

金属有机骨架化合物(MOFs)作为储氢材料的研究进展*

贾 超 原鲜霞** 马紫峰

(上海交通大学化学工程系 上海 200240)

摘 要 氢的储存对于 21 世纪氢经济时代的发展至关重要。金属有机骨架化合物(MOFs)因具有纯度高、结晶度高、成本低、能够大批量生产和结构可控等优点,在气体存储尤其是氢的存储方面展示出广阔的应用前景。本文详细综述了近年来 MOFs 类化合物(MOF-5、IRMOFs 和 MMOMs)作为储氢材料的研究进展,介绍了各种用于改善 MOFs 材料储氢性能的结构改性方法,总结了 MOFs 储氢材料在理论模拟计算方面的工作,并指出了 MOFs 储氢材料目前存在的不足和发展方向。

关键词 金属有机骨架化合物 储氢材料 中心金属离子 有机联结体

中图分类号: TK91; O627 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)09-1954-09

Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Hydrogen Storage Materials

Jia Chao Yuan Xianxia** Ma Zifeng

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Hydrogen storage technology is of great importance for hydrogen economy in the 21st century. With the merits of high purity, high crystallization, low cost, large scale productive capability and structure controllable characteristics, metal-organic frameworks (MOFs) have been proved to be very promising in the field of gas storage especially hydrogen storage. In this paper, the research progress of MOFs, including MOF-5, IRMOFs and MMOMs, as hydrogen storage materials in recent years is detailedly reviewed, the structure-modifying technologies for improving hydrogen storage capability of MOFs are systematically introduced, the research progress of theoretical simulation of MOFs as hydrogen storage materials is summarized, and the problems and controversial opinions on hindering the enhancement of hydrogen storage ability of MOFs are pointed out.

Key words metal-organic frameworks (MOFs); hydrogen storage material; central metal ion; organic linker

Contents

- 1 Introduction
- 2 Metal-organic frameworks (MOFs) as hydrogen storage materials
 - 2.1 MOF-5 as hydrogen storage materials
 - 2.2 IRMOFs as hydrogen storage materials
 - 2.3 MMOMs as hydrogen storage materials

- 2.4 Other modification methods of MOFs as hydrogen storage materials
- 2.5 Theoretical modeling and prediction of hydrogen storage property of MOFs
- 3 Conclusion

1 引言

随着工业的发展和人们物质生活水平的提高,

收稿: 2008 年 9 月, 收修改稿: 2009 年 1 月

*国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2007CB209700)和国家自然科学基金项目(No. 20776085)资助

**Corresponding author e-mail: yuaxx@sjtu.edu.cn

人类对能源的需求与日俱增。由于近几十年来使用的能源主要来自化石燃料(如煤、石油、天然气等),其使用不可避免地会污染环境,再加上其储量有限,因此寻找可再生的绿色能源迫在眉睫。氢能作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源及能源载体,正引起人们的广泛关注^[1]。世界各国都高度重视氢能的开发和利用,期望在 21 世纪中叶进入“氢经济(hydrogen economy)”时代^[2]。

氢能的有效开发和利用需要解决氢的制取、储运和应用 3 个问题。其中,氢的储运是氢能应用的关键。氢在通常条件下以气态形式存在,且易燃、易爆、易扩散,因而给储存和运输带来很大不便,这就使得人们在实际应用中必须首先考虑氢在储存和运输中的安全、高效和无泄漏损失,而且要满足整个储运过程能量密度(包括质量储氢密度和体积储氢密度)高、能耗少的要求。对于车用氢气存储系统,国际能源署(IEA)提出的目标^[3]是质量储氢密度大于 5%、体积储氢密度大于 50 kg H₂/m³、放氢温度低于 423 K、循环寿命超过 1 000 次;美国能源部(DOE)提出的目标^[4]是质量储氢密度不低于 6.5%,体积储氢密度不低于 62 kg H₂/m³,车用储氢系统的实际储氢能力大于 3.1 kg。总之,就是要在尽可能小的环境温度和压力下、以尽可能小而轻的储存系统存储尽可能多的氢气,同时还要求系统充放氢速度快、能耗少、安全性高、使用寿命长。

目前报道的氢气存储方法主要有:高压压缩存储、液氢存储、金属氢化物存储、配位氢化物存储、多孔吸附剂存储及化学反应存储。然而,这些方法都存在各自的缺点、不足或应用上的局限性^[4]。比如高压压缩存储的储氢过程需要消耗额外的压缩功,放氢过程需要额外的压力控制,而且对高压容器本身的材质也有很高的要求。液氢存储需要厚重的容器,液化过程需要消耗大量的能量,而且还有蒸发损失。因此,液氢存储多用于不计成本、短时间消耗氢的场合(如火箭推进器)。金属氢化物存储有储氢密度低和放氢速度慢等问题。沸石类多孔矿物材料由于自身具有相对较大的单位质量,同时材料中含有许多不能吸氢的大直径空间,储氢效果也不甚理想。总之,综合考虑各方面因素,目前除液氢存储外还没有其他任何技术能够满足 IEA 和 DOE 的要求。因此,在改善和提升现有储氢技术的同时,设计和开发新型的储氢体系和新型结构的储氢材料迫在眉睫。金属有机骨架化合物(metal-organic frameworks, MOFs)正是在此情况下应运而生的一类新的储氢

材料^[5]。

2 金属有机骨架化合物(MOFs)储氢材料

金属有机骨架化合物(MOFs)是由含氧、氮等的多齿有机配体(大多是芳香多酸或多碱)与过渡金属离子自组装而成的配位聚合物。Tomic^[6]在 20 世纪 60 年代中期报道的新型固体材料即可看作是 MOFs 的雏形。在随后的几十年中,科学家对 MOFs 的研究主要致力于其热力学稳定性的改善和孔隙率的提高,在实际应用方面没有大的突破^[7]。直到 20 世纪 90 年代,以新型阳离子、阴离子及中性配体形成的孔隙率高、孔结构可控、比表面积大、化学性质稳定、制备过程简单的 MOFs 材料才被大量合成出来^[8]。其中,金属阳离子在 MOFs 骨架中的作用一方面作为结点提供骨架的中枢,另一方面是在中枢中形成分支,从而增强 MOFs 的物理性质(如多孔性和手性)。这类材料的比表面积远大于相似孔道的分子筛,而且能够在去除孔道中的溶剂分子后仍然保持骨架的完整性。因此,MOFs 具有许多潜在的特殊性能,在新型功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离、生物传导材料、光电材料、磁性材料和芯片等新材料开发中显示出诱人的应用前景,给多孔材料科学带来了新的曙光^[9-13]。

MOFs 作为新型储氢材料是最近 10 来年才被报道的,用作储氢材料的 MOFs 与通常的 MOFs 相比最大的特点在于具有更大的比表面积。Yaghi 教授的课题组于 1999 年发布了具有储氢功能、由有机酸和锌离子合成的 MOFs 材料——MOF-5^[14],并于 2003 年首次公布了 MOF-5 的储氢性能测试结果。MOF-5 的典型结构如图 1^[5, 14, 15]所示,结构单元的直径大约为 18 Å,有效比表面积为 2 500—3 000 m²/g,密度约为 0.6 g/cm³。通过改变 MOF-5 的有机联结体可以得到一系列网状结构的 MOF-5 的类似化合物 IRMOFs(isoreticular metal-organic framework)^[16];通过同时改变 MOF-5 的金属离子和有机联结体可以得到一系列具有与 MOF-5 类似结构的微孔金属有机配合物 MMOMs(microporous metal organic materials)^[17]。MOF-5、IRMOFs 和 MMOMs 因具有纯度高、结晶度高、成本低、能够大批量生产、结构可控等优点,在气体存储尤其是氢的存储方面展示出广阔的应用前景,国内外研究者近年来对其进行了大量的实验改性和理论计算方面的研究工作。

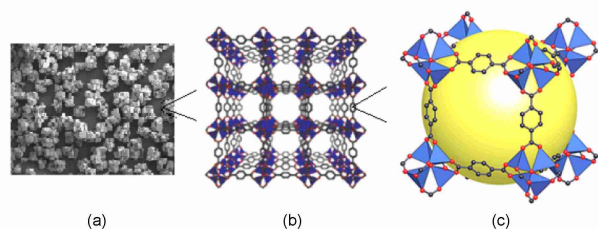


图 1 MOF-5 的典型结构示意图^[5, 14, 15]

Fig. 1 Schematic structures of classic MOF-5 material^[5, 14, 15]

(a) the external shape of microscopic MOF-5 crystals; (b) schematic three dimensional cubic lattice; (c) schematic structure of single crystal of MOF-5

2.1 MOF-5 储氢材料

MOF-5 是由 4 个 Zn^{2+} 和 1 个 O^{2-} 形成的无机基团 $[Zn_4O]^{6+}$ 与 1, 4-苯二甲酸二甲酯 (1, 4-benzenedicarboxylate, BDC) 以八面体形式连接而成的三维立体骨架结构 (图 1c)。其中每个立方体顶点部分的二级结构单元 $Zn_4O(-CO_2)_6$ 是由以 1 个氧原子为中心、通过 6 个羧酸根相互桥联起来的 4 个锌离子为顶点的正四面体组成。

美国密歇根大学 Yaghi 教授的课题组于 2003 年首次报道了 MOF-5 的储氢性能^[15]。他们的研究结果表明, MOF-5 在 298K、20bar 的条件下可吸收 1.0wt % 的氢气, 在 78K、0.7bar 的条件下可以吸收 4.5wt % 的氢气, 相当于每个配合物分子可以吸收 17.2 个氢气分子。他们认为, MOF-5 之所以能够理想地吸氢, 主要是由于其中相互独立的联结体使得从任何一边靠近的氢分子都可以被吸收, 氢与 MOF-5 之间可以通过结合于锌部位和结合于配体部位两种不同的模式相结合。但是, 他们很快在第 2 篇关于 MOFs 储氢性能的文章^[18]中推翻了上述研究结果, 认为 MOF-5 在 77K、1bar 条件下的储氢量只有 1.3wt %, 而文献^[15]中测得的 MOF-5 惊人的储氢能力是由于测试时所用的气体不纯而含有其他杂质引起的。同时, 文献^[19]也报道了非常相近的研究结果, MOF-5 在 77K、1bar 条件下的储氢量只有 1.3wt %, 在 298K、20bar 条件下的储氢量小于 0.2wt %。之后, 美国加利福尼亚大学伯克利分校的 Long 教授研究组与 Yaghi 教授课题组合作, 共同研究了制备过程及其工艺条件对 MOF-5 的结构和储氢性能的影响^[20]。他们认为, 在 MOF-5 的合成过程中, 溶解 Zn^{2+} 的溶剂和有机配体 BDC 暴露在气氛或者水溶液中温度的变化与 MOF-5 的结构形成有密切的关系, 将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与 BDC 混合后于 80 °C 放置 10h 制得的

MOF-5 为无色的立方晶体结构, 而增加反应温度和反应时间得到的材料为黄色的晶体。另外, 由于 MOF-5 在去溶剂化处理之前会有有机配体以及溶剂分子填充于材料的孔道结构中, 去溶剂化作用的条件如煅烧温度和气氛的选择对材料的性能影响也很大。他们通过暴露于空气中制得的 MOF-5 在 77K、40bar 条件下的储氢量为 5.1wt %, 而不暴露于空气中制得的 MOF-5 在同样条件下的储氢量达到了 7.1wt %。

显然, MOF-5 如此低的储氢能力基本上不具备实用价值。因此, 为了进一步改善 MOF-5 的储氢性能, 国内外研究者最近几年主要致力于通过改变 MOF-5 的有机联结体或同时改变 MOF-5 的有机联结体和中心金属离子合成新的、具有类似结构的 MOFs 类材料 IRMOFs 和 MMOMs, 从而使 MOFs 类储氢材料的储氢性能有了明显的改善。

2.2 IRMOFs 储氢材料

IRMOFs 系列配合物具有和 MOF-5 非常相似的配位结构, 其金属离子的二级结构单元与 MOF-5 完全相同, 区别只在于因联结的有机配体的大小和结构等方面的差异而形成的微孔的形状和大小不同。研究这一系列配合物对于通过调节 MOFs 材料的微孔结构进一步改善其吸放氢的性能具有重要意义。

Yaghi 教授的课题组^[18] 2004 年首次报道了将 MOF-5 中的有机配体 BDC 分别替换为 NDC (2, 6-萘二甲酸)、HPDC (4, 9-二羧酸-1, 2, 6, 9-四氢芘) 和 TMBDC (四甲基对苯二甲酸) 制得的 IRMOF-8、IRMOF-11 和 IRMOF-18 于 77K 的储氢性能。测试结果表明, 除 IRMOF-18 的储氢性能比 MOF-5 差以外, IRMOF-8 和 IRMOF-11 在相同条件下的储氢性能都比 MOF-5 好; 若折算成每个配合物分子的储氢容量, IRMOF-11 的吸放氢容量是 MOF-5 的近两倍。他们认为, 这主要是因为 IRMOF-8 和 IRMOF-11 骨架中的有机联结体比 MOF-5 和 IRMOF-18 要大得多, 因而使得 IRMOF-8 和 IRMOF-11 对氢分子具有更强的亲和力。

2005 年, Yaghi 教授的课题组^[19] 又通过调整 MOF-5 的有机联结体制备了一系列 IRMOFs 材料, 并对其在 77K 的储氢性能进行了测试和分析。结果表明, 从储氢质量百分数来看, IRMOF-2 的储氢性能比 MOF-5 略差, IRMOF-9 的储氢性能在压力小于 0.7bar 时明显优于 MOF-5、在压力大于 0.7bar 时比 MOF-5 略差, 其余所有的 IRMOFs 包括 IRMOF-3、IRMOF-6、IRMOF-13 和 IRMOF-20 均表现出比 MOF-5

更好的储氢性能,其中 IRMOF-13 的储氢量在 77K、1bar 的条件下达到 17.8mg/g,超过了文献[18]报道过的相同条件下 IRMOF-11 的储氢量 16.2mg/g。若以每个配合物分子的单位储氢量进行比较,Yaghi 等制备的所有 IRMOFs 材料(IRMOF-2、IRMOF-3、IRMOF-6、IRMOF-9、IRMOF-13 和 IRMOF-20)的储氢量均高于 MOF-5。其中,在 77K、1bar 的条件下,IRMOF-13 的储氢量最高,达到 10 个氢气分子,其次是 IRMOF-20,达到 6.5 个氢气分子,而 MOF-5 的储氢量只有 5 个氢气分子。他们从结构的角对对上述实验结果进行了解释。他们认为,有机联结体本身对 IRMOFs 材料的储氢性能并没有明显的直接影响,真正对氢的吸附起到关键影响作用的是有机联结体分子的连锁效应及其引起的孔直径和孔体积的变化。比如,IRMOF-13 的有机配体虽然不具有 IRMOF-20 那样长的链结构,但可以通过分子的连锁效应形成高度对称的两分子的自对偶结构,因而使得 IRMOF-13 相对于 IRMOF-20 虽然孔径有所减小,但却重新分布了孔结构,产生了更多的空隙、提高了孔的体积,从而提高了吸氢量。

MOF-177^[18,21]、MOF-74^[22] 和 HKUST-1^[22] 也是典型的 IRMOFs 材料。其中,MOF-177 的有机联结体是由 4 个苯环排列成的三角形所构成的有机大分子 1,3,5-三对羧苯基苯(1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene, BTB),MOF-177 的比表面积达到 4500m²/g。重量分析法的测试结果表明,MOF-177 在 77K、80 bar 条件下的吸氢量达到 113mg/g。MOF-74 由硝酸锌和 2,5-二羟基苯-1,4-二羧酸(2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid, DHBDC)制得, HKUST-1 由硝酸铜和苯-1,3,5-三甲酸(benzene-1,3,5-tricarboxylate acid, BTC)制得。重量分析法的测试结果表明,77K 下 MOF-74 和 HKUST-1 的储氢能力都比 MOF-5 强得多。其中, HKUST-1 在 77K、1bar 条件下的储氢量为 25mg/g,是 MOF-5 的近 2 倍。

2.3 MMOMs 储氢材料

MMOMs 系列配合物也具有和 MOF-5 非常相似的配位结构,也是由金属核心和有机配体构成的三维结构组成的。MMOMs 中有非常有序的开放通道允许氢气分子有效地进入内部空间,而且通道的直径、表面孔径和内外比表面积等微观结构也可以方便可控地调整。研究这一系列配合物的储氢性能对于促进 MOFs 类材料在储氢领域的应用具有重要意义。

Panella 等^[23] 通过将中心金属离子 Zn²⁺ 换成

Cu²⁺、将有机配体 BDC 换成 BTC 对 MOF-5 进行了改进研究,新合成的 MMOM 材料 Cu₃(BTC)₂ 在 77K 和 87K 时的储氢量虽不及 MOF-5,但达到饱和和吸氢量的压力却远低于 MOF-5。同时, Cu₃(BTC)₂ 在 298K 和 200K 时的储氢能力较 MOF-5 有明显的提高。他们认为,这一方面是由于 Cu₃(BTC)₂ 与氢之间的结合能(4.5KJ/mol) 远高于 MOF-5 与氢之间的结合能(3.8KJ/mol),另一方面是由于 Cu₃(BTC)₂ 主要由直径为 9Å 和 3.5Å 两种类型的孔组成,MOF-5 由直径为 12Å 的更大孔组成,而氢更容易在小孔结构的表面吸附^[23-27]。

Pan 等^[17] 用 Cu(NO₃)₂·3H₂O 与过量的 4,4-六氟异丙基-对二苯甲酸(HOOC-Ph-C(CF₃)₂-Ph-COOH, H₂hfipbb)反应制备了具有三维立体结构和一维通道的 Cu 基 MMOMs 材料 Cu(hfipbb)(H₂hfipbb)_{0.5}。储氢性能测试结果表明,该材料在 298K、48bar 条件下的吸氢量达到约 1wt%,折算后的体积储氢密度达到 0.0147g H₂/cm³,比相同条件下 MOF-5 的体积储氢密度 0.0099g H₂/cm³ 提高了将近 50%。在此基础上,该课题组后来又报道了两种与 Cu(hfipbb)(H₂hfipbb)_{0.5} 结构非常相似的 MMOMs 材料 [Co₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 和 [Zn₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O (bpdc = biphenyl dicarboxylate, 即 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸根; bpy = 4,4'-bipyridine, 即 4,4'-联吡啶; DMF = N,N'-dimethylformamide, 即 N,N'-二甲基甲酰胺)^[28]。储氢性能测试结果表明, [Co₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 的储氢量在 87K 和 77K 都高于 [Zn₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O, [Co₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 和 [Zn₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 在 87K、1bar 条件下的储氢量分别达到 1.48wt% 和 1.32wt%, 在 77K、1bar 条件下的储氢量分别达到 1.98wt% 和 1.74wt%。他们认为两者储氢量的差别主要源自于其不同的表面微孔孔径,87K 下测得的 [Co₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 和 [Zn₃(bpdc)₃bpy]·4DMF·H₂O 的表面微孔孔径分别为 0.38cm³/g 和 0.33cm³/g, 大的表面微孔孔径有利于储氢容量的提高。

法国 Fécy 教授的研究团队报道的金属羧酸盐类配合物储氢材料也是很具有代表性的 MMOMs 材料^[29-31]。其中,以镍为中心金属的 VSB-5^[29] 在 77K、0.8bar 的条件下储氢量达到 60cm³/g 或 145cm³/cm³; 以铬为中心金属的 ML-53-Cr^[30] 在 77K、15bar 的条件下可以吸氢 3.1wt%, 放氢到 0.1bar 以下时放氢量达到

1.8wt %;以铝为中心金属的 MIL-53-Al^[30] 在 77K、15bar 的条件下可以吸氢 3.8wt %,放氢到 0.1bar 以下时放氢量达到 2.2wt %。对 MIL-53-Cr 进行结构改性后制得的 MIL-100、MIL-101a 和 MIL-101b 三种材料都具有可逆性非常好的储氢性能^[31]。其中,MIL-100 在 77K、26.5bar 条件下的储氢量达到 3.28wt %,在 298K、73.3bar 条件下的储氢量达到 0.15wt %;MIL-101a 在 77K、40bar 条件下的储氢量达到 4.5wt %,在 298K、86bar 条件下的储氢量达到 0.36wt %;MIL-101b 在 77K、80bar 条件下的储氢量达到 6.1wt %,在 298K、80bar 条件下达到 0.43wt %。可见,MIL-101b 在 77K 和 298K 两个温度下的储氢容量都比 MIL-101a 高。说明材料中多余的有机配体对苯二甲酸(bdcH₂)的存在(MIL-101b 是对 MIL-101a 进行了煅烧、重复热溶、过滤、洗涤等以除去其中剩余的有机配体 bcdH₂ 而制得的)对材料的储氢性能有不利的影响,而材料比表面积的提高(MIL-101a 和 MIL-101b 的比表面积分别为 4 000m²/g 和 5 500m²/g)有利于其储氢性能的改善。

Yildirim 等^[32] 研究了不同的金属离子对有机配体为 2,5-二羟基-1,4-苯二甲酸二甲酯(2,5-dihydroxyterephthalate, dhtp)的 MMOFs 材料 M₂(dhtp) (M = Mg, Co, Ni, Mn, Zn) 储氢性能的影响。研究表明,在 77K、0-1bar 的条件下,M₂(dhtp) 储氢量的大小顺序为(以金属离子表示):Ni²⁺ > Mg²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > Zn²⁺。同时,他们还通过基于广义梯度近似理论(the generalized gradient approximation, GGA)的计算得到了各金属与氢结合的键长、键能和库仑作用力,并与实验测得的吸附能相结合进行了比较讨论和分析。他们认为,金属在 MMOMs 材料中呈高自旋的八面体结构,金属与氢之间的库仑作用力是影响 MMOMs 材料储氢性能的最主要因素,在所研究的 5 种金属中,Ni 与氢之间的库仑作用力最大,为 14.98kJ/mol,其余依次是 Co (12.80kJ/mol)、Mg (12.44kJ/mol) 和 Mn (11.05kJ/mol),Zn 与氢之间的库仑作用力最小,为 10.46kJ/mol。

Wang 等^[33] 制备了分别以偶氮苯四羧基酸(zobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate acid, H₄abtc) 和反式 1,2-二苯乙烯偶氮苯四羧基酸(trans-stilbene-3,3',5,5'-tetracarboxylate, H₄sbtc) 为有机联结体的 PCN-10 和 PCN-11,是具有双键共轭的间苯二甲酸酯连接体结构的 MMOMs 材料,两者的比表面积分别达到了 1 407 和 1 931 m²/g。该工作的主要特色在于研究

了有机联结体中连接键的不同对 MMOMs 材料储氢性能的影响。H₄abtc 和 H₄sbtc 两种有机联结体中,配体之间的连接键分别为 N=N 和 C=C,虽然 N=N 双键对于 H₂ 具有较高的吸附亲和力,但是实验结果显示,具有 C=C 双键的 PCN-11 表现出更好的储氢性能,在 77K、20bar 的条件下,PCN-10 和 PCN-11 的吸氢量分别达到 4.33wt % (33.2g/L) 和 5.05wt % (37.8g/L)。

吉林大学朱广山课题组^[34] 报道了以 Cd() 为中心金属离子、H₂bpdcc (2,2-联吡啶-3,3'-二羧酸) 为有机联结体的 MMOMs 材料 JUC-48。该材料在 77K、40bar 条件下的储氢量达到 2.8wt %,相当于每克 JUC-48 吸附 311.1ml 氢气或每个 JUC-48 分子吸附 12 个氢气分子。后来,经过对有机配体和中心金属离子的改变,该课题组^[35] 又报道了以正方形叶轮型的 Cu₂(CO₂)₄(H₂O)₂ 为二级结构单元的具有 NbO 型网络拓扑结构的 Cu₂(ABTC)(H₂O)₂·(DMF)₂(H₂O) (JUC-62)、以四面体双金属的 Cd₂(CO₂)₄(DMF)₃ 为二级结构单元的具有 PtS 型网络拓扑结构的 Cd₂(ABTC)(DMF)₃·(DMF)₂ (JUC-63) 和以四面体单金属元素的 Mn(CO₂)₄ 为二级结构单元的具有 PtS 型的网络拓扑结构的 (DMF)₃Mn(H₂ABTC)·(DMF)₂ (JUC-64)。其中,JUC-62 在 77K、40bar 的条件下,吸氢量达到 4.71wt % (38.4g/L)。

北京大学的李星国等^[36] 最近报道了他们制备的 MMOMs 材料 M(HBTC)(4,4'-bipy)·3DMF (M = Ni, Co; 4,4'-bipy = 4,4'-二联吡啶),并通过 TGA 等测试手段研究了热活化温度对材料储氢性能的影响。结果表明,活化温度太高会造成材料结构的坍塌和改变,活化温度太低则溶剂分子不能被完全除去因而占据材料的孔道、影响材料的储氢能力,453K 活化的 Ni(HBTC)(4,4'-bipy)·3DMF 和 433K 活化的 Co(HBTC)(4,4'-bipy)·3DMF 具有最高的比表面积,分别达到了 1 590m²/g 和 887m²/g, Ni(HBTC)(4,4'-bipy)·3DMF 在 77K 和 298K 下的吸氢量分别达到 3.42wt % 和 1.20wt %, Co(HBTC)(4,4'-bipy)·3DMF 在 77K 和 298K 下的吸氢量分别达到 2.05wt % 和 0.96wt %。

南开大学的程鹏等^[37] 应用放射性稀土金属元素 Sm 与 Co、Zn 分别混杂制备了两种多孔性的 MMOMs 材料 {[Sm₂(L)₆Co₂][Co(H₂O)₆]·H₂O}_n (SmrCo) 和 {[Sm₂(L)₆Zn₃(H₂O)₆]·H₂O}_n (SmrZn) (H₂L = oxydiacetic acid, 乙二醇酸)。在 SmrCo 材料中,每个

L 以反-反构型与 Sm^{3+} 螯合,并与 2 个 Co^{2+} 成键,同时 Sm^{3+} 和 Co^{2+} 被 O—C—O 键连接组成立方八面体的二级结构。在 Smr-Zn 材料中,每个 L 以顺-顺构型与 Sm^{3+} 螯合,并与 2 个 Zn^{2+} 成键,同时 Sm^{3+} 和 Zn^{2+} 与 O—C—O 连接组成具有三维结构的两种循环结构单元 $\text{Sm}_2(\text{COO})_4\text{Zn}_2$ 和 $\text{Sm}_6(\text{COO})_{12}\text{Zn}_6$ 。其中, Smr-Zn 材料因具有大的孔道结构而首先被应用于储氢性能的研究中,其吸氢量在 77 K 和 298 K 时分别达到 1.19wt % 和 0.54wt %。

美国加利福尼亚大学伯克利分校 Long 教授的课题组^[38]报道了一种以锰金属盐和具有三向桥接结构的有机联结体 1,3,5-苯三四唑(1,3,5-benzenetristetrazolate, BTT^{3-})合成的 MMOMs 材料 $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$,这种材料具有很独特的立方晶体拓扑结构,而且由于其中的锰金属中心具有配位空间不饱和的特性,使得氢气能够进入该结构中并被金属中心吸引。对该材料进行煅烧和去溶剂化处理得到具有稳定骨架结构的 $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$,其在 77 K、90 bar 条件下的吸氢量达到 6.9wt %。随后,该课题组^[39]又将 $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ 中的金属离子 Mn^{2+} 分别替换为 Li^+ 、 Cu^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 制得一系列新的 MMOMs 材料。和 Mn^{2+} 基材料类似,这些材料的结构均对去溶剂处理具有较好的稳定性,并且具有较高的储氢性能。在 77 K、1.18 bar 的条件下, Ni^{2+} 基材料的储氢量最高(2.29wt %),其余依次为 Fe^{2+} 基材料(2.21wt %)、 Co^{2+} 基材料(2.12wt %)、 Zn^{2+} 基材料(2.10wt %)、 Li^+ 基材料(2.06wt %)、 Cu^{2+} 基材料(2.02wt %)和 Cu^+ 基材料(2.00wt %), Mn^{2+} 基材料在相同条件下的储氢量为 2.23wt %。该课题组还用不同的金属离子和有机联结体 1,4-苯二四唑盐(1,4-benzeneditetrazolate, H_2BDT)制备了 $\text{Mn}_3(\text{BDT})_2\text{Cl}_2(\text{DEF})_6$ (材料 1)、 $\text{Mn}_4(\text{BDT})_3(\text{NO}_3)_2(\text{DEF})_6$ (材料 2)、 $\text{Zn}_3(\text{BDT})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$ (材料 3)、 $\text{Mn}_3(\text{BDT})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ (材料 4)、 $\text{Mn}_2(\text{BDT})\text{Cl}_2(\text{DMF})_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (材料 5)和 $\text{Cu}(\text{BDT})(\text{DMF}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{DMF}$ (材料 6) 6 种 MMOMs 材料^[40]。其中,由于材料 1 和材料 2 是二维的骨架结构,而且在去溶剂化过程中无法形成多孔结构,因此他们只对材料 3—6 进行了储氢性能的研究。结果表明,在 77 K、1 bar 的条件下,材料 3、4、5 的吸氢量分别为 1.46wt %、0.97wt % 和 0.82wt %,而材

料 6 在 77 K、1.17 bar 条件下的吸氢量只有 0.66wt %。最近,该课题组又合成了一种以 Co 为中心金属离子、1,4-二吡啶代苯(1,4-benzenedipyrazolate, H_2BDP)为有机联结体的 MMOMs 材料 $\text{Co}(\text{BDP}) \cdot 2\text{DEF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{DEF} = N, N$ -diethylformamide),去溶剂化处理后得到具有稳定骨架结构的 $\text{Co}(\text{BDP})$ ^[41]。储氢性能测试结果表明,该材料在 50 K、65 K、77 K 和 87 K 的最大吸氢量分别为 5.5wt %、3.6wt %、3.1wt % 和 3.1wt %。

韩国的 Dybtsev 等^[42]报道的具有变形金刚石三维网络结构的锰基配合物 $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 1/3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 也是非常典型的 MMOMs 材料,其在 78 K、1 bar 的条件下储氢量可达 $97\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2.4 MOFs 储氢材料的其他改性方法

美国密歇根大学 Yang 的课题组通过在纯的 IRMOFs 材料中掺杂 10wt % 的 Pt/CA 催化剂(活性炭 CA 表面负载 5wt % 的 Pt),将图 2 所示的由 hydrogen spillover 和 carbon bridge 联合构成的桥联溢出结构(bridged spillover)引入 IRMOFs 材料中并对其进行了改性研究^[43-45],使该类材料在常温下的储氢性能得到了大幅度的提高。在 298 K、100 bar 的条件下,IRMOF-1 即 MOF-5 的储氢量由 0.4wt % 提高到 3wt %, IRMOF-8 的储氢量由 0.5wt % 提高到 4wt %, HKUST-1 的储氢量由 0.35wt % 提高到 1.12wt %。

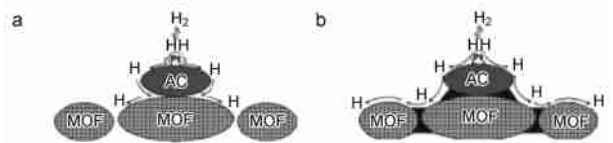


图 2 引入桥联溢出结构的 IRMOFs 材料^[43]

Fig. 2 IRMOFs modified with bridged spillover: (a) primary spillover of atomic hydrogen from Pt metal to the activated carbon support and secondary spillover to the MOF receptor that has limited contacts with the support; (b) facilitated primary and secondary spillover by using carbon bridges^[43]

中国科学院大连化学物理研究所的孙立贤等^[46]也将桥联溢出结构引入文献[30]报道的 MOFs 材料 MIL-53-Al 和文献[31]报道的 MOFs 材料 MIL-101b,并研究了桥联溢出结构对 MIL-53-Al 和 MIL-101b 储氢性能的影响。他们首先在这两种材料中分别掺杂了 10wt % 的 Pt(20wt %)/C 催化剂制得 doped MIL-53-Al 和 doped MIL-101b。为了强化桥联溢出结构的改性效果,他们在掺杂的基础上进一步在 MOFs 材料和催化剂之间引入 carbon bridge 制得 modified MIL-53-Al 和 modified MIL-101b。储氢性能测试结果

表明, doped MIL-53-Al 和 doped MIL-101b 在 298 K、50 bar 条件下的储氢量分别为 0.43 wt % 和 0.75 wt %, modified MIL-53-Al 和 modified MIL-101b 在同样条件下的储氢量分别为 0.63 wt % 和 1.14 wt %, 远远超出了 MIL-53-Al 和 MIL-101b 在同样条件下的储氢量 0 和 0.37 wt %。他们认为, Pt (20 wt %) / C 催化剂的掺杂和 carbon bridge 可促进氢气分子快速分解为氢原子并有效地进入 MOFs 材料的表面和内部, 从而对 MOFs 材料的储氢性能起到了改善作用, 催化剂在 MOFs 表面的均匀分散对改善其储氢性能至关重要。

Hupp 等^[47]将 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 等碱金属阳离子掺杂到 MOFs 材料 $Zn_2(NDC)_2(diPyNI)$ ($NDC = 2,6$ -naphthalenedicarboxylate, 2,6-萘二甲酸二甲酯; $diPyNI = N,N$ -di-(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide, N,N -对-4-吡啶基-1,4,5,8-萘四甲酸联亚胺) 中, 使 $Zn_2(NDC)_2(diPyNI)$ 的储氢性能有了明显的提高。在 77 K、1 bar 的条件下, K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 分别使 $Zn_2(NDC)_2(diPyNI)$ 的吸氢量从原来的 0.93 wt % 提高到 1.54 wt %、1.45 wt % 和 1.23 wt %。

2.5 MOFs 储氢材料的理论计算

为了从原理上真正理解 MOFs 材料的储氢机理, 并以其为基础进一步改善该类材料的储氢性能, 国内外学者从理论计算的角度对其进行了大量的研究工作。

美国加州理工学院 Goddard 教授的课题组用轻金属元素 (如 Be、Mg) 取代 Zn、用与氢结合能力更强、具有更长更大结构的有机配体取代 BDC 制得了分别具有不同中心金属离子的 MOF-C6、MOF-C10、MOF-C16、MOF-C22 和 MOF-C30 等 MOFs 材料 (其中, Zr-MOF 系列的 MOF-C6 即 MOF-5), 并用基于第一原理的计算化学的方法对其储氢能力进行了预测^[48]。结果表明, 用各种有机配体取代后的 Zr-MOFs 材料在 77 K 和 300 K 时的储氢量均比取代之前有明显的提高; 轻金属 Mg 和 Be 对 Zn 的取代均可以使 MOFs 材料的储氢量明显提高; 有机联结体分子中共轭碳原子的个数越多, 相应 MOFs 材料的储氢量越高。该课题组还预测了 MOF-177 和一系列具有比 MOF-177 更大的配体结构的 MOFs 材料 IRMOF-2-42、IRMOF-2-60、IRMOF-2-54 和 IRMOF-2-96 的储氢性能^[49], 预测的 MOF-177 的储氢性能与实验结果基本吻合, 其他几种材料都具有较 MOF-177 更高的储氢量。其中, IRMOF-2-96 在低压下具有最高的储氢量, 而具有更长链结构的 IRMOF-2-60 在中压和高压条件下具有最高的储氢量。他们认为, 氢在

MOFs 材料表面的过剩吸附在低压条件下主要受氢与材料间吸附能的影响, 在中等压力下的主要影响因素为 MOFs 材料的自由孔的大小, 在高压下的决定性影响因素为 MOFs 材料表面积的大小, 而对于 MOFs 材料的总吸氢量, 其表面积的大小起决定性的作用。

北京化工大学仲崇云的课题组采用巨正则蒙特卡罗的方法 (grand canonical Monte Carlo simulations, GCMC) 模拟了氢在 IRMOF-1、IRMOF-8 和 IRMOF-18 上的吸附情况^[50], 预测结果与实验结果能够很好地吻合。他们发现, 由于低压下只有 Zn-O 基团可以吸氢, 因而 IRMOF-8 和 IRMOF-1 具有非常接近的吸氢量; 随着压力的升高, 有机基团开始吸氢, 因而具有较大有机基团的 IRMOF-8 表现出较 IRMOF-1 更大的吸氢量; 而对于 IRMOF-18, 其吸氢量无论从实验的角度还是计算的角度都比 IRMOF-1 和 IRMOF-8 差, 他们认为这是由于亚苯基的侧基引起的空间位阻效应造成的, 因而建议在 MOFs 材料的设计过程中应尽量避免采用类似基团。以 IRMOF-1 为例, 上述储氢机理可以解释为: 低压下氢分子首先占据的是 corner regions 的位置, 然后随着压力的升高有机基团开始吸氢, 在高压下氢分子吸附到材料的内部孔洞中。该课题组还选择 Chen 等^[51]报道的具有开放金属位 (open metal sites) 的材料 MOF-505 为研究对象, 用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 模拟了氢与 MOF-505 的结合情况^[52]。结果表明, 氢与 MOF-505 在垂直于开放金属位轴向的方向具有最强的结合能 (-13.44 kJ/mol), 当氢在平行于开放金属位轴向的方向吸附时, 结合能只有 -9.71 kJ/mol, 当氢在 $Cu_2-(CO_2)_4$ 的羧酸基团周围吸附时, 结合能变化为 -10.25 kJ/mol 或 -8.85 kJ/mol, 说明开放金属位的存在对提高 MOF-505 的吸氢能力有重要的促进作用。这个研究成果从分子水平解释了 Chen 等^[51]的实验结果。他们还用巨正则蒙特卡罗的方法模拟计算了压力对 MOF-505 吸氢性能的影响, 发现 MOF-505 在 77 K、1 bar 条件下的吸氢量可以达到 2.47 wt %, 远高于 MOF-5 在相同条件下的吸氢量 1.3 wt %, 但是 MOF-505 在 77 K 的最大吸氢量 (5.60 wt %) 却远小于文献 [50] 报道的 MOF-5 在 77 K 时的最大吸氢量 10.0 wt %。作者分析认为这主要是由于 MOF-505 较小的自由空间和较大的晶体密度造成的。因此, 尽管开放金属位在低压下可以有效地促进 MOFs 材料吸氢量的提高, 但材料中自由空间的大小是影响其高压下吸氢量的决定

性因素,所以在设计高吸氢量的 MOFs 材料时开放金属位和自由空间应综合考虑。

浙江大学的 Zhang 等^[53]利用电脑成像断层摄影技术(computer tomography for materials, mCT)研究寻找了 MOF-5 中的吸氢位,发现 MOF-5 中最主要的吸氢位是位于 Zn_4O 簇周围的 4 个 $(-COO)_3$,而且 MOFs 材料中氧原子的电负性对其吸氢性能有重要的影响,高电负性原子的引入对提高 MOFs 材料的吸氢性能有很大的促进作用。以此为基础,他们设计了 MOF-d1、MOF-d2、MOF-d3、MOF-d4 和 MOF-d5 5 种新的 MOFs 材料,并用巨正则蒙特卡罗的方法预测了新 MOFs 材料中每个结构单元所能储存氢气分子的个数和各 MOFs 材料总的吸氢质量百分数。计算结果表明,新设计的几种 MOFs 材料在 77 K、0—1 bar 条件下的储氢量均大于 MOF-5,其中 MOF-d5 的储氢量最大,在 77 K、1 bar 的条件下达到 3.7 wt %,远大于已经报道过的多种 MOFs 材料在相同条件下的吸氢水平,其次是 MOF-d4,其吸氢量达到 MOF-5 的 3 倍以上。他们通过 mCT 技术分析后发现,新设计材料中的吸氢位比 MOF-5 有明显的增加,从而进一步证实了高电负性原子的引入有利于提高 MOFs 材料的储氢性能。

美国密歇根大学 Yang 的课题组在实验研究桥联溢出结构对 IRMOFs 吸氢性能影响的同时,还通过第一性原理分子轨道计算的方法对溢出氢原子与 IRMOF-8 材料上的不同位置间的键合能进行了模拟^[54],预测结果与实验数据基本吻合,并推导出氢气在 MOFs 表面的吸附量与 MOFs 表面的氢气覆盖面积成反比关系,即随着氢气分子在 MOFs 材料表面的吸附,越来越多的氢气分子起到了桥连溢出作用。他们因此认为,桥连溢出结构是一种提高 MOFs 材料吸氢能力的有效方法。

Klontzas 等^[55]以 IRMOF-1 为研究对象,采用量子化学从头算的方法(ab initio quantum chemical techniques)比较研究了多种不同的模型和计算理论,包括 Møller-Plesset 二级微扰理论(second-order Møller-Plesset perturbation theory, MP2)和密度泛函理论,在模拟和预测 IRMOF-1 的储氢性能方面的应用情况,企图找出最适合于 MOFs 材料的模拟模型与方法。结果表明,在量化计算 IRMOF-1 和氢气分子的结合能时,基组重叠误差(basis-set superposition errors)的存在使得结合能被高估 50%,必须经过平衡校正(counterpoise corrections)才能得到正确的结合能数据,而且平衡校正还能使势能曲面的最小值向

长距离方向变化。基于 Møller-Plesset 二级微扰理论的研究结果表明,IRMOF-1 中的无机金属簇和有机联结体对氢在其中的吸附起到同等重要的作用,但由于金属原子被有机羧酸基团包围及偶极-诱导偶极作用,氢与有机联结体的结合比其与金属的结合更容易。因此,作者认为,开放金属位的存在有利于氢与金属之间的直接接触从而增大两者之间的结合能、提高 IRMOF-1 的储氢性能。

另外,Buda 等^[56]采用从头计算的方法在 MOFs 材料的有机联结体尤其是其边缘位置寻找吸氢位的研究,Dalach 等^[57]采用密度泛函理论和 Møller-Plesset 二级微扰理论对氢与 MOFs 结合位、结合能及 Li 元素的掺杂对 MOFs 材料储氢性能影响的研究,也都是在理论模拟及量化计算 MOFs 材料的储氢性能及改进方法方面很出色的工作。

3 总结与展望

MOFs 材料作为储氢领域的一名新军,由于具有纯度高、结晶度高、成本低、能够大批量生产、结构可控等优点,正受到全球范围的极大关注,近年来已成为国际储氢界的研究热点。经过近 10 年的努力,MOFs 材料在储氢领域的研究已取得很大的进展,不仅储氢性能有了大幅度的提高,而且用于预测 MOFs 材料储氢性能的理论模型和理论计算也在不断发展、逐步完善。但是,目前仍有许多关键问题亟待解决。比如,MOFs 材料的储氢机理尚存在争议、MOFs 材料的结构与其储氢性能之间的关系尚不明确、MOFs 材料在常温常压下的储氢性能尚待改善。这些问题的切实解决将对提高 MOFs 材料的储氢性能并将之推向实用化进程发挥非常重要的作用。

相信经过国内外研究者的共同努力,MOFs 储氢材料将在解决未来越来越严重的能源危机中发挥重要作用。

参考文献

- [1] 毛宗强(Mao Z Q),刘志华(Liu Z H). 电池(Battery), 2002, 32(3): 150—152
- [2] Rowsell J L C, Yaghi O M. Microporous Mesoporous Material, 2004, 73: 3—14
- [3] Fang S S, Dong Y D. Nature, 2001, 23(5): 259—262
- [4] Chae H K, Siberio-P rez D Y, Yaghi O M, et al. Nature, 2004, 427: 523—527
- [5] 许炜(Xu W),陶占良(Tao Z L),陈军(Chen J). 化学进展(Progress in Chemistry), 2006, 18: 200—210
- [6] Tomic E A. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9: 3745—3752

- [7] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 2334—2375
- [8] Mueller U, Puetter H, Hesse M, et al. WO 2005049892-A1, 2005
- [9] 王素娜 (Wang S N), 江国庆 (Jiang G Q), 白俊峰 (Bai J F) 等. *无机化学学报* (*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), 2005, 21(1): 1—41
- [10] 洪茂椿 (Hong M C), 吴新涛 (Wu X T), 苏伟平 (Su W P) 等. *化学进展* (*Progress in Chemistry*), 2003, 15(4): 249—255
- [11] Bai J F, Virovets A V, Scheer M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(10): 1737—1740
- [12] Bai J F, Leiner E, Scheer M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(5): 783—786
- [13] Yaghi O M, Li H L, Davic C, et al. *Accounts of Chemistry Research*, 1998, 31: 474—484
- [14] Li H L, Eddaoudi M, Yaghi O M, et al. *Nature*, 1999, 402: 276—279
- [15] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, 2003, 300: 1127—1129
- [16] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N L, et al. *Science*, 2002, 295: 469—472
- [17] Pan L, Sander M B, Huang X Y, et al. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126: 1308—1309
- [18] Rowsell J L C, Millward A R, Yaghi O M, et al. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126: 5666—5667
- [19] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Journal of American Chemistry Society*, 2006, 128: 1304—1315
- [20] Kaye S S, Dailly A, Yaghi O M, et al. *Journal of the American Chemistry Society*, 2007, 129: 14176—14177
- [21] Furukawa H, Michael M A, Yaghi O M. *Journal of Material Chemistry*, 2007, 17: 3197—3204
- [22] Rosi N L, Kim J, Yaghi O M. *Journal of American Chemistry Society*, 2005, 127: 1504—1518
- [23] Panella B, Hirscher M, Müller U, et al. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 520—524
- [24] Vishnyakov A, Ravikovitch P I, Neimark A V, et al. *Nano Letter*, 2003, 3: 713—718
- [25] Wang Q, Johnson J K. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110: 577—586
- [26] Yaghi O M, Keefe M O, Ockwig N W, et al. *Nature*, 2003, 423: 705—714
- [27] Chen B L, Ockwig N W, Yaghi O M, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 4745—4749
- [28] Lee J Y, Pan L, Kelly S P, et al. *Advanced Materials*, 2005, 17: 2703—2706
- [29] Förster P M, Eckert J, Chang J S, et al. *Journal of American Chemistry Society*, 2003, 125: 1309—1312
- [30] Férey G, Latroche M, Serre C, et al. *Chemistry Communication*, 2003, 2976—2977
- [31] Latroche M, Surble S, Serre C, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 8227—8231
- [32] Zhou W, Wu H, Yildirim T. *Journal of American Chemistry Society*, 2008, 130: 15268—15269
- [33] Wang X S, Ma S Q, Zhou H C. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 3145—3152
- [34] Fang Q R, Zhu G S, Jin Z, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 6638—6642
- [35] Xue M, Zhu G S, Li Y Y, et al. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8: 2478—2483
- [36] Li Y Q, Xie L, Li X G, et al. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 10372—10377
- [37] Wang Y, Cheng P, Yan S P. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46: 4530—4534
- [38] Dinca M, Dailly A, Liu Y, et al. *Journal of the American Chemistry Society*, 2006, 128: 16876—16883
- [39] Dinca M, Long J R. *Journal of the American Chemistry Society*, 2007, 129: 11172—11176
- [40] Dinca M, Yu A F, Long J R. *Journal of the American Chemistry Society*, 2006, 128: 8904—8913
- [41] Choi H J, Dinca M, Long J R. *Journal of the American Chemistry Society*, 2008, 130: 7848—7850
- [42] Dybtsev D N, Kim D, Kim K, et al. *Journal of American Chemistry Society*, 2004, 126: 32—33
- [43] Li Y W, Yang R T. *AIChE Journal*, 2008, 54: 269—279
- [44] Li Y W, Yang R T. *Journal of American Chemistry Society*, 2006, 128: 726—727
- [45] Li Y W, Yang R T. *Journal of American Chemistry Society*, 2006, 128: 8136—8137
- [46] Liu Y Y, Zeng J L, Sun L X, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 4005—4010
- [47] Mulfort K L, Hupp J T. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 7936—7938
- [48] Han S S, Deng W Q, Goddard W A. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 6289—6292
- [49] Han S S, Goddard W A. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 13431—13436
- [50] Yang Q Y, Zhong C L. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 11862—11864
- [51] Chen B L, Ockwig N W, Millward A R, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 4745—4749
- [52] Yang Q Y, Zhong C L. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 655—658
- [53] Zhang L, Wang Q, Liu Y C. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111: 4291—4295
- [54] Li Y W, Yang F H, Yang R T. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 3405—3411
- [55] Klontzas E, Mavrandonakis A, Klopffer W, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 13635—13640
- [56] Buda C, Dunietz B D. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 10479—10484
- [57] Dalach P, Frost H, Ellis D E, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 9278—9284