

IRMOF-3 의 수소 흡착 실험 및 Organic Linker 의 작용기에 따른 분자모델링 연구

이은성*, 오유진*, 윤지혜*, 김자현*, 김대진**, 이태범**, 최승훈**†, 이 준***, 조성준***

*승실대학교 화학과, **(주)인실리코텍, ***전남대학교 응용화학공학부

Hydrogen adsorption experiments with IRMOF-3 as a sorbent, and the molecular modeling studies on the functionalized MOFs

Eungsung Lee*, Youjin Oh*, Jihye Yoon*, Jaheon Kim*, DaeJin Kim**,
Tae-Bum Lee**, Seung-Hoon Choi**†, Jun Lee***, Sung June Cho***

*Department of Chemistry, Soongsil University, **Insilicotech Co. Ltd.,

***Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

To find out rational design and synthetic strategies toward efficient hydrogen storage materials, molecular modeling and quantum mechanical studies have been carried out on the MOFs(Metal-Organic Frameworks) having various organic linkers and nanocube frameworks. The calculation results about the free volume ratio, surface area, and electron density variation of the frameworks indicated that the capacity of the hydrogen storage of MOFs was largely dependent on the specific surface area and electron localization around benzene ring rather than the free volume of MOFs. The prediction of the modeling study could be supported by the hydrogen adsorption experiments using IRMOF-1 and -3, which showed more enhanced hydrogen storage capacities of IRMOF-3 compared with the IRMOF-1's at both experimental conditions, 77K, $\angle H_2$ 1 atm and ambient temperature, $\angle H_2$ 35 atm.

주요기술용어 : MOF, IRMOF-3, nanocube(나노큐브), hydrogen(수소), storage(저장), adsorption(흡착), modeling(모델링)

1.서론

† Corresponding author : shchoi@insilicotech.co.kr

MOFs(Metal-Organic Frameworks)는 유기 다리 리간드가 배위결합을 통하여 금속 이온이나 금속 클러스터를 연결하여 형성되는 미세 다공성 결정성 화합물이다. 이 새로운 다공성 물질은

metal-organic 골격(framework)이 제공하는 균일한 공동(cavity)을 가지고 있어서 손님 분자나 이온을 선택적으로 가두거나 거를 수 있으며, 특별한 화학 반응의 촉매나 반응기(nano-reactor) 역할을 하기도 한다. 제올라이트 같은 무기 미세 다공성 물질보다는 골격의 열 안정성이 떨어지지만 최근에는 300 °C 이상까지도 안정한 화합물들의 합성에 대한 보고가 이루어지고 있다. 특히 진공에서 공동 내부의 손님 분자를 제거하여도 골격이 안정하게 유지되며 피흡착질을 가역적으로 흡착 및 탈착하는 기능을 갖고 있다. 제올라이트와 비교할 때 합성에 있어서 디자인의 개념을 더 잘 구현할 수 있다. 그리고 MOFs 의 골격은 역동성을 지닌 경우가 종종 있어서 기체 흡착 곡선의 모양이 기존의 IUPAC 이 제시한 전형과 크게 다른 경우를 나타내기도 한다¹⁾.

MOFs 가 저온 및 상온에서 기체 분자를 흡착 및 탈착할 수 있다는 성질의 대표적인 응용 사례로는 메탄 기체의 저장에 있어서 기존의 제올라이트 등이 지니고 있던 능력을 상회한다는 실험 결과들을 들 수 있다²⁾. 최근에는 더 나아가 수소 기체를 기존의 저장 방법보다 더 효과적으로 저장할 수 있다는 일련의 가능성 있는 연구 결과들이 보고 되고 있다³⁻⁷⁾. 기존의 수소 저장 합금의 경우와 달리 주로 물리 흡착에 의한 수소 저장이 이루어지므로 상대적으로 낮은 온도에서 수소의 흡착 및 탈착이 가역적으로 이루어지며, 골격을 구성하는 금속 이온과 유기 다리 리간드를 적절히 선택함에 따라 수소 저장 능력을 조절할 수 있다는 가능성이 장점으로 언급되고 있다. 이러한 특성으로 말미암아 DOE 가 제시한 경제적인 수소 저장을 이룰 수 있는 응용 가능성 있는 저장체로서 MOFs 을 개발하려는 구체적인 시도가 이루어지고 있다⁸⁾.

그러나 아직까지 수소 흡착과 MOFs 의 구조와의 상관관계에 대한 체계적인 연구는 미미한 수준이다. 단지 최근에 MOFs 의 유기 다리 리간

드의 종류에 따른 수소 흡착 거동에 대한 비교 보고가 있을 뿐이다⁷⁾. 특히, 흡착과 관련하여 금속 이온과 유기 다리리간드의 역할, 그리고 표면적(surface area) 이나 자유 부피(free volume) 등과의 상관관계에 대한 체계적 연구는 보고된 바가 없다. 이러한 맥락에서 경제성이 있는 수소 저장체로서의 MOFs 를 개발하려는 시도의 일환으로, 본 연구에서는 나노 큐브 형태의 골격 구조를 지닌 MOFs 를 선택하여 분자 설계 기법을 이용한 종합적이고 효율적인 MOFs 디자인 방법을 모색하였다. 이러한 MOFs 는 $Zn_4O(L_3)$ ($L =$ 유기다리 리간드, organic linker) 의 구조식을 가지며 골격 구조는 CaB_6 의 B 의 그물이 갖는 위상 구조인 단순 입방 형태를 공통적으로 갖는다. 분자 모델링과 양자 역학적 계산을 통하여 IRMOF-3 를 포함한 나노 큐브를 갖는 다양한 MOFs 에 대한 효율적인 수소 저장체로서의 조건을 조사하였다. 이를 기반으로 organic linker 의 벤젠 고리에 작용기를 갖지 않는 IRMOF-1(= MOF-5)과 $-NH_2$ 기가 작용기(functional group)로 도입된 IRMOF-3 를 선택하여 제조하고 이에 대한 수소 흡착 실험을 77K 과 상온에서 각각 행하였고 이 결과와 모델링 결과와의 관계를 확인하였다.

2. IRMOF-1 과 -3 의 합성 그리고 수소 흡착 실험

문헌에 알려진 방법에 따라 solvothermal 합성을 하여 각각 무색과 갈색의 입방체 결정 형태로 IRMOF-1 과 IRMOF-3 을 용이하게 제조하였다^{2a)}. 이 경우 DEF(= N,N' -Diethylformamide) 대신에 DMF(= N,N' -Dimethylformamide) 를 사용하여 경제적인 합성을 하였다. Cu-K α X-선을 조사하여 얻은 분말 X-선 회절 패턴은 알려진 단결정 X-선 구조로부터 모사된 것과 일치하였다(Fig. 1). 또한, IRMOF-3 단결정의 실온에서의 단위세포(unit cell) 격자 상수와 공간군은 cubic, $a = 25.818(1)\text{\AA}$, Fm-3m 로 측정되어 역시 알려진 구조와 일치함을 확인하였다^{2a)}. 적외선 분광 스

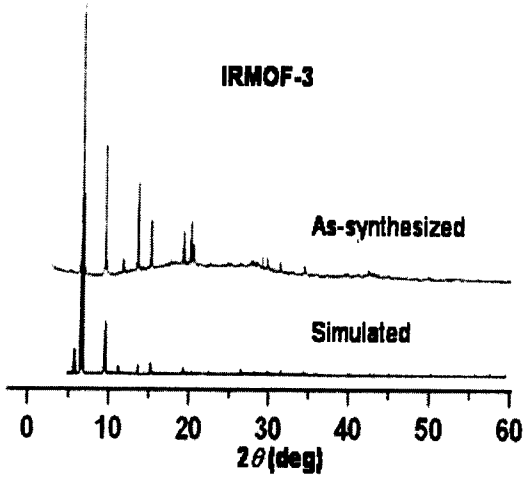


Fig. 1. XRPD patterns for IRMOF-3

펙트럼을 통해서 carboxylate 의 asymmetric 과 symmetric 신축 진동에 해당하는 봉우리를 확인하여 유기 다리 리간드가 음이온으로 결정상에서 존재하는 것을 확인하였으며, IRMOF-3 의 경우, IRMOF-1 에서 나타나지 않는, $-NH_2$ 에 의한 봉우리를 볼 수 있었다(Fig. 2). TGA(Scinco-S1000)를 이용한 열중량분석(질소 분위기, 10 mg, $5^\circ C/min$)을 통하여 공동의 존재, 골격 구조의 안정성을 확인하였다(Fig. 3). 제조된 IRMOF-1

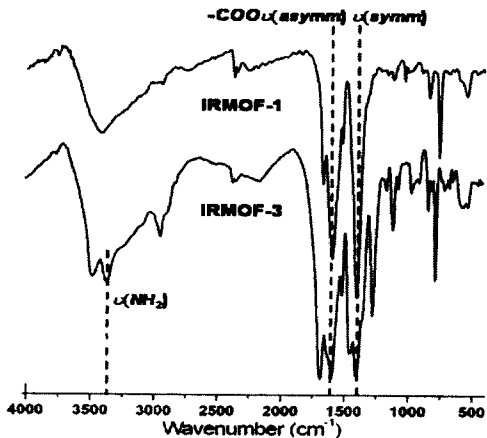
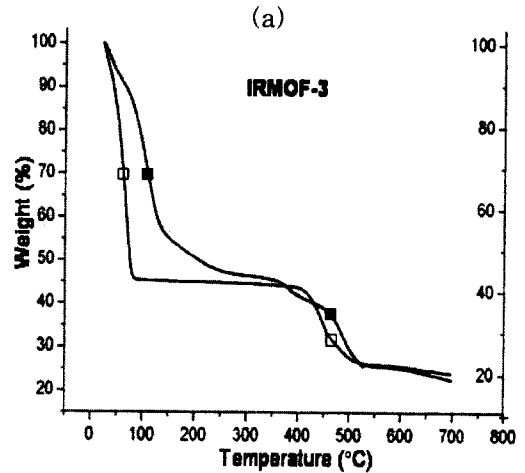
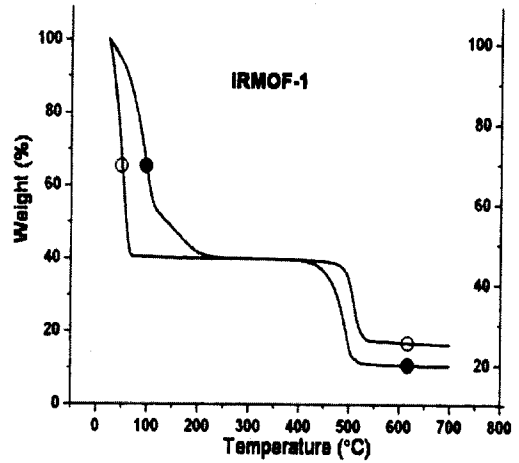


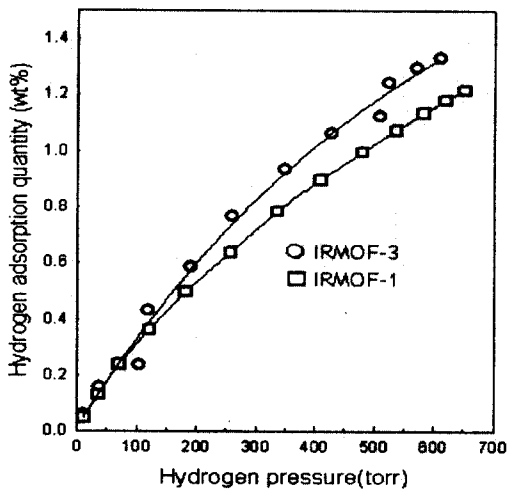
Fig. 2. FT-IR spectra of IRMOF-1 and -3.



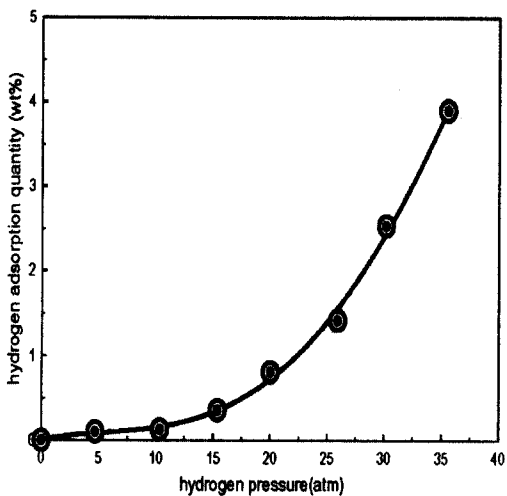
(b)

Fig. 3. TGA results for (a) IRMOF-1 and (b) IRMOF-3. The filled circle and square represent the as-synthesized products, and the empty ones for the samples treated by $CHCl_3$.

과 이를 $CHCl_3$ 로 충분히 씻어서 원래 공동 내부에 있던 DMF 를 $CHCl_3$ 로 치환시킨 시료에 대한 TGA 결과가 Fig. 3(a) 에 함께 도시되어 있다. $CHCl_3$ 는 DMF 보다 훨씬 낮은 온도에서 증발되므로 $\sim 50^\circ C$ 부터 공동 내부에 용매가 없는 상태의 골격 구조에 대한 열적 안정성을 쉽게 확인할 수 있었다. 이러한 열적 거동은 문헌에 보고된



(a)



(b)

Fig. 4. Hydrogen adsorption behavior of IRMOF-1 and -3 at 77K (a), and IRMOF-3 at ambient temperature (b).

것과 거의 일치한다^{2a)}. 또한 Fig. 3(b) 에 보인 IRMOF-3 에 대한 결과는 IRMOF-3 가 나노 큐브 MOFs 의 전형 화합물인 IRMOF-1 의 성질을 유사하게 보유하고 있음을 보여준다.

수소 흡착 실험은 IRMOF-1 과 IRMOF-3 에 대하여 각각 77K에서 약 수소 1 기압 까지 부피

법으로 측정하였다(Fig. 4(a)). 시료는 TGA 실험에서와 마찬가지로 공동 내부의 용매를 CHCl_3 로 치환시킨 것을 사용하였다. CHCl_3 에 담겨진 결정성 시료를 진공 라인에 옮긴 뒤 감압 하에서 직접 CHCl_3 를 제거하였으며, 50 °C 에서 하루 동안 역학 펌프와 확산 펌프를 이용하여 $<10^{-3}$ torr 까지 감압하였다. IRMOF-1 를 사용한 부피법에 의한 측정 결과는 이미 문헌에 보고 된 중량법이나 부피법에 의한 것들과 유사한 결과를 보여주었다⁷⁾. IRMOF-3 는 IRMOF-1 보다 증가된 수소 흡착량을 보였다. 나노 큐브 형태의 MOFs 중 에서 벤젠 고리에 작용기를 가진 것의 수소 흡착 실험은 유기 다리 리간드가 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-dicarboxylate 인 IRMOF-18 과 cyclobutane 고리를 갖는 IRMOF-6 에 대하여 각각 77K 과 실온에서의 보고가 있다^{3, 7)}. 특히, 77K 에서 측정된 값을 비교하면 IRMOF-18 이 1 기압에서 ~0.89 wt% 인데 비하여 IRMOF-1 은 ~1.2 wt%, 그리고 IRMOF-3 는 ~1.4 wt% 의 수소 흡착량을 나타내었다. 이러한 패턴은 분자 모델링 연구를 통하여 예상된 결과이며, 흡착 실험을 통해서 벤젠 고리의 치환기에 따른 수소 저장량의 차이가 있음이 확인되었다. 고압에서의 IRMOF-3 가 갖는 수소 흡착 거동을 살펴보기 위하여 상온에서 35 수소 기압까지 PCT 법으로 4 회 반복 측정하였다. 표준 시료를 이용하여 보정 곡선을 실험 전후에 얻었고 이를 IRMOF-3 의 실험 결과에 보정 적용하였다. 이 결과 수소 20 기압까지는 IRMOF-1 의 흡착 곡선과 유사한 거동을 나타내었으나 이 후부터 수소 흡착량이 증가하여 35 기압에서 ~4 wt% 의 수소가 흡착되는 것을 확인하였다(Fig. 4(b)). 이는 문헌에 보고된 상온에서의 48 atm 에서의 IRMOF-1 이 갖는 1.65 wt% 에 비하여 월등히 높은 값이다⁶⁾. IRMOF-1 이나 IRMOF-3 는 ~3000 m^2/g 의 표면적을 갖는다. 1 기압 부근의 낮은 압력에서는 유효 표면적의 부분만이 수소 흡착에 이용되고 있음을 가정하면, 77K, 수소 1 기압에서의 수소 흡착 거동으로부터 고압에서의

수소 흡착 거동을 예측하는 것은 무리가 따를 수 있다. 작용기의 차이가 주는 효과를 비교하기 위하여 IRMOF-1 을 표준 시료로 하여 고압에서의 수소 흡착 거동을 IRMOF-3 와 동일한 방법으로 수행할 필요가 있으며 이러한 결과와 더불어 다른 나노 큐브 형태의 MOFs 에 대한 실험 결과가 축적이 되면 유기 다리리간드의 치환체에 따른 수소 흡착 거동에 대한 관련성에 대한 분석을 할 수 있을 것이다.

3. 분자 설계 기법에 의한, 효율적 수소 저장체 후보 MOFs 의 선별

향상된 수소 저장 능력을 가질 수 있는 새로운 다공성 MOFs 을 보다 신속하고 합리적인 방법으로 합성할 수 있도록 컴퓨터 모의실험에 기반을 둔 분자설계 기법을 도입하였다^{9,10}. 분자설계 기법은 수소 저장 능력이 알려진 다공성 MOFs 을

기초로 수소 흡착 용량에 영향을 주는 작용기의 특징에 대하여 분자 수준에서 체계적인 조사를 수행하여 줌으로써 수소 저장 능력을 높일 수 있는 새로운 유기 작용기와 금속 화합물을 설계하는 것이다.

유기 다리 리간드 또는 organic linker 의 분자 구조와 수소 흡착 용량과의 상관성을 조사하기 위하여 Fig. 5 에 도식된 바와 같은, 12 종류의 다른 리간드로 합성된 16 개의 서로 다른 나노 큐브 형태의 구조에 대하여 분자 모델링 기법을 이용하여 비표면적(specific surface area)과 자유 부피비율(free volume ratio)을 조사하였다. 효율적인 구조 탐색을 위해 컴퓨터를 이용한 분자 모델링 기법을 이용하여 구조에 따른 이론적인 수소 저장능력을 계산하여 Table 1 에 나타내었다. Accelrys사의 Cerius² 패키지¹¹)를 이용하여, 전체 자유부피 비는 각 단위세포 부피에서 골격을 구성하는 원자들의 van der Waals 부피를 제외한

Table 1. Theoretical free volume ratio, specific surface area, and hydrogen storage capacity for various MOFs

Ligand Number in Fig. 5	Total free volume(%)	Accessible free volume(%)	Specific surface area (m ² /g)	Hydrogen Capacity* (%wt)
05	68.6	47.0	3764.1	26.6(22.5)
11	69.6	48.9	3531.3	28.6(21.1)
04	71.3	51.0	3792.0	30.2(22.7)
13	70.8	51.4	3244.4	29.2(19.4)
07	74.1	55.8	3565.9	33.6(21.3)
09	75.2	57.4	3645.1	38.3(21.8)
06	76.9	60.0	3741.1	40.0(22.4)
02	78.1	62.2	2978.9	35.2(17.8)
03	78.5	62.8	3554.4	43.2(21.3)
15	80.6	65.7	6602.6	106.6(39.4)
01	80.5	66.2	3552.8	49.1(21.2)
08	84.7	72.5	3644.6	69.6(21.8)
12	84.6	73.4	4222.5	84.5(25.2)
14	85.6	75.2	3992.7	87.0(23.9)
10	87.6	77.8	4066.9	103.5(24.3)
16	91.4	84.7	6742.4	277.9(40.3)

*First values are calculated from accessible free volume ratio, while the values in parenthesis are from specific surface area based on monolayer adsorption. Closest packing of dihydrogen molecules on the adsorption sites was assumed, and the values are meaningful when they are compared with each other.

비어 있는 공간의 부피를 전체 부피에 대한 비로 표현하였고, 접근 가능한 자유 부피 비는 probe 반경 1.0 Å 으로 정의된 수소 분자가 접근할 수 있는 부피 비를 의미하며, 표면적은 Connolly surface¹²⁾를 이용하여 계산하였다. 한편, 계산된

접근 가능한 자유부피 공간에 이론적으로 채울 수 있는 수소의 양과 조사된 비표면적에 단층 흡착을 가정하여 존재할 수 있는 수소의 양을 근거로 이론적 수소 저장 능력을 계산하였다. 각 구조의 순위는 접근 가능한 부피비가 높은 순으로

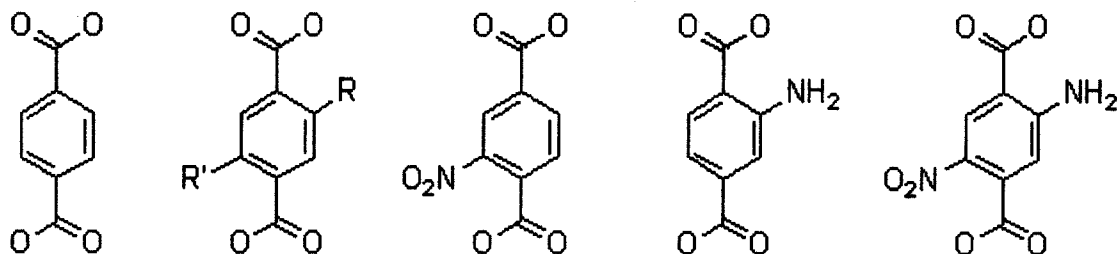


Fig. 6. Schematic drawings of the organic linkers used for the modeling studies.

정렬하여 전체 격자 부피 대비 수소 저장을 위한 부피가 큰 순서로 정렬되었다. 현재까지 실험적으로 측정된 MOFs의 일반적 수소 흡착 용량은 자유 공간의 큰 변화에도 불구하고 일정하게 수 wt%를 유지하고 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 실험 결과들을 바탕으로 수소 흡착 용량은 자유 공간보다는 비표면적과의 더 밀접한 상관관계를 가질 것으로 가정하였으며, 상대적으로 낮은 수소 압력 분위기에서 골격을 구성하는 금속 문치와 유기 다리 리간드의 분자 표면 중에서 수소가 우선 흡착이 가능한 새로운 개념의 흡착 유효 비표면적의 계산이 필요할 것으로 생각되었다.

전자 밀도의 편재화 혹은 비편재화가 수소 흡착에 주는 영향을 파악하기 위하여 IRMOF-1의 organic linker로 사용되는 1,4-benzenedicarboxylate

(BDC)의 구조에 전자 주게 작용기(-NH₂)와 전자 받게 작용기(-NO₂)를 도입하여 전자의 편재화도가 다른 4개의 가상화합물을 설계하였고(Fig. 6), 이들 구조에 대한 양자역학 계산을 통하여 작용기의 변화에 따른 분자 성질의 변화 추이를 관찰하였다.

모든 양자역학계산은 MS Modeling 3.0 package¹³⁾의 DMol³로 수행하였다. Becke exchange¹⁴⁾와 Lee-Yang-Parr correlation¹⁵⁾을 적용하였으며, 편극(polarization)을 포함한 double numerical basis-set (DNP)¹⁶⁾을 사용하였다. 각각의 구조로 periodic boundary condition에서 최소에너지 구조를 위한 최적화 계산을 수행하였으며, 결과로 얻은 정전기 퍼텐셜 지도(electrostatic potential map)을 분석하여 Fig. 7에

IRMOF-3 의 수소 흡착 실험 및 Organic Linker 의 작용기에 따른 분자모델링 연구

iso-electrostatic 퍼텐셜 지도로 도시하였다. 이때, 느껴지는 정전기적 인력이 0.04 일 때는 푸른색으로, -0.04 일 때는 붉은색으로 표시하였다. 작용기의 치환에 따라 정전기 퍼텐셜의 분포가 커지는데, 마주보는 위치에 전자 주게 작용기와 전자 받게 작용기가 존재하면 전자의 편재화가 극대화됨을 확인할 수 있다.

상기 그림으로부터 유기리간드의 전자 밀도 편재화는 정전기 퍼텐셜의 분포를 커지게 하여 수소의 정전기적 인력에 의한 상호작용이 가능한 공간의 증대와 더불어 수소 분자에 London force를 유도하여 편극을 용이하게 할 것으로 보인다.

또한 이러한 iso-electrostatic 퍼텐셜 지도는 앞서 Table 1에서 언급한 흡착 유효 비표면적의 정성적인 가늠자가 될 것으로 여겨진다.

한편, 상호작용에 관여하는 분자 오비탈을 관찰하기 위해 3 개의 organic linker 와 2 개의 금속 이온으로 만들어진 간단한 클러스터를 모델링하고 위와 동일 수준에서 계산하여 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)를 각각 Fig. 8, Fig. 9 에 도시된 바와 같이 얻었다. 이들 오비탈은 카복시 보다는 벤젠 고리에 주로 분포되어 있는데 이는 유기 다리 리간드 변화에 따른 수소 흡착 용량의 변화는 피흡착질과 벤젠 고리 주변 사이의 상호작용의 차이가 원인임을 암시한다. 이상의 결과들을 통하여 IRMOF-3 가 IRMOF-1 보다 더 향상된 수소 저장체가 될 수 있음을 제안할 수 있었다.

4. 결론

나노 큐브 형태의 MOFs 를 대상으로 분자 설계 기법을 통한 모델링 연구, 합성, 그리고 수소 흡착 실험을 하였다. 모델링 연구를 통하여 비표면적과 iso-electrostatic 퍼텐셜 표면이 전반적인 수소 흡착량을 예상하고 소수 저장 능력이 커 보이는 MOFs를 선별하는 첫 번째 기준이 될 수 있다는 것을 제안하였다. 나노 큐브 형태의 MOFs

들은 공통적으로 $Zn_4O(-COO)_3$ 의 금속 문치를 가지므로 차이가 나는 부분인 organic linker 에 대하여 양자역학 계산을 하였다. 벤젠 고리의 작용기로 전자 주게와 전자 받게의 성질을 지닌 $-NH_2$ 와 $-NO_2$ 를 선정하여 벤젠 고리의 전자 편재에 미치는 영향을 정량적으로 계산하였다. 이것과 더불어 골격의 경계계도함수를 계산한 결과를 종합하면, 관능기가 없는 IRMOF-1 에 비하여 벤젠 고리의 전자 분포를 편재화 시키는 작용기가 있을 때, 특히 전자 주게/받게 쌍이 공존하는 경우 수소 분자와의 상호 작용이 우세할 것으로 예상되었다. 이를 바탕으로 우선 전자 주게인 $-NH_2$ 관능기가 도입된 IRMOF-3 를 제조하여 77K 과 상온에서 수소 흡착 실험을 하였다. 그 결과 IRMOF-1 에 비하여 77K 에서는 낮은 압력에서부터 증가된 수소 흡착 거동을 확인하였으며, 특히, 상온 및 고압의 수소 분위기에서는 20 기압까지는 흡착 거동이 유사한지만 이후 35 기압까지 월등한 수소 흡착량을 IRMOF-3 가 보여주었다. 이러한 결과는 MOFs 를 수소 저장체로서 사용하는 데 있어서 유기 다리 리간드의 적절한 선정이 요구되며 이를 위해서 분자 설계 기법에 의한 선별이 효과적으로 사용될 수 있음을 보여주었다.

후 기

본 연구는 고효율수소에너지 제조·저장·이용 기술개발사업단의 연구비 지원(최승훈, 김자현)과 국가지정연구실 사업의 연구비 지원(조성준)으로 이루어진 바 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) (a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", Nature, Vol. 402, 1999, P. 276. (b) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi,

- J. Kim: "Reticular synthesis and the design of new materials", *Nature*, Vol 423, 2003, P. 705. (b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro: "Functional Porous Coordination Polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, 2004, P. 2334.
- 2) (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage", *Science*, Vol. 295, 2002, P. 469. (b) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki: "Rational synthesis of Stable Channel-Like Cavities with Methane Gas adsorption Properties: $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)\}_n]$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a Pillar Ligand)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 38, No. 1-2, 1999, P. 140.
- 3) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks", *Science*, Vol. 300, 2003, P. 1127.
- 4) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan: "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53", *Chem. Comm.*, 2003, P. 2976.
- 5) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim: "Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, 2004, P. 32.
- 6) L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson: "Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, 2004, No. 5, P. 1308.
- 7) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi: "Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, 2004, P. 5666.
- 8) (a) "Nanocubes may give portable fuel cells", *Chemistry & Industry*, 4 Nov. 2002, No. 21, P. 4. (b) U. Muller: "Nanocubes as Hydrogen Storage Units: The "Battery of Tomorrow" for Laptops and Cell Phones", News release from BASF, Journalists and Scientists in Dialogue: Nanotechnology in Chemistry - Experience meets Vision on 28/29 October 2002 in Mannheim. (c) O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, U. S. Patent Application 2003/0004364.
- 9) A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bulow, Q. M. Wang: "Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Framework", *Nano Letters*, Vol. 3, No. 4, 2003, P. 713.
- 10) A. I. Skoulidas: "Molecular Dynamics Simulations of Gas Diffusion in Metal-Organic Frameworks: Argon in CuBTC", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, No. 5, 2004, P. 1356.
- 11) Accelrys, subsidiary of Pharmacoepia Inc. 2001-2004.
- 12) J.-D. Boissonnat, O. Devillers, J. Duquesne, M. Yvinec, "Computing connolly surfaces" *Journal of molecular graphics*, Vol. 12, No. 1, 1994, P. 61.
- 13) Accelrys Inc., MS Modeling Getting Started, San Diego: Accelrys Inc., 2003.

- 14) A. D. Becke: "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules", The Journal of Chemical Physics, Vol. 88, No. 4, 1988, P. 2547.
- 15) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr: "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" , Physical Review B, Vol. 37, No. 2, 1988, P. 785.
- 16) B. Delley: "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules", The Journal of Chemical Physics, Vol. 92, No. 1, 1990, P. 508.