

**ZNACZENIE MIKROPOROWATYCH MATERIAŁÓW
METALOORGANICZNYCH (MOF) DLA POTRZEB
MAGAZYNOWANIA WODORU**

**MICROPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
FOR HYDROGEN STORAGE**

Joanna Czub, Łukasz Gondek, Henryk Figiel

*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: joanna.czub@agh.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Synteza i budowa materiałów metaloorganicznych MOF
2. Właściwości sorpcyjne materiałów MOF
3. Porównanie efektywności magazynowania materiałów MOF z innymi metodami magazynowania wodoru

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



nową). W ostatnich latach jej tematyka badawcza obejmuje również modelowanie molekularne struktur materiałów metaloorganicznych.



metria, transport elektryczny), koncentruje się na technikach rozpraszania neutronów (dyfrakcji, rozpraszaniu nieelastycznym, radiografii i tomografii neutronowej).



genowska, zastosowanie neutronów oraz rezonansu mionów (MuSR) w celu określenia wpływu wodoru i jego uporządkowania na właściwości magnetyczne i strukturalne tych materiałów, a w szczególności przemiany fazowe a także z uwagi na ich zastosowanie do magazynowania wodoru.

Dr Joanna Czub ur. w 1979 roku, fizyk. Adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Stopień naukowy doktora uzyskała w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego (2006 r.). Jej zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia z zakresu fizykochemii ciał stałych oraz materii miękkiej. W szczególności koncentrują się na krystalografii, magnetyzmie oraz magazynowaniu wodoru w układach metalicznych i materiałach metaloorganicznych. W badaniach wykorzystuje przede wszystkim dyfrakcję rentgenowską oraz szereg technik rozpraszania neutronów (dyfrakcję, rozpraszanie nieelastyczne, radiografię i tomografię neutro-

Dr hab. Łukasz Gondek ur. w 1976 roku, fizyk. Adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Stopień naukowy doktora uzyskał w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego (2004 r.), habilitację na Akademii Górniczo-Hutniczej (2011 r.). Jego zainteresowania naukowe obejmują szereg zagadnień fizykochemii ciała stałego. W szczególności, krystalografii, nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, magnetyzmu, struktury elektronowej oraz magazynowania wodoru w układach metalicznych. W badaniach, oprócz standardowych technik pomiarowych (magnetometria, kalory-

Prof. dr hab. Henryk Figiel ur. w 1944 roku, fizyk. Jest profesorem zwyczajnym na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Stopień doktora uzyskał na Akademii Górniczo-Hutniczej (1972 r.), habilitację na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (1984 r.), tytuł profesora nauk fizycznych w 1992 r. Jest stypendystą Fundacji AvHumboldta w Niemczech. Jego zainteresowania dotyczą właściwości magnetycznych i strukturalnych związków międzymetalicznych i ich wodorków oraz innych materiałów absorbujących wodór. Rozwinął badania wodorków wieloma technikami takimi jak magnetometria, MRJ, dyfrakcja rent-

ABSTRACT

Currently, the metal-organic frameworks (MOFs) are considered among the most promising materials for hydrogen storage. In this paper, the properties of MOFs that are particularly important for application purposes are presented. Examples include simplicity of their syntheses on an industrial scale, low synthesis costs, high thermal stability and durability, an excellent repeatability and very low degree of degradation during cyclic hydrogen loading and recovery. On the other hand, the potential use of MOFs as hydrogen reservoirs is to some extent limited due to the fact that the low temperatures of 77 K are required for effective adsorption of hydrogen in the microporous structures of MOFs. Nowadays, the research on MOFs is carried in two directions. In particular, there are intensive studies on increasing of the concentration of hydrogen adsorbed at low temperatures in order to determine the limiting value for which maintaining the reservoir at the temperature of liquid hydrogen would be economically viable. It seems that the limiting concentration is being currently reached. The second direction of research is to increase the limiting value of temperature at which the concentration of adsorbed hydrogen is acceptable.

Keywords: metal-organic frameworks, microporous materials, MOF, adsorption, hydrogen storage

Słowa kluczowe: materiały metalo-organiczne, materiały mikroporowate, MOF, adsorpcja, magazynowanie wodoru

WPROWADZENIE

W ostatniej dekadzie można zaobserwować wyraźny wzrost zainteresowania wodorem jako nośnikiem energii. Wodór, obecny w naszym otoczeniu, wydaje się być bardzo atrakcyjny w potencjalnych zastosowaniach. W kontekście potencjalnej niestabilności na rynku paliw kopalnych, stosunkowa łatwość pozyskania wodoru przez kraje dysponujące ograniczonymi zasobami surowców naturalnych staje się przyczyną zintensyfikowania badań nad metodami jego wytwarzania, przechowywania i wykorzystania. Kolejną przyczyną, dla której technologii wodorowe są rozwijane, jest niewątpliwie dążenie do redukcji emisji gazów cieplarnianych. Na krótką metę ma to doraźne znaczenie ekologiczne (zmniejszenie emisji szkodliwych substancji, szczególnie w transporcie), lecz w perspektywie długofalowej przyniesie także wymierne korzyści ekonomiczne.

W rzeczywistości energetyka wodorowa wciąż boryka się z istotnymi problemami. O ile technologia odzyskiwania energii z wodoru wydaje się być opanowana w zadowalającym stopniu (silniki spalinowe i znaczny rozwój ogniw paliwowych), to głównym problemem staje się jego efektywne i bezpieczne przechowywanie [1–4]. Oczywiście, najprostszą metodą przechowywania wodoru są butle wysokociśnieniowe, jednakże powszechniejsze ich zastosowanie jest obciążone dużym ryzykiem i ograniczane odpowiednimi przepisami bezpieczeństwa. Wodór można utrzymywać także w fazie ciekłej, gdzie zapewniamy jednocześnie duże koncentracje wagowe i objętościowe. Jednakże utrzymanie wodoru w fazie ciekłej jest skomplikowane technicznie i przez to kosztowne. Dlatego też rozwój technologii wodorowej dla zastosowań „cywilnych” nie był tak szybki, jak można by tego oczekiwać.

Impulsem, który zainicjował szerokie postrzeganie wodoru jako nośnika energii było odkrycie wodorków metalicznych, które łatwo chłoną i oddają wodór w koncentracjach wagowych zbliżonych do 2% (np. TiFe, ZrNi, LaNi₅). Pochłanianie wodoru polega tu na tym, że molekula wodoru dysocjuje pod wpływem potencjału powierzchniowego, a atomy wodoru wnikają do wnętrza metalu oddając elektron do pasma i lokując się w pozycjach międzywęzłowych. W efekcie koncentracja wagowa wodoru w tych wodorkach okazuje się być taka sama jak w przypadku klasycznych butli wysokociśnieniowych (150 bar). Natomiast w przypadku koncentracji objętościowej, wodorki metali uzyskują wartości około trzykrotnie wyższe niż przytoczona powyżej butla ciśnieniowa. Jednakże, wodorki metaliczne charakteryzują się znaczną masą, co czyni je niepraktycznymi w przypadku zastosowań mobilnych. Szukając lżejszych materiałów absorbujących wodór, uwagę zwrócono na wodorek magnezu oraz wodorek Mg₂Ni. Poznano również materiały na bazie lekkich metali (B, Li, Mg, Al), które charakteryzują się koncentracjami wagowymi wodoru rzędu 7%, co wydaje się znakomitą rezultatem. Są to tzw. związki kompleksowe, które powstają na bazie metali przejściowych lub metali lekkich (lit, bor, sód, glin) tworząc stabilne związki jonowe. Największe zainteresowanie wśród wodorków kompleksowych wzbudzają alanaty. Złożone są one z tetraedralnego anionu AlH₄⁻ i kationu metalu. Najintensywniej są badane alanaty NaAlH₄ z uwagi na ich dużą

zdolność magazynowania wodoru 7,5% H w NaAlH_4 , 9,3% w $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ i 10,6% w LiAlH_4 oraz borowodorki. Szczególnie dużą pojemność i duże gęstości zmagazynowanego wodoru, uzyskuje się dla borowodorków typu LiBH_4 , gdzie osiąga się 18% masowych wodoru. Niestety związki te oddają wodór w wysokich temperaturach (znacznie powyżej 300°C), co utrudnia ich zastosowanie. Choć w kombinacji z wysokotemperaturowymi ogniwami paliwowymi lub silnikami spalającymi wodór w sposób bezpośredni są niewątpliwie ciekawą (i silnie rozwijaną) alternatywą.

Skoro duża masa wodorków metali z jednej strony i konieczność ładowania wodoru pod znacznymi ciśnieniami i odzyskiwania go w wysokich temperaturach w wodorkach kompleksowych z drugiej strony okazały się istotnymi przeszkodami na drodze powszechnego zastosowania tych materiałów do magazynowania wodoru, zainteresowano się jeszcze innymi materiałami. Są to materiały, w których zachodzi adsorpcja molekuł wodoru H_2 na ich rozbudowanej powierzchni, wewnątrz struktury i mikroporach dzięki siłom Van der Waalsa. Są to materiały takie jak węgiel pod różnymi postaciami (nanorurki, fulereny, nanowłókna, węgiel aktywowany) oraz materiały o dużych mikroporach (zeolity i uwodnione klatraty). Ich wadą jest jednak możliwość uzyskiwania dużych zdolności magazynowania wodoru w niskich temperaturach (np. ciekłego azotu), co jest efektem słabości oddziaływania typu Van der Waalsa. W ostatnim okresie w tej klasie materiałów absorbujących wodór zaobserwować można lawinowy wzrost publikacji dotyczących trójwymiarowo skoordynowanych polimerów zawierających kompleksy metaloorganiczne – materiałów typu MOF (ang. *Metal-Organic Framework*) [5–19]. Wszystko to za sprawą łatwości ich otrzymania, stosunkowo niskich kosztów syntezy (w porównaniu do równie obiecujących nano-materiałów bazujących na magnezie), a ponadto szerokim wachlarzem modyfikacji, które można łatwo zrealizować. Oczywiście najważniejszym czynnikiem, który zadecydował o ich popularności, jest możliwość wprowadzenia do ich struktury wysokich koncentracji wodoru.

Układy MOF charakteryzują się ażurową budową, w której wyróżnić można kationy lub klastery kationowe połączone koordynacyjnie z fragmentami organicznymi. Związki te krystalizujące zwykle w układzie kubicznym wykazują wysoką porowatość, a co za tym idzie dużą powierzchnię aktywną, do której mogą adsorbować molekuły wodoru. Wiązanie molekuły wodoru do różnych części kompleksów MOF ma charakter słabego oddziaływania Van der Waalsa, co skutkuje niską energią potrzebną do odzyskania wodoru. I tu pojawia się problem charakterystyczny dla tej klasy materiałów. Mianowicie, energia wiązania jest tak niska, że już energia termiczna dostępna w temperaturze rzędu 150 K (-125°C) jest wystarczająca, aby rozzerwać to wiązanie. W praktyce układy MOF wodorują się w temperaturze ciekłego azotu do koncentracji wagowych powyżej 10%. Z kolei, osiągnięta koncentracja objętościowa znacznie przekracza 50 g/l, co jest wynikiem lepszym od koncentracji objętościowej w butli o ciśnieniu H_2 rzędu 700 barów!

W niniejszej pracy pragniemy przedstawić najnowsze wyniki badań nad wykorzystaniem układów MOF do magazynowania wodoru. Wydaje się, że w najbliższej przyszłości właśnie wśród tych materiałów poszukiwani będą następcy LaNi_5 .

1. SYNTEZA I BUDOWA MATERIAŁÓW METALOORGANICZNYCH MOF

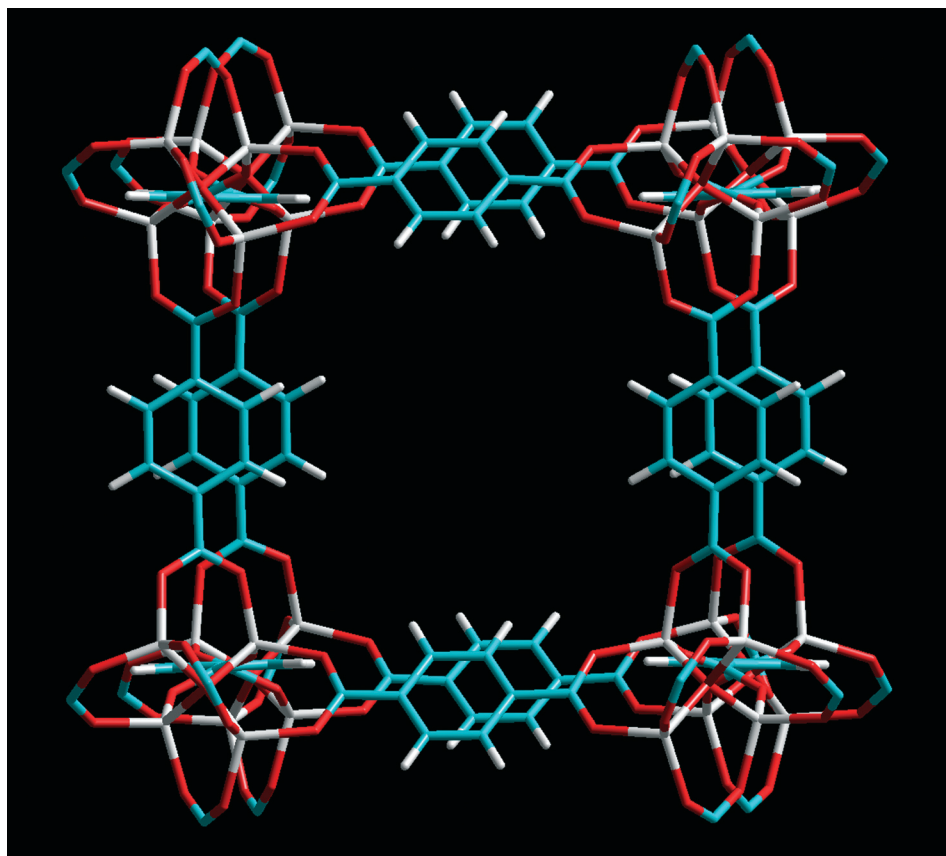
W ostatnich latach zsyntetyzowano i zbadano szereg nowych materiałów metaloorganicznych (MOF) [4–19]. Ich doskonałe własności adsorpcyjne są związane z wysoką porowatością, a co za tym idzie, bardzo dużą powierzchnią. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się materiały charakteryzujące się dużą objętością i jednorodnym rozkładem porów o medianie mniejszej niż 2 nm. Zgodnie z definicją IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), materiały MOF klasyfikowane są jako mikroporowate.

Ze względu na budowę chemiczną, materiały MOF zaliczane są do polimerów koordynacyjnych o regularnej budowie przestrzennej. W wierzchołkach jednostek podstawowych tworzących strukturę materiału MOF znajdują się kationy lub klastry kationowe, które połączone są za pomocą molekuł organicznych nazywanych łącznikami organicznymi. Istnieje wiele odmian materiałów MOF syntetyzowanych przy zastosowaniu różnorodnych molekularnych jednostek podstawowych, lecz tylko część z nich może być wykorzystana w celu magazynowania wodoru. Wybór odpowiedniego metalu oraz łączników organicznych odgrywa kluczową rolę, gdy pod uwagę brana jest funkcjonalność chemiczna lub sztywność geometryczna układu MOF.

W ogólności można wyróżnić dwa rodzaje materiałów MOF: materiały MOF bazujące na cynku oraz materiały MOF bazujące na innych metalach. W przypadku materiałów MOF bazujących na cynku, centrum metaliczne stanowi Zn_4O . W trakcie syntezy, w celu wprowadzenia Zn do układu, stosowany jest tetrahydrat azotanu cynku. Pośród materiałów MOF bazujących na Zn, największe zainteresowanie budzą materiały IRMOF (ang. *Isorecticular Metal-Organic Frameworks*) ze względu na unikalną zależność pomiędzy budową chemiczną a własnościami fizycznymi. Materiały IRMOF otrzymywane są głównie w procesie syntezy solwotermalnej. W występującym w nazwie słowie *isorecticular*, wywodzącym się z języka greckiego (*iso* oznacza ta sama, natomiast *reticular* oznacza sieć), zawarta jest dodatkowa informacja dotycząca otrzymywania materiałów IRMOF – podczas syntezy kolejnych materiałów IRMOF wykorzystywane są bardzo podobne jednostki podstawowe, w których zmieniane są jedynie łączniki organiczne. Dotychczas zsyntetyzowano szesnaście materiałów IRMOF [20]. Tabela 1 przedstawia zestawienie najczęściej spotykanych materiałów IRMOF wraz z łącznikami organicznymi wchodzącymi w skład ich jednostek podstawowych [21].

Tabela 1. Najczęściej spotykane materiały IRMOF wraz z łącznikami organicznymi
 Table 1. The most common IRMOFs and their organic linkers

IRMOF	Łącznik organiczny
IRMOF-1 [$Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$]	kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy
IRMOF-2 [$Zn_4O(C_8H_3BrO_4)_3$]	kwas 2-bromobenzeno-1,4-dikarboksylowy
IRMOF-3 [$Zn_4O(C_8H_3NO_4)_3$]	kwas 2-aminobenzeno-1,4-dikarboksylowy
IRMOF-6 [$Zn_4O(C_{10}H_6O_4)_3$]	kwas 1,2-dihydrocyklobutanobenzeno-3,6-dikarboksylowy
IRMOF-8 [$Zn_4O(C_{12}H_6O_4)_3$]	kwas naftaleno-2,6-dikarboksylowy
IRMOF-9 [$Zn_4O(C_{12}H_8O_4)_3$]	kwas 4,4'-bifenylo-dikarboksylowy
IRMOF-11 [$Zn_4O(C_{18}H_{12}O_4)_3$]	kwas 4,5,9,10-tetrahydropireno-2,7-dikarboksylowy
IRMOF-13 [$Zn_4O(C_{18}H_8O_4)_3$]	kwas pireno-2,7-dikarboksylowy
IRMOF-18 [$Zn_4O(C_{12}H_{12}O_4)_3$]	kwas 2,3,5,6-tetrametylobenzeno-1,4-dikarboksylowy
IRMOF-20 [$Zn_4O(C_8H_2O_4S_2)_3$]	kwas tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-dikarboksylowy



Rysunek 1. Schemat komórki elementarnej sieci kubicznej materiału IRMOF-1
 Figure 1. Scheme of the cubic unit cell of IRMOF-1

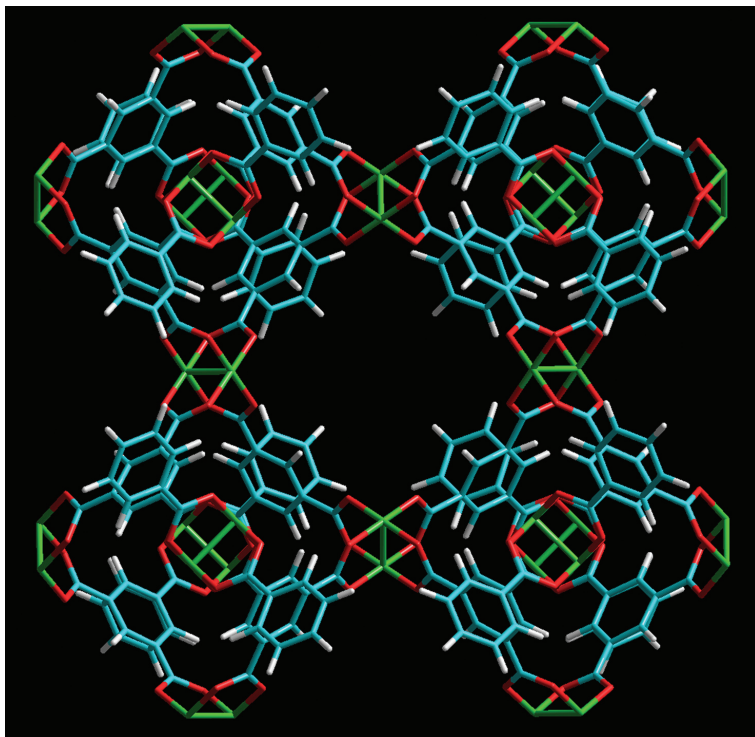
Jednym z najczęściej badanych materiałów MOF bazujących na Zn jest IRMOF-1 (MOF-5) [9, 11, 22–24]. Budowa chemiczna IRMOF-1 przedstawiona jest na Rysunku 1. W strukturze IRMOF-1 nieorganiczne grupy $[\text{OZn}_4]^{6+}$ połączone są w oktaedryczny łańcuch za pomocą grup $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]^{2-}$ (grupa benzeno-1,4-dikarboksylowa, znana również pod skróconą nazwą BDC), tworząc sieć kubiczną o wysokiej porowatości ze średnicą porów rzędu 12,8 Å.

Materiał IRMOF-1 oraz jego pochodne są doskonałymi adsorbentami gazów, gdyż występujące w nich łączniki organiczne są od siebie odseparowane, a więc z każdej strony dostępne dla molekuł adsorbentu. Dzięki swojej budowie chemicznej, materiały te charakteryzują się również bardzo dużą powierzchnią właściwą rzędu 2500–3000 m²g⁻¹. Materiały te cechuje także wysoka stabilność termiczna (rzędu 300–400°C). Otrzymywanie materiału IRMOF-1 oraz pochodnych jest stosunkowo łatwe. Stosowane metody nie wymagają dużego nakładu środków oraz charakteryzują się wysoką wydajnością. Poniżej przedstawiony jest schemat typowej reakcji powstawania IRMOF-1 [9]:



Do syntezy materiałów MOF wykazujących dobre właściwości adsorpcyjne wykorzystuje się również inne metale. Zastosowanie metali lekkich zmniejsza gęstość materiału, dzięki czemu jego wagowa zdolność magazynowania gazu rośnie. Dotychczas do syntezy różnorodnych odmian materiałów MOF wykorzystywano glin (Al) [25, 26], miedź (Cu) [27–30], chrom (Cr) [31–33], mangan (Mn) [34], żelazo (Fe) [35–37], cyrkon (Zr) [38] oraz skand (Sc) [39].

Jako przykład materiału MOF należącego do tej grupy, można podać CuBTC, znany również pod nazwą HKUST-1 [40]. Charakterystyczna budowa chemiczna jednostek podstawowych CuBTC w literaturze przyrównywana jest często do koła łopatkowego (ang. *paddle-wheel*) [41] (Rys. 2). W strukturze CuBTC dimery miedziane Cu-Cu połączone są za pomocą grup benzeno-1,3,5-trikarboksylowych (o skróconej nazwie BTC), tworząc sieć kubiczną ściennie centrowaną. CuBTC charakteryzuje się wysoką porowatością z porami o średnicy rzędu 9 Å. Materiał CuBTC uzyskiwany jest w procesie syntezy solwotermalnej z roztworu alkoholowego zawierającego jony Cu^{2+} oraz z kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego (BTC) [40].



Rysunek 2. Schemat komórki elementarnej sieci kubicznej materiału CuBTC
Figure 2. Scheme of the cubic unit cell of CuBTC

2. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE MATERIAŁÓW MOF

W ostatnich latach największe zainteresowanie budzi zjawisko adsorpcji wodoru w materiałach MOF, ze względu na potencjalną możliwość zastosowania w zbiornikach służących do magazynowania tego gazu, na przykład w samochodach. Prowadzone są zarówno badania eksperymentalne, jak i teoretyczne adsorpcji innych gazów w materiałach MOF, na przykład CO_2 [42, 43], CH_4 i N_2O [43]. Badane są także możliwości zastosowania materiałów MOF w filtrach adsorbujących gazy trujące takie jak ditlenek siarki (SO_2), amoniak (NH_3), chlor (Cl_2), tetrahydrotiofen ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$, THT), benzen (C_6H_6), dichlorometan (CH_2Cl_2), oksiran ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) [23] oraz tlenek węgla (CO) [23, 44] w celu ograniczenia ich emisji do środowiska. W zjawisku adsorpcji gazu, idealny rozmiar porów adsorbenta, w tym przypadku materiału MOF, powinien być zbliżony do rozmiarów molekuly adsorbentu (na przykład dla wodoru promień Van der Waalsa wynosi $1,2 \text{ \AA}$). Do opisu zjawiska adsorpcji wprowadzone zostało pojęcie tak zwanej średnicy kinetycznej (ang. *kinetic diameter*). Średnicę kinetyczną definiuje się podając taki rozmiar poru adsorbenta, który umożliwia przejście molekuly adsorbentu. Dla molekuly wodoru średnica kinetyczna

wynosi 2,89 Å, co daje informację o pożądanym rozmiarach porów materiału MOF. Jeśli pory będą zbyt duże, ilość adsorbowanego gazu będzie ograniczona. Jeśli natomiast pory będą zbyt małe, większość z nich nie będzie dostępna dla molekuł wodoru. W ogólności, oczekuje się, że idealny materiał MOF służący jako adsorbent gazu, powinien składać się z pierwiastków lekkich, a jego budowa chemiczna powinna umożliwiać tworzenie wolnych przestrzeni, które mogą zostać zajęte przez molekuły adsorbowanego gazu [45].

Materiały, dla których średnica porów przekracza 50 nm, nazywane są makroporowatymi. Jeśli średnica porów zawiera się w przedziale 2–50 nm, materiał klasyfikowany jest jako mezoporowaty. Jeśli natomiast średnica porów jest mniejsza niż 2 nm, materiał nazywany jest mikroporowatym. Jak już wspomniano, materiały MOF są w ogólności klasyfikowane jako mikroporowate. W celu wyznaczenia rozkładu rozmiarów porów w materiale porowatym wprowadzono szereg modeli teoretycznych.

Rozkład rozmiarów porów w materiałach mezo- i mikroporowatych wyznaczany jest na podstawie klasycznych modeli termodynamicznych takich, jak równanie Kelvina oraz model BJH [46] przy założeniu, że w porach zachodzi zjawisko kondensacji. W równaniu Kelvina:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\sigma V_m} \ln\left(\frac{1}{p_0}\right) \quad (1)$$

pojawia się zależność między głównymi promieniami krzywizny menisku cieczy w porze r_1 i r_2 a względnym ciśnieniem p/p_0 , przy którym zachodzi zjawisko kondensacji. σ oznacza napięcie powierzchniowe kondensatu, a V_m jest jego objętością molową. Aby uzyskać promień i szerokość poru konieczne jest założenie określonego kształtu poru oraz przyjęcie, że krzywizna menisku jest ściśle związana z szerokością poru. Zazwyczaj zakłada się, że por ma kształt cylindryczny lub szczelinowy. W dalszej kolejności przyjmuje się, że menisk ma kształt półkulisty ($r_1 = r_2$) lub półcylindryczny (r_1 jest równe szerokości szczeliny, $r_2 = \infty$). Wówczas równanie Kelvina przyjmuje postać:

$$r_K = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (2)$$

Wielkość r_K jest często nazywana promieniem Kelvina.

Model BJH, stosowany do wyznaczania rozkładu porów w materiałach mezoporowatych, bazuje na równaniu Cohana:

$$\ln(p_0/p) = \frac{f\sigma V_m}{RT(r-t)} \quad (3)$$

gdzie f jest czynnikiem definiowanym przez krzywiznę menisku ($f = 2$ dla menisków półkulistych, $f = 1$ dla menisków półcylindrycznych). σ oznacza napięcie powierzchniowe adsorbentu, zaś V_m jest jego objętością molową. T oznacza temperaturę, r to

promień poru, a t jest średnią grubością zaadsorbowanego gazu. W modelu BJH nie uwzględniono wpływu krzywizny ścian porów na grubość warstwy adsorbentu, co prowadzi do niedoszacowania rozmiarów porów.

Równanie Kelvina oraz model BJH nie dają poprawnych rezultatów przy wyznaczaniu rozkładu porów w materiałach mezoporowatych o wąskich porach oraz materiałach mikroporowatych. Do opisu takich materiałów stosuje się modele Dubinina-Radushkevicha [47], Horvatha-Kawazoe [48] oraz Saito-Foley'a [49]. W modelu Dubinina-Radushkevicha rozkład rozmiarów porów wyznacza się na podstawie następującego równania:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right)^2 \right] \quad (4)$$

gdzie V jest objętością gazu zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym p/p_0 , T oznacza temperaturę, V_0 – objętość poru (w modelu stosowana jest nazwa mikropor), E oznacza energię adsorpcji, a β jest współczynnikiem powinowactwa adsorbentu.

W półempirycznym modelu Horvatha-Kawazoe, do opisu oddziaływania między adsorbentem a adsorbentem, wprowadza się pojęcie średniego pola. W takim przypadku, potencjał oddziaływania adsorbent-adsorbent, który wykazuje silną zależność przestrzenną, zastępuje się uśrednionym, jednorodnym polem potencjału. W oparciu o zależności termodynamiczne, średnie pole można powiązać ze zmianą energii swobodnej adsorpcji, uzyskując w wyniku zależność między ciśnieniem, przy którym następuje adsorpcja, a efektywną szerokością poru $d_p = l - d_s$, gdzie d_s jest średnicą molekuly adsorbentu, zaś l jest odległością między środkami ścian poru:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (l - 2d_0)} \cdot f_{HK}(\sigma, l, d_0) \quad (5)$$

$$f_{HK}(\sigma, l, d_0) = \frac{\sigma^4}{3(l - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_0^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_0^9} \quad (6)$$

N_s i N_a oznaczają odpowiednio liczbę molekuł adsorbentu i adsorbentu przypadających na jednostkę powierzchni. Wielkości d_0 , σ , A_s i A_a można wyznaczyć w oparciu o następujące równania:

$$d_0 = \frac{d_s + d_a}{2} \quad (7)$$

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{2}{5}} \cdot d_0 \quad (8)$$

$$A_s = \frac{6m_e c^2 \alpha_s \alpha_a}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}} \quad (9)$$

$$A_a = \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_a \chi_a \quad (10)$$

gdzie d_a jest średnicą molekuly adsorbentu, m_e oznacza masę elektronu, c – szybkość światła w próżni, α – polaryzowalność, a χ podatność magnetyczną. Model ten stosuje się do opisu materiałów o porach cylindrycznych.

W modelu Saito-Foley'a zachodzi następująca relacja między ciśnieniem, przy którym następuje adsorpcja, a efektywną szerokością poru $d_p = l - d_s$:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{3}{4} \cdot \frac{\pi N_A}{RT} \cdot \frac{N_s A_s + N_a A_a}{d_0^4} f_{SF}(I, d_0) \quad (11)$$

gdzie:

$$f_{SF}(I, d_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{1+k} \cdot \left(1 - \frac{2d_0}{I}\right)^{2k} \cdot \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_0}{I}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_0}{I}\right)^4 \right] \right\} \quad (12)$$

Stałe α_k i β_k definiowane są w następujący sposób:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k}\right)^2 \alpha_{k-1} \quad (13)$$

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k}\right)^2 \beta_{k-1} \quad (14)$$

gdzie $\alpha_0 = \beta_0 = 1$.

Należy zatem stwierdzić, że do wyznaczenia rozkładu rozmiarów porów w dowolnym materiale porowatym posiadającym pory różnorodnego typu, potrzebne są dwie różne funkcje rozkładu. O wiele wygodniejsze wydaje się więc zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (DFT) [24], która bazuje na oddziaływaniach pomiędzy molekułami i pozwala z dużą dokładnością wyznaczyć funkcję rozkładu dla porów o szerokim zakresie rozmiarów. W teorii DFT, lokalna gęstość adsorbentu $\rho(r)$ może być wyznaczona w wyniku minimalizacji potencjału termodynamicznego $\Sigma\rho(r)$ lub wielkiego potencjału termodynamicznego $\Omega[\rho(r)]$:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int \rho(r)(\mu - V_{\text{ext}}(r))dr \quad (15)$$

gdzie F oznacza energię swobodną Helmholtza, N_i jest liczbą molekuł adsorbentu, μ oznacza potencjał chemiczny, a $V_{\text{ext}}(r)$ jest zewnętrznym potencjałem narzuconym poprzez ściany porów. Ponieważ $\rho(r)$ jest gęstością lokalną, ilość zaadsorbowanego gazu oraz izoterma adsorpcji jest wyznaczana poprzez wielokrotne całkowanie po wewnętrznej objętości poru oraz różnych wartościach p/p_0 . Wówczas wyznaczanie

funkcji rozkładu rozmiarów porów jest oparte na numerycznym rozwiązywaniu uogólnionego równania izotermi adsorpcji zawierającego dane eksperymentalne $N(p/p_0)$:

$$N(p/p_0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(p/p_0, W) f(W) dW \quad (16)$$

gdzie W jest szerokością poru. $N(p/p_0, W)$ to teoretyczny model izotermi adsorpcji w pojedynczym porze o szerokości W , a $f(W)$ jest poszukiwaną funkcją rozkładu.

Istotną kwestią jest również wyznaczanie powierzchni w materiale porowatym. W tym celu najczęściej stosuje się model Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [50]. Równanie BET ma postać:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1)p}{n_m^a C p_0} \quad (17)$$

gdzie n_a oznacza ilość gazu zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym p/p_0 . n_m^a oznacza pojemność monowarstwy adsorbentu mierzoną w molach. Parametr C zależy eksponencjalnie od entalpii adsorpcji w pierwszej warstwie. Wielkość n_m^a służy do wyznaczenia powierzchni adsorbentu:

$$A_s = n_m^a N_A a_m \quad (18)$$

i

$$a_s = A_s / m \quad (19)$$

gdzie A_s i a_s oznaczają odpowiednio całkowitą i właściwą powierzchnię adsorbentu o masie m , a_m to średnia powierzchnia zajmowana przez molekułę adsorbentu w monowarstwie. Należy jednak podkreślić, że niezwykle wysokie powierzchnie właściwe wyznaczone dla niektórych materiałów MOF (np. MOF-177) metodą BET wzbudzają wątpliwości, czy metoda ta daje rzeczywiste wartości.

Rozmiary porów można modyfikować w precyzyjny sposób poprzez odpowiednie zmiany struktury materiału MOF. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów zmniejszania średnicy porów jest zastąpienie łącznika organicznego innym, o mniejszej długości. Jednakże nadmierne skrócenie łącznika organicznego może prowadzić do zaniku porowatości materiału MOF, czyli tym samym wolna przestrzeń dostępna dla molekuł adsorbentu ulega znacznemu ograniczeniu, a koncentracja wagowa adsorbentu drastycznie maleje. Należy zatem znaleźć optymalną równowagę między gęstością objętościową a przyrostem koncentracji wagowej adsorbowanego gazu.

Optymalizacji rozmiarów porów w materiale MOF oraz zwiększenia gęstości objętościowej adsorbowanego gazu można dokonać poprzez wprowadzenie do porów dodatkowych molekuł „gości” [45]. Można tego dokonać poprzez nasycenie

materiału MOF substancjami nielotnymi lub połączenie (katenację) z siecią układu podobnego typu. Wprowadzone do struktury molekuly „goście” nie tylko zmniejszają średnicę porów materiału MOF, ale również tworzą dodatkową powierzchnię umożliwiającą adsorpcję gazu. Wprowadzane molekuly powinny być lekkie, reaktywne, o dużych rozmiarach i wrzecionowatych kształtach [45].

W przypadku adsorpcji wodoru, zwiększenie koncentracji wagowej adsorbowanego gazu można osiągnąć poprzez domieszkowanie materiału MOF metalami przejściowymi takim jak: pallad (Pd), platyna (Pt), nikiel (Ni) lub ruten (Ru) [51]. Zaadsorbowane molekuly wodoru dysocjują pod wpływem metalu stanowiącego domieszkę i tym samym ułatwiają adsorpcję na wewnętrznej powierzchni porów [52–56]. Przykładowo dla materiału MOF-177 z wprowadzonym węglem aktywowanym domieszkowanym platyną adsorpcja wodoru w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 100 bar koncentracja wynosiła 0,78% wagowych [57]. Gdy dodatkowo przy pomocy uwęglonej sacharozy utworzono mostki pomiędzy węglem aktywowanym z domieszkami platyny a siecią MOF-177, adsorpcja wzrosła do 1,4% wagowych.

Katenacja materiałów MOF to często stosowana praktyka prowadząca do redukcji średnicy porów. Katenacji można dokonać na dwa sposoby: poprzez wzajemne przenikanie lub splatanie układów o podobnej sieci. W przypadku wzajemnego przenikania, układy są maksymalnie przemieszczone względem siebie, podczas gdy w trakcie splatania, przemieszczenie układów względem siebie jest minimalne. Dochodzi natomiast do bezpośredniego kontaktu obu sieci [22]. W praktyce, preferowaną techniką katenacji materiałów MOF jest wzajemne przenikanie [45]. Chociaż w wyniku splatania dwóch sieci MOF dochodzi do zwiększenia sztywności układu wyjściowego, jednakże jednocześnie w wyniku zwiększenia grubości ścian porów zmniejsza się liczba położeń preferowanych przez molekuly adsorbentu. Technika wzajemnego przenikania sieci MOF zmniejsza objętość porów przy jednoczesnym uniknięciu zablokowanie położeń preferowanych przez molekuly adsorbowanego gazu. W większości przypadków kreowana jest również dodatkowa objętość porów dzięki zjawisku konwolucji porów obu sieci [45].

Zjawisko adsorpcji opisuje się poprzez wyznaczenie ilości gazu zaadsorbowanego w badanym materiale. W tym celu najczęściej stosowane są dwie metody. Pierwsza z nich, statyczna, polega na wyznaczeniu, o ile zmniejszyła się objętość fazy gazowej w wyniku zjawiska adsorpcji. W metodzie drugiej, dynamicznej, określany jest pobór gazu przez materiał, na przykład poprzez bezpośredni pomiar wzrostu masy układu.

W trakcie pomiaru metodą statyczną, znana objętość czystego gazu wpuszczana jest do zamkniętego pojemnika o również znanej objętości, zawierającego adsorbent (w tym przypadku materiał MOF), utrzymywanego w stałej temperaturze. Gdy zachodzi adsorpcja, ciśnienie gazu w pojemniku maleje, do czasu, gdy zostanie osiągnięty stan równowagi. Ilość gazu zaadsorbowanego przez materiał definiowana jest jako różnica pomiędzy objętością gazu wpuszczonego do pojemnika, a objętością

gazu wymagana, aby wypełnić wolną przestrzeń w pojemniku, czyli przestrzeń, której nie zajmuje adsorbent. Różnica ta wyznaczana jest w stanie równowagi. W trakcie pomiaru konstruuje się izotermę adsorpcji poprzez sukcesywne wpuszczanie do pojemnika zadanych objętości gazu i wyznaczenie zależności ilości zaadsorbowanego gazu od jego ciśnienia [50].

Izotermę adsorpcji gazów w materiałach MOF opisywane są zazwyczaj przy zastosowaniu modeli podanych przez Langmuira oraz Freundlicha [58]. W modelu Langmuira równanie izotermę adsorpcji ma postać:

$$q = \frac{a_m b p}{1 + b p} \quad (20)$$

gdzie q oznacza ilość zaadsorbowanego gazu podaną w % wagowych, p jest ciśnieniem gazu, zaś a_m i b to współczynniki charakterystyczne dla badanego procesu. Współczynniki a_m i b mogą być określone poprzez wyznaczenie nachylenia oraz punktu przecięcia prostej $1/q$ w funkcji $1/p$.

W modelu Freundlicha izoterma adsorpcji opisana jest równaniem [58]:

$$q = k p^{1/n} \quad (21)$$

gdzie k i n to współczynniki, które mogą być wyznaczone w wyniku dopasowania równania (21) do danych doświadczalnych. W literaturze przedmiotu dla danej izotermę adsorpcji podawany jest zazwyczaj % wagowy lub objętość zaadsorbowanego gazu dla danej temperatury oraz ciśnienia. Przykładowo, w trakcie badań adsorpcji metanu w materiale IRMOF-6 stwierdzono, że materiał zaadsorbował 240 cm³ metanu na 1 g materiału w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 36 atm [11]. W przypadku adsorpcji wodoru (a także innych prostych gazów) temperatury w jakich zachodzi adsorpcja są znacznie niższe. Dlatego też intensywnie bada się możliwości podstawień prowadzących do podniesienia tych temperatur.

Metody dynamiczne opisu zjawiska adsorpcji gazów w materiałach MOF są nie mniej ważne, gdyż wyznaczenie szybkości adsorpcji lub desorpcji gazu jest niezwykle istotne z punktu widzenia późniejszych zastosowań praktycznych na przykład w systemach magazynowania wodoru. Kinetykę procesu adsorpcji opisuje model dyfuzji w porach zaproponowany przez Ruthvena [59]. Przy zaniedbaniu przekazu ciepła, równanie dyfuzji we współrzędnych sferycznych ma postać:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (22)$$

gdzie $q(r,t)$ oznacza ilość zaadsorbowanego gazu w czasie t (r jest zmienną przestrzenną).

D_c jest współczynnikiem dyfuzji wewnątrzkrystalicznej. Dla stałej dyfuzji pod zadaniem ciśnieniem, równanie (22) można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (23)$$

Rozwiązanie równania (23) ma postać:

$$\frac{\bar{q} - q_0'}{q_0 - q_0'} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{p^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-p^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (24)$$

gdzie wielkość \bar{q} wyrażona w % wagowych oznacza średnią koncentrację adsorbentu przypadającą na molekułę adsorbentu, q_0' jest początkową koncentracją adsorbentu, q_0 to koncentracja równowagi, r_c oznacza promień molekuły adsorbentu, natomiast stosunek m_t/m_∞ określa ułamekowy pobór adsorbentu. Dla m_t/m_∞ większego niż 70%, równanie (24) można z dużą dokładnością (błąd mniejszy niż 2%) przybliżyć jako [60]:

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{6}{p^2} \exp\left(\frac{-p^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (25)$$

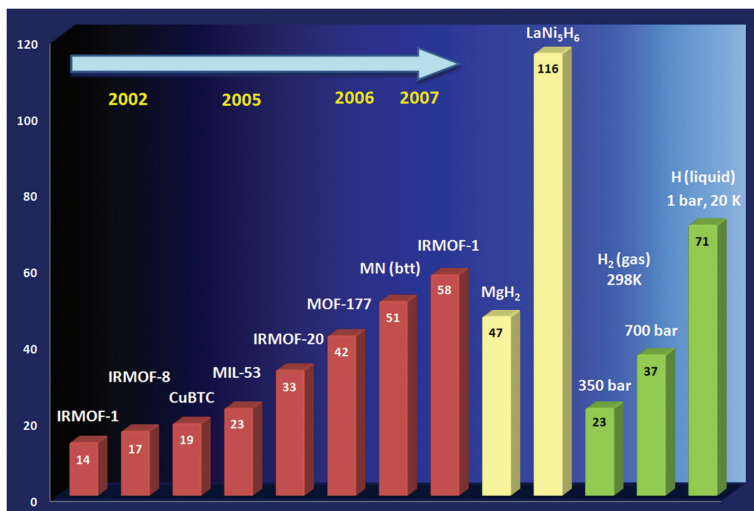
W dynamicznym opisie zjawiska adsorpcji gazów w materiałach MOF, podawana jest najczęściej stała czasowa dyfuzji wyrażona w s^{-1} (D_c/r_c^2). Przykładowo dla materiału MOF-177, wyznaczona na podstawie równania (25) stała czasowa dyfuzji wodoru wynosi odpowiednio 0,0964, 0,2140 i 0,3023 w 77 K, 194,5 K i 298 K [60]. Zaobserwowano również, że stała czasowa dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury.

W praktyce oznacza to, że ładowanie i odzyskiwanie wodoru ze struktur typu MOF jest znacznie szybsze niż w konwencjonalnych wodorkach metalicznych, co jest niewątpliwą zaletą materiałów typu MOF.

3. PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI MAGAZYNOWANIA MATERIAŁÓW MOF Z INNYMI METODAMI MAGAZYNOWANIA WODORU

Prowadzone w ostatnich latach intensywne badania nad modyfikacjami i optymalizacją struktur materiałów MOF dały w wyniku wzrost efektywności w zastosowaniu do magazynowania wodoru. W zestawieniu wartości koncentracji wodoru pod ciśnieniem 50 bar i w temperaturze 77 K, wyrażonej w g/l dla szeregu materiałów MOF, przedstawionym na Rysunku 3. można dostrzec, że wydajność tych materiałów wyraźnie rośnie. Dla porównania, w prawej części wykresu zamieszczono wartości koncentracji objętościowej wodoru przechowywanego w butli w fazie gazowej w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem odpowiednio 350 i 700 bar. Należy zauważyć, że w roku 2005 uzyskano zbliżoną, a w późniejszych latach większą wydajność dla materiałów MOF. Trzeba również podkreślić, że obecnie wydajność materiałów MOF jest zbliżona do wydajności uzyskiwanej przy przechowywaniu ciekłego wodoru w butli w temperaturze 20 K (Rys. 3.), co dotąd było uznawane za

metodę najbardziej efektywną, lecz jednocześnie dość uciążliwą, jeśli chodzi o rozwiązania techniczne. Dla porównania umieszczono również wartości dla wybranych wodorków metali, które stanowią drugą grupę materiałów wykorzystywanych do magazynowania wodoru oraz dla wodoru przechowywanego w butlach w fazie gazowej i ciekłej (w warunkach optymalnych).

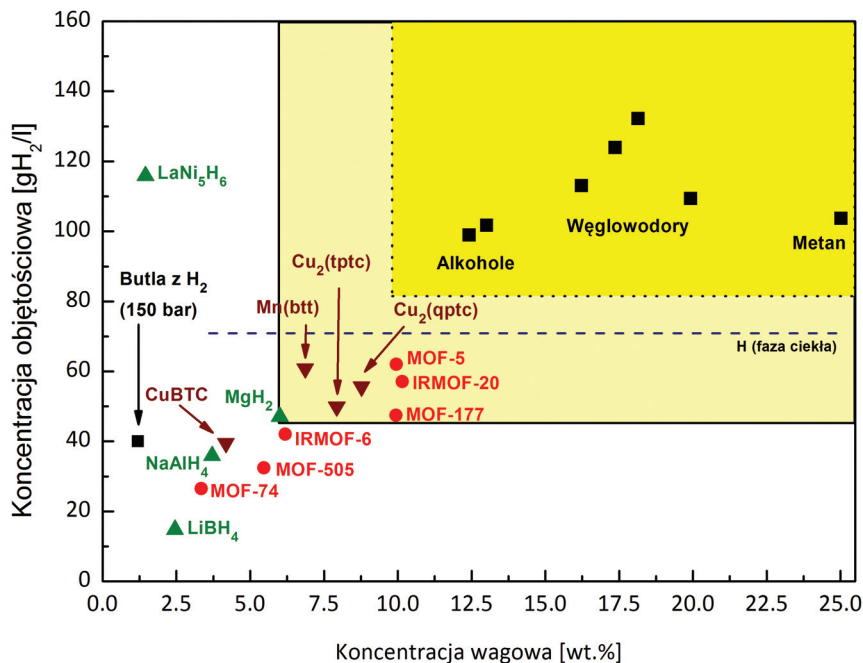


Rysunek 3. Koncentracja wodoru w temperaturze 77 K i pod ciśnieniem 50 bar wyrażona w g/l dla szeregu materiałów MOF

Figure 3. The hydrogen concentration at 77 K and under 50 bar measured in g/l for several MOFs

Nie można wykluczyć, że w najbliższej przyszłości zbiorniki oparte na układach MOF zastąpią te zawierające ciekły wodór. Z oczywistych względów utrzymanie temperatury ciekłego azotu (77 K) jest znacząco tańsze i mniej kłopotliwe niż utrzymywanie temperatury rzędu 20 K, w której wodór zachowuje swoją ciekłość. Dla przykładu, zbiorniki na ciekły wodór są już stosowane w samochodach marki BMW (seria 7) [61]. Jednakże trudności techniczne i wysoki koszt technologii bazującej na ciekłym wodorze nakierowały zainteresowanie BMW na alternatywne metody magazynowania wodoru (kompozyty na bazie magnezu i materiały MOF). Problemy anonsowane powyżej prześledzić można analizując straty energii w przypadku typowego zbiornika na ciekły wodór. Objętość takiego zbiornika to 170 l, w których zgromadzić można ok. 8 kg ciekłego wodoru utrzymywanego w temperaturze -253°C . Według producenta zasięg samochodu wynosi ok. 200 km, a koszt ich przejechania jest niewiele wyższy od kosztu dla silnika benzynowego. Olbrzymie znaczenie ma tu fakt, że utrzymanie wodoru w stanie ciekłym pochłonie nawet do 30% energii zgromadzonej w zbiorniku. Co więcej, szacuje się, że straty związane z parowaniem wodoru z całkowicie napełnionego zbiornika mogą osiągnąć 50% jego zawartości w ciągu 2 tygodni. Ten przykład znakomicie obrazuje, jak wielki aplikacyjny potencjał drzemie w materiałach typu MOF. Rysunek 4. przedstawia

zestawienie wartości koncentracji wodoru wyrażonej w g/l w funkcji koncentracji wagowej dla różnych substancji, w tym szeregu materiałów MOF.



Rysunek 4. Objętościowa koncentracja wodoru w funkcji koncentracji wagowej dla wybranych substancji
Figure 4. The hydrogen volume concentration as a function of the weight concentration for the chosen materials.

Największa wydajność odpowiada obszarowi wykresu oznaczonemu kolorem żółtym, czyli uzyskuje się ją dla alkoholi i węglowodorów, w tym metanu. Materiały MOF charakteryzują się również stosunkowo dużą pojemnością wagową, zwłaszcza w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi do magazynowania wodoru, takimi jak dość popularne wodorki metali. Dla porównania na wykresie umieszczono linię odpowiadającą zbiornikowi na ciekły wodór.

Materiały, które mają szanse na szerokie komercyjne zastosowanie w urządzeniach mobilnych różnego rodzaju, gdzie istotna jest waga zbiornika, powinny znajdować się w żółtej części wykresu prezentowanego na Rys. 4. Jak widać najbliższym spełnienia tego kryterium są materiały MOF, które oferują wysoką zdolność adsorpcyjną przy zachowaniu akceptowalnych warunków termodynamicznych procesu ładowania i odzyskiwania wodoru.

PODSUMOWANIE

Mikroporowate materiały metaloorganiczne MOF są znane od końca ubiegłego wieku. Zbudowane są one z kompleksów metalicznych połączonych strukturami organicznymi (tzw. łącznikami). Związki te będące w zasadzie polimerami koordynacyjnymi tworzą kubiczne struktury, które charakteryzują się występowaniem porów o rozmiarach rzędu 0.2-2 nm. Z porowatością struktury MOF związana jest także duża powierzchnia właściwa dostępna dla adsorbujących molekuł rzędu 3 tys. m²/g substancji. O tym, jak duża jest to wielkość niech świadczy fakt, że taką samą powierzchnię ma połowa pełnowymiarowego boiska piłkarskiego.

Związki MOF wykazują szereg interesujących właściwości fizykochemicznych, jednakże na pierwszy plan wysuwają się ich zdolności adsorpcyjne w stosunku do całego wachlarza gazów. Wymienić tu należy wodór, azot, tlen, argon, lecz także metan, tlenki azotu, węgla oraz wiele innych gazów. W tym kontekście, wartym podkreślenia jest fakt, że szereg gazów niebezpiecznych dla organizmu ludzkiego może być absorbowanych przez związki MOF w temperaturze pokojowej, co ma nieocenione znaczenie dla potrzeb ochrony środowiska.

Ogromne zainteresowanie materiałami metaloorganicznymi jako rezerwuarami wodoru znajduje uzasadnienie w wynikach badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich kilku lat. W ubiegłym (2011) roku Mercedes zaprezentował koncepcyjny samochód ze zbiornikami opartymi na układach MOF. Jest to model Mercedes-Benz F125, mający uczcić 125 rocznicę opatentowania samochodu napędzanego silnikiem spalinowym przez Carla Benz'a (29 styczeń 1886) [62]. W kontekście tego, że BMW wycofuje się z technologii ciekłego wodoru, już w chwili obecnej można zaryzykować stwierdzenie, że w przyszłości zbiorniki oparte na układach MOF zastąpią z powodzeniem układy bazujące na ciekłym wodorze. Co więcej, przekonanie to nie wynika jedynie z porównywania ich efektywności, co samo w sobie nie musi być koronnym argumentem. Decydującym będzie zapewne czynnik ekonomiczny. Uproszczenie konstrukcji zbiornika, w którym wystarczy utrzymać temperaturę niecałych 80 K, co już od dawna nie stanowi problemu technologicznego, spowoduje znaczące obniżenie kosztów jego wytworzenia i dalszej eksploatacji. Ponadto, wydaje się, że badania nad podniesieniem wydajności oraz zmniejszeniem wymagań termodynamicznych dla adsorpcji wodoru w związkach MOF mają wszelkie szanse okazać się owocne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, pod red. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, ISBN: 978-3-527-30817-0.
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 2001 **414**(6861), 353.
- [3] A. Züttel, *Materials Today*, 2003, **6**(9), 24.
- [4] A. Züttel, *Naturwissenschaften*, 2004, **91**(4), 157.
- [5] N.L. Rosi, N.L. Eddaoudi, J. Kim, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 284.

- [6] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2684.
- [7] P.M. Forster, J. Eckert, J.S. Chang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1309.
- [8] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5666.
- [9] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, et al., *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [10] L. Pan, M.B. Sander, X. Huang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1308.
- [11] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, et al., *Science*, 2002, **295**, 469.
- [12] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, et al., *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- [13] D.N. Dybtsev, H. Chun, S.H. Yoon, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 32.
- [14] E.Y. Lee, M.P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2798.
- [15] D.N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5033.
- [16] X. Zhao, B. Xiao, A.J. Fletcher, et al., *Science*, 2004, **306(5698)**, 1012.
- [17] Y. Kesanli, M. Cui, R. Smith, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 72.
- [18] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **117(6)**, 942.
- [19] B. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4745.
- [20] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, et al., *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [21] J.L.C. Rowsell, *Dissertation*, Univ. Michigan, USA, 2005, 46.
- [22] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, et al., *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [23] D. Britt, D. Tranchemontagne, O.M. Yaghi, *PNAS*, 2008, **105**, 11623.
- [24] D. Saha, S. Deng, Z. Yang, *J. Porous Mater.*, 2009, **16**, 141.
- [25] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10223.
- [26] M. Meilikhov, K. Yussenko, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9644.
- [27] Q.M. Wang, D. Shen, M. Bilow, et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, **55**, 217.
- [28] S. Keskin, J. Liu, J.K. Johnson, et al., *Langmuir*, 2008, **24**, 8254.
- [29] Z. Liang, M. Marshall, A.L. Chaffee, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 2785.
- [30] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Soc.*, 2006, **128**, 1304.
- [31] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- [32] F.X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A.H. Fuchs, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3442.
- [33] L. Hamon, P.L. Llewellyn, T. Devic, et al., *J. Am. Soc.*, 2009, **131**, 17490.
- [34] M. Dinca, A. Daily, Y. Liu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876.
- [35] P.L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, et al., *J. Am. Soc.*, 2009, **131**, 13002.
- [36] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, et al., *Inorganica Chimica Acta*, 2002, **339**, 297.
- [37] C.M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, et al., *Inorganic Chemistry*, 2004, **43**, 155.
- [38] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- [39] S.R. Miller, P.A. Wright, T. Devic, et al., *Langmuir*, 2009, **25**, 3618.
- [40] S.S. Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, et al., *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [41] X. Lin, I. Telepeni, A. Blake, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2159.
- [42] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998.
- [43] D. Saha, S. Deng, *Envir. Sci. Tech.*, 2010, **44**, 1820.
- [44] D. Saha, S. Deng, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, **54**, 2245.
- [45] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670.
- [46] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- [47] M.M. Dubinin, [w:] *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, pod red. D.A. Cadenhead, J.F. DiIelli, M.D. Rosenberg, New York, Academic Press, 1975.
- [48] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan.*, 1983, **16**, 470.
- [49] A. Saito, H.C. Foley, *AIChE J.*, 1991, **37**, 429.
- [50] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, et al., *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.

-
- [51] D. Saha, S. Deng, *Langmuir*, 2009, **25**, 12550.
- [52] R.T. Yang, Y.W. Li, G.S. Qi, et al., *US Patent Applications*, 2006, Serial No. **11**, 442898, 2007, Serial No. **11**, 820954.
- [53] Y.W. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 726.
- [54] Y.W. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8136.
- [55] Y.W. Li, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 3405.
- [56] Y.W. Li, R.T. Yang, *AIChE J.*, 2007, **54**, 269.
- [57] Y.W. Li, R.T. Yang, *Langmuir*, 2007, **23**, 12937.
- [58] M.D. LeVan, T. Vermeulen, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85** (22), 3247.
- [59] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, Wiley Interscience, 1984, 166.
- [60] D. Saha, Z. Wei, S. Deng, *Intl. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 7479.
- [61] <http://www.bmw.com>.
- [62] <http://www.emercedesbenz.com>.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2012

