

BAZI METAL ORGANİK KAFES YAPILI BİLEŞİKLERİN HİDROJEN DEPOLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zeynel ÖZTÜRK*, D. Ali KÖSE**, Banu ÖZTÜRK**, Abdurrahman ASAN*

*Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 19030 Çorum/Türkiye

**Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi 19030 Çorum/Türkiye

zeynelozturk@hitit.edu.tr, dalikose@hitit.edu.tr, banuozturk61@yahoo.com,
abdurrahmanasan@hitit.edu.tr

(Geliş/Received: 16.11.2011; Kabul/Accepted: 01.02.2013)

ÖZET

Hidrojenin bilinen depolama sistemlerinden farklı olarak depolama ortamlarında kimyasal olarak veya zayıf van der Waals etkileşimleriyle fiziksel olarak tutunabildiği bilinmektedir. Hidrojen, fiziksel adsorpsiyonla karbon nanotüplerde, zeolitlerde veya bunlardan çok daha yüksek yüzey alanına sahip Metal Organik Kafes (Metal Organic Framework; MOF)'lerde depolanabilmektedir. Bu çalışmada, hidrojen enerjisi depolama sistemi zayıf yönünün iyileştirilmesi için karışık ligandlı organometalik trans-Diaquabis (nikotinamid-κN)bis(salisilato-κO)kobalt(II), trans-Diaquabis (3-hidroksibenzoato-κO¹)bis(nikotinamid-κN¹) bakır(II), (p-brombenzoato) bis(N,N-dietilnikotinamid) kobalt(II) kompleksleri (sırasıyla A1, A2, A3) sentezlenmiş, TG, FT-IR, X-Ray ve Elementel analizlerle karakterize edilmiş, adsorpsiyon analiziyle hidrojen depolama performansları belirlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin (A1, A2, A3) 90 bar basınç ve 77°K sıcaklıkta yapılan ölçümler sonucu hidrojen depolama miktarları sırasıyla kütlece % 2,59, %2,63 ve %3,22 oldukları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen Depolama, MOF, Hidrojen Enerjisi

INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE PERFORMANCES OF SOME METAL ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURED COMPOUNDS

ABSTRACT

Unlike other known storage systems, it is known that, hydrogen is capable of being absorbed in some storage media physically by means of weak Van der Waals interaction or by chemically. Hydrogen can be stored in carbonnanotubes or in zeolites through physical absorption, or it can be stored in Metal OrganicFrameworks (MOFs) which have higher surface area. In this study, in order for the solution of the weak aspect of hydrogen energy system, mixed ligand organometallic trans-Diaquabis (nicotinamide-κN) bis(salicylato-κO) cobalt(II), trans-Diaquabis (3-hydroxybenzoato-κO¹) bis(nicotinamide-κN¹) copper(II), (p-brominbenzoato) bis(N,N-diethylnicotinamid) cobalt(II) (A1, A2, A3 respectively) complexes are systeszed, then charactarized by TG, FT-IR, X-Ray and elemental analysis, hydrogen storage performances are determined by adsorption. At the end of measurements it is found out that the synthesized compounds at 77K and under 90 bars pressure can store hydrogen wt% 2,59, 2,63 and 3,22 respectively.

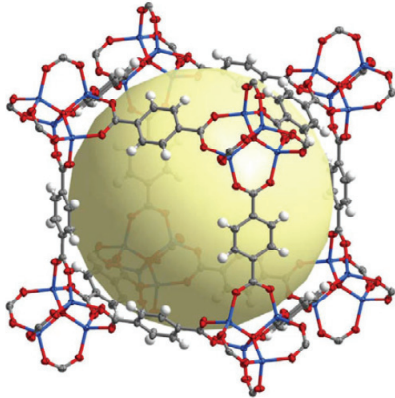
Keywords: Hydrogen Storage, MOF, HydrogenEnergy

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Artan dünya nüfusu ve enerji ihtiyacına karşılık azalan kaynaklar düşünüldüğünde enerjinin her geçen gün daha fazla problem olacağı görülmektedir. Özellikle otomobiller gibi mobil uygulamaların enerji ihtiyacını karşılayan fosil yakıtlar, çevreye verdikleri zararlar ve düşük verimdeki enerji dönüşümleri de göz önünde bulundurulursa gelecekte daha yüksek verimle enerji dönüşümünü gerçekleştiren, yenilenebilir enerji kaynakları kullanan sistemlerin araştırılması kaçınılmazdır. Aday sistemler arasında ön plana çıkan ve hidrojen ekonomisi olarak da adlandırılan hidrojen enerjisi sistemi; hidrojenin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, düşük hacimlerde yüksek miktarlarda depolanması ve yüksek verimle hidrojen-enerji dönüşümünün gerçekleştirilmesi kısımlarından oluşmaktadır [1, 3]. Her sistemde olduğu gibi hidrojen enerjisi sisteminin de iyileştirilmesi gereken kısımlar mevcuttur. Bunlardan öncelikli olanı hidrojenin yüksek miktarlarda düşük hacimlerde depolanması gelmektedir [4]. Hidrojen birçok depolama sisteminde farklı formlarda depolanabilmektedir. Hidrojen; gaz formunda basınçlı tüplerde, sıvı formunda tanklarda, katı depolama ortamları karbon nanotüpler, zeolitler ve metal organik kafes (Metal Organic Framework; MOF) yapıları bileşiklerde yüzey etkileşimli (physisorption) veya metallerde kimyasal bağlanmayla (chemisorption) depolanabilmektedir [5-8].

MOF'lar metal iyonu içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon bileşiklerdir [9]. Hidrojen MOF'larda yüzey etkileşimli olarak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle depolanmaktadır. MOF'ların en önemli avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olması ve mükemmel kristal yapılarıdır [10].

MOF'lar metal iyonu içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon bileşiklerdir [9]. Hidrojen MOF'larda yüzey etkileşimli olarak zayıf Van der Waals etkileşimleriyle depolanmaktadır. MOF'ların en önemli avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olması ve mükemmel kristal yapılarıdır [10].



MOF'ların en önemli avantajı istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olması ve mükemmel kristal yapılarıdır [10].

Yaghi ve arkadaşları, Şekil 1'de şematik görünümü bulunan ve en çok bilinen MOF'lardan olan MOF-5'in 77°K ve 90 bar basınç altında kütlece %5, IRMOF-20 (Iso-Reticular; Ağ Yapılı)'nin ise aynı şartlarda kütlece % 6,7 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir [11]. Fitch ve arkadaşları hazırladıkları Cr bazlı MOF yapıları MIL-101 kompleksinin 77°K ve 80 bar basınç altında

kütlece % 6,1, Long ve arkadaşları 1,3,5-benzenetristrazolate ve Mn içeren MOF yapıları kompleksinin 77°K ve 90 bar basınç altında kütlece % 6,9 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir [12-13]. Yaghi ve arkadaşları, Zn metali ve benzen tribenzoat (BTB) ligandı kullanarak hazırladıkları MOF-177'nin 77°K ve 90 bar basınç altında hidrojen depolama performansını kütlece % 7,5, farklı sentez tekniği ve aktivasyon işlemleri uygulayarak MOF-177 için ise kütlece % 11 olduğunu belirlemişlerdir [11, 14].

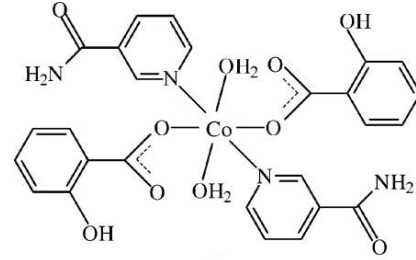
Bu çalışmanın amacı; MOF yapıları nikotinamid, dietilnikotinamid, salisilik asit, hidroksibenzoik asit ligandları ve Co(II)/Cu(II) metalleriyle karışık ligand metal komplekslerinin oda sıcaklığı sentez yöntemine göre sentezlenmesi, farklı analiz teknikleriyle karakterize edilmesi ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesidir.

2. YÖNTEM (METHOD)

2.1. Genel Bilgi (General Information)

Nikotinamid (na), N,N Dietilnikotinamid (dena), salisilik asit (sa), 3-hidroksibenzoik asit (3-hba) ligandları ve Co(II)/Cu(II) metalleri kullanılarak, trans-Diaquabis(nicotinamid-κN)bis(salisilato-κO)kobalt(II)(A1), trans-Diaquabis(3-hidroksibenzoato-κO¹)bis(nicotinamid-κN¹)bakır(II) (A2), (p-brombenzoato)bis(N,N-dietilnikotinamid)kobalt(II) (A3) maddeleri sentezlenmiştir. TG, FT-IR, elemental analiz, single X-Ray analizleriyle karakterize edilmiş, adsorpsiyon analizleriyle hidrojen depolama performansları belirlenmiştir.

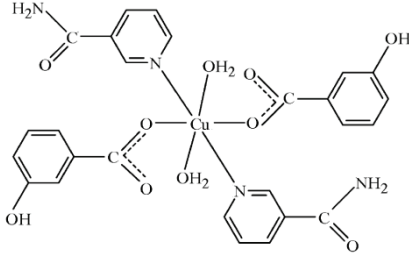
Şekil 2. A1'in Şematik Yapısı (Schematic View of A1)



2.2. trans-Diaquabis(nicotinamid-κN)bis(salisilato-κO)kobalt(II) (A1) Sentezi (Synthesis of trans-Diaquabis(nicotinamid-κN)bis(salisilato-κO)kobalt(II) (A1))

İlk olarak salisilik asitin sodyum tuzu hazırlanmış daha sonra kobalt salisilat hazırlanmıştır. Co(sa)₂.nH₂O sulu çözeltisi oda sıcaklığında 15 gün bekletilerek kristallendirilmiş ve nikotinamidin sulu çözeltisiyle karıştırılmıştır. Son çözelti 323°K'de 4 saat karıştırılmış, oda sıcaklığına soğutulmuş ve 15-17 gün kristallenmeye bırakılmıştır. Şekil 2'de şematik yapısı verilen ve kahverengi kristaller oluşan A1 maddesi süzülüp soğuk su ve asetonla yıkanmış, vakum ortamında kurutulmuştur.

2.3. trans-Diaquabis(3-hidroksibenzoato-κO¹)bis(nikotinamid-κN¹)bakır(II)(A2) Sentezi (Synthesis of trans-Diaquabis(3-hidroksibenzoato-κO¹)bis(nikotinamid-κN¹)bakır(II) (A2))



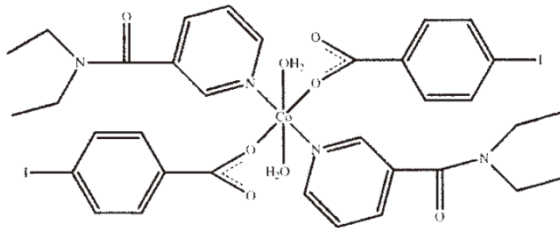
Şekil 3. A2'nin Şematik Yapısı (Schematic View of A2)

3-hidroksibenzoik asitin sodyum tuzu NaHCO₃ kullanılarak hazırlanmış, CuSO₄.5H₂O'la yer değiştirme reaksiyonuyla Cu(3-hba)₂.nH₂O hazırlanmıştır.

Cu(3-hba)₂.nH₂O tuzunun sıcak distile sudaki çözeltisine nikotinamid sulu çözeltisi eklenmiş ve 323°K'de 4 saat karıştırılmıştır. Şekil 3'te şematik yapısı verilen mavi A2 maddesi oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin 10-15 günde kristallenmesiyle elde edilmiştir.

2.4. (p-iyotbenzoato)bis(N,N-dietilnikotinamid)kobalt(II) (A3) Sentezi (Synthesis of (p-iodinebenzoato)bis(N,N-dietilnikotinamid)kobalt(II) (A3))

p-iyotbenzoik asit sodyum tuzu NaHCO₃ kullanılarak hazırlandıktan sonra CoSO₄.6H₂O ile yer değiştirme reaksiyonuyla Co tuzu hazırlanmıştır. N,N dietilnikotinamid sulu çözeltisi hazırlanan tuzun sıcak sudaki çözeltisine eklenmiş ve 323°K'de 4 saat karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 10-12 gün kristallenmek üzere bekletilmiştir. Şekil 4'te şematik yapısı verilen pembe A3 kristalleri süzülükten sonra soğuk su ve asetonla yıkanmış vakum ortamında kurutulmuştur.



Şekil 4. A3'ün Şematik Yapısı (Schematic View of A3)

2.5. Karakterizasyon (Characterization)

IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin-Elmer 1000 FT-IR spektrofotometre ile KBr disk yöntemiyle ölçülmüştür. Rigaku TG 8110 termal analiz cihazı ile TAS 100 termogravimetrik analiz cihazı kombine kullanımıyla TG, DTA ve DTG eğrileri statik hava ortamında oda sıcaklığından 1273°K'e platin krozede 10°K/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak elde edilmiştir. Elementel analizler (C, H, N)

LECO cihazında standart metoda göre yapılmıştır. X-Ray analizleri IPDSII difraktometre ile XAREA, SHELXS97, ORTEB3 ve WinGX program ve uygulamaları kullanılmıştır.

2.6. Hidrojen Depolama Performansları (Hydrogen Storage Performance)

Hidrojen depolama performanslarının belirlenmesinde VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerini oluşturmak için 77°K sıcaklıkta, 10 bardan 100 bar basınca kadar artan basınç değerleri için numunelerin hidrojen adsorplama değerleri belirlenmiştir. Veriler, analiz cihazının yazılımı yardımıyla işlenerek NIST (National Institute of Standards and Technology) izotermi olarak kaydedilmiştir. Boş örnek hücresinin hacmi V_{boş}, Helyum gazı kullanılarak belirlenir ve işlem sırasında adsorplanabilecek helyum ihmal edilir. Boş hücrenin hacmi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_{\text{başlangıç}} = n_{\text{He}} (Z_{\text{He}}RT/P)_{\text{hücre}}$$

$$n_{\text{He}} = (PV/(Z_{\text{He}}RT))_{\text{manifold}}$$

Eşitliklerdeki n_{He,manifold}(man)daki hücreyi dolduran helyumun mol sayısını, Z_{He} helyum gazının sıkıştırma faktörünü, R gaz sabitini, T sıcaklığı göstermektedir. Sıkıştırma faktörü Z_{He}=Z_{He} (P,T) basınç ve sıcaklık faktörü olarak sıcaklık faz eşitliğinden (EOS, equation of state) hesaplanabilir. NIST izotermi; bu eşitlikler, NIST RefProp programı ve NIST standart referans verileri kullanılarak oluşturulmaktadır.

Adsorplanan hidrojen gazı miktarı aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n_{\text{adsorplanan}} = n_{\text{manifold}} - n_{\text{başlangıç}}$$

$$n_{\text{manifold}} = ((P_1V/Z_{\text{H}_2}^1RT_1)-(P_2V/Z_{\text{H}_2}^2RT_2))_{\text{manifold}}$$

$$n_{\text{başlangıç}} = (PV/Z_{\text{H}_2}RT)_{\text{hücre}}$$

P₁, Z_{H₂}¹, T₁ ve P₂, Z_{H₂}², T₂ sırasıyla örnek hücresinde muameleden önce ve sonraki basınç, sıkıştırma faktörü ve sıcaklığı göstermektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

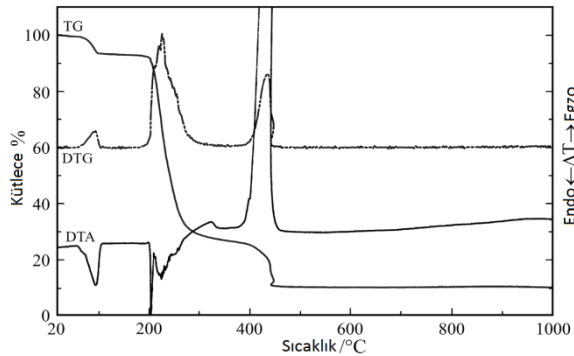
Kahverengi A1 ve pembe A3 maddeleri %84, mavi A2 maddesi % 81 verimle sentezlenmiştir. Elementel analiz verileri sırasıyla A1 için hesaplanan %C:50,86, %H:4,57; ölçülen %C:50,38, %H:4,12; A2 için hesaplanan %C:50,51, %N:9,07, %H:4,21, ölçülen %C:50,46, %N:8,39, %H:4,07; A3 için hesaplanan %C:47,95, %N:6,58, %H:4,70; ölçülen %C:48,26, %N:7,00, %H:4,22 olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen maddelerin karakteristik FT-IR spektrum pikleri Tablo 1'de verilmiştir. Termik analiz verilerine göre A1 maddesinin 357-408°K aralığında tek basamakta nemin uzaklaştığı, 384°K'da iki molekül metale bağlı kristal suyunun uzaklaştığı ve 463°K'de başlayan

bozunmayla nikotin amid ve asetilsalisilatoligandları uzaklaşmıştır. 1107°K'de son bozunma gerçekleşerek CoO oluşur. A2 maddesi için 331-381°K aralığında nem ve metale bağlı su ligandları uzaklaşmıştır.

Tablo 1. Maddelerin Karakteristik FT-IR Pikleri(Characteristic FT-IR Peaks of Compounds)

	A1	A2	A3
$\nu(-OH)_{H_2O}$	3530-3100	3530-3100	3530-3100
$\nu(C=O)_{ester}$	1679	1681	1693
$\nu(COO^-)_{as}$	1591	1530	1544
$\nu(COO^-)_s$	1390	1388	1384
$\Delta\nu$	201	142	160
$\nu(C-O-C)$	1135	1130	1150
$\nu(C-N)_{py}$	667	1398	1424
$\nu(C-N)_{amid}$	1253	1249	1280
$\nu(C=O)_{amid}$	1632	1650	1648
$\nu(Me-N)$	563	620	703
$\nu(Me-O)$	424	488	501

Susuz A2 maddesi 469°K'ye kadar kararlıdır ve bozunmanın başladığı sıcaklık budur. 469°K'den sonra gerçekleşen üç basamaklı bozunma CuO oluşur ve bozunmalar belirlenen sıcaklık aralığı için biter. Şekil 5'te A2'nin termal bozunma eğrileri verilmiştir. A3 maddesinde 350-378°K aralığında nemin uzaklaştığı, 378-408°K aralığında metale bağlı 2 mol kristal suyun uzaklaştığı belirlenmiştir. 425°K'ye kadar kararlı olan yapı bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başlamış ve CoO son ürün oluşacak şekilde dört basamakta bozunmuştur.

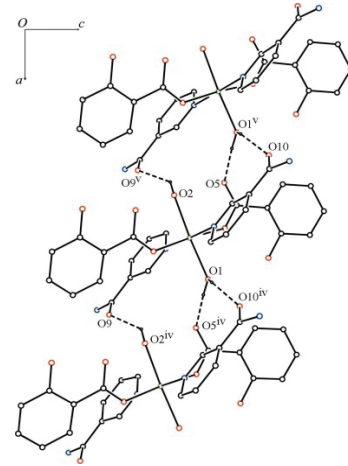


Şekil 5. A2 nin TG/DTG ve DTA eğrileri (TG/DTG and DTA curves of A2)

Metal-organik kafes yapılı A1, A2 ve A3 maddelerinin kristal verilerine göre şekil 6'da kristal yapısı verilen A1, monoklinik ($P2_1$) ($a=7,0484(4)\text{\AA}$, $b=19,4249(7)\text{\AA}$, $c=10,3331(5)\text{\AA}$, $\beta=109,774(4)^\circ$, $V=1331,33(11)\text{\AA}^3$, $Z=2$), A2 monoklinik ($P2_1/c$) ($a=7,2667(7)\text{\AA}$, $b=17,8020(14)\text{\AA}$, $c=10,8166(10)\text{\AA}$, $\beta=113,706(7)^\circ$, $V=1281,2(2)\text{\AA}^3$, $Z=2$) ve A3 triklinik ($P\bar{1}$) ($a=7,2964(13)\text{\AA}$, $b=8,6047(17)\text{\AA}$, $c=16,745(3)\text{\AA}$,

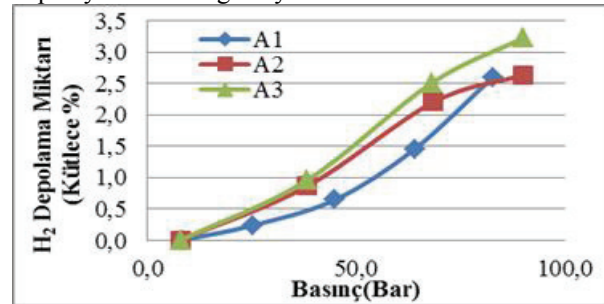
$\beta=101,574(15)^\circ$, $V=945,6(3)\text{\AA}^3$, $Z=1$) kristal kafes yapılarında oldukları belirlenmiştir.

Bileşiklerin depoladıkları hidrojen miktarları belirlenmiş ve basınca karşı kütlece % olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7). Bu sonuçlara göre en iyi hidrojen depolama performansını A3 bileşiği göstermiştir. Bütün bileşikler için ölçüm aralığında artan basınç için hidrojen depolama miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 6. A1'in kristal yapısı görünümü (Crystal structure view of A1)

Şekil 7'deki eğrilerden basınçlar yükseldikçe hidrojen depolama performanslarının daha da artacağı anlaşılmakta ancak eğimlerinden A2'nin daha yüksek basınçlar için diğerlerine göre daha az artacağı ve en fazla artışın A1 için gerçekleşeceği anlaşılır. Bu durumda en yüksek hidrojen depolama performansı gösteren madde A3 olmasına rağmen en iyi hidrojen depolayıcı A1 olduğu söylenebilir.



Şekil 7. Bileşiklerin Hidrojen Depolama Performansları (Hydrogen Storage Performances of Compounds)

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER (RESULTS ASSESSMENT AND SUGGESTIONS)

Depolama probleminin çözümü için önerilen MOF yapılı karışık ligandlı organometal komplekslerin sentezi karakterizasyonu ve hidrojen depolama uygulamaları gerçekleştirilmiştir. A3 maddesi diğerlerine göre daha fazla hidrojen depolayabilmiştir. Bunun sebebi A1 ve A2'den farklı kristal yapısı ve

yapısında bulunan büyük iyonik çaplı iyot varlığıdır. Yapıdaki iyot moleküler boşlukların artmasına sebebiyet vererek hidrojenin depolanabileceği daha fazla alan oluşturduğu söylenebilir. Hidrojen depolama performanslarına bakıldığında A1'in ölçüm yapılmış yüksek basınçlar için artan trendde olduğu görülmektedir. Dolayısı ile daha yüksek basınçlar için A1'in diğerlerine göre daha yüksek performans göstereceği düşünülebilir. Ancak bu artış eğiliminin nereye kadar süreceği deneysel olarak ispatlanmalıdır ki çok yüksek basınçlar için (150 bar ve üzeri) hidrojen depolama performansı ölçümleri neredeyse mümkün değildir. Aynı metal (Co(II)) kompleksleri A1 ve A3 hidrojen depolama performansları arasındaki farkın sebebi; A3 kompleksindeki iyot varlığı (iyon çapından dolayı), A3 kompleksinde nikotinamid ligandı üzerinde bulunan dallanma varlığı (etil grupları), farklı kristal kafes parametrelerinden kaynaklı boşluk sistemleri olduğu söylenebilir.

5 kg'lık depolama sistemi için 2015 hidrojen depolama hedef değerleri 0,090 kg H₂/kg depolayıcı (kütlece % 9), 0,081 kg H₂/L depolayıcıdır [15]. Bu çalışmada kütlece % 9 hidrojen depolama performansının gerisinde rakamlar elde edilmesine rağmen farklı poroz yapılarda MOF'lar elde etmek mümkündür. Bunun için metal merkezlerini birbirlerine bağlayan organik köprüler farklılaştırarak hidrojen depolama performansları artırılabilir. Sonuç olarak farklı MOF yapıları bileşiklerden A3 göstermiş en iyi performansı göstermiş ancak A1'in daha yüksek basınçlar için daha iyi performans göstereceği belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Berger, B. J., Swisher, J. H., "Division of Energy Storage Systems", **U.S. Department of Energy, ACS Symposium Series**, Vol. 116, 1980.
- [2] Schlapbach, L., Züttel, A., "Hydrogen storage materials for mobile applications.", **Nature**, 414:353–8, 2001.
- [3] Ali Keskin, Metin Gürü, Duran Altıparmak, Influence of metallic based fuel additives on performance and exhaust emissions of diesel engine, *Energy Conversion and Management*, 52(1), 60-65, 2011.
- [4] Broom, D.P., "The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials." **Int J Hydrogen Energy**, 32(18):4871–88, 2007.
- [5] Zaluska, A., Zaluski, L., Strom-Olsen J.O., "Method of fabrication of complex alkali metal hydrides." **US Patent 625349B1**, 2001.
- [6] Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S., Heben M.J., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes." **Nature**, 386:377–9, 1997.
- [7] Saha, D., Wei, Z., Valluri, S., Deng, S., "Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in ordered mesoporous carbon synthesized by soft-template approach." **J Porous Media**, 30(1), 102, 2010.
- [8] Pang, J., Hampsey, J.E., Wu, J., Lu, Y., "Hydrogen adsorption in mesoporous carbons." **Appl Phys Lett**, 85(21):4887–9, 2004.
- [9] Yaghi, O.M., Li, H., "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels" **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 10401-10402, 1995.
- [10] Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials" **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol:73, 3-14, 2004.
- [11] Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., Yaghi, O.M., "Exceptional H₂ saturation in microporous metal-organic frameworks." **J Am Chem Soc**, 128:3494–5, 2006.
- [12] Wang, Q-M, Shen, D., Bu-low, M., Lau, M.L., Deng, S.G., Fitch, F.R., "Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification." **Microporous Mesoporous Mater**, 55:217–30, 2002.
- [13] Dinca, M., Daily, A., Liu, Y., Brown, C.M., Neumann, D.A., Long, J.R. "Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with Mn₂ coordination sites." **J Am Chem Soc**, 128:16876–83, 2006.
- [14] Furukawa, H., Miller, M.A., Yaghi, M., "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks." **J Mater Chem**, 17:3197–204, 2007.
- [15] USCAR DOE FreedomCAR Report, Hydrogen Storage Targets, 2000.

