

Металлоорганические каркасы — новые материалы для хранения водорода

В. И. Исаева, Л. М. Кустов

ВЕРА ИЛЬИНИЧНА ИСАЕВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитического гидрирования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: металлокомплексный катализ, каталитическое гидрирование, гетерогенизированные катализаторы.

ЛЕОНИД МОДЕСТОВИЧ КУСТОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов ИОХ РАН, заведующий лабораторией экологической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: катализ, наноматериалы, хранение водорода, цеолиты.

119991 Москва, Ленинский просп., 47, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, тел. (495)137-29-35, факс (495)135-53-28, E-mail LMK@ioc.ac.ru, sharf@ioc.ac.ru

За последние 10—15 лет резко выросло количество исследований, связанных с использованием водорода в качестве транспортного топлива [1]. Водород можно сжигать в двигателях внутреннего сгорания или окислять в топливных элементах. Согласно расчетам, эффективность топливных элементов по крайней мере в два раза выше двигателей внутреннего сгорания. В настоящее время технологии топливных элементов и двигателей внутреннего сгорания на основе водорода, а также методы производства водорода более разработаны, чем методы его хранения, и неперемным условием развития водородной энергетики является поиск новых систем хранения водорода.

Известны целевые показатели, заявленные Департаментом энергетики США для систем хранения водорода: достичь к 2010 г. емкости по водороду не менее 6,0%(масс.) при плотности хранения 45 кг Н₂/м³ (по другим источникам, 6,5%(масс.) и 62 кг Н₂/м³ [2]. К 2015 г. предполагается достичь емкости 9,0%(масс.) и плотности 81 кг/м³, что отвечает реальным требованиям автомобильной промышленности. Существует несколько способов хранения водорода: в газовых баллонах высокого давления (до 80 МПа); в криогенных танках при 21 К; в адсорбированном виде в материалах с высокой удельной поверхностью при температурах ниже 100 К; в химически связанном виде при атмосферном давлении — в интерметаллидах, ковалентных или ионных соединениях [3].

Физическая сорбция водорода

Массовая плотность жидкого водорода составляет всего 70,8 кг/м³ при 20 К и атмосферном давлении, а 5 кг Н₂ занимают при стандартных условиях достаточно большой объем ~56 м³ [3]. Системы хранения водорода, основанные на физической сорбции, характеризуются высокими волюметрическими и гравиметрическими плотностями при низком рабочем давлении [4], относительно дешевы и конструктивно просты. Однако их существенными недостатками являются небольшая емкость по водороду — от 1 до ~4,5%(масс.) и низкая температура сорбции — 273 К и ниже, обычно это температура жидкого азота.

В идеале адсорбент должен иметь высокую емкость по водороду при комнатной температуре, а также способность быстро поглощать и выделять водород. Для этого величина энергии взаимодействия Н₂—адсорбент должна составлять около 5 кДж/моль [5]. Общая проблема при физической сорбции водорода различными системами с высокой удельной поверхностью (металлоорганические каркасы, цеолиты, углеродные материалы) заключается в том, что энергия связи водорода поверхностью слишком низка для того, чтобы обеспечить удовлетворительную сорбцию этого газа при температурах выше температуры жидкого азота. Поскольку физическая сорбция осуществляется благодаря слабым ван-дер-ваальсовым силам взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, то достигнуть насыщения удастся только при низких температурах и емкость по водороду мала даже для материалов с высокой удельной поверхностью [3]. Основное направление поиска эффективных сорбентов водорода должно быть связано с разработкой систем с более сильным взаимодействием поверхность—молекула водорода [6].

В настоящей работе проанализированы литературные данные по физической сорбции водорода новыми материалами с большой удельной поверхностью — кристаллическими микропористыми металлоорганическими каркасами (MOFs). К этому классу относятся координационные полимеры, состоящие из ионов металлов, связанных органическими мостиковыми лигандами. Нами предпринята попытка оценки водородоаккумулирующих свойств MOFs по сравнению с традиционными материалами (активированные угли и цеолиты) и наноуглеродными системами.

Отдельно рассмотрена роль вторичного спилловера водорода при разработке новых способов повышения адсорбционной емкости материалов для хранения водорода.

Высокопористые углеродные носители

К настоящему времени известны разнообразные углеродные носители для обратимой сорбции водорода [4, 7—11]. Преимуществами углеродных носителей для хранения водорода являются развитая поверхность,

низкая плотность по сравнению с интерметаллидами, химическая инертность (стабильность), устойчивость к охлаждению [10]. В качестве потенциальных сорбентов водорода были изучены системы с различной удельной поверхностью и объемом пор, как традиционные (активированный уголь и графиты), так и новые (пористые углеродные нити, наноуглеродные волокна и трубки) [4, 12]. Для этих материалов отмечается быстрая кинетика и полная обратимость адсорбции водорода, что свидетельствует о физическом взаимодействии [3]. Однако при комнатной температуре графит имеет очень низкую емкость по водороду, что связано с сильным взаимодействием между листами графена (цилиндрического фуллерена, образованного 6-членными кольцами), которое затрудняет диффузию водорода между этими слоями.

Углеродные нановолокна. Наиболее доступная углеродная структура — активированный уголь с высокой удельной поверхностью, обладает емкостью по водороду до 5–6%(масс.) (77 К, 3,5 МПа). Существенным недостатком системы является низкая температура сорбции (криогенные условия) [13]. Предпринимались неоднократные попытки разработки новых углеродных материалов для хранения водорода при более высоких температурах и атмосферном давлении. В качестве таких материалов были предложены углеродные нановолокна (УНВ), представляющие собой слоистые наноматериалы из графита [4, 7, 11, 14]. Однако в настоящее время сорбционная емкость по водороду для этих структур при комнатной температуре достигает всего лишь 0,7%(масс.), при этом требуется высокое давление порядка 10 МПа (табл. 1) [4].

Для повышения емкости по водороду используют различные способы предварительной обработки и модификации УНВ. Так, активация углеродных волокон водяным паром приводит к существенному росту их удельной поверхности, измеренной методом БЭТ (от 116 до 1758 м²/г). Сорбционная емкость УНВ по водороду может быть увеличена до 3,5%(масс.), что соответствует покрытию 60% поверхности водородом (77,3 К, 0,65 МПа [15]). В этом примере рост емкости по водороду модифицированного образца УНВ связан с увеличением удельной поверхности. Однако в отличие от активированных углей и углеродных нанотрубок, линейной зависимости между сорбционной емкостью по водороду и удельной поверхностью для нановолокон не наблюдается [4]. Возможно, это связано с наличием узких пор в УНВ, недоступных для азота при измерении удельной поверхности, но доступных для водорода. Емкость по водороду нановолокон не-

явным образом связана с их структурой, т.к. при сопоставлении образцов УНВ и активированных углей с одинаковой поверхностью сорбционные характеристики обоих материалов различны.

Более подробно вопрос о физическом смысле высоких значений удельной поверхности, получаемых методом БЭТ для микропористых систем, будет рассмотрен ниже.

Углеродные нанотрубки. В настоящее время к наиболее перспективным углеродным материалам для хранения водорода относятся углеродные нанотрубки (УНТ) — системы с высокой плотностью микропор, представляющие собой свернутые листы графена [4, 7, 17]. Основные отличия свойств углеродных нанотрубок от графита с высокой поверхностью связаны с кривизной графеновых листов и наличием полостей внутри трубок. В литературе отмечаются различные адсорбционные возможности внешних и внутренних поверхностей нанотрубок. Внешние стенки углеродных нанотрубок и других материалов из графита цилиндрической формы характеризуются более слабой системой π -электронов, и, вследствие этого, более низким потенциалом поверхности для физической сорбции водорода, чем у плоского графена. Напротив, внутренние стенки обладают более высоким потенциалом: для адсорбционных центров на внутренней поверхности нанотрубок отмечается достаточно высокая энергия физической сорбции (до 30 кДж/моль) [10]. Такое увеличение потенциальной энергии связано с тем, что в микропористых твердых веществах с порами, диаметр которых соизмерим с молекулярным, потенциальные поля противоположных стенок перекрываются, увеличивая силу притяжения адсорбированных молекул по сравнению с плоской поверхностью. Следует отметить, что кривизна трубки может влиять на потенциальную энергию, но не на количество адсорбированного водорода [16].

В настоящее время для адсорбции водорода используют одностеночные и многостеночные нанотрубки. Существенным недостатком углеродных материалов является применение криогенных условий при физической сорбции. В одностеночных нанотрубках емкость по водороду при атмосферном давлении достигает ~5%(масс.) при 77 К и < 1%(масс.) при комнатной температуре и высоком давлении, а при использовании многостеночных нанотрубок — 2,27%(масс.) при 77 К и 0,3%(масс.) при комнатной температуре (табл. 1) [2].

Углеродные нанотрубки различаются морфологией, способами приготовления, например, крекингом угле-

Таблица 1

Адсорбция водорода углеродными наноматериалами

Материал	Формальная поверхность (БЭТ), м ² /г	Поглощение H ₂ , % (масс.)	Условия адсорбции	Ссылка
УНВ	—	0,7	20 °С, 10 МПа	[4]
УНВ+ жидкие кристаллы	1758	3,5	77,3 К, 0,8 МПа	[15]
Одностеночные нанотрубки	2560	4,5	77 К, 0,1 МПа	[16]
	То же	0,5	25 °С, 0,1 МПа	
Многостеночные нанотрубки	—	2,27	77 К, 10,3 МПа	[2]
	—	0,3	25 °С, 10,61 МПа	

водородов над катализатором Ni/Al₂O₃ или методом химического осаждения паров, а также способом активации [8, 17].

Теоретическая оценка максимально возможного количества физически адсорбированного водорода на УНТ с удельной поверхностью 1315 м²/г составила при 77 К ~2%(масс.) [3]. Однако позднее для образца УНТ с вдвое большей поверхностью (2560 м²/г) экспериментально была установлена емкость по водороду при 77 К — 4,5%(масс.) [16]. Следует отметить, что максимально возможная поверхность УНТ составляет 2630 м²/г, что соответствует двухстороннему покрытию поверхности листа графена. Строгая линейная зависимость между удельной поверхностью и адсорбционной емкостью по водороду характерна для УНТ.

По мнению ряда исследователей, изучавших обратимую сорбцию водорода на суперактивированных углях и наноуглеродных материалах в широком интервале давлений и температур, реальное количество запасаемого водорода при комнатной температуре и давлении до 3,5 МПа составляет менее 0,1%(масс.) для всех типов наноуглеродных материалов [7, 18]. На основании анализа обширного экспериментального материала при давлениях до 11 МПа в интервале температур от -80 до +500 °С сомнительна возможность адсорбции водорода при комнатной температуре для исследованных систем в количестве, превышающем 1% [7]. Этот вывод был сделан более 5 лет назад и пока не опровергнут. Таким образом, решить задачу обратимой физической сорбции водорода при комнатной температуре с помощью новых наноуглеродных материалов пока не удалось.

Цеолиты

К настоящему времени выявлены основные закономерности физической сорбции водорода на цеолитах, различающихся по структуре и составу (A, Rho, X, Y, в виде Ca-, K- и Na-форм). Условия проведения экспериментов варьировались в широком интервале температур (77—573 К) и давлений от 2,5 до 10 МПа [19—22]. Было показано, что адсорбционную емкость цеолитов определяют два главных фактора: структура каркаса, а именно доступное свободное пространство, и природа катионов, которые являются центрами связывания молекул водорода. Как и для большинства углеродных носителей, у цеолитов наблюдается линейная зависимость количества адсорбированного водорода от удельной поверхности.

Исследования адсорбционных центров в цеолите HY методами ИК-спектроскопии и EXAFS показали, что водород в структуре фожазита адсорбируется при 20 К внутри больших полостей с образованием —ОН...H₂ комплексов с брэнстедовскими кислотными центрами цеолита, существует и менее специфическое взаимодействие H₂ со стенками ячеек. В случае струк-

туры содалита, малые ячейки с гексагональными «окнами» практически недоступны для водорода из-за высокого потенциального барьера [23].

Это, вероятно, связано с тем, что оба катиона характеризуются практически одинаковой энергией связывания водорода. При этом наиболее высокая гравиметрическая емкость (табл. 2) отмечается при 77 К у CaX — 2,19%(масс.). У NaY (*S*_{уд.} = 725 м²/г) адсорбционная емкость по водороду немного ниже — 1,8%(масс.) (77 К, 1,5 МПа) [21]. Введение в ячейку ионов Ca²⁺ позволяет повысить гравиметрическую емкость по водороду, т.к. его содержание в цеолите в два раза ниже, чем однозарядных Na⁺ и K⁺. По-видимому, дальнейшее увеличение емкости по водороду для цеолитов весьма затруднительно, что связано с ограниченной возможностью введения внекаркасных катионов, служащих дополнительными центрами связывания водорода. Такая возможность, в свою очередь, определяется структурой цеолита. Например, в цеолитах A и Rho блокирование пор внекаркасными катионами является основным препятствием для адсорбции водорода. Следует отметить, что в цеолитах X и Y такого блокирования не происходит [23].

Дальнейшее повышение адсорбционной емкости цеолитов возможно, вероятно, лишь за счет введения в цеолиты металлов с высокой энергией связывания водорода, например, Pd(0). В этом случае водород адсорбируется в атомарном виде с образованием металл-гидридной фазы, и, как было показано экспериментами по дейтериеводородному обмену, даже малые ячейки структуры содалита становятся проницаемыми для водорода [23]. Более подробно повышение емкости по водороду у ряда сорбентов за счет эффекта спилловера рассмотрено ниже.

Кристаллические микропористые металлоорганические полимеры

Кристаллические микропористые металлоорганические координационные полимеры, металлоорганические координационные решетки, металлоорганические каркасы, органические аналоги цеолитов — в настоящее время существует несколько перекрывающихся и дополняющих друг друга названий, отражающих характерные черты гибридных структур с низкой плотностью, высокой пористостью и степенью кристалличности и большой удельной поверхностью (от 500 до 4500 м²/г). В дальнейшем для определения этих систем мы будем использовать общепринятую в иностранной литературе аббревиатуру MOFs (metal-organic framework). По мнению Яги и его сотрудников, установивших возможность систематического синтеза целой серии MOFs с контролируемым размером пор, термин «металлоорганический каркас» наиболее удачен, поскольку хорошо отражает четкую и предсказуемую структуру этих материалов [24].

Таблица 2

Адсорбция водорода на цеолитах

Материал	Формальная поверхность, м ² /г (БЭТ)	Поглощение H ₂ , %(масс.)	Условия	Ссылка
ZSM-5	—	0,7	77 К, 0,1 МПа	[46]
NaY	725	1,8	77 К, 1,5 МПа	[21]
CaX	—	2,19	77 К	[22]

MOFs — это новый класс микропористых полимерных материалов, структурообразующими элементами которых являются моноядерные или полиядерные координационные центры — ионы металлов, связанные органическими фрагментами [25, 26]. Говоря о получении MOFs, исследователи часто употребляют такие понятия, как «конструирование», «комбинаторный» или «логический синтез», «молекулярный дизайн», «модулярная химия». Это связано с тем, что при получении этих материалов реализуется привлекательная, но во многих случаях трудно осуществимая на практике идея построения из молекулярных блоков-«модулей» нового вещества с контролируруемыми физическими и химическими свойствами.

Структура MOFs. Структуру MOFs можно представить в виде решеточной конструкции, в которой жесткие органические фрагменты подобно стержням соединяют неорганические кластеры, расположенные в узлах решетки. На рис. 1 приведены различные способы изображения структуры MOF-5 (отдельные MOFs имеют в обозначении номера, которые соответствуют времени их синтеза). На рис. 1а структура MOF-5 представлена в виде тетраэдров ZnO_4 , соединенных фенилендикарбоксилатными звеньями в кубический каркас с малыми порами размером 8 Å, и большой сферической порой диаметром 12 (15) Å, вписанной в куб. Диаметр большой поры определяется расстоянием между поверхностями Ван-дер-Ваальса атомов каркаса. На рис. 1б топология структуры MOF-5 (примитивная кубическая решетка) изображена в виде шаростержневой модели.

Размер и химическая природа образования свободного пространства ячеек, образующихся вследствие

такой каркасной архитектуры, определяется длиной и функциональностью органических фрагментов [24]. Выбирая исходные молекулярные строительные блоки и способ их соединения, можно контролировать архитектуру материала и его свойства. Яги и сотр. ввели понятие «ретикулярного синтеза» [27], важнейшее отличие которого от ретросинтеза, применяемого для получения органических соединений, заключается в том, что структурная целостность и жесткость строительных блоков остаются неизменными в течение всей «сборки» решетки. Следует отметить также существенное отличие «ретикулярного синтеза» от образования супрамолекулярных ансамблей, т.к. в получаемом металлоорганическом каркасе все строительные блоки связаны между собой сильными ковалентными связями. Таким образом, синтез MOFs требует не только надлежащего выбора необходимых строительных блоков (модулей), но и прогнозирования формируемой структуры. Для более четкого понимания предполагаемой структуры строящегося каркаса было введено понятие вторичной структурной единицы (secondary building unit — SBU), которое первоначально использовалось для описания основных фрагментов цеолитов [24]. Применительно к MOFs, вторичные структуры представляют собой простые геометрические фигуры, отражающие структуру неорганических кластеров или координационных сфер ионов металла, связанных между собой в определенный каркас органическими звеньями. Примеры вторичных структур в карбоксилатных MOFs, приведены на рис. 2. Такой подход четко определяет пространственное строение получаемого каркаса и позволяет использовать большое число неорганических и органических SBUs различной геометрии. Задача исследователя заключается в том, чтобы определить условия реакции, в которых образуется *in situ* неорганическая SBU определенной конфигурации. Сочетание неорганической структурной единицы с жесткой органической приводит к образованию металлоорганической решетки заданной структуры [28].

Иллюстрацией такого подхода может служить синтез изоретикулярных трехмерных пористых MOFs (т.н. IRMOFs) с общей формулой и одинаковой топологией решетки (рис. 3) [29]. Эти каркасы построены из жестких органических фрагментов (прототипом которых является полностью депротонированная 1,4-фенилендикарбоновая кислота) и ионов Zn^{2+} . Структура образована оксоцентрированными Zn_4O -тетраэдрами, расположенными по углам куба и соединенными шестью карбоксилатными мостиками с образованием SBU в форме октаэдров. Размер пор регулировался с помощью карбоксилатных звеньев различной длины, содержащих бифенильные, тетрагидропиреновые, пиреновые и терфенильные фрагменты (схема 1). Кроме того, был синтезирован ряд IRMOFs, органические фрагменты которых содержали разнообразные функциональные группы, такие как $-Br$, $-NH_2$, $-C_2H_4-$, $-C_4H_6-$, $-OC_3H_7$, $-OC_5H_{11}$.

За последнее время было синтезировано около 11000 MOFs [25, 26, 28, 30]. Из них около 3000 соединений имеют трехмерную структуру и ~6000 — двухмерную. Разнообразные органические фрагменты в MOFs можно разделить на 2 основных типа: заряженные и незаряженные. К заряженным относятся в первую очередь карбоксилат-ионы, а к

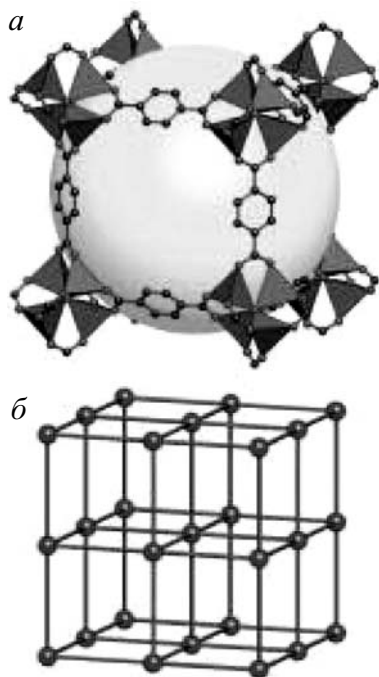


Рис. 1. Структура и топология MOF-5:

а — модель, отражающая кубический каркас MOF и характер малых и больших пор; б — топология структуры MOF-5 в виде шаростержневой модели

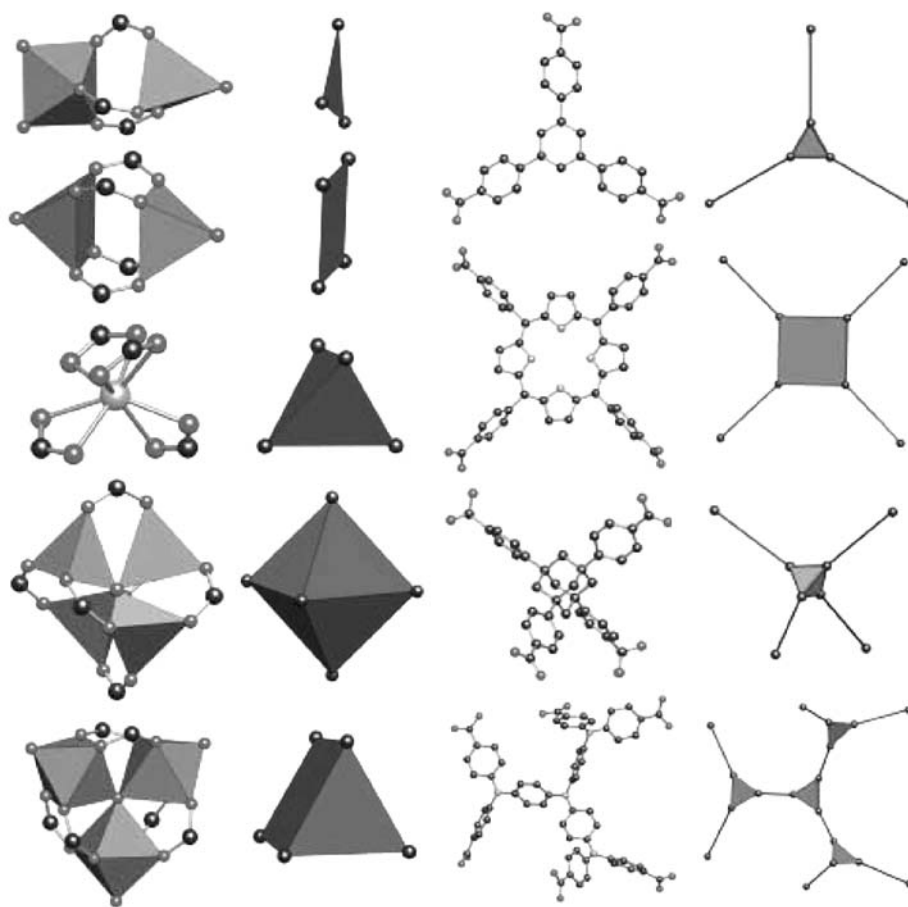


Рис. 2. Примеры вторичных структурных единиц карбоксилатных MOFs

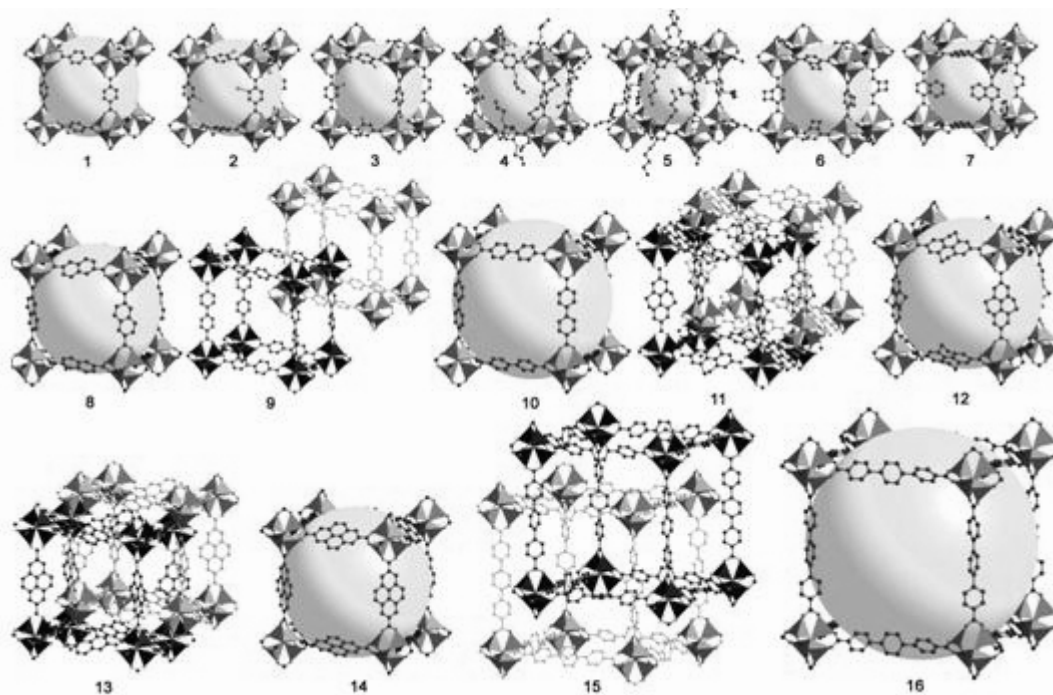


Рис. 3. Кристаллические изоретикулярные структуры серии IRMOFs (по данным рентгеноструктурного анализа). Номер структуры соответствует порядковому номеру IRMOF

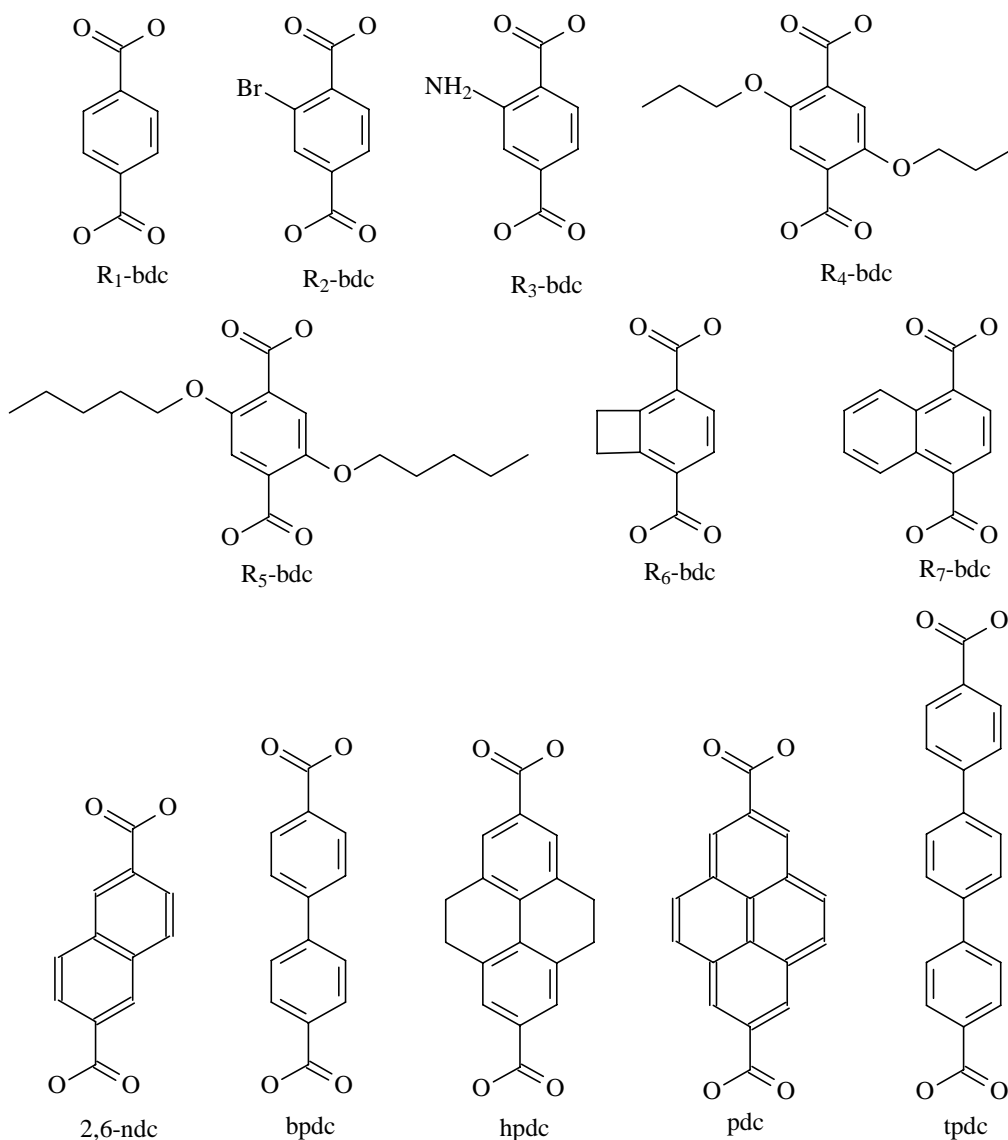


Схема 1. Органические фрагменты, используемые для синтеза серии изоретикулярных MOFs

незаряженным — гетероциклические лиганды. В качестве ионов металлов наиболее часто используются ионы Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), а также лантаниды.

К недостаткам гибких гетероциклических фрагментов, а также алифатических звеньев, допускающих свободное вращение вокруг своей оси, относится пространственная неопределенность лигандного окружения иона металла. Следовательно, контролировать архитектуру формируемого каркаса весьма затруднительно. В отличие от этого жесткие ароматические полидентатные карбоксилатные фрагменты, обладающие хелатирующей способностью, позволяют четко фиксировать ионы металлов в металл-карбоксилатных узлах решетки или вторичных структурных блоках, которые обеспечивают жесткость структуры MOFs и определяют топологию каркаса [27].

Существенное отличие пористых MOFs от традиционных пористых кристаллических материалов, та-

ких как молекулярные сита, заключается в том, что поры в MOFs не содержат стенок. Свободный внутренний объем MOFs определяется наличием связанных открытых каналов и полостей (менее 2 нм в диаметре) в местах пересечения этих каналов, что обеспечивает высокую удельную поверхность и объем пор, который в ~2 раза превосходит объем пор цеолитов. Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого вещества после удаления молекул растворителя или реагента, захватываемых в процессе синтеза MOFs. Объем пор значительного числа MOFs (0,8—2,5 см³/г) в несколько раз выше объема пор цеолитов (для цеолита A, ZSM-5, фожазита характерные значения — 0,3—0,5 см³/г). Надлежащий подбор органического фрагмента позволяет регулировать размер пор MOFs [31]. Например, все IRMOFs, синтезированные Яги, являются высокопористыми материалами с очень низкой кристаллической плотностью. Свободное пространство внутри этих решеточных структур варьиру-

ется от 55,8% у IRMOF-5 (органический фрагмент — R5-BDC) до 91,1% от общего объема у IRMOF-16 (органический фрагмент — TPDC), при этом плотность изменяется от 1,0 до 0,21 г/см³ (обозначения органических фрагментов: см. примечания к табл. 3, 4). Это весьма примечательно, т.к. у наиболее открытых цеолитов свободное внутреннее пространство составляет не более 50% от общего объема. [27]. Важным преимуществом MOFs, в отличие от традиционных сорбентов, является однородное распределение пор по размеру. Форма пор в MOFs весьма разнообразна [31]. В отличие от сферических, эллиптических и щелевых пор, характерных для цеолитов, в MOFs отмечается квадратная, прямоугольная и треугольная [32–35] формы пор. Такое многообразие геометрии пор имеет большое значение для селективной сорбции.

Характеризуя MOFs с жесткими карбоксилатными звеньями, часто употребляют термин «перманентная» пористость, т.к. в отличие от MOFs, содержащих гетероциклические лиганды, они не разрушаются после удаления из пор «гостевых» молекул [36]. Иными словами «перманентная» пористость MOFs означает их стабильность в вакуумированном состоянии. С понятием пористости MOFs тесно связано определение «открытый металлоорганический каркас», которое употребляется для адекватного описания материалов, содержащих несвязанные подвижные молекулы растворителя внутри свободного пространства своего каркаса [24]. Температура разложения для большинства карбоксилатных MOFs по данным термогравиметрического анализа находится в интервале 300–500 °С, что обеспечивает их стабильность при температурах, превышающих температуру десорбции «гостевых молекул» [37]. Такая термическая устойчивость имеет существенное значение для практического использования карбоксилатных MOFs.

Большинство трехмерных (3d) MOFs характеризуются высокой поверхностью (до 4500 м²/г), которая на порядок выше поверхности цеолитов и суперактивированных углей. Например, теоретический максимум для углеродных адсорбентов, как уже отмечалось выше, составляет ~2630 м²/г, что соответствует покрытию графенового листа с двух сторон. Следует отметить, что значения удельной поверхности, измеренные по методу БЭТ для микропористых материалов, к которым относятся и MOFs, являются формальными, что связано с эффектами объемного заполнения микропор [31]. Известно, что метод анализа адсорбционных данных с использованием уравнения БЭТ не предусматривает наличия микропор, т.к. постулируется энергетическая однородность поверхности адсорбента [38]. В микропорах силовые поля соседних стенок перекрываются, что приводит к росту адсорбционного потенциала и, как следствие, адсорбция осуществляется не только по механизму покрытия стенок пор, а также путем их объемного заполнения. Для всех микропористых систем, в том числе для MOFs, характерны изотермы I типа — с крутым подъемом в области малых P/P_0 и почти горизонтальным участком в области насыщения, причем при наличии широких (вторичных) микропор наблюдается более плавный переход к области плато, с соответствующим его смещением в сторону больших P/P_0 . В случае MOFs мы можем говорить только о формальной величине удельной

поверхности, позволяющей сравнивать микропористые системы одного сорта между собой.

Синтез карбоксилатных MOFs. В отличие от традиционных пористых носителей и мезопористых материалов типа MCM, MOFs синтезируют в одну стадию в относительно мягких условиях и с высоким выходом (до 95%). Обычно синтез осуществляют путем осаждения продукта из раствора исходных реагентов. Процесс формирования MOFs подобен процессу синтеза органического полимера, поэтому важно, чтобы была обеспечена растворимость нерастворимого продукта была достаточно велика во избежание перекристаллизации.

Поскольку в настоящее время в качестве сорбентов используются в основном карбоксилатные MOFs, то рассмотрим более подробно синтез этих материалов. Существует несколько способов получения карбоксилатных MOFs, и все они требуют присутствия основания, как правило, амина, который необходим для депротонирования органической кислоты (будущего мостикового фрагмента) и инициирования реакции. При этом важно исключить конкурентную координацию основания и органической кислоты.

Наиболее распространенным способом до последнего времени являлся т.н. «диффузионный» метод. Необходимым условием синтеза является высокая растворимость компонентов реакционной смеси. В ходе синтеза происходит медленная диффузия летучего амина в разбавленный раствор соли металла и органической кислоты при комнатной температуре и атмосферном давлении [39–41]. Недостатком методики является слишком продолжительное время синтеза (1–2 недели). При «диффузионном» способе образуются большие кристаллы (несколько сотен микрометров), которые используются в основном для структурных исследований, но не подходят, как правило, для задач селективного разделения и катализа из-за затрудненного массопереноса.

Альтернативный способ, «сольвотермальный», позволяет сократить время синтеза до 24 ч. В этом случае кристаллизация MOFs из разбавленных растворов в полярных растворителях (DMFA, вода, ацетонитрил) осуществляется обычно в автоклаве при умеренной температуре (не выше 110 °С) [32, 42]. В условиях сольвотермального синтеза удается преодолеть ограничения по растворимости реагентов. Иногда используются смешанные растворители для регулирования полярности раствора и кинетики обмена растворитель—лиганд и скорости образования кристаллов продукта. Как правило, кристаллы MOFs, формируемые при сольвотермальном способе, более подходят для решения технологических задач. В последнее время была предложена экспресс-методика синтеза, позволяющая сократить время синтеза до 0,5–4 ч [43]. Метод предполагает непосредственное добавление амина при комнатной температуре в реакционную среду, содержащую раствор соли металла и органической кислоты. В этом случае с высоким выходом (~90%) образуются нанокристаллы высокой чистоты. Одностадийный синтез, осуществляемый в соответствии с этими тремя способами, отличается высокой воспроизводимостью и его легко масштабировать [44].

Применение MOFs в качестве сорбентов. Как уже отмечалось выше, характерной особенностью MOFs

Таблица 3

Адсорбционные характеристики MOFs

MOF	Формальная поверхность (БЭТ), м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Поглощение Н ₂ , % (масс.)	Условия, ссылка
Zn ₄ O(bdc) ₃ IRMOF-1, MOF-5	3362	1,19	1,32	77 К, 0,1 МПа [48]
То же	2630	0,93	1,0	25 °С, 2 МПа [51]
—«—	1466	0,52	1,65	25 °С, 4,8 МПа [50]
—«—	1014		1,6	25 °С, 1,0 МПа [16]
Zn ₄ O(Br-bdc) ₃ , IRMOF-2	2544, 1722*	0,88	1,2	77 К, 0,1 МПа [44]
Zn ₄ O(NH ₂ -bdc) ₃ , IRMOF-3	3062, 2446*	1,07	1,4	То же
Zn ₄ O(R ⁶ -bdc) ₃ , IRMOF-6	3263, 2476*	0,93	1,0	—«—
Zn ₄ O(ndc) ₃ , IRMOF-8	1466	0,52	1,5	77 К, 0,1 МПа [49]
Zn ₄ O(bpdc) ₃ , IRMOF-9	2613, 1904*	0,9	1,0	77 К, 0,1 МПа [44]
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-11	1911	0,68	1,62	77 К, 0,1 МПа [48]
Zn ₄ O(pdc) ₃ , IRMOF-13	2100, 1551*	0,73	1,73	77 К, 0,1 МПа [44]
Zn ₄ O(tmbdc) ₃ , IRMOF-18	1501	0,53	0,89	77 К, 0,1 МПа [48]
Zn ₄ O(ttde) ₃ , IRMOF-20	4346	1,53	1,31	77 К, 0,1 МПа [44]
Zn ₄ O(btб) ₃ , IRMOF-177	4526	1,61	1,25	77 К, 0,1 МПа [48]
Al(OH)bdc, MIL-53(Al)	1590, 1020*	—	3,8	77 К, 1,6 МПа [47]
Cr(OH)bdc, MIL-53(Cr)	1590, 1020*	—	3,1	То же
Cu(hfipbb) (H ₂ hfipbb) _{0,5}			1,0	25 °С, 4,8 МПа [50]
Cu ₃ (ТАТВ) ₂ (H ₂ O) ₃	3800		1,9	77 К [49]
Mn(HCO ₂) ₂	240*, 297**		0,9	77 К, 0,1 МПа [46]
Zn ₂ [1,4-(bdc) ₂ (dabco)]	1450	—	2,0	77 К, 0,1 МПа [52]
Cu ₂ (bpтс), MOF-505	1646	0,63	2,48	77 К, 0,1 МПа [53]
Cu ₂ (bтс) _{4/3} , HKUST-1	2175, 1507*	0,75	2,5	77 К, 0,1 МПа [44]
Zn ₂ [2,5-(OH) ₂ 1,4-(bdc) ₂] MOF-74	1132, 783*	0,39	1,7	То же
[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₁) ₃ (DMF) ₂]	502***	0,20	1,12	25 °С, 4,8 МПа [54]
[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₂) ₃]	396***	0,13	0,98	То же

Условные обозначения: bdc — фенилен-1,4-дикарбоксилат, R⁶-bdc — 1,2-дигидроциклобутилфенилен-3,6-дикарбоксилат, ndc — нафталиндикарбоксилат, bpdc — бифенилдикарбоксилат, hpdc — 4,5,9,10-тетрагидропирен-2,7-дикарбоксилат, tmbdc — 2,3,5,6-тетраметилфенилен-1,4-дикарбоксилат, pdc — пирен-2,7-дикарбоксилат, ttde — тинен[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоксилат, btб — 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол, H₂hfipbb — 4,4'-(гексафторизопротопилиден)бис-бензойная кислота, dabco — 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан, bpтс — бифенилтетракарбоксилат, bтс — фенилен-1,3,5-трикарбоксилат, L₁ = 6,6'-дихлоро-2,2'-диэтокси-2,2'-1,1'-бинафтил-4,4'-дибензоат, L₂ = 6,6'-дихлоро-2,2'-дидензилокси-2,2'-1,1'-бинафтил-4,4'-дибензоат, ТАТВ — 4,4',4''-S-триазин-2,4,6-триэтилбензоат.

* По адсорбции N₂ при 77 К. ** По адсорбции CO₂ при 195 К. *** По адсорбции CO₂ при 273 К

является возможность регулирования их химической и пространственной структуры. Целенаправленное «конструирование» на молекулярном уровне позволило успешно применять эти материалы в различных областях. В частности, MOFs широко используют для сорбции и селективного разделения, в том числе газов (N_2 , Ar, CO_2 [45, 46] и метана [29, 32]).

Однако, несмотря на огромное число синтезированных к настоящему времени MOFs, только немногие из них исследовались для адсорбции водорода [5, 47, 48]. Выше отмечалась наиболее привлекательная особенность MOFs — возможность контролировать связь структуры со свойствами. Структура металлоорганических каркасов обладает четкими геометрическими характеристиками и является гибридной: в ней сочетаются органическая и неорганическая составляющая (ион металла или его оксидный кластер). В связи с этим можно выделить два основных направления повышения физической сорбции водорода в MOFs: увеличение площади внутренней поверхности и/или объема пор и повышение энергии связывания водорода с металлоорганическим каркасом [49].

В соответствии с этим рассмотрим более подробно основные факторы, влияющие на сорбцию водорода в MOFs.

Удельная поверхность. Как отмечалось выше, для карбоксилатных MOFs, которые интенсивно исследуются в качестве возможных сорбентов водорода, характерны необычайно высокие формальные значения удельной поверхности. В связи с этим возникает вопрос о влиянии этого параметра MOFs на физическую сорбцию водорода. Оказалось, что для MOFs с высокой удельной поверхностью (выше $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) прямой корреляции между удельной поверхностью и поглощением водорода не существует [48]. В этом заключается важное отличие MOFs от большинства пористых углеродных материалов (за исключением нановолокон) и цеолитов, в которых поглощение водорода возрастает с увеличением удельной поверхности независимо от морфологии. Отсутствие линейной зависимости между емкостью по водороду и величиной поверхности закономерно для MOFs, как и для некоторых других материалов с микропористой структурой. Реальный вклад в адсорбцию вносит не формальная удельная поверхность, а общий объем микропор [12].

Это утверждение хорошо иллюстрируют работы по синтезу и изучению адсорбционных характеристик MOF-5 (IRMOF-1). Как уже отмечалось выше, MOF-5 построен из октаэдральных $Zn_4O(O_2C-)_3$ кластеров, соединенных линейными фениленовыми звеньями, которые образуют кубический каркас с псевдосферическими порами. Эту металлоорганическую систему синтезировали тремя методами: диффузионным, сольвотермальным и экспресс-методом [16, 29, 48, 50, 51]. Оказалось, что способ синтеза существенным образом влияет на удельную поверхность образцов MOF-5, хотя по данным РФА и РСА все полученные структуры идентичны. Поверхность образца, синтезированного группой Яги сольвотермальным способом ($3362 \text{ м}^2/\text{г}$) [48], значительно выше поверхности образца, синтезированного Панелла и Хиршером экспресс-методом ($572 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ и $1014 \text{ м}^2/\text{г}$ по Ленгмюру) [16]. При этом адсорбционные емкости по водороду для этих образцов близки по величине

(табл. 3). Величина адсорбционной емкости по водороду ($1,6\%$ (масс.), 77 К , 1 МПа) для образца, синтезированного экспресс-методом, почти совпадает с емкостью образца, синтезированного в сольвотермальных условиях ($1,32\%$ (масс.), 77 К , $0,1 \text{ МПа}$). По-видимому, это может служить прямым доказательством того, что определяющее значение для сорбции водорода имеют другие факторы, которые будут рассмотрены ниже.

Форма и размер пор. MOFs являются исключительно высокопористыми системами, но объем пор — не единственный фактор, определяющий их адсорбционную емкость по водороду. Например, MOF-177 ($Zn_4O(\text{btb})_2$ btb = 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол) обладает наибольшей удельной поверхностью, известной к настоящему времени — $4500 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным рентгеноструктурного анализа в основе структуры MOF-177 лежит (3,6) координированная решетка, образованная оксидными кластерами Zn^{2+} и треугольной карбоксилатной вторичной структурой (рис. 4). Большая пора изображена в виде сферы, вписанной в каркас, диаметр поры определяется расстоянием между поверхностями Ван-дер-Ваальса атомов каркаса.

Расчетный объем пор этого металлоорганического каркаса составляет $0,69 \text{ см}^3/\text{см}^3$, в нем имеются каналы и полости диаметром $10,9\text{--}11,8 \text{ \AA}$ в местах пересечения каналов (рис. 4, табл. 4) [55]. Несмотря на такие

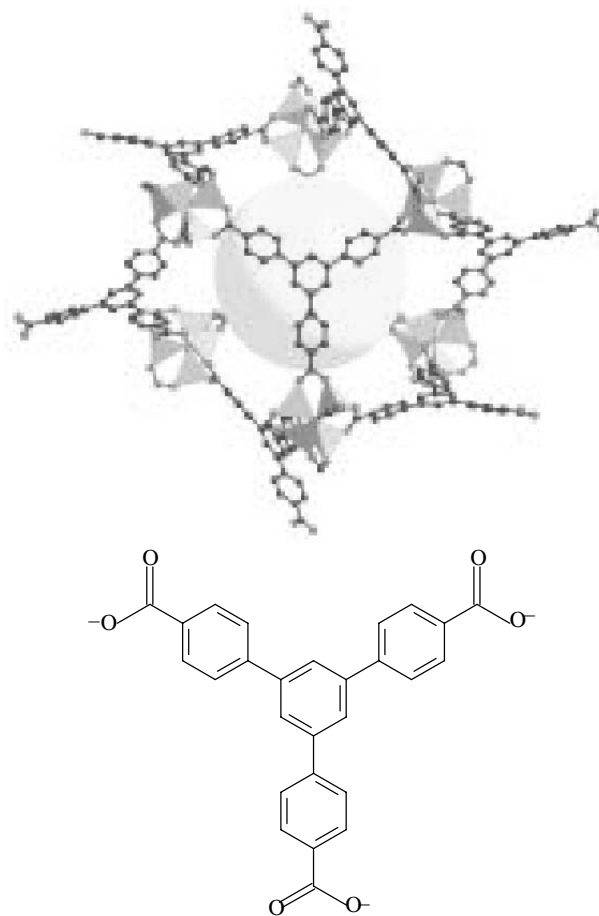


Рис. 4. Структура MOF-177

Таблица 4

Геометрические характеристики MOFs				
MOF	Свободный/фикс. диаметр пор*, Å	Доля доступного объема пор**	Свободный объем, %	Ссылка
Zn ₄ O(bdc) ₃ , IRMOF-1, MOF-5	7,8/15,2	0,59	79,2	[48]
Zn ₄ O(Br-bdc) ₃ , IRMOF-2	7,5/16,4		78,4	[44]
Zn ₄ O(NH ₂ -bdc) ₃ , IRMOF-3	9,6/18,6		78,7	[44]
Zn ₄ O(C ₃ H ₇ O-bdc) ₃ , IRMOF-4	5,4/14,1		64,6	[29]
Zn ₄ O(C ₃ H ₇ O-bdc) ₃ , IRMOF-5	3,6/12,3		55,8	[29]
Zn ₄ O(R ⁶ -bdc) ₃ , IRMOF-6	5,9/15,2	0,50	77,5	[44]
Zn ₄ O(R ⁷ -bdc) ₃ , IRMOF-7	5,5/13,6		76,6	[29]
Zn ₄ O(ndc) ₃ , IRMOF-8	8,4/18,0	0,66		[49]
Zn ₄ O(bpdc) ₃ , IRMOF-9	10,6/14,5		74,7	[44]
Zn ₄ O(bpdc) ₃ , IRMOF-10	15,4/24,5		87,0	[29]
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-11	6,0/12,4	0,4	69,1	[48]
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-12	13,0/24,5		84,3	[29]
Zn ₄ O(pdc) ₃ , IRMOF-13	10,2/15,8		70,2	[44]
Zn ₄ O(pdc) ₃ , IRMOF-14	13,8/24,5		85,3	[29]
Zn ₄ O(tpdc) ₃ , IRMOF-15	8,1/12,8		79,8	[29]
Zn ₄ O(tpdc) ₃ , IRMOF-16	19,1/28,8		91,1	[29]
Zn ₄ O(tmbdc) ₃ , IRMOF-18	5,4/13,8	0,42		[48]
Zn ₄ O(ttdc) ₃ , IRMOF-20				[44]
Zn ₄ O(btб) ₃ , IRMOF-177	9,6/11,8	0,63		[48]
Al(OH)bdc, MIL-53(Al)	6,4/6,4	0,29		[47]
Cr(OH)bdc, MIL-53(Cr)	6,6/6,6	0,29		[47]
Cu(hfipbb)(H ₂ hfipbb) _{0,5}	3,0/4,7	0,03	11,6	[50]
Cu ₃ (TATB) ₂ (H ₂ O) ₃				[49]
Mn(HCO ₂) ₂	3,0/4,7	0,10	33,0	[46]
Zn ₂ [1,4-(bdc) ₂ (dabco)]	7,8/9,5	0,45		[52]
Cu ₂ (bptc), MOF-505	6,7/10,1	0,37	37,1	[53]
Cu ₂ (btc) _{4/3} , HKUST-1				[44]
Zn ₂ [2,5-(OH) ₂ 1,4-(bdc) ₂], MOF-74				[44]
[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₁) ₃ (DMF) ₂]	3,8/7,8	0,21		[54]
[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₂) ₃]	3,8/5,4	0,17		[54]

Условные обозначения: tpdc — трифенилдикарбоксилат.

* Свободный диаметр соответствует наибольшей сфере, которая может пройти в отверстие малой поры металлоорганического каркаса. Фиксированный диаметр — диаметр самой большой сферы, вписанной в наибольшую пору металлоорганического каркаса. ** Доля свободного доступного объема пор вычислена исходя из модельного радиуса 1,45 Å, который соответствует кинетическому диаметру молекулы водорода (2, 8 Å)

«выдающиеся» геометрические характеристики, величина емкости по водороду у этой системы ниже, чем у материалов с более низкой поверхностью, например, IRMOF-8 (табл. 3). Поглощение водорода MOF-177 не достигает насыщения при 77 К и атмосферном давлении, т.к. в данных условиях водород адсорбируется более слабо, чем азот (который служит для измерения поверхности), и заполнение пор не достигается при низком давлении. Как показало систематическое исследование поглощения водорода представителями вышеупомянутой серии IRMOFs, (табл. 3), в этих условиях (77 К и 0,1 МПа) адсорбционного насыщения также не наблюдается [48]. Расчеты показали, что только небольшая доля общего объема пор оказывается заполненной молекулами водорода. Следовательно, для увеличения адсорбционной емкости по водороду следует оптимизировать геометрию пор с целью снижения незаполненного внутреннего пространства.

Какие же должны быть идеальные поры для эффективной сорбции водорода в MOFs? Оптимальный материал должен иметь большой общий объем пор, диаметр которых максимально соответствует размеру молекул адсорбируемого газа. Меньший размер пор способствует взаимодействию молекулы водорода с множеством ароматических ядер органического фрагмента в каркасе MOFs. Это приводит к повышению энергии связывания водорода [54]. Таким образом, для эффективной сорбции важно наличие не больших пор, а большое количество малых пор, соответствующих по диаметру молекуле водорода [56]. Это может достигаться за счет специального введения в полости MOFs органических или неорганических гостевых структур, которые будут формировать вторичную микропористую структуру и создавать дополнительные центры адсорбции водорода.

Большинство MOFs имеют свободное пространство между их органическими фрагментами, слишком большое для эффективной сорбции водорода (табл. 4). Например, расстояние между фениленовыми плоскостями в MOF-5 (рис. 1) можно представить как почти сферическую пору диаметром 12–15 Å, что намного больше кинетического диаметра молекулы водорода (2,8 Å). Таким образом, остается неиспользованное пространство в центре пор даже при монослойном заполнении. Уменьшить размер пор до оптимальной величины можно, изменив их форму, например, сферическую на эллипсоидную [5].

Примером влияния геометрии пор является высокая адсорбционная емкость по водороду MIL-53, полученного на основе фенилендикарбоксилатов Al^{3+} и Cr^{3+} [47]. Образец на основе хрома показал емкость по водороду ~3,1%(масс.), а на основе алюминия ~3,8%(масс.) (77 К, 1,6 МПа, табл. 3). Однако при комнатной температуре поглощения водорода практически не наблюдается, как и в случае образца MOF-5, синтезированного Панелла и Хиршером [16].

Образцы MIL-53 представляют собой удобную модель для сравнения с традиционными носителями с близкими геометрическими характеристиками, такими как активированные угли и цеолиты. Величина удельной поверхности по БЭТ для MIL-53 порядка 1100 м²/г сопоставима со средним значением поверхности для нанокуглеродных материалов и превышает этот показатель для цеолитов. Каркас MIL-53 образо-

ван одномерными каналами диаметром 8,5 Å, размер которых сопоставим с диаметром ячеек в цеолитах (6–12 Å) и ниже, чем у представителей серии IRMOFs, в частности MOF-5 (12–15 Å). При этом емкость по водороду у MIL-53 несколько выше, чем у цеолита CaX (2,19%(масс.), табл. 2) и активированных углей — 2,15%(масс.) [12]. Вероятно, имеет значение геометрия каналов, т.к. у цеолитов чаще встречается трехмерная система каналов, в отличие от одномерных каналов без ответвлений у MIL-53. Однако для более точных выводов требуется дополнительный экспериментальный материал по изучению механизма адсорбции.

Интересным объектом исследования вклада таких параметров, как удельная поверхность и размер пор является формиат марганца $Mn(HCO_2)_2$ [46]. Величина его удельной поверхности по БЭТ (~240 м²/г) соответствует среднему показателю для цеолитов. По данным рентгеноструктурного анализа структура образована одномерными каналами с внутренним диаметром 5,5 Å, как и в случае MIL-53 (рис. 5). Каждый октаэдр на изображении представляет собой катион $Mn(II)$, соединенный с шестью формиатными лигандами. Доступный свободный объем каналов составляет ~33% от общего объема (табл. 4). Оказалось, что адсорбционная емкость по водороду $Mn(HCO_2)_2$ — 0,9%(масс.) — несколько превосходит емкость цеолита ZSM-5 (0,7%(масс.), табл. 2, 3). Примечательно, что емкость по водороду у формиата марганца лишь на ~35% ниже, чем у MOF-5, несмотря на то, что величина его удельной поверхности меньше почти в 15 раз. Такой эффект можно приписать соответствию размера пор $Mn(HCO_2)_2$ кинетическому диаметру молекулы водорода.

MOFs со структурой катенанов. Одним из путей оптимизации размера пор MOFs до размеров, соответствующих молекуле водорода, является создание катенанов. Структура катенанов образуется при «врастании» двух или более идентичных каркасов один в другой при наличии избыточного свободного объема пор. Так называемая «катенанизация» может осуществляться в форме взаимопроникновения, когда два или более идентичных каркаса максимально удалены один от другого или в форме «переплетения», когда расстояние между ними минимально и осуществляется тесный контакт структур [24, 27, 57]. Например, IRMOF-11 (органический фрагмент — *hpdc* —

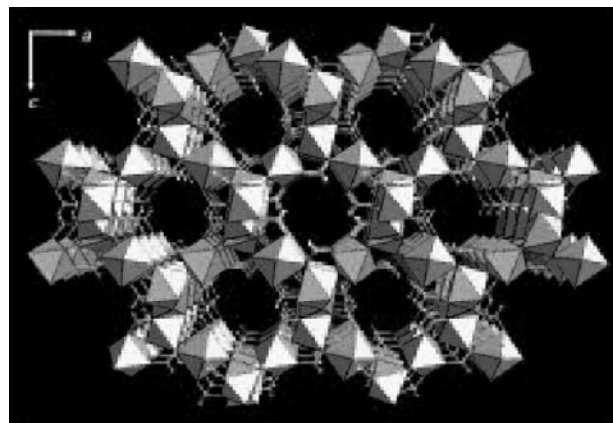


Рис. 5. Кристаллическая структура $Mn(HCO_2)_2$

4,5,9,10-тетрагидропирен-2,7-дикарбоксилат, схема 1) образован двумя «переплетающимися каркасами» (рис. 3). Взаимопроникновение двух или более систем традиционно считается препятствием для формирования высокопористых каркасов из-за уменьшения объема пор. Однако «переплетение» двух идентичных каркасов с минимальным замещением уменьшает диаметр пор, способствует более благоприятному соотношению площади поверхности к объему пор, а также повышает термостабильность системы [44]. Эти факторы способствуют повышению адсорбционной емкости по водороду. Действительно, IRMOF-9, -11, -13 с «переплетающейся» структурой (рис. 3) демонстрируют более высокие поглощения водорода по сравнению с MOF-5 (табл. 3). Например, емкость по водороду IRMOF-13 (рис. 3), образованного пиреновыми звеньями, почти в 2 раза выше емкости по водороду MOF-5, несмотря на то, что последний характеризуется большим объемом пор. Такой эффект непосредственно связан с уменьшением диаметра пор за счет образования структуры катенанов.

Преимуществом «переплетающихся» структур является увеличение доли общего объема пор, доступных для водорода (табл. 3). Это видно из сопоставления поглощения водорода для IRMOF-13 (0,89%) с «переплетающейся» структурой и IRMOF-20 обычной структуры, формальная поверхность которого втрое выше (1,25%).

Заметное улучшение адсорбционных показателей за счет оптимизации размера пор при образовании взаимопроникающих структур видно из сравнения адсорбции водорода системами MOF-5 и $[\text{Cu}(\text{hfpbb})(\text{H}_2\text{hfpbb})_{0,5}]$. Структура этого MOF образована двумя взаимопроникающими трехмерными металлоорганическими каркасами [50]. Из-за «катеновой» структуры доступный объем пор значительно снижен и составляет 11,6% от общего объема пор (табл. 4). Величина этого параметра $[\text{Cu}(\text{hfpbb})(\text{H}_2\text{hfpbb})_{0,5}]$ в 6,6 раз меньше, чем у MOF-5 (76,8%). Но при этом первый поглощает только в 1,8 раз меньше водорода при комнатной температуре, чем MOF-5 (1,0%, 4,8 МПа, табл. 3). Такое явление можно объяснить, в частности, именно размером пор $[\text{Cu}(\text{hfpbb})(\text{H}_2\text{hfpbb})_{0,5}]$, в котором присутствуют поры двух типов — малые $\sim 3,5 \times 3,5 \text{ \AA}$ и большие $\sim 5,1 \times 5,1 \text{ \AA}$, которые меньше, чем поры MOF-5 ($7,7 \times 7,7 \text{ \AA}$).

Примером MOF с размером пор, хорошо соответствующим молекуле водорода, является $\text{Cu}_3(\text{TATB})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [49]. Эффективное снижение размера пор этой системы происходит за счет двух «переплетающихся» каркасов (поверхность по Ленгмюру $\sim 3800 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор — $1,45 \text{ см}^3/\text{г}$). Как видно из табл. 3, емкость по водороду $\text{Cu}_3(\text{TATB})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ составляет $\sim 1,9\%$ (масс.) водорода ($10,6 \text{ мг}/\text{см}^3$) при 77 К и атмосферном давлении, что превосходит емкость по водороду MOFs нормальной структуры с более высокой поверхностью — 1,35 % (масс.) у IRMOF-20 ($4346 \text{ м}^2/\text{г}$) и 1,25 % (масс.) у MOF-177 ($4526 \text{ м}^2/\text{г}$).

Природа органического фрагмента. Органические звенья с высокополяризованными ароматическими фрагментами, такими как фенилен, нафтилен, бипи-

ридин и бифенилен широко используются при синтезе MOFs для обеспечения жесткости каркаса. Химическая природа этих молекулярных структурных единиц подобна природе углеродных наноматериалов, в частности, нанотрубок, которые образованы sp^2 -гибридованными углеродными атомами. Важное различие между MOFs и углеродными наноматериалами заключается в том, что химическое модифицирование структуры последних не оказывает существенного влияния на энергию физической сорбции [5]. В то же время модификация органических компонентов MOFs обеспечивает более сильное взаимодействие поверхности каркаса с водородом.

Влияние химического модифицирования органического фрагмента с сохранением топологии MOFs было продемонстрировано на примере синтеза серии IRMOFs. Оказалось, что поглощение водорода на формульную единицу, как при 77 К, так и при комнатной температуре, возрастало с ростом числа ароматических колец в органическом фрагменте. Таким образом, длина и ширина органического звена существенным образом влияют на адсорбционные свойства системы (табл. 3) [29, 48]. Максимум поглощения значительно увеличивался от 4,2 молекул H_2 на формульную единицу в IRMOF-8 (образованный нафталин-2,6-дикарбоксилатами) до 8,9 в IRMOF-11 (где органическим фрагментом является 4,5,9,10-тетрагидропирен-2,7-дикарбоксилат). Одновременно, гравиметрическая емкость по водороду IRMOF-11 почти в 2 раза выше, чем у IRMOF-18, образованного 2,3,5,6-тетраметилфенилен-1,4-дикарбоксилатными фрагментами (табл. 3). Дальнейшее увеличение физической сорбции водорода было достигнуто применением бифенилдикарбоксилата в качестве исходной молекулярной строительной единицы (IRMOF-13, табл. 3). Эти результаты показывают, что повышение ароматичности органического звена значительно увеличивает адсорбционные возможности MOFs. Следует учитывать, что более объемные и разветвленные органические фрагменты существенно сокращают диаметр пор. Таким образом, вопрос, чем все же обеспечивается рост поглощения: оптимизацией размера пор или изменением энергетики поверхности, остается открытым.

Влияние органического фрагмента на связывание водорода было подтверждено исследованиями методом неупругого нейтронного рассеивания (INS) серии IRMOFs: IRMOF-1 (MOF-5), IRMOF-8, IRMOF-11, IRMOF-177 [58]. Было установлено существование многочисленных четко локализованных центров связывания водорода внутри полостей MOFs. По данным INS способ связывания водорода значительно различается в зависимости от вида MOF, при одинаковом неорганическом компоненте на него непосредственно влияет природа органического фрагмента. Из приведенных данных следует, что эффективным способом повышения адсорбционной емкости MOFs по водороду является синтез материалов с повышенным содержанием высокополяризованных полиароматических фрагментов, способствующих увеличению энергии взаимодействия молекулы водорода с поверхностью. Этот подход был успешно применен для MOFs, образованных полиароматическими бинафтильными соединениями $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_1)_3(\text{DMF})_2]$ и $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_2)_3]$ (схема 2) [56].

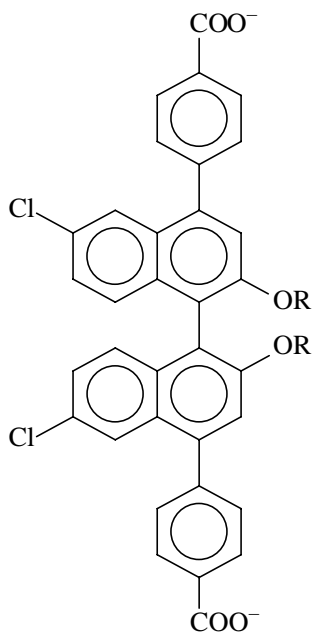


Схема 2. Органический фрагмент в $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_1)_3(\text{DMF})_2]$ ($\text{R} = \text{этил}$) и $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{бензил}$)

Хотя геометрические характеристики — удельная поверхность и объем пор у $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_1)_3(\text{DMF})_2]$ ($502 \text{ м}^2/\text{г}$, $0,20 \text{ м}^3/\text{г}$) и $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_2)_3]$ ($396 \text{ м}^2/\text{г}$, $0,13 \text{ м}^3/\text{г}$) намного ниже, чем у MOF-5, адсорбционные емкости по водороду этих трех материалов очень близки (табл. 3). Таким образом, структуры «взаимопроникающих» металлоорганических каркасов с полиароматическими органическими фрагментами имеют повышенную адсорбционную емкость по водороду при комнатной температуре. С другой стороны, величина адсорбционной емкости по водороду для $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_1)_3(\text{DMF})_2]$ и $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}_2)_3]$ очень близка к величине емкости, измеренной для одностеночных нанотрубок (табл. 2 и 3). По-видимому, «взаимопроникновение» решеток обеспечивает усиление взаимодействия молекулы водорода с поверхностью MOFs. Это происходит за счет ее многократных контактов одновременно с несколькими ароматическими ядрами «взаимопроникающих» каркасов, что улучшает физическую сорбцию водорода. Как и в случае узловых центров в «пучках» нанотрубок, эти адсорбционные центры во «взаимопроникающих» MOFs обладают повышенной энергией связывания водорода.

Оказалось, что введение функциональных заместителей в органический фрагмент MOFs существенно не влияет на адсорбционную емкость по водороду, а в ряде случаев ведет к ее снижению (см. табл. 3) [44]. Этот факт объясняется тем, что в данном случае действуют несколько противоположных эффектов. С одной стороны, диаметр пор в MOFs с различными группами заместителей уменьшается от $12,1 \text{ \AA}$ (IRMOF-1) до $\sim 9,6\text{--}9,8 \text{ \AA}$ (IRMOF-2, органический фрагмент — 2-бромобензидикарбоксилат, IRMOF-3, органический фрагмент — 2-аминобензидикарбоксилат IRMOF-6, органический фрагмент — 1,2-дигидрохлоробензидикарбоксилат, табл. 4). При этом, как показывают расчеты, введение электронодонорных групп, таких как аминогруппа или

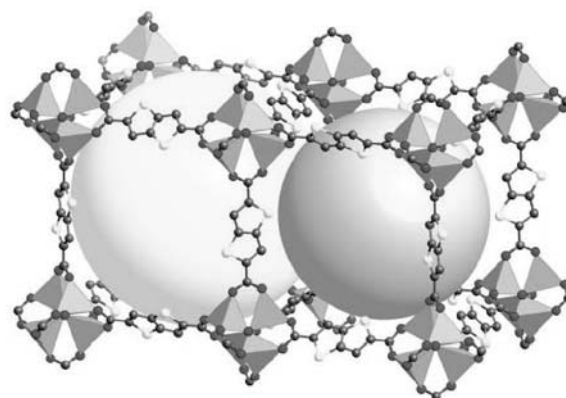


Рис. 6. Структура IRMOF-20, образованного тиен[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилатными фрагментами

метильный радикал, может улучшить энергию взаимодействия водорода с фениленовым кольцом на $\sim 15\%$. Однако, адсорбционная емкость по водороду у IRMOF-2 лишь незначительно выше емкости MOF-5 (табл. 3). Слабое электроноакцепторное действие брома в фениленовом кольце (IRMOF-2), компенсируется его сильным взаимодействием с молекулой водорода, тем не менее, адсорбционная емкость IRMOF-3 ниже, чем у MOF-5. В случае IRMOF-20, в кристаллической решетке которого присутствуют две пересекающиеся сферические поры (рис. 6), поляризуемость тиено[3,2-*b*]тиофеновых групп, входящих в его состав, существенно улучшает сорбцию водорода за счет более сильного взаимодействия молекулы водорода с органическим фрагментом, однако введение тяжелого атома серы снижает гравиметрическую емкость полученной системы. Вследствие этого, адсорбционные возможности MOF-5 и IRMOF-20 почти не отличаются. Из приведенных данных следует, что вышеперечисленные функциональные группы благоприятствуют эффективной адсорбции водорода, но введение тяжелых заместителей снижает гравиметрическую емкость по водороду (табл. 3).

Гибкость органических фрагментов. До последнего времени гибкость органического фрагмента в MOFs рассматривалась скорее как отрицательная черта из-за неопределенности конфигурации формируемой структуры и возможного снижения термической стабильности системы. Недавно в MOFs, наряду с жесткими полиароматическими карбоксилатными звеньями, стали применять гибкие гетероциклические фрагменты [59]. Характерной особенностью каркасов такого типа является способность их пор сужаться после сорбции гостевых молекул и расширяться после их десорбции, при этом «ответ» пористого каркаса определяется природой молекулы-«гостя».

Примером таких систем является $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2\text{--}(\text{dabco})_4]$ [60]. Этот MOF характеризуется прочным и гибким металлоорганическим каркасом, который динамично реагирует на «гостевые» молекулы. Адсорбционная емкость по водороду для него составляет $2,0\%$ (масс.) (77 К , $0,1 \text{ МПа}$), что приближается к наиболее высоким значениям этого параметра, найденным для MOF-505 и HKUST-1 (табл. 3). Однако полное выявление преимуществ подобных систем для

физической сорбции водорода требует дальнейшего изучения.

Координационно-ненасыщенные (открытые) центры при ионе металла. В качестве адсорбентов водорода MOFs обладают важным преимуществом по сравнению с углеродными материалами, т.к. ионы металла, входящие в состав MOFs, могут связывать водород более прочно, чем углерод. Действительно, при адсорбции водорода важную роль играет неорганическая составляющая металлоорганического каркаса, т.е. природа катиона металла или оксида металла. Результаты исследования MOFs методом INS свидетельствуют о наличии двух различных центров связывания водорода: ионов металла и органических фрагментов [58]. Как известно, ионы металла играют ведущую роль во многих процессах, включая адсорбцию и катализ. Принципы синтеза MOFs, основанные на модулярной химии, позволяют стабилизировать доступные координационно-ненасыщенные центры в пористом кристаллическом материале [53]. Основной подход к образованию открытого центра при ионе металла заключается в следующем: биядерные карбоксилатные кластеры создают основу SBU, при этом аксиальные позиции в этих кластерах занимают лабильные лиганды. Образование открытого координационно-ненасыщенного центра происходит после отщепления аксиального лиганда после вакуумирования, при этом пористость каркаса сохраняется благодаря жесткости структуры. Координационно-ненасыщенные центры очень реакционноспособны, вследствие этого в ходе синтеза не следует допускать образования димерных кластеров или полимерных структур после отщепления аксиальных лигандов. Стабилизации активных центров и служат жесткие карбоксилатные звенья, фиксирующие пространственную конфигурацию.

Роль таких координационно-ненасыщенных центров — ионов металла — для повышения адсорбционной емкости по водороду весьма существенна [44]. Ее хорошо иллюстрирует использование MOF-505 в качестве сорбента, с наибольшим значением емкости по водороду для известных к настоящему времени MOFs (2,47% (масс.) при 77 К и 0,1 МПа, табл. 3) [53]. Формула этого соединения — $[\text{Cu}_2(\text{bptc})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{DMFA})_3(\text{H}_2\text{O})_n$. В узлах решетки структуры находятся квадратные кластеры $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C})_4$. Трехмерная структура этого MOF характеризуется двумя видами пор с диаметром 8,30 и 10,10 Å (табл. 4). Общий доступный объем пор каркаса, 37,1% — ниже, чем у ряда представителей IRMOF на основе Zn^{2+} (табл. 4) и у изоретикулярных MOFs (табл. 3). Вероятно, такая необычайно высокая емкость по водороду была достигнута за счет неорганического кластера, в основе которого лежит координационно-ненасыщенный центр — ион Cu^{2+} с более высокой энергией связывания водорода, чем у ионов Zn^{2+} . Помимо этого повышению адсорбционной емкости по водороду способствует небольшой диаметр пор этого MOF. В приведенном примере активные центры освобождаются после вакуумирования и отщепления аксиальных лигандов — молекул воды.

Предположение о влиянии координационно-ненасыщенных центров на физическую сорбцию водорода подтверждают измерения величин изостерической теплоты адсорбции, по которым можно количе-

ственно оценить силу взаимодействия молекулы водорода с активным центром при ионе металла [44]. На примере систем MOF-74 (на основе 2,5-дигидроксифенилен-дикарбоксилатов $\text{Zn}(\text{II})$) и HKUST-1 (на основе фенилен-1,3,5-трикарбоксилатов $\text{Cu}(\text{II})$) эти исследования помогли охарактеризовать вклад природы координационно-ненасыщенного центра. Оба этих каркаса превосходят по гравиметрической емкости другие представители серии IRMOFs (табл. 3). На более сильное взаимодействие молекулы H_2 с кластером $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C})_4$, чем с $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C})_6$ указывают изменения изостерических теплот адсорбции, выполненные для HKUST-1 и MOF-5. Для HKUST-1 значение этого параметра на 2,0 кДж/моль выше при низких заполнениях поверхности, чем для MOF-5. Действительно, емкость по водороду HKUST-1 почти вдвое больше емкости MOF-5 (табл. 3) и немного выше емкости MOF-505, в состав которого также входят координационно-ненасыщенные центры Cu^{2+} (табл. 3) [53].

Таким образом, эффективное увеличение емкости по водороду при низких давлениях может быть достигнуто стабилизацией координационно-ненасыщенных центров в каркасе MOFs, и подбором ионов металла, более эффективных по сравнению с ионами Zn^{2+} .

Из сопоставления влияния «органического» и «неорганического» факторов на емкость по водороду видно, что все же вклад органического фрагмента гораздо менее существенен для адсорбции водорода, чем неорганической составляющей. Последние экспериментальные работы продемонстрировали, что неорганические кластеры на основе ионов металла являются более эффективными центрами связывания водорода и значительно улучшают его физическую сорбцию.

Спилловер водорода

Одним из наиболее перспективных способов повышения адсорбционной емкости по водороду в настоящее время является использование вторичного спилловера водорода [61–63].

Существует определение эффекта спилловера как миграции активной частицы, адсорбированной на одном центре, к соседнему центру, который сам не адсорбирует такие частицы в обычных условиях [62, 64]. В результате доступными для адсорбции становятся центры, находящиеся в непосредственной близости с центром первичной адсорбции. Каталитический центр — частица металла — обеспечивает диссоциацию молекул водорода на атомы, в свою очередь атомарный водород «перетекает» (spills over) к рецептору по поверхности. Для обеспечения такого эффекта, как правило, используется механическая смесь катализатора — источника атомарного водорода с рецептором, который инертен или отличается низкой адсорбционной емкостью [65, 66]. В ряде случаев, создание физических «мостиков» необходимо для спилловера водорода от центров диссоциации к рецептору [67]. Создание таких «мостиков» является чрезвычайно важным в свете существования энергетического барьера для диффузии по поверхности атомов водорода от каталитического центра к рецептору. В настоящее время применяются, в частности, углеродные «мостики», образующиеся за счет карбо-

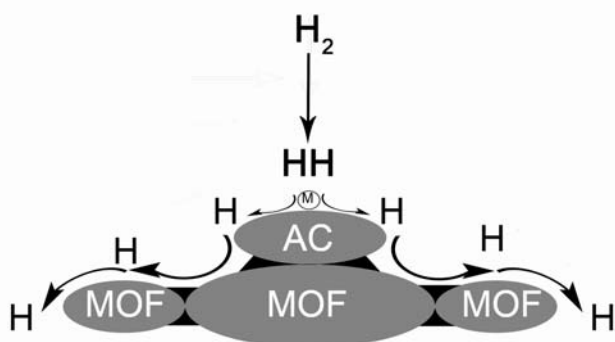


Рис. 7. Спилловер атомарного водорода от металла к активированному углеродному носителю (первичному рецептору) и к MOF (вторичному рецептору)

низации поверхности [62]. Если источником атомарного водорода является частица металла на носителе с низкой емкостью, общая адсорбционная емкость может быть увеличена добавлением рецептора с высокой емкостью. В этом случае миграция атомарного водорода от частицы металла к носителю является первичным спилловером, а перенос к рецептору — вторичным (рис. 7). Таким образом, вторичный спилловер водорода заключается в диссоциативной хемосорбции водорода на металлическом катализаторе с последующей миграцией атомарного водорода на поверхность носителя, контактирующего с металлом (первичный рецептор атома водорода), а затем на второй носитель (вторичный рецептор). Углеродные мостики (черные области на рис. 7) способствуют спилловеру.

В случае одностеночных нанотрубок ($S_{уд.} = 820 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор 12 \AA) и суперактивированного угля AX-21 ($S_{уд.} = 2880 \text{ м}^2/\text{г}$) адсорбционная емкость по водороду была существенно повышена добавкой катализатора Pd/C (5%(масс.)) с одновременным введением углеродных «мостиков». Как указывалось выше, роль катализатора заключается в диссоциации молекулы водорода на атомы для более легкого проникновения в пространство между слоями графена или во внутренние полости нанотрубки [62].

Углеродные «мостики» формируются добавлением

углеродного предшественника (D-глюкозы) к механической смеси компонентов (массовое соотношение рецептор : предшественник : источник — 8:1:1) с последующей термообработкой при 673 К. При наличии таких углеродных «мостиков» емкость по водороду при комнатной температуре увеличивается в 2–3 раза и для суперактивированного угля и для нанотрубок, как при низком (100 кПа), так и при высоком давлении водорода (10 МПа). В этих условиях суперактивированный уголь AX-21 показал более высокую адсорбционную емкость по водороду, чем одностеночные нанотрубки (табл. 5).

Улучшение адсорбционной емкости многостеночных нанотрубок (MWNTs) было достигнуто использованием эффекта спилловера водорода и обработкой УНТ водородной плазмой в микроволновом генераторе для создания дефектов на стенках трубки, что также облегчает доступ водорода к внутренней поверхности между слоями графена (табл. 5) [68]. Так, если для MWNTs без дефектов адсорбционная емкость по водороду (298 К, 10,7 МПа) была 0,6%(масс.), то после обработки плазмой емкость повысилась более, чем в 2 раза — до 1,4%(масс.). Последующее введение Pd повысило адсорбционную емкость по водороду до 4,5%(масс.), что является одним из лучших показателей на сегодняшний день.

Спилловер оказался весьма эффективным способом повышения адсорбционной емкости и для углеродных нановолокон (УНВ). Например, добавка 2%(масс.) Pd позволила увеличить адсорбционную емкость УНВ по водороду при комнатной температуре (табл. 5) [11].

Недавно эффект вторичного спилловера водорода был обнаружен и для MOFs [63]. Оказалось, что поглощение водорода этими системами значительно возрастает в случае механического смешения с нанесенным катализатором (рис. 7). Так, адсорбционная емкость IRMOF-8 в присутствии 5% Pt/C была увеличена до 4% при 298 К и 10 МПа (см. табл. 5). Эта величина в 8 раз выше адсорбционной емкости IRMOF-8 в тех же условиях (0,5%, табл. 3). Адсорбционная емкость MOF-5 достигла 3% (298 К, 10 МПа) благодаря этому эффекту. В этих условиях физическая

Таблица 5

Эффект спилловера при адсорбции водорода

Материал	Удельная поверхность (БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Поглощение H_2 , %(масс.)	Условия	Ссылка
УНВ+ 2% Pd		1,38	293 К, 7,7 МПа	[11]
SWNTs/5%Pd/C/углеродные мостики 8:1:1	820	0,038	298 К, 100 кПа	[62]
AX-21/5%Pd/C/углеродные мостики 8:1:1	2880	0,04	298 К, 100 кПа	[62]
AX-21/5%/Pd/C/углеродные мостики 8:1:1	2880	1,8	25 °С, 10 МПа	[62]
MWNTs		0,6	25 °С, 10,73 МПа	[69]
MWNTs/20%Pd/обработка плазмой		4,5	25 °С, 10,72 МПа	[69]
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$ + 5% Pt/C/углеродные мостики, IRMOF-1, MOF-5	3362	3,0	25 °С, 10 МПа	[63]
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})_3$ + 5% Pt/C/углеродные мостики, IRMOF-8	1466	4,0	25 °С, 10 МПа	[63]

С о к р а щ е н и я: SWNTs — одностеночные нанотрубки, AX-21 — суперактивированный уголь, УНВ — углеродные нановолокна

сорбция водорода является полностью обратимой. В приведенном примере активированный уголь является первичным рецептором водорода, а IRMOF-1 (MOF-5) и IRMOF-8 — вторичными. Для достижения оптимального эффекта в систему вводились углеродные «мостики». Такие «мостики» формировались путем приготовления трехкомпонентной механической смеси, содержащей MOF, катализатор и целлюлозу. Далее смесь подвергалась карбонизации, аналогично описанному выше для углеродных носителей. По расчетам количество поглощенного водорода соответствует ~34 атомам водорода на формульную единицу $Zn_4O(C_{12}H_6O_4)_3$. Следовательно, теоретический максимум сорбции водорода составляет ~6,5% (298 К, 10 МПа), что уже в какой-то степени соответствует реальным требованиям автомобильной промышленности.

Как видно из рассмотренных литературных данных, на сегодняшний день для MOFs отмечаются более низкие показатели по адсорбционной емкости по водороду, чем для современных углеродных наноматериалов (см. табл. 1, 3). Однако, в присутствии металлов платиновой группы при эффекте спилловера водорода адсорбционные емкости по водороду MOFs и углеродных материалов становятся практически одинаковыми. Это может объясняться преобладающей ролью катализатора — нанесенного металла платиновой группы с большим сродством к водороду. В этом случае особенности природы сорбента — рецептора водорода нивелируются.

Заключение

MOFs имеют ряд общих свойств с цеолитами и современными углеродными материалами: высокую поверхность, пористость (открытые каналы) и содержат центры связывания водорода — ионы металла. По физическим характеристикам и структуре MOFs и одностеночные углеродные нанотрубки также близки: это системы с низкой плотностью, для них характерно наличие открытых каналов и полостей, в большинстве случаев в химический состав MOFs входит ароматический углерод. По сравнению с углеродными материалами MOFs в качестве адсорбентов водорода обладают рядом преимуществ: каналы в них абсолютно упорядочены, что обеспечивает более эффективный доступ водорода к их внутреннему пространству, поверхность внутри каналов MOFs может быть легко модифицирована для изменения их кривизны, что позволяет оптимизировать сорбционные свойства. MOFs получают в результате несложного воспроизводимого синтеза, в то время как экономичное производство нанотрубок в больших количествах в настоящее время неосуществимо [69]. Для MOFs не требуется жестких условий активации, как в случае нанотрубок (азотная кислота, CO_2 , прокаливание при 700 °С) или отжига темплат, как для цеолитов. Как правило, достаточно вакуумирования MOFs в интервале температур 25—190 °С для освобождения каналов и полостей от молекул растворителя или избытка исходного реагента.

Анализ литературных данных показывает, что величины адсорбционной емкости по водороду для MOFs в среднем занимают промежуточное положение между наногуглеродными материалами и цеолитами. Действительно, металлоорганические каркасы, иногда называемые органическими цеолитами, обладают ад-

сорбционной емкостью по водороду, близкой к емкости цеолитов, а в ряде случаев превосходят ее (табл. 2 и 3). Хотя в настоящее время для MOFs отмечаются более низкая адсорбционная емкость по водороду, чем для современных наногуглеродных материалов (см. табл. 1 и 3), разнообразие природы MOFs дает повод для оптимизма. Для цеолитов и углеродных материалов существует ограниченное число структурных параметров, которые можно изменять для повышения адсорбционной емкости по водороду. Для цеолитов — это введение внекаркасных катионов, которые являются дополнительными центрами связывания водорода, а также увеличение поверхности. Величины этих параметров имеют верхний предел для цеолитов. Для углеродных наноматериалов — это площадь поверхности, от величины которой линейно зависит адсорбционная емкость по водороду, увеличение которой невозможно свыше теоретического предела. Исследования по теоретическому моделированию взаимодействия водорода с широким спектром углеродных нанотрубок, приготовленных различными способами и с разнообразными геометрическими характеристиками, показали, что этот класс наноматериалов имеет предел по поглощению водорода в несколько % (масс.). В случае MOFs возможно почти бесконечное варьирование их свойств за счет изменения объема и диаметра пор, поляризуемости органического фрагмента, подбора неорганических вторичных структурных единиц, стабилизации возможно большего числа координационно-ненасыщенных центров в металлоорганическом каркасе, изменения топологии и т.д. Именно это и позволяет надеяться на положительную динамику улучшения параметров физической сорбции водорода в кристаллических микропористых металлоорганических каркасах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dillon A.C., Heben M. J. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 133—142.
2. Ning G.Q., Wei F., Luo G.H., Wang Q.X., Wu Y.L., Yu H. Ibid., 2004, v. 78, p. 955—959.
3. Zuttel A. Naturwissenschaften, 2004, v. 91, p. 157—172.
4. Poirier E., Chaine R., Bernard P., Cossement D., Lafit L., Melanson E., Bose T. K., Desilets S. Appl. Phys. A, 2004, v. 78, p. 961—967.
5. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, № 30, p. 4670—4679.
6. Ross D.K. Vacuum, 2006, v. 80, № 10, p. 1084—1089.
7. Tibbets G.G., Meisner G.P., Olk C.H. Carbon, 2001, v. 39, p. 2291—2301.
8. Badzian A., Badzian T., Breval E., Piotrowski A. Thin Solid Films, 2001, v. 398—399, p. 170—174.
9. Kiyobayashi T., Takeshita H.T., Tanaka H. e. a. J. Alloys and Compounds, 2002, v. 330—332, p. 666—669.
10. Heine T., Zhechkov L., Seifert G. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, № 6, p. 980—984.
11. Marella M., Tomaselli M. Carbon, 2006, v. 44, p. 1404—1413.
12. Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., Dillen A.J., Jong K.P. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 619—623.
13. Bernard P., Chachine R. Langmuir, 2001, v. 17, p. 1950.
14. Patrick J.W., Arenillas A., Shi W., Snape C.E. Carbon, 2006, v. 44, p. 1376—1385.
15. Rawat D.C., Talapatra S., Lafdi K., Migone A.D. Appl. Phys. A, 2004, v. 78, p. 969—973.

16. Panella B., Hirsher M.J. *J. Alloys and Compounds*, 2005, v. 404–406, p. 399–401.
17. Hirscher M., Becher M., Haluska M. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 330–332, p. 654–658.
18. Ritschel M., Uhlemann M., Gutfleisch O. e. a. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, v. 80, p. 2985–287.
19. Weitkamp J., Fritz M., Ernst S. *Int. J. Hydrogen*, 1995, v. 20, p. 967–970.
20. Schlappbach L., Zuttel A. *Nature*, 2001, v. 414, p. 353–358.
21. Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M. e. a. *J. Alloys and Compounds*, 2003, v. 356–357, p. 710–715.
22. Langmi H.W., Book D., Johnson S.R. e. a. *Ibid.*, 2005, v. 404–406, p. 637–642.
23. Scarano D., Bordiga S., Lamberti C. e. a. *Applied Catalysis A: General*, 2006, v. 307, № 1, p. 3–12.
24. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *Microporous Mesoporous Materials*, 2004, v. 73, p. 3–14.
25. James S.L. *Chem. Soc. Rev.*, 2003, v. 32, p. 276–288.
26. Papaefstathiou G.S., MacGillivray L.R. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, v. 246, p. 169–184.
27. Rosi N.L., Eddaoudi M., Kim J., O'Keefe M., Yaghi O.M. *Cryst. Eng. Comm.*, 2002, v. 68, № 4, p. 401–404.
28. Yaghi O.M., O'Keefe M., Ockwig N.W., Eddaoudi M., Kim J. *Nature*, 2003, v. 423, p. 705–712.
29. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N.L. e. a. *Science*, 2002, v. 295, p. 469–473.
30. Kesanli B., Lin W. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, v. 246, p. 305–326.
31. Hagrman P.J., Hagrman D., Zubietta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, v. 38, № 18, p. 2638–2684.
32. Fletcher A.J., Thomas K. M., Rosseinsky M.J. *J. Solid State Chem.*, 2005, v. 178, p. 2491–2510.
33. Noro S.-I., Kitagawa S., Kondo M., Seki K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, v. 39, № 12, p. 2081–2084.
34. Paz F.A., Klinowski J. *Inorg. Chem.*, 2004, v. 43, p. 3882–3893.
35. Cao R., Shi Q., Sun D., Hong M., Bi W., Zhao Y. *Ibid.*, 2002, v. 41, p. 6161–6168.
36. Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v. 122, № 7, p. 1391–1397.
37. Serre C., Millange F., Thouvenot C. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 124, № 45, p. 13519–13525.
38. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995, с. 513.
39. Yaghi O.M., Davis C.E., Li G., Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, v. 119, № 12, p. 2861–2868.
40. Li H., Davis C.E., Groy T.L., Kelley D.G., Yaghi O.M. *Ibid.*, 1998, v. 120, № 9, p. 2186–2187.
41. Li H., Eddaoudi M., Groy T.L., Yaghi O.M. *Ibid.*, 1998, v. 120, № 33, p. 8571–8572.
42. Li H., Eddaoudi M., O'Keefe M., Yaghi O.M. *Nature*, 1999, v. 402, p. 276.
43. Huang L., Wang H., Chen J. e. a. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, v. 58, p. 105–114.
44. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, v. 128, № 4, p. 1304–1315.
45. Skoulidas A.I. *Ibid.*, 2004, v. 126, № 5, p. 1356–1357.
46. Dubtsev D., Chun H., Yoon S.H., Kim D., Kim K. *Ibid.*, 2004, v. 126, № 1, p. 32–33.
47. Ferey G., Latroche M., Serre C. e. a. *Chem. Commun.*, 2003, № 24, p. 2976–2977.
48. Rowsell J.L.C., Millward A.R., Park K.S., Yaghi O.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, № 18, p. 5666–5667.
49. Sun D., Ma S., Ke Y., Kollins D.J., Zhou H.-C. *Ibid.*, 2006, v. 128, p. 3896–3897.
50. Pan L., Sander M.B., Huang X. e. a. *Ibid.*, 2004, v. 126, № 5, p. 1308–1309.
51. Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M. e. a. *Science*, 2003, v. 300, p. 1127–1129.
52. Dubtsev D.N., Chun H., Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, v. 43, № 38, p. 5033–5036.
53. Chen B., Ockwig N.W., Millward A.R. e. a. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, v. 44, № 30, p. 4745–4749.
54. Kesanli B., Cui Y., Smith M.R. e. a. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, v. 44, № 1, p. 72–75.
55. Chae H.K., Siberio-Perez D.Y., Kim J. e. a. *Nature*, 2004, v. 427, p. 523–527.
56. Chun H., Dubtsev D.N., Kim H., Kim K. *Chem. Eur. J.*, 2005, v. 11, 3521 p.
57. Batten S.R., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, v. 37, p. 1460–1494.
58. Rowsell J., Eckert J., Yaghi O. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, № 42, p. 14904–14910.
59. Shimizu G. H. *J. of Solid State Chemistry*, 2005, v. 178, p. 2519–2526.
60. Chen B., Eddaoudi M., Reineke T.M. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v. 122, № 6, p. 1159–11560.
61. Yang F.H., Yang R.T. *Carbon*, 2002, v. 40, p. 437–444.
62. Lachawiec A. J., Qi G. S., Yang R.T. *Langmuir*, 2005, v. 21, p. 11418–11424.
63. Li Y., Yang R.T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, v. 128, p. 8136–8137.
64. Conner W.C., Jr., Falconer J.L. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, p. 759–788.
65. Srinvas S.T., Rao P.K. *J. Catal.*, 1994, v. 148, p. 470–477.
66. Lueking A.D., Yang R.T. *Appl. Catal. A*, 2004, v. 265, p. 259–268.
67. Levy R.B., Boudart M. *J. Catal.*, 1974, v. 32, p. 304–314.
68. Mu S., Tang H., Qian S., Pan M., Yuan R. *Carbon*, 2006, v. 44, p. 762–767.
69. Dickie D., Shatte G.M., Jennings C.F. e. a. *Inorg. Chem.*, 2006, v. 45, p. 1646–1655.