

УДК 548.562:541.123.22

Использование клатратных соединений для хранения водорода

А. Ю. Манаков, С. С. Скиба

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ МАНАКОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией клатратных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: газовые гидраты, соединения включения, высокие давления.

СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ СКИБА — аспирант ИНХ СО РАН. Область научных интересов: газовые гидраты, высокие давления.

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 3, ИНХ СО РАН, тел. (8-383)339-13-46, факс (8-383)330-94-89, E-mail manakov@che.nsk.su

Введение

В настоящее время водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей для транспорта будущего, причем наиболее эффективным считается не замена водородом углеводородных топлив в двигателях внутреннего сгорания, а использование комбинации водород-воздушного топливного элемента и электромотора [1]. Необходимым условием для реализации данной схемы, особенно на автомобильном транспорте, является создание малогабаритных аккумуляторов водорода с высокой емкостью, обеспечивающих при массе и габаритных размерах, сравнимых с современным автомобильным бензобаком, пробег транспортного средства в несколько сот километров. В качестве ближайших ориентиров для экономически выгодного использования водорода на автотранспорте Департамент энергетики США считает необходимым обеспечить емкость по водороду не менее 6,5% (масс.) водорода от массы аккумулятора, при массовой плотности водорода не менее 62 кг/м³. Подробный обзор существующих и разрабатываемых сейчас в мире методов хранения водорода представлен в обзорах [1–3].

Наиболее распространенные методы хранения газов сейчас связаны с использованием баллонов высокого давления (сжатый газ) и низкотемпературных танков (сжиженный газ). Хорошо известны примеры использования сжатого природного газа и сжиженной под небольшим давлением пропан-бутановой смеси в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания автомобилей и автобусов. Хотя заключенная в единице массы элементарного водорода химическая энергия (142 МДж/кг) почти втрое больше таковой для углеводородов (45–55 МДж/кг), хранение водорода в баллонах при хорошо освоенных в промышленности давлениях невыгодно из-за малого молекулярного веса водорода. Действительно, хранящийся в 40-литровом баллоне сжатый до давления 20 МПа метан (основной компонент природного газа) при сгорании даст около 350 МДж тепла, тогда как водород при тех же условиях только 87,5 МДж. Данное обстоятельство заставляет рассматривать в качестве перспективных хранилищ водорода изготовленные из современных композитных материалов сосуды с рабочим давлением до 80 МПа. Наиболее уязвим этот метод хранения с точки зрения безопасности, поскольку при возможном столкнове-

нии автомобилей разрыв находящегося под газовым давлением 80 МПа баллона и весьма вероятный последующий взрыв воздушно-водородной смеси практически не оставляют участникам аварии шансов на выживание.

Температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении равна 21,2 К, а критическая температура 33 К, что делает нерациональным и опасным хранение жидкого водорода в замкнутых сосудах при повышенных давлениях. Создание работающих при атмосферном давлении криогенных емкостей для хранения жидкого водорода на транспортных средствах с технической точки зрения вполне выполнимо, жидкий водород неоднократно использовался как топливо для космических кораблей и самолетов. Наиболее серьезной проблемой здесь остаются высокие затраты энергии, необходимые для сжижения водорода и заметные потери водорода за счет испарения. Минимальная теоретически необходимая для сжижения водорода энергия составляет около 10% от энергии, выделяющейся при сжигании этого же количества водорода, тогда как реальные технологические затраты доходят почти до 50%. Не вполне, видимо, решены и вопросы, связанные с безопасностью криогенного метода хранения водорода.

Рассмотренные выше методы обеспечивают эффективное аккумулирование водорода и связаны с экстремальными для обычной техники физическими параметрами (газовое давление до сотни МПа, температуры ниже температуры жидкого азота). Хранение водорода при более мягких условиях возможно в химически связанном виде, при этом в идеале процесс должен быть легко обратим, а равновесные термодинамические параметры системы возможно близки к комнатной температуре и атмосферному давлению. Физическая сорбция водорода главным образом на углеродных сорбентах (включая и нанотрубки) исследовалась достаточно активно. Разброс опубликованных результатов этих работ весьма широк — от совершенно фантастических (и позднее опровергнутых) 50–60% (масс.) сорбированного в нанотрубках водорода, до ~1% (масс.) при комнатной температуре и давлениях выше 10 МПа. Основная часть приводимых в литературе для 77 К значений не превышает 3% (масс.), что удовлетворительно соответствует величине, рассчитанной для монослоя водорода, сорбированного на одной

стороне графенового слоя. Сорбция водорода на микропористых углеродных сорбентах (включая нанотрубки), может, видимо, приводить к значительно большим содержаниям водорода. Так, например, расчеты указывают на возможность достичь на углеродных нанотрубках содержания водорода 9,6%(масс.) при 10 МПа и 77 К.

Некоторые интерметаллические соединения химически связывают водород в весьма мягких условиях, к примеру, равновесные условия сосуществования LaNi_5 и $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ соответствуют давлению 0,2 МПа и температуре 25 °С, при этом прямая и обратная реакции протекают достаточно быстро. Объемное содержание водорода в $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ больше, чем в жидком водороде. Схожие характеристики имеют и другие соединения. Гидридные аккумуляторы водорода давно нашли применение в технике, однако широкому использованию их на транспортных средствах мешает относительно низкая массовая доля водорода в гидридах. Для упомянутого выше $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ эта величина не превышает 1,37%(масс.), для Mg_2NiH_4 — 3,59%(масс.) и значительно улучшить эту характеристику пока не удалось. В настоящее время делаются попытки увеличить массовую долю хранимого водорода, используя гидриды легких металлов (MgH_2 , LiBH_4 , NaAlH_4), однако в этом случае и процесс разложения, и процесс последующего образования гидратов требуют значительных энергозатрат.

Суммируя вышесказанное, можно констатировать, что задача создания пригодного для использования на автотранспорте аккумулятора водорода пока не решена, в связи с чем проводится интенсивное тестирование различных классов соединений на предмет пригодности их для хранения водорода. В данном обзоре будет рассмотрено использование в этом качестве некоторых классов клатратных соединений.

Клатратные соединения

Клатратные соединения образуются включением молекул одного сорта, называемых «гостями» в полости кристаллического каркаса, построенного молекулами другого сорта — «хозяевами», при этом взаимодействие гость-хозяин чисто ван-дер-ваальсовое [4]. Часто используемый термин «соединения включения» несколько шире и рассматривает соединения с различными типами взаимодействия гость-хозяин, в которых комплексность (соответствие размера и формы молекулы гостя размеру и форме полости в каркасе хозяина) оказывает значительное влияние на возможность образования и/или стабильность соединения. Как правило, клатратные соединения (соединения включения) различают по типу молекулы-хозяина. Так, например, выделяют клатратные гидраты (каркас хозяина построен молекулами воды) [5, 6], клатраты гидрохинона [7] и т.д., либо классифицируют их по фамилии первооткрывателя (например клатраты Шеффера [8]). Хотя цеолиты и цеолитоподобные соединения целиком соответствуют приведенным выше определениям, в современной литературе они как клатратные соединения обычно не рассматриваются. В данном обзоре мы также не будем касаться вопросов хранения водорода с использованием цеолитов. По форме свободного пространства в каркасе хозяина выделяют клеточные соединения (пространство в форме замкнутой клетки, типичный пример —

клатратные гидраты), каналные (тубулаты, клатраты мочевины), слоистые (соединения включения графита). Понятно, что подразделение на клеточные и каналные соединения несколько условно и зависит от размера молекулы гостя, в зависимости от размера гостевой молекулы многие клатратные соединения можно отнести к тому, либо другому типу. Наиболее подробное описание различных классов клатратных соединений можно найти в пятитомном сборнике «Inclusion Compounds» (Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, London: Academic Press, 1984) и недавно вышедшем десятитомнике «Comprehensive supramolecular chemistry» (Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996), двух тематических выпусках «Журнала структурной химии» (1999, т. 40(5) и 2005, т. 46(приложение)), а также классических работ [9, 10].

В большинстве случаев, стабильной с термодинамической точки зрения является неклатратная кристаллическая модификация хозяина, обычно обозначаемая как α -Н. Из-за наличия полостей в кристаллическом каркасе и, соответственно, более низкой плотности упаковки, клатратные модификации (β -Н, χ -Н...) в отсутствие гостя метастабильны по отношению к α -модификации, либо абсолютно нестабильны (лабильны). Реакцию образования клатратного соединения можно записать как: $G + n(\alpha\text{-H}) \rightarrow G \cdot n(\beta\text{-H})$. Стабилизация β -каркаса здесь происходит за счет невалентных взаимодействий гость—хозяин, а стабильность клатратного соединения как правило пропорциональна энергии этого взаимодействия. В качестве классического примера для случая исключительно дисперсионных взаимодействий гость—хозяин можно привести увеличивающиеся в ряду $\text{Ag}-\text{Kt}-\text{Xe}$ давления диссоциации при 298 К и величины ΔH разложения (кДж/моль гостя) для клатратов гидрохинона с аргоном (0,34 МПа, 25,1 кДж/моль), криптоном (0,04 МПа, 26,5 кДж/моль) и ксеноном (0,006 МПа, 32,2 кДж/моль) [4]. Появление взаимодействий типа диполь-диполь и диполь-наведенный диполь существенно повышает стабильность соединения. Так, для клатрата гидрохинона с хлористым водородом (изоэлектронен аргону, соответственно энергии дисперсионных взаимодействий близки) соответствующие параметры равны 0,001 МПа и 38,5 кДж/моль. Малая энергия дисперсионных взаимодействий и неполярность молекулы приводят к малой клатратообразующей способности водорода, связанной с невозможностью в этом случае стабилизации β -каркаса за счет взаимодействий гость—хозяин. Едва ли не единственным известным на сегодняшний день примером клатратного соединения с лабильным каркасом хозяина и водородом в качестве гостя являются полученные при высоких давлениях клатратные гидраты водорода, возможность хранения водорода в которых будет обсуждаться ниже.

В случае β -каркаса, метастабильного по отношению к неклатратной модификации, имеется возможность получить соединение со структурой клатрата, но без заполняющих пустоты каркаса гостевых молекул, т.е. демонстрирующих цеолитоподобное поведение. С практической точки зрения особо интересны соединения, имеющие пустое пространство в форме каналов, поскольку они могут выступать в качестве микро-

Таблица 1

Некоторые структурные характеристики газовых гидратов и льдов

Тип структуры	Формула элементарной ячейки	Симметрия, параметры элементарной ячейки	Свободные диаметры полостей и каналов
КС-I	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	$Pm\bar{3}n, a = 12 \text{ \AA}$	$T - 5,3; 6,4 \text{ \AA}, D - 5,2 \text{ \AA}$
КС-II	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	$Fd\bar{3}m, a = 17,1 \text{ \AA}$	$H - 6,6 \text{ \AA}, D - 5,2 \text{ \AA}$
ГС-III	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	$P6/mmm, a = 12,3 \text{ \AA}, c = 10,2 \text{ \AA}$	$E - 7,3; 9,6 \text{ \AA}, D, D' - \text{около } 5 \text{ \AA}$
Лед Ih	$2G \cdot 4H_2O$	$P6_3/mmc, a = 4,48 \text{ \AA}, c = 7,31 \text{ \AA}$	Трехмерная система каналов, $d_{\text{макс}} = 2,94 \text{ \AA}$
Лед Ic	$8G \cdot 8H_2O$	$Fd\bar{3}m, a = 6,35 \text{ \AA}$	Трехмерная система каналов, $d_{\text{макс}} = 2,88 \text{ \AA}$
Лед II	$6G \cdot 36H_2O$	$R-3, a = 12,98 \text{ \AA}, c = 6,25 \text{ \AA}$ (в гексагональной упаковке)	Каналы вдоль оси c , $d_{\text{макс}} = 3,16 \text{ \AA}$

пористых (в отдельных случаях и мезопористых) сорбентов для самых разных веществ, включая и водород. Напомним, что согласно современной классификации к микропористым относят сорбенты с размером пор менее 2 нм, к мезопористым — от 2 до 50 нм. Помимо цеолитов, к давно известным клатратным соединениям такого рода относится клатратная полиморфная модификация комплексного соединения $[\text{Ni}(4\text{-метилпиридин})_4(\text{NCS})_2]$, так называемая фаза β - $[\text{Ni}(4\text{-метилпиридин})_4(\text{NCS})_2]$ [8]. На основе этого соединения были разработаны сорбционные процессы разделения *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров производных бензола, использовалось оно и в качестве неподвижной фазы в хроматографии. До недавнего времени было известно лишь несколько примеров подобных соединений, однако в настоящее время ситуация быстро меняется. Особый интерес вызывают активно исследующиеся сейчас соединения на основе так называемых металлоорганических каркасов (МОФ-структуры), для многих из которых продемонстрирована способность к обратимой сорбции газов, в том числе и водорода. Информация по хранению водорода в таких каркасах рассмотрена ниже и в обзоре В.И. Исаевой и Л.М. Кустова.

Хранение водорода в клатратных гидратах

Клатратные гидраты представляют собой соединения включения, кристаллическая решетка которых построена из связанных между собой водородными связями молекул воды. Молекулы гостя находятся в полиэдрических пустотах решетки. Взаимодействие гость—хозяин в клатратных гидратах как правило чисто ван-дер-ваальсово. Если в качестве гостя выступает газообразное при обычных условиях вещество (углеводороды C1-C4, благородные газы, многие фреоны и т.д.), такие соединения чаще называют газовыми гидратами. Абсолютное большинство газовых гидратов, образующихся при давлениях, близких к атмосферному, относятся к одному из трех структурных типов — кубической структуре I (КС-I), кубической структуре II (КС-II) и гексагональной структуре III (ГС-III, в англоязычной литературе чаще используется термин «structure H»). Эти структуры можно представить как упаковки построенных из молекул воды полиэдров, причем вершины полиэдров соответствуют атомам кислорода, ребра — водородным связям, а смежные полиэдры имеют общие грани. Наиболее распространенные из полиэдров пентагондодекаэдр (обознача-

ются как 5¹², т.е. полиэдры с 12-ю пятиугольными полостями, D -полости), D' -полости ($4^35^66^3$), 14-гранники — T -полости ($5^{12}6^2$), 16-гранники — H -полости ($5^{12}6^4$), 20-гранники — E -полости ($5^{12}6^8$). Доступная информация по газовым и клатратным гидратам рассмотрена в работах [6, 11–14], некоторая информация по структурам гидратов приведена в табл. 1.

Первая информация о существовании гидратов водорода была, по всей вероятности, получена авторами работы [15], которые обнаружили твердые растворы водорода во льду Ih. Исследования гидратов водорода при сверхвысоких давлениях, предпринятые авторами работы [16], были стимулированы интересом к составу и строению больших планет солнечной системы в атмосферах которых (и, по всей вероятности, в твердых ядрах) одновременно присутствуют вода и водород. Наконец, гидратообразование в системе вода-водород в интервале давлений 50–700 МПа было исследовано в работе [17], что позволило представить общую картину гидратообразования в этой системе.

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по фазовой диаграмме системы вода—водород приведены на рис. 1. В данном разделе мы будем использовать следующие условные обозначения: g — газовая (флюидная) фаза; l_1 — богатая водой жидкая фаза; i_{Ih} , i_{II} , i_{Ic} — льды Ih, II, Ic; α , β , χ — твердые растворы на основе льдов Ih, II, Ic соответственно; h_i — газовые гидраты на основе полиэдрических каркасов. Первоначальный участок кривой $l_1\alpha g$ соответствует разложению твердых растворов водорода во льду Ih [17, 18], что выражается в незначительном повышении температуры разложения твердого раствора по сравнению с кривой плавления льда. Согласно данным [15], при температуре, близкой к 0 °C и 30 МПа растворимость водорода во льду составляет 64% от его растворимости в жидкой воде при близких условиях. В работе [17] на основании анализа фазовой диаграммы сделан вывод о том, что в системе вода—водород в интервале давлений 100–360 МПа существует гидрат классической полиэдрической структуры, причем весьма вероятно существование области твердых растворов с многократным заполнением полостей гидрата молекулами гостя (кривая l_1h_1g). Структурные исследования гидратов в системе водород—вода подтвердили предположение о клатратной природе гидрата h_1 [19]. По данным этой работы, кристаллический каркас хозяина этого гидрата имеет структуру КС-II, в которой малые полости занимает «кластер» из двух, а

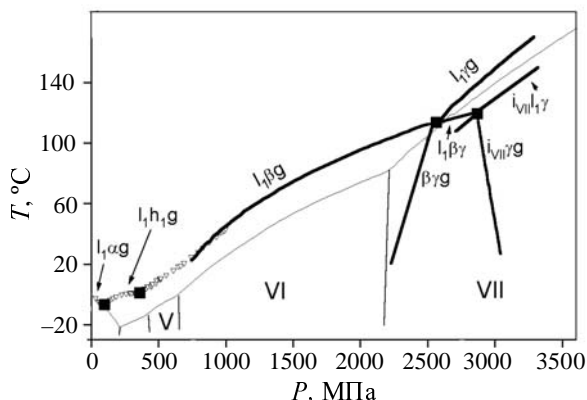


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы водород—вода [15—17].

Римскими цифрами обозначены области существования соответствующих льдов

большие полости — из четырех молекул водорода (фаза h_1) [19]. В работе [20] были проведены более детальные нейтронографические исследования содержания водорода в гидрате h_1 . Авторы работы утверждают, что максимально возможной степенью занятости D -полости является одна молекула водорода на полость. Показано, что при давлении 200 МПа и температурах ниже 190 К большая H - и малая D -полости заняты 4 и 1 молекулами водорода, соответственно, при более высокой температуре заполнение большой полости начинает падать. Было показано, что синтезированный при высоких давлениях гидрат водорода способен закаливаться (т.е. какое-то время существовать в метастабильном состоянии при атмосферном давлении, будучи охлажденным до температуры намного ниже температуры его разложения, в данном случае до жидкого азота), причем при атмосферном давлении степень занятости больших H -полостей быстро падает с повышением температуры. Так, при температуре жидкого азота большая полость занята четырьмя молекулами H_2 , тогда как при 160 К уже только двумя. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению гидрата. Степень заполнения малых полостей здесь начинает уменьшаться при повышении температуры выше 160 К. Таким образом, имеющаяся к настоящему времени информация о степени заполнения малых полостей молекулами водорода противоречива. Следует отметить, что данные о возможности размещения двух молекул H_2 в малой полости встречаются также и в работах [21, 22], при этом наблюдения авторов работы [21] указывают на «убегание» водорода из гидратного каркаса даже при температуре жидкого азота.

Кривая $l_1\beta\gamma$ для системы водород—вода соответствует разложению гидрата водорода на базе каркаса льда II [16, 23]. При давлении около 2,3 ГПа в системе происходит образование новой фазы χ , которая, по данным авторов цитируемых работ, стабильна как минимум до 30 ГПа. Рентгеноструктурное исследование монокристалла этого гидрата показало, что структура его водного каркаса соответствует несколько растянутому каркасу кубического льда Ic, в пустоты которого внедрены молекулы водорода. Данная структура обнаруживает несомненные аналогии со структурой льда VII, существующего при близких термобариче-

ских условиях и представляющего собой два взаимопроникающих, но не связанных между собой каркаса льда Ic. В гидрате водорода молекулы H_2 занимают позиции, соответствующие атомам кислорода одной из подрешеток льда VII, причем для образования гидрата требуется заметно меньшее растяжение водородных связей (до 2,79 и 2,89 Å для гидрата и льда VII, соответственно).

Из приведенного выше обсуждения видно, что некоторый интерес с точки зрения хранения водорода может представлять только существующий в интервале давлений 100—360 МПа полиэдрический гидрат КС-II (фаза h_1), остальные гидратные соединения водорода либо содержат его очень мало (фаза α), либо требуют для своего образования чересчур высоких давлений (фазы β, χ). Исходя из того, что элементарная ячейка структуры КС-II имеет формулу $8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$, т.е. в элементарной ячейке содержится 8 больших, 16 малых полостей и 136 молекул воды, можно вычислить, что даже при «оптимистическом» допущении о возможности получения гидрата с четырьмя молекулами водорода в каждой большой полости каркаса и двумя в малой, стехиометрия гидрата водорода будет соответствовать формуле $H_2 \cdot 2,125H_2O$, а максимально возможное содержание водорода в таком гидрате составит 5,2%(масс.). Эта величина заметно ниже требуемых 6,5%(масс.), и для получения такого гидрата необходимы слабо освоенные в технике давления выше 100 МПа. Поведение такого гидрата при небольших давлениях и низких температурах не изучено, весьма вероятно, что в этих условиях гидрат метастабилен и медленно разлагается. Все это, по мнению авторов, делает маловероятной возможность создания аккумулятора водорода на основе его гидрата КС-II.

В литературе многократно приводились данные о повышении температуры разложения гидратов, образованных смесью гидратообразователей, по отношению к гидратам индивидуальных компонентов [24]. Обычно этот эффект обнаруживается для смесей, молекулы компонентов которых значительно отличаются по размеру, в первом приближении он объясняется образованием гидрата, в котором каждый из типов полостей заполнен наиболее близкой к нему по размеру молекулой гостя. В результате получается каркас с высокой плотностью упаковки, что и обеспечивает большую стабильность двойного соединения [25]. В настоящее время делаются попытки использовать этот эффект, чтобы повысить температуру разложения гидрата водорода. Так, авторами [26—28], рассматривалось гидратообразование в системе тетрагидрофуран (ТГФ)—водород—вода. Чистый ТГФ образует гидрат КС-II с полностью занятыми молекулами ТГФ большими полостями и вакантными малыми. Стехиометрия такого гидрата ТГФ $\cdot 17H_2O$, температура разложения при атмосферном давлении составляет 4,2 °С, с ростом давления температура разложения падает [29]. Если малые D -полости заполнить молекулами водорода, поведение гидрата коренным образом изменится. Как и для многих других двойных гидратов [30—32] температура плавления гидрата здесь повышается с ростом давления, однако при давлениях ниже 10 МПа выигрыш в температуре разложения двойного гидрата не превышает 3 °С [26, 33]. Содержание водорода в таком гидрате не выше 2,1%(масс.). Как показано в

работе [28], при образовании гидрата из раствора ТГФ с мольным соотношением вода: ТГФ < 17 часть больших полостей каркаса КС-2 может заполняться молекулами водорода вместо ТГФ. При этом максимальное содержание водорода, которое удалось получить авторам [28], составило 4%(масс.). Фрагмент фазовой диаграммы системы ТГФ-Н₂-Н₂O был изучен авторами [33] в интервале концентраций 2,35—11,05% (мольн.) ТГФ в интервале давлений 2,0—13,0 МПа. Показано, что наибольшую стабильность гидрат имеет при концентрации ТГФ в водном растворе 5—6% (мольн.), что соответствует гидрату с заполненными молекулами ТГФ большими полостями. Помимо этого были исследованы двойные гидраты водорода и с другими органическими веществами, например, растворимыми в воде 1,3-диоксоланом, и нерастворимыми 2,5-дигидрофураном и тетрагидропираном [33]. Все они образуют гидраты со структурой КС-II. Температуры разложения двойных гидратов водорода в этих системах убывают в ряду ТГФ > тетрагидропиран > 2,5-дигидрофуран > 1,3-диоксолан.

Таким образом, авторами цитированных работ была показана практическая возможность получения двойных клатратных гидратов, в которых одним из гостевых компонентов выступает водород, а температуры разложения при атмосферном и слегка повышенном давлении положительны. Поскольку использование на практике двойных гидратов легколетучих органических жидкостей типа тетрагидрофурана невозможно, изученные системы можно считать лишь моделями. Гораздо ближе к реальным нуждам находятся гидраты солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), имеющие близкие к комнатной температуры плавления, вакантные малые полости и нелетучий гостевой компонент. Структурное разнообразие гидратов солей ЧАО значительно больше, чем для газовых гидратов [6]. К сожалению, двойные гидраты водорода и солей ЧАО до сих пор не исследовались. Принципиально важным для практических целей вопросом здесь является возможность (или невозможность) образования двойных гидратов солей ЧАО, в которых основная часть больших полостей занята не молекулами ЧАО, а водородом. Такие гидраты должны иметь достаточно высокую массовую долю водорода, и, в то же время, остающееся в каркасе количество молекул ЧАО должно обеспечивать приемлемую температуру разложения гидрата. По мнению авторов, на основе гидратов солей ЧАО возможно создание достаточно эффективных стационарных аккумуляторов водорода и других газов, особенно интересным представляется одновременное аккумулирование в гидратах газа и холода (гидраты солей ЧАО рассматриваются как возможные агенты для сохранения холода в системах кондиционирования зданий и т.д. [34]). Сказать что-либо о перспективах создания мобильных аккумуляторов водорода на основе гидратов солей ЧАО в настоящее время не представляется возможным, необходимы лабораторные исследования таких гидратов.

Хотя использование смесей водорода с углеводородами либо другими газами в двигателях внутреннего сгорания и топливных элементах не рассматривается в настоящее время как перспективное направление, некоторый технологический интерес представляет

возможность хранения смеси водорода с другими газами в виде гидратов. Роль второго газа здесь, как и в рассмотренных выше примерах, состоит в повышении температуры разложения гидрата. К сожалению, доступная из литературы информация весьма ограничена. В работе [22] был исследован гидрат СО₂-Н₂-Н₂O при мольном соотношении газов СО₂ : Н₂ = 20 : 80. Показано, что данный гидрат имеет структуру КС-I с каркасом, полностью идентичным гидрату СО₂. При помощи ЯМР спектроскопии было показано, что при температуре 123 К и давлении 0,1 МПа большие *T*-полости каркаса заполнены молекулами СО₂, малые *D*-полости — либо молекулами СО₂, либо двумя молекулами водорода. В работе [35] было изучено влияние добавок метана и пропана к водороду на температуру разложения гидрата. Также было исследовано влияние состава газовой смеси на температуру разложения гидрата в системе СН₄-Н₂-ТГФ-Н₂O при концентрации ТГФ в исходном растворе 6% (мольн.) [36]. Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания водорода в газовой смеси ведет к понижению температуры плавления гидрата. Так, при давлении 0,97 МПа увеличение содержания метана в газовой смеси с 5% до 100% приводит к увеличению температуры плавления гидрата с 278,2 К до 286,7 К. При увеличении давления разница температур плавления растет.

Хранение водорода в сорбентах на основе металлоорганических каркасов

Соединения включения на основе металлоорганических каркасов (metal-organic framework — MOF, сюда же можно отнести многие из соединений, называемых сейчас «координационными полимерами») имеют решетку хозяина, состоящую из узлов (ионы металлов либо оксокатионы, например Zn₄O⁶⁺) и координированных одновременно к двум или более узлам связующих молекул-линкеров. Свободное пространство в каркасе занято молекулами гостя. Следует отметить, что далеко не все MOF способны образовывать соединения включения, каркас может и не иметь пор. По всей вероятности, первым известным близким родственником MOF была берлинская лазурь [37], в кубическом каркасе которой в качестве узлов выступают ионы железа, а линкеров — цианид-ионы. Огромное структурное разнообразие, присущее цианидам металлов, впервые было продемонстрировано в работах проф. Т. Ивамото и его школы [38—40], открытие новых структурных типов в цианидных системах продолжается и в настоящее время. Дальнейшее развитие структурной химии подобных веществ привело к созданию MOF. На основе варьирования узлов, линкеров и условий синтеза было получено огромное число новых структурных типов этих соединений [41—43]. В наиболее простых по топологии кубических каркасах узловые ионы/кластеры расположены в вершинах правильной кубической сетки, а линкеры направлены по ребрам куба и связывают лежащие рядом узлы (рис. 2, некоторые структурные типы MOF описаны в табл. 2). В настоящее время значительный интерес привлекают MOF с оксокатионами в качестве узлов и поликарбоксилатами в качестве линкеров [44—46]. Один из простейших примеров таких соединений Zn₄O(BDC)₃ (обозначается как MOF-5 или IRMOF-1) [47], имеет нейтральный каркас с узлами

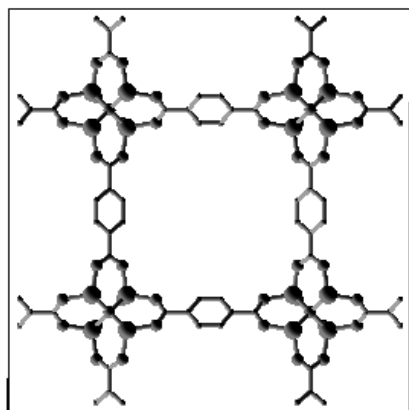


Рис. 2. Проекция элементарной ячейки каркаса IRMOF-1 на одну из граней

Zn_4O^{6+} и анионом терефталевой кислоты в качестве линкера; структура этого соединения изображена на рис. 2. Подобную кубическую решетку с разными линкерами имеют соединения, обозначаемые как IRMOF-6, 8, 11, 18, 20 (табл. 2, IR — isorecticular, указывает на одинаковую топологию каркасов). К сожалению, дать даже краткое описание других структурных типов в рамках данного обзора не представляется возможным; интересующихся структурой MOF читателей отсылаем к обзорам [41—46] и оригинальным работам.

Некоторые из MOF демонстрируют способность к обратной сорбции/десорбции гостя без разрушения построенного на координационных связях каркаса, т.е. проявляют цеолитоподобные свойства. Размер

доступных для размещения гостевых молекул пор в каркасах MOF чаще всего не превышает 2 нм, что позволяет отнести их к микропористым сорбентам. Термическая стабильность MOF не превышает 300—500 °C [44]. Разнообразие MOF, в отличие от цеолитов, связано с богатыми возможностями их модифицирования, можно получать десятки соединений с одной топологией каркаса, но различными узлами и линкерами, модифицировать органические линкеры, например заменять метильную группу на галоген и т.д. Важной особенностью MOF также является (в отличие от большинства углеродных сорбентов, силикагелей и т.д.) упорядоченная кристаллическая структура, что позволяет использовать для их изучения обычные дифракционные методы. Такой набор свойств делает MOF весьма перспективным классом микропористых сорбентов. Очень кратко рассмотрим некоторые общие особенности сорбции в микропорах. Как известно [48], сорбционный потенциал в таких порах несколько выше, чем на аналогичной по составу плоской поверхности из-за перекрывания дисперсионных потенциалов от различных стенок пор. Сами микропоры делят на две группы: ультрамикропоры, с размером до 2—3 молекулярных диаметров адсорбата и супермикропоры с большим размером. Заполнение ультрамикропор происходит сразу, без образования монослоя на поверхности пор, тогда как в супермикропорах сначала образуется монослой молекул адсорбата, а оставшиеся узкие зазоры после этого самопроизвольно заполняются за счет перекрывания дисперсионных потенциалов входящих в монослой молекул адсорбата. Дальнейшее увеличение размеров пор (переход к мезопорам) приводит на начальном этапе к моно- и полимолекулярной адсорбции на стенках пор

Таблица 2

Структура некоторых MOF

Обозначение	Формула MOF	Узел	Линкер	Кристаллографические данные
IRMOF-1	$Zn_4O(BDC)_3$	Zn_4O^{6+}	1,4-бензилдикарбоксилат (анион терефталевой кислоты)	$Fm-3m$, $a = 25,8320 \text{ \AA}^a$
IRMOF-6	$Zn_4O(BDC)_3$	Zn_4O^{6+}	бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-2,5-дикарбоксилат	$Fm-3m$, $a = 25,8421 \text{ \AA}^a$
IRMOF-8	$Zn_4O(NDC)_3$	Zn_4O^{6+}	1,6-нафталиндикарбоксилат	$Fm-3m$, $a = 30,0915 \text{ \AA}^a$
IRMOF-11	$Zn_4O(HPDC)_3$	Zn_4O^{6+}	4,5,9,10-тетрагидропиран-2,7-дикарбоксилат	$R-3m$, $a = 24,8217$, $c = 56,734 \text{ \AA}^b$
IRMOF-18	$Zn_4O(TMBDC)_3$	Zn_4O^{6+}	2,3,5,6-тетраметилбензол-1,4-дикарбоксилат	$Fm-3m$, $a = 25,6135 \text{ \AA}^a$
IRMOF-20	$Zn_4O(TEC)_3$	Zn_4O^{6+}	тиено[3,2-b]тиофено-2,5 дикарбоксилат	$Fm-3m$, $a = 29,184 \text{ \AA}^a$
MOF-74	$Zn_2(DHBC)$	Zn^{2+}	2,4-дигидрокситерефталевая кислота	$R-3$, $a = 25,9322$, $c = 6,8365 \text{ \AA}^b$
MOF-177	$Zn_4O(BTB)_3$	Zn_4O^{6+}	1,3,5-(4'-карбоксилатофенил) бензол	$R-31c$, $a = 37,0720$, $c = 30,0333 \text{ \AA}^b$
MOF-505	$Cu_2(BPTC)$	Cu^{2+}	бифенил-3,3',5,5'-тетракарбоксилат	$R-3m$, $a = 18,4826$, $c = 24,713 \text{ \AA}^c$
MIL-53(Al)	$Al(OH)(BDC)$	$Al(OH)^a$	1,4-бензилдикарбоксилат (анион терефталевой кислоты)	$Pnma$, $a = 17,129$, $b = 6,628$, $c = 12,182 \text{ \AA}^d$
MIL-53(Cr)	$Cr(OH)(BDC)$	$Cr(OH)^a$	1,4-бензилдикарбоксилат (анион терефталевой кислоты)	$Pnma$, $a = 17,129$, $b = 6,628$, $c = 12,182 \text{ \AA}^d$
HKUST-1	$Cu_3(BTB)_3(H_2O)_3$	$Cu_2(H_2O)_2$	1,3,5-(4'-карбоксилатофенил) бензол	$Fm-3m$, $a = 26,343 \text{ \AA}^e$

^{a)} Узлы расположены в вершинах правильной кубической решетки и попарно связаны линкерами. ^{b)} Узлы расположены в вершинах искаженной кубической решетки и попарно связаны линкерами. ^{c)} Центры узлов расположены по узлам гексагональной плотнейшей упаковки и связаны линкерами по три. ^{d)} Структура имеет два типа полостей, упаковка которых соответствует упаковке ионов в структуре CsCl. Узлы расположены по 3₁(3₂) спирали, каждый линкер связан с 8 узлами, образуя стенки каналов вдоль оси z. ^{e)} Структура представляет связанные между собой молекулами BDC бесконечные цепочки ...M(OH)M(OH)... Атомы кислорода молекулы BDC координируют ионы M³⁺ до октаэдрического окружения. ^{f)} Узлы расположены в вершинах кубической решетки и связаны линкерами по три.

и последующей капиллярной конденсации адсорбата.

Для процессов сорбции важное значение имеет энергия взаимодействия адсорбент—адсорбат, определяющая температурный интервал, в котором адсорбент способен эффективно работать. Согласно [49], для эффективной сорбции водорода при температурах порядка 100 К необходимая энергия взаимодействия адсорбент-адсорбат должна составлять 5—6 кДж/моль, тогда как при 300 К не менее 15 кДж/моль. К сожалению, экспериментальные данные по энергетике сорбции водорода в каркасах MOF очень ограничены. В работе [50] сделаны оценки изостерических теплот сорбции ($Q_{ст.}$) водорода для ряда ультрамикропористых соединений $M_3[Co(CN)_6]_2$ (5,3—7,4 кДж/моль); для сравнения такая же оценка сделана для супермикропористого IRMOF-1 (около 5 кДж/моль). Наиболее подробные экспериментальные данные по $Q_{ст.}$ водорода на нескольких MOF приведены в работе [51]. Показано, что теплота сорбции падает с увеличением количества сорбированного водорода. Например, аппроксимация к нулевому содержанию адсорбата приводит к $Q_{ст.} = 9,1$ кДж/моль для IRMOF-11 и 4,9 кДж/моль для IRMOF-1. В области далекой от насыщения при количестве сорбированного водорода около 1%(масс.) для IRMOF-11 и 0,8%(масс.) для IRMOF-1 эти величины составляют 5,1 и 4,5 кДж/моль, соответственно. При больших величинах сорбции $Q_{ст.}$ падает с увеличением размера пор MOF. Расчетная величина $Q_{ст.}$ для MOF-505 близка к таковой для IRMOF-1 и составляет примерно 6 кДж/моль [52]. Расчет энергии сорбции водорода на IRMOF-1 указывает на заметную энергетическую неоднородность различных сорбционных позиций в каркасе хозяина, при этом связывание водорода на оксокатионном узле значительно прочнее, чем на органическом линкере [53]. Результаты этих расчетов

согласуются с наблюдавшимся в эксперименте быстрым падением величины $Q_{ст.}$ с ростом количества сорбированного водорода. Следует отметить, что с точки зрения энергетики взаимодействий адсорбент-адсорбат MOF достаточно близок к углеродным сорбентам, силикагелям и цеолитам, характерная величина $Q_{ст.}$ для которых составляет 5—9 кДж/моль [3, 51]. На основании рассмотренных здесь данных и результатов работы [49] ясно, что аккумуляция в MOF близких к предельным для данного сорбента количеств водорода возможна только при достаточно низкой температуре (порядка 100 К).

Имеющиеся в литературе данные по сорбции водорода на MOF систематизированы в недавнем обзоре [54], здесь мы в основном будем пользоваться данными этой работы. При дальнейшем изложении ван-дер-ваальсов радиус водорода будем считать равным 0,116 нм [55], площадь, занимаемую молекулой водорода на поверхности адсорбента при 77 К — около 0,16 нм² [56]. Плотность сорбированного в микропорах водорода мы приняли равной плотности водорода при температуре кипения (0,7081 г/см³ при 21 К). В табл. 3 [51, 54, 57] приведены некоторые данные по массовой доле сорбированного в MOF водорода при 77 К и 0,1 МПа, а также предельным величинам сорбции водорода под давлением в зависимости от площади поверхности S , объема пор сорбента V (оба параметра вычислены из изотерм сорбции азота), а также вычисленной из кристаллографических данных доли доступного для включения гостевых молекул внутреннего пространства в каркасе MOF (γ). В таблице также приведены предельные сорбционные емкости соответствующих сорбентов по водороду, рассчитанные из площади S и объема пор сорбента V . В идеальном случае для серии сорбентов из одного и того же материала, не меняющих свою структуру в зависимости от

Таблица 3

Данные по адсорбции водорода в некоторых MOF

Обозначение	Диаметр мин./макс., Å ^{a)}	$S^b)$, м ² /г	$V^в)$, см ³ /г	$\gamma^r)$	Содержание H ₂ , %(масс.)		
					эксперимент, 77 К, 0,1 МПа	расчет по $S^d)$	эксперимент, предельное насыщение при 77 К [57]
IRMOF-1	7,8/15,2	3362	1,19	0,59	1,32	6,5	5,0 (4,5 МПа)
IRMOF-6	5,9/15,2	3305	0,74	0,50	1,50	6,4	4,6 (4,5 МПа)
IRMOF-8	8,4/18,0	1466	0,52	0,66	1,50	3,0	—
IRMOF-11	6,0/12,4	1911	0,68	0,40	1,62	3,8	3,4 (3,4 МПа)
IRMOF-18	6,4/13,8	1501	0,53	0,42	0,89	3,0	—
IRMOF-20	—/17,3 —/14,0	4593	1,53	—	1,30	8,7	6,7 (7,5 МПа)
MOF-74	10,8/10,8	1072	0,48	—	1,70	2,2	2,3 (2,6 МПа)
MOF-177	9,6/11,8	4526	1,61	0,63	1,25	8,6	7,5 (7,5 МПа)
MOF-505	6,7/10,1	1646	0,63	0,37	2,48	3,3	—
MIL-53(Al)	6,4/6,4	1590	—	0,29	3,80	3,2	—
MIL-53(Cr)	6,6/6,6	1500	—	0,29	3,10	3,0	—
HKUST-1	6,9/11,1 6,9/13,2	2257	0,66	0,41	2,50	4,5	3,1 (8,0 МПа)

a) Минимальный и максимальный диаметры порены, соответственно, диаметр сферы, способной пройти сужения каркаса, и максимальный диаметр сферы, которая может разместиться в каркасе, не пересекая его хозяина. Рассчитано по сорбции азота при 77 К по модели Лемора.^{b)} Рассчитано по сорбции азота при 77 К по методу Дубинина-Ушкеева.^{r)} Доля свободного пространства в каркасе по кристаллографическим данным.^{d)} Рассчитано из данных по свободной поверхности порены, она молекула азота на поверхности сорбента при 77 К занимает площадь 0,16 нм².

количества адсорбата и в предположении чисто физического характера сорбции, предельные количества сорбированного водорода должны быть пропорциональны S и V . Подобные корреляции по сорбции водорода неоднократно проводились для углеродных сорбентов, цеолитов и т.д. [58, 59]. Кроме того, пока насыщение не достигнуто при одинаковых температуре и давлении для разных сорбентов можно ожидать близких степеней заполнения доступного для водорода пространства.

Согласно данным работы [47], каркас IRMOF-1 (табл. 2) практически не претерпевает изменений при удалении гостевых молекул, при этом его плотность при удаленном госте составляет всего $0,59 \text{ г/см}^3$. Столь необычное свойство позволяет оценить величину предельной сорбции водорода для данного вещества двумя независимыми методами — по сорбции азота (табл. 3) и из данных по свободному объему кристалла. В 1 см^3 данного соединения свободный объем составляет $0,59 \text{ см}^3$, что соответствует $0,042 \text{ г}$ жидкого водорода. Плотность IRMOF-1 при этом составит $0,63 \text{ г/см}^3$, предельное содержание водорода $6,6\%$ (масс.) в предположении полного заполнения водородом микропор сорбента. Данный простой расчет показывает, что в случае жесткого каркаса MOF доступный для сорбции водорода объем микропор может быть разумно оценен из данных по сорбции азота.

Анализ данных табл. 3 показывает, что в случае MOF массовая доля сорбированного водорода при 77 К и $0,1 \text{ МПа}$ практически не коррелирует с величинами S , V и γ даже в рядах соединений, сходных по химическому составу и строению. Аналогичное отсутствие корреляции между свободным объемом в каркасе и массовой долей поглощенного водорода наблюдается и для серии дегидратированных соединений $M_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [50]. Попытки внести поправки на различие в формульных массах каркаса сорбентов положения существенно не изменяют. Поскольку предположение о значительных энергетических различиях взаимодействий адсорбат—адсорбент в рассматриваемых системах представляется маловероятным, можно попытаться связать наблюдающуюся аномалию с наличием происходящих под влиянием адсорбата структурных изменений в каркасах MOF. Подобные ситуации описаны в литературе, например [60, 61]. Если сделать разумное допущение, что каркасы большинства представленных в табл. 2 MOF заметно изменяют, в отличие от рассмотренного выше IRMOF-1, свою геометрию и объем доступного для сорбции пустого пространства в зависимости от температуры, давления, а также типа и содержания адсорбата, то слабая корреляция между массовой долей сорбированного водорода и величинами S , V и γ становится более понятной. Действительно, в этом случае сорбция азота и водорода может приводить к деформациям каркаса MOF и значительным различиям в свободном объеме в структуре сорбента. К сожалению, структурная информация, которая позволила бы подтвердить или опровергнуть данное предположение, нам неизвестна. Дополнительные осложнения вносит и разнородность методов определения площади поверхности и объема пор.

Анализ приведенных в оригинальных работах [61—67] изотерм сорбции при давлении до $0,1 \text{ МПа}$ пока-

зывает, что ни в одном случае насыщение сорбента водородом достигнуто не было, тогда как изотермы сорбции азота в IRMOF-1 [47] MOF-177 [68] при 78 К выходят на насыщение при $P/P_0 < 0,2$. Эти данные вполне согласуются с рассмотренной выше информацией о слабом взаимодействии водорода с каркасами MOF. Изученные при комнатной температуре изотермы сорбции водорода линейны при давлениях до 5 МПа [62, 69], т.е. сорбция в этих условиях происходит согласно закону Генри. Количество сорбированного водорода в этих условиях, как правило, не превышает 1% (масс.); имеющиеся сообщения о сорбции при комнатной температуре и 1 МПа около 2% (масс.) водорода вызывают некоторые сомнения. Низкотемпературные (77 К) изотермы демонстрируют тенденцию к насыщению [61, 64—67], но для MIL-53(Al) и MIL-53(Cr) выхода изотерм на плато не наблюдалось при давлении $1,6 \text{ МПа}$ [61]. Следует отметить, что в ряде случаев (MIL-53(Al), MIL-53(Cr), табл. 3) изотерма сорбции не выходила на насыщение, однако массовая доля водорода в сорбенте при максимальном давлении превышала предельную расчетную. Связано ли это с некорректным использованием методов определения площади поверхности и объема пор, либо с какими-либо структурными превращениями в каркасе хозяина, в результате которых его сорбционная емкость возрастает, пока неясно. Крайне интересные прецизионные данные по предельной сорбции водорода в IRMOF-1 при $3,5 \text{ К}$ представлены в работе [53]. Используя дифракцию нейтронов, авторам удалось проследить порядок заполнения молекулами адсорбата различных сорбционных позиций в каркасе MOF, а также продемонстрировать упорядоченное расположение «замороженных» молекул водорода в полостях MOF, обеспечивающее размещение в каркасе до 10% (масс.) водорода.

Единственная известная к настоящему времени работа [57], в которой изучены изотермы сорбции водорода в нескольких MOF при 77 К и давлениях до 9 МПа , представляет особый интерес. Некоторые из результатов этой работы приведены в табл. 3. Изотермы выходят на насыщение при давлениях выше 2 МПа (рис. 3), при этом определенное из изотермы предельное количество сорбированного водорода оказывается пропорциональным величине удельной поверхности сорбента, рассчитанной по адсорбции азота при 77 К по модели Ленгмюра (рис. 4). В области насыщения поведение этих систем соответствует ожидаемому для случая простой физической сорбции. Можно заметить, что расчет сорбционной емкости MOF, исходя из данных по сорбции азота в соответствующих условиях, в большинстве случаев приводит к завышенным по отношению к эксперименту результатам. Важнейшим результатом работы [57] можно считать превышающие $6,5\%$ (масс.) предельные содержания водорода в сорбентах MOF-177 и IRMOF-20, что делает данный класс сорбентов пригодным для создания мобильных аккумуляторов водорода. К сожалению, желаемая объемная емкость сорбента пока не достигнута, максимальная величина соответствует 34 г водорода на литр сорбента для IRMOF-20, что соответствует баллону объемом 1 л с давлением водорода около 38 МПа , реальная эффективность аккумулятора будет несколько меньше из-за неплотной упаковки

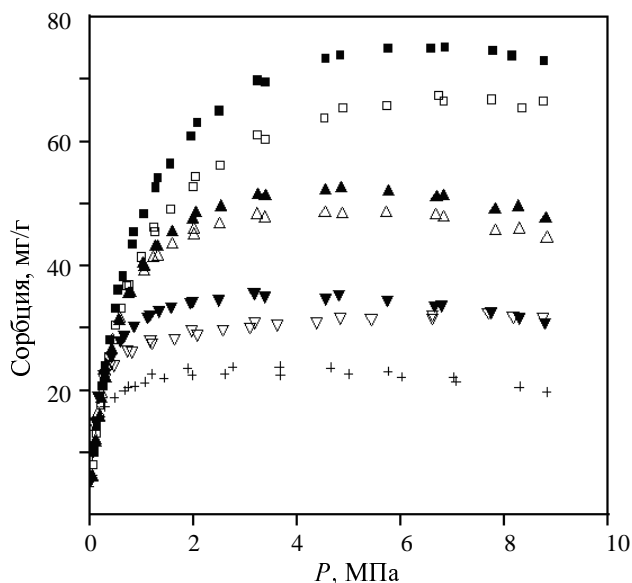


Рис. 3. Изотермы сорбции водорода в различных MOF при 77 К и давлениях до 10 МПа [57]:

■ — MOF-177; □ — IRMOF-20; ▲ — IRMOF-1;
 Δ — IRMOF-6; ▼ — IRMOF-II; ▽ — HKUST-I; + — MOF-74

зерен сорбента. Следует отметить, что данный класс сорбентов имеет большие возможности для оптимизации своих сорбционных характеристик. Хорошо известно, что микропористые сорбенты, как правило, имеют меньшую предельную емкость по сравнению с крупнопористыми, однако обеспечивают более прочное связывание адсорбата. В данных табл. 3 достаточно четко проявляется тенденция к большему относительному заполнению ультрамикропор (менее 0,7 нм) и близких к ним по размеру супермикропор по сравнению с порами размером 0,11–0,18 нм (для 77 К и 0,1 МПа). В то же время, чрезмерное увеличение размера пор (переход к мезопорам) уменьшает предельную емкость сорбента из-за меньшей площади по-

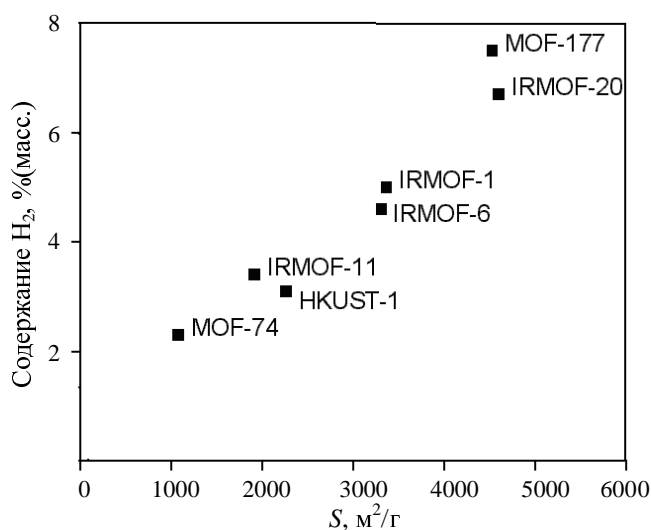


Рис. 4. Зависимость предельного количества сорбированного водорода от удельной поверхности MOF

верхности и невозможности капиллярной конденсации для закритического флюида, которым является водород. Поскольку предельная сорбционная емкость MOF быстро увеличивается с ростом размера пор, а для сорбентов IRMOF-20 и MOF-177 ее значения достигают необходимых для практического применения величин, значительный интерес представляет более детальное изучение закономерностей сорбции водорода в супермикропорах MOF с размером более 1 нм. Можно ожидать, что на основе этой работы будут получены сорбенты с рекордными характеристиками.

Подводя итог всему сказанному можно констатировать, что MOF с размером пор 1–2 нм являются хорошими кандидатами на роль практических значимых сорбентов для хранения водорода при близких к 77 К температурах и умеренно высоких давлениях. Немаловажным фактором представляется и относительная дешевизна компонентов, необходимых для синтеза, например IRMOF-1 (нитрат цинка и терефталевая кислота).

Заключение

В данном обзоре рассмотрена возможность создания пригодного для использования на автотранспорте аккумулятора водорода на основе клатратных гидратов и металлоорганических каркасов (MOF). Анализ литературных данных показал, что образованные чистым водородом клатратные гидраты не подходят для этой цели, что связано в первую очередь с необходимостью применения для их синтеза, не освоенных в промышленности экстремально высоких давлений (>100 МПа). Несколько большие перспективы имеет хранение водорода в двойных клатратных гидратах, включающих помимо водорода вспомогательные гостевые молекулы. Стабильность таких соединений значительно выше, чем у гидратов чистого водорода, а вспомогательный компонент может быть растворимым в воде нелетучим гидратообразователем (например, соли четвертичных аммониевых оснований), либо компонентом газообразного топлива (метан, пропан).

По литературным данным можно сделать вывод, что сорбенты на основе MOF с размером пор 1–2 нм весьма перспективны для хранения водорода при температурах порядка 100 К и умеренно высоких давлениях (до 10 МПа). По состоянию на сегодняшний день, разработка всех рассмотренных в обзоре методов хранения водорода не вышла за рамки лабораторных экспериментов.

Авторы благодарят за частичную финансовую поддержку Интеграционный проект СО РАН № 43.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schlappbach L., Zuttel A. Nature, v. 414, № 15, p. 353–358.
2. Dillon A.C., Heben M.J. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 133–142.
3. Zuttel A. Naturwissenschaften, 2004, Bd. 91, S. 157–172.
4. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. Новосибирск: изд-во Новосибирского государственного университета, 1988.
5. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. 47, № 3, с. 5–18.

6. Дядин Ю.А., Удачин К.А. Ж. структ. химии, 1987, т. 28, № 3, с. 76—116.
7. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 12, с. 41—47.
8. Lipkowski J. In: Inclusion Compounds. V. 1. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. London: Academic Press, 1984, p. 59—103.
9. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. М.: Наука, 1983.
10. Нестехиометрические соединения. Под ред. Л. Манделькорна. М.: Химия, 1971.
11. Jeffrey G.A. In: Inclusion Compounds. V. 1. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. London: Academic Press, 1984, p. 135.
12. Jeffrey G.A. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. V. 6. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 757—789.
13. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
14. Sloan E.D. Jr. Clathrate hydrates of natural gases. N.-Y.: Marcel Dekker, 1998.
15. Намиот А.Ю., Бухгалтер Е.В. Ж. структ. химии, 1965, т. 6, с. 911—912.
16. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H. Phys. Rev. Letters, 1993, v. 71, № 19, p. 3150—3153.
17. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Aladko E.Ya., Mikina T.V., Komarov V.Yu. Mendeleev Commun., 1999, p. 209—210.
18. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Микина Т.В., Комаров В.Ю., Грачев Е.В. Ж. структ. химии, 1999, т. 40, № 5, с. 974—980.
19. Mao W.L. e. a. Science, 2002, v. 297, p. 2247—2249.
20. Lokshin e. a. Physical Review Letters, 2004, v. 93, № 12, 125503, p. 1—4.
21. Udachin K.A., Lipkovski J., Tkacz M. Supramolecular Chemistry, 1994, v. 3, p. 181—183.
22. Do-Youn Kim, Huen Lee J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 27, p. 9996—9997.
23. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H. Chem. Phys. Lett., 1996, v. 257, p. 524—530.
24. Glew D.N., Mak H.D., Rath N.S. In: Hydrogen-Bonded Solvent Systems. Proc. of Symp. on Equilibria and Reaction Kinetics in Hydrogen-Bonded Solvent Systems. London, University of Newcastle upon Tyne, 10—12 January 1968, p. 195—210.
25. Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. 47, № 3, с. 28—42.
26. Florusse L.J. e. a. Science, 2004, v. 306, p. 469—471.
27. Shuth F. Nature, 2005, v. 434, p. 712—713.
28. Lee H. e. a. Ibid., 2005, v. 434, p. 743—746.
29. Dyadin Yu.A., Bondaryuk I.V., Zhurko F.V. In: Inclusion Compounds. V. 5. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. Oxford: Oxford University Press, 1991, p. 213—275.
30. Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Дядин Ю.А. Ж. структ. химии, 2000, т. 41, № 3, с. 581—589.
31. Ларионов Э.Г., Журко Ф.В., Дядин Ю.А. Там же, 2002, т. 43, № 6, с. 1063—1067.
32. Aladko E.Ya., Dyadin Yu.A., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Larionov E.G. J. Supramolecular Chemistry, 2002, v. 2, p. 369—376.
33. Rovetto L.J., Schoonman J., Peters C.J. Proc. of the Fifth Int. Conf. on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, June 13—16 2005, v. 5, p. 1644—1650.
34. US Patent № 6560971, 2003.
35. Shi-Xi Zhang e. a. J. Chem. Eng. Data, 2000, v. 45, p. 908—911.
36. Qui Zhang e. a. Ibid., 2005, v. 50, p. 234—236.
37. Keggins J.F., Miles F.D. Nature (London), 1936, v. 137, p. 577—578.
38. Iwamoto T. In: Comprehensive supramolecular chemistry. V. 6. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 643—690.
39. Iwamoto T. J. Incl. Phenom., 1996, v. 24, p. 61—132.
40. Iwamoto T., Nishikiori S., Kitazawa T., Yuge H. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, p. 4127—4136.
41. Robson R. In: Comprehensive supramolecular chemistry. V. 6. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, p. 733—756.
42. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, v. 43, p. 2334—2375.
43. Zaworotko M.J. Chem. Commun., 2001, p. 1—9.
44. Rowsell J.L.S., Yaghi O.M. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, v. 73, p. 3—14.
45. Rosi N.L., Eddaoudi M., Kim J., O’Keffe M., Yaghi O.M. Cryst. Eng. Comm., 2002, v. 4, № 68, p. 401—404.
46. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. J. Mater. Chem., 2006, v. 16, p. 626—636.
47. Li H., Eddaoudi M., O’Keffe M., Yaghi O.M. Nature, 1999, v. 402, № 18, p. 276—279.
48. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
49. Bhatia S.K., Myers A.L. Langmuir, 2006, v. 22, № 4, p. 1688—1700.
50. Long J.R., Kaaye S.S. JACS, 2005, v. 127, p. 6506—6507.
51. Rowsell J.L.S., Yaghi O.M. JACS, 2006, v. 128, p. 1304—1315.
52. Yang Q., Zhong C. J. Phys. Chem. B, 2006, v. 110, p. 655—658.
53. Yildirim T., Hartman M.R. Phys. Rev. Lett., 2005, v. 95, 215504, p. 1—5.
54. Rowsell J.L.S., Yaghi O.M. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 4670—4679.
55. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. Успехи химии, 1989, т. 58, № 5, с. 713—746.
56. Богданов А.А. Ж. технич. физики, 2005, т. 75, № 9, с. 139—142.
57. Wong-Foy A.G., Matzger A.J., Yaghi O.M. JACS, 2006, v. 128, № 11, p. 3494—3495.
58. Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dillen A.J., de Jong K.P. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 619—623.
59. Langmi H.W. e. a. J. Alloys and Compounds, 2005, v. 404—406, p. 637—642.
60. Takamizawa S., Saito T., Akatsuka T., Nakata E. Inorg. Chem., 2005, v. 44, p. 1421—1424.
61. Ferey G. e. a. Chem. Commun, 2003, p. 2976—2977.
62. Pan L. e. a. JACS, 2004, v. 126, p. 1308—1309.
63. Kesanli B. e. a. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 72—75.
64. Dinca M., Long J. JACS, 2005, v. 127, p. 9376—9377.
65. Rowsell J.L.S., Millward A.R., Park K.S., Yaghi O.M. Ibid., 2004, v. 126, p. 5666—5667.
66. Dubtsev D.N., Chun H., Yoon S.H., Kim D., Kim K. Ibid., 2004, v. 126, p. 32—33.
67. Chen B., Ockwig N.W., Millward A.R., Contreras D.S., Yaghi O.M. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 4745—4749.
68. Chae H.K. e. a. Nature, 2004, v. 427, p. 523—527.
69. Kesanli B. e. a. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 72—75.