

سنتر و شناسایی شبکه آلی فلزی MOF-199 دوپ شده با کاتیون های سدیم به منظور ذخیره

سازی هیدروژن در دمای محیط

منصور انبیاء^{۱*}، مجتبی فریادرس^۱ و علی غفاری نژاد^۲^۱ آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانوپروس، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲ آزمایشگاه تحقیقاتی نمونه های حقیقی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۵

تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۲/۳

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۲۸

چکیده

در طی دهه گذشته شبکه های آلی فلزی^۱ به طور گسترده ای به عنوان گزینه های جدیدی برای ذخیره سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته اند. مساحت سطح بالا و حفرات منظم این مواد را گزینه های مناسبی برای ذخیره سازی هیدروژن مطرح کرده است. در اینجا یون های سدیم به روش همزمانی^۲ وارد حفرات شبکه آلی فلزی MOF-199 ($Cu_3(BTC)_2$) شده و جذب هیدروژن آن در دمای محیط اندازه گرفته شده است. شبکه آلی فلزی $Na.Cu_3(BTC)_2$ با استفاده از تکنیک های مختلف $FT-IR, XRD, SEM, BET, TG$ شناسایی شده است. بررسی ها نشان داد که پس از وارد کردن یون های سدیم به ساختار شبکه آلی فلزی ساختار اولیه تغییر نکرده است و نیز مساحت سطح آن از $1300 m^2/g$ به $1434 m^2/g$ و میزان جذب هیدروژن از $1 wt\%$ به $4 wt\%$ ر ۱ به میزان ۴۰ درصد افزایش می یابد. علت افزایش جذب هیدروژن با وارد کردن یون های سدیم به ساختار می تواند به دلیل افزایش برهمکنش فیزیکی (افزایش انرژی پیوندی) بین مولکول های هیدروژن و یون های سدیم و هم چنین افزایش مساحت سطح باشد. بنابراین یون های سدیم به عنوان مکان های اضافی جذب عمل کرده و مولکول های هیدروژن را جذب می نمایند.

واژه های کلیدی: شبکه آلی فلزی MOF-199 ($Cu_3(BTC)_2$)، شبکه آلی فلزی $Na.Cu_3(BTC)_2$ ، ذخیره سازی هیدروژن، دوپ کردن سدیم، مواد نانو متخلخل، سنتر به روش همزمانی

۱- مقدمه:

در حال حاضر جستجو برای پیدا کردن یک منبع انرژی مناسب یکی از دغدغه های اساسی جامعه جهانی می باشد. تقاضای جامعه جهانی برای یک جایگزین مناسب انرژی برای سوخت های فسیلی به دلیل آلودگی زیست محیطی آنها در حال گسترش می باشد [۱]. گاز هیدروژن به دلیل آلودگی پایین آن و دانسیته انرژی بالای آن ($142 kJ/g$) که سه برابر دانسیته انرژی بنزین ($47/2 kJ/g$) می باشد، سوخت مناسبی می باشد [۲]. به علاوه، فراوانترین عنصر در جهان است، که به راحتی می تواند سنتر شود و زمانی که در یک سلول سوختی با اکسیژن می سوزد تنها آب به عنوان یک محصول جانبی از آن تولید می شود؛ بنابراین با محیط زیست کاملاً سازگار می باشد [۳]. مهم ترین هدف برای ذخیره سازی هیدروژن مربوط برنامه های

* نویسنده مسوول: دانشیار شیمی تجزیه، تهران، نارمک، خیابان فرجام، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی مواد نانومتخلخل

حمل و نقل می باشد. دلیل اصلی اش این است که بخش حمل و نقل بزرگترین مصرف کننده مواد نفتی می باشد، در نتیجه این بخش به یکی از بزرگترین منابع آلاینده های موجود در هوا مانند اکسیدهای کربن و نیتروژن تبدیل شده است [۴]. در سال ۲۰۰۹ سازمان انرژی امریکا مجموعه اهداف سیستم های ذخیره سازی هیدروژن را تنظیم کرد: تا سال ۲۰۱۰ ظرفیت سیستم وزن سنجی مقدار 0.45 kg/kg و ظرفیت سیستم حجم سنجی 0.28 kg/L و تا سال ۲۰۱۵ ظرفیت سیستم وزن سنجی مقدار 0.55 kg/kg و ظرفیت سیستم حجم سنجی 0.40 kg/L در دمای عملیاتی ۳۳۳-۲۳۳ کلوین و تحت فشار تحویل حداکثر ۱۰۰-۶۰ بار می باشد [۵]. اما چالش اصلی در توسعه چنین فناوری بحث ذخیره سازی مواد می باشد [۶]. برای ذخیره سازی گاز هیدروژن دو فن آوری متداول استفاده می شود، فن آوری اولیه ذخیره سازی گاز هیدروژن در مخازن تحت فشار که در آن گاز هیدروژن در مخازن تحت فشار بالا ساخته شده از فولاد و یا مواد کامپوزیت ذخیره می شود. فن آوری دوم ذخیره سازی هیدروژن مایع در مخازن برودتی می باشد. هر دو فناوری دارای معایبی برای برنامه های کاربردی متحرک می باشند. در واقع گاز هیدروژن حجم زیادی را در دمای اتاق اشغال می کند و فشار بالایی در حدود چند صد بار برای رسیدن به ظرفیت ذخیره سازی بالای هیدروژن مورد نیاز می باشد. هیدروژن مایع با موفقیت به عنوان نیروی محرکه سفینه های فضایی استفاده شده است، برای متراکم کردن هیدروژن دمای ۲۰ کلوین نیاز می باشد که انرژی مورد نیاز برای مایع کردن آن بسیار زیاد می باشد [۷].

راه های دیگر ذخیره سازی هیدروژن استفاده از موادی می باشد که با هیدروژن برهمکنش فیزیکی و یا شیمیایی دارند. در جذب شیمیایی مقدار جذب بالا بوده اما واجذب هیدروژن نیاز به دماهای بالا دارد که این یکی از معایب اساسی جذب شیمیایی می باشد. از جمله موادی که با هیدروژن برهمکنش شیمیایی دارند شامل هیدریدهای فلزی، هیدروکربن های سنتزی، آمونیاک، آمین بوران ها، کمپلکس ها، فرمیک اسید، مایعات یونی ایمیدازولیوم می باشند و موادی که برهمکنش فیزیکی با هیدروژن دارند شامل نانو لوله های کربنی، کربن فعال، پلیمرهای متخلخل، پلیمرهای دوپ شده، شبکه های آلی کووالانسی (COF) و شبکه های آلی فلزی (MOFs) می باشند. شبکه های آلی فلزی دارای یک ساختار منظم، متشکل از فلز و لیگاند های آلی بوده و ساختار منافذ به گونه ای می باشد که می تواند توسط مهندسی شیمی به منظور کاربرد خاصی طراحی شود [۸]. این ساختارها دارای مساحت سطح بسیار بالایی که تا به حال گزارش شده است می باشند که این مقدار در بعضی از ساختارها حتی تا 6200 متر مربع بر گرم هم می رسند. همچنین دارای حفرات داخلی منظم و بزرگ می باشند [۹]. ویژگی جالب توجه دیگر این شبکه ها این است که دارای یون های بسیار زیادی در ساختار خود می باشند که این یون ها می توانند در برهمکنش با هیدروژن شرکت داشته باشند [۱۰]. برای اولین بار در سال ۲۰۰۳ یاقی و همکارانش ذخیره سازی هیدروژن را بر پایه ی شبکه های آلی فلزی گزارش دادند. بعد از آن انرژی هیدروژن به ویژه ذخیره سازی آن مورد توجه زیادی قرار گرفت. شبکه های آلی فلزی هیدروژن را در شکل مولکولی خود در دماهای پایین ذخیره می کنند. هیدروژن به

طور موثر در داخل حفرات با تراکم بالا فشرده شده، و در نتیجه در مقایسه با گاز آزاد تراکم حجمی هیدروژن در همان دما و فشار افزایش می‌یابد [۱۱].

اگرچه برخی از شبکه‌های آلی فلزی ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن قابل توجهی با حداکثر جذب هیدروژن در حدود ۱۱٪ وزنی، که بیش تر از هدف سازمان انرژی آمریکا در سال ۲۰۱۰ (۶٪ وزنی)، می باشد اما درجه حرارت کم مورد نیاز برای جذب مانع برنامه‌های ذخیره سازی می‌باشد. دمای پایین مورد نیاز برای جذب عمدتاً مربوط به انرژی پیوندی کم بین مولکول‌های هیدروژن و شبکه آلی فلزی می‌باشد، که جذب در مواد را اعم از جامدات متخلخل یا هیدریدها تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۲].

راه‌های مختلفی برای افزایش جذب هیدروژن و بهینه کردن انرژی پیوندی هیدروژن با سطح ماده مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. از جمله مواردی که برای افزایش برهمکنش جذب هیدروژن با شبکه‌های آلی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد الحاق کردن^۳، سرریز کردن^۴، نشانیدن^۵ و در نهایت دوپ کردن فلزات^۶ می باشد [۱۳].

در این کار شبکه آلی فلزی $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ مورد بررسی قرار گرفته است. علت انتخاب این شبکه حضور یون‌های اشباع نشده مس در ساختار شبکه می‌باشد که پس از فعالسازی آن، مولکول‌های آب از ساختار خارج شده و مکان‌های مناسب جذب ایجاد می‌شود. همچنین به دلیل حضور حفرات با سه نوع اندازه مختلف و مناسب برای جذب هیدروژن شرایطی را ایجاد می‌نماید که هم در فشار بالا و هم در فشارهای پایین جذب مناسبی را ایجاد کند. به علاوه با وارد کردن یونهای سدیم از طریق سنتز همزمانی به ساختار شبکه آلی فلزی، میزان افزایش جذب آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد موردنیاز:

نیترات مس سه آبه (خلوص ۹۹٫۵٪ مرک)، ۱-۳-۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید (خلوص ۹۵٪)، استات سدیم سه آبه (خلوص ۹۸٪ مرک)، آب دیونیزه شده، اتانول (خلوص ۹۶٪ مرک)

۲-۲- سنتز $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$:

برای سنتز شبکه آلی فلزی $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ مقدار ۲٫۳۲۷ گرم از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در ۲۴ میلی لیتر آب دی یونیزه شده حل شد. هم چنین مقدار ۱٫۴۱۴ گرم از بنزن ۱،۳،۵ تری کربوکسیلیک اسید (H_3BTC) در مقدار مساوی ۲۴ میلی لیتر

^۱catenation

^۲spillover

^۳impregnation

^۴metal doping

از اتانول و آب دی یونیزه شده حل شد. این دو به هم اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعدی مقدار ۰٫۵۳۱۷ گرم استات سدیم ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در ۵ میلی لیتر آب دی یونیزه شده حل شد و به مواد اولیه شبکه اضافه شد. سپس محلول به مدت یک ساعت در دمای محیط هم زده شد. در مرحله بعدی مواد فوق به درون اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۱۵ ساعت درون اتوکلاو در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس مخلوط تا دمای محیط سرد شد و پس از تشکیل کریستال ها ماده صاف شد و چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد. در نهایت ماده صاف شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

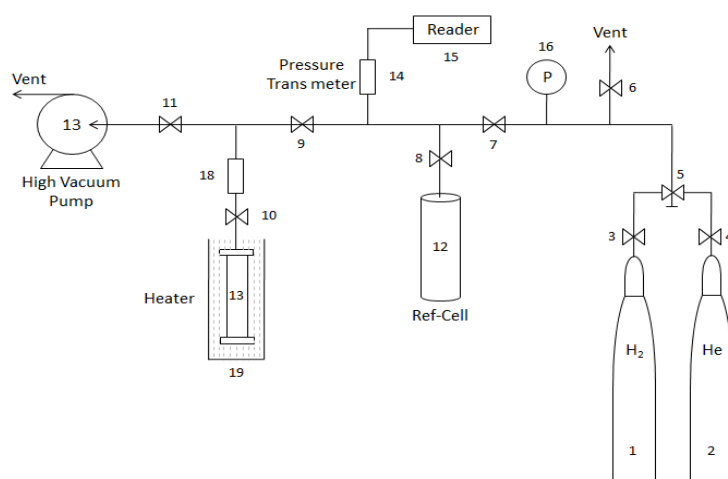
۲-۳- شناسایی $\text{Na} \cdot \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$:

پس از سنتز، ماده $\text{Na} \cdot \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ با فنون پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز گرمایی (TGA) و جذب و واجذب نیتروژن (BET) مورد شناسایی قرار گرفت.

۲-۴- جذب هیدروژن

به منظور بررسی میزان جذب هیدروژن بر روی ماده $\text{Na} \cdot \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ از روش حجم سنجی سیورت (شکل ۱) استفاده شد. در آغاز آزمایش باید جاذب آماده سازی شود یعنی باید از وجود هر گونه گاز که ممکن است در شرایط محیطی جذب کرده باشد، تمیز شود تا جاذب تازه جهت انجام فرایند جذب سطحی آماده شود. از این رو میزان ۰٫۵ گرم جاذب وزن شده، درون مخزن جذب ریخته و به دستگاه متصل شد و شیرهای شماره ۹، ۱۰ و ۱۱ باز شده و بقیه شیرها بسته شد. سپس مخزن جذب درون هیتر قرار داده شد و برای جلوگیری از اتلاف حرارت با ذرات ریز شن پر شد و دمای آن در 120°C تنظیم گردید. پس از ثابت شدن دما پمپ خلاء روشن شد. این شرایط به مدت ۳ ساعت حفظ شده تا در اثر حرارت و شرایط خلاء گازهای باقی مانده درون حفره های جاذب کاملاً خارج شوند. پس از پایان مدت زمان مذکور ابتدا شیرهای شماره ۱۰ و ۱۱ بسته شده و سپس پمپ خلاء و هیتر خاموش شد. در این شرایط مخزن جذب آرام آرام با دمای محیط به تعادل می رسد. سرانجام جاذب که تحت شرایط خلاء حفظ شده است آماده استفاده در فرایند جذب سطحی است.

از آن جایی که میزان جذب گاز هلیوم توسط جاذب ناچیز است از این گاز جهت اندازه گیری حجم فضای خالی (حجم فضای مرده مخزن جذب و حجم تخلخل جاذب) استفاده می شود.

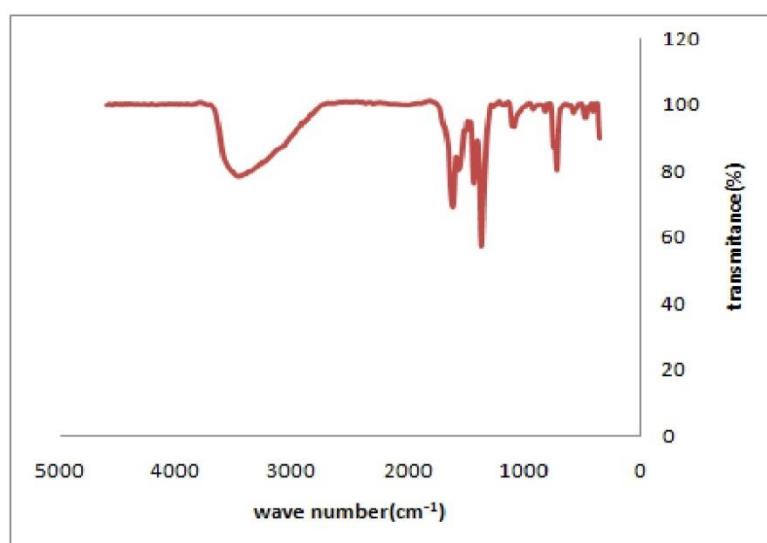


شکل ۱. دستگاه اندازه گیری جذب و واجذب هیدروژن

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف FT-IR:

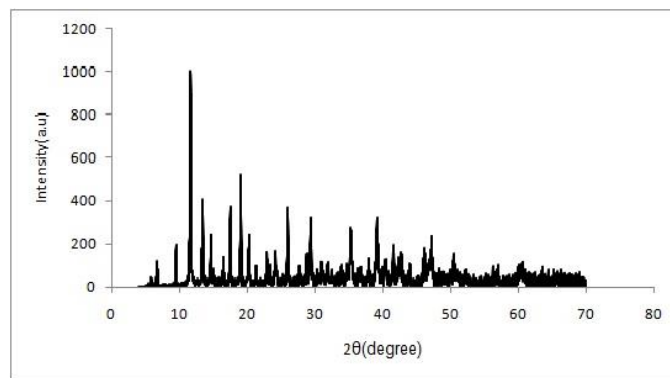
طیف FT-IR ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ در شکل (۲) نشان داده شده است. طیف FT-IR ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ شامل پیک های اصلی در اعداد موجی 3446 ، 1625 و 1444 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حضور مولکول های آب و اتانول موجود در حفرات ماده، گروه کربونیلی بنزن تری کربوکسیلیک اسید و پیوندهای دو گانه حلقه بنزنی می باشد؛ که این مقادیر با ساختار ماده سنتز شده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ همخوانی دارد و نشان می دهد که می تواند به عنوان یک آزمون اولیه، سنتز ماده مورد نظر را تأیید نماید.



شکل ۲. طیف FT-IR ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$

۳-۲- بررسی الگوی XRD

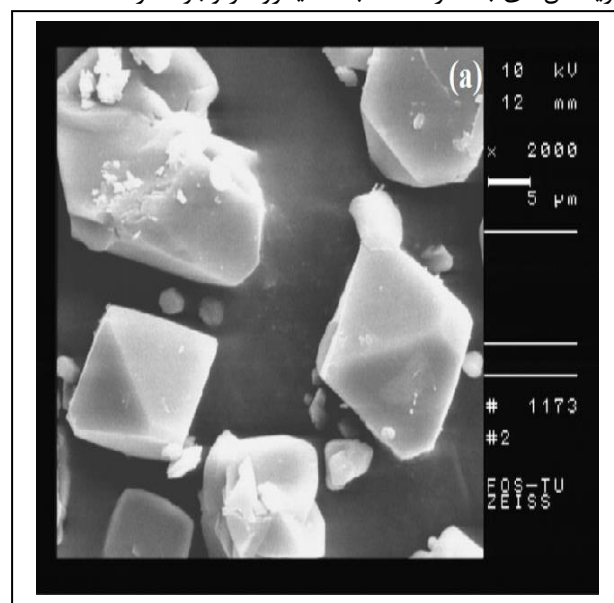
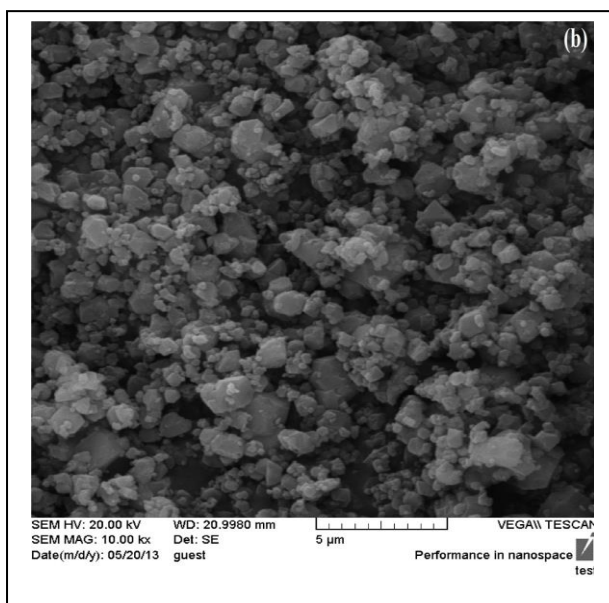
الگوی پراش XRD ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ در شکل (۳) نشان داده شده است که کریستالی بودن ساختار را نشان می‌دهد. پیک انکساری اصلی در $2\theta = 11^\circ$ نشان داده شده است که مطابق با گزارشات قبلی می‌باشد و کریستالی بودن ماده را تأیید می‌نماید [۱۴]. با توجه به اینکه پس از وارد کردن سدیم به ساختار ماده مکان پیک‌ها جابجا نشده است، نشان دهنده این است که ساختار اصلی ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ حفظ شده است که دلیل آن استفاده از مقادیر متوسط سدیم برای اصلاح شبکه می‌باشد که در صورت وارد شدن بیش از حد سدیم به ساختار پیک اصلی شبکه از بین می‌رود.



شکل ۳. الگوی XRD ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$

۳-۳- بررسی تصاویر SEM

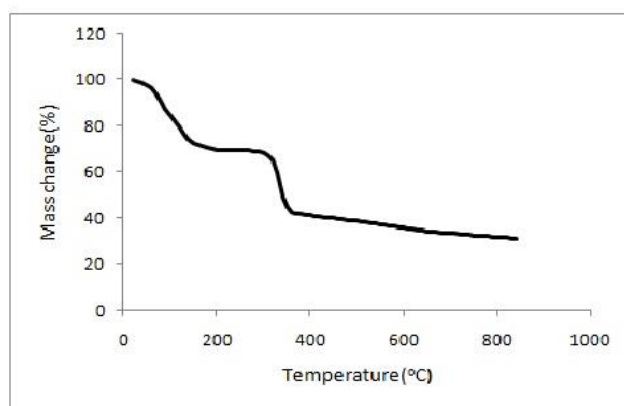
تصویر میکروسکوپ الکترونی ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ در شکل (۴) نشان داده شده است. تغییر در تصویر میکروسکوپ الکترونی ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ نسبت به ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ نشان می‌دهد که یون‌های سدیم وارد ساختار شده است و کریستال‌های با اندازه مناسب ۲ میکرومتر وجود دارد.



شکل ۴. مورفولوژی سطح ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (a) و $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ (b)

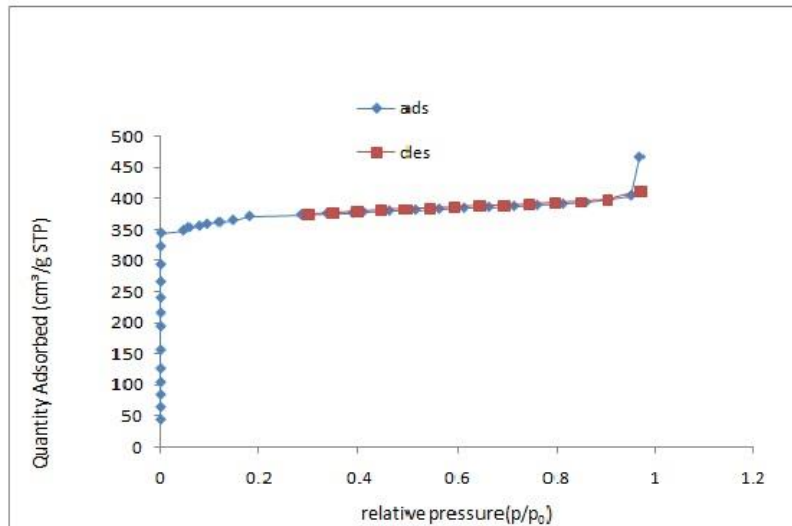
۳-۴- بررسی تجزیه وزن سنجی حرارتی

پایداری حرارتی ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ با توجه به نتایج حاصل از تجزیه وزن سنجی حرارتی در اتمسفر نیتروژن توضیح داده می‌شود (شکل ۵). نمودار TGA نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده تا دمای 300°C پایدار است. کاهش وزن در دو مرحله مشاهده شده است: اولین مرحله در دمای $180-25^\circ\text{C}$ ، مربوط به خروج مولکول‌های آب مهمان و مولکول‌های حلال به دام افتاده حین سنتز ترکیب است و در این مرحله کاهش $30/52\%$ در وزن مشاهده شده است و در مرحله دوم تخریب و تجزیه بخش‌هایی از اسکلت آلی جاذب در 300°C اتفاق افتاده است که کاهش $30/06\%$ در وزن جاذب نشان داده است و ترکیب پایدار نهایی احتمالاً اکسیدهای مس ایجاد شده است. نمودار TGA این ترکیب پایداری نسبتاً پایین شبکه‌های آلی فلزی را به خاطر داشتن بخش‌های آلی در چارچوب ساختاری آن‌ها تأیید می‌نماید.

شکل ۵. نمودار TGA ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$

۳-۵- آزمایش جذب و واجذب نیتروژن

شکل (۶) ایزوترم جذب و واجذب N_2 را برای ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ ارائه می‌دهد. ایزوترم جذب گاز دقیقاً از نوع ۱ می‌باشد که بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک مهم‌ترین ویژگی این ایزوترم این است که در فشارهای پایین، یک افزایش سریع در جذب دیده می‌شود و در فشارهای بالا منحنی به شکل یک خط تقریباً افقی در می‌آید. این ایزوترم منحنی لانگمیر نیز نامیده می‌شود. در این منحنی یک جذب تک لایه در فشار پایین اتفاق می‌افتد، که بیان‌کننده برهمکنش قوی میان گاز و سطح جاذب می‌باشد (۱۵). طبق جدول ۱ مساحت سطحی ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ برابر با $1433 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد درحالی‌که مساحت سطحی ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ برابر با $1370 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد.



شکل ۶ ایزوترم جذب و واجذب ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$

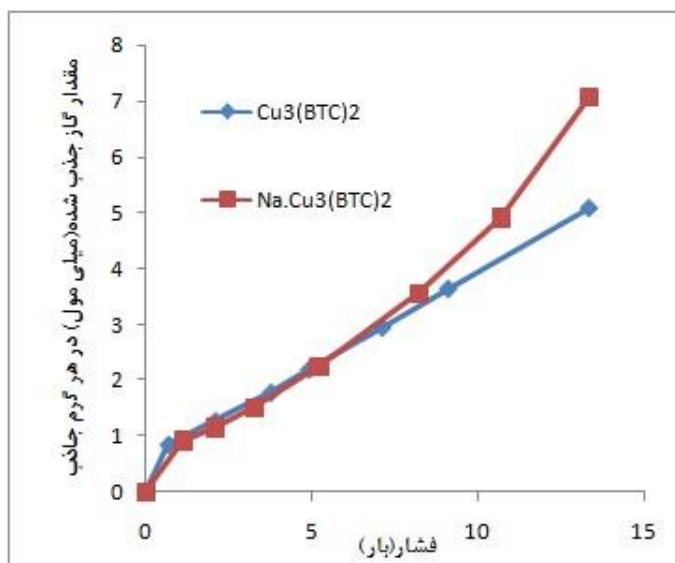
جدول (۱) اطلاعات مربوط به مساحت سطح جذب، حجم تخلخل و میانگین اندازه حفرات را برای جاذب سنتز شده نشان می‌دهد. حجم تخلخل بالا و توزیع اندازه حفرات نزدیک به قطر سینتیکی مولکول هیدروژن موجب شده است که جاذب سنتز شده کارایی مطلوبی در جذب گاز هیدروژن داشته باشد.

جدول ۱. خواص ساختاری و ظرفیت جذب گاز هیدروژن بر روی ساختار ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ و $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$

ماده	مساحت سطح BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	حجم کلی حفرات ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	قطر متوسط حفرات (nm)
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	۱۳۷۰	۰/۵۷۳	۱/۶۷
$\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$	۱۴۳۳	۰/۷۱۶	۱/۹۹

۳-۶- خواص جذبی هیدروژن

برای اندازه‌گیری میزان جذب هیدروژن از دستگاه حجم سنجی به روش سیورتنس در دمای محیط و فشارهای متوسط استفاده شده است. میزان هیدروژن جذب‌شده به صورت ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالت محاسبه شده است. ایزوترم جذبی هیدروژن بر روی ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ و $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) و فشارهای مختلف در محدوده ۰-۱۵ bar در شکل (۷) نشان داده شده است. این ساختار ظرفیت جذبی ۱/۴wt% را در فشار ۱۵ بار و دمای ۲۹۸ کلوین نشان می‌دهد. افزایش ظرفیت جذب ماده $\text{Na.Cu}_3(\text{BTC})_2$ (۱/۴wt%) نسبت به ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (۱wt%) به دلیل حضور یون‌های سدیم بوده که برهمکنش مناسب و پیوند قویتری را با مولکول‌های هیدروژن ایجاد کرده و موجب شده است حدود ۴۰ درصد جذب هیدروژن افزایش یابد. باید دقت کرد که استفاده از مقادیر بالای سدیم باعث مسدود شدن حفرات ماده $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ شده و میزان جذب را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد. در این کار از مقادیر متوسط سدیم استفاده شده است.



شکل ۷. ایزوترم جذبی H₂ در فشارهای مختلف و دمای ۲۹۸ کلون ماده Cu₃(BTC)₂ (MOF-199) و Na.Cu₃(BTC)₂ (Na.MOF-199)

۴- نتیجه گیری

شبکه آلی فلزی Na.Cu₃(BTC)₂ به صورت همزمانی با وارد کردن یون‌های سدیم به ساختار با استفاده از روش هیدروترمال به منظور ذخیره‌سازی گاز هیدروژن سنتز شده است. ساختار با استفاده از تکنیک‌های مختلف FT-IR, XRD, SEM, BET, TG شناسایی شده است. دلیل انتخاب شبکه آلی فلزی Cu₃(BTC)₂ مساحت سطح بالای آن می‌باشد که با وارد کردن یون‌های سدیم به ساختار این ماده مساحت سطح افزایش می‌یابد و مکان‌های برهمکنش جدیدی را با هیدروژن ایجاد می‌نماید. بررسی‌ها نشان داد که پس از وارد کردن یون‌های سدیم به ساختار شبکه آلی فلزی ساختار اولیه تغییر نکرده است و نیز مساحت سطح آن از ۱۳۰۰ m²/g به ۱۴۳۴ m²/g و میزان جذب هیدروژن از ۱ wt% به ۱/۴ wt% به میزان ۴۰ درصد افزایش می‌یابد. دلیل دیگر انتخاب شبکه آلی فلزی Cu₃(BTC)₂ مواد اولیه نسبتاً ارزان آن می‌باشد که می‌توان در کارهای صنعتی هم در صورت نیاز مورد استفاده قرار گیرد.

۵- مراجع:

- [1] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, P.N. Trikalitis, and G. E.Froudakis, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 8359–8363.
- [2] Z. Xiang and D. Cao, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 2691.
- [3] X. Hu, M. Fan, B.F. Towler, M. Radosz, D.A. Bell, and O.A. Plumb, *Hydrogen Adsorption and Storage*. William Andrew, (2010) 157-245.
- [4] J.L. C. Rowsell and O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4670–4679.
- [5] J. Sculley, D. Yuan and H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2721.
- [6] M. Anbia, V. Hoseini and S. Sheykhi, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1149–1152.

- [7] D. Broom. Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties. London, Springer, (2011) .
- [8] B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pötter, and M. Hirscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2138–2142.
- [9] A. Morozan and F. Jaouen, *Environ. Sci.* 5 (2012) 9269.
- [10] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
- [11] K. Srinivasu and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 16984–16991.
- [12] R. Zou, A.I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao and D.D. Hickmott, *CrystEngComm.* 12 (2010) 1337–1353.
- [13] H. Reardon, J.M. Hanlon, R.W. Hughes, A. Godula-Jopek, T.K. Mandal and D.H. Gregory, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5951.
- [14] J. Xie, N. Yan, Z. Qu and S. Yang, *Journal of Environmental Sciences.* 24 (2012) 640–644.
- [15] Y. Yamada and J. I. Ozaka. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* 7 (2003) 237-262.