm), Cu (21 nm), Zn (56 nm), Cd (54 nm). Para el Ni, el patrón de polvos de rayos X está formado por picos relativamente anchos que corresponden al tamaño más pequeño de cristalita dentro de la serie. El metal ligado al N

terminal siempre se encuentra en la superficie de las cavidades, y con una esfera de coordinación incompleta.

Las curvas termo-gravimétricas se correspondientes a los compuestos de las serie estudiada ($T_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ y $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) se muestran en la Figura 5.1. La temperatura de deshidratación tiene el siguiente orden $Ni > Co \sim Mn > Cd > Cu > Zn$, y esta percibe el poder polarizante del metal así como la fuerza de la interacción electrostática con la molécula del agua. Al igual que los hexacianocobaltatos y hexacianoiridatos la temperatura de deshidratación es por debajo de los 100 °C. Como caso particular se tiene al complejo de Ni donde la temperatura de deshidratación es de 150 °C, debido a que la intensidad de las interacciones cuadrupolares se incrementa por la baja densidad electrónica que brinda el Fe como metal interno, en comparación con el Co y el Ir. Sin embargo, los ferricianuros presentan una baja estabilidad a diferencia de los hexacianocobaltatos y de los hexacianoiridatos. La pérdida de masa corresponde a un 30% aproximadamente del peso de la muestra lo que corresponde a 16 moléculas de agua por formula unitaria, seis de ellas están coordinadas. El proceso de deshidratación está acompañado por la descomposición de una pequeña fracción (particularmente en las muestras de menor tamaño de partícula). En dicha descomposición y se libera progresivamente grupos CN^- , lo cual reduce al Fe(III) en Fe(II) formando hexacianoferratos (II), usualmente de orden cristalino bajo [95]. El ferricianuro de Zn, presenta al igual que el complejo de cobalticianuro la transformacion de fase cúbica a romboédrica al recibir tratamiento térmico.

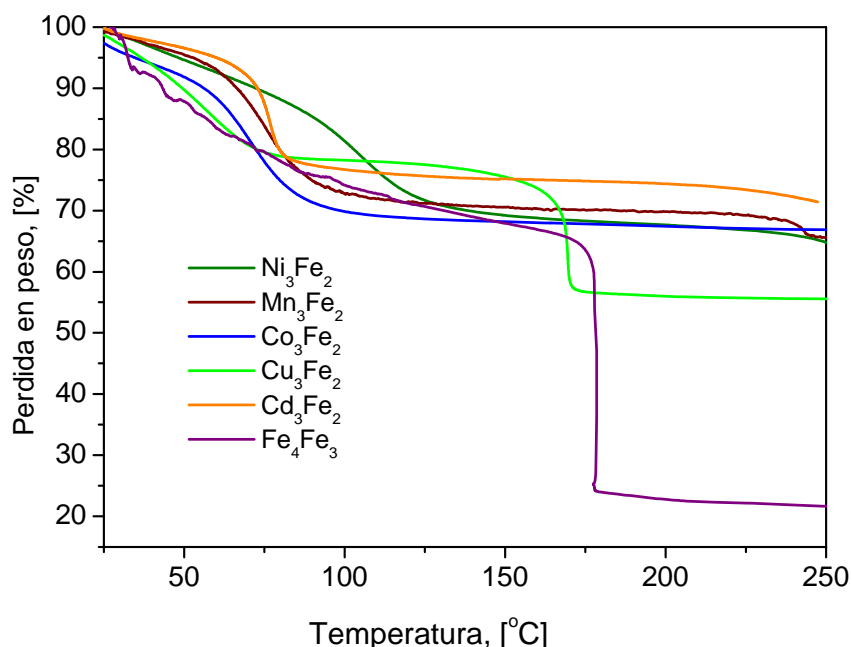


Figura 5.1: Curvas termo-gravimétricas de los ferricianuros y del azul de Prusia. Todos los compuestos se vuelven anhidros a una temperatura menor de 100°C, exceptuando al complejo de Ni que requiere de mayor temperatura. La menor temperatura de deshidratación se observó en los complejos de Zn y Cu.

El espectro Mössbauer de los ferricianuros son dobletes cuadrupolares con corrimiento isomérico (δ) de alrededor 0.11 mm/s (relativa al nitroprusiato de sodio) (Tabla 5.1). Estos valores (δ) son típicos del ion de hierro en bajo spin (Tabla 5.1), algo esperado ya que el grupo CN en el terminal C se comporta como un ligando fuerte. Al remover las moléculas de agua del metal externo, este interactúa con los ligando del enrejado más fuertemente incrementando la cantidad de densidad electrónica sustraída del grupo CN por su orbital 5σ . Esto incrementa la retro-donación π en el C terminal reduciendo la densidad electrónica 3d en el átomo de hierro y por lo tanto disminuye el valor de δ . Esto se ve reflejado en el patrón de polvos de DRX, donde se observa una reducción para la longitud de cadena T-N≡C-Fe-C≡N-T, y una contracción en la celda unitaria (Tabla 5.1). La frecuencia de la vibración de valencia se observa en el intervalo 2186-2152 cm^{-1} : Mn (2167), Co (2186), Ni (2166), Cu (2174), Zn (2161), Cd (2152). Para el AP la vibración $\nu(\text{CN})$ se observa en 2080 cm^{-1} , este valor es característico de los hexacianoferratos (II) [23]. Dicha vibración de los análogos del AP percibe la interacción metal-ligando en ambas terminales C y N del grupo CN.

Tabla 5.1: Parámetros de celda y Mössbauer para el AP y para los ferricianuros.

Compuesto	Parámetro de celda (a), [Å]	Contracción de la celda por deshidratación, [% volumen]	Corrimiento isomérico (δ), [mm/s] ^b	Desdoblamiento Cuadrupolar (Δ), [mm/s]
Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·14H ₂ O	10.488(1)	5	0.11	0.27
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ·16H ₂ O	10.167(3)	*	0.12 0.65	0.00 0.59
Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·16H ₂ O	10.279(1)	4	0.12	0.43
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·16H ₂ O	10.204(3)	*	0.11	0.50
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·10H ₂ O	10.094(1)	3	0.10	0.54
Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·12H ₂ O	10.339(1)	6	0.12	0.35
Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ -R ^a)	12.601(1); 32.971(9)	--	0.11	0.17
Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·14H ₂ O	10.614(1)	5	0.11	0.26

*) No se midió; a) fase romboédrica; b) El error del ajuste del δ y Δ permanece por debajo de 0.01 mm/s

5.2. Isotermas de adsorción de H₂ en hexacianoferratos (III).

La figura 5.2 muestra las isotermas de adsorción de H₂ de la serie del AP y sus análogos. Estas isotermas muestran una pendiente abrupta a presiones bajas y cierta tendencia a la saturación, a excepción del ferricianuro de Ni que no presenta una isoterma tipo I.

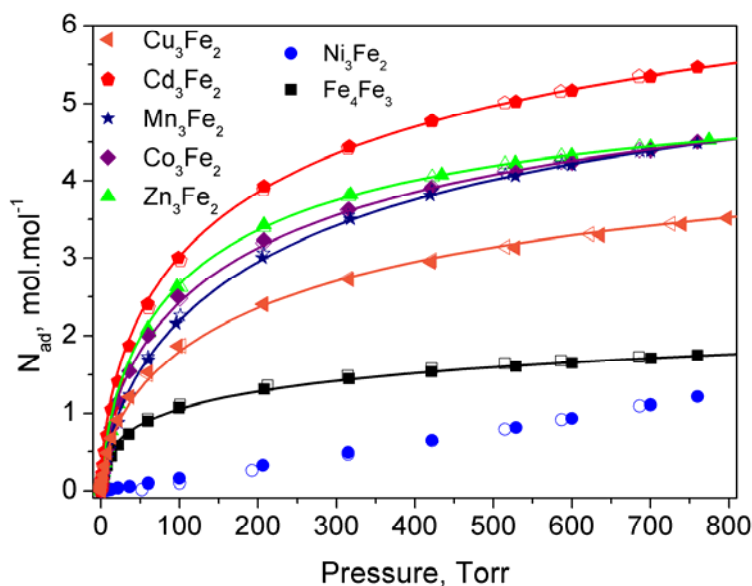


Figura 5.2: Isotermas de adsorción de H₂ registradas a 75 K para el azul de Prusia y los ferricianuros de metales de transición.

Tal comportamiento es típico de la ocurrencia de una interacción fuerte para la molécula de H₂. La pendiente de la isoterma a bajas presiones percibe la fuerza de la interacción para el huésped-hospedero. Estas isotermas se ajustaron usando el modelo Osmótico, Ec. 2., con el fin de estimar la capacidad límite de adsorción, el valor del parámetro osmótico (g) y la presión P_{0.5}, los valores de éstos parámetros están en la tabla 5.2. El trabajo máximo (A) requerido para llevar una molécula de la fase adsorbida a la fase gaseosa a 800 Torr, se puede utilizar para comparar las interacciones del adsorbato-adsorbente de las muestras estudiadas en el dominio del llenado volumétrico correspondiente al intervalo de presiones estudiadas. Esta magnitud se puede calcular por la ecuación [14]:

$$A = RTg \ln\left(\frac{n_{800}}{n_p - n_{800}}\right) - RTg \ln\left(\frac{n_{ad}}{n_p - n_{ad}}\right) \quad \text{Ec.11}$$

Evaluando en la ecuación (3) de la isoterma a P_{eq} = 800 Torr, sustituyendo en el primer término la función de trabajo y transformando se obtiene:

$$A = RT \ln\left(\frac{P_{800}}{P_{0.5}}\right) - RTg \ln\left(\frac{n_{ad}}{n_p - n_{ad}}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{800}}{P_{0.5}}\right) - RTg \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad \text{Ec.12}$$

Donde $\theta = n_{ad}/n_p$ es el llenado volumétrico. Aquí, se considera una que la fase gaseosa esta a una presión de 800 Torr como marco de referencia. Por lo tanto, solamente se trabaja con el intervalo de θ que se alcanza en el experimento.

La ecuación 3.12 revela que a un llenado volumétrico muy bajo, las interacciones están caracterizadas principalmente por el coeficiente osmótico, mientras que a llenados volumétricos por alrededor de 0.5 el valor del trabajo de adsorción está determinado por la magnitud del parámetro de P_{0.5}. El orden del trabajo en un llenado volumétrico bajo es el siguiente: Fe > Cu ~ Co > Cd > Mn ~ Zn (Figura 5.3), es decir, la interacción más fuerte en estas condiciones se da en el AP. La interacción específica entre el metal encontrado en la superficie de las cavidades con la molécula de H₂ podría explicar este comportamiento. En el caso del AP, Fe₄[Fe(CN)₆]₃, el estado trivalente del átomo de hierro favorece una interacción electrostática relativamente fuerte con la molécula de H₂ (a partir de la polarización de la nube electrónica del H₂ y a través de su momento cuádruplo. La interacción más débil observada fue para el Zn, y está relacionada a la coordinación tetraédrica para este metal en la fase romboédrica, la cual obstaculiza la interacción metal-H₂. En este caso las fuerzas de adsorción están relacionadas con la existencia de cierto gradiente de campo eléctrico cercano a las ventanas de la cavidad y su interacción con el momento de cuádruplo de la molécula de H₂, además de cierta contribución de fuerzas dispersivas. En los poros de los

análogos del AP el átomo de cobre muestra un comportamiento único, con una carga efectiva relativamente baja, y en consecuencia, una interacción electrostática débil con las moléculas de agua (ver figura 5.1). Sin embargo, tal carga es una característica favorable para que el átomo tenga cierta interacción de coordinación tipo Kubas con la molécula de H₂, algo no observado para los otros metales en estudio. Esto explica la adsorción relativamente fuerte de los análogos del AP que contienen Cu. No obstante, es una interacción de corto alcance que solo permite la adsorción de una capa de moléculas de H₂ en el ambiente metálico. En presencia de un centro de carga fuerte la adsorción de H₂ en multicapas podría ser posible debido a la dependencia r^{-3} y r^{-4} de la interacción electrostática. De acuerdo al poder polarizante, para el Co, Mn y Cd, el orden esperado para las fuerzas de adsorción es $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Cd}$. La interacción relativamente fuerte observada para el Cd con respecto al Mn, podría ser atribuida a la contribución de fuerzas dispersivas, favorecida por la nube electrónica densa del átomo de Cd. La interacción de dispersión se incrementa cuando aumenta la densidad electrónica de las especies involucradas ya que momentos dipolos son inducidos por fluctuaciones de nubes electrónicas.

La isoterma de adsorción registrada para el Ni, indica que este compuesto no tiene carácter microporoso, sugiriendo que el enrejado poroso colapsó. Este fenómeno puede deberse a que el complejo de Ni involucra la temperatura de activación más alta dentro de esta serie (150°C), y debido a que el proceso de activación requerido es prolongado, 48 h de calentamiento bajo vacío. El complejo de Ni presenta una estabilidad térmica baja además, de un tamaño de cristalita pequeño (9nm), el más pequeño dentro de esta serie, lo cual tampoco favorece la estabilidad de las cristalitas.

El orden observado para el límite de la capacidad de adsorción, en $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, para los ferricianuros es: $\text{Cd} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu}$ (Tabla 5.2). Tal comportamiento es muy diferente al encontrado para las series de los hexacianometalatos de cobalto e iridio (III). (Capítulo III). El complejo de Cd presenta la mayor capacidad de adsorción de H₂ de los ferricianuros. Esto se podría deber a que presenta vacancias ordenadas como se observó en el cobalticianuro de Cu. Sin embargo, se esperaría que el ferricianuro de Cu también presentara una capacidad de adsorción de H₂ mayor. Esto sugiere que existe un factor que provoca una disminución en la capacidad de adsorción en el compuesto de cobre. Esto se puede atribuir a la estabilidad relativamente baja de los ferricianuros. La descomposición parcial lleva a una reducción del volumen libre disponibles del enrejado poroso, pero no de la interacción específica de la molécula de hidrógeno con la superficie de la cavidad, de la fracción del material sin descomponer.

La accesibilidad de moléculas pequeñas como CO₂, N₂ a los enrejados porosos de los sólidos aquí estudiados fue estudiada con anterioridad [68]. La serie de los platinatos (T[Pt(CN)₆]), donde el enrejado

está libre de vacancias, son sólidos anhidros con poros intersticiales de dimensiones mayores que la molécula de hidrógeno. Sin embargo, la cantidad de moléculas de hidrógeno en exceso que se obtienen al poner estos sólido en contacto con una atmósfera de hidrógeno es nula [104]. En los análogos del azul de Prusia las moléculas de agua se encuentran ocupando las cavidades y no los intersticios. Un comportamiento similar se observa para la molécula de H₂ [6, 11]. De estos hechos, el volumen de la cavidad puede ser estimada de la cantidad de moléculas de agua dentro de la cavidad, considerando que existe un estado de condensación similar al estado líquido de densidad 1 kg/L (densidad máxima del agua a una atmósfera). Con esto se estima el volumen de la cavidad y se obtiene el valor de la densidad (ρ) para las moléculas de H₂ almacenadas. Los valores de la densidad de las moléculas de H₂ se reportan en la Tabla 5.2. Del valor obtenido de las moléculas adsorbidas por vacancia (por cavidad en el caso del Zn), la densidad del almacenamiento de H₂ fue estimada (Tabla 5.2). Sin excepción, todos los valores de $\rho(\text{H}_2)$ permanecen debajo de la densidad en estado líquido, 71 g/L. Esto sugiere que la intensidad de la interacción electroestática no es suficiente para permitir una gran capacidad de adsorción de H₂. Dichos valores son un aproximado ya que en el sistema de cavidades estas deben tener cierta probabilidad de intercambiar moléculas por lo que parte de dichas moléculas va a permanecer cierto intervalo de tiempo en los porosos intersticiales a consecuencia de este proceso. En consecuencia, en todo instante de tiempo una parte de la cantidad en exceso va a estar en la fracción de la porosidad donde las moléculas de hidrógeno, no se acumulan. Por lo que los valores de la densidad obtenidos son una cota superior de la densidad útil para establecer el estado en que se encuentra el H₂.

Tabla 5.2: Parámetros del ajuste de las isothermas de adsorción de H₂ usando el modelo Osmótico (Ec. 2).

Muestra	n_p , mol/mol	% en peso de H ₂	H ₂ /cavidad	ρ (g/L)	G	P _{0.5}
Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	6.9±0.2	2.33	6.9	55.22±1.60	1.47±0.04	304.99±20.62
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	2.7±0.2	0.93	2.7	18.57±1.38	1.86±0.19	232.39±66.21
Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	6.7±0.3	1.86	6.7	46.97±2.10	1.60±0.10	246.97±36.28
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	5.5±0.4	1.79	5.5	63.32±4.61	1.61±0.09	317.13±47.23
Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	5.7±0.1	1.86	5.7	54.29±0.95	1.41±0.05	123.06±4.45
Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7.7±0.2	2.01	7.7	63.14±1.64	1.52±0.06	201.55±15.89

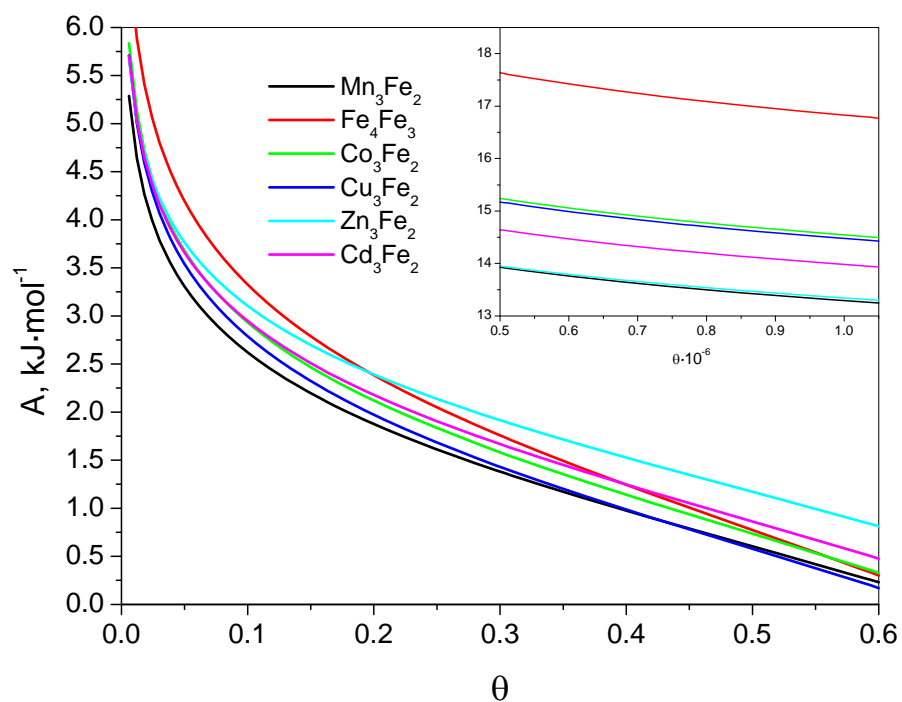


Figura 5.3. Trabajo máximo requerido para llevar una molécula de la fase adsorbida a la fase gaseosa a 800 Torr en el dominio de llenado volumétrico. La figura en recuadro muestra la región a llenado volumétrico bajo. A θ muy bajos el coeficiente osmótico percibe la fuerza de interacción del adsorbato-adsorbente. A valores intermedios, alrededor de $\theta = 0.5$, el parámetro $P_{0.5}$ refleja totalmente la fuerza de interacción huésped-hospedero.

Conclusiones Parciales Capítulo V

1. Los enrejados porosos de los ferricianuros se descomponen parcialmente durante el proceso de deshidratación. Esto disminuye la capacidad de adsorción límite de H₂.
2. La interacción específica de la molécula de hidrógeno con el metal encontrado en la superficie de la cavidad no se ve afectada para la fracción de la muestra que se mantiene estable.
3. La capacidad de adsorción de H₂ en los ferricianuros depende del metal externo en el siguiente orden: Cd > Zn > Ni > Co > Cd > Ni.

Conclusiones Generales.

- 1) En los hexacianometalatos la interacción metal-H₂ está dominada por las interacciones electrostáticas y del tipo dispersivo. En los complejos de Cu, además de las anteriores, este metal interactúa con el H₂ por medio de cierta coordinación tipo Kubas.
- 2) La intensidad de la interacción de la molécula de H₂ con los metales localizados en la superficie de la cavidad se incrementa con el aumento de la densidad electrónica del metal interno, Ir > Co > Fe, dado que se favorece la retrodonación π al grupo CN.
- 3) La mayor capacidad de adsorción de H₂ observada es para los análogos del azul de Prusia que contienen Cu. Esto se debe principalmente a dos factores: uno, a que presenta una estructura cúbica Pm-3m y tiene sus vacancias ordenadas, lo cual confiere mayor porosidad, y dos, que este metal presenta una interacción con la molécula de H₂ del tipo Kubas.
- 4) El calor de adsorción y el trabajo molar de adsorción de H₂ reflejan los pequeños cambios de intensidad que se producen en las interacciones adsorbato-adsorbente al cambiar la composición de los hexacianometalatos de metales de transición.

Recomendaciones

- 1) Analizar como cambia la variación de entropía asociada a la transición de fase gaseosa a fase adsorbida, con la composición de los hexacianometalatos para estimar la contribución configuracional a la energía libre.
- 2) Desarrollar materiales porosos metal-orgánicos que presenten metales con su esfera de coordinación incompleta en la superficie de las cavidades, y analizar la capacidad de adsorción de H_2 y la intensidad de las interacciones del H_2 con estos metales.
- 3) Estudiar la capacidad de adsorción de H_2 en materiales como los imidazolatos de metales de transición ya que presentan una estructura flexible.
- 4) Estudiar las isothermas de adsorción de H_2 a altas presiones en los materiales porosos anteriormente propuestos.

Bibliografía

1. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. quinta edición ed. 1997: John Wiley & Sons.
2. Rifkin, J., *The hydrogen economy: the creation of the worldwide energy and the redistribution of power on earth*. 2002, Nueva York: Putnam.
3. Valero-Matas, J.A., *El espejismo de una energía social. La economía del hidrógeno*. Revista Internacional de Sociología, 2010. doi:10.3989/ris.2008.08.13.
4. <http://www.energy.gov/energysources/hydrogen.htm>.
5. L. Pan, M.B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, and E. Bittner, *Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage*. Microporous Metal Organic Materials, 2004. 126(MOF): p. 1308.
6. L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, and E. Reguera, *Hydrogen Storage in Copper Prussian Blue Analogues: Evidence of H₂ Coordination to the Copper Atom*. J. Phys. Chem. C, 2008. 112: p. 15893.
7. J. Balmaseda, E. Reguera, A. Gomez, B. Díaz, and M. Autie, *Evaluation of cadmium hexacyanoferrate(III) as a microporous material*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. 54: p. 285.
8. J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez Hernandez, L. Reguera, and L.F.d. Castillo, *Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007.
9. Avila, M., L. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, J. Balmaseda, and E. Reguera, *Porous framework of T₂[Fe(CN)₆]·xH₂O with T=Co, Ni, Cu, Zn, and H₂ storage*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. 181(11): p. 2899.
10. Reguera, L., J. Balmaseda, C.P. Krap, M. Avila, and E. Reguera, *Hydrogen Storage in Zeolite-Like Hexacyanometallates: Role of the Building Block*. J. Phys. Chem. C, 2008. 112: p. 17443.
11. C. P. Krap, J. Balmaseda, L. F. del Castillo, B. Zamora, and E. Reguera, *Hydrogen Storage in Prussian Blue Analogues: H₂ Interaction with the Metal Found at the Cavity Surface*. Energy Fuels, 2010. 24: p. 581.
12. Armstrong, F. and K. Blundell, *Energy...Beyond Oil*. 2007, New York: Oxford University Press.
13. Ohi, J., *Hydrogen energy cycle: An overview*. 2005.
14. Ulrich Eberle, Michael Felderhoff, and F. Schüth, *Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage*. Angew. Chem. Int. Ed., 2009. 48: p. 6608
15. Mandal, T.K. and D.H. Gregory, *Hydrogen storage materials: present scenarios and future directions*. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A,, 2009. 105: p. 21.
16. Berg, A.W.C.v.d. and C.O. Areal, *Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives*. Chemical Communications, 2008(6): p. 668.
17. Trimm, D.L. and Z.I. Oumlinsan, 2001. Catalysis Review Science and Engineering, Onboard fuel conversion for hydrogen fuel-cell-driven vehicles. 43: p. 31.
18. Liu, Z., Z. Qiu, Y. Luo, Z. Mao, and C. Wang, *Operation of first solar-hydrogen system in China*. International Journal of Hydrogen Energy. 35(7): p. 2762.
19. Meibom, P. and K. Karlsson, *Role of hydrogen in future North European power system in 2060*. International Journal of Hydrogen Energy. 35(5): p. 1853.
20. Shi, S. and J.-Y. Hwang, *Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32: p. 224
21. A. Earnshaw and N. Greenwood, *Chemistry of the elements*. Second edition ed. 1997, England: Butterworth-Heinemann.
22. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed.; ed, Ed.; CRC Press:Boca Raton, FL, 2003-2004.
23. Kubas, G.J., *Metal-dihydrogen and σ bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatt-Ducanson model for metal-olefin π bonding*. Journal of Organometallic Chemistry, 2001. 635: p. 37.

24. G. J. Kubas, *Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage*, Chemical Reviews, 2007. 107: p. 4152.
25. Chambers, A., C. Park, R.T.K. Baker, and N.M. Rodríguez, J. Phys. Chem B, 1998. 102.
26. Lochan, R.C. and a.M. Head-Gordon, *Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: The role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. 8: p. 1357.
27. Roque-Malherbe, R., *Adsorción Física de Gases*, ed. ENPES. 1987, La Habana.
28. Roque-Malherbe and R.M. A., *The Physical Chemistry of Materials*. 2010: CRC.
29. Roque-Malherbe, R., *Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. 41: p. 227.
30. Stoeckli, H.F., *On the theoretical fundations of the Dubinin-Astakhov equation*. Carbon, 1981. 19: p. 325.
31. Ferey, G., Chem. Soc. Rev., 2008. 37: p. 191.
32. Ahluwalia, R.K., T.Q. Hua, J.K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, and M. Gardiner, *Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications*. International Journal of Hydrogen Energy. 35(9): p. 4171.
33. Bhatia, S.K. and A.L. Myers, *Optimum Conditions for Adsorptive Storage*. Langmuir, 2006. 22: p. 1688.
34. Poirier, E. and A. Dailly, *Thermodynamics of hydrogen adsorption in MOF-177 at low temperatures: measurements and modelling*. Nanotechnology, 2009. 20.
35. Cheng H S, Cooper A C, Pez G P, Kostov M K, P. P, and y.S.S. J, *Molecular dynamics simulations on the effects of diameter and chirality on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2005. 109.
36. E. L. Pace, A.R.S., *Heat of Adsorption of Parahydrogen and Orthodeuterium on Graphon*. J. Phys. Chem., 1959. 63: p. 1398.
37. Kaplan, I.G., *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. 2006: John Wiley & Sons, Ltd.
38. Diep, P. and J.K. Johnson, *An accurate H₂-H₂ interaction potential from first principles*. The Journal of Chemical Physics, 2000. 112(10): p. 4465.
39. V, B.K., *"DRIFT spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites"*,. J. Mol. Catal. A. Chem., 1999. 141: p. 83.
40. Cunningham C M, C.D. S, and y.J.H. L, J. Am. Chem. Soc., 1958. 80.
41. D, W. and y.L.E. N, J. Chem. Phys., 1960. 32.
42. Niu, S. and M.B. Hall, Inorg. Chem., 2001 39.
43. Janic, M., *Is liquid hydrogen a solution for mitigating air pollution by airports?* International Journal of Hydrogen Energy. 35(5): p. 2190.
44. George A. Olah, Alain Goeppert, and G.K.S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: Methanol Economy*. 2006: Wiley-VCH. 290.
45. J J Purewal, H Kabbour, J J Vajo, C C Ahn, and y.B. Fultz, Nanotechnology, 2009. 20.
46. Yan Li, Donglin Zhao, Yuntao Wang, Risheng Xue, Zengmin Shen, and X. Li, *The mechanism of hydrogen storage in carbon materials*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. 32: p. 2513
47. Jacob Burress, Michael Kraus, Matt Beckner, Raina Cepel, Galen Suppes, Carlos Wexler, and P. Pfeifer, *Hydrogen storage in engineered carbon nanopores*. Nanotechnology, 2009. 20.
48. Yaremov, P.S. and V.G. Il'in, *Features of the adsorption of Hydrogen by Various Types of Microporous Materials*. Theoretical and Experimental Chemistry,, 2008. 44.
49. M. K. Haas, J.M. Zielinski, G. Dantsin, C. G. Coe, G.P. Pez, and A.C. Cooper, *Tailoring singlewalled carbon nanotubes for hydrogen storage*. J. Mater. Res., 2005. 20.
50. L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, J.J. Pis, and A. Arenillas, *Improving hydrogen storage in Ni-doped carbon nanospheres*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34: p. 3070.
51. Barbara Panella, Michael Hirscher, and S. Roth, *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. Carbon, 2005 43: p. 2209.
52. J. J. Vajo, S.L. Skeith, and F. Mertens, J. Phys. Chem. B, 2005. 109.
53. M. Y. Song, S. N. Kwon, D. R. Mumm, and y.S.H. Hong, Int. J. Hydrogen Energy, 2007. 32: p. 3921.

54. Xavier Solans-Monfort, Vicencü Branchadell, Mariona Sodupe, Claudio M. Zicovich-Wilson, Evgueny Gribov, Giuseppe Spoto, Claudia Busco, and P. Ugliengo, *Can Cu+-Exchanged Zeolites Store Molecular Hydrogen? An Ab-Initio Periodic Study Compared with Low-Temperature FTIR*. J. Phys. Chem. B, 2004. 108: p. 8278.
55. Ramirez-Cuesta, A.J. and P.C.H. Mitchell, *Hydrogen adsorption in a copper ZSM5 zeolite. An inelastic neutron scattering study*. Catalysis Today, 2007. 120: p. 368.
56. Mulder, F.M., T.J. Dingemans, M. Wagemaker, and G.J. Kearley, *Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF5*. Chemical Physics, 2005. 317: p. 113.
57. H. Li, M.E., .M. O. O'keeffe and. M.Yagui, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. 402: p. 276.
58. Eddaoudi, M., Li, H., Yagui, O. M., *Highly Porous and Stable Metal -Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties*. J. Am. Chem. Soc., 2000. 122: p. 1391.
59. Long Pan, Michelle B. Sander, Xiaoying Huang, Jing Li, Milton Smith, Edward Bittner, Bradley Bockrath, and J.K. Johnson, *Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage*. J. Am. Chem. Soc., 2004. 126: p. 1308.
60. Zhou, W. and T. Yildirim, *Nature and Tunability of Enhanced Hydrogen Binding in Metal-Organic Frameworks with Exposed Transition Metal Sites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112(22): p. 8132.
61. Silvia Bordiga, Jenny G. Vitillo, Gabriele Ricchiardi, Laura Regli, Donato Cocina, Adriano Zecchina, Bjørnar Arstad, Morten Bjørgen, Jasmina Hafizovic, and K.P. Lillerud, *Interaction of Hydrogen with MOF-5*. J. Phys. Chem. B, 2005. 109: p. 18237.
62. Dinca, M. and Jeffrey R. Long, *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. 47(36): p. 6766.
63. Li, Y. and R.T. Yang, *Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177*. Langmuir, 2007. 23(26): p. 12937.
64. Craig M Brown, Yun Liu, Taner Yildirim, Vanessa K Peterson, and y.C.J. Kepert, *Hydrogen adsorption in HKUST-1: a combined inelastic neutron scattering and first-principles study*. Nanotechnology, 2009. 20.
65. J. Balmaseda, E.R., A. Gomez, B. Díaz, M. Autie, *Evaluation of cadmium hexacyanoferrate(III) as a microporous material*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. 54: p. 285.
66. J. F. Bertran, J.B.P.y.E.R., *The CN stretch of hexacyanometallates as a sensor of ligand-outer cation interactions-I. Ferricyanides and cobalticyanides*. Spectrochimica Acta, 1990. 46: p. 685.
67. Matthew P. Shores, Laurance G. Beauvais, and J.R. Long, *Cluster-Expanded Prussian Blue Analogues*. J. Am. Chem. Soc., 1999. 121: p. 775.
68. J. Balmaseda, E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, and M. Autie, *Behavior of transition metal ferricyanides as microporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. 96: p. 222.
69. Edilso Reguera, J.F.-B., Jorge Balmaseda, *The existence of ferrous ferricyanide*. Transition Metal Chemistry, 1999. 24: p. 648.
70. K.R. Dunbar and R.A. Heintz., Prog. Inorg. Chem., 1997. 45.
71. S. Ohkoshi, Y.E., A. Fujishima. K. Hashimoto, *Magnetic properties and optical control of electrochemically prepared iron- chromium polycyanides*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. 473: p. 245.
72. Naonobu Shimamoto, Shin-ichi Ohkoshi, Osamu Sato, and K. Hashimoto, *Control of Charge-Transfer-Induced Spin Transition Temperature on Cobalt-Iron Prussian Blue Analogues*. Inorg. Chem., 2002. 41: p. 678.
73. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt-Iron Cyanide*. Inorg. Chem., 1999. 38: p. 4405.
74. Shin-ichi Ohkoshi, Osamu Sato, Tomokazu Iyoda, Akira Fujishima, and K. Hashimoto, *Tuning of Superexchange Couplings in a Molecule-Based Ferroferrimagnet: (Ni_{1-x}Mn_{1-x})_{1.5}[Cr^{III}(CN)₆]*. Inorg. Chem., 1997. 36: p. 268.
75. Wojdel, J.C. and S.T. Bromley, *Efficient calculation of the structural and electronic properties of mixed valence materials: application to Prussian Blue analogues*. Chemical Physics Letters, 2004. 397(1-3): p. 154.
76. J. Balmaseda, E.R., A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez, y M. Autie, *On the Microporous Nature of Transition Metal Nitroprussides*. J. Phys. Chem. B], 2003. 107: p. 11360.
77. G. Boxhoorn, J. Moolhuysen, J.G.F. Coolegem, and R.A. van Santen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985.
78. E. Reguera, J. Fernandez, C. Diaz, and J. Molerio, Hyperf. Interact., 1992. 73.

79. E. Reguera, J. Fernández, and J. Duque., *Polyhedron*, 1994. 13.
80. J. Balmaseda, E.R., J. Fernández, A. Gordillo, H. Yee- Madeira, *Behavior of Prussian blue-based materials in presence of ammonia*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003. 64: p. 685.
81. Rodríguez-Hernández, J., Ariel Gomez, and E. Reguera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007. 40: p. 6076.
82. C. P. Krap, B. Zamora, L. Reguera, and E. Reguera, *Stabilization of cubic and rhombohedral phases of zinc hexacyanocobaltate (III)*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 120: p. 414.
83. Long, J.R. and S.S. Kaye, *Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)*. *Journal American Chemical Society*, 2005. 127: p. 6506.
84. Kaye, S.S. and J.R. Long, *The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues*. *Catalysis Today*, 2007. 120: p. 311.
85. M. Hartman, V. Peterson, and Y. Liu, *Neutron Diffraction and Neutron Vibrational Spectroscopy Studies of Hydrogen Adsorption in the Prussian Blue Analogue $Cu_3[Co(CN)_6]_2$* . *Chemical Material*, 2006. 18: p. 3221.
86. E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, A. Champi, J.G. Duque, a. E. Granado, and C. Rettori, *Unique Coordination of Copper in Hexacyanometallates*. *Z.Phys. Chem.*, 2006. 220: p. 1609.
87. Rodríguez-Carvajal, J., *FULLPROFS program*. 1998, Institute Leon Brillouin: Saclay, France.
88. Tóth, J., *Adsorption Theory, Modeling, and Analysis*. Vol. 107. 2001, New York: Marcel Dekker, Inc. 278.
89. Zhou, W., H. Wu, M.R. Hartman, and T. Yildirim, *Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study*. *J. Phys. Chem. C*, 2007. 111: p. 16131.
90. A. Ludi, H.U. Güdel, and M. Rüegg, *The Structural Chemistry of Prussian blue Analogs. A single-Crystal Study of Manganese(II) Hexacyanocobaltate(III), $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$* . *Inorganic Chemistry*, 1970. 9.
91. Ryan, R.R. and B.I. Swanson, *Bonding in Trivalent Transition Metal Cyanides. Crystal Structures of $Cs_2LiM(CN)_6$ ($M = Cr, Ir$)*. *Inorganic Chemistry*, 1974. 13.
92. E. Requera, J.R.-H., A. Champi, J.G. Duque, E. Granado, and C. Rettori, *Unique Coordination of Copper in Hexacyanometallates*. *Z.Phys. Chem.*, 2006. 220.
93. Llewellyn H. Jones, Robin S. McDowell, and M. Goldblatt, *Force Constants of the Hexacarbonyls of Chromium, Molybdenum, and Tungsten from the Vibrational Spectra of Isotopic Species*. *Inorg. Chem.*, 1969. 8: p. 2349.
94. Martínez-García, R., M. Knobel, and E. Reguera, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006. 18.
95. R. Martínez-García, M.K., and E. Reguera, *Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues*. *J. Phys. Chem. B*, 2006. 110: p. 7296.
96. Chapman, K.W., P.J. Chupas, and C.J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006. 128: p. 7009.
97. Asthakov, V.A. and M.M. Dubinin, *Development of theories on the volume filling of micropores during the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. III. Zeolites with large voids and a significant number of adsorption centers*. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1971. 1: p. 17.
98. E. Reguera, H.Y.-M., J. F. Bertran, L. Nuñez., *Mössbauer spectra of ferrous salts of transition metal cyano complexes. A survey*, *Transition Metal Chemistry*, 1999. 24(163-167).
99. E. Reguera, H. Yee-Madeira, S. Demeshko, G. Eckold, and J. Jimenez-Gallegos, *Z. Phys. Chem.*, 2009. 223: p. 701.
100. Pandey, K.K. and D.G. Musaev, *Structure and Bonding Energy Analysis of Cobalt, Rhodium, and Iridium Borylene Complexes $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)M(BNX_2)]$ ($X = Me, SiH_3, SiMe_3$) and $[(\eta^5-C_5H_5)(PMe_3)M\{BN(SiH_3)_2\}]$ ($M = Co, Rh, Ir$)*. *Organometallics*, 2009. 29(1): p. 142.
101. Plitt, H.S., M.R. Bar, R. Ahlrichs, and H. Schnökel, $\eta[Cu(\eta^2-H_2)Cl]$, *a model compound for H_2 complexes, Ab initio calculations an identification by IR spectroscopy*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991. 30: p. 832.
102. Denton, A.R. and N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1991. 43.
103. Alexandrine Flambard, Frank H. Köhler, and R. Lescouëzec, *Revisiting Prussian Blue Analogues with Solid-State MAS NMR Spectroscopy: Spin Density and Local Structure in $[Cd_3\{Fe(CN)_6\}_2] \cdot 15H_2O$* . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. 48: p. 1673
104. A. V. Babkov and Yu. Ya. Kharitonov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1999. 44: p. 1749.
105. Shannon, R.D., *Acta Cryst. A*, 1976. 32.
106. Sharpe, A.G., *The Chemistry of Cyano Complexes of the transition Metals*. 1976: Academic Press.

107. Housecroft, C.E. and A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*. Second edition ed, England: Pearson Prentice Hall.
108. Huheey, J., *Inorganic Chemistry*.
109. Zhang, Y., *Electronegativities of Elements in Valence States and their Applications*. *Inorganic Chemistry*, 1982. 21: p. 3889.

Artículos Publicados

Hydrogen Storage in Porous Transition Metals Nitroprussides

L. Reguera,[†] J. Balmaseda,[‡] C.P. Krap,^{||} and E. Reguera^{*,,§}

Facultad de Química and Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba, Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, D.F. C.P. 04510, and Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F

Received: March 5, 2008; Revised Manuscript Received: April 23, 2008

Transition metals nitroprussides form a family of porous molecular materials with relative wide diversity of crystalline structures and also of porous network topologies. These features make nitroprussides interesting cyanometallates-based materials where the role of structural factors on the hydrogen storage can be evaluated. The hydrogen adsorption was studied in $T[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ with $T = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd}$; in a series of mixed compositions, $\text{Co}_{1-x}\text{T}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ with $T = \text{Mn, Fe, Ni, Zn, and Cd}$; and in $\text{Cu}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. The largest hydrogen storage capacity was found for $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 2.54 mol/mol (1.85 wt %) at 75 K and 850 Torr. The hydrogen adsorption in nitroprussides shows a marked dependence on the properties of the metal (T) situated at the cavity surface. The electrostatic interaction between the hydrogen molecule quadrupole moment and the electric field gradient at the cavity surface appears to be the main driving force for the hydrogen adsorption, without discarding a possible direct interaction of H_2 with the metal (T). In structures with narrow channels (Mn, Cd), pronounced kinetic effects for the H_2 adsorption isotherms are observed, which were ascribed to a strong and localized interaction between the H_2 molecule and the metal at the cavity surface. The pore accessibility and the pore volume were evaluated from CO_2 adsorption isotherms. The free volume for all the compositions are accessible to the CO_2 molecule. The CO_2 stabilization within the cavities is also dominated by the electrostatic interaction. All the samples were previously characterized using X-ray energy-dispersed spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, and infrared and Mössbauer spectroscopies.

1. Introduction

Nowadays, about 80% of the consumed energy comes from combustion of fossil fuels derivatives, energy source whose availability will be limited in the near future. The combustion of fossil fuels and their derivatives are also partially responsible for the emission of greenhouse gases and for the related global warming and climate changes. Among the alternatives to fossil fuels derivatives as energy sources, for use in automotive vehicles, for instance, combustion of hydrogen has been considered, due to its high caloric value (572 kJ/mol) and environmentally compatible byproduct (water).¹ Hydrogen has too low critical temperature (32.7 K) to be handled in liquid state for practical applications such as combustible. From these facts, a challenge for the development of a hydrogen-based energy technology is the availability of appropriate hydrogen storage media. The established target (2010 US DOE targets), in that sense, is 6 wt % for a reversible process and relatively short storage–release times.² To date, the highest hydrogen storage capacity in materials has been reported for chemical and metal hydrides,³ with some of them above that target.⁴ However, the desorption process of hydrogen stored as hydrides usually requires relatively high temperatures of heating (> 500 K) and this storage method is not always reversible.⁵ An

attractive option for a reversible process is the storage through physical adsorption in porous materials; however, to date, the reported gravimetric density of hydrogen adsorbed at atmospheric pressure remains below the target of 6 wt %, suggesting that more basic studies are required in order to increase the hydrogen storage density in porous solids. Several families of porous materials have been evaluated in that sense, among them, carbon-based solids,^{7,8} zeolites,^{9,10} and metal organic frameworks.^{11–13} More recently, porous coordination polymers, of Prussian blue type, have received certain attention as prototype materials for hydrogen storage;^{14–19} among them, cobalt and nickel nitroprussides have the highest reported hydrogen adsorption efficiency for a porous coordination polymer-based material, 1.68 wt %.¹⁷ Cobalt and nickel nitroprussides are only two members of this family of coordination compounds, which shows a relative wide diversity of crystalline structures and also of topologies for the porous network.²⁰ These features make nitroprussides an interesting family of porous molecular materials that deserves to be evaluated for hydrogen storage, particularly to obtain information on the role of the pore topology on the hydrogen adsorption. In addition, for the anhydrous phases of this family of compounds the assembling metal (T) is always found with an unsaturated coordination sphere and is located at the cavities' surface. As for the hydrogen interaction with such metal centers, a certain role for the H_2 adsorption in porous solids has been attributed.^{14–19,21}

In this contribution, the results obtained from a study on hydrogen storage in the family of transition metals nitroprussides, $T[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ with $T = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd}$, including a series of mixed compositions,

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ereguera@yahoo.com.

[†] Universidad de La Habana.

[‡] Universidad Nacional Autónoma de México.

^{||} Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria.

[§] Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales.

$\text{Co}_{1-x}\text{T}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ with $T = \text{Mn, Fe, Ni, Zn, and Cd}$, and $\text{Cu}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, are reported. These mixed compositions were studied in order to shed light on the role of the metal (T) situated at the pore surface on the material's ability for hydrogen adsorption. All the studied samples were characterized by X-ray energy-dispersed spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), infrared (IR) and Mössbauer spectroscopies, and CO_2 adsorption data. The mixed metals nitroprussides were prepared and characterized for all the possible combinations of the involved T metals. From the CO_2 adsorption data, information on the material pore volume and pore accessibility was obtained.

2. Experimental Section

The samples were prepared by mixing 0.01 M aqueous solutions of sodium nitroprusside ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and of sulfates of the involved divalent transition metals ($T = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$). To obtain the mixed compositions, $\text{T}^{\text{A}}_{1-x}\text{T}^{\text{B}}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, the precipitation process was carried out from equimolar aqueous solutions of the metals T^{A} and T^{B} . For this last series, an excess of the metals solution with respect to sodium nitroprusside was used in order to avoid precipitation of the two phases. The formed precipitates were then separated by centrifugation, followed by successive washing with distilled water, and finally by air-drying until they had constant weight. The reagents used were analytical grade from Sigma-Aldrich. The nature of the obtained samples was established from EDS, XRD, IR, and Mössbauer data. The hydration degree (number of water molecules per formula unit) was estimated from TG curves.

IR spectra were recorded in an FT-IR spectrophotometer (Genesis Series from Atti Matson) using the KBr pressed disk technique. XRD powder patterns were obtained with Cu $K\alpha$ radiation in an HZG-4 diffractometer, and their preliminary evaluation was carried out using the program Dicol.²² The cell contraction on the crystal water removal was evaluated from XRD powder patterns recorded at the X10B beamline of the LNLS synchrotron radiation facility (Campinas, Brazil). TG curves were collected from 25 to 300 °C, under a N_2 flow (100 mL/min) using a TA instrument thermo-balance (TGA 2950 model) operated in the high-resolution mode. The crystallite size was estimated from the obtained XRD data using the Scherrer equation,²³ removing the instrumental broadening.

The CO_2 and H_2 adsorption isotherms were recorded using ASAP 2010 and 2020 analyzers (from Micromeritics), respectively. Sample tubes of known weight were loaded with an appropriate amount of sample, ~100 mg for CO_2 and 40 mg for H_2 , and were sealed using TranSeal. In this family of materials the most reliable H_2 adsorption data, using an optimal measurement time, were obtained with that relative small amount of samples. Previous to CO_2 and H_2 adsorption, the samples were degassed on the ASAP analyzer using a heating rate of 5 °C/min and then maintained at the dehydration temperature indicated by the TG curve until a stable outgas rate below 1 $\mu\text{m Hg}$ was obtained. This process usually requires 24 h of degassing. The degassed sample and sample tube were weighed and then transferred back to the analyzer (with the TranSeal to prevent exposure of the sample to air). After volume measurement with He, the degassing was continued for 24 h at 80 °C in the sample port. Measurements were performed at 273 K for CO_2 using an ice–water bath and at 75 and 85 K for H_2 in liquid N_2 and Ar baths, respectively. These relatively low temperatures for liquid N_2 (75 K) and Ar (85 K) are related to the local atmospheric pressure, 586 Torr.

The CO_2 adsorption data were evaluated according to the Dubinin–Astakhov (DA) equation,²⁴

$$n_{\text{ad}} = n_{\text{p}} \cdot \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E_0} \ln(P_r^{-1})\right]^n\right\} \quad (1)$$

where n_{ad} is the amount adsorbed at a relative pressure $P_r = P_{\text{eq}}/P_v$, n_{p} is the limiting amount filling the micropores, E_0 is the characteristic energy, n is the heterogeneity parameter, R is the universal gas constant, and T is the temperature. Because the CO_2 adsorption data were collected up to 760 Torr, at a temperature close to the critical temperature for this adsorbate (304 K), the obtained isotherms only contain points at relative pressures below 0.03, far from the saturation region. In such conditions the correlation between DA model parameters for nonlinear least-squares fitting algorithms leads to nonreliable n_{p} values. From this fact, the n_{p} value was estimated using the more general Langmuir–Freundlich (LF) equation based on the vacancy solutions theory,²⁵

$$P_{\text{eq}} = P_{0.5} \left(\frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{p}} - n_{\text{ad}}}\right)^g \quad (2)$$

where $P_{0.5}$ is the equilibrium pressure at $n_{\text{p}}/2$, g is the osmotic coefficient related to ideality of solution, and the remaining parameters have the same meaning as in DA equation. Then, once the value of n_{p} is known, from eq 1, the values of E_0 and n are calculated. Details on this combined application of DA and LF models for the evaluation of adsorption data have been reported elsewhere, including the nonlinear fitting algorithm.²⁶ The pore volume was estimated by multiplying the obtained n_{p} value by the reported molar volume for liquid CO_2 (42.9 mL/mol).²⁷

Within the DA model formalism, the adsorption potential [$A(-\Delta G)$] can be estimated directly from the obtained adsorption isotherm according to eq 3.^{24,27,28}

$$A = RT \ln(P_r^{-1}) \quad (3)$$

For the CO_2 adsorption data, where the DA model was applied, the variation for the adsorption potential (A) on the fractional volumetric pore filling (θ ($n_{\text{ad}}/n_{\text{p}}$)) provided information on the guest–host interaction involved in the adsorption phenomenon.

The hydrogen adsorption isotherms were evaluated according to eq 2 to estimate the limit capacity of micropores (n_{p}) and the osmotic coefficient (g) value. A previous study on the hydrogen adsorption in porous cyanometallates indicates that the value of g can be used as a sensor for the strength of the guest–host interaction.²⁹ The heat of adsorption (ΔH_{ads}) was obtained by the isosteric method from isotherms recorded at N_2 and Ar baths and then using a variant of the Clausius–Clapeyron equation to calculate the ΔH_{ads} value according to eq 4.³⁰

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}} T_2 - T_1}{R T_1 T_2} \quad (4)$$

3. Results and Discussion

3.1. Nature of the Samples to be Studied. $\text{T}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Series.

The estimated metals atomic ratio (Fe/T) found from EDS spectra for simple nitroprussides was close to 1:1, in accordance with their nominal formula unit, $\text{T}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The XRD powder patterns for this series correspond to the reported crystal structures for the hydrated phases of divalent transition metals nitroprussides: Mn and Cd (orthorhombic, $Pnma$); Cu (orthorhombic, $Amm2$); Fe, Co, and

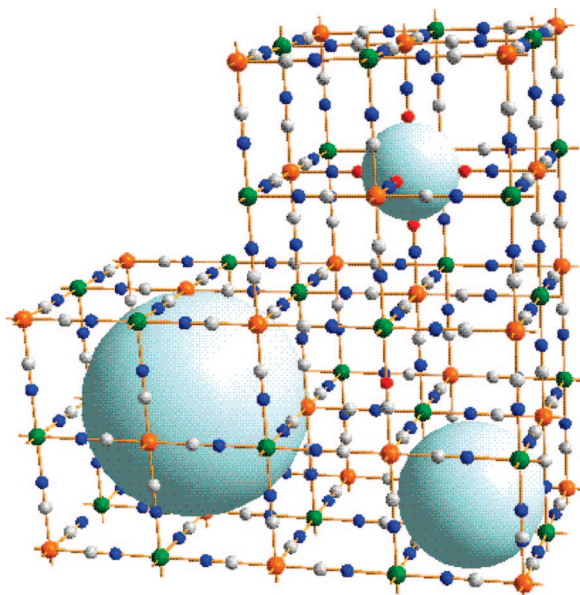


Figure 1. Porous framework of cubic nitroprussides. The largest sphere corresponds to a pore generated by a vacancy of the building block, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$; the intermediate size sphere represents the interstitial free spaces; and the third sphere (of smallest size) corresponds to the free space related to a vacancy for the assembling metal (the NO bound cage).

Ni (cubic, $Fm\bar{3}m$); and Zn (rhombohedral, $R\bar{3}$).^{31–33} For adsorption studies these compounds must be dehydrated in order to liberate the available free space in the structure from water molecules. The crystal structures for the anhydrous phases of this series of compounds are known.^{33–35} Except for Cu, upon water removal the material framework is preserved with certain cell contraction, which for cubic phases is the largest, and amounts to 2% of cell volume reduction.³⁴ For Cu, the water removal leads to a structural transformation to form a tetragonal phase also of porous nature.³³ In Figures 1–4 the porous networks of this family of materials as anhydrous phases are illustrated. In the cubic phases, the building blocks $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ are accommodated in such a way that six unlinked ends—the NO group—are oriented toward a metal vacant site, creating a hydrophobic cavity of ca. 4 Å (Figure 1).³⁴ To preserve the charge neutrality, that vacancy for the metal forces to the existence of a vacancy for the building block, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. The block vacancy originates a larger cavity of ca. 8.5 Å with hydrophilic character. These free spaces form a three-dimensional (3D) network of cavities that remain communicated by the interstitial free spaces, of ca. 4.5 Å of diameter (Figure 1). At the surface of the largest cavity, six T atoms with an incomplete coordination sphere are found. In the hydrated phases these available coordination sites are occupied by coordinated waters. For the orthorhombic phases (Mn, Cd), neighboring building blocks are accommodated maintaining antiparallel their NO groups, whereas the axial cyanide behaves as a bridge group shared by the two metal centers (Figure 2).³⁵ From such an arrangement of building units, a ripple sheet framework results. In the formed structure a system of trapezoidal narrow channels is found, with a transversal cross section of about 4.5 Å. These channels have a hydrophilic surface because of the unsaturated coordination sphere for the metal situated at the channels surface. For zinc, the building units are accommodated in such a way that six NO groups of neighboring blocks form a hexagonal opening of about 4 Å (diameter).³⁵ Two of these NO openings delimit an ellipsoidal cavity of about 15×10.35 Å (Figure 3). Six Zn atoms are situated on the surface of this cavity. The

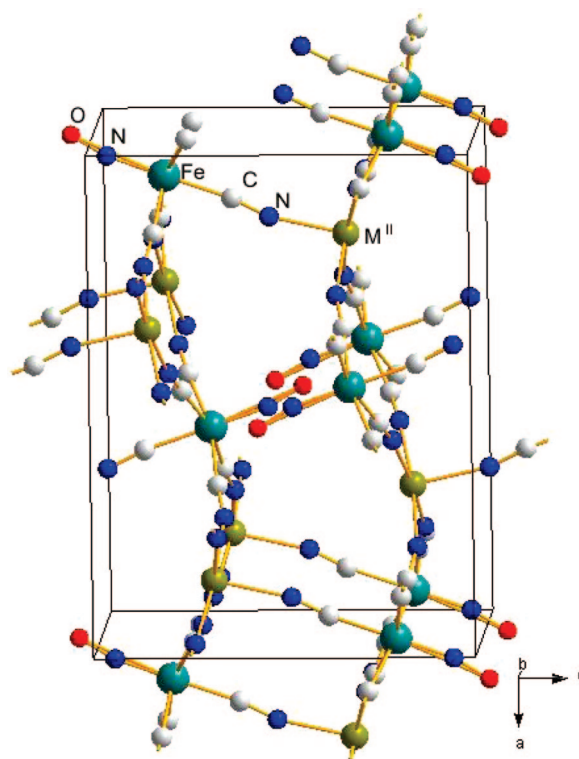


Figure 2. Atomic packing within the unit cell for orthorhombic ($Pnma$) anhydrous nitroprussides. When the crystal water is removed, a system of trapezoidal narrow channels appears. At the channel surface, metal atoms with an unsaturated coordination sphere are located.

unit cell volume contains three of such cavities. Anhydrous copper nitroprusside (tetragonal $I4mm$) has a 3D network of communicated perpendicular narrow channels, one of them—the U-shaped channel—with a line of NO groups at its center (Figure 4).³³ The unlinked NO group is found at only ca. 2.9 Å from the copper atom, which probably limits the metal interaction with guest species to be adsorbed. From this fact, this compound probably behaves as a porous cyanometallate with only interstitial voids as available free spaces.

The crystallite size for the obtained powders depends on the involved metal (Table 1). A metal with a strong interaction with the CN group, such as Ni^{2+} , usually leads to powders of small crystallite size.³⁴ Because the metal is situated at the cavities surface where it has mixed coordination environment, the generated local strains do not favor the crystal growth until relatively large size.

The structural characterization of this series was completed from Mössbauer and IR spectra. The obtained spectral parameters are available from the Supporting Information. The estimated values for the Mössbauer parameters and the observed frequencies for $\nu(\text{CN})$ and $\nu(\text{NO})$ vibrations in the IR spectra reproduce those results already reported for divalent transition metal nitroprussides.^{33–35} Mössbauer spectra of nitroprussides reveal that the electronic structure of this family of compounds is dominated by the bonding properties of the NO group.²⁰

The thermal stability of divalent transition metal nitroprussides and their behavior on the water removal on heating have already been reported.³⁶ In this family of compounds, the crystal water evolves below 100 °C and then the obtained anhydrous phase remains stable up to above 180 °C, except for Cu where the decomposition process begins at lower temperature, about 150 °C (see Supporting Information). Upon water removal, all of the metal interactions are concentrated on the framework

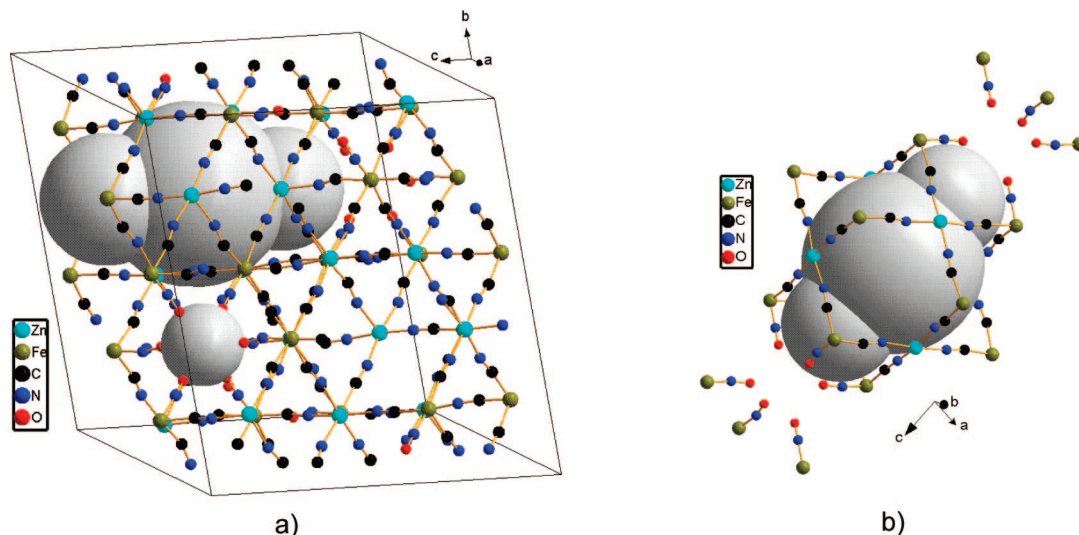


Figure 3. Relatively large ellipsoidal cavities (largest spheres), of about $15 \times 7.5 \text{ \AA}$, in anhydrous rhombohedral zinc nitroprusside communicated by the NO windows (small sphere). (a) Cavities within the unit cell. (b) An isolated ellipsoidal cavity.

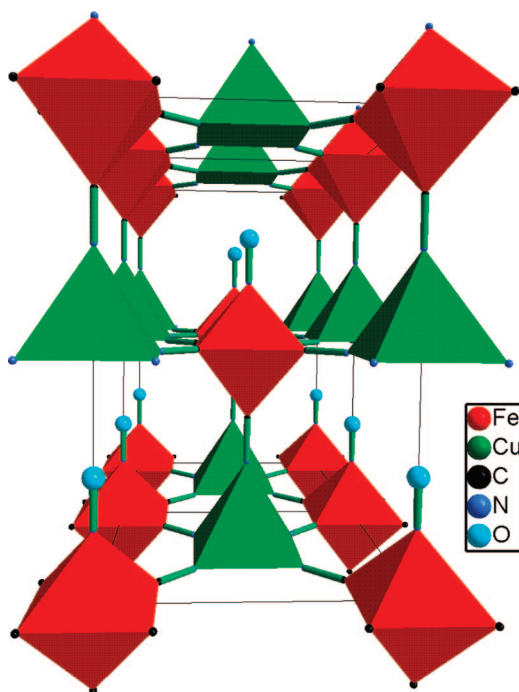


Figure 4. Structure of copper nitroprusside tetragonal ($I4mm$) phase. The porous network is formed by perpendicular narrow channels, one of them with a line of NO groups at its center.

ligands, the CN groups. This changes the field of forces around the metal situated at the pore surface, generating local strains that favor the fracture of microcrystals (discussed below).

$T^A_{1-x}T^B_x[Fe(CN)_5NO] \cdot xH_2O$ Series. When nitroprussides are precipitated from an aqueous solution containing two divalent transition metals, in the obtained solid the metals appear in a proportion given by their relative affinity for the CN group at the N end. For the series prepared from equimolar mixtures of T^A and T^B , the atomic ratio found in the obtained powders is different from that in the starting solutions, 1:1 (see Table 2). The exception corresponds to copper, where no mixed compositions are usually obtained (discussed below). According to the metals atomic ratio found for this series, the metal affinity by the N end of the CN group follows the order $Cu > Ni > Co > Fe > Zn > Cd > Mn$. This order corresponds to the metal's ability to subtract electrons from the CN group at the N end.

The $\nu(CN)$ stretching frequency in the IR spectrum can be used as a sensor of that affinity. The order of this frequency, in cm^{-1} , is $Cu (2203) > Ni (2192) > Zn (2190) > Co (2188) > Fe (2179) \sim Cd (2180) > Mn (2174)$. The charge subtraction during the metal binding to the N atom takes place from the 5σ orbital of the CN group, which enhances the CN triple bond and raises the $\nu(CN)$ frequency.

Copper in nitroprussides shows a unique behavior with an unusual coordination to the N end. In the orthorhombic ($Amm2$) phase it is found coordinated to four equatorial CN groups and two axial waters to form a structure of layers that remain together through van der Waals type interactions, whereas in the anhydrous phase the copper atom is found with a square-base pyramidal coordination.³³ The atypical behavior of copper in cyanometallates is also found as a combined effect where the Cu^{2+} atom shows a high ability to receive an electron in its 3d hole, favoring an electronic configuration close to $3d^{10}$ and the CN group complements such an ability by donating electrons from its 5σ orbital, which has certain antibonding character.³⁷ This explains why copper corresponds to the highest observed frequency for the $\nu(CN)$ vibration in nitroprussides, 2203 cm^{-1} . In the obtained solids, copper was found forming a mixed composition only with nickel (Table 2). Nickel has the strongest polarizing power within the considered metals,³⁸ and as a consequence it participates in a strong interaction with the CN group. In this sense, copper and nickel show a similar behavior, and it could explain the formation of mixed copper–nickel nitroprusside.

According to the obtained XRD data (Table 1), nickel and cobalt were found to form a cubic phase with practically all the accompanying metals. This is probably due to the prevalence of these two metals in the composition of the formed solids. Manganese has a low presence in all the obtained mixed nitroprussides, and the observed structure is determined by the metal that prevails in the resulting mixed compound. The Mn–Zn combination produces a precipitate of orthorhombic ($Pnma$) structure and not the rhombohedral ($R\bar{3}$) phase observed for zinc nitroprusside. However, zinc nitroprusside is a polymorphic compound that, as a dihydrate, crystallizes with an orthorhombic unit cell ($Pnma$).³⁹ The behavior observed for copper was already discussed. The combination of Zn and Cd produces the orthorhombic ($Pnma$) structure where their simple nitroprussides, as dihydrates, crystallize.³⁹ The finding of an

TABLE 1: Unit Cell Parameters (in Å) for $T^A_{1-x}T^B_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Space Group, and Crystallite Size (S, in Å)^a

$T^A \downarrow \backslash T^B \rightarrow$	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Mn	a = 14.112 (4) b = 7.511 (3) c = 10.542 (3) <i>Pnma</i>	10.338 (4) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 472 (5)	10.267 (3) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 440 (5)	10.192 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 331 (3)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 13.995 (6) b = 7.441 (3) c = 10.528 (1) <i>Pnma</i>	a = 14.247 (4) b = 7.627 (1) c = 10.636 (4) <i>Pnma</i>
Fe	10.338 (4) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 472 (5)	10.337 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 1563 (6)	10.2805 (3) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 480 (6)	10.228 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 293 (4)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	10.378 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 453 (32)	a = 14.1553 (3) b = 7.5608 (2) c = 10.5881 (4) <i>Pnma</i>
Co	0.267 (3) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 440 (5)	10.2805 (3) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 480 (6)	10.262 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 265 (4)	10.216 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 246 (2)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	10.283 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 446 (3)	10.3045 (2) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 382 (4)
Ni	10.192 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 331 (3)	10.228 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 293 (4)	10.216 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 246 (2)	10.183 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 110 (3)	10.144 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 161 (4)	10.188 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 330 (6)	10.228 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 350 (4)
Cu	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	10.144 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 161 (39)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>
Zn	a = 13.995 (6) b = 7.441 (3) c = 10.528 (1) <i>Pnma</i>	10.378 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 453 (3)	10.283 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 446 (3)	10.188 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 330 (6)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 19.304 (7) c = 17.625 (6) <i>R$\bar{3}$</i>	a = 14.238 (1) b = 7.628 (2) c = 10.634 (3) <i>Pnma</i>
Cd	a = 14.247 (4) b = 7.627 (1) c = 10.636 (4) <i>Pnma</i>	a = 14.1553 (3) b = 7.5608 (2) c = 10.5881 (4) <i>Pnma</i>	10.3045 (2) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 382 (4)	10.228 (1) <i>Fm$\bar{3}m$</i> S = 350 (42)	a = 7.196 (1) b = 6.983 (1) c = 10.355 (1) <i>Amm2</i>	a = 14.238 (1) b = 7.628 (2) c = 10.634 (3) <i>Pnma</i>	a = 14.269 (2) b = 7.645 (1) c = 10.654 (2) <i>Pnma</i>

^a The crystallite size was estimated only for cubic phases.

TABLE 2: Value of x in $T^A_{1-x}T^B_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$T^A \downarrow \backslash T^B \rightarrow$	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Mn	1	0.96	0.93	0.94	1	0.79	0.86
Fe	0.04	1	0.76	0.79	1	0.19	0.39
Co	0.07	0.24	1	0.59	1	0.14	0.11
Ni	0.06	0.21	0.41	1	0.55	0.15	0.10
Cu	0.0	0.0	0.0	0.45	1	0.0	0.0
Zn	0.21	0.81	0.86	0.85	1	1	0.46
Cd	0.14	0.61	0.89	0.90	1	0.54	1

orthorhombic (*Pnma*) structure for $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ was a nonsurprising result since iron nitroprusside, in its stable form, crystallizes in this space group.³¹ The cubic structure for Fe^{2+} nitroprusside corresponds to a metastable phase, obtained using a relatively rapid crystal growth process, such as the precipitation method used here.³¹

The $(T^AT^B)\text{—N}\equiv\text{C—Fe—C}\equiv\text{N—}(T^AT^B)$ chain length, which corresponds to the cell edge (a) for the cubic phases, and the atomic ratio of T^A and T^B metals in these mixed nitroprussides, were found to be linearly correlated (Figure 5). Such a correlation is in accordance with the empirical rule known as Vegard's Law,⁴⁰ which relates the unit cell constant with the elemental composition of a solid solution or alloy. The $T\text{—N}\equiv\text{C—Fe—C}\equiv\text{N—}T$ chain length for $T = T^A$ or T^B , were estimated from the reported crystal structures for the corresponding simple nitroprussides.^{31,34,39} The linear relations shown in Figure 5 indicated that the obtained mixed nitroprussides correspond to true solid solutions.

The formation of a solid solution from metals of different ionic radius generates local strains, and from that fact, the estimated values for the crystallite size in the mixed compounds were found to be smaller than those observed for simple nitroprussides (Table 1). It seems that such local strains hinder the growth of microcrystals up to a relatively large size.

This series of mixed nitroprussides was also studied from IR, Mössbauer, and TG data (see Supporting Information). The

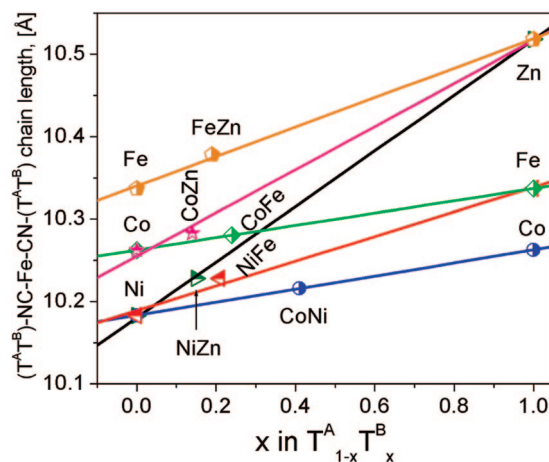


Figure 5. Linear relations between the $T\text{—N}\equiv\text{C—Fe—C}\equiv\text{N—}T$ chain length and the atomic ratio in some mixed nitroprussides. In cubic nitroprussides the unit cell edge corresponds to the $T\text{—N}\equiv\text{C—Fe—C}\equiv\text{N—}T$ chain length.

results derived from IR and Mössbauer spectroscopies are similar to those already discussed from XRD. When the two metals are found forming a mixed compound, in the IR spectrum, a single $\nu(\text{CN})$ band with a frequency value close to that corresponding to the simple nitroprusside of the prevailing metal was observed. An analogous result was obtained from Mössbauer spectroscopy data; however, the Mössbauer parameters are even less sensitive to changes at the level of the N end. As already mentioned, the electronic structure of the building block of nitroprussides is dominated by the NO group bonding properties.²⁰ The effect of a mixed composition was also noted in the TG curve, particularly in the region of dehydration. A nitroprusside with a large amount of a highly polarizing metal (e.g., Ni) at the pore surface requires of a higher temperature to be dehydrated. That temperature is lower when

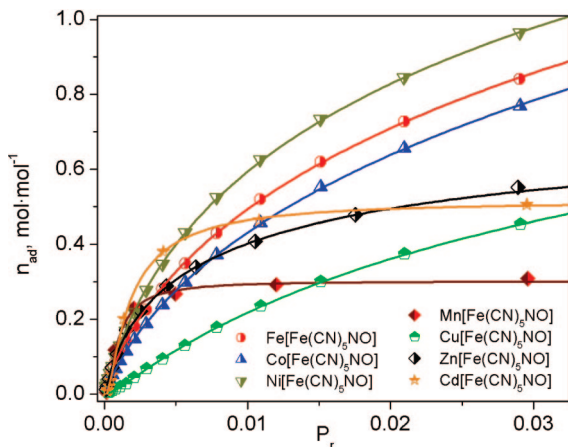


Figure 6. Carbon dioxide adsorption isotherms at 0 °C for divalent transition metals nitroprussides. The highest CO₂ adsorption capacity was observed for Ni and the lowest one for Mn. The guest–host interaction for the CO₂ molecule is modulated by the metal situated at the pore surface. The weakest guest–host interaction corresponds to Cu.

a metal such as Cd, of low polarizing power, is participating in the mixed compound.

3.2. Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. $T[Fe(CN)_5NO]$ Series. Figure 6 shows the CO₂ adsorption isotherms for the series of simple nitroprussides. According to these isotherms, the porous network of these compounds are accessible to CO₂. Even for Mn, Cd, and Cu with a system of particularly narrow channels, the free volume is occupied by CO₂ molecules. These isotherms also indicate that the CO₂ adsorption in the studied materials is sensitive to both the structure and the metal found at the pore surface. For a given structure, for example, cubic, the recorded isotherm shows a certain dependence on the involved metal. For Mn and Cd, both with a *Pnma* structure, such behavior is even more pronounced (Figure 6).

For Mn and Cd, the obtained isotherms saturate at particularly low values of relative pressure ($P_r < 0.01$), suggesting that the CO₂ molecule is participating in a strong interaction with the cavity's surface. The CO₂ stabilization within the free volume for the *Pnma* structure is probably dominated by the electrostatic interaction also with certain contribution from van der Waals type forces. Carbon dioxide has a quadrupole moment and, in the presence of an electric field gradient on the cavity surface, an electrostatic interaction is established. The contribution of van der Waals type interactions is related to the CO₂ molecule confinement within narrow channels. The role of the van der Waals forces for the CO₂ adsorption in this family of materials can be inferred from the obtained isotherm for copper nitroprusside. For copper, with narrow channels of the isotherm reveals a significantly weaker interaction with the channel's surface; it has the smallest slope value (Figure 6). In cyanometallates, the interaction of copper with the CN group is particularly strong, reducing the effective charge on the copper atom and its polarizing power.³⁷ The low effective charge on the copper atom reduces its ability for the CO₂ molecule to stabilize within the channels through electrostatic interactions. In addition, the NO group situated at only 2.9 Å from the copper atom³³ behaves as a barrier that hinders a direct metal interaction with the guest molecule. According to these features, the adsorption potential for CO₂ in copper nitroprusside must be dominated by van der Waals type interactions, which for this compound appears to be relatively weak (Figure 6).

The CO₂ adsorption in Zn (rhombohedral, $R\bar{3}$) and cubic nitroprussides (Fe, Co, Ni) can be discussed together because

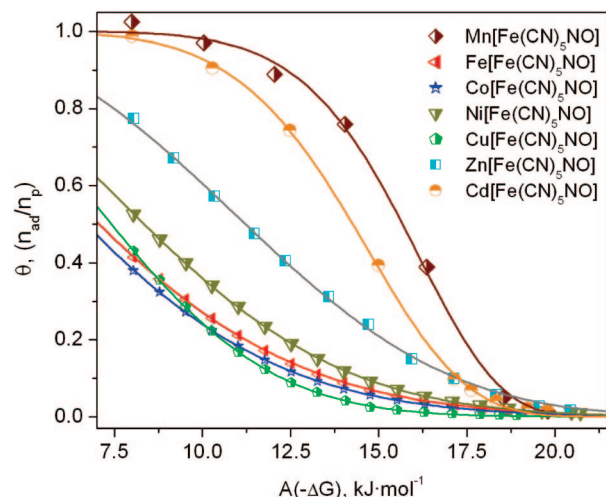


Figure 7. Characteristic curves for the CO₂ adsorption in divalent transition metal nitroprussides. For Mn and Cd, where the porous network is formed by narrow channels, the strongest guest–host interaction was found. Zn nitroprusside, where the largest cavities were observed, occupies an intermediate position probably related to the narrow access windows.

their cavities have similar structural features. However, some differences must be noted. Compared with the $R\bar{3}$ phase, cubic nitroprussides have a relatively smaller cavity volume but a larger porosity as a whole. For iron, for instance, the cell volume per formula unit amounts to 368 Å³, whereas for Zn the value of this parameter is 316 Å³. The access windows for the cubic phases are also larger than for the $R\bar{3}$ one, 4.5 versus 4 Å. These structural differences, together with the nature of the metals situated at the cavity surface, explain the higher adsorption capacity found for cubic nitroprussides in comparison with the $R\bar{3}$ phase (Figure 6). The smaller cavity size for the cubic phases favors a higher contribution of the van der Waals type interactions to the CO₂ adsorption in this subfamily. For Zn nitroprusside, this contribution must be smaller because the cavity volume is greater. All of these features explain why within these four metals (Fe, Co, Ni, Zn) the lowest CO₂ adsorption, and also the weaker guest–host interaction, corresponds to the Zn phase. The qualitative appreciation for the guest–host interaction (from the isotherm slope) within the cubic phases indicates that the adsorption potential follows the order Ni > Fe > Co. This order suggests that the CO₂ adsorption in this family is dominated by the electrostatic interaction, which for Ni, the most polarizing metal in this group, is the stronger.

The adsorption potential $A(-\Delta G)$, estimated from the experimental data according to eq 3, provides information on the guest–host interaction responsible of the CO₂ adsorption process. Figure 7 shows the characteristic curves (θ vs A) for this series of nitroprussides. For a given value of A , the fractional pore filling (θ) follows the order Mn > Cd > Zn > Ni > Fe > Co > Cu. The position of Mn and Cd with respect to the remaining metals is closely related to the confinement of the CO₂ molecule in the narrow channels of the orthorhombic (*Pnma*) structure, favoring both the electrostatic and van der Waals interactions. The high adsorption potential values observed for Zn, above those estimated for the cubic phases, could be attributed to a more localized interaction of the CO₂ molecule with the ring of six Zn atoms on the cavity surface. The order within the cubic phases (Ni > Fe > Co) parallels the reported polarizing power values for these metals,³⁸ corroborating that the CO₂ adsorption in this subfamily is dominated by the electrostatic interaction.

TABLE 3: Results Derived from the CO₂ Adsorption Isotherms Fitting According to the DA Model^a

sample	E_0 kJ/mol	n	n_p mol/mol	V_p cm ³ /mol
Mn[Fe(CN) ₅ NO]	16.410 ± 0.121	8.0 ± 0.7	0.30 ± 0.01	12.9 ± 0.3
Fe[Fe(CN) ₅ NO]	8.645 ± 0.159	1.82 ± 0.04	2.03 ± 0.07	87 ± 3
Co[Fe(CN) ₅ NO]	8.214 ± 0.146	1.80 ± 0.04	2.02 ± 0.07	86 ± 3
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	9.899 ± 0.122	2.15 ± 0.04	1.83 ± 0.05	78 ± 2
Cu[Fe(CN) ₅ NO]	7.85 ± 0.16	2.38 ± 0.06	1.05 ± 0.04	45 ± 2
Zn[Fe(CN) ₅ NO]	12.788 ± 0.164	2.8 ± 0.1	0.71 ± 0.02	30.4 ± 0.9
Cd[Fe(CN) ₅ NO]	15.115 ± 0.060	6.3 ± 0.2	0.51 ± 0.01	21.9 ± 0.2
Ni _{0.94} Mn _{0.06} [Fe(CN) ₅ NO]	10.1 ± 0.1	2.19 ± 0.04	1.69 ± 0.04	73 ± 2
Ni _{0.79} Fe _{0.21} [Fe(CN) ₅ NO]	9.9 ± 0.1	2.19 ± 0.05	1.56 ± 0.04	67 ± 2
Ni _{0.59} Co _{0.41} [Fe(CN) ₅ NO]	10.03 ± 0.06	2.17 ± 0.02	1.45 ± 0.02	62 ± 1
Ni _{0.45} Cu _{0.55} [Fe(CN) ₅ NO]	9.7 ± 0.1	2.07 ± 0.04	1.22 ± 0.03	52 ± 1
Ni _{0.90} Cd _{0.10} [Fe(CN) ₅ NO]	10.1 ± 0.1	2.17 ± 0.04	1.64 ± 0.04	70 ± 2
Fe _{0.96} Mn _{0.04} [Fe(CN) ₅ NO]	8.4 ± 0.2	1.79 ± 0.04	2.17 ± 0.09	93 ± 4
Fe _{0.81} Zn _{0.19} [Fe(CN) ₅ NO]	8.4 ± 0.2	1.80 ± 0.04	2.16 ± 0.08	92 ± 4
Co _{0.93} Mn _{0.07} [Fe(CN) ₅ NO]	8.3 ± 0.2	1.79 ± 0.04	2.08 ± 0.07	89 ± 3
Co _{0.86} Zn _{0.14} [Fe(CN) ₅ NO]	8.6 ± 0.2	1.83 ± 0.04	2.03 ± 0.07	87 ± 3
Co _{0.89} Cd _{0.11} [Fe(CN) ₅ NO]	8.6 ± 0.2	1.87 ± 0.05	2.12 ± 0.08	91 ± 3

^a n_p , the limiting amount adsorbed filling the micropores; E_0 , characteristic energy; n , heterogeneity parameter; V_p , pore volume.

In Table 3 the estimated values for the DA model parameters, obtained from the data fitting using a multiparameters algorithm, are collected. In this model the heterogeneity parameter (n) indicates the heterogeneity sensed by the probe molecule for the adsorption potential. A large n value corresponds to an adsorption potential with low heterogeneities. For Mn and Cd, relatively large n values of 8 and 6, respectively, were estimated (Table 3). In the narrow channels for Mn and Cd nitroprussides, all the adsorbed CO₂ molecules are sensing a same adsorption potential. All the guest molecules are interacting with the channel surface without interactions among themselves. For copper, the channels are also very narrow, favoring the CO₂ molecule interaction with only the material surface; however, the existence of a line of NO groups at the center of one of these channels introduces certain heterogeneity for the adsorption potential, and a lower n value (2.4) is obtained. The cavity geometry and the mentioned more-localized interaction of the CO₂ molecule with the Zn atoms in the $R\bar{3}$ phase are responsible for the relatively high value of n (2.8) estimated for this compound. The observed order for the estimated n values in cubic nitroprussides, Ni (2.15) > Fe (1.82) > Co (1.80), were ascribed to the strength of the guest–host interaction for the CO₂ molecule, which also follows this order. A particularly strong electrostatic interaction of the guest species with the metal situated at the pore surface reduces the relative guest–guest interaction contribution to the adsorption potential, and this is sensed as a greater n value.

The characteristic energy in the DA model (E_0) represents the average energy involved in the adsorption process. From this fact, the value of E_0 can be used as a sensor for the guest–host interaction. According to the estimated E_0 values (Table 3), among Mn and Cd nitroprussides, the stronger interaction corresponds to Mn, a fact already observed from the characteristic curves (Figure 7). Such behavior was attributed to the greater ability of Mn to participate in a strong electrostatic interaction with the CO₂ molecule. For the cubic subfamily (Ni, Fe, Co), the order of E_0 is Ni > Fe > Co, which supports the previous discussion regarding the predominant role of the electrostatic interaction for the CO₂ adsorption in cubic nitroprussides. For copper, the smaller E_0 value was found, which corresponds with the already-discussed qualitative evidence.

The smaller values estimated for pore volume within the materials under study were found for the orthorhombic phases, Mn and Cd (Table 3), and within these two metals, the small

value was for Mn, which was attributed to the smaller ionic radius of the Mn²⁺ atom.⁴¹ The cell volumes per formula unit for these two metals are 278 and 289 Å³, respectively. It seems that the slightly higher available free space in the Cd structure is sufficient to accommodate a significantly higher amount of CO₂ molecules (Table 3). The orthorhombic unit cell contains four formula units. The maximum estimated adsorption of 0.51 mol/mol for Cd is equivalent to two CO₂ molecules per unit cell. It is probably that the CO₂ molecules are accommodated within the channels forming chains but with only a weak interaction among them. For copper, with a slightly more compact structure, 276 Å³ per formula unit versus 278 Å³ for Mn, for instance, the CO₂ adsorption is similar to 1.05 molecules per formula unit (2.1 molecules per unit cell). The unit cell of the $R\bar{3}$ phase contains 18 formula units and 3 cavities. This is equivalent to 4.25 CO₂ molecules per cavity. According to the reported molar volume for CO₂ (42.9 mL/mol²⁷), these 4.25 molecules could be accommodated in a volume of 320 Å³. The cavity of the $R\bar{3}$ phase has a volume above 800 Å³. This means that the cavity is only partially occupied by CO₂ molecules, which are probably interacting with the Zn atoms (six per cavity), according to a random distribution. In such a large cavity the contribution from van der Waals forces to the CO₂ adsorption must be low. The highest ability for CO₂ adsorption was observed in cubic nitroprussides, with about six guest molecules per cell. The adsorption of these six CO₂ molecules requires a volume of at least 426 Å³. The unit cell of this subfamily contains a large cavity with six metal centers on its surface, and with an estimated free volume of about 500 Å³. This free space appears to be sufficient to accommodate these six CO₂ molecules through both electrostatic and dispersive interactions. The unit cell also contains smaller cavities, such as the NO cage (one per unit cell) and the interstitial voids where the CO₂ molecule could also be accommodated. However, in these smaller free spaces the adsorption potential only involves dispersive forces, and it seems that these last ones, by themselves, are insufficient to allow the CO₂ adsorption. The relatively smaller pore volume estimated for Ni, the lowest one within the cubic phases (Table 3), was attributed to a minor cavity diameter related to a strong interaction of the nickel atom with the CN group and was sensed as a small cell edge (Table 1). As already mentioned, the cell edge corresponds to the T–N≡C–Fe–C≡N–T chain length.

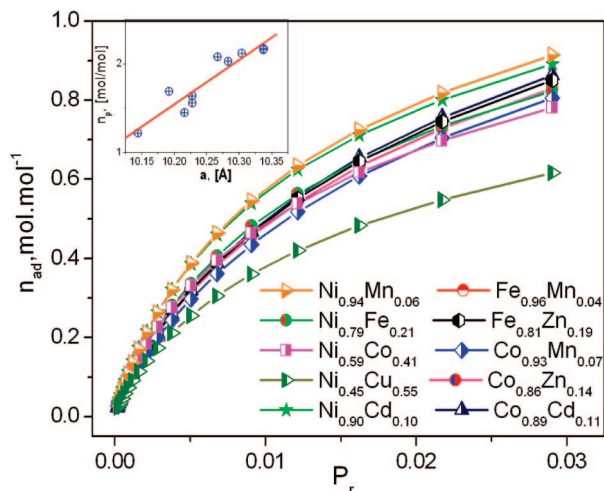


Figure 8. Carbon dioxide adsorption isotherms at 0 °C for mixed divalent transition metals nitroprussides of cubic structure. The material ability for the CO₂ stabilization within the porous framework is modulated by the metal found at the pore surface. Inset: Correlation between the maximum estimated adsorption filling the micropores (n_p) and the cell edge (a).

$T^A_{1-x}T^B_x[Fe(CN)_5NO]$ Series. The adsorption studies in mixed nitroprussides were limited to compounds of cubic structures, where in simple nitroprussides the highest adsorption capacity was observed. Figure 8 shows the CO₂ adsorption isotherms for 10 mixed compositions. These isotherms are smooth curves, without appreciable inflections, similar to those found for simple cubic nitroprussides. This suggests that the two metals are randomly distributed on the pore surface. The CO₂ molecule within the cavity senses an average adsorption potential given by a combined effect of the involved metals. The random distribution of the metals on the cavity surface was already discussed from XRD data (Table 1 and Figure 5). The participation of a metal with a large ionic radius, for example, Cd, was observed as a relatively large cell edge. In the cubic structure, where the cell edge corresponds to the T–N≡C–Fe–C≡N–T chain length, the cell edge can be used as sensor for the cavity diameter. In mixed nitroprussides, the proportion and nature of the metals on the pore surface determine both the adsorption potential and the available free volume (cavity diameter). This last effect is appreciated from Figure 8 (inset) where the existence of certain correlations among the estimated maximum adsorbed amount filling the micropores (n_p) and the cell edge for mixed cubic nitroprussides can be observed.

Conclusive evidence on the role of the metals (T) on the properties of mixed nitroprussides as microporous materials is obtained from the calculated adsorption potentials (A). Figure 9 shows the variation of the fractional pore filling (θ) with variation of the adsorption potential (A) for mixed cubic phases. All of the compositions containing nickel appear with the highest fractional pore filling (θ) for a given value of the adsorption potential, well-separated from the remaining ones to form two groups of curves. For the combination of Ni and Cu, the weakest interaction, within the Ni containing phases, was estimated. The role of the Cu atom in such behavior appears to be decisive, given by its low ability to participate in a strong electrostatic interaction with the CO₂ molecule. When in the mixed compound a metal of relatively large ionic radius (low polarizing power) prevails, for example, Fe or Co, the adsorption potential decreases (Figure 9).

In Table 3 the estimated values for the DA model parameters are reported. The higher values for the heterogeneity parameter

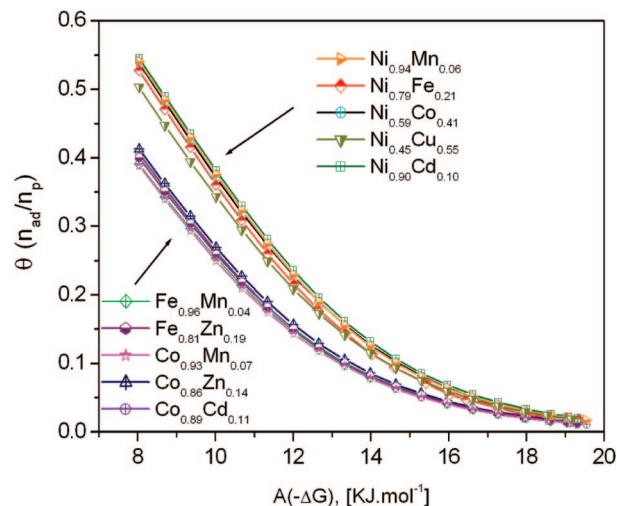


Figure 9. Characteristic curves for the CO₂ adsorption in mixed divalent transition metal nitroprussides of cubic structure. The CO₂ stabilization within the pores is dominated by the polarizing power of the metal found at the pore surface. For the Ni-containing compositions, the highest values for the adsorption work were observed.

(n), were found for the mixed compounds containing Ni. For these compounds the CO₂ molecule senses the less heterogeneous adsorption potential. The nature of such an effect was already discussed regarding nickel nitroprusside. The strong adsorption potential generated by the Ni atoms situated at the cavity surface minimizes the relative contribution of any other interaction on the guest molecule stabilization within the cavity. The inverse effect explains the low n values estimated for the remaining compositions, none containing Ni. The greater values for the characteristic energy (E_0) were also found for compounds involving Ni. That regularity agrees with the above-discussed behavior for the adsorption potential. The inverse correlation was noted for the maximum adsorbed amount filling the micropores (n_p), where the smaller values found for this parameter belong to the nickel-containing phases. The nature of this effect was already discussed in connection with the correlation shown in Figure 8 (inset).

The obtained results from the CO₂ adsorption in cubic mixed nitroprussides, and particularly the characteristic curves, contribute to support all the discussed evidence concerning the dominant role of the electrostatic interaction for the adsorption of a probe molecule, such as CO₂, with only a quadrupole moment.

3.3. Hydrogen Adsorption Isotherms. $T[Fe(CN)_5NO]$ Series. Hydrogen storage in divalent transition metals nitroprussides has been reported for Co and Ni, with similar values for the storage capacities.¹⁷ In this contribution the hydrogen adsorption in the remaining compositions, and also for Co and Ni, was studied. A preliminary evaluation of the hydrogen adsorption in simple cubic nitroprussides corroborates the reported results concerning a slightly higher hydrogen adsorption capacity for Ni.¹⁷ However, compared with cobalt, nickel nitroprusside requires higher temperatures to be dehydrated, and it is usually obtained with smaller particle size.^{20,34} From these last features, the hydrogen adsorption in mixed nitroprussides was limited to the cobalt-containing compositions, Co_{1-x}T_x[Fe(CN)₅NO] and to Cu_{0.55}Ni_{0.45}[Fe(CN)₅NO], this last one the only cubic phase involving copper.

Figure 10 shows the recorded isotherms for the hydrogen adsorption in simple cubic nitroprussides (Fe, Co, Ni). In Table 4 the results obtained from the fitting of these isotherms according to eq 2 are collected. The highest adsorption capacity

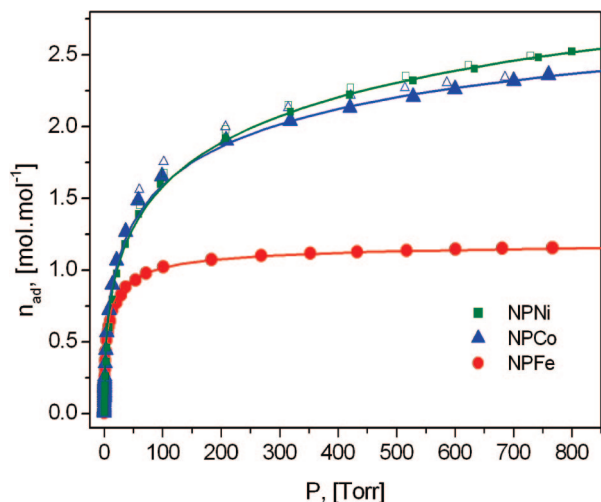


Figure 10. Hydrogen adsorption isotherms in cubic nitroprussides. The highest storage capacity was found for nickel nitroprusside. Solid symbol: adsorption; Open symbol: desorption.

was found for Ni, 2.54 mol/mol (1.85 wt %) at 75 K and 850 Torr. This is equivalent to 7.62 H_2 molecules per unit cell. This value is $\sim 10\%$ higher than that already reported for this compound.¹⁷ Such difference could be ascribed to the use of different sample preparation conditions. We have noted that the hydrogen adsorption results are very sensitive to the sample preparation and activation. For a same family of porous compounds different groups have reported storage capacities with even higher differences for similar compositions.^{14,15,42} Cubic nitroprussides have a large cavity, ca. 8.5 Å in diameter, per unit cell. The 7.62 H_2 molecules adsorbed per unit cell estimated for Ni are probably accommodated within that large cavity where the hydrogen molecule could be stabilized through electrostatic interactions between its quadrupole moment and the cavity electric field gradient, without discarding some direct interaction with the metal located at the cavity surface. In the remaining free spaces, the NO-bound cage, and interstitial voids, H_2 must be stabilized through dispersive interactions. The above-discussed results from the CO_2 adsorption suggest that the electrostatic interaction could also be the dominant driving force for the hydrogen adsorption. For $T[Pt(CN)_6]$, a family of compounds with only interstitial voids, no H_2 adsorption has been reported.¹⁵ No hydrogen adsorption has also been reported for anhydrous $Mn_2[Fe(CN)_6]$,¹⁸ a compound with only interstitial free spaces.⁴³ However, from a neutron diffraction study in $Cu_3[Co(CN)_6]_2$, the H_2 adsorption in interstitial positions has been reported.¹⁶ In this last compound, with a greater number of vacancies of the building block than cubic nitroprussides, 33 versus 25% of the available structural sites in the unit cell, respectively, the interstitial voids adjacent to a vacancy could also be able for the H_2 stabilization within the solid through electrostatic interactions.

For iron a significantly smaller maximum adsorption was observed, about 1.26 mol/mol, equivalent to 3.78 H_2 molecules per unit cell (0.95 wt %). Such low adsorption capacity for iron was not observed for the CO_2 adsorption. This reduction in storage capacity could be attributed to a combined effect of two factors: (a) a lower ability of the cavity for the hydrogen molecule stabilization and (b) the occurrence of structural changes in the studied sample due to the prolonged heating time under vacuum. Reported studies on hydrogen adsorption in Prussian blue analogues have revealed certain dependence of the H_2 storage capacity on the metal situated on the pore

surface.^{14,15} Regarding iron nitroprusside sample stability, an XRD powder pattern taken at the end of the H_2 adsorption experiment shows significant peaks broadening. This was interpreted as evidence of a fracture process of their crystallites to form a material of lower crystalline order and, probably, also to partial sample decomposition (see Supporting Information). IR spectra recorded at the end of the H_2 adsorption experiment revealed the appearance of a weak $\nu(CN)$ band at 2080 cm^{-1} , attributed to the loss of the NO group. In nitroprussides the decomposition process is sensed as the loss of NO groups.⁴⁴

Figure 11 shows the recorded H_2 adsorption isotherms for noncubic nitroprussides. For copper, no hydrogen adsorption was observed. This behavior is consistent with the above-discussed results for the CO_2 adsorption in copper nitroprusside. The porous network of this compound is quite similar to that of $T[Pt(CN)_6]$, which is formed by only interstitial spaces, where no hydrogen adsorption is observed.¹⁵ It seems that the van der Waals interaction, by itself, is insufficient to allow the H_2 adsorption in porous cyanometallates. For Mn, Zn, and Cd, the obtained H_2 adsorption isotherms show evidence of kinetic effects, which are more pronounced in manganese nitroprusside. From intermediate pressure values a systematic increase for the adsorbed quantity, even for large measurement times of up to two weeks per isotherm, is observed. The presence of kinetic effects is usually appreciated by an adsorption curve free of saturation in the region of intermediate to higher pressures, indicating that the adsorbed amount is determined by the chemical potential, when the diffusion through the windows is favored by a higher availability of adsorbate molecules. Such evidence was observed in the recorded H_2 adsorption isotherms for these three nitroprussides. Conclusive evidence on the occurrence of kinetic effects for these compositions was obtained by recording isotherms for different equilibrium intervals after the H_2 dosing. Figure 12 shows two of such isotherms for the case of Mn. In addition, the adsorption process appears to be nonreversible. The desorption curve is quite different from the adsorption one. For Zn the observed kinetic effects are probably related to the small size for the pore windows, of ca. 4 Å, which are delimited by six NO groups. For Mn and Cd, the dominant factor in the observed behavior could be a strong interaction between the hydrogen molecule and the pore surface where metal centers with unsaturated coordination environments are found. Such an interaction probably reduces the hydrogen diffusion rate through the channels system, hindering an appropriate filling of the available free space with H_2 molecules. This agrees with the strong kinetic effects observed for Mn, the most polarizing metal within orthorhombic phases (Mn, Cd).

For cobalt and nickel nitroprussides the hydrogen adsorption heats have been reported to be 6.5 and 7.5 kJ/mol, respectively.¹⁷ The larger ΔH_{ads} value is found for the metal of stronger polarizing power (Ni) at the pore surface, which agrees with the above-discussed qualitative discussion on the role of the electrostatic interaction as the main driving force for the hydrogen adsorption in the materials under study. We also have estimated the H_2 adsorption heats for cobalt nitroprusside from eq 3 and adsorption isotherms recorded at 75 and 85 K (see Supporting Information), and a slightly higher value was obtained, of about 8.5 kJ/mol (Figure 13) at low coverage, when the guest–guest interactions can be ignored. The adsorption heat value decreases with the increase of the adsorbed amount, an expected behavior due to a weaker effect of the cavity surface.

$Co_{1-x}T_x[Fe(CN)_5NO]$ Series. Figure 14 shows the hydrogen adsorption isotherms for this mixed series. In Table 4 the results obtained from the fitting of these isotherms according to eq 2

TABLE 4: Results Derived from the H₂ Adsorption Isotherms Fitted According to the Langmuir–Freundlich Model^a

compound	temp. [K]	n_p [mol/mol]	H ₂ /cavity	g	wt %
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	75	4.27 ± 0.2	12.8 ± 0.2	2.4 ± 0.1	3.11 ± 0.02
Co[Fe(CN) ₅ NO]	75	3.5 ± 0.2	10.5 ± 0.2	2.2 ± 0.1	2.54 ± 0.02
	85	3.4 ± 0.1	10.2 ± 0.1	1.87 ± 0.08	2.27 ± 0.01
Fe[Fe(CN) ₅ NO]	75	1.26 ± 0.01	3.8 ± 0.01	1.8 ± 0.1	0.93 ± 0.01
Co _{0.93} Mn _{0.07} [Fe(CN) ₅ NO]	75	3.9 ± 0.1	11.7 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.83 ± 0.01
	85	3.25 ± 0.05	9.75 ± 0.05	1.67 ± 0.04	2.36 ± 0.05
Co _{0.41} Ni _{0.59} [Fe(CN) ₅ NO]	75	3.29 ± 0.09	9.9 ± 0.09	2.2 ± 0.2	2.39 ± 0.09
Co _{0.86} Zn _{0.14} [Fe(CN) ₅ NO]	75	2.33 ± 0.02	7.0 ± 0.02	1.0 ± 0.2	1.69 ± 0.02
Co _{0.89} Cd _{0.11} [Fe(CN) ₅ NO]	75	1.92 ± 0.08	5.3 ± 0.08	1.9 ± 0.4	1.37 ± 0.4
Ni _{0.45} Cu _{0.55} [Fe(CN) ₅ NO]	75	0.96 ± 0.01	2.8 ± 0.01	1.55 ± 0.3	0.67 ± 0.01

^a n_p is the limit capacity of micropores, g is the osmotic coefficient, H₂/cavity is the estimated limit amount of H₂ molecules per cavity, and wt % is the maximum estimated adsorption in weight percent.

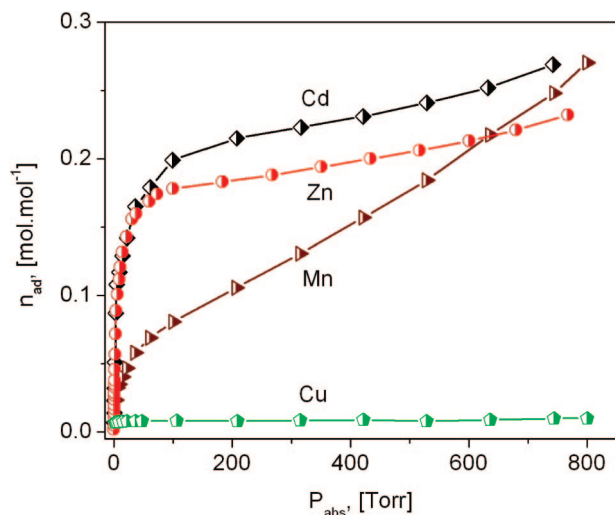


Figure 11. Hydrogen adsorption isotherms for noncubic nitroprussides (Mn, Cu, Zn, and Cd). For Cu no hydrogen adsorption was detected. For Mn, Zn, and Cd the obtained isotherms show an increasing slope in the higher pressure region that was attributed to kinetic effects (see Figure 12).

are collected. These isotherms show a definite dependence on the metal (T) accompanying cobalt in this series. The accompanying metal modulates the volume of the larger cavity, the windows size, and also the electric field gradient that the hydrogen molecule senses within that region. The observed modulating effect of the metal on these isotherms results from the contribution of at least these three factors. As already mentioned, the electronic structure of nitroprussides is dominated by the NO group. From this fact, no simple correlation among the nature and amount of the T metal at the pore surface and the maximum H₂ adsorption can be established. The largest n_p value (maximum adsorption) was observed for Mn. The larger ionic radius for Mn²⁺, compared to Co²⁺,⁴¹ leads to a slight increase for the cavity volume and the cavity windows size when some cobalt atoms are replaced by manganese at the cavity surface. These two facts could explain the observed increase for the H₂ adsorption capacity in Co_{0.93}Mn_{0.07}[Fe(CN)₅NO] relative to simple cobalt nitroprusside. For this compound, the involved adsorption heat was estimated, and no difference regarding the simple composition was found (Figure 13). At the opposite position of this series Cd_{0.11}Co_{0.89}[Fe(CN)₅NO] is found. Because in this case the cavity volume is even larger, the smaller n_p value was attributed to the effect of the Cd atom on the adsorption potential for H₂ molecules. Within the considered metals, the greater ionic radius corresponds to Cd,

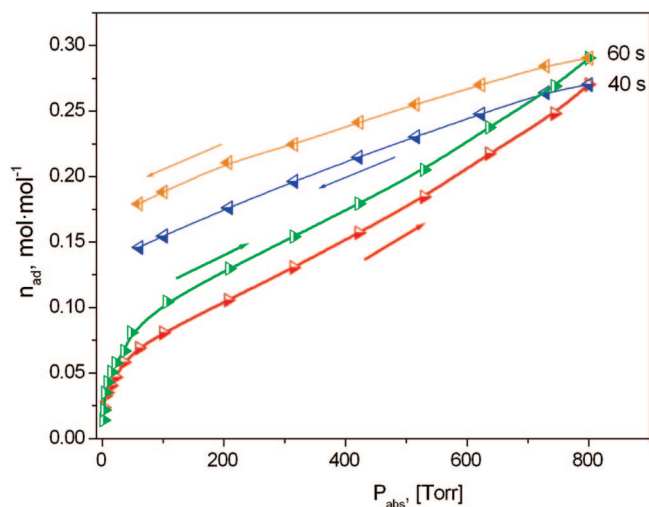


Figure 12. Kinetic effects for the hydrogen adsorption in Mn²⁺ nitroprusside. The obtained adsorption curve shows a nonreversible behavior and has a pronounced dependence on the equilibrium time after dosing. The equilibrium time after dosing is indicated. Such behavior was ascribed to the combined effect of narrow pore windows and a strong interaction of the hydrogen molecule with the channels surface that reduces the diffusion rate.

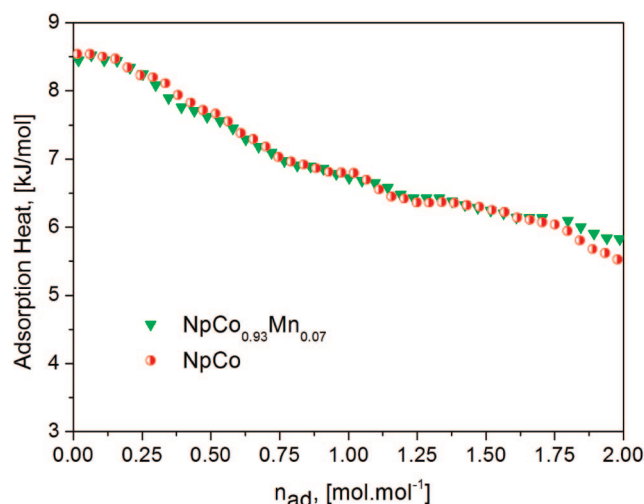


Figure 13. Hydrogen adsorption heat for Co and Co–Mn nitroprussides.

and from this fact, it has the lower polarizing power and contributes the reduction of the electric field gradient at the cavity.

For all studied samples of cubic nitroprussides, slight kinetic effects for the H₂ adsorption were observed, even for large

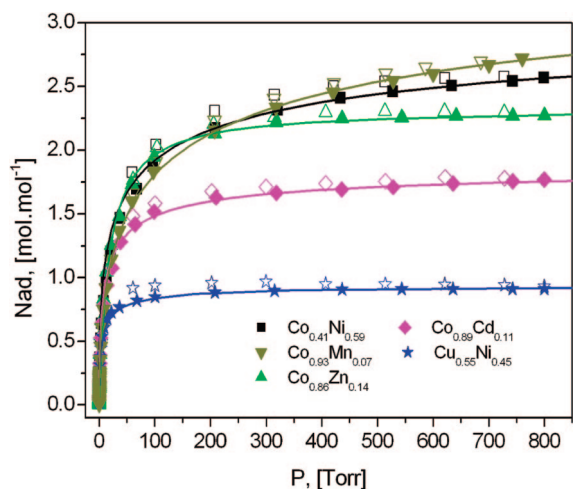


Figure 14. Hydrogen adsorption isotherms in $\text{Co}_{1-x}\text{T}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $\text{Cu}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. The highest storage capacity was found for cobalt–manganese nitroprusside. For all the studied samples slight kinetic effects were observed, even for large equilibrium time. Solid symbol: adsorption; open symbol: desorption.

equilibrium intervals (60 s) up to a week of measurement time. Such behavior was attributed to the large polarizing power of the NO group, which deforms the environment of the iron atom in the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ unit. The average $\text{C}_{\text{eq}}-\text{Fe}-\text{C}_{\text{eq}}$ angle (C_{eq} represents equatorial carbons) in cubic nitroprussides is $\sim 170^\circ$.^{20,34} In addition, the environment of the outer metal is also distorted; on average, $\text{N}_{\text{eq}}-\text{T}-\text{N}_{\text{eq}}$ (N_{eq} represents equatorial nitrogens) is $\sim 177^\circ$.^{20,34} These local distortions reduce the effective cavity windows size and the H_2 diffusion rate. For Prussian blue analogues where the H_2 adsorption has been studied, also with a cubic (Fm3m) structure but practically free of such local distortions, the occurrence of kinetic effects in the obtained data has not been reported.^{14,15,18,19}

Role of the Metal on the H_2 Adsorption Potential. In the LF model used to evaluate the H_2 adsorption data, the estimated value for the osmotic coefficient (g) represents a sensor for the strength of the guest–host interaction.⁴⁵ We have found that this parameter is particularly useful in comparative studies for the H_2 storage in a given family of materials.²⁹ For $g = 1$, eq 2 is equivalent to the Langmuir model, which supposes a mobile adsorbate without lateral interactions among the adsorbate particles, with all of them sensing the same adsorption potential.⁴⁶ A value of $g > 1$ represents a deviation from such ideal conditions. When the value of g for the adsorption isotherms recorded at 75 and 85 K are compared, the larger g values correspond to the former (Table 4). This behavior confirms the interpretation given to the value of g . At a lower adsorption temperature, the H_2 molecule senses a stronger adsorption potential, and a more localized adsorption is expected. Corresponding with the reported adsorption heats for NPNi and NPCo,¹⁷ the estimated g value for Ni is slightly greater than for Co, 2.4 vs 2.2. A metal at the cavity surface with a higher polarizing power leads to a stronger interaction for H_2 with the cavity surface. According to the value of g and within the mixed compositions containing Co, the order for the strength of the guest–interaction is $\text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn}$ (Table 4). Except for Zn, this is the order of these metals according to their polarizing power.³⁸ For NPNi_{0.45}Cu_{0.55} the smaller g value (1.55) was found (Table 4), which was attributed to the above-discussed bonding interaction properties of copper with the CN group, which reduces the effective charge on the copper atom and its polarizing power.

The H_2 coordination to the metal centers located at cavity surface supposes the stabilization of that bond through an electron back-donation from the metal t_{2g} orbitals to the σ^* orbitals of the hydrogen molecule.⁴⁷ Divalent transition metals have a relatively low electron density to favor that back-donation effect. However, a direct interaction of H_2 with the metal in this family of materials can not be discarded, particularly for those metals with a high ability to subtract charge from the CN groups.

Conclusions

The hydrogen adsorption in divalent transition metal nitroprussides was found to be dominated by the electrostatic interaction between the H_2 molecule quadrupole moment and the pore electric field gradient. For Cu with only interstitial voids, no hydrogen adsorption was observed. In porous structures with narrow channels (Mn, Zn, Cd), the electrostatic interaction and the narrow channels system are responsible for the pronounced kinetic effects observed in the recorded adsorption isotherms. The highest adsorption capacities were found for cubic phases where the larger available free volume is combined with an appropriate adsorption potential within the cavity. Such an adsorption potential is determined by the metals found at the cavity surface and it can be modulated by the combination of different metals. This family of compounds forms true solid solutions where the obtained structure is determined by the metal that prevails in the composition of the formed solid. For the adsorption of CO_2 , no kinetic effects were observed. This was attributed to the small cross section for this molecule along O–C–O axis. The CO_2 adsorption in the studied solids is also dominated by the electrostatic interaction between the carbon dioxide quadrupole moment and the cavity electric field gradient.

Acknowledgment. L.R. acknowledges the support provided by the ALFA Project NANOGASTOR for her PhD studies. The help of J. Rodríguez-Hernández and M. Avila-Santos for the preparation of some illustrations is highly appreciated. This research was partially supported by the Projects SEP-2004-C01-47070, SEP-CONACyT-2007-61541, and DGAPA IN-115708. The authors thank E. Fregoso-Israel from IIM-UNAM for the TG data collection and J.C. Llópez by the facility for the CO_2 adsorption data acquisition in ASAP 2010 equipment. The access to Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) at Campinas, Brazil is greatly recognized.

Supporting Information Available: Supplementary structural information (XRD, IR, Mössbauer, and TG) and adsorption data are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353, and references therein.
- U.S. Department of Energy, Energy Sources, Hydrogen, <http://www.energy.gov/energysources/hydrogen.htm>.
- Chen, P.; Xiong, Z., J.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, L. K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10967.
- Chen, P.; Xiong, Z., J.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, L. K. *Nature* **2002**, *420*–302.
- Janot, R.; Eymery, J.B.; Tarascon, J.M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2335.
- Torres, F. J.; Vitillo, J. G.; Civalieri, B.; Ricchiardi, G.; Zecchina, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2505.
- Naab, F.U.; Dhoubhadel, M.; Gilbert, J. R.; Savage, L. K.; Holland, O. W.; Duggan, J. L.; McDaniel, F. D. *Phys. Lett. A* **2006**, *352*, 152.
- Bhatia, S. K.; Myers, A. L. *Langmuir* **2006**, *22*, 1688.

- (9) Kazansky, V. B.; Borovkov, V. Y.; Karge, H. G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 251.
- (10) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Vitillo, J. G.; Ricchiardi, G.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Bjorgen, M.; Lilleruk, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6361.
- (11) Rosi, N. L.; Exkert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeff, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.
- (12) Zhao, X.; Xiao, B.; Fletche, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, J. *Science* **2004**, *306*, 1012.
- (13) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- (14) Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506.
- (15) Chapman, K. W.; Southon, P. D.; Weeks, C. L.; Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3322.
- (16) Hartman, M. R.; Peterson, V. K., Y.; Liu, Y.; Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221.
- (17) Culp, J. T.; Matranga, C.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8325.
- (18) Kaye, S. S.; Long, J. R. *Catal. Today* **2007**, *120*, 311.
- (19) Natesakhawat, S.; Culp, J. T.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1055.
- (20) Balmaseda, J.; Reguera, E.; Gomez, A.; Roque, J.; Vazquez, C.; Autie, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11360.
- (21) Chen, B.; Ockwing, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745.
- (22) Louer, D.; Vargas, R., J. *Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542.
- (23) Guinier, A., *X-Ray Diffraction*; Dover Publications: Mineola, New York, 1994.
- (24) Dubinin, M. M., In *Progress in Surface Science and Membrane Science*; Cadenheat, D. A. Ed.; Academic Press: New York, 1975.
- (25) Bering, B. P.; Serpinskii, V. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, *11*, 2427.
- (26) Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autie, M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *96*, 222.
- (27) Stoeckli, F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 2265.
- (28) Roque-Malherbe, R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *41*, 227.
- (29) Reguera, L.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5589.
- (30) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, 1999.
- (31) Reguera, E.; Dago, A.; Gómez, A.; Fernández, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3139.
- (32) Mullica, D. F.; Sappenfield, E. L.; Tippin, D. B.; Leschnitzer, D. H. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 99.
- (33) Gomez, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E. *J. Chem. Crystall.* **2004**, *34*, 893.
- (34) Gomez, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E. *Powder Diffract.* **2007**, *22*, 27.
- (35) Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E.; Mir, M.; Mascarenhas, Y. P. *Powder Diffract.* **2007**, *22*, 40.
- (36) Torres, E.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Reguera, E. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *86*, 371.
- (37) Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Champi, A.; Duque, J. G.; Granados, E.; Rettori, C. *Z. Physik. Chem.* **2006**, *220*, 1609.
- (38) Zhang, Y. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3886.
- (39) Gomez, A.; Reguera, E.; Lanchan, C. *Polyhedron* **2001**, *20*, 165.
- (40) Denton, A. R.; Ashcroft, N.W. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3116.
- (41) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- (42) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- (43) Rodríguez-Hernández, J.; Gómez, A.; Reguera, E. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6076.
- (44) Reguera, E.; Balmaseda, Rodríguez-Hernández, J.; Autie, M.; Gordillo, A.; Yee-Madeira, H. *J. Por. Mater.* **2004**, *11*, 219.
- (45) Yakubov, T. S.; Bering, B. P.; Dubinin, M. M.; Serpinskii, V. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 463.
- (46) Roque-Malherbe, R., In *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, London, New York, 2007.
- (47) Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.

Hydrogen Storage in Zeolite-Like Hexacyanometallates: Role of the Building Block

L. Reguera,[†] J. Balmaseda,[‡] C. P. Krap,[§] M. Avila,[§] and E. Reguera^{*,§,⊥}

Universidad de La Habana, Cuba; Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México; Instituto Politécnico Nacional, México, and Universidad de La Habana, Cuba.

Received: March 31, 2008

Hydrogen storage in zeolite-like hexacyanometallates, $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2$ with $A = K, Rb, Cs$, and $M = Fe, Ru, Os$, was studied. In a previous article, we have reported the role of the exchangeable metal (A) for $M = Fe$ on the H_2 adsorption. This contribution concerns to the effect of the molecular block, $[M(CN)_6]$, on the recorded H_2 adsorption isotherms and the corresponding adsorption heats. This family of porous materials can be considered as octahedral anionic blocks, $[M(CN)_6]^{4-}$, assembled by zinc (2+) atoms linked at their nitrogen ends. The porous framework topology was described from the refined crystal structures. In the resulting 3D network the zinc atom is found with a tetrahedral coordination. This leads to formation of ellipsoidal cavities, of about $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, which remain communicated by elliptical windows. The H_2 adsorption heat was estimated using the isosteric method from isotherms recorded at 75 and 85 K. The estimated values for the adsorption heats follow the order: $Os > Ru > Fe$. The building block contribution to the H_2 adsorption potential takes place through the charge delocalization from the inner metal (M) to increase the electric field gradient at the cavity surface. The CO_2 adsorption isotherms are also conclusive on the contribution of the building block to the cavity adsorption potential. All of the studied samples were characterized from X-ray diffraction, infrared, and thermogravimetric data.

1. Introduction

The progress of human civilization is closely related to the availability of energy sources. From the first industrial activity for exploitation of petroleum, in 1859,¹ and then its processing to obtain different derivatives, practically all of the known technological advances have been linked to the use of this fossil fuel. Petroleum and other fossil fuels are nonrenewable energy resources, and for the next decades a definitive decline in their availability and production are expected. In addition, the combustion of fossil fuels leads to CO_2 emission, which is responsible for the global warming and of the related climate changes.² From these facts, the research and development activities on renewably energy sources have received increasing attention in the last decades. In this sense, sunlight harvesting appears to be most attractive solution.³ However, for applications like automotive vehicles, and also as an energy storage medium, a secondary energy bearer is required. Hydrogen is a promising secondary-energy bearer related to its clean combustion (produces water as byproduct) and high heating value (572 kJ/mol). For such applications, the main fundamental and technological challenge is to find appropriate methods for hydrogen storage. Hydrogen, in its molecular form, H_2 , can only be maintained in liquid state below 32.7 K (the H_2 critical temperature), independent of the applied pressure, and the liquefaction process consumes about 40% of the energy to be generated. H_2 storage at high pressure appears to be impractical, for a pressure of 345 atm. a density of 15/g is obtained, relatively low compared with 70 g/L for liquid state. Regarding the hydrogen storage

for vehicular applications, the U.S. Department of Energy (DOE) has set a series of targets, nowadays worldwide accepted as reference targets, which include a gravimetric storage capacity of at least 9 wt % (2015 target), and with an appropriate adsorption–desorption kinetics at temperatures below 373 K to allow a quick and safe refueled process.⁴

The highest hydrogen storage capacity has been reported through the use of chemical and metal hydrides but, with these materials, the hydrogen desorption usually requires of high temperatures (>500 K) and the reversibility is not always guaranteed.⁵ These features are the main handicap of these storage media. An attractive option is the physical adsorption due to its reversibility, but with the inconvenience, to date, of relatively low gravimetric density of adsorbed hydrogen.⁶ Several families of porous materials have been evaluated for hydrogen storage, among them, carbon-based materials,⁷ zeolites,⁸ and metal-organic frameworks.^{9–11} For zeolites, the presence of exposed highly polarizing cations in channels and cavities has been related to the possibility of attaining an appropriate stabilization for the hydrogen molecule within the microporous structure.^{6,8,12} More recently, cyanide-based porous coordination polymers have received certain attention as a prototype of materials for hydrogen storage.^{13–24} The relatively high ability that these last materials show for the hydrogen storage has been attributed to the availability of free coordination sites for the nitrogen-bound metal site at the pores' surface, in their anhydrous phases, and/or to an appropriate electric field gradient within the cavity.^{13–23} From a recent study, we have reported on the role of the exchangeable alkali metal for the H_2 storage in zeolite-like hexacyanoferrates (II), $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ ($A = K, Rb, Cs$).²¹ However, to the best of our knowledge, the effect of the building block on the H_2 adsorption potential in this family of materials has not been reported. The H_2 adsorption isotherms at 75 and 85 K were now recorded for $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2$ with $M = Fe, Ru, Os$. The estimated values

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ereguera@yahoo.com.

[†] Facultad de Química.

[‡] Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, México, D.F. C.P. 04510.

[§] Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada- Unidad Legaria.

[⊥] Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales.

for the adsorption heats follow the order Os > Ru > Fe, suggesting that the building block effectively contributes to the adsorption potential for H₂ in this family of materials. This evidence is also supported by the recorded CO₂ adsorption data. A discussion on the nature of such contribution is provided. All of the samples to be studied were characterized from X-ray diffraction (XRD), infrared (IR), and thermogravimetric (TG) data.

2. Experimental Section

Hot aqueous solutions (0.01 M) of zinc chloride and K₄[M(CN)₆]·3H₂O with M = Fe, Ru, Os, were mixed and the resulting precipitate separated after 2 days of aging within the mother liquor at the temperature of precipitation (333 K). The obtained solid was washed several times with distilled water until to obtain a solution free of chloride, according to the silver precipitate test. Then the solid was dried in air until it had a constant weight. The nature of the solids as hexacyanometallates was confirmed from IR spectra. The metals atomic ratio in the samples was estimated from X-ray energy-dispersed spectroscopy (EDS) analyses, using a spectrometer (from Noran Co.) coupled to a scanning electron microscope (SEM) (from Jeol Co.). The hydration degree (number of water molecules per formula unit) was estimated from TG curves. The compounds containing rubidium and cesium as exchangeable metals were prepared through ionic exchange from Zn₃K₂[M(CN)₆]₂·xH₂O in aqueous solutions at 333 K, according to a reported procedure.²⁵ The ionic exchange process was monitored from EDS analyses for the involved alkali metals. Potassium hexacyanoruthenate(II) and hexacyanoosmate(II) used were prepared from RuCl₂·H₂O and OsO₄ and KCN according to procedures indicated in the Supporting Information. The nature and purity of all of the intermediate and end products were tested by IR spectroscopy and XRD measurements. The structural characterization of the samples to be studied was carried out from IR and XRD data.

A high-resolution TA Instrument (Hi-ResTM) thermo-gravimetric analyzer TGA 2950 and instrument control software Thermal Advantage version 1.1A were used to measure the weight loss profiles for the studied samples. The TGA 2950 was used in dynamic rate mode where the heating rate is varied dynamically according to a ramp in response to the derivative of weight change (as derivative increases, heating rate is decreased and vice versa). The heating rates were constrained to be at the 0.001 to 5 K/min range with an instrumental resolution of 5. The furnace purge was nitrogen using flow rates of 100 mL/min. IR spectra were collected using an FTIR spectrophotometer (Spectrum One, from PerkinElmer) and the KBr pressed disk technique. XRD powder patterns were recorded in Bragg–Brentano geometry by means of a D5000 diffractometer (from Siemens) and monochromatic Cu Kα radiation, from 5 to 110 °(2θ), at a step size of 0.025 and 25 s of counting time. The structural refinement from the obtained XRD powder patterns was carried out with the Fullprof 2005 code²⁶ and pseudo-Voigt peak shape lines. Peak profiles were calculated within 10 times the half-line width. The background was modeled through third order polynomial fitting.

The CO₂ and H₂ adsorption isotherms were recorded using ASAP 2020 analyzer (from Micromeritics). Sample tubes of known weight were loaded with 40–50 mg of sample and sealed using TranSeal. Previous to the CO₂ or H₂ adsorption, the samples were degassed on the ASAP analyzer using a heating rate of 1 K/min and then maintained at the dehydration temperature indicated by the TG curve until to obtain a stable

outgas rate below 10⁻⁶ Torr. The degassed sample and sample tube were weighed and then transferred back to the analyzer with the TranSeal preventing exposure of the sample to air. After volume measurement with helium, the degassing was continued for 24 h at 353 K in the sample port. Measurements were performed at 75 and 85 K using liquid N₂ and argon baths for H₂, and at 273 K for CO₂. These relatively low temperatures for liquid N₂ (75 K) and argon (85 K) are related to the local atmospheric pressure, 586 Torr.

The hydrogen adsorption isotherms were evaluated according to Langmuir–Freundlich (LF) equation based on the vacancy solutions theory:²⁷

$$P_{\text{eq}} = P_{0.5} \left(\frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{p}} - n_{\text{ad}}} \right)^g \quad (1)$$

In eq 1, n_{ad} is the amount adsorbed at the equilibrium pressure, P_{eq} , n_{p} is the limiting amount filling the micropores, and $P_{0.5}$ is the equilibrium pressure at $n_{\text{p}}/2$, and g is the osmotic coefficient of the solution of vacancies and adsorbates and are related to the solution deviation from ideality. The value of g can be used as sensor for the strength of the guest–host interaction.^{21–23}

As will be discussed below, the recorded CO₂ adsorption isotherms correspond to two adsorption domains. The domain of low relative pressure values was fitted according to the Langmuir model,²⁸

$$n_{\text{ad}} = n_{\text{p}} K_{\text{L}} P_{\text{eq}} / (1 + K_{\text{L}} P_{\text{eq}}) \quad (2)$$

where K_{L} is the Langmuir constant. In eq 2, n_{p} represents the limiting amount occupying the adsorbate monolayer.

In the adsorption domain of higher relative pressures, the recorded isotherm corresponds to the pore volume filling, and it was fitted using the Dubinin–Astakhov (DA) equation,²⁹

$$n_{\text{ad}} = n_{\text{p}} \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E_0} \ln(P_{\text{r}}^{-1}) \right]^n \right\} \quad (3)$$

where $P_{\text{r}} = P_{\text{eq}}/P_{\text{v}}$ is the relative pressure; E_0 is the characteristic energy; n is the heterogeneity parameter; R is the universal gas constant; and T is the temperature.

The enthalpy of adsorption (ΔH_{ads}) was obtained by the isosteric method from isotherms recorded at two temperatures and then using a variant of the Clasius–Clapeyron equation to calculate the ΔH_{ads} value according to the following:²⁸

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (4)$$

3. Results and Discussion

3.1. Structural Characterization of the Materials to be Studied. For the ruthenium and osmium series, the materials under study were found to be isomorphous with their iron analogues,³⁰ crystallizing with a rhombohedral unit cell ($R\bar{3}c$). In Table 1, the estimated cell parameters for all the series are collected. The corresponding XRD powder patterns, experimental, and fitted, and the refined crystal structures are available in the Supporting Information. As starting structural model to be refined, the reported structure for Zn₃K₂[Fe(CN)₆]₂·xH₂O was taken.³¹ This structure provided the initial positions for the framework atoms. The interatomic C–N distance was constrained to take values within certain limits considering results from single crystal studies in analogue compositions.^{25,31,32} The crystal structure of these series of zinc compounds can be considered as the assembling of MC₆ octahedra and ZnN₄ tetrahedra to form a porous 3D framework (Figure 1). It can also be regarded as M(CN)₆ octahedral blocks bridged by zinc

TABLE 1: Formula Unit, Unit Cell Parameters, $\nu(\text{CN})$ and $\nu(\text{M}-\text{C})$ Frequencies, and the Estimated Dehydration Temperature

formula unit	cell parameters ^a , [Å]	$\nu(\text{CN})$, [cm ⁻¹]	$\nu(\text{M}-\text{C})$, [cm ⁻¹]	dehyd. temp., [K]
Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·6.8H ₂ O	$a = b = 12.5409(3)$, $c = 32.158(1)$	2100	493	436
Zn ₃ K ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·6H ₂ O	$a = b = 12.8759(1)$, $c = 32.6814(6)$	2103	481	327
Zn ₃ K ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·5.6H ₂ O	$a = b = 12.8709(5)$, $c = 32.6447(6)$	2089	496	319
Zn ₃ Rb ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·6.8H ₂ O	$a = b = 12.5013(2)$, $c = 32.512(1)$	2099	494	390
Zn ₃ Rb ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·6H ₂ O	$a = b = 12.8296(5)$, $c = 33.0563(1)$	2104	482	387
Zn ₃ Rb ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·5.6H ₂ O	$a = b = 12.8289(2)$, $c = 32.9920(5)$	2090	504	385
Zn ₃ Cs ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·6.8H ₂ O	$a = b = 12.4841(3)$, $c = 32.832(4)$	2098	491	370
Zn ₃ Cs ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·6H ₂ O	$a = b = 12.8046(4)$, $c = 33.3931(5)$	2101	478	368
Zn ₃ Cs ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·5.6H ₂ O	$a = b = 12.7830(7)$, $c = 33.5318(1)$	2090	507	366

^a In a hexagonal cell representation.

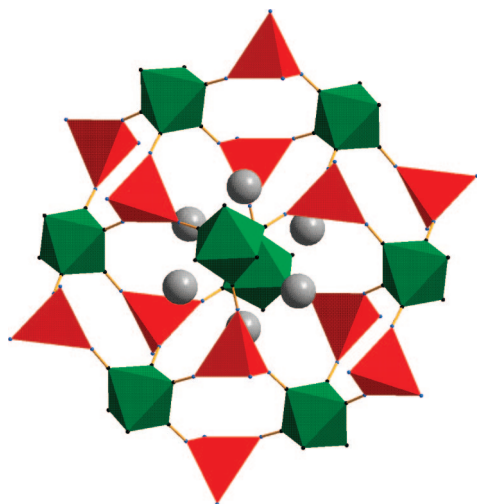


Figure 1. Framework of the materials under study. The exchangeable alkali metals located close to the ZnN₄ polyhedron corners are indicated with small spheres. That position for the alkali metal corresponds to the estimated coordinates for a hydrated material with five water molecules per formula unit.

atoms tetrahedrally coordinated at their nitrogen ends. The synthesis process corresponds to this second option. During the zinc salt formation, the building unit, [M(CN)₆], approximately preserves its original geometry; however, the N–Zn–N bond deviates from the linearity. On average, the N–Zn–N angle was estimated to be 108°. The formation of windows of elliptical shape and also of ellipsoidal cavities is related to such deviation from linearity. Each of these cavities, of ca. 12.5 × 9 × 8 Å, remains communicated by six elliptical windows of about 6 Å of larger diameter (Figure 1). This cavity geometry has been confirmed by ¹²⁹Xe NMR spectra.³³ At the surface of a given cavity, 8 octahedra and 12 tetrahedra are found, and because these building units are shared by a neighboring cavity, the amount of formula units per cavity is 2. The exchangeable or charge balancing ion (A) is located close the cavity windows, near to the ZnN₄ corners (in hydrated samples). This is probably related to certain concentration of electric field gradient in that region due to the local deformation around the zinc atom together with the excess of negative charge from the anion. However, for different hydration degree related to the involved alkali ion (A⁺) deviations from such position are found,^{25,31,32} suggesting that the cation has certain mobility within the cavity and its equilibrium position probably depends on the nature and amount of adsorbed species.

The IR spectrum is a good structural sensor for hexacyanometallates. The $\nu(\text{CN})$ band frequency senses the valence, electronic configuration, and coordination number of the metals bonded at the carbon and nitrogen ends of the CN ligands.³⁴ For iron and ruthenium, this vibration was observed around 2100

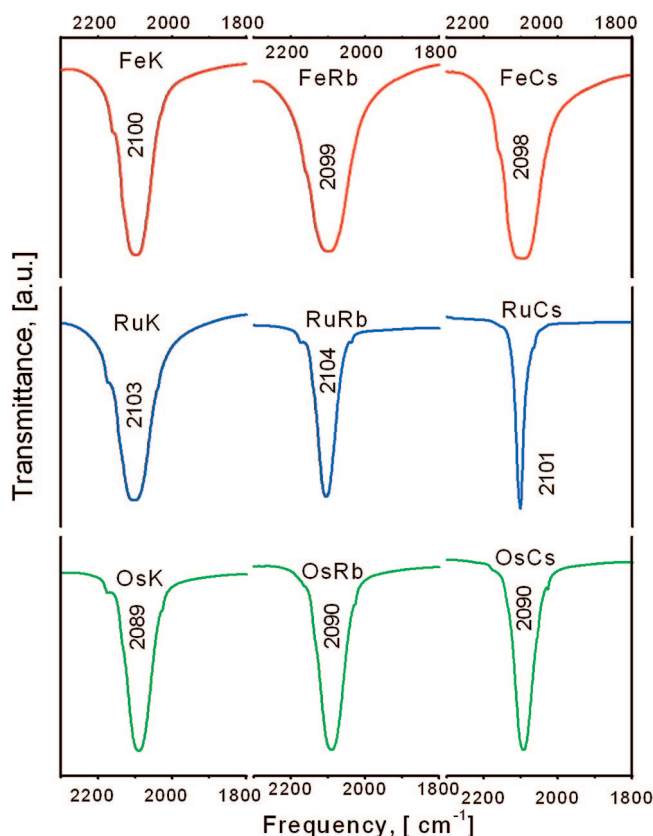


Figure 2. IR spectra (the $\nu(\text{CN})$ stretching region only) for the studied series of zeolite-like zinc hexacyanometallates (II). Indicated is the $\nu(\text{CN})$ frequency.

cm⁻¹, and at 10 cm⁻¹ lower frequency (2090 cm⁻¹) for osmium (Figure 2, Table 1). For analogue families of manganese and cadmium hexacyanometallates(II), also the lower frequency for the $\nu(\text{CN})$ vibration is found for the osmium series.³⁵ In hexacyanometallates, the metal t_{2g} orbitals and the π^* orbitals of the CN groups are in appropriate space disposition to allow their partial overlapping. These orbitals have similar energy, which also facilitates the charge transfer among them. From these features, the well-known metal to ligand π -back charge donation in hexacyanometallates results. This is sensed in the IR spectrum as a decrease for the $\nu(\text{CN})$ frequency.³⁶ The relatively low $\nu(\text{CN})$ frequency observed for the osmium series (Figure 2) is caused by a strong π -back donation from the osmium atom. Compared with iron and ruthenium, osmium shows a better ability to the back-bonding interaction because third-row metals have more diffuse d orbitals. The π -back-donation leads to a relatively large concentration of charge on the CN group, which is probably localized on the nitrogen end. The well-known magnetic ordering in transition metals hexacya-

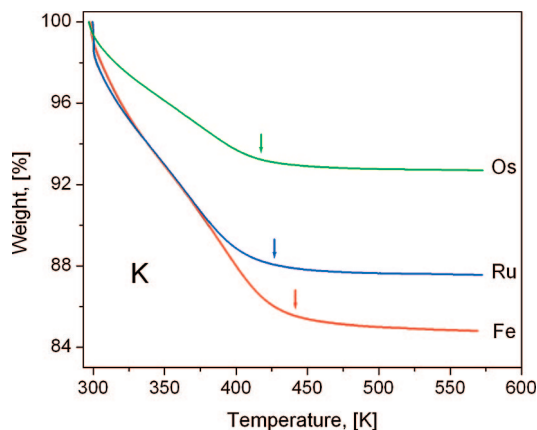


Figure 3. TG curves (dehydration region) for $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$. Similar TG curves were obtained for $\text{A} = \text{Rb}$ and Cs . The arrows indicate the dehydration temperature which follows the order $\text{Os} < \text{Ru} < \text{Fe}$.

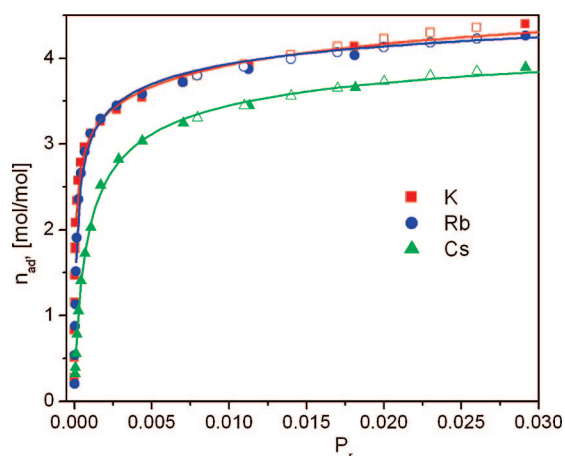


Figure 4. CO_2 adsorption isotherms for the ruthenium series, $\text{Zn}_3\text{A}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2$ with $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. These isotherms were fitted using a combination of Langmuir and Dubinin–Astakhov models.

nometallates is conclusive in that sense. The charge removed from the inner metal through the π -back bonding interaction is placed on the nitrogen end, and this makes possible the metals electronic cloud overlapping.^{37–39} The π -back bonding interaction leads to a stronger $\text{M}-\text{CN}$ bond. In the IR spectrum, this is observed as a frequency blue shift for the $\nu(\text{M}-\text{C})$ vibration. To the osmium series belong the largest $\nu(\text{M}-\text{C})$ frequency shifts (Table 1).

Figure 3 shows the TG curves for $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$. Similar sets of TG curves were obtained for rubidium and cesium (see Supporting Information). The temperature value where the sample becomes anhydrous shows a gradual low-temperature shift. This temperature shift follows the order $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$. This corresponds to a weaker interaction for the alkali metal with the coordinated waters, the last ones to be evolved. A stronger interaction of the alkali metal (A) with the cavity surface, through the mentioned charge delocalization, causes a decrease for its effective polarizing power, and a weaker interaction with the coordinated waters results. This is sensed as a lower dehydration temperature.

3.2. Carbon Dioxide Adsorption Data. Figure 4 shows the CO_2 adsorption isotherms for the ruthenium series. Analogue isotherms were observed for iron and osmium series (Supporting Information). According to these isotherms, the maximum amount adsorbed filling the pore volume follows the order $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. This behavior is analogue to the previously

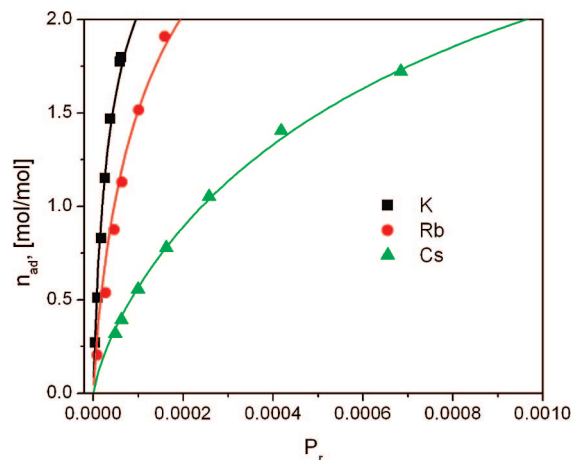


Figure 5. Low-pressure region of the CO_2 adsorption isotherms for the Ru series, $\text{Zn}_3\text{A}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2$ with $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. That region was fitted using the Langmuir model.

observed for the iron series.²¹ The exchangeable metal occupies a fraction of the cavity volume reducing the available volume for the CO_2 adsorption. To the bigger metal, cesium, the lower maximum adsorption corresponds.

In the recorded CO_2 adsorption isotherms, two adsorption domains were appreciated. The adsorption in the low pressures region can be fitted according to the Langmuir model as shown in eq 2. Figure 5 shows the fitting of that region for the ruthenium series. That region corresponds to a maximum adsorption of 2 mol/mol. This is equivalent to a CO_2 molecule per exchangeable metal (A), the monolayer of CO_2 adsorbed on the metal. The isotherm slope in that region follows the order $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$, suggesting that the adsorption potential is dominated by the electrostatic interaction between the metal polarizing power and the adsorbate quadrupole moment. Such dependence was already observed for the iron series.²¹

The CO_2 adsorption isotherms were fitted as a whole through a combination of eqs 2 and 3, limiting the fitting according to eq 2 for the region below 2 mol/mol. The estimated values for the Langmuir constant (K_L) and the DA model parameters are collected in Table 2. In accordance with the qualitative evaluation of the recorded isotherms at low pressures, the K_L values follow the order $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ for all of the series. For a given cation and different building blocks, no definite trend was observed (Table 2). The adsorption potential in that region is dominated by the electrostatic interaction between alkali metal and the CO_2 molecule, probably shielding any contribution from the building block (discussed below).

In the DA model, the heterogeneity parameter (n) indicates the heterogeneity sensed by the probe molecule for the adsorption potential. A large n value corresponds to an adsorption potential with low heterogeneities. According to the obtained values for this parameter (n) (Table 2), as bigger and less polarizing is the metal found within the cavity, a more homogeneous adsorption potential is sensed by the CO_2 molecule. This adsorption domain corresponds to molecules that are adsorbed at increasing distance from the alkali metal, and in consequence, sensing a weaker and variable electric field gradient. For potassium, the most polarizing metal within the studied series, the larger variation in that local adsorption potential is expected and really sensed as the smaller n value. By the same reason, to cesium the less heterogeneous potential corresponds. When the values of n are examined according to the involved building block, the heterogeneity for the adsorption potential follows the order $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$. This was attributed

TABLE 2: Results Derived from the CO₂ Adsorption Isotherms Fitting According to a Combination of the Langmuir and Dubinin–Astakhov Models^a

compound	K_L	E_o , [kJ/mol]	n_p , [mol/mol]	n	CO ₂ /cavity	wt [%]
Zn ₃ K ₂ Fe ₂	0.97 ± 0.22	17.4 ± 0.2	4.4 ± 0.1	2.9 ± 0.1	8.8	29
Zn ₃ Rb ₂ Fe ₂	0.29 ± 0.003	16.9 ± 0.3	3.8 ± 0.1	5.1 ± 0.7	7.6	22
Zn ₃ Cs ₂ Fe ₂	0.172 ± 0.004	12.8 ± 0.4	3.1 ± 0.2	5.9 ± 1.6	6.2	16
Zn ₃ K ₂ Ru ₂	1.09 ± 0.01	16.1 ± 0.7	4.2 ± 0.2	2.0 ± 0.2	8.4	25
Zn ₃ Rb ₂ Ru ₂	0.34 ± 0.02	17.5 ± 0.2	4.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	8.0	21
Zn ₃ Cs ₂ Ru ₂	0.155 ± 0.006	15.8 ± 0.4	3.5 ± 0.1	2.4 ± 0.2	7.0	16
Zn ₃ K ₂ Os ₂	0.93 ± 0.02	11.2 ± 1.2	3.7 ± 0.2	1.4 ± 0.1	7.4	18
Zn ₃ Rb ₂ Os ₂	0.61 ± 0.09	12.4 ± 1.8	3.6 ± 0.2	1.8 ± 0.4	7.2	15
Zn ₃ Cs ₂ Os ₂	0.120 ± 0.001	13.6 ± 0.6	3.5 ± 0.2	2.5 ± 0.3	7.0	14

^a K_L , the Langmuir constant; n_p , the limiting amount adsorbed filling the micropores; E_o , characteristic energy; n , heterogeneity parameter; and storage capacity in weight percent (wt %).

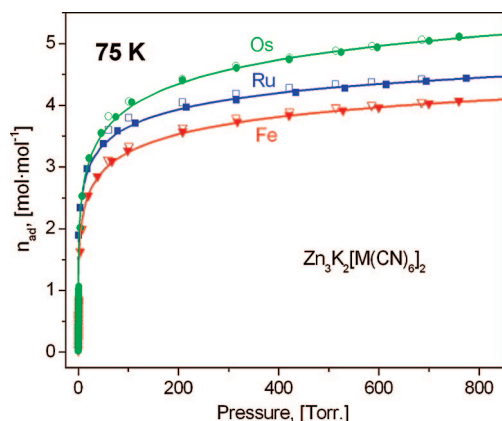


Figure 6. H₂ adsorption isotherms at 75 K for Zn₃K₂[M(CN)₆]₂, M = Fe, Ru, Os. For Rb and Cs series analogue behaviors were observed (Supporting Information).

to the charge accumulation on the cavity surface through the already-mentioned charge delocalization from the inner metal through the π -back-donation mechanism.

In the DA model, the characteristic energy (E_o) represents the average energy involved in the adsorption process. From this fact, the value of E_o can be used as a sensor for the guest–host interaction. According to the estimated E_o values (Table 2), for the iron series the order is K > Rb > Cs, which agrees with a previous study on these compounds.²¹ However, for the osmium series the inverse order was found, Cs > Rb > K, whereas for ruthenium an intermediate behavior was noted (Table 2). This suggests that the building block is contributing to the adsorption potential within the cavity. This evidence is supported by the already-discussed TG results.

3.3. Hydrogen Adsorption Isotherms. Figure 6 shows the recorded H₂ adsorption isotherms at 75 K for the K series, Zn₃K₂[M(CN)₆]₂ with M = Fe, Ru, Os. For rubidium and cesium series, analogue H₂ adsorption isotherms were recorded (Supporting Information). From their simple inspection, valuable qualitative information is obtained. The H₂ molecule senses a relatively strong adsorption potential within the cavity. At about 200 Torr, the recorded adsorption isotherms show evidence of saturation. The isotherms slope at low relative pressures follows the order of Os > Ru > Fe, suggesting that this is the order for the adsorption potential. This order suggests that the building block has a definite contribution to the H₂ adsorption. Analogue qualitative information is obtained from the adsorption isotherms recorded at 85 K (Supporting Information). In Table 3, the results obtained from the adsorption data fitting according to eq 1 are collected. For a given exchangeable metal, the limiting amount filling the micropores, n_p , follows the order: Os > Ru > Fe. The observed variation for the n_p value within the three

series both at 75 and 85 K (Table 3) was ascribed to the available space in the cavity to accommodate H₂ molecules. Within the considered alkali metals, cesium is the bigger one and occupies an important fraction of the cavity volume. This explains the variation of the n_p value with the involved alkali metal.

In the LF model the estimated value for the osmotic coefficient (g) represents a sensor for the strength of the guest–host interaction.²⁷ We have found that this parameter results particularly useful in comparative studies for the H₂ storage within a given family of materials.^{21–23} For $g = 1$, eq 1 is equivalent to the Langmuir model (eq 2), which supposes a mobile adsorbate without lateral interactions among the adsorbate particles, with all of them sensing the same adsorption potential.⁴⁰ A value of $g > 1$ represents a deviation from such ideal conditions. As expected, when the value of g for the adsorption isotherms recorded at 75 and 85 K are compared, to the formers the larger g values correspond (Table 2). At a lower adsorption temperature, the H₂ molecule senses a stronger adsorption potential and a more localized adsorption. For a given alkali metal, the value of g follows the order: Os > Ru > Fe, without exception, in correspondence with the above-discussed qualitative evidence from the isotherm slope at low pressures.

3.4. Hydrogen Adsorption Heats. Figure 7 shows the dependence of ΔH_{ad} , estimated according to eq 4, for the potassium series, Zn₃K₂[M(CN)₆]₂, at relatively low values of n_{ad} , where the adsorbate–adsorbate interaction contribution to the adsorption potential can be ignored. The obtained ΔH_{ad} values follow the order Os > Ru > Fe. The same order for the values of ΔH_{ad} was found for rubidium and cesium series (Supporting Information). The larger increase for ΔH_{ad} was observed between ruthenium and osmium compounds (Figure 7), a behavior analog to that observed from IR spectra (Figure 2 and Table 1). According to the ΔH_{ad} variation for a given alkali metal, the main contribution to the adsorption heats can be attributed to the cation effect but, with a detectable component from the building block. The building block contribution to the adsorption potential together with the available cavity free volume, determines the observed difference between the recorded isotherms for a given alkali metal.

Isosteric heats of H₂ adsorption have been reported for other families of cyanometallates, particularly in Prussian blue (PB) analogues with values in the 5–7.5 kJ/mol range.^{13,16–18} In these compounds, the adsorption potential has been related to the metal centers of unsaturated coordination sphere located at the cavity surface. Such metal centers are responsible for the cavity electric-field gradient but also certain H₂-to-metal coordination type interaction could be present.²³ For the family of zinc hexacyanometallates(II), that last contribution is discarded because the zinc atoms have saturated their coordination sphere.

TABLE 3: Results Derived from the H₂ Adsorption Isotherms Fitting According to the Langmuir–Freundlich Model^a

compound	temp., [K]	n_p , [mol/mol]	H ₂ /cavity	g	wt [%]	ΔH_{ad} , [kJ/mol]
Zn ₃ K ₂ Fe ₂	75	5.8 ± 0.3	11.6	3.3 ± 0.3	1.66 ± 0.01	8.3
	85	4.5 ± 0.1	9	1.8 ± 0.2	1.29 ± 0.01	
Zn ₃ K ₂ Ru ₂	75	6.0 ± 0.6	12	3.4 ± 0.7	1.5 ± 0.2	8.4
	85	5.1 ± 0.2	10.2	2.3 ± 0.2	1.29 ± 0.05	
Zn ₃ K ₂ Os ₂	75	8.0 ± 1.0	16	3.6 ± 0.7	1.7 ± 0.2	8.6
	85	7.0 ± 0.6	14	2.8 ± 0.3	1.4 ± 0.1	
Zn ₃ Rb ₂ Fe ₂	75	4.7 ± 0.1	9.4	1.80 ± 0.08	1.19 ± 0.01	6.8
	85	4.4 ± 0.2	8.8	1.33 ± 0.08	1.11 ± 0.05	
Zn ₃ Rb ₂ Ru ₂	75	5.8 ± 0.7	11.6	2.8 ± 0.7	1.3 ± 0.2	7.2
	85	5.6 ± 0.4	11.2	1.8 ± 0.2	1.27 ± 0.09	
Zn ₃ Rb ₂ Os ₂	75	7.5 ± 1.0	15	3.6 ± 0.9	1.4 ± 0.2	7.4
	85	5.9 ± 0.4	11.8	1.9 ± 0.2	1.11 ± 0.08	
Zn ₃ Cs ₂ Fe ₂	75	4.19 ± 0.04	8.4	1.68 ± 0.05	0.95 ± 0.01	6.2
	85	3.52 ± 0.02	7.04	1.29 ± 0.03	0.79 ± 0.01	
Zn ₃ Cs ₂ Ru ₂	75	5.6 ± 0.8	11.2	2.3 ± 0.4	1.11 ± 0.2	6.9
	85	4.5 ± 0.3	9	1.7 ± 0.2	0.92 ± 0.06	
Zn ₃ Cs ₂ Os ₂	75	6.3 ± 0.6	12.6	2.5	1.1 ± 0.1	7.1
	85	4.5 ± 0.3	9	1.9 ± 0.2	0.78 ± 0.05	

^a n_p , the limit capacity of micropores; g , the osmotic coefficient), H₂/Cavity, the estimated limit amount of H₂ molecules per cavity; and wt %, the maximum estimated adsorption in weight percent.

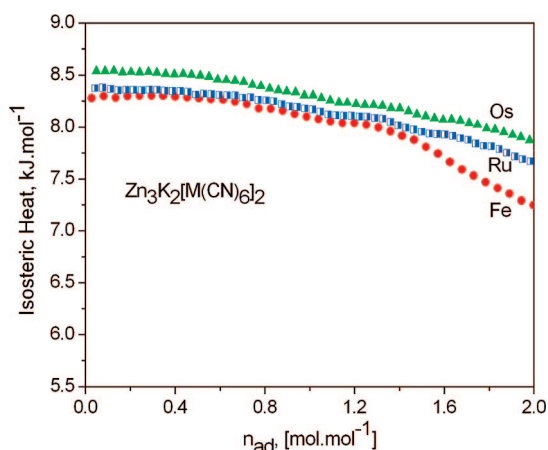


Figure 7. H₂ adsorption heat curves (the low adsorption region only) for Zn₃K₂[M(CN)₆]₂, M = Fe, Ru, Os. For rubidium and cesium series, analogue behavior was observed (Supporting Information).

In accordance with previous studies on the H₂ adsorption in porous cyanometallates,^{21,22} in the studied family of zeolite-like porous solids the adsorption potential can be attributed to the electrostatic interaction between the cavity electric field gradient and the adsorbate quadrupole moment, without discarding a small contribution from van der Waals type forces. Nevertheless, the estimated values for ΔH_{ad} are significantly larger, by about 30% (Table 3), than those reported for PB analogues.^{13,16–18,23} The obtained dependence for the values of ΔH_{ad} on the involved building block parallels the variation observed for the estimated characteristic energies (E_o) in the CO₂ adsorption.

3.5. Nature of the Observed Building Block Effect on the H₂ Adsorption. As already-mentioned, in PB analogues the H₂ adsorption potential has been related to the existence of open metal sites at the cavities surface.^{13–18} For the family of zinc hexacyanometallates(II), Zn₃A₂[M(CN)₆]₂, no direct interaction between H₂ and the framework metals is possible because for these last ones the coordination sphere is saturated with CN groups. In this case, the adsorption potential must be attributed to an electrostatic interaction of the adsorbate (H₂) quadrupole moment with the electric field gradient at the cavity. The electric field gradient at the cavity has two contributions, the excess of negative charge on the molecular block and that from the alkali

metal ion. The observed order, Os > Ru > Fe, for both ΔH_{ad} and the osmotic coefficient (g), suggests that the excess of the anion negative charge at the cavity surface depends on the involved inner metal, and for osmium the greater contribution to the cavity electric field gradient is detected.

From the study of the magnetic properties of PB analogues, it is well-known that in hexacyanometallates a large fraction of electronic density removed from the inner metal, through the π -back-donation mechanism, is located at the nitrogen end.^{37–39} Such an effect depends of the metal linked at the carbon end. For a transition metal of the first-row, for example vanadium and chromium, with relatively large ionic radius and more diffuse d orbitals, the overlapping among the metal t_{2g} and ligand π^* orbitals is favored and a large charge delocalization results. In terms of the magnetic interaction, this is equivalent to a greater value for the integral of exchange (J) and a high temperature of magnetic ordering (T_c) results.^{37,38} Within PB analogues, to these two metals highest values of T_c correspond.^{38,41} From the above-discussed IR results for zinc hexacyanometallates(II) (Figure 2, Table 1), the lowest $\nu(\text{CN})$ frequency value was found for osmium. This means that to this metal the greater charge delocalization within the materials under study takes place. The dehydration temperature shift observed from the TG curves also supports the charge delocalization according to Os > Ru > Fe. This explains the order Os > Ru > Fe for the H₂ adsorption potential sensed through the values of ΔH_{ad} and g , and also for the CO₂ adsorption using the characteristic energy (E_o) as sensor for the strength of the guest–host interaction. The charge-delocalization from the inner metal and its concentration on the cavity surface also contributes to understand the relatively high adsorption of H₂ in hexacyanometallates free of alkali metal within the cavity and without framework metals with unsaturated coordination sphere at the cavity surface; for instance, in the rhombohedral phase of zinc hexacyanocobaltate(III).²¹

The H₂ adsorption isotherms were also recorded at 273 K (Supporting Information). The H₂ adsorption potential close to room temperature resulted very weak, with a maximum adsorption about 0.2 mol/mol. In that sense, the above-discussed results must be considered of basic nature, to obtain information on the contribution of the building unit to the H₂ adsorption in this family of porous materials.

Conclusions

In zeolite-like zinc hexacyanometallates(II), the adsorption potential for H₂ mainly results from the electrostatic interaction among the hydrogen molecule quadrupole moment and the cavity electric field gradient. Both the alkali metal ion located within the cavity and the building block contribute to the cavity electric field gradient. The building block contribution is related to the π -back-donation at the carbon end and the corresponding charge delocalization from the inner metal (M) increasing the electronic density at the nitrogen end, on the cavity surface. As the charge delocalization gets stronger (the π -back-donation), the building block contribution to the H₂ adsorption potential gets larger. For the studied family of compounds, that contribution follows the order Os > Ru > Fe. To the best of our knowledge, this study represents the first experimental evidence of the building block effect on the hydrogen adsorption in porous hexacyanometallates. The results herein discussed for zeolite-like hexacyanometallates(II) shed light on possible routes to increase the adsorption potential for H₂ in porous solids.

Acknowledgment. L.R. acknowledges the support provided by the ALFA Project NANOGASTOR for her Ph.D. studies. This research was partially supported by the Project SEP-CONACyT-2007-61541. The authors thank E. Fregoso-Israel from IIM-UNAM for the TG data collection.

Supporting Information Available: Structural information has been deposited at ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) with CSD file numbers: 419319: Zn₃K₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O; 419320: Zn₃K₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O; 419321: Zn₃Rb₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O; 419322: Zn₃Rb₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O; 419323: Zn₃Cs₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O; 419324: Zn₃Cs₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O. Supporting Information on the synthesis, XRD powder patterns, and TG curves for the materials under study and their CO₂ and H₂ adsorption isotherms. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Dunn, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 235.
- Idso, S. B. *Clim. Res.* **1998**, *10*, 69.
- Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834.
- Hydrogen Storage. 2007 DOE Hydrogen Program. Merit Review and Peer Evaluation Meeting, U.S. Department of Energy. <http://www.hydrogen.energy.gov/>.
- Janot, R.; Eymery, J. B.; Tarascon, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2335.
- Torres, F. J.; Vitillo, J. G.; Civalleri, B.; Ricchiardi, G.; Zecchina, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2505.
- Bhatia, S. K.; Myers, A. L. *Langmuir* **2006**, *22*, 1688.
- Torres, F. J.; Civalleri, B.; Terentyev, A.; Ugliengo, P.; Pisani, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1871, and references therein.
- Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.
- Sun, D.; Ma, S.; Ke, Y.; Collins, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896.
- Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176, and references therein.
- Vitillo, J. G.; Damin, A.; Zecchina, A.; Ricchiardi, G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 224308.
- Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506.
- Chapman, K. W.; Southon, P. D.; Weeks, C. L.; Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3322.
- Hartman, M. R.; Peterson, V. K.; Liu, Y.; Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221.
- Culp, J. T.; Matranga, C.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 8325.
- Kaye, S. S.; Long, J. R. *Catal. Today* **2007**, *120*, 311.
- Natesakhawat, S.; Culp, J. T.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1055.
- Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2007**, 4486.
- Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 7079.
- Reguera, L.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5589.
- Reguera, L.; Balmaseda, J.; Krap, C. P.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10490.
- Reguera, L.; Krap, C. P.; Balmaseda, J.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15893.
- Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7079.
- Gravereau, P.; Garnier, E. *Rev. Chim. Mineral.* **1983**, *20*, 68.
- Rodriguez-Carvajal, J. *FullProf Program*; Institute Louis Brillouin: Saclay, France, 2005.
- Bering, B. P.; Serpinski, V. V. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1974**, *11*, 2427.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, 1999.
- Dubin, M. M. In *Progress in Surface Science and Membrane Science*; Cadenheat, D. A., Ed.; Academic Press: New York, 1975.
- Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, E.; Lima, E.; Balmaseda, J.; Martínez-García, R.; Yee-Madeira, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1630.
- Gravereau, P.; Garnier, E.; Hardy, A. *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 2843.
- Garnier, E.; Gravereau, P.; Hardy, A. *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 1401.
- Lima, E.; Balmaseda, J.; Reguera, E. *Langmuir* **2007**, *23*, 5752.
- Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7296.
- Rodríguez-Hernández, J.; Gómez, A.; Reguera, E. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6076.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.
- Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scullier, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1023.
- Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 11243.
- Roque-Malherbe, R. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, London, NY, 2007.
- Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.

Hydrogen Storage in Copper Prussian Blue Analogues: Evidence of H₂ Coordination to the Copper Atom

L. Reguera,[†] C. P. Krap,[‡] J. Balmaseda,^{||} and E. Reguera^{*,‡,§}

Facultad de Química, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. C.P. 04510, and Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba.

Received: April 28, 2008; Revised Manuscript Received: August 07, 2008

The hydrogen adsorption in porous Prussian blue analogues shows the highest value for copper, suggesting the possibility that a direct interaction between the copper atom and the hydrogen molecule is established. The bonding of copper (2+) to the CN group of cyanometallates shows a unique behavior. The trend of copper to receive electrons in its 3d hole to adopt an electronic configuration close to 3d¹⁰ is complemented by the ability of the CN group to donate electrons from its 5σ orbital, which has certain antibonding character. Because of this cooperative effect, the electronic configuration of the copper atom at the cavity surface is close to Cu(+). The resulting large availability of electron density on the copper atom favors its interaction with the antibonding σ* orbital of the hydrogen molecule. The charge removed from the metal t_{2g} orbitals is compensated (donated) by H₂ through a side-on σ interaction. From these combined mechanisms, where H₂ behaves as an acceptor–donor ligand for the copper atom, the high ability that copper hexacyanometallates show for the hydrogen storage could be explained. This hypothesis is supported by the obtained hydrogen adsorption data for Cu₃[Ir(CN)₆]₂, Cu₃[Fe(CN)₆]₂, Cu₂[Fe(CN)₆], Cu[Pt(CN)₆], and Cu_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, where 0 ≤ x ≤ 3, and also by the estimated values for the involved adsorption heats. The studied samples were previously characterized using X-ray diffraction, thermogravimetry, and infrared and Mössbauer spectroscopies.

1. Introduction

Hydrogen, because of its large heat combustion, 572 kJ/mol, and environmentally compatible byproduct, water, is being considered as an alternative to fossil fuel derivatives in mobile applications. However, molecular hydrogen has a low critical temperature (32.7 K) to be handled in liquid state for practical applications as fuel. Thereby, one of the challenges for the development of an energetic technology based on hydrogen is the availability of an appropriate method for hydrogen storage. The established target (2010 DOE targets) in that sense is 6 wt %, for a reversible process and relatively short storage-release times.¹ To date, the highest hydrogen storage capacity in materials has been reported for chemical and metal hydrides,² and for some cases, above that target.³ However, the desorption process of hydrogen stored as hydrides usually requires relatively high temperatures of heating (> 500 K), and this storage process is not always reversible.⁴ An attractive option in order to have a reversible process is the storage through physical adsorption in porous materials; however, to date, the reported gravimetric density of hydrogen adsorbed at atmospheric pressure remains well below that target of 6 wt %.⁵ From these facts, the development of new porous solids with high potential for hydrogen adsorption and an appropriate understanding on the driving forces that determine the stability of the hydrogen

molecule within nanometric size cavities are among the main research subjects related to hydrogen storage.

Related to its physical properties, H₂ storage in porous solids through purely physical interactions, at least up to the technologically required gravimetric density, represents a huge challenge. The paradigm for the hydrogen storage is probably found in the H₂ coordination chemistry.⁶ The H₂ binds side-on to the metal center through σ-donation to a vacant metal d orbital to form a coordination bond. This interaction is stabilized when a fraction of the metal electrons populates the H₂ σ* orbital by means of a back-bonding interaction. The hydrogen molecule behaves as a donor–acceptor ligand. From this fact, the H₂ adsorption in porous materials with open metal sites has received notable attention.^{7–19} The metal hydride formation could be considered a limited case of that coordinating interaction where a progressive weakening for the H···H bond leads to the hydrogen molecule dissociation.⁶

Several types of porous solids with open transition metal sites located at the channels and/or cavities surface have been evaluated for the hydrogen storage, among them, metal–organic frameworks (MOFs)^{7–13} and cyanometallates.^{14–19} In practically all these materials, the metal is found in the divalent state. This could favor the side-on σ-donation to the metal from the hydrogen molecule but not the related stabilizing metal-to-ligand back-bonding interaction. The existence of an excessively high positive charge on the metal does not favor the back-bonding charge donation to the ligand. For copper in porous Prussian blue (PB) analogues, a unique scenario is found because the valence for the copper atom located at the cavity surface is close to Cu(+).²⁰ The copper (2+) atom has a certain trend to receive electrons in its 3d hole in order to reach an electronic

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ereguera@yahoo.com.

[†] Facultad de Química, Universidad de La Habana.

[‡] Instituto Politécnico Nacional.

^{||} Universidad Nacional Autónoma de México

[§] Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana.

configuration close to $3d^{10}$. This trend is complemented by the ability of the CN group to donate electrons from its 5σ orbital, which has certain antibonding character. These cooperative effects lead to an accumulation of electron density on the copper atom, which is sensed from structural and spectroscopic data.²⁰ From that fact, the hydrogen storage in porous copper PB analogues could be favored by the electron donation from the copper t_{2g} orbitals to H_2 in its σ^* orbital. The charge removed from the metal will be compensated (donated) by H_2 through a side-on σ interaction. In order to support this hypothesis, H_2 adsorption data for $Cu_3[Co(CN)_6]_2$, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Cu[Pt(CN)_6]$, and $Cu_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2$, where $0 \leq x \leq 3$, were recorded, and the obtained results are discussed in this contribution. In the following, the samples to be studied will be labeled as Cu_3Ir_2 , Cu_3Fe_2 , Cu_2Fe , $CuPt$ and $Cu_{3-x}Mn_xCo_2$. As initial evidence in favor of that hypothesis, the reported H_2 adsorption isotherms in divalent transition metal hexacyanocobaltates (III) could be taken, where the highest H_2 storage capacity has been observed for copper.¹⁴ All the samples to be studied were characterized from X-ray energy-dispersed spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), and infrared (IR) and Mössbauer spectroscopies data.

2. Experimental Section

The samples to be studied were prepared mixing 0.01 M aqueous solutions of potassium hexacyanometallate (Fe, Co, Ir, Pt) and copper sulfate. $Cu_2[Fe(CN)_6]$ and $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ were precipitated from $H_4[Fe(CN)_6]$ and $H_3[Fe(CN)_6]$ (both prepared *in situ*²¹), respectively. The mixed series $Cu_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2$ was obtained from excess solutions of $Cu(2+)$ and $Mn(2+)$ at 1:1, 1:4, 1:6, and 1:8 atomic ratios. The use of the mixed metals solution in excess relative to the complex anion guarantees that only a phase is formed. The limit composition, $Mn_3[Co(CN)_6]_2$, was prepared by the same procedure from a solution of $Mn(2+)$ sulfate. The formed precipitates were then separated by centrifugation followed by successive washing with distilled water and finally air-dried until they had constant weight. The reagents used were analytical grade from Sigma-Aldrich. The nature of the obtained samples was established from XRD, EDS, and IR data. The hydration degree (number of water molecules per formula unit) was estimated from TG curves.

IR spectra were recorded in an FT-IR spectrophotometer (Spectrum One from Perkin-Elmer) using the KBr pressed disk technique. XRD powder patterns were collected using $Cu K\alpha$ radiation, and their preliminary evaluation was carried out using program Dicvol.²² The cell contraction on the crystal water removal was evaluated from XRD powder patterns recorded at the X10B beamline of the LNLS synchrotron radiation facility (Campinas, Brazil). TG curves were collected from 25 up to 300 °C, under a N_2 flow (100 mL/min) using a TA Instruments thermo-balance (TGA 2950 model) operated in the high-resolution mode. The crystallite size was estimated from the obtained XRD data using the Scherrer equation.²³

The H_2 adsorption isotherms were recorded using an ASAP 2020 analyzer (from Micromeritics). Sample tubes of known weight were loaded with an appropriate amount of sample, ~40 mg, and sealed using TranSeal. In this family of materials, the most reliable H_2 adsorption data, using an optimal measurement time, were obtained with a relatively small amount of samples. Previous to H_2 adsorption, the samples were degassed on the ASAP analyzer using a heating rate of 5 °C/min and then maintained at the dehydration temperature indicated by the TG curve until a stable outgas rate below 1 μm Hg was obtained. This process usually requires 24 h of degassing. The degassed

TABLE 1: Formula Unit, Hydration Degree, $\nu(CN)$ Frequency, Unit Cell Edge Parameters and Crystallite Size for All the Studied Samples

formula unit	hydration degree ^a	$\nu(CN)$, [cm ⁻¹]	cell edges, [Å]	Crystallite size, [Å]
$Cu_3[Co(CN)_6]_2$	10	2189	10.062(1)	279
$Cu_{2.3}Mn_{0.7}[Co(CN)_6]_2$	12	2181	10.128(1)	324
$Cu_{1.6}Mn_{1.4}[Co(CN)_6]_2$	12.8	2174	10.189(1)	254
$Mn_3[Co(CN)_6]_2$	13	2165	10.421(1)	676
$Cu_3[Ir(CN)_6]_2$	10.6	2191	10.297(1)	454
$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$	10	2174	10.094(1)	207
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	10	2104	9.970(1)	220
$Cu[Pt(CN)_6]$	0	2212, 2252	$a = 7.279(1)$, $c = 11.032(1)$	

^a Number of water molecules per formula unit. The crystallite size was only estimated for cubic phases.

sample and sample tube were weighed and then transferred back to the analyzer (with the TranSeal to prevent exposure of the sample to air). After volume measurement with He, the degassing was continued for 24 h at 80 °C in the sample port. Measurements were performed at 75 and 85 K in liquid N_2 and Ar baths, respectively. These relatively low temperatures for liquid N_2 (75 K) and Ar (85 K) are related to the local atmospheric pressure, 586 Torr.

The obtained H_2 adsorption data were evaluated according the Langmuir–Freundlich (LF) equation based on the vacancy solutions theory:²⁴

$$P_{eq} = P_{0.5} \left(\frac{n_{ad}}{n_p - n_{ad}} \right)^g \quad (1)$$

where n_{ad} is the amount adsorbed at the equilibrium pressure P_{eq} , n_p is the limiting amount filling the micropores, $P_{0.5}$ is the equilibrium pressure at $n_p/2$, and g is the osmotic coefficient related to the ideality of the solution. Previous studies on the hydrogen adsorption in porous cyanometallates indicate that the value of g can be used as a sensor for the strength of the guest–host interaction.^{25,26}

The enthalpy of adsorption (ΔH_{ads}) was obtained by the isosteric method from isotherms recorded at N_2 and Ar baths and then using a variant of the Clausius–Clapeyron equation to calculate the ΔH_{ads} value according to²⁷

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (2)$$

3. Results and Discussion

A. On the Crystal and Electronic Structure of the Samples to Be Studied. The formula units for $Cu_3[Co(CN)_6]_2$, $Cu_3[Ir(CN)_6]_2$, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, and $Cu[Pt(CN)_6]$ are supported by the metals atomic ratios obtained from the EDS data. For the mixed series, $Cu_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2$, the Cu/Mn atomic ratio found for the precipitated powders is quite different from that in the initial solutions. In Table 1, the formula unit for the obtained mixed compositions is indicated. From the 1:4, 1:6, and 1:8 solutions, practically the same Cu/Mn atomic ratios were obtained. Relative to manganese, copper shows a higher affinity toward the N end of the CN group. This behavior is attributed to a stronger bonding interaction between the copper atom and CN group. As a sensor of such higher affinity for copper, the $\nu(CN)$ frequency can be taken. Table 1 collects the $\nu(CN)$ frequency for all the studied samples. A definite correlation between the $\nu(CN)$ frequency and the amount of copper atoms in the formula unit ($3 - x$) for the $Cu_{3-x}Mn_x[Co(CN)_6]_2$ series is observed (Figure 1). The bonding interaction of the CN group

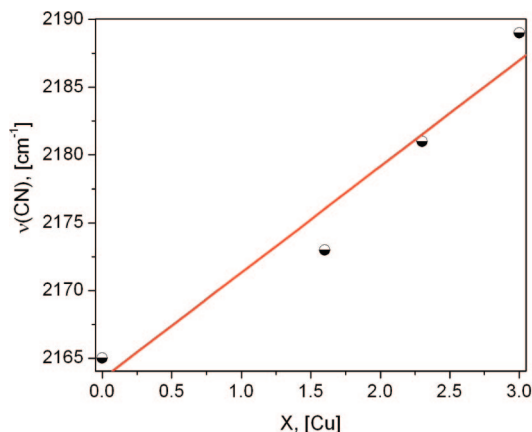


Figure 1. Correlations between $\nu(\text{CN})$ frequency with the amount of copper atoms in the mixed series $\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

with the outer metal (Cu, Mn) takes place through the 5σ orbital of the former, which has certain antibonding character, and thereby that interaction is sensed as an increase for the $\nu(\text{CN})$ frequency. Within PB analogues to copper salts, the highest $\nu(\text{CN})$ frequencies correspond.²⁰ This indicates that a particularly strong interaction between the copper atom and the CN group is established.

PB analogues usually crystallize with a cubic unit cell and within the highly symmetric $Fm\bar{3}m$ space group.^{28–30} However, for copper, a deviation from such regularity is observed. The XRD powder pattern of copper (2+) ferricyanide also corresponds to a cubic unit cell, but in the $Pm\bar{3}m$ space group (primitive).³¹ All the copper containing compounds here studied were found to crystallize in that space group ($Pm\bar{3}m$) (see Supporting Information), except for $\text{Cu}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, which crystallizes with a tetragonal unit cell ($I4mm$ space group) due to the Jahn–Teller effect in $\text{Cu}(2+)$. The $Fm\bar{3}m$ crystal structure for PB analogues results from a random vacancy distribution. The $Pm\bar{3}m$ space group for copper supposes a less random character for the vacancy distribution.

XRD data also sense a strong interaction for the copper atom with the CN group. In cubic hexacyanometallates, the cell edge (a) corresponds to the $\text{T}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{T}$ chain length, and the smallest a value (the shortest chain) within a given series belongs to copper.²⁰ This behavior is also observed for the $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series (see Table 1). For this mixed series, a linear correlation between the chain length (a) and the amount of copper atoms in the formula unit is observed (Figure 2). This indicates that the mixed compositions are true solid solutions where both copper and manganese atoms are randomly distributed at the cavity surface.

Mössbauer and magnetic measurements for the hexacyanoferrate (III) series provide conclusive clues on the above-discussed strong interaction for the copper atom with the CN group.²⁰ For this series, the strongest magnetic coupling between the metal centers through the CN bridge is observed for copper. This is equivalent to a high overlapping between the electron clouds for the iron and copper atoms through the CN bridge. The smaller Mössbauer isomer shift (δ) value for this series corresponds to copper. A large charge subtraction at the N end induces an increase in the π^* -back-donation from the iron atom toward the CN group. This reduces the amount of 3d electrons on the iron atom and their shielding effect on the s electron density at the iron nucleus, which lowers the value of δ . The Mössbauer spectra and their fitting for Cu_3Fe_2 and Cu_2Fe are available in the Supporting Information.

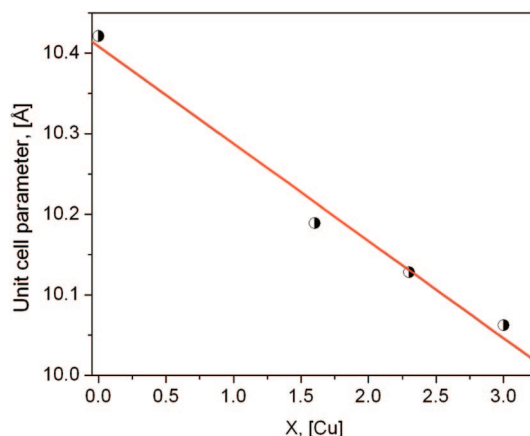


Figure 2. Correlations between the $\text{T}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{T}$ chain length (the unit cell edge, a) and the amount of copper atoms in the mixed series $\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. This behavior is typical of a solid solution.

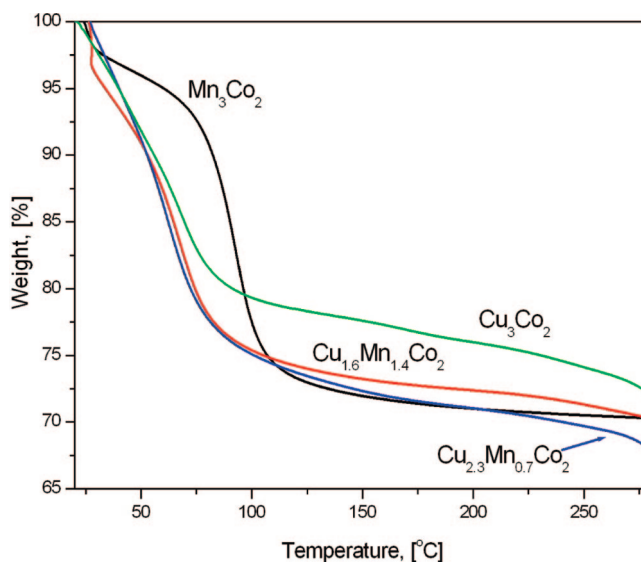


Figure 3. TG curves for the mixed series $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

The electron density accumulation on the copper atom is sensed as a reduction in its polarizing power. Figure 3 shows the TG curves for the mixed series, $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. The extreme dehydration temperatures, lowest and highest, for this series correspond to copper ($x = 0$) and manganese ($x = 3$) salts, respectively. For the mixed compositions, intermediate dehydration temperatures are observed. A low positive charge on the copper atom reduces its polarizing power (Ze/r^2) and the ability to retain water molecules in its environment (at the cavity). An analogous result is obtained from adsorption isotherms of water vapor in PB analogues, where the lowest adsorption potential corresponds to copper.^{29,30} Within divalent transition metal hexacyanometallates, for a given inner metal, e.g., Co or Fe, the lowest thermal stability corresponds to copper. In mixed compositions, the presence of copper reduces the thermal stability of the solid solution (Figure 3). Figure 4 shows the TG curves for Cu_2Fe , Cu_3Fe_2 , Cu_3Ir_2 , and CuPt . For Pt, the obtained solid results practically anhydrous. In this compound, the free spaces where the water molecule could be accommodated are the interstitial voids. The anhydrous character of this solid suggests that the adsorption potential of these voids for a polar species, like water, is very weak. For Fe(II) and Fe(III), the resulting copper PB analogues have a relatively low

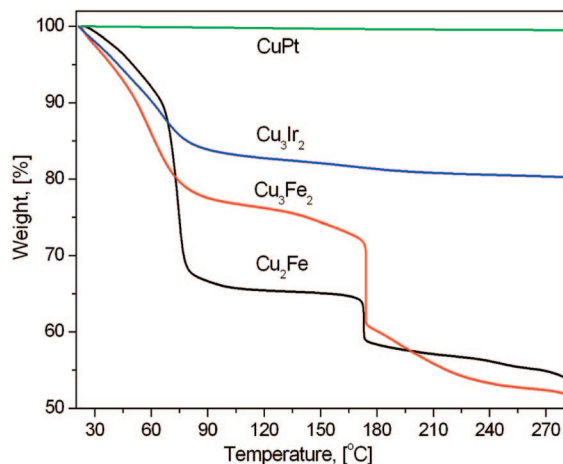


Figure 4. TG curves for copper hexacyanoplatinate (IV), hexacyanoiridate (III), hexacyanoferrate (III), and hexacyanoferrate (II).

thermal stability (Figure 4), and for large heating times, even at relatively low temperature, partial sample decomposition is observed.

The weak interaction of the water molecules with the copper atom at the cavity surface is also sensed through the cell contraction on the water removal. For copper the cell volume reduction is the smaller one within a given series of PB analogues. For the studied Cu_3Co_2 and Mn_3Co_2 samples, the value estimated for this parameter is 3 and 5%, respectively.³⁰

B. H_2 Adsorption Isotherms. Previous studies on the hydrogen storage in porous cyanometallates have suggested that the adsorption potential for H_2 is dominated by the electrostatic interaction between the cavity electric field gradient and the quadrupole moment of the guest molecule.^{25,26} In PB analogues, the effective charge on the metal located at the cavity surface determines the electric field gradient within the cavity; that for copper is the weakest one. Therefore, for this metal, the weaker adsorption potential for H_2 must be expected, a behavior quite different from that experimentally observed (discussed below). This suggests that an additional interaction determines the excess of hydrogen molecules within the cavity for copper PB analogues. Such additional interactions can not be attributed to van der Waals forces, which is related to the guest molecule confinement, because, in this family of porous solids, all the compositions have approximately the same cavity diameter. Figure 5 shows the H_2 adsorption isotherms for the mixed series $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. The larger excess of H_2 is observed for the composition where, at the cavity surface, only copper atoms are found. A reduction for the amount of copper atoms leads to a decrease for the hydrogen molecules that are adsorbed (Table 2). This suggests that the mentioned additional interaction, which determines the large H_2 storage capacity in copper PB analogues, is related to the state of copper atom in this family of compounds, particularly to its large electron density. For a composition with only Mn atoms at the cavity surface, the lowest H_2 storage capacity was observed. On the Mn atom, a low electron density is found because it has a weak charge subtraction capability from the CN group. Within divalent transition metals cyanometallates, the lowest $\nu(\text{CN})$ frequency is observed for Mn.^{26,29–31}

Within the studied series of copper PB analogues, for Ir, a large H_2 storage capacity was observed (Figure 5). Iridium is a third-row transition metal where the d orbitals are relatively diffuse. This feature and the high availability of electrons in its t_{2g} orbitals (six electrons), are two factors that favor the

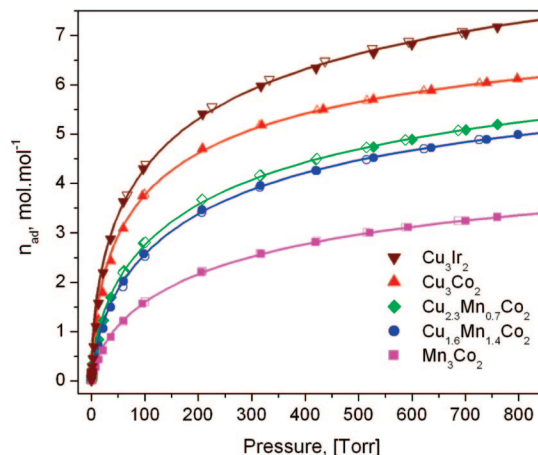


Figure 5. Hydrogen adsorption isotherms at 75 K for $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$. Solid symbols: adsorption; open symbols: desorption.

TABLE 2: Results Derived from the H_2 Adsorption Isotherms Fitting According to the LF Model^a

compound	temp., [K]	n_p , [mol/mol]	H_2/cavity	g	wt %
$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	75	8.1 ± 0.2	8.1	1.65 ± 0.06	2.61
	85	7.2 ± 0.2	7.2	1.30 ± 0.04	2.32
$\text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	75	8.0 ± 0.3	8	1.61 ± 0.08	2.60
	85	5.7 ± 0.1	5.7	1.20 ± 0.02	1.85
$\text{Cu}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	75	7.1 ± 0.2	7.1	1.46 ± 0.05	2.33
	85	5.3 ± 0.1	5.3	1.12 ± 0.01	1.74
$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	75	5.1 ± 0.1	5.1	1.43 ± 0.04	1.71
	85	4.1 ± 0.1	4.1	1.12 ± 0.03	1.38
$\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$	75	10.6 ± 0.5	10.6	1.8 ± 0.1	2.39
	85	9.3 ± 0.3	9.3	1.50 ± 0.06	2.10
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	75	5.5 ± 0.4	5.5	1.6 ± 0.1	1.79
	85	3.7 ± 0.2	3.7	1.23 ± 0.06	1.20
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	75	3.8 ± 0.2	1.9	1.12 ± 0.06	2.22
	85	3.6 ± 0.2	1.8	1.09 ± 0.02	2.10

^a n_p is the limit capacity of micropores; g is the osmotic coefficient, H_2/cavity is the estimated limit amount of H_2 molecules per cavity, and wt % is the maximum estimated adsorption in weight percent.

occurrence of a strong π -back-donation from the Ir atom toward the CN group. The charge removed from the Ir atom is placed on the N end of the CN group, and this contributes to increase the electron density on the copper atom as well as the related H_2 storage capacity. The larger π -back-donation in cyanometallates is observed for 5d metals.³²

Figure 6 shows the H_2 adsorption isotherms for Cu_3Fe_2 , Cu_2Fe , and CuPt . As already discussed, copper hexacyanoferrates have a relatively low thermal stability, and the small values of maximum H_2 adsorbed for these two Fe compounds can be attributed to partial sample decomposition or framework collapse (in the case of Cu_2Fe). In the samples used for the adsorption experiments evidence of these thermal-induced effects was found (see Supporting Information). Copper hexacyanoferrate (II) is a material with 50% of vacancies for the building block. The coordination sphere for the copper atom is formed by three N ends of CN groups plus three coordinated water molecules.³³ When these coordinated waters are removed during the sample dehydration process under moderate heating in vacuum, a partial framework collapse takes place, reducing the available free space for the guest molecules storage. No H_2 adsorption in copper hexacyanoplatinate (IV) was observed. According to the reported kinetic diameter for H_2 (2.89 Å),³⁴ this molecule could be accommodated within the interstitial voids of this structure, of ca. 4 Å diameter. This result discards the possibility of a direct

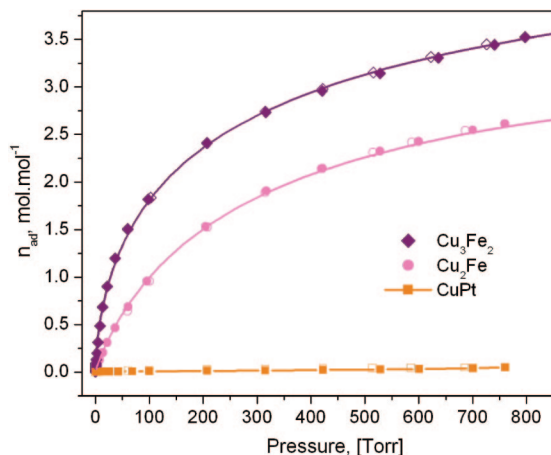


Figure 6. Hydrogen adsorption isotherms at 75 K for $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, and $\text{CuPt}(\text{CN})_6$. Solid symbols: adsorption; open symbols: desorption.

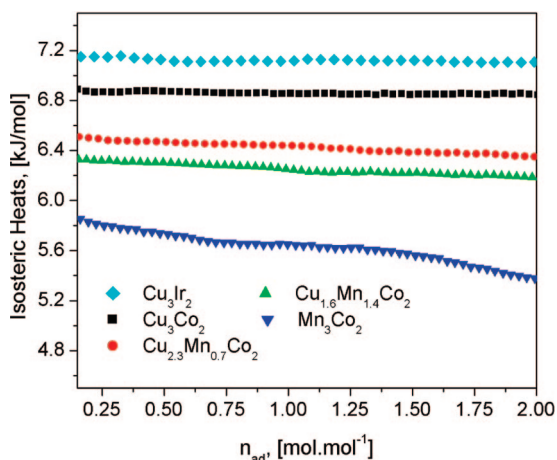


Figure 7. Hydrogen adsorption heat curves for $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$.

interaction of the hydrogen molecule with the π -electron cloud of the CN group being responsible for the large H₂ storage capacity observed in copper PB analogues. No H₂ adsorption has also been observed in anhydrous Mn hexacyanoferrate (II),¹⁸ and in copper nitroprusside,²⁶ with only interstitial voids as available free spaces.

C. H₂ Adsorption Heats. Figure 7 shows the hydrogen adsorption heat (ΔH_{ads}) curves for $\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$ and the mixed series $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. These values for the adsorption heats were estimated using the isosteric method from adsorption isotherms recorded at 75 and 85 K. These isotherms are available from Supporting Information for all the studied samples. According to the values of ΔH_{ads} the adsorption potential for H₂ in these materials follows the order $\text{Cu}_3\text{Ir}_2 > \text{Cu}_3\text{Co}_2 > \text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_2 > \text{Cu}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_2 > \text{Mn}_3\text{Co}_2$. This supports the above-discussed evidence on the state of the copper atom in PB analogues as being responsible for the relatively high H₂ storage capacity for these compounds. The position of Cu_3Ir_2 in this order is related with the contribution of a higher π -donation from the iridium atom to favor a larger electron density on the copper atom. A reduction in the amount of copper atoms at the cavity surface leads to a weakening for the H₂ adsorption potential. Even for Cu_3Fe_2 , where evidence of partial sample decomposition related to its prolonged heating under vacuum during the activation and degassing processes were obtained, a relatively high ΔH_{ads} value, above 7 kJ/mol, was estimated (Figure 8). It seems that a sample fraction, particularly

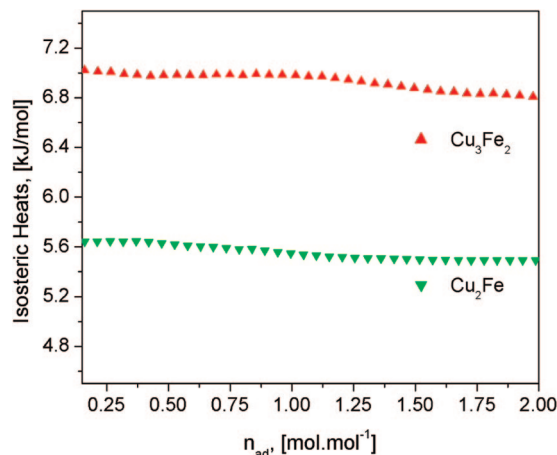


Figure 8. Hydrogen adsorption heat curves for $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

those formed by the particle of smaller size, partially decomposes, affecting the available pore volume but not the nature of the hydrogen molecule interaction with the copper atom for the nonaffected fraction of the porous framework. For Cu_2Fe a relatively low ΔH_{ads} value was estimated. In this case, the copper atom only has three CN groups in the coordination environment. This is equivalent to a low availability of charge to be subtracted from the CN groups, and from this fact, probably a lesser electron density on the copper atom results. This could explain the value of 5.6 kJ/mol for ΔH_{ads} obtained for Cu_2Fe .

The value estimated for the osmotic coefficient (g) during the experimental isotherm fitting using the LF model (eq 1) can be used as sensor for the strength of the guest–host interaction, particularly for comparative purposes within the same family of porous solids.^{25,26} In Table 2, the values obtained for this parameter are collected. For a given adsorption temperature, the strength for the guest–host interaction, according to the value of g , follows the order $\text{Cu}_3\text{Ir}_2 > \text{Cu}_3\text{Co}_2 > \text{Cu}_{2.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_2 > \text{Cu}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_2 > \text{Mn}_3\text{Co}_2$; and within hexacyanoferrates, $\text{Cu}_3\text{Fe}_2 > \text{Cu}_2\text{Fe}$. These orders are the same as those obtained from the values of ΔH_{ads} . The direct H₂ interaction with the copper atom appears to be responsible for the high ability that copper PB analogues show for H₂ storage.

D. On the Probable H₂ Coordination to the Copper Atom.

The coordination chemistry of the hydrogen molecule is known.⁶ Hundreds of H₂–metal complexes have been reported, particularly with transition metals. The H₂ binds side-on to an available metal coordination site donating charge from its σ bond to a vacant metal d orbital. This coordination bond is stabilized if the metal donates charge from its t_{2g} orbitals to the H₂ σ^* orbital. This is a typical back-bonding interaction similar to that observed in metal complexes with CO and CN ligands, for instance, and it is favored for metals with extended d orbitals and low valence states. In the first reported H₂–metal complex, the involved metal was W, a third-row transition metal.⁶ Stable H₂ complexes are also known for V, Cr, Mo, Ru, and Os, for instance. A low valence state for the metal supposes the availability of a large electron density on the metal to favor the back-bonding interaction. For copper, H₂–metal complexes have been reported with CuCl in an Ar matrix³⁵ and for Cu(+) exchanged zeolites,^{36–39} where a high affinity of H₂ for Cu(+) has been observed.

According to the above-discussed bonding interaction for copper in cyanometallates, the charge donation from the CN group to the copper atom leads to a reduction for the effective valence of this one, $\text{Cu}(x+)$ with $1 < x < 2$. The value of x

depends on the involved inner metal and on the amount of CN groups coordinated to the copper atom. The H₂–metal complex formation in porous copper PB analogues is favored whether the H₂–metal interaction induces certain charge donation from the metal to the H₂ molecule to compensate the side-on σ donation from the ligand to the metal. This represents a cooperative interaction between the copper atom and the hydrogen molecule. For an inner metal such as Ir, with a large π -back-donation to the ligand, a large charge donation from the 5σ ligand orbital to the copper atom takes place, and a higher stability for a probable H₂-metal complex is expected. This is in accordance with the obtained experimental results. The estimated value for ΔH_{ads} in Cu₃Ir₂ is close to 7.2 kJ/mol. This is the largest ΔH_{ads} value for the studied series of porous solids. The value of g for Ir is also the largest one within the studied series of porous solids. For copper hexacyanoferrate (II), with only three CN ligands for the copper atom and a minor availability of electron density to be subtracted by the metal from CN groups, the weakest H₂–Cu interaction was sensed (the lowest ΔH_{ads} and g values). When copper is combined at the cavity surface with a metal such as Mn, with a relatively low electron density to favor the back-donation effect, the amount of possible coordination sites for the hydrogen molecule decreases, and smaller ΔH_{ads} and g values are obtained (Figure 7, Table 2). In the absence of copper atoms at the cavity surface, the excess of H₂ must be determined by the electrostatic interaction between the local electric field gradient and the guest molecule quadrupole moment. For Mn₃Co₂, from differential pair distribution function analysis, no evidence of H₂ coordination to the Mn atom at the cavity surface has been reported.⁴⁰ Within the studied series of copper PB analogues, for Cu₃Fe₂, high ΔH_{ads} and g values were also obtained (Figure 8, Table 2). In this case, the unpaired electron on the iron atom contributes to the framework electric field gradient, and this could explain the behavior of the H₂ adsorption potential in this compound.

The proposed H₂ coordination to the copper atom to explain the high H₂ storage density in copper PB analogues is also supported by a reported study on Cu₃[Co(CN)₆]₂ using high-resolution neutron powder diffraction, where one of the adsorption sites for the H₂ adsorption was identified to be the ($x,0,0$) crystallographic position, where H₂ can be coordinated to the copper atom.¹⁶

The obtained ΔH_{ads} values in the studied series of copper PB analogues are notably smaller than those estimated for Cu(+) in zeolites.³⁸ However, as already mentioned, in the studied material, the copper atom must be at an intermediate effective valence state and, as a consequence, with a weaker interaction with the hydrogen molecule than that expected for Cu(+). From studies of H₂ adsorption in zeolites containing Cu(2+) ions within the cavities, evidence that H₂ does not bind to divalent copper atom has been obtained.³⁸ The reported values for ΔH_{ads} corresponding to the H₂ coordination to Ti(3+) atoms at the surface of mesoporous silica are about 22 kJ/mol,⁴¹ which is also larger than the obtained values for copper PB analogues. However, Ti, because of its lesser nuclear charge, has more extended 3d orbitals, which, as already discussed, favors the metal coordination to the hydrogen molecule.

Conclusions

The H₂ adsorption potential in copper containing porous PB analogues shows a definite dependence on the amount of copper atoms found at the cavity surface. The highest ΔH_{ads} values are obtained when H₂ interacts with only copper atoms. Related

to the strong bonding interaction between copper and the CN ligand in hexacyanometallates, the effective charge on the copper atom is close to Cu(+), which is supported by different structural and spectroscopic measurements. Thereby, the high H₂ storage density observed for copper PB analogues can not be explained through an electrostatic interaction between the cavity electric field gradient and the guest molecule quadrupole moment, neither by van der Waals interactions, because all the PB analogues have cavities of similar diameter. All the experimental evidence suggests that the hydrogen molecule is stabilized within the cavity through the formation of a coordination bond with the copper atom. The electronic structure for copper atoms located at the cavity surfaces is favorable to the H₂–metal complex formation. This agrees with the high affinity that H₂ shows for Cu(+).

Acknowledgment. L.R. acknowledges the support provided by the ALFA Project NANOGASTOR for her Ph.D. studies. The help of J. Hernández-Rodríguez and J. Jimenez-Gallego for the structural XRD study is highly appreciated. This research was partially supported by the Projects SEP-2004-C01-47070, SEP-CONACyT-2007-61541, and DGAPA IN-115708. The authors thank E. Fregoso-Israel from IIM-UNAM for the TG data collection. The access to Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) at Campinas, Brazil is greatly recognized.

Supporting Information Available: This file contains TG curves (the dehydration region only), XRD powder patterns, IR and Mössbauer spectra, and H₂ adsorption isotherms recorded at 75 and 85 K for all the studied samples. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- <http://www.energy.gov/energysources/hydrogen.htm>.
- Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10967.
- Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *Nature* **2002**, *420*, 302.
- Janot, R.; Eymery, J. B.; Tarascon, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2335.
- Torres, F. J.; Vitillo, J. G.; Civalleri, B.; Ricchiardi, G.; Zecchina, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2505.
- Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.
- Chen, B.; Eddaoudi, M.; Reineke, T. M.; Kampf, J. W.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559.
- Forster, P. M.; Eckert, J.; Chang, J.-S.; Park, S.-E.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309.
- Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- Rowell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670.
- Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745.
- Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
- Liu, Y.; Kabbour, H.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Ahn, C. C. *Langmuir* **2008**, *24*, 4772.
- Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506.
- Chapman, K. W.; Southon, P. D.; Weeks, C. L.; Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3322.
- Hartman, M. R.; Peterson, V. K.; Liu, Y.; Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221.
- Culp, J. T.; Matranga, C.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8325.
- Kaye, S. S.; Long, J. R. *Catal. Today* **2007**, *120*, 311.
- Natesakhawat, S.; Culp, J. T.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1055.
- Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Champi, A.; Duque, J. G.; Granado, E.; Rettori, C. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1609.
- Brauer, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; New York: Academic, 1965; Vol. 2, p 1373.
- Louer, D.; Vargas, R.; *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542.

- (23) Guinier, A. *X-Ray Diffraction*; Dover Publications: Mineola, NY, 1994.
- (24) Bering, B. P.; Serpinski, V. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, *11*, 2427.
- (25) Reguera, L.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5589.
- (26) Reguera, L.; Balmaseda, J.; Krap, C. P.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10490.
- (27) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, 1999.
- (28) Ludi, A.; Güdel, H. U. *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, *14*, 1.
- (29) Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autié, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 222.
- (30) Roque, J.; Reguera, E.; Balmaseda, J.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; del Castillo, L. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 57.
- (31) Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7296.
- (32) Rodríguez-Hernández, J.; Gómez, A.; Reguera, E. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6076.
- (33) Avila, M.; Reguera, L.; Rodríguez-Hernández, J.; Balmaseda, J.; Reguera, E., *J. Solid State Chem.* **2008**, doi: 10.1016/j.jssc.2008.07.030.
- (34) Chambers, A.; Park, C.; Baker, R. T. K.; Rodríguez, N. M. *J. Phys. Chem B* **1998**, *102*, 4253.
- (35) Plitt, H. S.; Bär, M. R.; Ahlrichs, R.; Schnöckel, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 832.
- (36) Solans-Monfort, X.; Branchadell, V.; Sodupe, M.; Zicovich-Wilson, C.; Gribov, E.; Spoto, G.; Busco, C.; Ugliengo, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8278.
- (37) Serykh, A. I.; Kazansky, V. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5250.
- (38) Georgiev, P. A.; Albinati, A.; Eckert, J. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *449*, 182.
- (39) Georgiev, P. A.; Albinati, A.; Mojet, B. L.; Ollivier, J.; Eckert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8086.
- (40) Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Maxey, E. R.; Richardson, J. W. *Chem. Commun.* **2006**, 4013.
- (41) Hamaed, A.; Trudeau, M.; Antonelli, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6992.

JP803714J

Hydrogen Storage in Prussian Blue Analogues: H₂ Interaction with the Metal Found at the Cavity Surface

C. P. Krap,[†] J. Balmaseda,[‡] L. F. del Castillo,[‡] B. Zamora,[†] and E. Reguera^{*,†,§}

[†]Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, C.P. 07738, Mexico, [‡]Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 04510, Mexico, and [§]Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Habana, Cuba

Received August 4, 2009. Revised Manuscript Received September 28, 2009

In open framework Prussian blue analogues, all of the metal atoms linked at the N end of the CN groups are found at the surface of the cavities with an unsaturated coordination environment. These metal sites are available for a specific interaction with guest species. To shed light on the H₂ interaction with these metal sites, H₂ adsorption isotherms in Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)₆]₂, and Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ were recorded and evaluated. According to the obtained data for the adsorption heat values, the strongest H₂–metal interaction was found for Ni. The same evidence is obtained from the fitting of the isotherms using the osmotic model, where the value for the osmotic parameter (*g*) senses the strength for the guest–host interaction. The probable origin of that stronger interaction for the Ni atom is discussed. The information derived from these mixed series was complemented with an analogue study for T₃[Co(CN)₆]₂ and T₃[Ir(CN)₆]₂, with T = Mn, Co, Ni, Zn, Cu, and Cd. The strength for the guest–host interaction in these two simple series follows the order: Ni > Cu > Co ~ Cd > Mn ~ Zn. For the series T₃[Co(CN)₆]₂, H₂ adsorption isotherms up to 7600 Torr were recorded, confirming that the strongest H₂–metal interaction corresponds to Ni and Cu. The samples to be studied were characterized from energy-dispersed spectroscopy, X-ray diffraction, infrared, and CO₂ adsorption data.

1. Introduction

Hydrogen, because of its clean combustion (producing water as a byproduct), is being considered as potential replacement for fossil fuel derivatives, particularly for mobile technologies.¹ Fossil fuels are nonrenewable energy resources, and the emission of CO₂, as the main byproduct of their combustion, is responsible for global warming and the related climate changes. In addition, the oxidation of hydrogen liberates a large amount of energy, 142 kJ/g, 3 times the value obtained from gasoline (47.5 kJ/g). The use of hydrogen as an energy bearer involves three challenges: the production from the water splitting, for instance, because it is a secondary bearer and not a primary source, the availability of a safe and economically viable storage method, and its use through appropriate fuel cells. The concerning state of art suggests that a lot of basic research is required to support a hydrogen-based economy realization in the near future. With regard to the storage, all of the reported results remain short with respect to the technological requirements for practical applications. The established target [2015 U.S. Department of Energy (DOE) targets], in that sense, is 9 wt % for a reversible process and relatively short storage-release times.²

The difficulties for the H₂ storage are related to the weak H₂–H₂ intermolecular interactions (mainly of dispersive nature), which result in its low critical temperature (32.97 K). This is quite a low temperature to allow for H₂ handling in the liquid state for massive practical applications as combustible in mobile technologies, even when for years liquid H₂ has been used as fuel in test vehicles. Furthermore, the liquefaction process consumes about 40% of the energy to be generated. The storage in containers at high pressure also appears to be impractical, at least for mobile applications. For a pressure of 345 atm, a density of 22 g/L is obtained, relatively low compared to 71 g/L for the liquid state. From these facts, several routes are being studied to increase the storage density, among them, the physical adsorption in porous solids.^{3–5} This is an attractive H₂ storage method because of its reversibility. However, to date, the reported gravimetric density of hydrogen adsorbed close to the atmospheric conditions remains well below the target of 9 wt %. Several families of porous materials have been evaluated in that sense, among them, carbon-based solids,³ zeolites,⁴ and metal–organic frameworks.^{5–7} Recently, also porous coordination polymers, of Prussian blue (PB) type, have received

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: ereguera@yahoo.com.

(1) Schlappbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353–358 and references therein.

(2) <http://www.energy.gov/energysources/hydrogen.htm>.

(3) Bhatia, S. K.; Myers, A. L. *Langmuir* **2006**, *22*, 1688–1700.

(4) Torres, F. J.; Civalleri, B.; Terentyev, A.; Ugliengo, P.; Pisani, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1871–878 and references therein.

(5) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.

(6) Sun, D.; Ma, S.; Ke, Y.; Collins, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896–3897.

(7) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177 and references therein.

certain attention as the prototype of materials for H₂ storage studies.^{8–16}

The ideal adsorption heat value to achieve the H₂ stabilization as adsorbed species close to atmospheric conditions has been estimated to be in the 20–30 kJ/mol range.¹⁷ The reported H₂ adsorption heats related to van der Waals and electrostatic forces (H₂ polarization by a charge center and H₂ quadrupole moment interaction with the local electric field gradient) remain below that ideal range.^{18–20} Fortunately, the hydrogen molecule behaves as a donor–acceptor ligand and forms coordination bonds with many transition metals, involving stabilization energy even higher than these ideal values.²¹ From these features, the coordination of H₂ to metal centers appears as the paradigm for the hydrogen storage and has stimulated the H₂ adsorption study in porous solids with transition-metal ions with open coordination sites at the surface of cavities.^{22–28} Among these solids, porous coordination polymers of PB type have also been considered.^{8–16} In a previous study, we have reported evidence on the existence of a specific interaction between the hydrogen molecule and copper atoms found at the cavity surface of PB analogues.¹⁵ The CN group has a certain ability to donate charge to the metal linked at its N end, increasing the electron density on the metal. In this contribution, the H₂ adsorption in anhydrous PB-type samples containing different metals at the surface of cavities is studied. Four mixed compositions were evaluated: Ni_{3–x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3–x}Co_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3–x}Cd_x[Co(CN)₆]₂, and Co_{3–x}Mn_x[Co(CN)₆]₂. These mixed series were considered because Ni and Co are two metals with relatively high electron density at t_{2g} orbitals. Also, H₂ adsorption data for the simple series T₃[Co(CN)₆]₂ and T₃[Ir(CN)₆]₂ with T = Mn, Co, Ni, Zn, Cu, and Cd were recorded and evaluated. H₂ adsorption isotherms up to 10 atm were also recorded for the

series T₃[Co(CN)₆]₂. For Ni²⁺, evidence in favor of a relatively strong interaction with the hydrogen molecule was obtained. All of the samples were characterized from X-ray diffraction (XRD), infrared (IR), and energy-dispersed spectroscopy (EDS) data and CO₂ adsorption isotherms.

2. Experimental Section

The samples to be studied were prepared mixing 0.01 M aqueous solutions of potassium hexacyanometallate (Co and Ir) and sulfate of the involved metals. This is a simple and well-known synthetic route to obtain PB analogues.^{8–16} The mixed series Ni_{3–x}Mn_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3–x}Co_x[Co(CN)₆]₂, Ni_{3–x}Cd_x[Co(CN)₆]₂, and Co_{3–x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ were obtained from excess solutions of the involved metals at 1:1, 1:4, 1:6, and 1:8 atomic ratios. The use of the mixed metal solutions in excess relative to the complex anion guarantees that only a phase is formed. The formed precipitates were then separated by centrifugation, followed by successive washing with distilled water, and finally air-dried until they had a constant weight. The simple metal series, T₃[Co(CN)₆]₂ and T₃[Ir(CN)₆]₂, were prepared by the same procedure from solutions of the corresponding T metal sulfates. The reagents used were analytical-grade from Sigma-Aldrich. The nature of the obtained samples was established from XRD, EDS, and IR data. The hydration degree (number of water molecules per formula unit) and the thermal stability of the materials were estimated from thermogravimetric (TG) curves.

IR spectra were recorded in a FTIR spectrophotometer (Spectrum One from Perkin-Elmer) using the KBr pressed disk technique. EDS spectra were recorded using a spectrometer coupled to a scanning electron microscopy (SEM) microscope (from Jeol, Japan), also used to obtain SEM images for the materials under study. XRD powder patterns were collected using Cu K α radiation, and their preliminary evaluation was carried out using Dicvol.²⁹ The framework stability and the cell contraction upon the crystal water removal and then cooling was evaluated from XRD powder patterns recorded at the X10B beamline of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) synchrotron radiation facility (Campinas, Brazil). TG curves were collected from 25 to 300 °C, under a N₂ flow (100 mL/min), using a TA Instruments thermo-balance (TGA 2950 model) operated in the high-resolution mode. The crystallite size was estimated from the obtained XRD data using the Scherrer equation³⁰ and SEM images.

The CO₂ and H₂ adsorption isotherms were recorded using an ASAP 2020 analyzer (from Micromeritics). Sample tubes of known weight were loaded with an appropriate amount of sample, ~40 mg, and sealed using TranSeal. In this family of materials, the most reliable adsorption data, using an optimal measurement time, were obtained with a sample of about 50 mg. Previous to recording adsorption isotherms, the samples were degassed on the ASAP analyzer using a heating rate of 5 °C/min and then maintained at the dehydration temperature indicated by the TG curve until a stable outgas rate below 1 μ m of Hg was obtained. This process usually requires 24 h of degassing. The degassed sample and sample tube were weighed and then transferred back to the analyzer (with the TranSeal to prevent exposure of the sample to air). After volume measurement with He, the degassing was continued for 24 h at 80 °C in the sample port. Measurements were performed using an ice–water bath for CO₂ and liquid N₂ and Ar baths for H₂. At the local atmospheric pressure (586 Torr), the boiling temperatures for N₂ and Ar are 75 and 85 K, respectively.

(8) Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506–6507.

(9) Chapman, K. W.; Southon, P. D.; Weeks, C. L.; Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3322–3324.

(10) Hartman, M. R.; Peterson, V. K.; Liu, Y.; Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221–3224.

(11) Culp, J. T.; Matranga, C.; Smith, M.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8325–8328.

(12) Kaye, S. S.; Long, J. R. *Catal. Today* **2007**, *120*, 311–316.

(13) Natesakhawat, S.; Culp, J. T.; Matranga, C.; Bockrath, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1055–1060.

(14) Reguera, L.; Krap, C. P.; Balmaseda, J.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10490–10501.

(15) Reguera, L.; Krap, C. P.; Balmaseda, J.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15893–15899.

(16) Ávila, M.; Reguera, L.; Rodríguez-Hernández, J.; Balmaseda, J.; Reguera, E. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2899–2907.

(17) Zhao, Y.; Kim, Y. K.; Dillon, A. C.; Heben, M. J.; Zhang, S. B. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, No. 155504-1-4.

(18) Turnes Palomino, G.; Llop Carayol, M. R.; Otero Areán, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2884–2885.

(19) Reguera, L.; Balmaseda, J.; del Castillo, L. F.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5589–5597.

(20) Reguera, L.; Krap, C. P.; Balmaseda, J.; Ávila, M.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17443–17449.

(21) Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.

(22) Chen, B.; Eddaoudi, M.; Reineke, T. M.; Kampf, J. W.; O’Keefe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559–11560.

(23) Forster, P. M.; Eckert, J.; Chang, J.-S.; Park, S.-E.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309–1312.

(24) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.

(25) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670–4679.

(26) Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745–4749.

(27) Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876–16883.

(28) Liu, Y.; Kabbour, H.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Ahn, C. C. *Langmuir* **2008**, *24*, 4772–4777.

(29) Louer, D.; Vargas, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 542–545.

(30) Guinier, A. *X-Ray Diffraction*; Dover Publications: Mineola, NY, 1994.

Table 1. Composition (x) and Unit Cell Parameters in (Å) for $T^A_{3-x}T^B_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $T_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, and $T_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ^a

T ^A	T ^B →	Mn	Co	Ni	Cd	T ₃ Co ₂	T ₃ Ir ₂
Mn		10.421 (1)	x = 1.2, 10.350(2); x = 1.8, 10.312 (1)	x = 1.3, 10.318 (1); x = 1.8, 10.253 (2); x = 1.7, 10.184 (1)	b	10.267(3)	10.192(1)
Co		x = 1.2, 10.350(2); x = 1.8, 10.312 (1)	10.220(1)	x = 1.7, 10.184 (1)	b	10.2805(3)	10.228(1)
Ni		x = 1.3, 10.318 (1); x = 1.8, 10.253 (2);	x = 1.7, 10.184 (1)	10.162 (1)	x = 1.5, 10.370(1)	10.262(1)	10.216(1)
Cd		b	b	x = 1.5, 10.370 (1)	10.591(1)	10.216(1)	10.183(1)

^aT₃Co₂ ≡ T₃[Co(CN)₆]₂ · yH₂O, and T₃Ir₂ ≡ T₃[Ir(CN)₆]₂ · yH₂O. ^bSolid solutions not studied. This family of solids crystallizes with a cubic unit cell (Pm3m space group).

The obtained H₂ adsorption data were fitted using the Osmotic isotherm³¹

$$P_{\text{eq}} = P_{0.5} \left(\frac{n_{\text{ad}}}{n_{\text{p}} - n_{\text{ad}}} \right)^g \quad (1)$$

where n_{ad} is the amount adsorbed at the equilibrium pressure P_{eq} , n_{p} is the limiting amount filling the micropores, $P_{0.5}$ is the equilibrium pressure at $n_{\text{p}}/2$, and g is the osmotic coefficient related to ideality of the solution. Previous studies on the hydrogen adsorption in porous cyanometallates indicate that the value of g can be used as a sensor for the strength of the guest–host interaction.^{14–16,19,20}

The enthalpy of adsorption (ΔH_{ads}) was obtained by the isosteric method from isotherms recorded at N₂ and Ar baths and then using a variant of the Clausius–Clapeyron equation to calculate the ΔH_{ads} value according to³²

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (2)$$

where T_1 and T_2 are temperatures of the used baths, in this case 75 K (N₂) and 85 K (Ar).

To shed light on the strength of the guest–host interaction and its dependence upon the metal found at the cavity surface, for the series T₃[Co(CN)₆]₂, H₂ adsorption isotherms up to 10 atm were also recorded, in this case using an ASAP 2050 analyzer.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of the Samples To Be Studied. The formula units for T₃[Co(CN)₆]₂ · yH₂O and T₃[Ir(CN)₆]₂ · yH₂O with T = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd are supported by the metal atomic ratios, close to 3:2, obtained from the EDS data. For the mixed series, Ni_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ · yH₂O, Ni_{3-x}Co_x[Co(CN)₆]₂ · yH₂O, Ni_{3-x}Cd_x[Co(CN)₆]₂ · yH₂O, and Co_{3-x}Mn_x[Co(CN)₆]₂ · yH₂O, the Ni/Mn, Ni/Co, Ni/Cd, and Co/Mn atomic ratios found for the precipitated powders were quite different from those in the initial solutions (Table 1). This suggests that the involved metals have different affinities for the N end of the CN group. The metal binding to the CN group at the N end takes place through the ligand 5σ orbital, which donates charge to the metal. Then, the mentioned affinity is related to the metal ability to subtract charge from the ligand. As a sensor for that ability, the metal polarizing power can be taken, which for the considered metals follows the order Ni > Co > Mn > Cd.³³ This coincides with the order of affinity derived from the atomic ratio of the metals obtained from the recorded EDS spectra (Table 1).

(31) Bering, B. P.; Serpinski, V. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1974**, *11*, 2427–2437.

(32) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, U.K., 1999.

(33) Zhang, Y. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3886–3889.

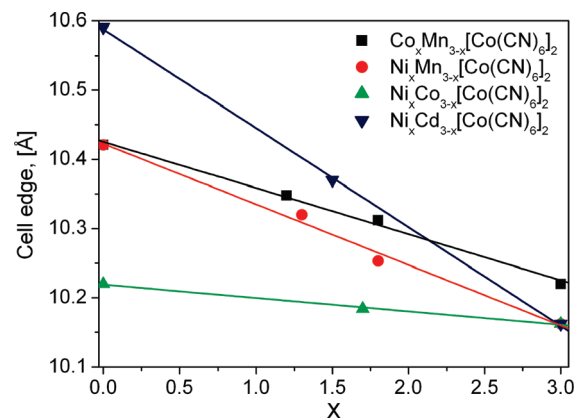


Figure 1. Correlations between the unit cell edge, a (the T–N≡C–M–C≡N–T chain length), and the amount of the second metal found at the cavity surface. These linear relationships are typical of the formation of true solid solutions. Error bars for x and cell edge values remain below the symbol size.

PB analogues crystallize with a cubic unit cell related to an octahedral coordination also for the metal linked at the N end of the CN ligands.³⁴ The metal linked at the C end is always found with an octahedral coordination. According to Mössbauer spectra of PB analogues containing Fe²⁺ linked at the N end, the structure of this family of compounds contains two well-defined structural sites for the outer metal.^{35–37} This corresponds to a primitive space group (Pm3m), which has also been observed in PB samples recrystallized in concentrate HCl.³⁸ The (T^AT^B)–N≡C–Co–C≡N–(T^AT^B) chain length, which coincides with the cell edge (a) for PB analogues, and the atomic ratio of T^A and T^B metals in these mixed series were found to be linearly correlated (Figure 1). Such a correlation is in accordance with the empirical rule known as Vegard’s law,³⁹ which relates the unit cell constant with the elemental composition of a solid solution or alloy. The linear relations shown in Figure 1 indicate that the obtained mixed series correspond to true solid solutions. In the mixed series, the involved outer metals (Ni_{3-x}Co_x, Ni_{3-x}Cd_x, Co_{3-x}Mn_x, and Co_{3-x}Mn_x) are randomly distributed on the cavity surface of the material structure. Figure 2 illustrates the available free spaces for this family of materials. Relatively large cavities of ca. 8.5 Å in

(34) Ludi, A.; Gudel, H. U. *Struct. Bonding* **1973**, *14*, 1–21.

(35) Reguera, E.; Yee-Madeira, H.; Fernandez-Bertran, J.; Nuñez, L. *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 163–167.

(36) Krap, C. P.; Zamora, B.; Reguera, L.; Reguera, E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 414–420.

(37) Reguera, E.; Yee-Madeira, H.; Demeshko, S.; Eckold, G.; Jiménez-Gallegos, J. Z. *Phys. Chem.* **2009**, *223*, 701–711.

(38) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.

(39) Denton, A. R.; Ashcroft, N. W. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1991**, *43*, 3116.

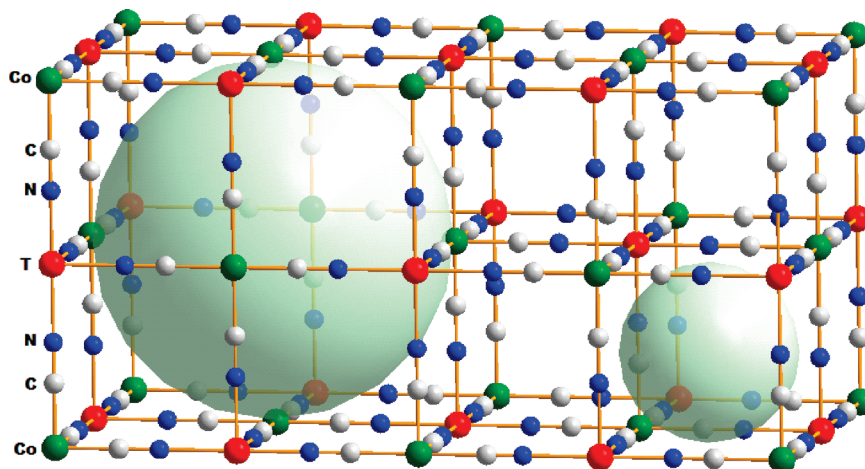


Figure 2. Framework of porous PB analogues. Relatively large cavities (larger sphere) of ca. 8.5 Å in diameter generated by a vacancy for the building block remain communicated by the interstitial spaces (smaller sphere) of about 4.5 Å.

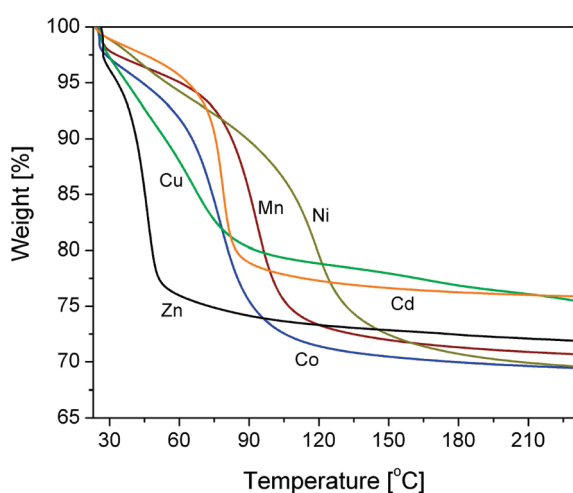


Figure 3. TG curves for the series $T_3[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$. An analogue behavior upon heating was observed for the iridium series, $T_3[Ir(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$. For Ni, the strongest H_2O –metal interaction is observed (the highest dehydration temperature) related to a relatively high polarizing power for the Ni atom.

diameter remain communicated by the interstitial spaces of about 4.5 Å (smaller sphere in Figure 2). According to the formula unit and structure of the materials, in some framework regions, contiguous (fused) cavities of 8.5 Å can also be found. PB analogues are usually obtained as microcrystalline powders formed from small cubic crystals of about 100 nm in size (see Table 1 and the Supporting Information).

Porous PB analogues are highly hydrated solids with both coordinated and weakly bonded water molecules. The coordination sphere for the metal found at the cavity surface is completed with water molecules, and these last ones contribute to the stabilization of additional water molecules within the cavity through hydrogen-bonding interactions. Both weakly bonded and coordinated water molecules evolve upon heating, usually below 120 °C, to obtain an anhydrous porous solid that remains stable up to 250 °C (see Figure 3). In the presence of two different metals at the cavity surface, the material dehydrates at an intermediate temperature between those observed for the corresponding simple

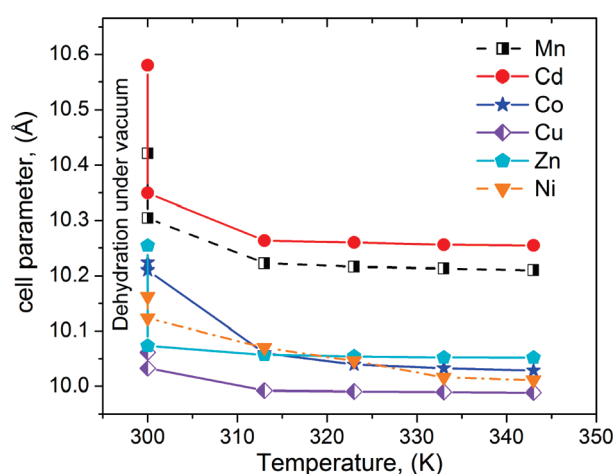


Figure 4. Cell contraction on the water removal for the series $T_3[Co(CN)_6]_2$. Under only vacuum (10^{-6} Torr at 300 K), without heating, a large fraction of the crystal water is removed. The error bar for the cell parameter value remains below the symbol size.

metal compositions.^{40,41} Figure 4 shows the unit cell parameter variation for the series $T_3[Co(CN)_6]_2 \cdot yH_2O$ on the crystal water removal. The cell contraction on the dehydration is equivalent to a reduction for the M–C–N–T interatomic distances. In the anhydrous phase, the T metal only interacts with the framework ligands, increasing the charge subtraction from the CN groups. This induces a greater π -back donation from the inner metal (M). The charge removed by this mechanism is mainly located on the N end and partially donated to the metal located at the cavity surface. This is detected as an increase for the superexchange interaction among M and T metals and as an increase for the temperature of magnetic order (T_c) when the samples are dehydrated.⁴² Analogue evidence is obtained when Mössbauer spectra of hydrated and anhydrous ferricyanide samples are compared.^{40,42,43} The material

(40) Balmaseda, J.; Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Autie, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 222–236.

(41) Roque, J.; Reguera, E.; Balmaseda, J.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; del Castillo, L. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 57–71.

(42) Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 11243–11254.

(43) Martínez-García, R.; Knobel, M.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7296–7303.

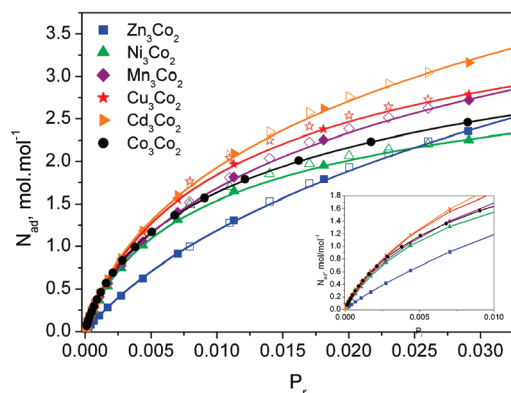


Figure 5. CO₂ adsorption isotherms for the series T₃[Co(CN)₆]₂. (Inset) Region of low coverage (low pressures) for the same isotherms.

dehydration leads to an increase for the electron density on the metal located at the cavity surface, reducing the surface polarizing power for the guest species with the cavity. For Zn, the material can be dehydrated under vacuum at room temperature. In the anhydrous cubic phase, the Zn atom adopts a pseudo-tetrahedral coordination.⁴¹ For copper, the dehydration temperature is about 60 °C.

Because H₂ adsorption experiments were carried out under cryogenic conditions, the evaluation of the material behavior at cryogenic temperatures was studied. According to XRD data recorded at 77 and 12 K, no structural changes upon cooling were observed. Relative to room-temperature anhydrous samples, the cell volume reduction upon cooling remains below 1%. This agrees with the reported zero or negative thermal expansion for PB analogues.⁴⁴

The porous framework for the anhydrous samples was also characterized from CO₂ adsorption data. Figure 5 shows the recorded CO₂ adsorption isotherms for the series T₃[Co(CN)₆]₂. Analogous isotherms were obtained for the iridium series, T₃[Ir(CN)₆]₂, and also for the mixed compositions (see the Supporting Information). Their porous framework is accessible to the CO₂ molecule. According to the slope of these isotherms for the region of low relative pressures (low coverage), the strength of the guest–host interaction for CO₂ is practically independent of the metal found at the cavity surface. Such behavior was attributed to the relatively large size of that molecule, with ca. 2.40 Å length, and also to its rotational state (at 273 K, the CO₂ molecule is rotating). For a linear molecule, such as CO₂, the dispersive and polarization interactions reach their maximum strength when the molecule is accommodated parallel to the cavity surface. The observed deviation for T = Zn was attributed to the poor accessibility of the guest molecule to the Zn atom environment.⁴¹ In anhydrous zinc hexacyanometallates (III), the Zn atom is found with a pseudo-tetrahedral coordination. This leads to a relatively large CO₂–surface distance and a weak adsorption potential for this molecule.

3.2. Properties of H₂ and Nature of the Adsorption Interactions. The adsorption forces are determined by both the adsorbate and adsorbent properties. Hydrogen is a molecule with a permanent quadrupole moment (Q). From this fact, it is able to interact with an electric field gradient (∇E).

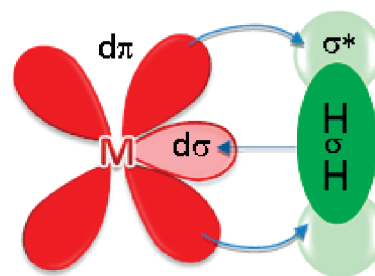


Figure 6. Side-on H₂ coordination to a transition-metal ion (M). The hydrogen molecule behaves as a donor–acceptor ligand.

The interaction energy ($E = -(1/3)Q\nabla E$) depends upon r^{-3} (r is the distance between the guest species and the charge center responsible for ∇E). Hydrogen has a positive Q value (0.4926 in atomic units, ea_0^2)⁴⁵ and, in consequence, is oriented with the molecular axis (the imaginary line that joins the two H atoms) perpendicular to ∇E . The positive sign for Q also explains that, in highly condensed states, H₂ molecules are stacked in a crossed configuration, where the molecular axis of a given molecule remains perpendicular to that of the neighboring ones.

In the presence of a positive charge center, the H₂ electron cloud can be polarized. The contribution in energy (E) of this attractive interaction to the adsorption energy depends upon both the molecule polarizability (α) and the local electric field (E), $E = (1/2)\alpha/E^2$. This interaction depends upon r^{-4} . Such dependence upon r suggests that it becomes relevant only for relatively short adsorbent–adsorbate distances. For H₂, that interaction is most favorable when the molecules are oriented with the molecular axis parallel to the adsorbent surface. For H₂, the value of α is 0.8023, in 10^{-24} cm³ units.⁴⁶ Hydrogen is the smallest molecule in nature, with only two electrons, which are involved in a σ bond. This explains the relatively small value of α for H₂, the smallest one for common molecules.⁴⁶

The dispersive forces (also known as van der Waals type interactions), related to the resonant fluctuations of the adsorbent and adsorbate electron clouds also contribute to the adsorption processes. Such fluctuations for the charge distributions are responsible for induced dipole and quadrupole moments and lead to attractive adsorbent–adsorbate interactions. These are short distance forces, which depend upon r^{-6} . The strength of the dispersive interactions also depends upon the amount of involved electrons. When the overlapping between the electron clouds is quite pronounced, the repulsive contribution because of the exchange interaction, which depends upon r^{-12} , dominates.³²

In addition to the above-mentioned interactions, of physical nature, H₂ can also form a coordination bond to transition metals without the molecule dissociation. As already-mentioned, the H₂ binds side on to the metal center through σ donation to a vacant metal d orbital. This interaction is stabilized when a fraction of the metal electrons populates the H₂ σ^* orbital by means of a back-bonding interaction, which is favorable for metals with high electron density on their t_{2g} orbitals (see Figure 6). For hydrogen, all of the mentioned adsorption forces lead to a side-on

(45) Lochan, R. C.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1357–1370.

(46) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2003–2004.

(44) Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7009–7014.

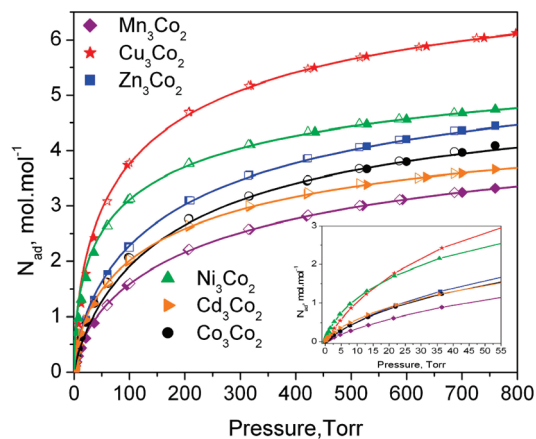


Figure 7. H_2 adsorption isotherms for the series $\text{T}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, with $\text{T} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ (cubic phase), and Cd , including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for these isotherms.

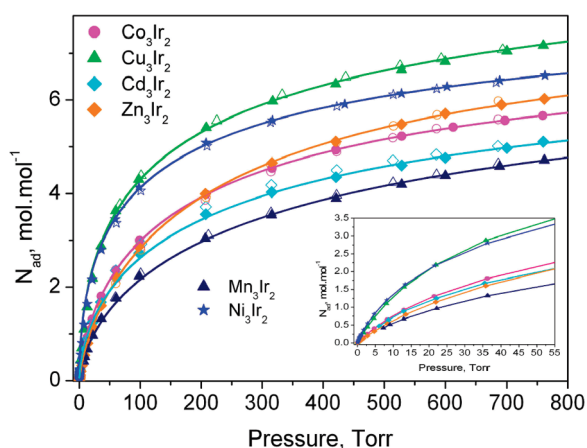


Figure 8. H_2 adsorption isotherms for the series $\text{T}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$, with $\text{T} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ (cubic phase), and Cd , including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for the same isotherms.

interaction with the adsorption site and between neighboring adsorbed molecules.

3.3. Hydrogen Adsorption Isotherms. Hydrogen storage in the $\text{T}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series has already been reported^{8,9} but with quite different results among these two papers regarding the adsorbed amount dependence upon the metal found at the cavity surface. From this fact, the H_2 storage in that series of PB analogues was reconsidered, also including the series corresponding to iridium as an inner metal, $\text{T}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$, not previously studied. Figures 7 and 8 show the recorded H_2 adsorption isotherms for these two simple metal series. According to the isotherm slope for the region of low pressures, the guest–host strength interaction follows the order $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} \sim \text{Cd} \sim \text{Zn} > \text{Mn}$. For Ni and Cu, that order agrees with the reported one from the adsorption heats measured for the hexacyanocobaltate (III) series.⁸ When these isotherms are fitted using the osmotic model (eq 1), the order for maximum adsorption, extrapolated at $P \rightarrow \infty$ (see Table 2), results in $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn}$. This order shows some differences regarding the obtained one for the strength of the guest–host interaction from the isotherm slope at low pressure. For instance, for Cu and Ni, with similar isotherm slopes, the maximum amounts

adsorbed are quite different. Such behavior could be related to the vacancy distribution within the solid structure. To a totally random vacancy distribution, the solid has the minimum available free volume and at the inverse for a material of ordered vacancies. This last case corresponds to Cu, where the XRD powder pattern belongs to the $Pm3m$ space group.⁴³ The observed variation for the maximum amount adsorbed could be attributed to a different degree of disorder for the vacancies within the structure. The vacancy distribution also determines the amount and nature of available metal sites to interact with the hydrogen molecule. To a random distribution, five types of sites correspond, with the following coordination environments for the outer metal: $\text{T}(\text{NC})_1$, $\text{T}(\text{NC})_2$, $\text{T}(\text{NC})_3$, $\text{T}(\text{NC})_4$, and $\text{T}(\text{NC})_5$. Their relative populations in the structure are 10, 24, 32, 24, and 10%, respectively.³⁵ A structure of ordered vacancies ($Pm3m$) contains only two types of sites, TN_3 and TN_5 , with approximately the same relative population.³⁷

Figures 9–12 show the recorded H_2 adsorption isotherms for the mixed series. These isotherms are conclusive regarding the role of the metal found at the cavity surface for the H_2 storage in PB analogues. For the $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series, for instance, the substitution of Ni atoms by Mn always leads to a weakening for the H_2 –metal interaction and also the maximum amount of H_2 adsorbed. The same behavior is observed for the $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{Ni}_{3-x}\text{Cd}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series. The effect is less pronounced for the $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series because, according to the results for the simple series, these two metals have similar ability to interact with the hydrogen molecule.

For hydrogen, the role of the metal on the adsorption potential is quite different from that observed for carbon dioxide. Hydrogen is a relatively small molecule, of approximately 0.76 Å of interatomic distance,²¹ similar to the ionic radius for the involved T metals.⁴⁷ This favors a highly localized interaction for H_2 with the metal, a relatively short H_2 –metal distance, and a greater contribution of the electrostatic and coordination interactions to the adsorption potential.

All of the recorded H_2 adsorption isotherms were fitted using the osmotic model (eq 1). Table 2 summarizes the obtained values for model parameters. The values calculated for the osmotic parameter (g) parallels the above-discussed regularity from the isotherm slope in the low coverage region. The g value is sensing the guest–host interaction strength.

The adsorption heat (ΔH_{ad}) values for the H_2 adsorption, calculated by the isosteric method from isotherms recorded at 75 and 85 K using eq 2, are collected in Table 2. Figures 13 and 14 show the dependence of ΔH_{ad} on the amount adsorbed for $\text{T} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$, and Mn in the two simple series, $\text{T}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and $\text{T}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$, and for the low coverage region. The ΔH_{ad} values reported in Table 2 corresponds to the maximum value obtained from the ΔH_{ad} versus n_{ads} curves (Figures 13 and 14). The isotherms recorded using N_2 and Ar baths are available from the Supporting Information. The obtained ΔH_{ad} values are in the 5–8 kJ/mol range, similar to those already reported for the $\text{T}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ series.⁸

Among the values of ΔH_{ad} and g (Table 2), a positive correlation is appreciated. To an increase for ΔH_{ad} , a greater

(47) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976, 32, 751–767.

Table 2. Results Derived from the H₂ Adsorption Isotherms Fitting According to the Osmotic Model^a

compound	temperature (K)	n_p (mol/mol)	H ₂ molecules per cavity	g	ΔH_{ads} (kJ/mol)	H ₂ (wt %)
Mn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	5.07 ± 0.11	5.07	1.43 ± 0.02	5.7	1.71
	85	4.1 ± 0.1	4.1	1.12 ± 0.03		1.38
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	5.38 ± 0.09	5.38	1.21 ± 0.02	6.2	1.77
	85	5.21 ± 0.07	5.21	1.18 ± 0.02		1.72
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	6.47 ± 0.01	6.47	1.88 ± 0.07	7.3	2.14
	85	6.31 ± 0.23	6.31	1.38 ± 0.07		2.09
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	8.1 ± 0.2	8.1	1.65 ± 0.06	6.9	2.61
	85	7.2 ± 0.2	7.2	1.30 ± 0.04		2.32
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	6.30 ± 0.24	6.30	1.43 ± 0.02		2.03
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂	75	5.16 ± 0.11	5.16	1.52 ± 0.03		1.34
Mn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	7.79 ± 0.65	7.79	1.47 ± 0.03	5.9	1.81
	85	5.71 ± 0.10	5.71	1.10 ± 0.01		1.32
Co ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	8.01 ± 0.08	8.01	1.44 ± 0.04	6.5	1.83
	85	7.80 ± 0.06	7.80	1.18 ± 0.01		1.78
Ni ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	8.91 ± 0.08	8.91	1.76 ± 0.04	7.20	2.04
	85	8.61 ± 0.06	8.61	1.22 ± 0.03		1.98
Cu ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	10.6 ± 0.5	10.6	1.8 ± 0.1	7.18	2.39
	85	9.3 ± 0.3	9.3	1.50 ± 0.06		2.10
Zn ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	8.63 ± 0.24	8.63	1.31 ± 0.05		1.94
Cd ₃ [Ir(CN) ₆] ₂	75	7.92 ± 0.17	7.92	1.58 ± 0.02		1.52
Co _{1.6} Mn _{1.4} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.3 ± 0.22	5.3	1.40 ± 0.08	5.9	1.76
	85	5.1 ± 0.22	5.10	1.23 ± 0.01		1.70
Co _{1.2} Mn _{1.8} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.19 ± 0.20	5.19	1.49 ± 0.02	5.7	1.73
	85	4.93 ± 0.28	4.93	1.23 ± 0.04		1.64
Ni _{1.8} Mn _{1.2} [Co(CN) ₆] ₂	75	6.30 ± 0.24	6.30	1.60 ± 0.01	6.45	2.10
	85	5.72 ± 0.22	5.72	1.34 ± 0.04		1.91
Ni _{1.3} Mn _{1.7} [Co(CN) ₆] ₂	75	5.30 ± 0.16	5.30	1.69 ± 0.07	7.04	1.77
	85	4.90 ± 0.12	4.90	1.40 ± 0.03		1.64
Ni _{1.5} Cd _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂	75	7.43 ± 0.32	7.43	1.54 ± 0.09		2.16
Ni _{1.5} Co _{1.5} [Co(CN) ₆] ₂	75	7.28 ± 0.11	7.28	1.73 ± 0.03		2.41

^a n_p , limit capacity of micropores; g , osmotic coefficient; H₂/cavity, estimated limit amount of H₂ molecules per cavity; and wt %, maximum estimated adsorption in weight percent.

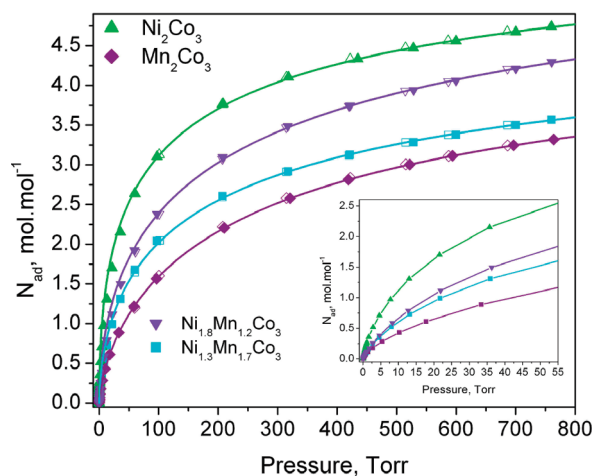


Figure 9. H₂ adsorption isotherms for the mixed series Ni_{3-x}Mn_x-[Co(CN)₆]₂, including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for the same isotherms.

value of g always corresponds. However, unlike ΔH_{ad} , the osmotic coefficient is an empirical parameter without a direct physical meaning. Nevertheless, such a correlation has practical usefulness because the g value can be used as a sensor for the strength of the guest–host interaction in comparative studies of materials for hydrogen storage. To estimate the value of g , only a single isotherm is required.

3.4. High-Pressure H₂ Adsorption Isotherms. In adsorption studies, two concepts are usually involved, excess and absolute adsorption. The recorded isotherms usually correspond to the excess adsorption, which is the amount of adsorbate molecules that are retained (adsorbed) by the interaction with the surface. The absolute adsorption senses the excess

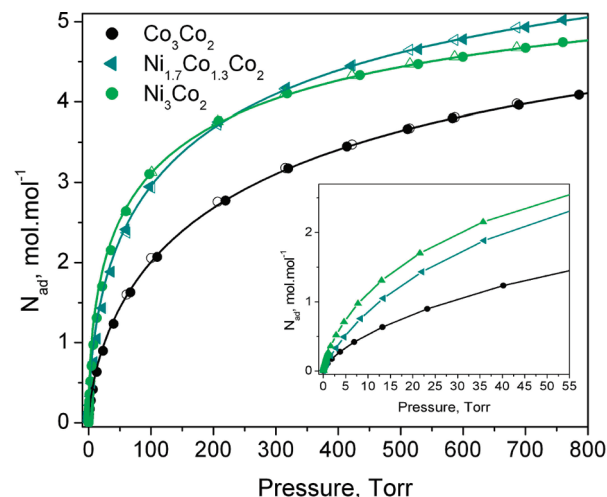


Figure 10. H₂ adsorption isotherms for the mixed series Co_{3-x}Ni_x-[Co(CN)₆]₂, including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for the same isotherms.

adsorption plus the amount of adsorbate molecules that occupies the available free volume within the porous framework in the absence of adsorption forces. Figure 15 shows the H₂ adsorption isotherms (excess adsorption) up to 7600 Torr for the series T₃[Co(CN)₆]₂. For Ni and Cu, the excess adsorption reaches a maximum and then decreases. The same behavior is observed for Co and Cd but less pronounced. The maximum occurs at the pressure where the gas densities at the sample pore and the bulk gas are increasing at the same rate, so that a pressure increase has no effect on the amount adsorbed. Above that point, the gas density in the sample pores saturates, while the bulk gas density keeps increasing, resulting in the observed

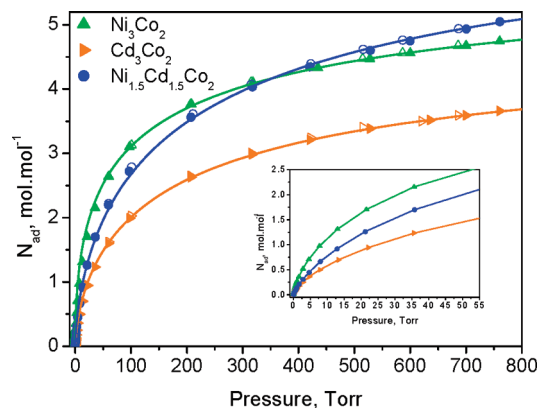


Figure 11. H₂ adsorption isotherms for the mixed series Ni_{3-x}Cd_x-[Co(CN)₆]₂, including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for the same isotherms.

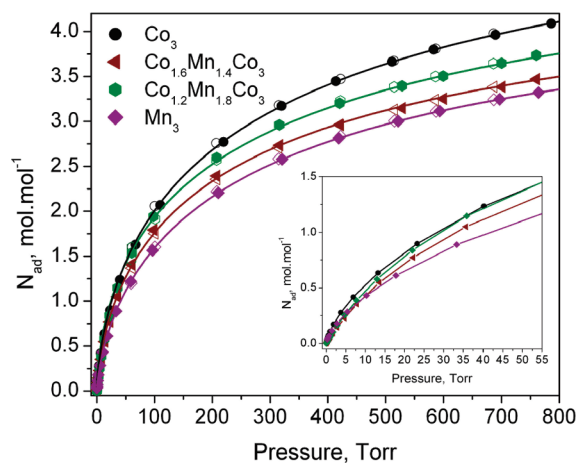


Figure 12. H₂ adsorption isotherms for the mixed series Co_{3-x}Mn_x-[Co(CN)₆]₂, including the desorption data (open symbols). (Inset) Region of low pressures for the same isotherms.

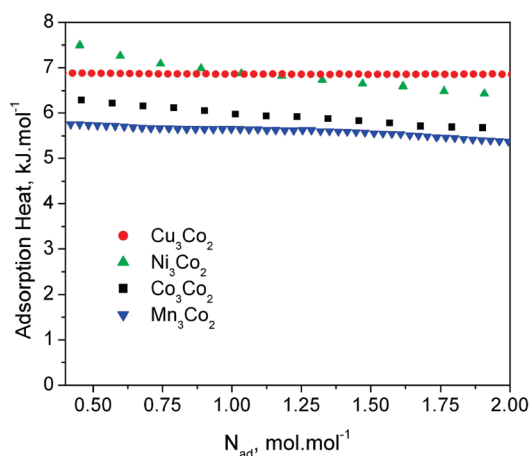


Figure 13. Curves of hydrogen adsorption heats for T₃[Co(CN)₆]₂.

negative gain for the excess amount adsorbed. A strong guest–host interaction leads to a rapid saturation of the adsorption sites, and the maximum for the excess adsorption isotherm is observed at a relatively low pressure. According to this criterion, the order for the strength of the guest–host interaction for H₂ in the PB analogues under study is Ni > Cu > Co ~ Cd > Mn ~ Zn. This order is similar to that derived from the isotherm slope at low pressures.

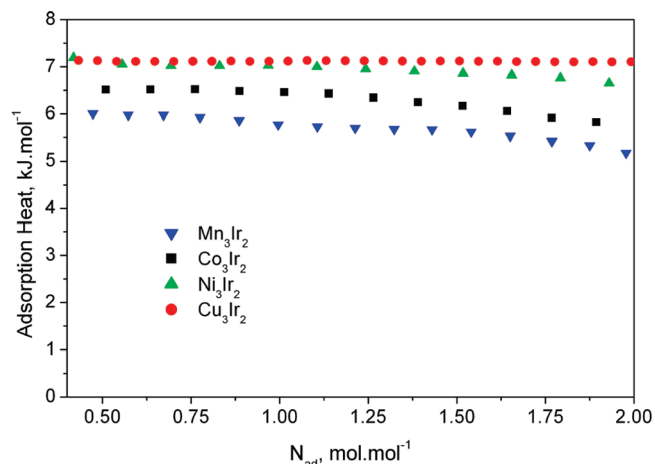


Figure 14. Curves of hydrogen adsorption heats for T₃[Ir(CN)₆]₂.

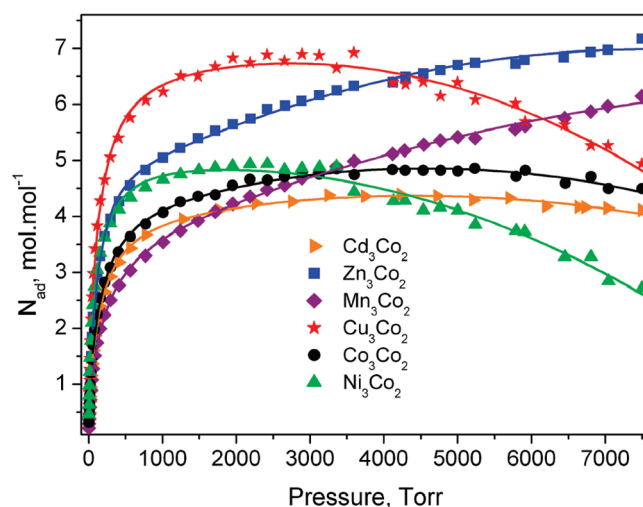


Figure 15. High-pressure H₂ adsorption isotherms (excess adsorption) at 75 K for T₃[Co(CN)₆]₂.

Within the metals where the excess adsorption has a definite maximum, Cu, Ni, Co, and Cd, the highest adsorption capacity was observed for Cu, above 40% of the value obtained for the remaining metals. Such behavior was attributed to the already discussed non-random vacancy distribution for the structure of copper PB analogues.

The unique behavior observed for Cd (Figure 15), a big metal with a low polarizing power, where the excess adsorption shows saturation, a feature not shown by Mn for instance, can be ascribed to a significant contribution of dispersive-type interactions to the adsorption forces. The cadmium (2+) atom has a large amount of electrons (46), and this favors the induction of instantaneous dipole and quadrupole moments by resonant fluctuations of the electron cloud during its interaction with the hydrogen molecule.

3.5. On the Nature of the H₂–Metal Interaction. The value for ΔH_{ad} from van der Waals type interactions, as those present during the H₂ adsorption in carbon-based materials, remains below 5 kJ/mol.³ The adsorption heat values obtained for PB analogues, even for Mn, are above that value. This suggests that, in this family of compounds, other adsorption forces are contributing to the H₂ storage. Their cavity surface and, particularly, the metal centers behave as positive-charge centers capable of polarizing the electron

cloud of guest species within the cavity. This explains that porous PB analogues are always obtained as hydrated materials. From these features, for this family of porous solids, a certain charge polarization interaction must be contributing to the adsorption potential for the hydrogen molecule. Such charge centers must also be responsible for the existence of an electric field gradient within the cavity, also contributing to the H₂ adsorption.

The presence of at least a weak interaction of H₂ coordination to the metal centers cannot be discarded, particularly for Ni. Ni²⁺ has a 3d⁸ electronic configuration, and the interaction with the CN ligand at the N end is particularly strong. As a sensor of that interaction, the $\nu(\text{CN})$ vibration frequency can be used, which for Ni is 2180 and 2179 cm⁻¹ for M = Co and Ir, respectively. These frequency values are within the highest ones for PB analogues.⁴⁸ From these facts, the effective electronic configuration for the Ni atom is 3d^(8+ δ). The electron density on the Ni atom (8 + δ) is additionally increased when the material is dehydrated. As already discussed, a high electron density on the t_{2g} orbitals is a favorable condition for the H₂ coordination to a metal center because such electron availability allows the metal charge donation to the σ^* orbital of the hydrogen molecule (Figure 6). However, we believe that the relatively strong H₂–Ni interaction observed in PB analogues is related to electrostatic-type forces. The Ni atom at the cavity surface preserves a relatively high polarizing power, as suggested by the temperature value required to remove its coordinated water molecules, the highest one within PB analogues (Figure 3). Analogue evidence is obtained from the variation of the cell edge on the sample heating under high vacuum (Figure 4). A quite different nature has the H₂ interaction with the copper atom in PB analogues because the effective polarizing power for the copper atom at the cavity surface is the lowest one within this family of compounds. In PB analogues, the electronic configuration for the copper atom is close to 3d¹⁰.⁴⁸ The H₂ adsorption in copper hexacyanometallates has been discussed considering that a certain interaction of coordination type is present.¹⁵

The discrimination between the electron cloud polarization and coordination interactions for the case of Ni, using IR spectroscopy, for instance,⁴⁹ has a limited scope, because for the two interactions, the same effect on the $\nu(\text{H–H})$ vibration is expected. The polarization of the H₂ electron cloud behaves as “coordination” to the charge center.

The above-discussed results on the amount of H₂ adsorbed in PB analogues remain below the established requirement (target) for hydrogen storage applications in mobile technologies.² However, these results serve to shed light on the scope of the H₂–metal interaction for metal located at the

surface of the cavities. The involved H₂ adsorption energy is well above the values corresponding to dispersive-type interactions but below the technological requirements (20–30 kJ/mol).³ An option to increase the ΔH value is the H₂ interaction, with bare transition metals within the cavities of porous solids. At least for Cu⁺ within the cavities of zeolites, the results reported are highly promising, with ΔH values in the 39–73 kJ/mol range.^{50,51}

4. Conclusions

The hydrogen adsorption was studied in two families of simple PB analogues, T₃[Co(CN)₆]₂ and T₃[Ir(CN)₆]₂, and in four mixed compositions. The adsorption potential for the hydrogen molecule in PB analogues follows the order Ni > Cu > Zn ~ Co ~ Cd > Mn. The adsorption potential sensed by the hydrogen molecule is determined by the metal properties (polarization power and local electric field gradient) and not the cavity surface, as an average. This is possible because the size of the hydrogen molecule is similar to the metal ionic radius. Except for Cu, the obtained results suggest that, for the remaining metals, the H₂ adsorption potential is dominated by electrostatic and van der Waals (dispersive) type forces. Within PB analogues, the Ni atom located at the cavity surface preserves a relatively high polarizing power, which determines its strong electrostatic interaction with the hydrogen molecule, a mechanism that cannot be attributed to copper because of its high electron density, close to 3d¹⁰, and low polarizing power. For the maximum H₂ adsorbed molecules, a relatively large variation on the metal found on the cavity surface was observed, which was ascribed to the distribution mode for the building block vacancies within the material structure. The amount of H₂ molecules that can be accumulated in excess within the porous framework of PB analogues and the related adsorption energies remain below the established targets for technological applications; however, their study in that sense contributes toward understanding the nature of the involved adsorption forces to optimize the design of porous materials for H₂ storage.

Acknowledgment. This study was partially supported by the Projects SEP-CONACyT 2007-61-541 and 82964, ICyTDF-PIFUTP08-158, DGAPA IN112109, and 23-06 IMPULSA. The authors acknowledge the access to the LNLS synchrotron radiation facility (Campinas, Brazil) to obtain information on the behavior of materials upon heating and then cooling.

Supporting Information Available: Structural and spectroscopic data, TG curves, and CO₂ and H₂ adsorption isotherms for all of the studied samples. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(48) Reguera, E.; Rodríguez-Hernández, J.; Champi, A.; Duque, J. G.; Granado, E.; Rettori, C. Z. *Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1609–1619.

(49) Areal, C. O.; Palomino, G. T.; Carayol, M. R. L. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5701–5704.

(50) Georgiev, P. A.; Albinati, A.; Mojet, B. L.; Ollivier, J.; Eckert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8086–8087.

(51) Serykh, A. I.; Kazansky, V. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5250–5255.

Apéndice 1. Propiedades de los metales ligados al grupo CN.

La configuración electrónica de los átomos hierro, del cobalto y del iridio son: $[\text{Ar}]3d^64s^2$, $[\text{Ar}]3d^74s^2$ y $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$ respectivamente. En los materiales estudiados, estos metales se encuentran ligados al grupo CN a través del C terminal, y están en estado de oxidación (3+), son de bajo spin, tienen una coordinación octaédrica, y tienen un alto campo cristalino asociado con la configuración t_{2g}^6 . Los radios iónicos de los metales trivalentes internos, Fe, Co e Ir en coordinación octaédrica y bajo spin son: 0.69, 0.685 y 0.82 Å [105]. Las tendencias en los valores estudiados del desdoblamiento octaédrico conducen a que, el metal iónico se puede localizar en una serie espectroquímica la cual es independiente de los ligandos donde el incremento del campo es el siguiente: $\text{Mn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Cr(III)} < \text{Co(III)} < \text{Ru(III)} < \text{Mo(III)} < \text{Rh(III)} < \text{Pd(II)} < \text{Ir(III)} < \text{Pt(IV)}$. El efecto del desdoblamiento de campo cristalino es mucho mayor en el caso de elementos pesados.

Una característica importante, en estos iones metálicos, es que el llenado de los orbitales 4f en los elementos lantánidos provoca una contracción gradual de los radios atómicos e iónicos. Este fenómeno, denominado contracción de los lantánidos, hace que el aumento de tamaño de los elementos de la tercera serie respecto a los de la segunda no sea significativo. Dentro del bloque *d* de la tabla periódica, que va desde el grupo 3 hasta el 12, podemos diferenciar tres series, que denominamos 1ª, 2ª y 3ª serie, también serie 3*d*, 4*d* y 5*d*, respectivamente. En el caso de la segunda y tercera serie se tiene la contracción lantánida la cual se define como la disminución progresiva del tamaño de los átomos y en estado de oxidación (III) en función integrada de la carga nuclear. Los orbitales 4*d* o 5*d* están más expandidos (difusos) -sobre todo los 5*d*- y en la interacción con los átomos dadores de los ligandos van a generar enlaces M—L más fuertes, y, por consiguiente, un mayor desdoblamiento del campo de los ligandos. El efecto que tiene el ligando CN se debe a la habilidad de sus orbitales π^* de aceptar carga por retro-donación de los orbitales llenos t_{2g} , y por otro lado su eficacia como donador σ . El grado de separación del campo cristalino para el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ es $\Delta = 34,000 \text{ cm}^{-1}$, para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $35,000 \text{ cm}^{-1}$ [106, 107]. Los complejos con $[\text{T}(\text{CN})_6]^{3-}$ son muy estables, siendo complejos de bajo espín d^6 . Ya que el fluoruro es el único ligando que permite al Co(III) estar en estado de alto-espín, todos los demás ligandos, como el NH_3^+ , H_2O y el CN^- , lo dejan en estado de bajo espín. Por esta razón estos complejos son diamagnéticos [108].

El hecho de que no existan complejos octaédricos de Ir^{3+} , del tipo “alto spin” puede atribuirse a los siguientes factores: a la tendencia intrínseca que tienen los sistemas d^6 a adoptar una configuración t_{2g}^6 del tipo spin apareado. Para un ión tipo d^6 , cuanto más intenso es el campo cristalino, tanto más probables es

que los electrones traten de ubicarse en los orbitales más estables t_{2g} . el valor relativamente alto del desdoblamiento debido al campo ligando, en el caso de iones trivalentes de elementos de transición y el hecho de que las configuración $5d^n$ y $4d^n$ poseen una mayor propensión al apareamiento de electrones que los análogos $3d^n$ [21]. En los aniones hexaciano de fórmula $[M(CN)_6]^{3-}$ las frecuencias de tensión del grupo CN son casi idénticas, pero la fuerza de tensión MC incrementan del Co al Ir. El espectro electrónico sugiere que el incremento usual en la secuencia en $10Dq$ a lo largo de la secuencia Co, Rh e Ir en ambos hexaciano y ciano complejos sustituidos.

Anteriormente, se describieron algunas características de los metales del bloque molecular Fe^{3+} , Co^{3+} e Ir^{3+} así como de la formación de complejos. En cuanto a las propiedades que brindan el metal ensamblador a los análogos del azul de Prusia, están dadas en gran parte por su configuración electrónica. En este trabajo los iones metálicos divalentes que se utilizaron son: Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Cd. Los iones Mn^{2+} y del Zn^{2+} tienen la siguiente configuración electrónica $t_{2g}^3e_g^2$, $t_{2g}^6e_g^4$, respectivamente. En este caso, la distribución de la densidad de los electrones del orbital d alrededor del ión metálico es esférica y su radio iónico es más grande que el de los otros metales de transición divalentes. En los otros iones los electrones d no están uniformemente distribuidos alrededor del núcleo. Los radios de los iones $Fe(II)$, $Co(II)$ y $Ni(II)$ decrecen, ya que se incrementa el número de electrones en el orbital t_{2g} , cuyo efecto de pantalla es normalmente bajo. La configuración del $Cu(II)$ es $t_{2g}^6e_g^3$, por lo que ya tiene un electrón más en el orbital e_g , cuyo efecto de pantalla es elevado, incrementando el valor de su radio iónico.

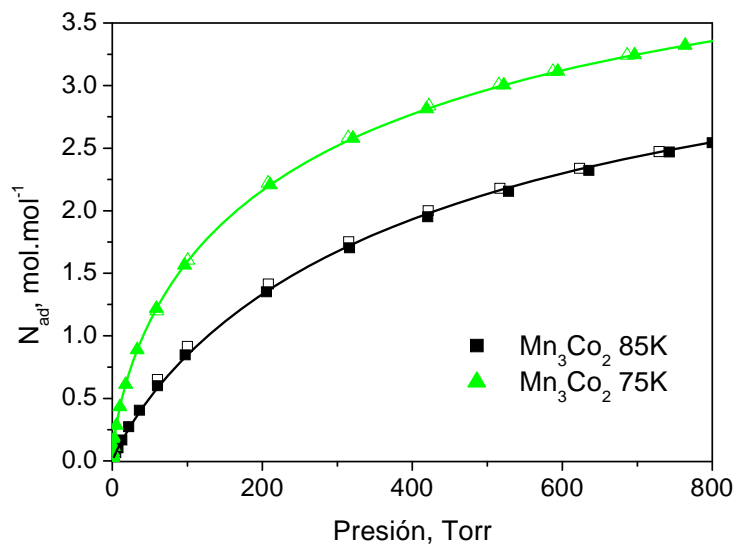
El poder polarizante del metal está relacionado con el número de carga del núcleo atómico y su radio iónico, Z/r^2 . Así, el poder polarizante de los 7 metales de transición utilizados en este trabajo disminuye de la siguiente manera: $Ni > Cu > Zn > Co > Fe > Mn > Cd$ [105, 109].

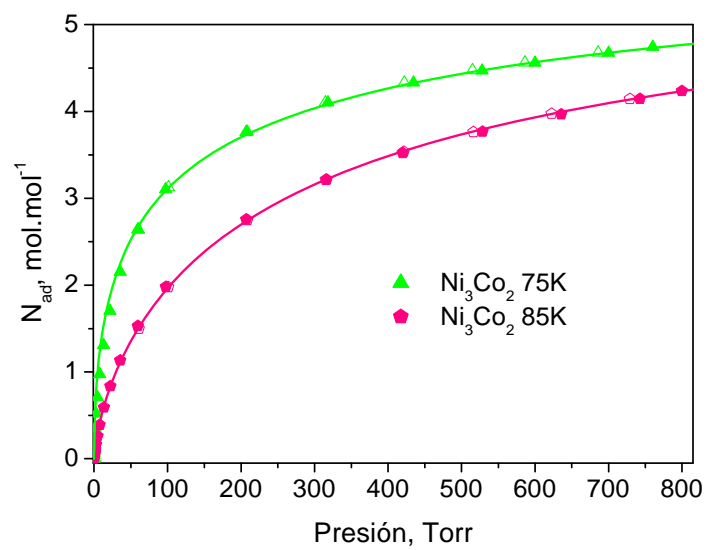
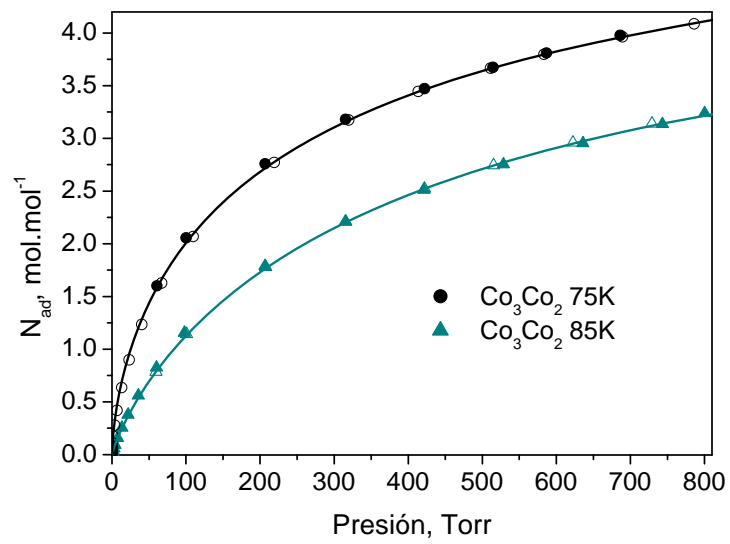
La constante de formación de complejos tiene el siguiente orden $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, con los ligandos que contienen nitrógeno como átomo donador.

Apéndice 2.

Figuras A1: Isotermas de adsorción de H₂ de la serie M₃[Co(CN)₆]₂ medidas en nitrógeno líquido y medidas en argón líquido con el fin de calcular el calor isósterico utilizando la ecuación de Calusius-Clapeyron.

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$





Figuras A2: Isothermas de adsorción de H₂ de la serie mixta M₃ [Ir(CN)₆]₂ medidas en nitrógeno líquido y medidas en argón líquido.

