

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Чувиков Сергей Владимирович

**Металл-органические координационные
соединения и продукты их карбонизации как
адсорбенты H_2 и CH_4 при высоких давлениях**

1.4.15. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Клямкин Семен Нисонович

Москва 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
1. Литературный обзор	10
1.1 Металл-органические каркасные полимеры (МОКП)	10
1.2 Абсолютная, избыточная, общая адсорбция. Теплота адсорбции.....	12
1.3 Методы определения удельной поверхности и их применимость	17
1.4 Влияние структурных фрагментов МОКП на их газосорбционные свойства	19
1.4.1 Влияние лиганда МОКП на газосорбцию	19
1.4.2 Влияние металлического центра.....	23
1.5 Повышение газосорбционной способности МОКП.....	31
1.5.1 Термическая обработка.....	31
1.5.2 Допирование другими соединениями.....	32
1.5.3 Введение катализаторов диссоциации водорода.....	32
1.6 Оценка эффективности адсорбционного хранения газов.....	35
1.7 Углеродные материалы на основе МОКС и МОКП	37
1.8 Заключение по литературному обзору	39
2 Экспериментальная часть и методики.....	41
2.1 Используемые материалы.....	41
2.2 Постсинтетическая модификация МОКП.....	41
2.3 Методика карбонизации цинксодержащих МОКС	42
2.4 Анализ кристаллической структуры и морфологии	42
2.5 Термические методы анализа, ИК, ЭПР.....	43
2.6 Исследование газосорбционных свойств материалов	43
2.6.1 Расчет избыточного поглощения газа	45
2.6.2 Расчет общего поглощения газа.....	46
2.6.3 Расчет теплоты сорбции газа.....	46
2.7 Расчет эффективности сорбента и рабочей емкости.....	47

3 Результаты и их обсуждения	47
3.1 Анализ структуры исходных МОКП	47
3.1.1 Результаты рентгенофазового анализа	47
3.1.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии	49
3.1.3 Результаты исследований пористой структуры	52
3.2 Адсорбция метана на исходных МОКП	54
3.2.1 Избыточная адсорбция метана	54
3.2.2 Общая адсорбция метана	59
3.2.3 Теплота сорбции метана	60
3.3 Адсорбция водорода исходных МОКП	62
3.3.1 Низкотемпературная адсорбция водорода	62
3.3.2 Адсорбция водорода в области 243-293 К	65
3.3.3 Общая адсорбция водорода	67
3.3.4 Теплота сорбции водорода	68
3.4 Постсинтетическая модификация для увеличения адсорбции водорода	70
3.4.1 Влияние механической обработки	70
3.4.2 Особенности Cu-BTC при постсинтетической обработки	74
3.4.3 Возможный механизм адсорбции H ₂ на модифицированных МОКП	81
3.5 Цинксодержащие МОКС как прекурсоры для пористых углеродных материалов	83
3.5.1 Карбонизация МОКС без промежуточной стадии	84
3.5.2 Определение температуры промежуточной стадии	86
3.5.3 Характеристика углеродных материалов	90
3.5.4 Адсорбция азота при 77 К	94
3.5.5 Адсорбция водорода и метана	96
3.6 Оценка эффективности МОКП и УМ для хранения газов	99
4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
5 Список литературы	109

Список сокращений и условных обозначений

Al-BDC	- терефталат алюминия (III)
Cr-BDC	- терефталат хрома (II)
Cu-BTC	- 1,3,5-бензилтрикарбоксилат меди (II)
Fe-BTC	- 1,3,5-бензилтрикарбоксилат железа (III)
Zn-BTB	- 1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензоат цинка (II)
Zn-mIm	- метилимидазолят цинка (II)
SBU	- вторичные строительные единицы (Second building units)
КНМЦ	- координационно ненасыщенные металлические центры
МОКП	- металл-органические каркасные полимеры
МОКС	- металл-органические координационные соединения
НПВО	- нарушенного полного внутреннего отражения
РФЭС	- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
УМ	- углеродный материал
ЭПР	- электронный парамагнитный резонанс
$N_{\text{абс}}$	- количество газа в адсорбированном слое
$N_{\text{изб}}$	- количество избыточно адсорбированного газа
$N_{\text{общ}}$	- общее количество газа в порах адсорбента
$p_{\text{нэ}}$	- давление нулевой эффективности
$Q_{\text{адс}}$	- изостерическая теплота адсорбции газа
$T_{\text{адс}}$	- температура адсорбции газа
$T_{\text{кр}}$	- критическая температура адсорбируемого газа
$T_{\text{пр}}$	параметр приведенной температуры
$V_{\text{адс}}$	объем адсорбированной фазы

Введение

Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления способствуют переходу от бензина и дизеля в качестве топлива к метану и водороду как к наиболее энергоемким веществам на единицу массы. Безопасное и эффективное хранение этих газов во многом определяет расширение областей их применения, в особенности для мобильных систем потребления, таких как автомобили или портативные топливные элементы. Для таких потребителей существует ряд очевидных требований: крайне важно не только количество хранящегося газа, но и его извлекаемость, а также крайне желательно, чтобы в системе хранения газа отсутствовали дополнительные технические средства, например, теплоотводящие или подводящие агрегаты. Такие требования ограничивают использование криогенных методов хранения, поскольку помимо теплоотвода большая часть системы будет занята теплоизолирующими материалами. В особенности это относится к водороду, температура кипения которого при атмосферном давлении составляет около 20 К. Поэтому классический метод сжатия газа в емкость высокого давления остается наиболее эффективным, особенно с учетом развития композитных материалов, что позволило существенно повысить верхнюю границу рабочего давления емкостей вплоть до 750 бар.

Одним из подходов, который позволил бы дополнительно увеличить количество хранящегося газа в системе, является размещение внутри емкости адсорбента. При этом желательно, чтобы адсорбция газа происходила за счет физической сорбции поскольку сравнительно низкая теплота адсорбции/десорбции обеспечивает протекание процессов загрузки и извлечения газа с низкими энергозатратами и за короткое время.

Для водорода и метана в настоящее время рассматривается большое количество материалов, которые могут хранить газы в адсорбированном состоянии: цеолиты, различные углеродные материалы, такие как фуллерен, нанотрубки. Отдельный интерес вызывают металл-органические координационные соединения (МОКС) и, в особенности, их представители с трехмерной каркасной структурой и развитой поверхностью, которые в англоязычной литературе известны как metal-organic frameworks (MOF). В русскоязычной литературе обычно используется название металл-органические каркасные полимеры (МОКП). Это класс материалов со специфическим строением, благодаря которому они обладают рядом уникальных свойств и находят разнообразное применение, а их создатели были удостоены Нобелевской премии по химии в 2025 году. Их характерной чертой являются высокие значения удельной поверхности вплоть до 7000 м²/г и выше, благодаря чему они обладают значительным газосорбционным потенциалом. По этой причине большое количество МОКП было аттестовано для адсорбции различных газов, в том числе водорода и метана, где они с одной стороны

подтвердили простоту своего использования: в частности, теплота адсорбции ($Q_{\text{адс}}$) для водорода составляет 5-15 кДж/моль, а для метана 10-20 кДж/моль. С другой стороны, был обнаружен и ряд критических недостатков: малая насыпная плотность МОКП и малое поглощение газа при температурах близких к нормальным.

Существуют разнообразные подходы к увеличению газосорбционной способности МОКП, которые нацелены на увеличение количества адсорбционных центров в структуре МОКП и реализуются путем внедрения различных модифицирующих добавок. Одним из наиболее перспективных способов увеличения адсорбционной емкости водорода является *поверхностная постсинтетическая модификация* МОКП с использованием катализаторов хемосорбции, таких как платина или палладий. Несмотря на заявленную в ряде работ эффективность этого метода, данные по водородсорбционной способности модифицированных МОКП крайне противоречивы и не были подтверждены в других работах.

Имеется ряд исследований, в которых термолизом цинксодержащих МОКП получают высокопористые углеродные материалы, адсорбционная способность которых выше, чем у исходных МОКП. Однако процедура получения и очистки МОКП сама по себе является сложной, поэтому использование *непористых* цинксодержащих МОКС делает идею получения пористых углеродных материалов более рациональной.

Другим очевидным способом повышения поглощения газов является увеличение давления. Однако большая часть доступных экспериментальных данных по адсорбции H_2 и CH_4 ограничивается давлениями в 70-100 бар. Экстраполяция этих экспериментальных данных на значительно более высокие давления с использованием модельных представлений оказывается недостаточно эффективной из-за сложности учета некоторых особенностей структуры и специфических взаимодействий адсорбент-адсорбат. Поэтому требуются экспериментальные данные, которые практически отсутствуют в литературе, в особенности для высоких давлений.

Целью работы являлось определение влияния химического состава, а также пористой структуры МОКП и продуктов карбонизации цинксодержащих МОКС на газосорбционные свойства по отношению к водороду и метану; оценка эффективности их применения в адсорбционных системах хранения газов высокого давления.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Исследование адсорбции водорода и метана на МОКП с различным химическим составом и пористой структурой в области давлений до 750 бар, расчет термодинамических параметров взаимодействия МОКП-адсорбат.
2. Получение композитов Pt@МОКП методом постсинтетической модификации и оценка их газосорбционных свойств.

3. Получение углеродных материалов из непористых цинксодержащих МОКС методом высокотемпературной карбонизации, исследование их строения и газосорбционных свойств.

4. Оценка эффективности изученных материалов в качестве адсорбента для систем хранения водорода и метана высокого давления адсорбционного типа.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые получены экспериментальные данные по адсорбции метана и водорода при давлении до 750 бар на серии пористых МОКП с различным строением и архитектурой пор.

Установлено влияние удельной поверхности, теплоты адсорбции и температуры на величину максимума избыточной адсорбции и его положение на изотерме (поглощение – давление).

Определено влияние условий модифицирующей обработки МОКП с введением платинового катализатора на их водородсорбционные свойства. Предложена динамическая модель, связывающая повышение эффективной избыточной адсорбции водорода в области высоких давлений на композитах Pt@МОКП с увеличением подвижности атомарного водорода в каркасе МОКП.

Обнаружено специфическое поведение Cu-ВТС в результате проведения поверхностной модификации и показано, что оно обусловлено частичным восстановлением меди в присутствии платинового катализатора.

Установлено влияние дентатности органического лиганда и атомного отношения Zn/C в исходных цинксодержащих МОКС на особенности строения и адсорбционную способность углеродных материалов, полученных при их карбонизации.

Практическая значимость:

Оценена теоретически максимальная рабочая эффективность и диапазоны рабочих давлений МОКП для адсорбционного хранения водорода и метана. Реальная эффективность адсорбента определяется не величиной избыточной адсорбции, а рабочей емкостью, которая учитывает плотность адсорбента и остаточное количество газа при минимальном рабочем давлении в системе хранения.

Варьирование температуры загрузки и выгрузки (77 – 293 К) позволяет использовать МОКП в компрессионных установках адсорбционного типа для одностадийного сжатия водорода вплоть до 330 бар.

Повышение степени дефектности углеродных материалов, полученных карбонизацией цинксодержащих МОКС, приводит к существенному увеличению теплоты адсорбции метана.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Исследованные МОКП и материалы на их основе химически и механически устойчивы к воздействию высокого давления вплоть до 750 бар, их взаимодействие с водородом и метаном полностью обратимо и воспроизводимо при повторных процессах адсорбции-десорбции.

2 Влияние поверхностной модификация МОКП катализатором Pt@C проявляется в повышении эффективной адсорбции водорода до 45 % в области высоких давлений и может быть связано с увеличением “длины свободного пробега” атомарного водорода в МОКП до его рекомбинации.

3 Для медьсодержащего МОКП характерны повышенные значения избыточной адсорбции и изостерической теплоты адсорбции водорода, а также плотности адсорбата, что связано с обратимым восстановлением $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ водородом при высоком давлении.

4 Карбонизация непористых цинксодержащих координационных соединений приводит к формированию микро-мезопористых углеродных материалов, величина удельной поверхности которых определяется атомным отношением Zn/C в исходном МОКС. Использование МОКС с монодентатными лигандами приводит к увеличению дефектности углеродного материала.

5 При оценке эффективности адсорбентов для хранения газов высокого давления определяющим параметром является рабочая емкость, учитывающая плотность адсорбента и остаточное количество адсорбата при 5 бар. Применение МОКС и продуктов их карбонизации в системах хранения адсорбционного типа ограничено давлением в 300 бар для метана и 100 бар для водорода.

Публикации и апробация работы: Результаты работы докладывались на IV Международном семинаре по кластерам переходных металлов (г. Новосибирск, 2014 г.), V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2015 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» (г. Москва, 2015 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (г. Москва, 2016 г.), Международной конференции «молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (г. Троицк, 2017 г.), Одиннадцатой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, 2018 г.), Пятом международном симпозиуме по материалам для хранения и превращения энергии (г. Мугла, Турция, 2021 г.), шестнадцатой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, 2024 г.)

Публикации результатов в рецензируемых научных изданиях, одобренных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 «Химия твердого тела» и 1.4.4 «Физическая химия», химические науки.:

1. S. N. Klyamkin, S. V. Chuvikov, N. V. Maletskaya, E. V. Kogan, V. P. Fedin, K. A. Kovalenko, D. N. Dybtsev, High-pressure hydrogen storage on modified MIL-101 metal-organic frameworks // *Int. J. Energy Res.* – 2014. – V. 38. – № (12). – P. 1562-1570. – EDN: UFDLMN. Импакт-фактор 4,2 (JIF). Объем 1,5 п.л. / вклад автора 30 %.

2. S. V. Chuvikov, E. A. Berdonosova, A. Krautsou, J. V. Kostina, V. V. Minin, E. A. Ugolkova, S. N. Klyamkin, Peculiarities of high-pressure hydrogen adsorption on Pt catalyzed Cu-BTC metal-organic framework // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – V. 23. – P. 4277-4286. – EDN: DROPSK. Импакт-фактор 2.9 (JIF). Объем: 1,56 п.л. / вклад автора 40 %.

3. S. V. Chuvikov, S. N. Klyamkin, Assessment of high-pressure hydrogen storage performance of Basolite® MOFs // *Int. J. Energy Res.* – 2022. – V. 46. – № 15. – P. 21937-21947. – EDN: TVBWPR. Импакт-фактор 4,2 (JIF). Объем: 1,5 п.л. / вклад автора 60 %.

4. S. V. Chuvikov, S.N. Klyamkin High-pressure methane storage on metal-organic frameworks // *Energy Storage.* – 2024. – V. 6. – № 1. – e523. – doi.org/10.1002/est2.523. EDN: EMCFKP. Импакт-фактор 4,0 (JIF). Объем: 1,31 п.л. / вклад автора 65 %.

5. S. V. Chuvikov, M. A. Shmelev, A.S. Chistyakov, S. A. Nikolaevskii, A. A. Sidorov, M. D. Agapkin, S. S. Fedotov, S. V. Savilov, K. I. Maslakov, S. N. Klyamkin, Micro-mesoporous carbons form non-porous zinc-organic coordination compounds: synthesis, structure and gas adsorption properties // *Carbon.* – 2024. – V. 228. – P. 119421. – EDN: MZHMZO. Импакт-фактор 11,6 (JIF). Объем: 1,44 п.л. / вклад автора 35%.

Личный вклад автора. Автором сформулированы основные задачи работы, проведен поиск и анализ литературных источников. Лично выполнены все адсорбционные измерения на установке высокого газового давления, построены изотермы адсорбции, рассчитаны изостерические теплоты, оценена эффективность МОКП в системах хранения водорода и метана. Лично выполнена постсинтетическая модификация ряда МОКП и получена серия пористых углеродных материалов из цинксодержащих МОКС. Ряд аппаратурных исследований выполнен совместно с сотрудниками МГУ имени М.В. Ломоносова и других организаций. Автор самостоятельно структурировал полученные результаты, представлял их на международных и всероссийских научных конференциях, а также готовил публикации по теме диссертации.

1. Литературный обзор

1.1 Металл-органические каркасные полимеры (МОКП)

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) – это тип металл-органических координационных соединений (МОКС), которые состоят из ионов или кластеров металлов, связанных между собой органическими фрагментами - линкерами [1]. В узлах кристаллической решетки МОКП находятся кластеры металлов различной валентности. В роли органических составляющих чаще всего выступают полидентатные соединения, относящиеся к семействам карбоксилатов, имидазолятов, фосфонатов, пирозолятов с возможностью регулирования длины и функционализации. Благодаря возможности комбинирования структурных элементов к настоящему времени синтезировано большое количество различных МОКП.

В иностранной литературе данные соединения, более известные как MOF – metal-organic framework [2], чаще всего называются тривиальными названиями, которые зачастую связывают с особенностями строения МОКП: IRMOF (isorecticular – изоретикулярные) [3], ZIF (zeolite imidazolate – цеолитно имидазолятные) [4]; или географией их синтеза: UiO (Universitet I Oslo) [5], MIL (Materials of Institut Lavoisier) [6], HKUST (Hong Kong University of Science and Technology) [7] и другие.

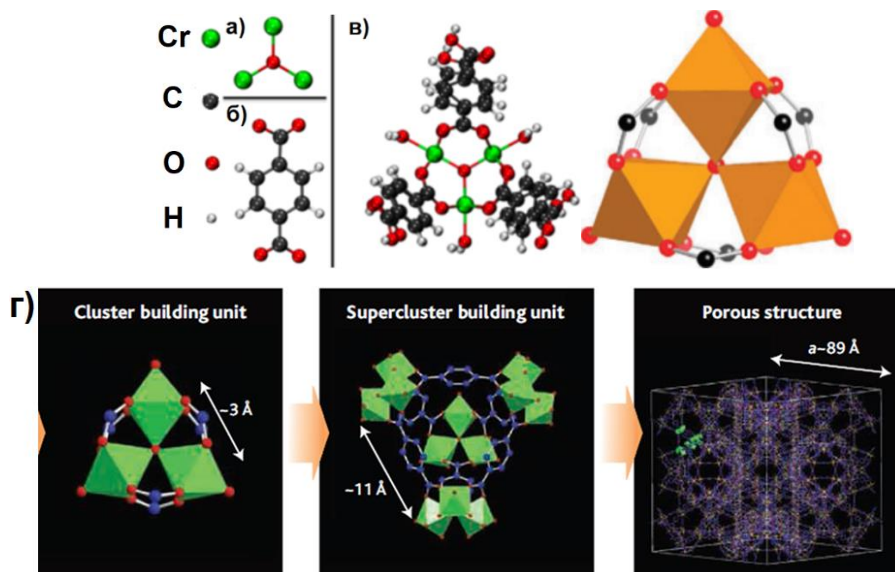


Рисунок 1.1 – Способ изображения первичных (а,б), вторичных (в) строительных единиц (SBU) и образование структуры MIL-101(Cr) (г) [8, 9]

В качестве наименьших составных частей МОКП рассматривают жесткие первичные молекулярные строительные элементы, которые формируют вторичные строительные единицы (SBU-Second building units). Именно SBU определяют упорядоченную структуру и удерживаются вместе за счет сильных координационных связей. На примере MIL-101(Cr) можно выделить первичные структурные элементы: кластер Cr_3O (рис. 1.1а) и кислотный остаток терефталевой кислоты (рис. 1.1б). Они образуют SBU состоящий из трех октаэдров, в котором каждый атом Cr

окружен четырьмя соединительными карбоксилатными группами, центральным мостиковым O^{2-} и кислородсодержащим «закупорочным» лигандом (рис. 1.1в). Через эти точки SBU связываются между собой через органический лиганд, образуя гибридные супер тетраэдры, которые в конечном итоге образуют структуру MIL-101(Cr) (рис. 1.1г,д) [8, 9].

Строение и координационное число SBU в основном зависит от свойств металла и используемого лиганда. Используя металлы, со схожими координационными свойствами, как правило образуются одинаковые SBU и МОКП с идентичной топологией, например MIL-101(Cr) и MIL-101(Fe). Выбор другого лиганда может не приводить к изменению SBU, однако в этом случае изменяется топология МОКП [11]. Использование лигандов различной длины позволяет изменять параметр элементарной ячейки и размеры окон в структуре МОКП, при сохранении ее симметрии, например, в серии соединений IRMOF или UiO-66, UiO-67, UiO-68 [5, 12, 13]. Однако использование слишком длинных лигандов может приводить к катенации, при которой происходит взаимное прорастание двух и более идентичных каркасов МОКП внутри свободной области такого же каркаса МОКП [14]. Влияние катенации на адсорбцию газа во многом зависит от самого газа и МОКП, поскольку происходит одновременное уменьшение диаметра окон и свободного объема, блокирование адсорбционных центров и увеличение эффективной поверхности [15]. Суммарно, как правило, эти эффекты негативные, что делает катенацию скорее нежелательным явлением, которую исключают при синтезе МОКП [3, 16].

В основе всех методов синтеза МОКП лежит обменная реакция между компонентами источниками металла и органического лиганда. На сегодняшний день изучены различные способы получения МОКП, отличающиеся между собой способами введения исходных компонентов и особенностями физического воздействия на реакционную зону: микроволновый, электрохимический, механохимический, ультразвуковой, сольвотермальный. Самым простым способом получения МОКП является последний, в котором осуществляется прямое смешивание неорганической соли, органического лиганда и растворителя в реакционном сосуде. Для получения МОКП с высокой внутренней поверхностью синтез проводят в специальных автоклавах при температуре выше кипения растворителя [17-20]. Существенным недостатком сольвотермального метода является время синтеза, которое может достигать нескольких недель.

В «микроволновом» способе реакционную смесь подвергают воздействию электромагнитного излучения [21-23]. При *электрохимическом* подходе происходит порционное введение металлических ионов в реакционную смесь за счет растворения металлического анода [24-26]. При *механохимическом* способе реакция между двумя твердыми веществами инициируется за счет механической энергии, передаваемой при перемалывании в шаровых мельницах [27-31]. *Ультразвуковая* обработка реакционного раствора существенно снижает

время синтеза МОКП, за счет проявления кавитации [32-35]. Перечисленные способы менее распространены и чаще используются для получения композитов на основе МОКП.

1.2 Абсолютная, избыточная, общая адсорбция. Теплота адсорбции

Адсорбция газов на МОКП протекает за счет физической адсорбции, при которой молекулы газа связываются с поверхностью адсорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Для правильной интерпретации экспериментальных результатов по адсорбции газов следует обозначить, какие типы адсорбции выделяют и каков их физический смысл.

Для удобства определения типов адсорбции рассмотрим идеально плоскую поверхность адсорбента, на котором адсорбировалось некоторое количество газа (рис. 1.2) [36].

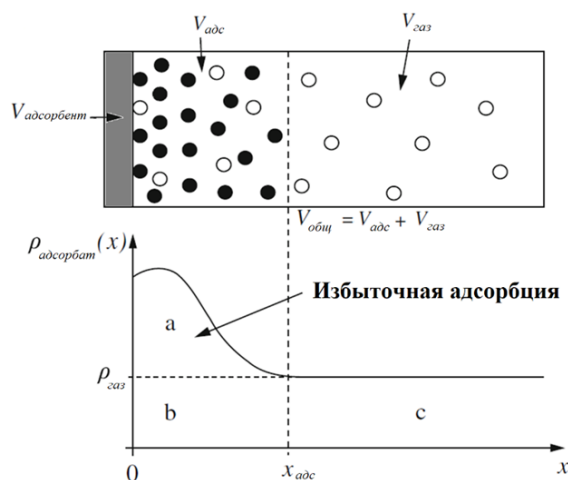


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение области вблизи поверхности адсорбента в процессе адсорбции (сверху). $V_{адсорбент}$ – объем адсорбента; $V_{адс}$ – объем адсорбционного слоя (адсорбированной фазы); $V_{газ}$ – объем газовой фазы адсорбтива; $V_{общ}$ – общий объем системы, не занятой адсорбентом. График плотности газа в зависимости от расстояния от поверхности адсорбента [36]. $\rho_{газ}$ – плотность адсорбтива при равновесии. ● – молекулы адсорбата, ○ – молекулы адсорбтива

Обозначим $V_{адс}$ – объем адсорбированной фазы или адсорбционного слоя. В этой области находятся два типа молекул газа: адсорбированные на поверхности твердого материала (адсорбат) и молекулы газа, которые относятся к газообразной фазе (адсорбтив) [37]. В объеме $V_{газ}$ находятся только молекулы адсорбтива, т.е. относящиеся к газообразной фазе. Обозначив расстояние между поверхностью адсорбента и условной границей адсорбированной фазы в $x_{адс}$, а $x=0$ как поверхность адсорбента, схематически изобразим график зависимости плотности адсорбата от поверхности адсорбента, в котором области a и b относятся к адсорбционному слою, а область c к адсорбтиву с плотностью $\rho_{газ}$.

Используя это обозначения можно ввести следующие определения:

Абсолютная адсорбция – это количество адсорбата, которое будет находиться в объеме адсорбированной фазы $V_{адс}$ и соответствует области $(a+b)$ на графике плотности и рассчитывается по формуле:

$$N_{\text{абс}} = \int_{V_{\text{адс}}} \rho_{\text{адсорбат}} dV \quad (1.1)$$

Избыточная адсорбция – это количество адсорбата, которое находится в области адсорбционной фазы исключительно за счет взаимодействия с поверхностью. Оно соответствует области (а) на графике плотности. Количество избыточно адсорбированного газа будет находится по уравнению (1.2):

$$N_{\text{изб}} = \int_{V_{\text{адс}}} (\rho_{\text{адсорбат}} - \rho_{\text{газ}}) dV \quad (1.2)$$

что соответствует уравнению (1.3)

$$N_{\text{изб}} = N_{\text{абс}} - \rho_{\text{газ}} \times V_{\text{адс}} \quad (1.3)$$

Вычитаемое $\rho_{\text{газ}} \times V_{\text{адс}}$ уравнении соответствует количеству газа, которое находилось бы в адсорбционном объеме в отсутствии адсорбции.

Перерасчет между $N_{\text{изб}}$ и $N_{\text{абс}}$, как следует из уравнения (1.3), требует точное значение объема адсорбированной фазы $V_{\text{адс}}$, которое не может быть измерено экспериментально. С помощью экспериментальных методов может быть измерена только $N_{\text{изб}}$, поскольку все они определяют разницу между количеством газа, которое подано в систему, и количеством адсорбтива после установления равновесия. При очень малых давлениях, когда плотность газовой фазы $\rho_{\text{газ}}$ очень мала и практически весь газ находится в адсорбированном состоянии, значения $N_{\text{изб}}$ могут приниматься в качестве $N_{\text{абс}}$. При высоких давлениях такой подход недопустим, поскольку вклад слагаемого $(\rho_{\text{газ}} \times V_{\text{адс}})$ становится более существенным, а граница раздела адсорбированной и газовой фазы (x_a) может быть выражена не так явно [38].

Практический интерес вызывает величина общего количества газа, который способен хранить в себе материал. Для микропористых материалов, в том числе МОКП [39] допускают, что объем адсорбированной фазы $V_{\text{адс}}$ равен объему пор материала $V_{\text{пор}}$, рассчитанному методом криосорбции азота. Тогда *общая адсорбция*, которая соответствует количеству газа, находящегося внутри пор адсорбента рассчитывается по формуле (1.4):

$$N_{\text{общ}} = m_{\text{изб}} + \rho_{\text{газ.фаза}} \times V_{\text{пор}} \quad (1.4)$$

Величины рассчитанных адсорбций приводят на единицу массы (гравиметрическая) или единицу объема (волюмометрическая) адсорбента.

Оценка адсорбции в волюмометрических единицах (волюмометрическая емкость) высокопористых материалов, в свою очередь, затруднена неопределенностью в значениях их фактической плотности. Насыпная плотность достаточна мала и во многом зависит от размеров частиц материала, а компактирование при большом усилии способно вызвать деградацию

пористой структуры. Для оценки максимальной теоретической адсорбции в волюмометрических единицах принимают кристаллографическую плотность материала.

Принципиальное различие между типами адсорбции можно отметить на изотермах адсорбции метана материала HKUST-1 (рис. 1.3) [40]. До давления в 70-80 бар изотермы адсорбции всех трех типов имеют классический Лэнгмюровский вид с выходом на плато. При давлении свыше 100 бар вид изотерм избыточной адсорбции существенно отличается от изотерм общей и абсолютной адсорбции, поскольку на ней имеется выраженный максимум, после которого величина поглощения начинает уменьшаться (рис. 1.3). Это происходит прежде всего из-за уменьшения разности между плотностями адсорбата в адсорбированной и газовой фазе, т.к. плотность газовой фазы с ростом давления увеличивается больше, чем плотность адсорбированной.

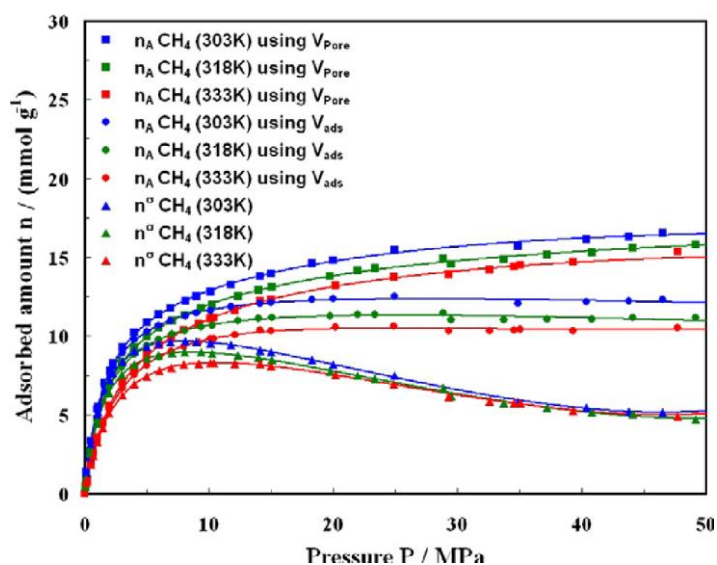


Рисунок 1.3 – Изотермы избыточной, общей и абсолютной адсорбции метана на HKUST-1 в области высоких давлений [40]

Как отмечено выше, экспериментально возможно определить только избыточную адсорбцию, для этого используют *гравиметрический* и *волюмометрический* метод измерения.

В основе *гравиметрического* подхода лежит прямое измерение веса адсорбента, который находится в среде адсорбата при заданном давлении и температуре [36]. На (рис. 1.4a) изображена принципиальная схема системы гравиметрического метода анализа: термостатируемая область с образцом в кювете, подвешенной к весам, область балочных весов, а также средства измерения давления. Основной сложностью в этом методе является правильное измерение веса адсорбента, который должен быть скорректирован с учетом плавучести собственной и других объектов системы, и в случае неудовлетворительной калибровки измерительной системы гелием, получаемые результаты будут недостоверными [40].

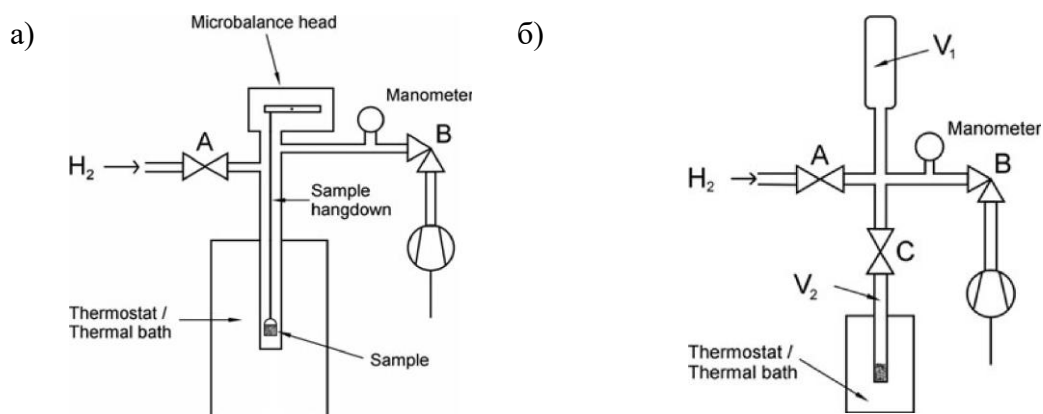


Рисунок 1.4 – Принципиальные схемы систем измерения адсорбции газов гравиметрическим (а) и волюмометрическим (б) способом [36]

Наиболее распространенным методом измерения в настоящее время является *волюмометрический* метод, называемый методом Сивертса. Инструментально он существенно проще гравиметрического способа измерения и может быть реализован в виде системы известного объема, в каждой части которой могут быть точно измерены температура и давление [36]. Простейшая система измерения может состоять из двух разделяемых и известных объемов: буферного V_1 и с образцом V_2 (рис. 1.4б). После дегазации в объем V_1 подается количество газа n_1 , рассчитанное исходя из плотности газа $\rho_{p_1, T_1}(\text{газ})$ при соответствующем давлении p_1 и температуре T_1 . Затем объемы V_1 и V_2 соединяют и после установления адсорбционного равновесия рассчитывают остаточное количество адсорбтива n_2 , а разность количества газа

$$\Delta n = n_1 - n'_1 \quad (1.5)$$

будет соответствовать количеству избыточно адсорбированного газа.

Для получения корректных результатов необходима высокая точность измеряемых параметров: давления, температуры и объема V_2 , которое соответствует свободному объему, не занятому образцом. Так же, как и в гравиметрическом методе, данный объем может определяться с помощью калибровки гелием [47].

Несмотря на то, что объем $V_{\text{адс}}$ и плотность $\rho_{\text{адс}}$ адсорбированной фазы не могут быть прямо измерены, существует несколько подходов для их оценки из измеряемых данных избыточной адсорбции.

Наиболее простой способ основан на предположении, что после насыщения адсорбированного слоя он ведет себя как несжимаемый флюид и ни его объем, ни плотность не изменяются. Тогда уравнение 1.3 можно переписать в виде

$$N_{\text{изб}} = V_{\text{адс}} \times \rho_{\text{адс}} - V_{\text{адс}} \times \rho_{\text{газ}} \quad (1.6)$$

и при неизменных значениях параметров $V_{\text{адс}}$ и $\rho_{\text{адс}}$ уменьшение избыточной адсорбции с ростом плотности газа должно носить *линейный характер* [40-42], что хорошо видно на изотермах избыточной адсорбции в координатах $m_{\text{изб}} \left(\frac{\text{мг}}{\text{г}} \right) - \rho_{\text{газ}} \left(\frac{\text{г}}{\text{л}} \right)$ (рис 1.5а). Согласно (1.6)

угловой коэффициент уравнения, описывающего линейный участок изотермы, соответствует $V_{адс}$, а отношение свободного члена к $V_{адс}$ соответствует $\rho_{адс}$.

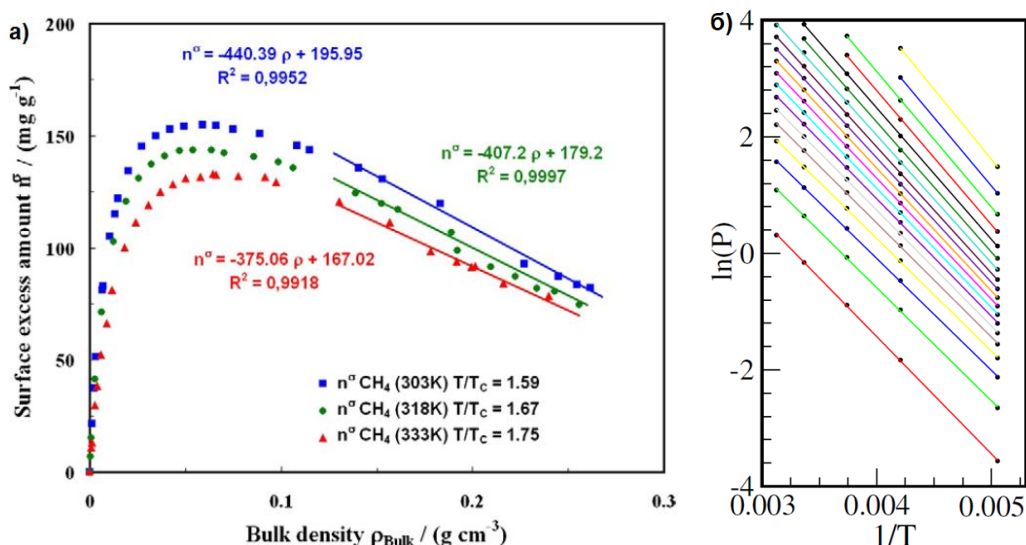


Рисунок 1.5 – а) линейная аппроксимация на изотерме избыточной адсорбции метана [40]; б) изостеры (прямые линии) поглощения метана на HKUST-1, при различной температуре T и давлении P [43]

Другим подходом является использование уравнения Дубинина-Радушкевича для сверхкритических состояний (ДРСК), который основывается на теории заполнения пор и используется для оценки абсолютного количества адсорбированного газа. Общее уравнение (1.7) для метода ДРСК записывается как:

$$N_{абс} = N_{абс, макс} \exp \left\{ -C \left[\ln \ln \left(\frac{\rho_{а, макс}}{\rho_{газ}} \right) RT \right]^2 \right\} \quad 1.7$$

где $N_{абс}$ - абсолютное количество адсорбированного газа при соответствующем давлении, $N_{абс, макс}$ - максимальное количество абсолютной адсорбции, $\rho_{а, макс}$ максимальная плотность адсорбированной фазы, C постоянная взаимодействия. Для описания изотерм избыточной адсорбции может быть использовано два подхода: предположение о неизменном объеме адсорбированной фазы или о неизменной плотности адсорбированной фазы, которые более подробно рассмотрены в работе [44]. В зависимости от выбранного способа, рассчитываются параметры уравнения (1.6) методом наименьших квадратов между расчетными и экспериментальными данными по адсорбции газа.

Как упоминалось ранее, одним из важных параметров для адсорбента является изостерическая теплота поглощения, которая дает представление о характере взаимодействия между поверхностью адсорбента и адсорбатом. С одной стороны, малые значения $Q_{адс}$ важны при использовании адсорбента в системах хранения. С другой стороны, малые значения $Q_{адс}$ приводят к малым значениям поглощения газа.

Существует два основных экспериментальных способа измерения этой характеристики: первый прямой комбинированный калориметрически-объемный метод, который включает в себя

одновременное измерение адсорбции газа и выделяющейся при этом теплоты. Другой подход косвенный и основан на расчетах адсорбционных данных с использованием уравнения Клаузиуса-Клайперона (1.8)

$$Q_{\text{адс}} = RT^2 \left[\frac{d \ln P}{dT} \right]_n \quad (1.8)$$

где $Q_{\text{адс}}$ – изостерическая теплота адсорбции газа, R – газовая постоянная, T – температура адсорбции, P – равновесное давление при одинаковом поглощении, n – величина поглощения. В интегральной форме уравнение описывает линейную зависимость $\ln(p)$ для одного и того же поглощения (изостера) от параметра $1/T$ (рис. 1.56) [43]. Определяя угол наклона изостер рассчитывается теплота адсорбции количества газа при выбранной температуре. Абсолютное количество адсорбированного газа рассчитывают из экспериментальных данных с использованием различных термодинамических функций: Дубинина-Астахова, Тота, Унилана.

И прямой и косвенный способ оценки $Q_{\text{адс}}$ дают схожие результаты, в том числе в области высоких давлений с использованием значений общей адсорбции, поскольку в этих условиях молекулы адсорбата взаимодействуют с поверхностью адсорбента [45, 46].

1.3 Методы определения удельной поверхности и их применимость

Основным экспериментальным методом количественной оценки пористой структуры МОКП на сегодняшний день является метод низкотемпературной адсорбции газа при его температуре кипения (криосорбция). Для исключения возможных химических реакций, как правило, используют инертные газы, такие как CO_2 , Ar , но чаще всего N_2 . Экспериментальные данные обрабатывают по модели Лэнгмюра [48, 49] или полимолекулярной адсорбции, разработанной Брунауэром, Эмметтом и Теллером (метод БЭТ) [50]. В настоящее время все чаще поднимается вопрос о справедливости применения данных моделей для оценки удельной поверхности МОКП, а также о достоверности получаемых значений.

Использование модели Лэнгмюра является некорректным [51], поскольку она сама по себе содержит ряд допущений, которые не применимы к МОКП: структура адсорбента не плоская, адсорбционные центры практически всегда неоднородны, заполнение адсорбционных слоев происходит до полного заполнения первого [48, 49, 52].

Допущения в модели БЭТ более приближены к реальной адсорбции. Основная форма модели записывается уравнением:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{(c-1)}{a_m c} \times p/p_0 \quad (1.9)$$

где a – величина адсорбции, a_m – величина адсорбции, соответствующая полному заполнению монослоя или емкость монослоя (моль/см²), p – равновесное давление адсорбата в объеме фазы, граничащей с поверхностью адсорбента, p_0 – давление насыщенного пара

адсорбата, C – константа БЭТ, которая соответствует отношению констант равновесия адсорбции в 1-м слое к константе адсорбции последующих слоев (т.е. к константе конденсации насыщенного пара):

Стандартная методика расчета удельной поверхности по экспериментальным данным включает в себя построение изотермы БЭТ в координатах $\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)}$ - p/p_0 . В этом случае уравнение (1.9) может быть представлена в форме линейной зависимости

$$y = kx + b \quad (1.10)$$

где $k = \frac{C-1}{a_m C}$, $b = \frac{1}{a_m C}$ соответственно. Для большинства твердых материалов в диапазоне p/p_0 0,05-0,35 изотерма БЭТ имеют четкую линейную зависимость, по которой определяют емкость монослоя a_m , константу C .

Основными трудностями при описании адсорбции азота на микропористых материалах являются: 1) сомнительная достоверность значения емкости монослоя a_m ; 2) его неоднородность на всей поверхности материала; 3) адсорбция при малых p/p_0 может включать в себя локализованное заполнение монослоя и/или первичное заполнение микропор [53]. Поэтому, чтобы избежать некорректных величин удельной поверхности [54, 55], необходимо определять диапазон давлений p/p_0 по следующим критериям, введенным J. Rouquerol:

- 1) значения $a(1-p/p_0)$ должны постоянно увеличиваться в зависимости от p/p_0 (рис. 1.6а);
- 2) пересечение линейной аппроксимации с осью Oy , соответствующее постоянной C , должно быть в положительной области.

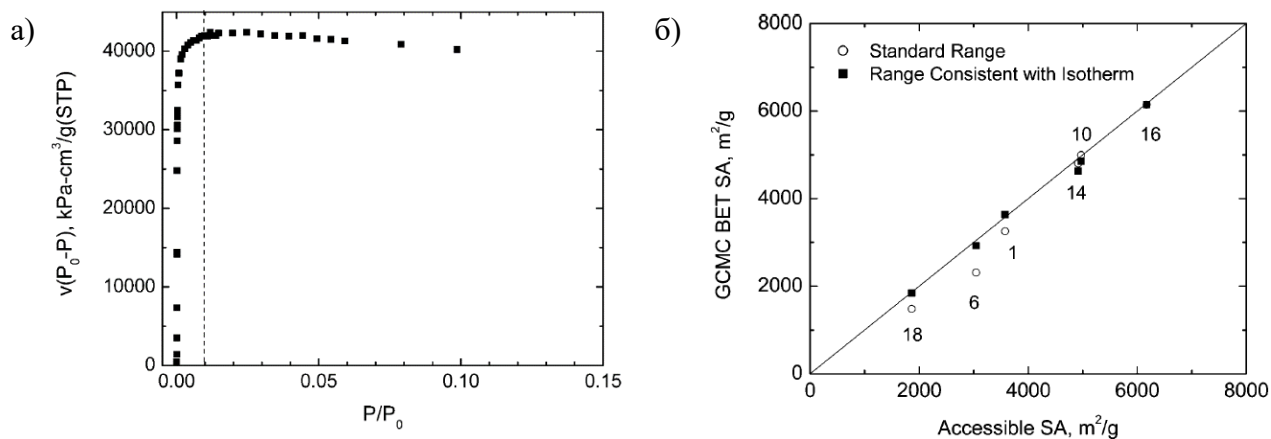


Рисунок 1.6 – а) изотерма криосорбции азота IRMOF-18 [57] в координатах $a(1-p/p_0)$ - p/p_0 , штриховая линия - значения верхней границы диапазона p/p_0 для расчета по модели БЭТ [56]; б) сопоставление удельных поверхностей МОКП серии IRMOF по установленному диапазону (квадраты), стандартному диапазону БЭТ (круг) и доступной поверхности (ось абсцисс)

Значения удельной поверхности МОКП, полученные с использованием описанных выше критериев, хорошо соотносились со значениями доступной поверхностью, рассчитанными на идеальной кристаллической структуре МОКП (рис. 1.6б) [57-58].

Тем не менее, до сих пор в большинстве работ [59-61] для расчета удельной поверхности МОКП по модели БЭТ используют стандартный диапазон давлений p/p_0 0,05-0,35. Во-первых, для применения критериев Rouquerol'a необходимы измерения адсорбции при очень малых значениях p/p_0 , что является нетипичным. Во-вторых, в этом случае неясным остается справедливость сравнения значений удельной поверхности для одних и тех же МОКП, полученных в разных группах или разными способами, поскольку диапазон давлений p/p_0 для линейной оценки изотермы БЭТ будет разным. С этой точки зрения стандартная методика БЭТ при всех её недостатках позволяет сравнивать МОКП между собой на относительном уровне, а также судить об их адсорбционном потенциале и чистоте полученного материала [52]. Рекордные значения $S_{БЭТ}$, измеренные экспериментально, достигают 6000-7000 м²/г [62], что отражается и на выдающихся значения избыточного поглощения водорода (до 9,0 масс. % при 77 К) [62] и метана (до 26,0 масс. % при 293 К) [63].

1.4 Влияние структурных фрагментов МОКП на их газосорбционные свойства

Основным преимуществом МОКП по сравнению с традиционными пористыми материалами является возможность регулирования и функционализации их структуры с высокой воспроизводимостью. За счет регулярной структуры адсорбция газов на многих МОКП была исследована в том числе расчетными методами, что позволило установить некоторые закономерности этого процесса.

1.4.1 Влияние лиганда МОКП на газосорбцию

В структуре МОКП органический лиганд является наиболее модифицируемой частью полимера за счет возможности изменения его длины, возможности функционализации лиганда без изменения структуры МОКП, а также при использовании лигандов с другой природой координационной связи. Все эти параметры в той или иной степени влияют на химические и структурные свойства МОКП, а значит и на их газосорбционные свойства.

Длина лиганда

Изменение длины лиганда является одним из наиболее эффективных способов регулирования адсорбционных свойств МОКП, при этом не происходит изменения его топологии. Например, серия IRMOF [3], представлена соединениями с простейшей кубической ячейкой CaB₆, состоящей из октаэдрических кластеров Zn-O-C (рис. 1.7) [2, 41, 46, 64-75]. В дальнейшем были получены и другие серии МОКП с одинаковой топологией: MOF-177, 180, 200 с трехосновными органическими карбоксильными лигандами [62]; NOTT-(100-109) [63, 76-78], состоящие из димеров меди с четырехосновными лигандами; цирконийсодержащие MIL-140(A,B,C,D) [79] и UiO-(66,67,68) [80-82].

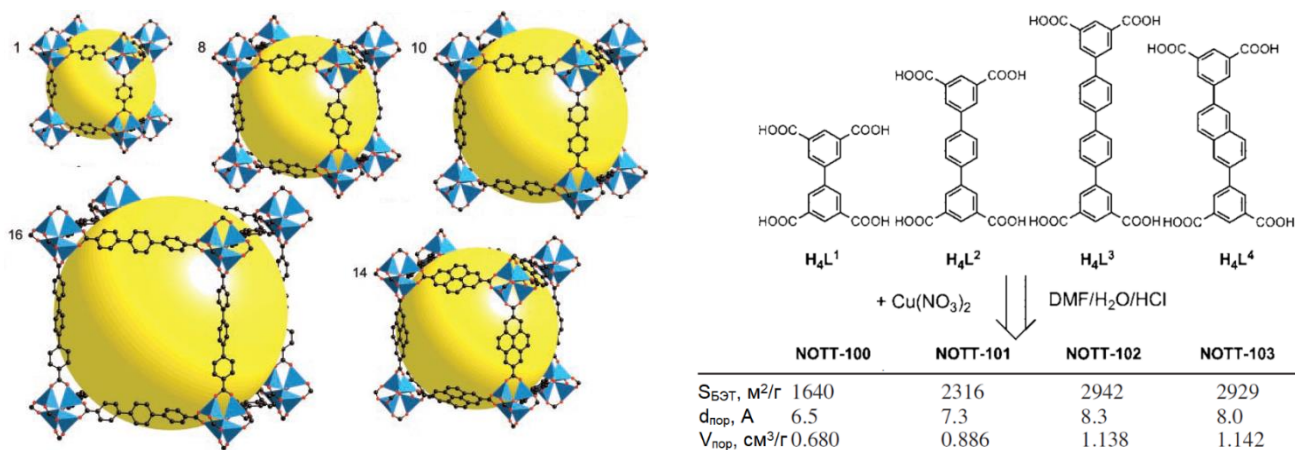


Рисунок 1.7 – Элементарная кристаллическая ячейка МОКП серии IRMOFs [2]; лиганды соединений серии NOTT и параметры их пористой структуры [83]

Увеличение длины лиганда МОКП приводит к более открытой структуре и увеличению удельной поверхности $S_{БЭТ}$ и $V_{\text{пор}}$ в серии NOTT [83] (рис. 1.7), установленными экспериментальными [3] [66] и расчетными [57] способами. Увеличение размера пор МОКП с удлинением лиганда отражается на виде изотерм криосорбции азота (рис. 1.8а). Для материалов с короткими лигандами характерно заполнение пор уже при достаточно малых значениях p/p_0 , и в области 0,1 p/p_0 наблюдается плато поглощения. При больших порах реализуется формирование монослоя и промежуточного плато на изотерме в области 0,1-0,2 p/p_0 [62,63,66].

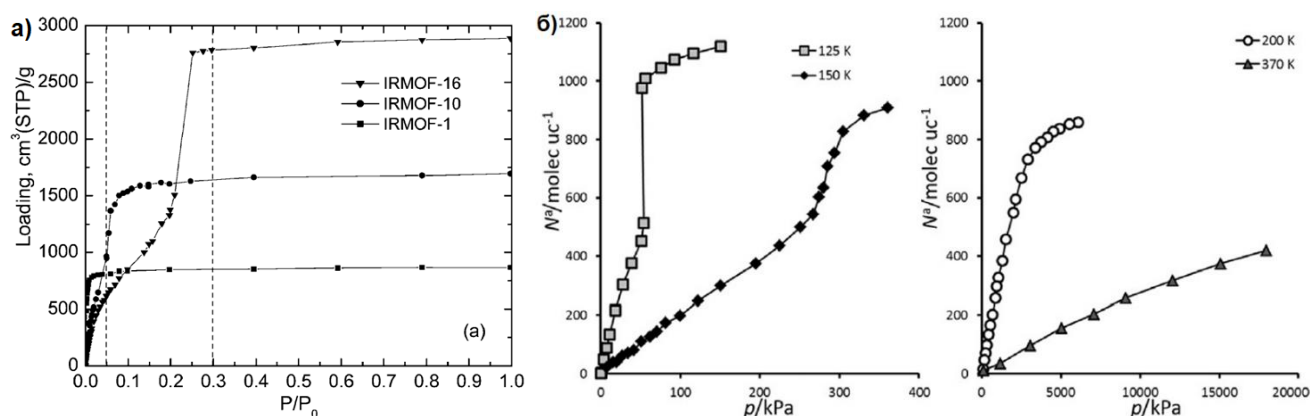


Рисунок 1.8 – а) изотермы криосорбции азота для IRMOF-1,10,16 [57]; б) изотермы поглощения метана для IRMOF-16 [73]

При поглощении водорода материалами серии IRMOF было отмечено, что увеличение длины лиганда не влияло на расчетную величину изостерической теплоты адсорбции при низкой загрузке и для материалов IRMOF-1,10,16 и $Q_{\text{адс}}$ и величина адсорбции водорода при 1 бар и 77 К имели схожие значения [83]. При 30 и 120 бар значения поглощенного водорода должно было прямо зависеть от удельной поверхности и объема пор МОКП и увеличиваться в ряду IRMOF-1<IRMOF-10<IRMOF-16, однако рассчитанные значения экспериментально не подтвердились [2, 41, 67-69] и практически были равны между всеми IRMOF, что связано в первую очередь с наличием гостевых молекул внутри пористой матрицы МОКП. С другой стороны для MOF-177

и MOF-200 [62], на сериях NOTT, MIL-140A,B,C,D [79] и UiO-66,67,68 [80-82] было показано, что при 77 К и 1 бар величина поглощения на МОКП с «короткими» лигандами превышала поглощение на МОКП с длинными лигандами. При давлении 35 бар наблюдалась обратная картина и поглощение на МОКП с длинными лигандами было больше, чем у МОКП с короткими лигандами.

Удлинение лиганда МОКП приводит к увеличению адсорбции метана и к проявлению ступенчатой формы изотермы поглощения для IRMOF-1,10,16 [73] при низких температурах (рис 1.8б). Вероятнее всего, наличие изгиба на изотермах зависит прежде всего от баланса между взаимодействиями адсорбат-адсорбат и адсорбент-адсорбат, последнее из которых является энергетически достаточно малым [74]. Как было показано на расчетных и экспериментальных результатах для IRMOF [3, 46, 62, 75], NOTT-100-103 [63], NOTT-116 [77] и NOTT-119 [78]: чрезмерное увеличение длины лиганда и свободного объема негативно влияет на адсорбцию метана ввиду меньшего перекрывания адсорбционных полей структуры МОКП.

Функционализация лиганда

Функционализация органического лиганда различными центрами поляризуемости, кислотности или основности также является одним из способов регулирования адсорбционных и селективных свойств МОКП. Чаще всего при синтезе МОКП уже используется лиганд, уже имеющий необходимую функциональную группу. Но внедрение группы в лиганд возможно проводить и в процессе постсинтетической обработки [84].

Наиболее распространённым вариантом функционализации является введение в ароматическую структуру лиганда таких заместителей как $-\text{NO}_2$ [85,86], $-\text{F}$ [76], $-\text{OH}$ [85,87], $-\text{NH}_2$ [89-90], $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{I}$ и другие. С одной стороны, введение любой группы приводит к увеличению $Q_{\text{адс}}$ и увеличению как гравиметрического, так и волюмометрического поглощения за счет возрастающей плотности каркаса МОКП. В особенности наибольшее влияние на теплоту сорбции оказывают полярные заместители ($-\text{NO}_2$, $-\text{F}$ [76], $-\text{OH}$, COOH [91]) для газов с полярным видом связи, таких как CO_2 [91], что применяется для повышения селективности адсорбции CO_2 в смеси CO_2/CH_4 [92]. Для метана предпочтительными являются гидрофобные заместители, такие как $-\text{CH}_3$, за счет увеличения Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий молекул метана с метильными фрагментами структуры [93-94]. С другой стороны, положительное влияние на адсорбцию метана отмечалось при введении малых и полярных групп ($-\text{OH}$ [95], $-\text{NH}_2$ [96-98], $-\text{NO}_2$, $-\text{OMe}$ [99]) за счет сильного диполь-дисперсного взаимодействия.

Однако введение полярных заместителей связано с усложнением синтеза МОКП. Во-первых, такие группы склонны увеличивать взаимодействие между органическими компонентами в процессе синтеза, что будет усложнять удаление гостевых молекул. Во-вторых, такие группы как $-\text{OH}$ склонны взаимодействовать с неорганической частью каркаса [85], что

приводит к сшивке структуры и в случае UiO-66 к увеличению поглощения водорода при 77 и 300K (18 бар) в 3,5 раза до 3,37 вес.% и 0,77 вес.%, соответственно [100]. В-третьих, польза от увеличения теплоты сорбции, нивелируется уменьшением внутреннего объема и диаметра пор МОКП [101]. В результате чего, адсорбция газов заметно повышается при малых и средних давлениях, однако при больших давлениях эффект оказывается не столь существенным [76, 88, 93, 99, 101].

При функционализации МОКП с лабильной структурой (более подробно о них см п. 1.4.2) необходимо учитывать, что введение полярных заместителей способно увеличить внутрикаркасные взаимодействия. Для MIL-53 (Al, Cr) [102,103] было продемонстрировано, что введение $-NH_2$ и $(CO_2H)_2$ групп приводит к переходу и удержанию структуры в закрытом состоянии (непористое), за счет водородных и $NH_2 \cdots O$ взаимодействий, соответственно. Поэтому помимо изменения количества адсорбированного газа, наличие заместителей может приводить к появлению петель гистерезиса адсорбции/десорбции на изотермах [104].

Функционализацию лиганда также можно проводить за счет увеличения количества ароматических структур. Использование 9,10-антрациндикарбоновой кислоты вместо терефталевой при синтезе UiO-66 позволило увеличить поглощение водорода в 1,6 раза при 298 K. Однако эффект связывают прежде всего с сужением пор, поскольку водород не адсорбировался на ароматических участках структуры [105]. Для IRMOF-13 [66], органический лиганд которого представляет собой дикарбоновую кислоту производного пирена, поглощение при 77K и 1 атм превышало соответствующий показатель для IRMOF-11 в 1,1 раза и для IRMOF-1 в 1,3 раза.

Во всех упомянутых выше МОКП координационным атомом от лиганда является кислород, однако известно некоторое количество МОКП, в которых координационным атомом является азот. В этом случае синтез МОКП проводят с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, такими как имидазол, триазол, пиразол или тетразол, выступающих в роли лиганда

Особую категорию пористых МОКП представляют цеолитные имидазолятные каркасы (ZIFs – zeolitic imidazole frameworks), состоящие из имидазолятных лигандов и тетраэдрически скоординированных кластеров цинка или кобальта [106]. За счет близости углов связи Me-Im-Me и Si-O-Si, топология образующихся МОКП соответствует различным цеолитам, таким как гмелинит, содалит, линд тип А и другие. При этом пустоты в ZIF материалах гораздо больше, чем в цеолитах, за счет более длинной связи Me-Im-Me, чем Si-O-Si (или Si-O-Al). Помимо высоких значений удельной поверхности, основной особенностью материалов ZIF является их исключительно высокая химическая и термическая стабильность [107].

Наиболее предпочтительные адсорбционные участки структуры ZIF-8 для молекул CH_4 находятся возле имидазольных колец [108]. Атомы цинка не вступают во взаимодействие с CH_4 они отсутствуют на доступной поверхности [109]. Для увеличения поглощения водорода при низком давлении использовали короткие лиганды, такой как 1,3,5-бензилтристетразолят, что приводит к существенному повышению теплоты адсорбции водорода и его поглощению при низком давлении [110-112]. Также повышенную адсорбцию демонстрировало соединение Cu-BTTri [113] на основе триазольного лиганда, поскольку после удаления гостевой молекулы образуется участок координационно ненасыщенной меди, вступающий во взаимодействие с водородом [113, 114].

1.4.2 Влияние металлического центра

Изменение валентности металла неизменно приводит к изменению типа SBU и, как следствие, радикальному изменению топологии МОКП. Поэтому корректным является сравнение между собой МОКП с изовалентными металлами в своей структуре.

Общее влияние металлических участков на адсорбцию газов на МОКП с *постоянной* кристаллической структурой незначительно, ввиду того, что большинство металлических центров в МОКП полностью окружены скоординированными вокруг себя частями каркаса. В случае, если металлический центр не полностью скоординирован органическими лигандами, в структуре МОКП образуются так называемые координационно ненасыщенные металлические центры (КНМЦ), которые в литературе называются открытыми или ненасыщенными металлическими участками (OMS или UMS). Такие участки могут выступать в роли специфических адсорбционных центров [115,116], в частности для водорода КНМЦ могут быть в HKUST-1 [7] и MIL-100 [117].

Более интересно влияние металлического центра на так называемую *лабильность* (flexible) или *непостоянство* структуры МОКП. Лабильность выражается в структурных переходах между упорядоченными кристаллическими фазами МОКП, которые происходят под действием внешних факторов. Из всех существующих типов лабильности [118], наиболее интересным для адсорбции газов является «дышащий» тип подвижности (рис. 1.9). Для синтеза таких МОКП предпочтительно использование четырех- и трехвалентных [119] металлов, а сами они как правило характеризуются низкой термической устойчивостью и устойчивостью к парам воды [120].

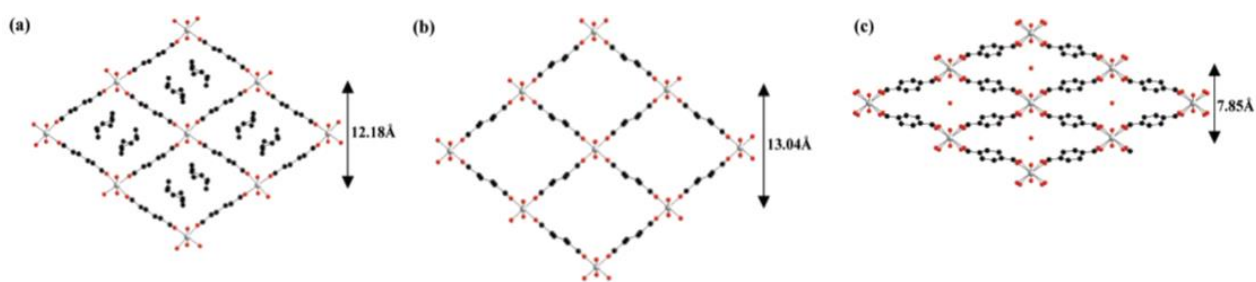


Рисунок 1.9 – Структуры MIL-53(Cr) с лабильной структурой: а) свежеприготовленный с гостевыми молекулами; б) при температуре 523K; в) с гостевыми молекулами при 293K [121]

Наиболее известной серией МОКП с лабильной структурой являются соединения MIL-53(Me), в котором металлические центры Me = Cr, Al, Sc [122], Fe [123], V^{III} [124] соединены между собой анионами терефталевой кислоты и формируют структуру с орторомбической и моноклинной симметрией. Для первой формы характерны существенно большие размеры окон в структуре и объем элементарной ячейки в $\approx 1,5 \text{ нм}^3$, чем для моноклинной в $1-1,2 \text{ нм}^3$ (в зависимости от гостевых молекул), из-за чего формы в англоязычной литературе имеют названия lp (large pore – большая пора) и np (narrow pore – узкая пора) (рис. 1.9). Также иногда встречается название high temperature (для формы с большими порами) и low temperature (с малыми порами).

Специфическое поведение «дышащей» структуры хорошо заметно на изотермах адсорбции, которые отличаются от привычного Лэнгмюровского вида и относятся к V типу (рис. 1.10) со ступенчатой формой адсорбции и гистерезисом при десорбции. Так, при дегазации MIL-53(Cr) [125] и адсорбции CO₂ происходит трансформация структуры MIL-53_{lp} к MIL-53_{np}. Данную конфигурацию МОКП сохраняет до конца плато на изотерме адсорбции, а дальнейшее повышение давления приводит ко второму переходу от структуры от MIL-53_{np} к MIL-53_{lp}. Дифрактограммы (рис. 1.10) РФА in situ хорошо согласовывались с профилем адсорбции и десорбции CO₂ и рассчитанной теплотой поглощения [125-129]. При десорбции газа сохраняется орторомбическая структура за счет взаимодействия адсорбата с адсорбентом, что приводит к наличию петли гистерезиса на изотермах.

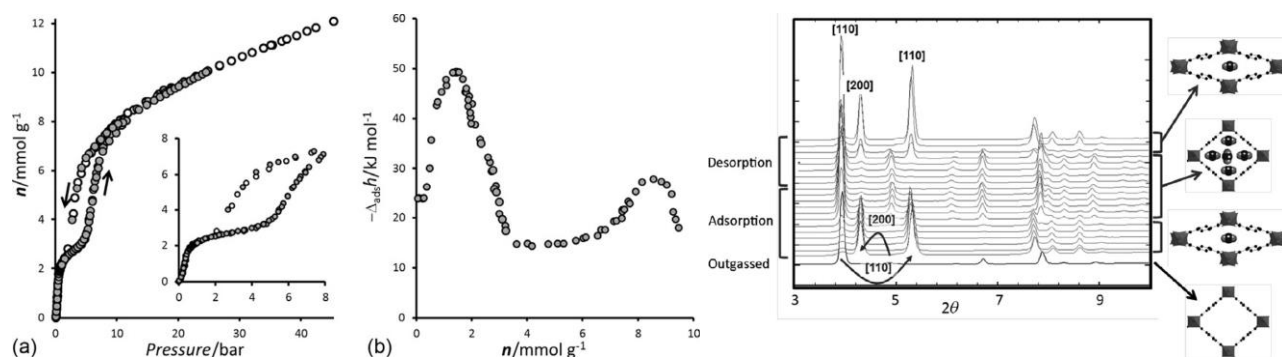


Рисунок 1.10 – Изотермы адсорбции и десорбции CO₂ (слева) и энтальпия адсорбции CO₂ при 303K на материале MIL-53(Cr) [125]; дифрактограммы РФА материала MIL-53(Cr) в процессе адсорбции CO₂ при 293K при различных равновесных давления [125]

Зачастую одно и то же МОКП синтезированное в различных научных группах, характеризуется различными параметрами пористой структуры, которые могут отличаться в несколько раз. К примеру, объявленная удельная поверхность MOF-177 находится в диапазоне 1720-4630 м²/г (табл. 1.1), что, в свою очередь, обеспечивает сильный разброс в адсорбционной емкости водорода и метана. Такое различие в $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$, даже при одинаковых схемах получения МОКП, связано с различными условиями синтеза, очистки и отсутствием единой стандартизации.

Таблица 1.1 – Значения удельной поверхности и объема пор материала MOF-177, полученного в разных группах

$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Адсорбция H ₂ 77 К, ммоль/г	Адсорбция CH ₄ 293 К, ммоль/г	Источник
4630	1,56	37,5 (60 бар)	15,1 (80 бар)	[130]
3100	-	7,3 (1 бар)	-	[131]
3275	2,65	6,8 (1 бар)	-	[132]
1720	0,87	-	0,4 (1 бар)	[133]
4740	1.89	6,0 (1 бар)	38 (80 бар)	[134]

На сегодняшний день существует ряд МОКП под товарным знаком Basolite: A100, C300, Z1200, F300 и Z377, которые по химическому составу идентичны ранее полученным в лабораторных условиях и подробно исследованным MIL-53(Al), HKUST-1, ZIF-8, MIL-100(Fe) и MOF-177 соответственно. Эти МОКП содержат в себе как различные металлические центры (Al, Cu, Zn, Fe) так и различные органические линкеры (двух- и трехосновные карбоксильные производные бензола, двухосновные производные имидазола). За счет различных вторичных строительных элементов все эти соединения имеют различную функционализацию и пористую структуру. Помимо этого, интересным является материал MIL-101(Cr) с выраженной мезопористостью.

Рассмотрим некоторые особенности строения и газосорбционных свойств упомянутых МОКП.

MIL-53(Al)

Соединение MIL-53(Al) является наиболее известным из ряда MIL-53(Me). Переход между орторомбической и моноклинной формой в MIL-53(Al) обусловлен взаимодействием адсорбент-адсорбат, в котором ключевую роль занимает μ_2 -ОН гидроксильная группа MIL-53(Al) [125-128]. Наиболее значимо данный переход влияет на адсорбцию CO₂ [125], что проявляется в виде плато на изотерме адсорбции и петля гистерезиса при десорбции (рис. 1.10а).

При адсорбции метана ситуация несколько меняется: ввиду термодинамических причин [135] изотермы адсорбции метана при температурах близких к комнатным имеют монотонно возрастающий вид [136-140]. Понижение температуры приводит к появлению промежуточного участка плато на изотерме адсорбции метана и появлению гистерезиса при десорбции, однако

для этого необходимы существенно низкие температуры порядка 100-150K [141, 142]. Такой вид изотерм характерен также для MIL-53(Al) в структуре которого имеются функциональные группы, такие как $-\text{NH}_2$ [89, 143] $-(\text{OH})$, $-\text{OCH}_3$ [144]. Для MIL-53(Al) величина избыточного поглощения метана при температурах 298-303 К составила 8,0-8,4 масс. % [137, 138], что является наиболее значимым показателем среди соединений MIL-53(Me), за счет повышенного бокового взаимодействия молекул адсорбата [135]. При этом максимум избыточного поглощения на изотермах ни в одной работе отмечен не был.

Взаимодействие с водородом при комнатной температуре для MIL-53(Al), как и в целом для материалов MIL-53 не отличается от других МОКП [145-147]: изотермы имеют монотонно возрастающий вид и величина поглощения не превышает 0,35 масс.% при 100 бар. Характер взаимодействия полностью обратимый. При температуре 77K данные по виду изотерм у некоторых исследователей разнятся. В некоторых работах [146- 149] изотермы адсорбции имеют классический Лэнгмюровский вид до давлений 30 бар. В других работах [150, 151] наблюдается ступенчатое возрастание поглощения при давлении 2,5 бар и затем при 10 бар величина поглощения составляет около 3 масс.% вне зависимости от формы изотермы. Максимум избыточного поглощения водорода для образцов с удельной поверхностью 900-1270 м²/г при 77K составляет 3,0-3,2 масс. % и лежит в диапазоне 20-35 бар [146, 147, 150]. Отличия в приведенных данных возможно связаны с различным подходом при исследовании в системе МОКП-водород, поскольку переход MIL-53(Al)_{lp} в MIL-53(Al)_{np} при 77K по некоторым данным происходит достаточно медленно [150], хотя подтверждений этому в других работах нет и отмечено, что взаимодействие H₂/μ₂-OH не приводит к образованию фазы MIL-53(Al)_{np}. Данные по наличию гистерезиса при десорбции также разнятся, и в работах, где его фиксируют, он проявляется при давлениях ниже 10 бар [147, 151]. По всей видимости, это также связано с различным временем выдержки дегазированного MIL-53(Al) и проявлением гистерезиса.

HKUST-1

Структура HKUST-1 [7] или Cu₃(BTC)₂ (бензил-1,3,5-трикарбоксилат) состоит из димеров меди, окруженных атомами кислорода в виде прямоугольной призмы. Внутренние пустоты представлены большой центральной полостью в форме кубоктаэдра диаметром 0,9 нм, окруженной меньшими октаэдрическими полостями с диаметром 0,5 нм. Эти полости соединены треугольными «окнами» диаметром 0,35 нм (рисунок 1.11) [152].

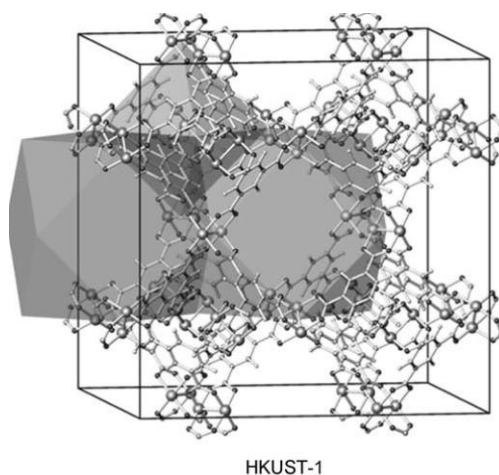


Рисунок 1.11 – Кристаллическая структура HKUST-1, многогранники отображают границы полостей двух типов в форме октаэдра и кубоктаэдра [153]

При дегазации молекулы растворителя и воды около участка Cu(II) удаляются, в результате чего его лабильность повышается, а объем элементарной ячейки уменьшается за счет сжатия димера $[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{O}_8]$ [154]. Образовавшиеся КНМЦ меди выступают в качестве специфических центров адсорбции, энергия которых может достигать до 30 кДж/моль [152, 155]. Энергия связи Cu-H₂ составляет -10,1 кДж/моль и обусловлена сильными электростатическими и орбитальными взаимодействиями [156-158], ориентирующими молекулу H₂ перпендикулярно оси Cu-Cu [159-161]. Наличие электрон-акцепторных групп в структуре лиганда способно дополнительно увеличивать энергию взаимодействия Cu-H₂, однако чрезмерное введение таких групп может уменьшить электронную плотность бензольного кольца, что приведет к ослаблению взаимодействия H₂ с ароматической структурой. Суммарно в структуре HKUST-1 имеется шесть типов адсорбционных центров. Однако экспериментальное получение всех типов КНМЦ в структуре HKUST-1 является трудоемкой задачей ввиду затрудненного удаления гостевых молекул [162] из-за достаточно малого размера пор [43].

Адсорбционные центры к метану находятся либо возле медных КНМЦ, либо внутри потенциальных карманных участков [153, 163]. С ростом температуры, также как и для водорода, адсорбция протекает преимущественно у доступных КНМЦ [164], несмотря на уменьшение их количества из-за стерического эффекта. Помимо этого, для HKUST-1, PCN-14 и UTSA-20, состоящих из одинаковых димеров меди, было отмечено увеличение теплоты сорбции метана после заполнения пор свыше 50 %, что связывают с увеличением энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат [165], однако другие работы такого эффекта не наблюдали [166, 167].

ZIF-8

В материалах серии ZIF [4, 168] в качестве органических лигандов выступают функциональные имидазолятные соединения, в которых образование связи происходит после потери протона у атома азота. Угол связи Me-Im-Me составляет примерно 145°, что совпадает со

значением угла Si-O-Si (рис. 1.12), встречающимся во многих цеолитах, благодаря чему структура этих МОКП совпадает со структурой цеолитов (Zeolitic Imidazolate Framework). Так, структура материала ZIF-8 с кубической пространственной группой $I43m$ состоит из ионов цинка с тетраэдрическим окружением четырьмя атомами азота. SBU этого МОКП представляет собой шести и четырехчленные кольца состава $Zn_6(mIm)_6$ и $Zn_4(mIm)_4$, выстроенные в усеченные октаэдры и образующие типовую цеолитную топологию типа содалита ($SOD 4^26^4$) (рис. 1.12). Квадратные и шестиугольные грани каждого октаэдра являются общими для соседних субъединиц. Эффективный диаметр внутренней сферы образовавшегося усеченного октаэдра составляет около 1,25 нм, а диаметр гексагонального кольца около 0,33 нм.

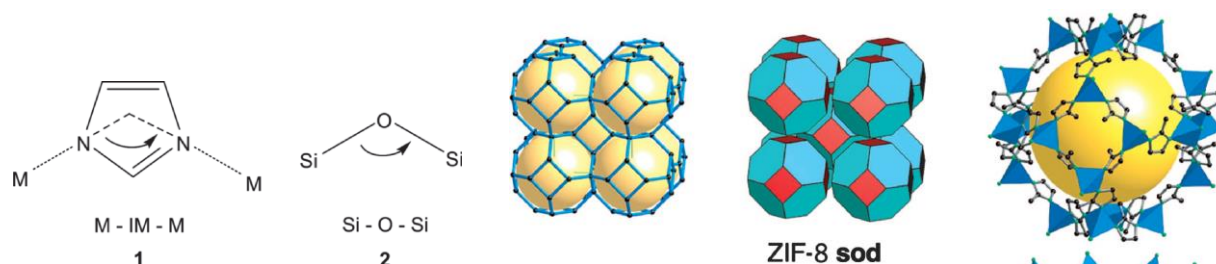


Рисунок 1.12 – Схожесть топологической структуры ZIF-8 и цеолитам типа содалита ($SOD 4^26^4$), за счет идентичных углы связи Me-Im-Me и Si-O-Si [4]

В отличие от карбоксилатных МОКП, металлические адсорбционные участки возле кластеров ZnN в ZIF-8 вносят низкий вклад в газосорбционную способность соединения [169]. Основные адсорбционные центры для метана располагаются вокруг органических лигандов [108], а также имеются участки, в которых адсорбция протекает за счет упорядоченного расположения между уже адсорбированными молекулами. Основные центры для водорода также располагаются вокруг имидазолятных колец, хотя и в несколько других местах [68, 170].

Экспериментальные исследования адсорбции H_2 при 77K на ZIF-8 продемонстрировали максимум избыточной адсорбции в 3,3-3,5 масс. % (32 бар) [68, 88], что соотносится с расчетными величинами [157]. Теплота адсорбции метана [68, 170] и водорода [41, 171] с ростом поглощения повышается, что вероятно связано с увеличением энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат за счет латерального взаимодействия между молекулами адсорбата.

MIL-101(Cr) и MIL-100(Fe)

У MIL-101 ($Me^{III}_3F(H_2O)_2O[C_6H_4(CO_2)_2]_3$) SBU является супертетраэдр, состоящий из анионов терефталевой кислоты (1,4-бензилдикарбоновой кислоты) и неорганического тримера, содержащих три иона металла с октаэдрическим кислородным окружением металла [8, 9, 117]. Размер окна в тетраэдре составляет ~0,86 нм, а конечная структура MIL-101 обладает двумя типами мезопор, образованных супертетраэдрами: с внутренними диаметрами ~2,9 и ~3,4 нм. Большая мезопора содержит в себе два типа окон: пентагональная 1,2 нм и две гексагональные 1,45 и 1,6 нм, а меньшая мезопора обладает только пентагональными окнами (рис. 1.13).

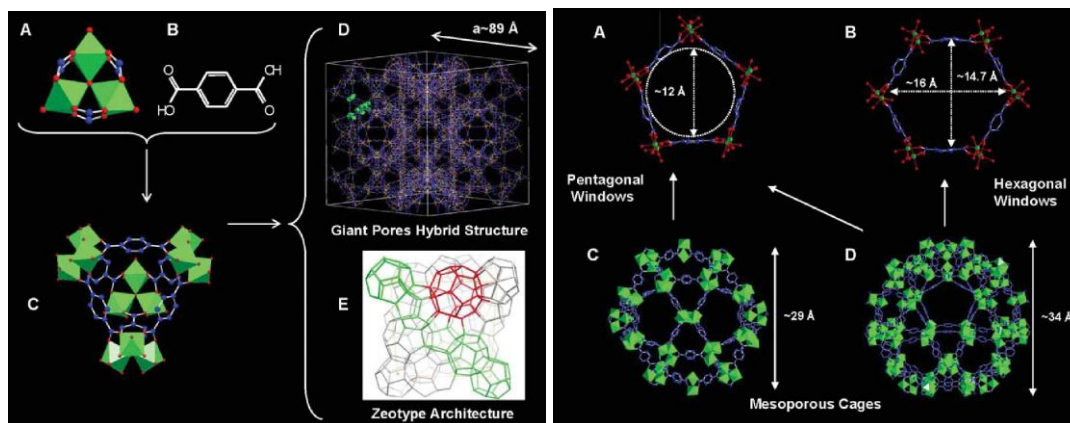


Рисунок 1.13 – Первичные, вторичные строительные элементы SBU и кристаллическая структура MIL-101(Cr); строение, размеры и расположение основных пор [117]

Основным участком адсорбции H_2 для MIL-101(Cr) является пространство в супертетраэдрах [146], а КНМЦ [172, 173], количество которых по некоторым данным превышает КНМЦ в HKUST-1 [162], заблокированы остатками H_2bdc [172]. Поэтому несмотря на существенную теплоту поглощения водорода в 10 кДж/моль [174] в области особо малого поглощения, значения теплоты достаточно быстро уменьшаются и выходят на плато [175]. Однако отмечается возможность адсорбции второй молекулы водорода в супертетраэдре, что отражается на повышении теплоты сорбции [86]. Помимо КНМЦ, присутствие ионов фтора в MIL-101(Cr) также способствуют дополнительной адсорбции водорода [147, 174, 176].

КНМЦ MIL-101(Cr) играют более важную роль для адсорбции метана [164], поэтому постсинтетическая очистка этого МОКП является определяющей в отношении метансорбционных свойств [162, 173]. После заполнения тетраэдрических карманов вблизи атомов Cr происходит заполнение ромбовидных каналов вблизи центра каркаса, после заполняются оставшиеся крупные карманы и полости [177]. При этом большинство адсорбционных центров энергетически однородны [86, 162] до поглощений в 4-6 ммоль/г. В области 10-19 ммоль/г [166] происходит увеличение $Q_{адс}(CH_4)$ из-за латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами.

Структура MIL-100(Fe) во многом схожа со структурой материала MIL-101(Cr) (рис. 1.14), несмотря на использование трехдентатного карбоксилатного иона 1,3,5-бинзил трикарбоксилата. Триммеры ионов металла, объединенные в супертетраэдрический SBU, который выстраивается в мезопористую структуру, но с меньшим размером пор по сравнению с MIL-101: ~2,5 и ~2,9 нм [117] с пентагональными окнами (у малой и большой мезопоры) размером 0,47-0,55 нм и гексагональными (у большей) окнами ~0,86 нм [178, 179].

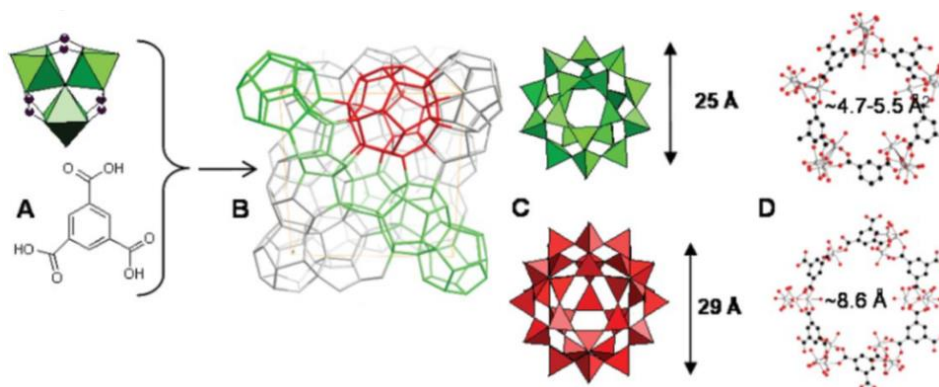


Рисунок 1.14 – Первичные структурные элементы MIL-100(Fe) и строение MIL-100(Fe), размеры и расположение окон пор [178]

Несмотря на свою структурную схожесть с MIL-101, работ по измерению адсорбции водорода значительно меньше, что вероятно связано с меньшей удельной поверхностью MIL-100: максимум избыточной адсорбции H_2 MIL-100(Cr) при 77K практически в 2 раза меньше, чем у MIL-101(Cr) ($S_{БЭТ}$ меньше на 30 %) [174].

Количество адсорбированного метана MIL-100(Cr) [172, 180] и MIL-100(Fe) [180-182] при малых давлениях было схожим. Тем не менее, среди Cr, Al, V, Fe именно железный центр проявляет наибольшую адсорбционную способность по отношению к метану при 30 бар и 303K [182], что также отражалось в значениях рассчитанной $Q_{адс}$ [166, 172].

MOF-177

Топология MOF-177 представляет собой координированную сеть с центром октаэдрического кластера $Zn_4O(CO_2)_6$ соединенного между собой 1,3,5-бензилтрибензоатными лигандами [14, 183, 184]. Диаметр вписанной сферы в пустоту решётки составляет около 1,18 нм (рис. 1.15). Структура MOF-177 устойчива до 600 K, но в воздушной атмосфере деградирует в течение нескольких недель [185].

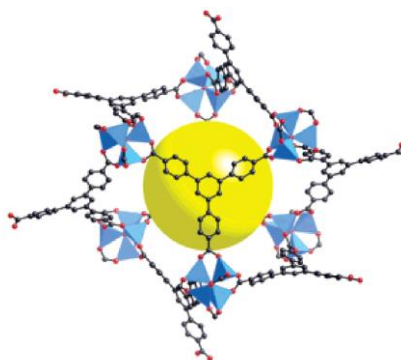


Рисунок 1.15 – строение MOF-177 и сфера диаметром 1,18 нм вписанная в пустоту структуры

За счет большого внутреннего объема, удельная поверхность варьируется в диапазоне 3100-4700 m^2/g [62, 67, 131-134, 184], в зависимости от метода получения и способа постсинтетической очистки. Отсутствие КНМЦ [186] и большой внутренний объем

способствуют многослойной адсорбции газов на энергетически гомогенных адсорбционных центрах, расположенных вокруг органических участков структуры [183].

При 77К максимальная избыточная адсорбция H_2 составляет 7,2-11,0 масс. % [42, 62, 67, 130, 132]. При комнатной температуре и давлении в 100 бар избыточная адсорбция не превышает значений в 0,4-0,6 масс. % [131, 132]. Значения $Q_{\text{адс}}$ составляют 4,0-5,5 кДж/моль и хорошо соотносятся с расчетными величинами [187].

При температуре 298 К и давлении 80 бар избыточная адсорбция CH_4 достигает значения в 24,3-26,6 масс. % [62, 134]. Полученные экспериментальные значения согласуются с расчетными значениями в 20,8-23,0 масс. % [186, 188], при этом $Q_{\text{адс}}$ увеличивается с 9,2 до 9,8 кДж/моль.

1.5 Повышение газосорбционной способности МОКП

За счет стабильности структуры многих МОКП существует ряд подходов, которые призваны увеличить количество адсорбируемого газа. Как правило, это происходит за счет внедрения или генерирования дополнительных адсорбционных центров с повышенной энергией взаимодействия с газом. Стоит отметить, что в большинстве своем способы модификации МОКП призваны увеличить именно адсорбцию водорода.

1.5.1 Термическая обработка

Одним из базовых способов активации МОКП является термическая обработка в инертной атмосфере или в вакууме. Ввиду сильного отличия термической стабильности МОКП между собой, подбор оптимальных параметров такой активации осуществляют с использованием ДСК и ТГА. При температурном воздействии происходит удаление гостевых молекул воды, растворителей или органических кислот, которые находятся в порах [121]. Удаляемые молекулы можно разделить на два типа: которые не были связаны (гостевые) и которые были связаны со структурой МОКП [150, 189]. В первом случае удаление гостевых молекул происходит за счет термической обработки при умеренных температурах и промывкой растворителями [139, 174, 190]. В результате существенно увеличивается свободный объем пор МОКП, доступный для молекул адсорбата.

Удаление гостевых молекул, которые связаны со структурой МОКП и экранируют металлические центры, требует проведение обработки при более высокой температуре [43, 162], в результате которой образуются КНМЦ [154, 162, 191]. Зачастую удаление связанных гостевых молекул приводит к деградации структуры МОКП, поэтому способ термической обработки сильно ограничен.

1.5.2 Допирование другими соединениями

Другим подходом повышения газосорбционных свойств является получение гибридных материалов МОКП с другими классами соединений. Например, композиты HKUST-1/GL и MIL-100(Fe)/GL были получены при синтезе МОКП в суспензии графеноподобных слоев. Однако они продемонстрировали меньшую сорбционную емкость по отношению к метану по сравнению с чистыми МОКП [61]. Также не было отмечено увеличения поглощения водорода для композитов SWCNT/HKUST-1 и ZIF-8/GO с углеродными нанотрубками [192] и оксидом графена [193]. Вероятно, во всех случаях происходило блокирование пор исходного МОКП.

Для увеличения поглощения водорода и метана в каркас МОКП вводили различные металлы, такие как Li [147-149, 194], Co, Ni, Mg [195-197]. При этом в отличие от введения бивалентных металлов в процессе синтеза МОКП, ион лития как правило вводится методом постсинтетической обработки МОКП растворами литий-органических солей. Несмотря на увеличение теплот сорбции, значимого увеличения поглощения для водорода и для метана отмечено не было. Наибольший эффект от введения металлов наблюдался при адсорбции CO и CO₂, за счет более выраженного кулоновского взаимодействия молекул газа с ионными центрами.

Введение ионных кластеров также не привело к увеличению адсорбции при 293 К, а при 77 К и вовсе уменьшилась втрое, несмотря на увеличение $Q_{\text{адс}}$, количества адсорбционных центров и плотности адсорбата в композитах [Re₄S₄F₁₂]@MIL-101, [SiW₁₁O₃₉]@MIL-101 [198] и [Mo₆Br₈F₆]²⁻ [199].

1.5.3 Введение катализаторов диссоциации водорода

Композиты Me@МОКП, в которых на частице МОКП располагался металлический центр диссоциации водорода, широко исследовались для катализа процессов гидрирования. Введение металлических частиц в основном проводится в два этапа: внедрение в поры и на поверхность МОКП металлического прекурсора и его восстановление.

В газофазовом методе введения прекурсора в поры МОКП внедряются сублимированные органометаллические комплексы, такие как [(η⁵-C₅H₅)Pd(η³-C₃H₅)], [(η⁵-C₅H₅)Pd(PMe₃)] или [(CH₃)-Au(PMe₃)] [200-202]. Основным преимуществом этого способа является существенное количество внедренного металла (до 30-40 масс. % от МОКП) и отсутствие растворителя, что помогает избежать дополнительного загрязнения пор. Однако частицы металла в порах могут агломерировать, что приводит к полной деградации структуры МОКП. Более простым способом введение прекурсора является пропитка МОКП раствором соединения металла: H₂[PtCl₆] [203],

$\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ [204], $\text{Pd}(\text{acac})_2$ [201], PdCl_2 [205, 206] или магния MgCl_2 [207]. Однако в этом случае точное количество внедренного металла сложнее контролировать.

Из перечисленных способов внедрения лишь на малом количестве композитов $\text{Me}@\text{МОКП}$ измерялась адсорбция водорода. Приведенные данные достаточно противоречивы: в некоторых работах и при 77 К и при стандартных температурах адсорбция емкость по водороду $\text{Me}@\text{МОКП}$ и исходного МОКП практически не отличались [201, 202, 205, 208]; в других работах при давлении до 100 бар и температуре 273-298 К поглощение водорода композитом превышало до 12,6 раз соответствующие значения исходного МОКП [193, 206, 208]

Получение композитов $@\text{МОКП}$ с катализатором может осуществляться и в процессе синтеза. Так, для получения композита $\text{Pt-MWCNTs}@\text{MOF-5}$ использовали частицы Pt на подложке MWCNT [203]. При этом удельная поверхность и объем пор композита $\text{Pt-MWCNTs}@\text{MOF-5}$ и MOF-5 были схожи, что может свидетельствовать о распределении частиц катализатора таким образом, что они не блокируют поры МОКП. Водородсорбционная емкость $\text{Pt-MWCNTs}@\text{MOF-5}$ при 77 К и 1 бар в 1,6 раза превышала емкость исходного MOF-5, а при 298 К и давлении 100 бар превышение составило в 4 раза.

Многие авторы связывают повышение поглощения водорода при комнатной температуре с протеканием *спилловера водорода* - каталитической диссоциацией водорода и последующей поверхностной диффузией его к носителю катализатора [209]. При этом предполагают протекание процесса *вторичного* спилловера в котором происходит переход водорода с носителя катализатора на частицу МОКП. Возможность протекания вторичного спилловера во многом зависит от связанности между частицами катализатора и подложкой, т.е. от способов введения этого катализатора. Простое перетирание МОКП совместно с катализатором платины на активированном углероде (Pt/AC) приводило к увеличению водородсорбционной емкости как у углеродных материалов [210], так и у МОКП: при комнатной температуре для MOF-5 увеличение составило 3,3 раза [211], а для IRFOM-8 3,6 раза [145].

Для улучшения контакта между подложкой катализатора и МОКП была предложена *поверхностная модификация* [212], суть которой заключается в совместной обработке МОКП, катализатора и углеродного прекурсора. После этого смесь подвергалась температурной обработке для карбонизации прекурсора, образуя агрегат катализатора и МОКП, частицы в котором связаны между собой углеродными вставками (рис. 1.16). Данные углеродные вставки, по предположению авторов, способствуют протеканию вторичного спилловера водорода с частицы подложки на МОКП и между частицами МОКП. Данная методика обработки носит название «bridged» («мостиковая»), ассоциируя углеродные вставки как «мостики», и включает в себя следующие этапы:

- ручная или механическая обработка смеси МОКП, катализатора и глюкозы в необходимом массовом соотношении;
- двухстадийная термическая обработка в вакууме для плавления глюкозы и заполнения ею пространства между частицами катализатора и МОКП (первая стадия) с последующей ее карбонизацией (вторая стадия) [212].

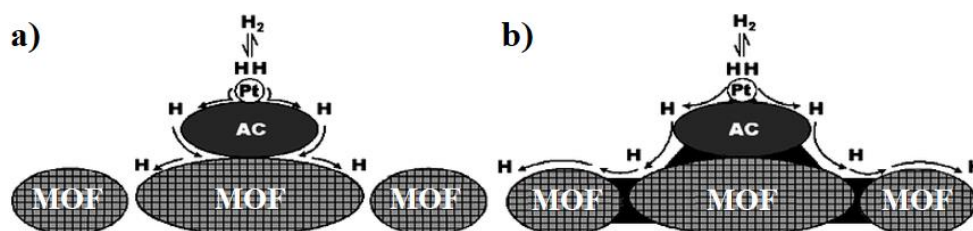


Рисунок 1.16 – Схема протекания вторичного спилловера водорода для композита Pt-AC-MOF: а) без углеродных «мостиков»; б) с углеродными «мостиками» [212]

Несмотря на двукратное уменьшение $S_{БЭТ}$, для MIL-101(Cr) [145, 213, 214], HKUST-1 [221], MIL-53(Al,Cr) [145, 215] MOF-177 [131] отмечалось увеличение адсорбции водорода до 8 раз [131, 212, 216, 217] после такой пост-синтетической модифицирующей обработки. Некоторые авторы отмечали, что адсорбция протекала обратимо и воспроизводилась при повторном измерении. Теплота поглощения водорода на модифицированных материалах в некоторых случаях могла увеличиваться в 1,5 раза [131], а в некоторых наоборот снижалась [213].

Несмотря на впечатляющие результаты, имеется ряд работ, в которых увеличение водородсорбционной емкости у модифицированных МОКП отсутствует. В частности, адсорбция при 298 К на Pt/AC-MOF-5 уступала не модифицированному MOF-5 [72]. Схожие результаты были продемонстрированы в других работах [218], в том числе на HKUST-1 [219].

Помимо этого, ряд авторов считают, что эффект спилловера неприменим к адсорбции. В частности, предполагается, что диффузия атомарного водорода вглубь идеальной кристаллической структуры термодинамически ограничена [220]. В то же время предполагается, что увеличение поглощения водорода может быть связано с тем, что структуры МОКП имеют дефекты, возникшие в процессе поверхностной модификации, по которым атомы водорода диффундируют внутрь каркаса [209, 221]. Эта гипотеза была подтверждена на серии материалов с платиновым катализатором на частицах МОКП с послойным чередованием структур ZIF-8/ZIF-67 по типу «матрешки» [222]. Более того, было продемонстрировано, что при повышении давления глубина диффузии атомарного водорода внутрь частицы МОКП увеличивается.

Другой причиной различий в адсорбционных данных может являться методологические ошибки и корректность проведенных калибровок измерительной системы гелием [223]. Немаловажную роль играет чистота самого МОКП, поскольку очень сложно сопоставлять между

собой результаты по поглощению между материалами, удельная поверхность которых может отличаться более чем в 2 раза.

Также стоит отметить этический момент, поскольку к ошибочным результатам может приводить роль нынешнего академического климата: «публикуй или погибни» (publish or perish) [224]. Осознанная необходимость работать таким образом не побуждает исследователей исключать все очевидные и вероятные ошибки, выполнять дополнительные измерения и проверки перед публикацией.

1.6 Оценка эффективности адсорбционного хранения газов

Затрагивая тему реального применения МОКП в качестве адсорбента для систем хранения метана и водорода, следует принимать во внимание два важных фактора: приоритетность объемного содержания адсорбированного газа в материале и его остаточное количество при использовании в реальных системах хранения.

Оценка количества адсорбированного газа на единицу объема адсорбента в большей степени актуальна для МОКП, ввиду их низкой кристаллографической и насыпной плотности [46, 225, 226]. Перевод значений общего поглощения из гравиметрических единиц (рис. 1.17а) в волюмометрические (рис. 1.17б) осуществляют умножением соответствующих значений поглощения на плотность материала. Полученные значения содержания газа в единице объема адсорбента используют для сравнения со сжатым газом, пересчитанным на стандартные условия (STP; $T=273,15\text{K}$; $p=1\text{ бар}$) (рис. 1.17б) [46, 59].

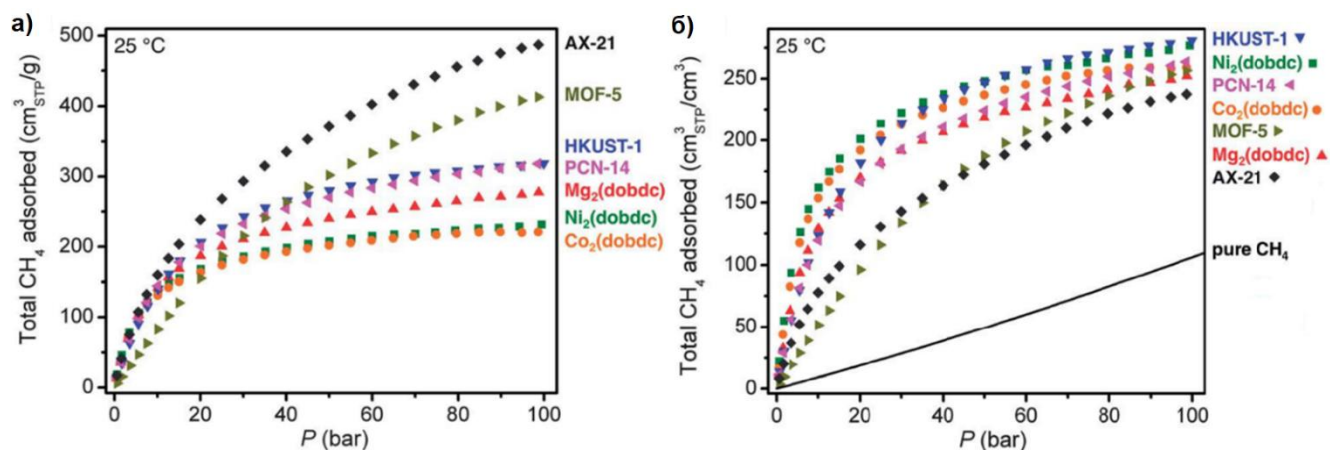


Рисунок 1.17 – а) Общая гравиметрическая адсорбция; б) общая волюмометрическая адсорбция, рассчитанная с использованием кристаллографических плотностей, соответствующих МОКП, сплошная линия соответствует количеству сжатого метана при 298K [46]

Важность использования именно волюмометрической адсорбции хорошо видна при сравнении газосорбционной способности нескольких материалов. Так, например, в работе [46] в гравиметрических единицах AX-21 демонстрирует (рис. 1.18а) максимальное поглощение метана

среди исследованных материалов. Однако в расчете на единицу объема, АХ-21 демонстрирует худшую сорбционную емкость (рис. 1.18б) ввиду своей низкой плотности [46].

Основной сложностью при расчете волюмометрической емкости из гравиметрической является использование корректных значений плотности МОКП, поскольку насыпная и кристаллографическая плотность могут отличаться в несколько раз. В большинстве работ, в которых приводятся значения общего волюмометрического поглощения используют кристаллографическую плотность материала [60, 227]. В этом случае рассчитывается теоретическое максимальное волюмометрическое поглощение материала.

Для оценки реальной эффективности ряд работ использовали компактирование МОКП путем прессования. Как правило, это позволяет достичь плотности в 60-75 % от кристаллографической [144, 228, 229], а используя добавки, такие как Pt/C [219] или оксид графена [230] для HKUST-1 была достигнута плотность в 99 % от теоретической. Однако, компактирование имеет низкую воспроизводимость, поскольку под чрезмерным локальным усилием пористая структура МОКП может полностью деградировать, что приведет к уменьшению волюмометрической емкости [43] (рис. 1.18а). Поэтому использование кристаллографической плотности адсорбента остается универсальным подходом для расчета его волюмометрической адсорбционной емкости.

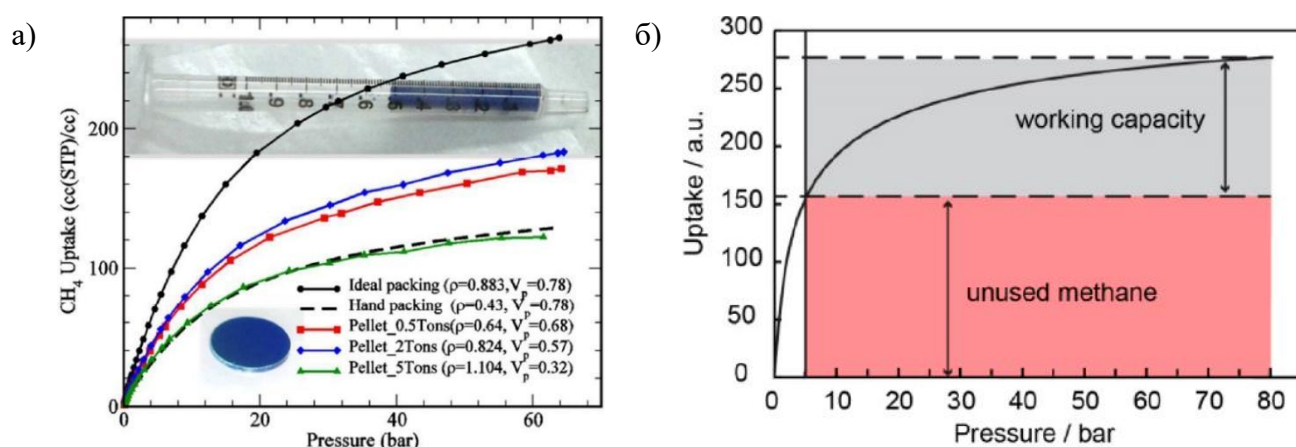


Рисунок 1.18 – а) общая адсорбция метана при 298K на HKUST-1 после уплотнения, достигнутая геометрическая плотность и $V_{пор}$ [43]; б) схематическое изображение рабочей емкости газа адсорбентом [231]

При оценке эффективности МОКП также необходимо учитывать остаточное количество адсорбированного газа, поскольку в реальных системах хранения существует нижний порог рабочего давления в 5 бар. Поэтому фактическое количество газа, которое может быть доставлено (в литературе этот параметр обозначают working [226] или deliverable capacity [63]), соответствует разности между значениями общей волюмометрической адсорбции при давлении загрузки и нижним пороговым давлением при извлечении (рис. 1.18б). Учитывая, что практически все МОКП проявляют свою адсорбционную способность наибольшим образом при

низких давлениях, количество неизвлекаемого газа может быть существенным (рис. 1.18б). В этом плане МОКП с изменяемой структурой (например Co(bdp) или Fe(bdc) [232]) имеют преимущество, поскольку за счет обратимой фазовой трансформации изотерма адсорбции метана имеет S-образную форму с выраженным плато до давлений в 20 бар (рис. 1.19). При десорбции петля гистерезиса оканчивается выше 5 бар, тем самым существенно уменьшая количество остаточного метана в системе.

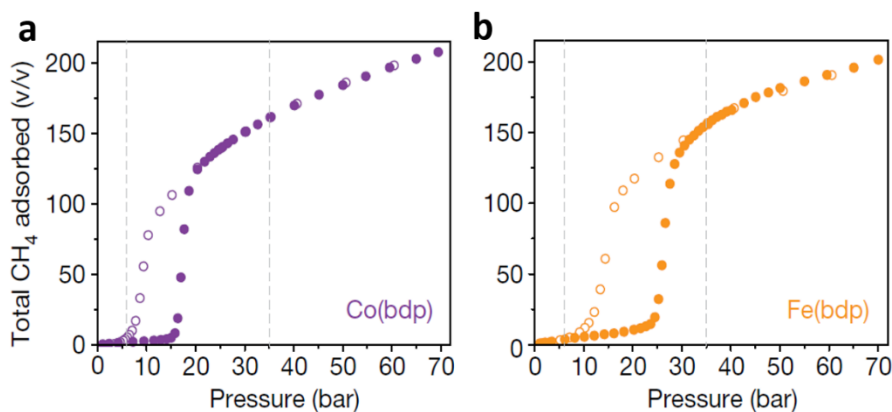


Рисунок 1.19 – Изотермы поглощения метана волнометрических единицах измерения а) Co(bdp) и б) Fe(bdp) [232]

Увеличить количество доставляемого газа возможно также за счет проведения загрузки и извлечения газа из системы при различных температурах. Пониженная температура при загрузке позволяет увеличить количество газа, которое можно подать в систему при одном и том же давлении. Извлечение при повышенной температуре позволяет высвободить большее количество газа из адсорбента. Так, загрузка H_2 при 77 К в емкости с MIL-101(Cr) при давлении в 1 бар с последующим нагревом до 293 К позволяет достичь плотности водорода в 16,3 г/л и давления в 202 бар [233]. Столь существенное повышение давления предполагают использовать МОКП в физическом компрессорах [233, 234]. Однако все это требует дополнительного охлаждающего оборудования с рабочей температурой в 77 К для водорода, и с 196 К для метана.

1.7 Углеродные материалы на основе МОКС и МОКП

Достаточно большое количество работ посвящено получению пористых углеродных материалов (УМ) из цинксодержащих МОКП, выступающих в роли прекурсоров. В процессе термолиза органическая часть МОКП карбонизируется, образующийся ZnO восстанавливается до металлического цинка, который затем испаряется при 1181 К [235].

В качестве прекурсора были использованы различные пористые цинксодержащие МОКП: MOF-5 [236, 237], ZIF-8 [238], MOF-74 [239], MOF-177 и MOF-100 [240]. Карбонизация соединений проводилась при температурах от 703 К до 1273 К. В результате образовывались УМ с $S_{\text{БЭТ}} = 800\text{--}3200 \text{ м}^2/\text{г}$. Для УМ полученных при температуре менее 1181 К требовалась кислотная или щелочная активация для удаления из пор частиц ZnO . Можно отметить, что $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$

полученных УМ во многом зависели от атомного соотношения Zn/C в исходном соединении (табл. 1.3). Микропоры в УМ с иерархической структурой сохраняются от темплатной структуры, в то время как мезо- и макропоры образовывались из дефектов в структуре исходного МОКП, а также в процессе интенсивного парообразования цинка и выхода его за пределы углеродной структуры [241, 242]. Методы кислотной или щелочной активации могут приводить и к уменьшению удельной поверхности УМ [243]. Активация является необходимой, если используется МОКП с металлическим центром с существенно более высокой температурой кипения, таким как для Bi, Al, Mg Fe, Co [244], и позволяет получать УМ с $S_{БЭТ}$ до 5000 м²/г и $V_{пор}$ в 4,3 см³/г [245].

Большинство работ с подобными УМ посвящены их электрохимическим свойствам, и не так много работ, в которых исследовались их газосорбционные свойства. Водородсорбционная емкость УМ зависит от удельной поверхности УМ: при 77 К и 1 бар поглощение составляет 1,7-3,25 масс. %, при 20 бар поглощение водорода может составлять от 3,1 до 6,2 масс. %. Преимущество УМ перед исходным МОКП проявлялось при 298 К: УМ из MOF-5 (табл 1.3) при 100 бар и 298 К демонстрировал поглощение в 0,95 масс. % водорода, что в два раза больше, чем исходный MOF-5 [235]. Это связывали с более развитой мезопористостью УМ. Превышение адсорбционной емкости УМ после щелочной активации по сравнению с исходным соединением отмечалось и для алюминийсодержащих МОКП [245] даже при одинаковых значениях удельной поверхности.

Таблица 1.2 – Список некоторых УМ, их удельной поверхности и газосорбционных свойств

УМ	Исходный МОКП	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Адс. H ₂ , 77 К, масс. %	Адс. H ₂ , 298 К, масс. %	Адс. CH ₄ , 298 К, масс. %	Ссылка
MDC-1	MOF-5	3174	3,25 (1 бар)	0,95 (100 бар)	-	[235]
BF-1050	ZIF-8@FA	1069	3,1 (20 бар)	-	-	[246]
ACBF-900	ZIF-8@FA	3188	6,2 (20 бар)	-	-	[246]
C1000	Zn ₃ (BTC) ₂	1492	-	-	13,2 (95 бар)	[247]

Большинство работ, в которых исследовали взаимодействие УМ с метаном, были нацелены на определение селективности метана по отношению к углекислому газу и водороду [248]. В работе [247] избыточная адсорбция метана на УМ из Zn₃(BTC)₂ при 298 К и 95 бар составила 13,2 масс. %, что в целом соотносилось с его $S_{БЭТ}$.

Стоит отметить, что, несмотря на незначительные преимущества УМ, идея использовать для их получения пористые МОКП противоречива, поскольку синтез и очистка МОКП достаточно трудоемкий процесс. В литературе имеются работы, которые подтверждали, что для получения пористых УМ можно использовать цинксодержащие МОКС, не обладающие исходной пористой структурой [238].

1.8 Заключение по литературному обзору

Пористые металл-органические координационные соединения благодаря своей регулярной структуре и выдающимися значениями удельной поверхности рассматриваются в качестве адсорбентов для систем хранения водорода и метана. Из-за низкой теплоты физической адсорбции поглощение метана и, в особенности, водорода при комнатной температуре не столь существенно. Очевидным подходом, который позволил бы повысить количество адсорбированного газа является увеличение газового давления. Однако недостаток экспериментальных данных в области давлений свыше 70-100 бар не позволяет оценить эффективность МОКП для систем хранения с рабочим давлением до 750 бар.

Существуют различные подходы к увеличению газосорбционной способности МОКП путем их постсинтетической обработки. Наиболее перспективным для адсорбции водорода является поверхностная модификация с использованием катализаторов хемосорбции. Несмотря на заявленную в ряде работ эффективность, данные по водородсорбционной способности МОКП после такой поверхностной модификации крайне противоречивы и плохо воспроизводимы.

Имеется ряд исследований, в которых термолизом цинксодержащих МОКП получают высокопористые углеродные материалы, адсорбционная способность которых выше, чем у исходных МОКП. Однако практически всегда для этого использовались исходно пористые МОКП, требующие более сложных процедур получения и очистки. Использование непористых цинксодержащих МОКС делает идею получения пористых углеродов более рациональной.

Стоит отметить, что любая постсинтетическая обработка вносит определенные дефекты в структуру МОКП, степень влияния которых трудно оценить расчетными методами. Поэтому для оценки влияния структуры МОКП и материалов на их основе в области высоких давлений не подходят расчетные методы и требуются экспериментальные данные, которые практически отсутствуют в литературе.

В связи с вышеизложенным была сформулирована следующая цель работы:

определение влияния химического состава, а также пористой структуры МОКП и продуктов карбонизации цинксодержащих МОКС на газосорбционные свойства по отношению к водороду и метану; оценка эффективности их применения в адсорбционных системах хранения газов высокого давления.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Исследование адсорбции водорода и метана на МОКП с различным химическим составом и пористой структурой в области давлений до 750 бар, расчет термодинамических параметров взаимодействия МОКП-адсорбат.

2. Получение композитов Pt@МОКП методом постсинтетической модификации и оценка их газосорбционных свойств.
3. Получение углеродных материалов из непористых цинксодержащих МОКС методом высокотемпературной карбонизации, исследование их строения и газосорбционных свойств.
4. Оценка эффективности изученных материалов в качестве адсорбента для систем хранения водорода и метана высокого давления адсорбционного типа.

2 Экспериментальная часть и методики

2.1 Используемые материалы

В настоящей работе исследовались следующие МОКП, которые содержали различные металлические и органические составные части:

Al-BDC – терефталат алюминия (III), коммерческий материал Basolite A100;

Fe-BTC – 1,3,5-бензилтрикарбоксилат железа (III), коммерческий материал Basolite F300;

Cu-BTC – 1,3,5-бензилтрикарбоксилат меди (II) – коммерческий материал Basolite C300;

Zn-mIm – метилимидазолят цинка (II) – коммерческий материал Basolite Z1200;

Zn-BTB – 1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензоат цинка (II) $Zn_4O(btb)_2$ коммерческий материал Basolite Z377;

Cr-BDC – терефталат хрома (II) $[Cr_3F(H_2O)_2O(BDC)_2]$, синтезированный в ИХ СО РАН.

Коммерческие материалы серии Basolite произведены Sigma-Aldrich, BASF.

В качестве катализатора диссоциативной хемосорбции водорода для поверхностной постсинтетической модификации МОКП использовали промышленный платиновый катализатор E-Tek (20 масс. % Pt на саже, размер частиц платины – около 3 нм [249]). В качестве прекурсора углерода использовалась глюкоза (х.ч.).

Для получения углеродных материалов использовались следующие цинксодержащие органические МОКС, синтезированные в ИОНХ РАН им. Курнакова:

ХО-3 – пивалат цинка $[Zn((CH_3)_3CCOO)_2]_n$;

ХО-14 – 1-нафтоат цинка (II) $[Zn(naph)_2(H_2O)_3] 2(H_2O)$;

ХО-29 – ортофенилендиаминовый комплекс 1 – нафтоат цинка (II) $[Zn(naph)_2(Ord)_2]$;

MS-2 – терефталат цинка (II) $[Zn(1,4-bdc)(H_2O)_2]_n$;

MS-3 – фталат цинка (II) $[Zn(H(1,2-bdc))_2(H_2O)_2]$;

MS-4 – бензол-1,3,5-трикарбоксилат цинка (II) $[Zn_3(btc)_2(H_2O)_3]_n$;

MS-5 – изофталат цинка (II) $[Zn(1,3-bdc)(H_2O)]_n$.

2.2 Постсинтетическая модификация МОКП

В качестве катализатора диссоциации водорода был использован коммерческий катализатор E-Tek, содержащий платиновые частицы размером 3 нм на углеродной подложке Vulcan CX-72, общее массовое содержание платины в катализаторе составляет 20 %.

Для проведения поверхностной модификации МОКП, катализатор E-Tek и глюкоза смешивались в массовом соотношении 10:1:1, масса обрабатываемой смеси составляла $1,2 \pm 0,1$ г. При ручном перемешивании смесь перетирали в агатовой ступке в течение 10 минут. При механическом перемешивании смесь помещали в размольный стакан из нержавеющей стали

(объем барабана 100 см³, диаметр шаров 6 мм, масса шаров 200 г) и проводили механическую обработку в планетарной мельнице «Пульверизетте 6» Fritsch в течение 10 минут со скоростью вращения 100 об/мин. Все операции с материалами проводили в перчаточном боксе MBraun в среде чистого аргона (содержание O₂, H₂O менее 0,1 ppm).

После перемешивания смесь МОКП+Е-Тек+G загружали в автоклав и дегазировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Затем автоклав нагревали до 160 °С со скоростью 1 К/мин, время выдержки 1 час. На второй стадии автоклав нагревался до 180 °С и выдерживался в течение 5 часов для полной карбонизации глюкозы.

2.3 Методика карбонизации цинксодержащих МОКС

Все процессы термической обработки цинксодержащих МОКС (Zn-ВТВ, серий ХО и MS) проводились в трубчатой печи. Образец МОКС находился в кварцевом поддоне в протоке аргона. Скорость подачи аргона составляла не менее 20 объемов кварцевой трубы в час. Контроль температуры проводился с помощью калиброванной К термопары.

Двухстадийная термическая программа включала в себя нагрев образца до температуры 500 °С с выдержкой в течение 2 часов. Затем нагрев до 1000 °С и выдержкой в течение 2 часов. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин. После завершения программы образец неконтролируемо остывал совместно с трубчатой печью.

Трехстадийная термическая программа включала в себя дополнительную стадию обработки МОКС при температуре T₁, которая определялась для каждого МОКС отдельно. Температура T₁ соответствовала экзотермическому процессу, который определялся методом ДСК. Время выдержки при температуре T₁ составляло 2 часа, скорость нагрева 5 °С/мин. Параметры нагрева на второй и третьей стадии соответствовали параметрам для двухстадийной программы.

2.4 Анализ кристаллической структуры и морфологии

Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с монохроматическим CuK_{α1} излучением. Съемка образцов проводилась с фокусировкой по Бреггу – Брентано в режиме Θ–Θ. Интервал углов 2Θ составлял (2–90)°, дискретность 0,02°, экспозиция 1 с. Измерения проводились в воздушной атмосфере при комнатной температуре. При проведении качественного фазового анализа использовалась база данных PDF-2. Параметры кристаллической решетки уточнялись методом Ле Бейла при помощи программного пакета WinXPow.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA 3 XMU с использованием энергодисперсионной (EDX) системы OXFORD ADVANCED AZTEC Energy.

2.5 Термические методы анализа, ИК, ЭПР

Изменения в материалах, протекающие в процессе термической обработки, исследовали методом ДСК в токе аргона на аппарате NETZSCH DSC 404 F1.

Экспериментальные зависимости теплоты адсорбции газа от величины его поглощения определяли при температуре 308 К с помощью дифференциальной теплопроводящей калориметрии Тиана-Кальве на приборе DAK-1-1A. Исследование проводили в режиме дифференциального измерения, который исключает поправки, связанные с поступлением газа в систему и внешними условиями. Для оценки теплового эффекта адсорбции тепловой поток, измеренный при поглощении определенного количества газа, интегрировался по времени.

ИК-спектроскопия в геометрии НПВО образцов проводили при помощи ИК микроскопа Hyperion 2000, совмещенного с вакуумным спектрометром Bruker IFS 66 v/s в диапазоне 4000-600 см^{-1} . Подложка образца - кристалл германия. ИК спектры обрабатывали программным пакетом OPUS (Bruker).

Углеродные материалы исследовались методом комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре Thermo Scientific DXRxi, длина волны лазера 532 нм, мощность до 10 мВт.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) высокого разрешения проводилась на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием AlK α монохроматора, мощность излучателя 225 Вт. Диапазон измеряемых энергий 80-1200 эВ. Спектры обрабатывались программным пакетом Unifit аппроксимацией по Гауссу-Лоренцу.

Исследования методом ЭПР проводили на радиоспектрометре ELEXSYS E-680X фирмы BRUKER. Спектры регистрировали в X диапазоне (9,8 ГГц) с модуляцией поля в 100 кГц при комнатной температуре. Магнитное поле варьировали от 0 до 600 мТ. Компьютерная симуляция спектра проводилась методом Эйгендфилда.

2.6 Исследование газосорбционных свойств материалов

Исследование пористой структуры проводили методом адсорбции азота при 77 К (криосорбция) на приборе Micrometrics ASAP 2000. Перед каждым измерением образец дегазировался при 453 К в течение трех часов. Значения удельной поверхности рассчитывали с использованием встроенного программного обеспечения по стандартной трехпараметрической модели БЭТ в интервале относительных давлений 0,05-0,35 p/p_0 . Общий объем пор рассчитывали

по модели Гурвича при относительном давлении $0,95 p/p_0$. Распределение пор по размерам для каждого материала рассчитывали с использованием методов DFT и BJH.

Установка высокого газового давления

Исследование взаимодействия газов с адсорбентом проводили на установке, реализующей классический метод Сиверта (рис. 2.1), изготовленной специально для исследований взаимодействий газ-адсорбент до давлений в 2000 бар.

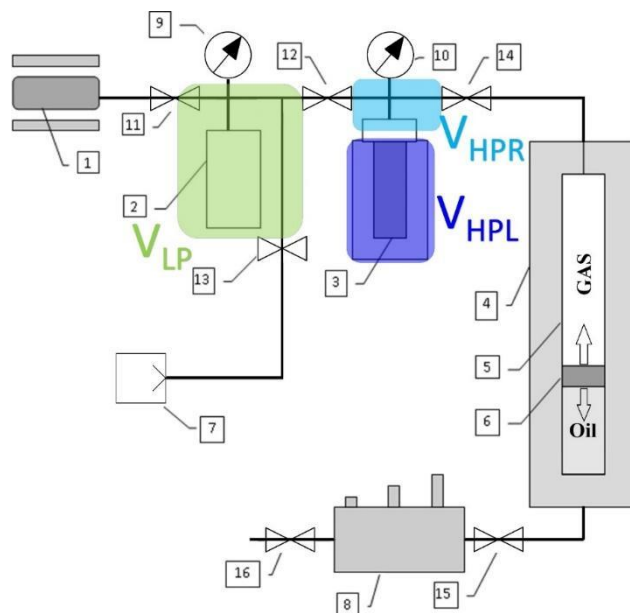


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки высокого газового давления: 1) металлогидридный источник газа чистотой 99,9999% и давлением до 100 бар; 2) камера низкого давления (до 100 бар) откалиброванного объема ($23,75 \text{ см}^3$); 3) автоклав из жаропрочной стали с образцом, который может быть помещен в вертикальную трубчатую печь, термостатируемую ванну (до 240 K) или дьюар с жидким азотом (откалиброванный объем $6,30 \text{ см}^3$); 4) масляная «бомба» высокого давления; 5) разделитель масло-газ; 6) подвижный поршень с многокомпонентной прокладкой, исключающей загрязнение газа; 7) вакуумный пост; 8) масляный насос высокого давления (до 2500 бар); 9) датчик давления до 100 бар; 10) датчик давления до 1500 бар; 11-14) разделяющие газовые вентили; 15,16) разделяющие масляные вентили.

Объем измерительной системы разделен на три зоны, которые включают в себя откалиброванные объемы, в том числе и соединительные капилляры. V_{LP} – объем камеры низкого давления, V_{HPR} – объем части системы высокого давления при температуре окружающей среды, V_{HPL} – объем части системы высокого давления с ячейкой для пробы при температуре, которую обеспечивает термостат. Каждая зона системы приводится в тепловое равновесие за счет принудительной конвекции воздуха. Значения температуры в каждой зоне, используемые при расчете количества газа в системе, контролировались с помощью термопары К. Разделение и калибровку V_{HPR} и V_{HPL} проводили с использованием гелия при температуре 77 K зоны V_{HPL} и давлении до 750 бар. Внутренний диаметр всех соединительных капилляров системы составляет не более 1 мм, что позволяет минимизировать объем газа, находящегося в зоне градиента между V_{HPR} и V_{HPL} .

Давление измерялось с помощью пьезорезистивных преобразователей, погрешность измерения которых не превышала 0,25% (прямой максимального соответствия).

Для измерения адсорбции используется сжатый газ чистотой 99,9999 %, находящийся в композитном баллоне (1). Давление свыше 100 бар достигается с помощью масляного насоса (8) и цилиндра (4) с переменным объемом благодаря подвижному поршню (6).

2.6.1 Расчет избыточного поглощения газа

Взвешенный образец, предварительно обезвоженный в течение 6 часов при 400 К, загружали в реактор (3) и дегазировали в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мбар при 453 К в течение 2-5 часов.

Первый этап измерений состоял в калибровке системы с помощью гелия для определения свободного объема автоклава, загруженного образцом. Количество газа рассчитывали, используя данные о молярной плотности He при заданных p-T условиях (<http://webbook.nist.gov>).

Рассчитанное значение V_{HPL} затем использовалось для расчета избыточного поглощения газа. Плотность водорода рассчитывалась по уравнению состояния Хеммеса [250], плотность метана по уравнению Шетсмана [251], которые соответствовали условиям измерений.

Величина избыточного поглощения газа $N(\text{газ}, p_i)_{\text{изб}}$ рассчитывалась как разность общего количества газа, который подавался в систему $N_{0,\text{газ}}$ и количества газа, который находился в системе после установления адсорбционного равновесия $N_{1,\text{газ}}$. Свидетельством равновесия служило стабилизация газового давления в каждой части системы. Количество газа в отдельной части системы рассчитывалось как произведение известного объема части системы V_{LP} и плотности газа $\rho_{\text{газ}}(p_0, T_{LP})$ при соответствующем давлении и температуре зоны системы. До 100 бар давление адсорбционного равновесия p_1 во всех частях системы LP, HPR и HPL одинаково и формулу для расчета можно выразить как:

$$N(\text{газ}, p_i)_{\text{изб}} = N_{0,\text{газ}} - N_{1,\text{газ}} = V_{LP} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_0, T_{0,LP}) - V_{LP} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_1, T_{1,LP}) - V_{HPR} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_1, T_{1,HPR}) - V_{HPL} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_1, T_{HPL}) \quad (2.1)$$

где, $T_{i,\text{часть}}$ – температура в зоне измерительной системе: LP – зона низкого давления, HPR – буферная зона высокого давления, HPL – зона системы высокого давления с образцом; p_0 – давление в области V_{LP} до добавления газа в автоклав с образцом.

При измерении адсорбции при давлениях свыше 100 бар в частях V_{HPL} и V_{HPR} газ сжимался с помощью масляной «бомбы». Повышение давления в части низкого давления V_{LP} при измерении достигалось за счет добавления дополнительного количества газа $\Delta N_{\text{газ}}$, вводимого через камеру низкого давления V_{LP} , поэтому общее количество газа в системе $N_{\Sigma i+1 \text{ газ}}$ рассчитывалось как:

$$N_{\Sigma i+1 \text{ газ}} = N_{i,\text{газ}} + \Delta N_{\text{газ}} \quad (2.2)$$

Количество избыточной адсорбции рассчитывалось по уравнению:

$$N_{\text{газ},ads} = N_{\Sigma_{i+1}\text{газ}} - N_{i+1,\text{газ}} = N_{\Sigma_{i+1}\text{газ}} - V_{LP} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_{LP1}, T_{1LP}) - V_{HPR} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_{HPR1}, T_{1HPR}) - V_{HPL} \cdot \rho_{\text{газ}}(p_{HPR1}, T_{HPL}) \quad (2.3)$$

где p_{LPi} – давление адсорбата в камере низкого давления, p_{HPRi} – давление адсорбата в области высокого давления после сжатия в масляной «бомбе».

Измерения в каждой точке изотермы выполнялись последовательно.

Относительная погрешность средств измерения не превышала 0,25 %, случайная погрешность не учитывалась ввиду непрерывного измерения параметров. Погрешность косвенных измерений адсорбции рассчитывалась как квадратичный корень суммы квадратов произведений погрешности измерений на соответствующую частную производную формулы 2.1. Максимальная накопленная погрешность измерений не превышала 5 %.

После десорбции систему дегазировали и проводили новый цикл адсорбции/десорбции. Два цикла адсорбции/десорбции считали достаточными при условии, что величина адсорбции/десорбции не отличается более чем 5 % относительно значений десорбции при одинаковых давлениях и температурах.

2.6.2 Расчет общего поглощения газа

Общее количество адсорбированного газа (водорода или метана) на единицу массы адсорбента рассчитывали по формуле:

$$N(\text{газ}, p_i)_{\text{общ},\Gamma} = N(\text{газ}, p_i)_{\text{изб}} + \rho_{\text{газ}}(p_i, T_i) \times V_{\text{пор}} \quad (2.4)$$

Теоретически максимальное общее поглощение на единицу объема адсорбента (волюмометрическое) при соответствующем давлении p_i рассчитывали по уравнению:

$$N(\text{газ}, p_i)_{\text{общ},o} = N(\text{газ}, p_i)_{\text{общ},o} \cdot \rho_{\text{крист}} \quad (2.5)$$

, где $\rho_{\text{крист}}$ – кристаллографическая плотность оригинальных МОКП.

2.6.3 Расчет теплоты сорбции газа

Изостерическую теплоту адсорбции газа рассчитывали с помощью уравнения Клаузиуса-Клайперона

$$Q_{ads} = RT^2 \left[\frac{d \ln P}{dT} \right]_n \quad (2.6)$$

Рассчитанные значения общей адсорбции метана или водорода при 298 К принимались в качестве референтных значений. Соответствующие значения поглощения при 273 К и 243 К аппроксимировались по соседним четырем точкам общей адсорбции с помощью полинома второй степени методом наименьших квадратов. Рассчитанные значения использовались для построения графиков изостер в координатах $\ln(p)$ от $1/T$. Оценивался угол наклона изостер прямолинейной аппроксимации методом наименьших квадратов. Теплота поглощения $Q_{адс}$ при

соответствующем поглощении рассчитывалась как произведение показателя угла наклона и универсальной газовой постоянной R .

2.7 Расчет эффективности сорбента и рабочей емкости

Рабочая емкость каждого материала для соответствующего газа рассчитывалась по формуле

$$N(\text{газ}, T)_{\text{work}} = N(\text{газ}, T, p_3)_{\text{общ.о}} - N(\text{газ}, T, 5 \text{ бар})_{\text{общ.о}} \quad (2.7)$$

3 Результаты и их обсуждения

3.1 Анализ структуры исходных МОКП

3.1.1 Результаты рентгенофазового анализа

Дифрактограммы исходных образцов представлены на рисунках 3.1-3.3. На них можно отметить, что все материалы, кроме Fe-BTC обладают упорядоченной структурой.

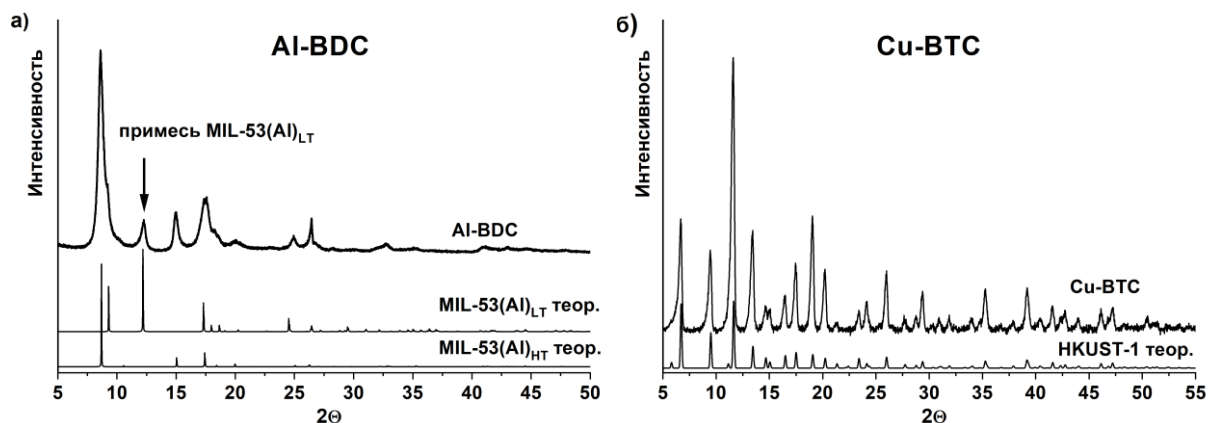


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы материалов Al-BDC (а) и Cu-BTC (б)

Материал Al-BDC по своему химическому составу соответствует MIL-53(Al), который относится к соединениям с лабильной структурой и может находиться в двух формах, которые в литературе называют high temperature (HT, или lp – large pore) и low temperature (LT или np – narrow pore) с пространственными группами Imma и C2/c [150, 151, 252]. Основная фаза в Al-BDC относится к фазе MIL-53(Al)_{HT}, о чем свидетельствуют характерные рефлексy (рис. 3.1а). Наличие рефлекса в положении 12,15° свидетельствует о наличии примеси низкотемпературной фазы MIL-53(Al)_{LT}. Смешанный состав материала Al-BDC отмечался ранее в литературе [138]. Рассчитанные методом Ле Бейля параметры структуры обеих фаз указаны в таблице 3.1.

Дифрактограмма (рис. 3.1б) и рассчитанные параметры элементарной ячейки (табл. 3.1) Cu-BTC хорошо соотносятся с литературными данными для HKUST-1 [7, 253]. Параметр ячейки a может изменяться от 2,62976 до 2,6343 нм в зависимости от степени удаления гостевых молекул растворителя из каркаса. Стоит отметить, что исследование РФА проводилось на открытом воздухе, что предполагает наличие гостевых молекул воды, кислорода и углекислого газа.

Адсорбция гостевых молекул отмечалась как за счет увеличения массы образца при контакте с воздухом, так и визуально, за счет изменения цвета материала от глубоко синего до светло-бирюзового в течение 1-2 минут.

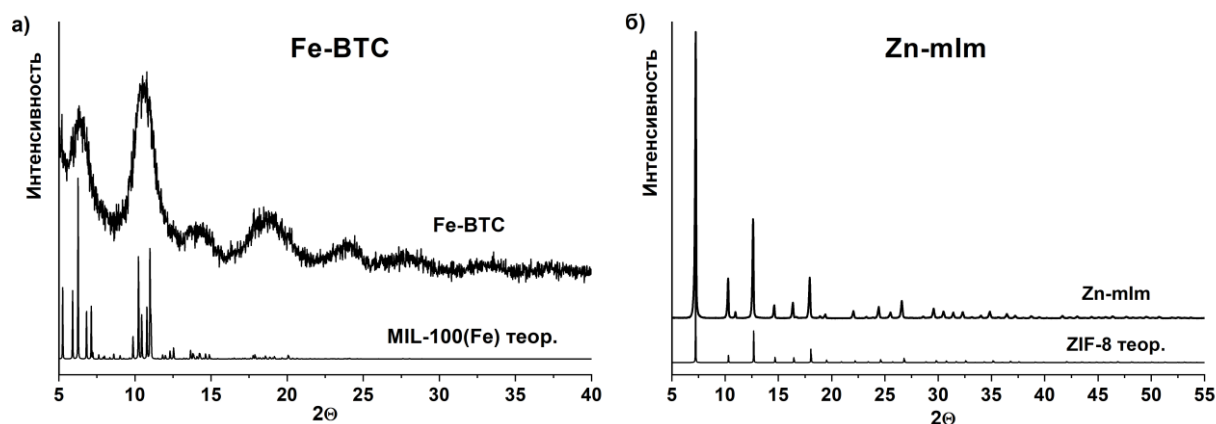


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы материалов Fe-BTC и Zn-mlm

Значительное уширение рефлексов на дифрактограмме материала Fe-BTC (рис. 3.2) указывает на высокую степень дефектности и частичной аморфизации его кристаллической структуры по сравнению с MIL-100(Fe) [178, 254]. В литературе отмечалось существенное отличие Fe-BTC от MIL-100(Fe) [254, 255], в частности: пониженное атомное соотношение C/Fe, повышенная кислотность каркаса и меньшие значения $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$.

Дифрактограмма (рис. 3.2) и рассчитанные параметры (табл. 3.1) элементарной ячейки Zn-mlm хорошо соотносятся с цеолитоподобной структурой ZIF-8 с пространственной группой $I-43m$ и параметром ячейки от 1,6990 до 1,7012 нм в диапазоне 3.5 - 200 К [18, 109].

Материал Zn-BTV по своему химическому составу соответствует MOF-177, который в зависимости от метода синтеза и используемых растворителей [185, 256] может кристаллизоваться в двух пространственных группах: $P-31$ [134] или $P63$ [132]. По результатам РФА (рис. 3.3) элементарная ячейка Z377 относится к пространственной группе $P-31$, а рассчитанные параметры (табл. 3.1) хорошо соотносятся с литературными данными для материала MOF-177 [134].

Кристаллическая решетка и ее параметры Cr-BDC полностью соотносятся с мезопористым MIL-101(Cr): кубическая решетка с параметром в 8,9224 нм и пространственной группой $Fd3m$.

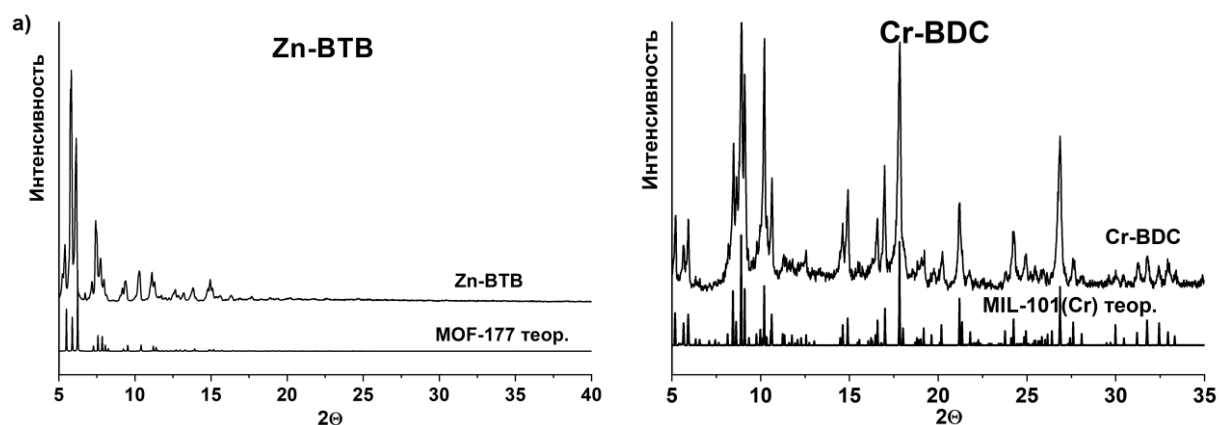


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы материалов Zn-BTB и Cr-BDC

Таблица 3.1 – Рассчитанные параметры элементарной ячейки исходных МОКП

МОКП	Группа	a (нм)	b (нм)	c (нм)	β (°)	GOF	Rp	wRp
Al-BDC	Imma	0,6629(2)	1,6917(8)	1,2620(4)	–	1,46	3,04	4,07
	C2/c	2,220(2)	0,7775(3)	0,7753(3)	121.48(7)	1,63	3,14	4,26
Cu-BTC	Fm3m	2,6314(2)	–	–	–	1,31	2,71	3,68
Fe-BTC	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Zn-BTB	P-31	3,699(20)	3,699(20)	2,990(10)	–	1,52	2,98	4,01
Zn-mIm	I-43m	1,7056(1)	1,7056(1)	1,7056(1)	–	1,30	2,71	3,63
Cr-BDC	Fd3m	8,9224(9)-	–	–	–	1,51	3,09	4,11

3.1.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии

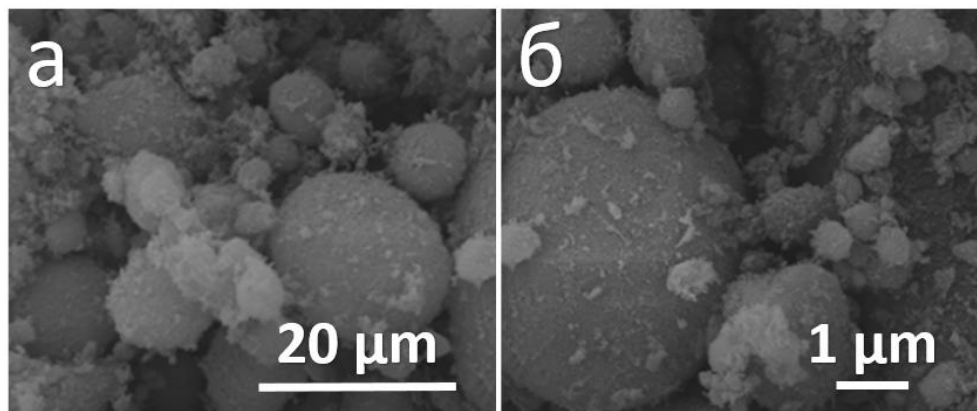


Рисунок 3.4 – Изображения СЭМ частиц материала Al-BDC

По результатам СЭМ Al-BDC представляет собой сферические частицы диаметром от 0,5 до 30 мкм, с показателем сферичности 1,5-2,0 (рис. 3.4а). Также встречаются агломераты около 10-20 мкм, состоящие из частиц неправильной формы размерами 0,5-2 мкм. Поверхность всех частиц гладкая, без видимых дефектов (рис. 3.4б).

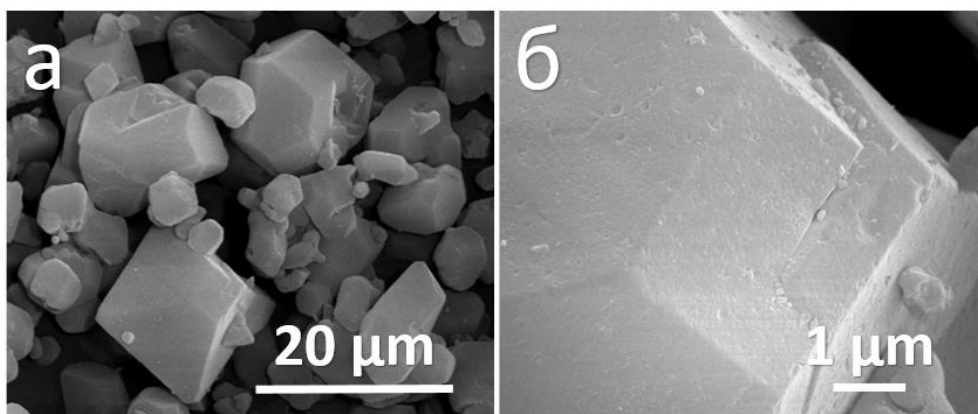


Рисунок 3.5 – Изображения СЭМ частиц материала Cu-BTC

Частицы Cu-BTC представлены в основном частицами с регулярной октаэдрической формой или ее фрагментами (рис. 3.5а). Размер частиц составляет 2-30 мкм. Поверхность частиц представляет собой ровные грани без видимых дефектов (рис. 3.5б).

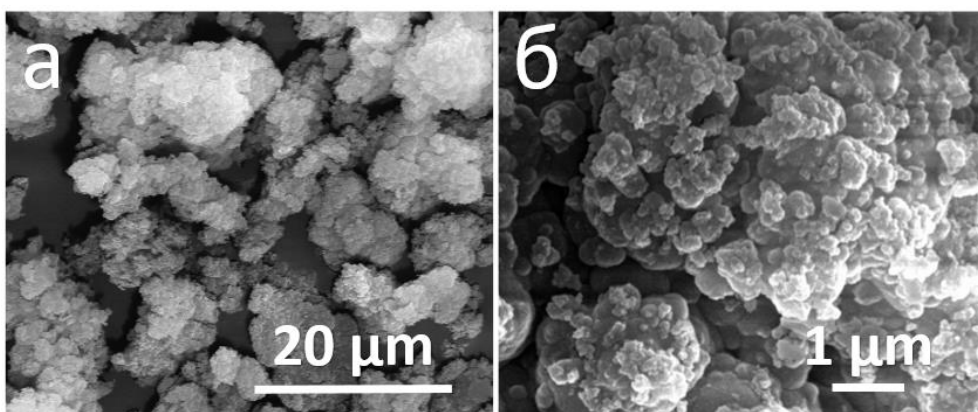


Рисунок 3.6 – Изображения СЭМ частиц материала Fe-BTC

Частицы образца Fe-BTC представляют собой бесформенные агломераты размерами 5-30 (рис. 3.6а) мкм из частиц субмикронного размера (рис. 3.6б). Поверхность частиц несплошная, неравномерная.

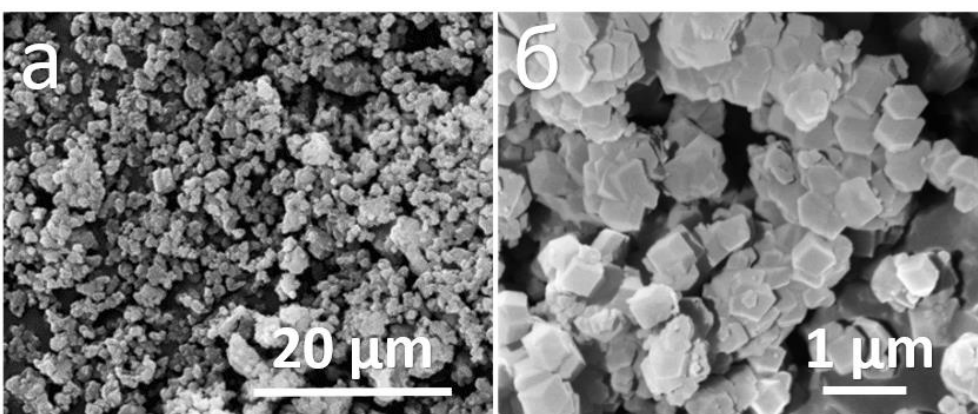


Рисунок 3.7 – Изображения СЭМ частиц материала Zn-mIm

Морфология материала Zn-mIm представляет собой агломераты размерами 2-5 мкм (рис. 3.7а) из частиц субмикронного размера (рис. 3.7б). Частицы имеют правильную кубическую форму или ее фрагменты, поверхность равномерная, сплошная, без видимых дефектов.

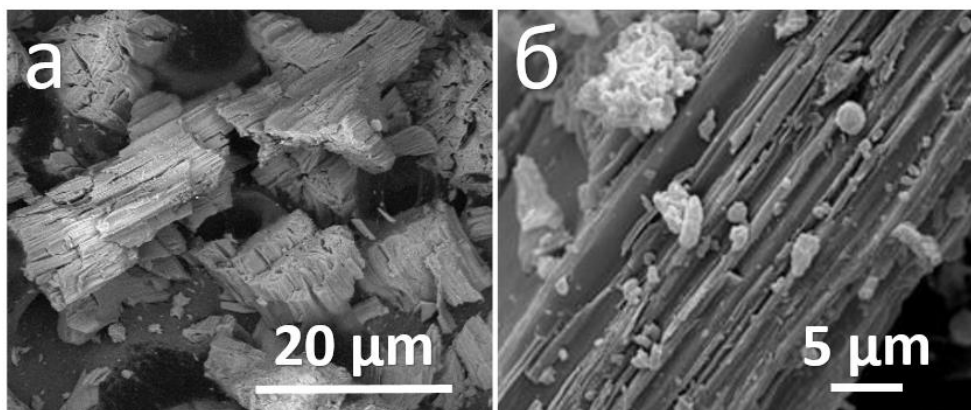


Рисунок 3.8 – Изображения СЭМ частиц материала Zn-BTV

Zn-BTV представляют собой частицы размерами 5-100 мкм неопределенной геометрией и неоформленной поверхностью. Сами частицы можно охарактеризовать как кластерную сборку из плоских продолговатых кристаллитов неправильной формы, в результате чего образуется достаточно рыхлая структура с большим количеством щелевидных полостей субмикронного размера (рис. 3.8б).

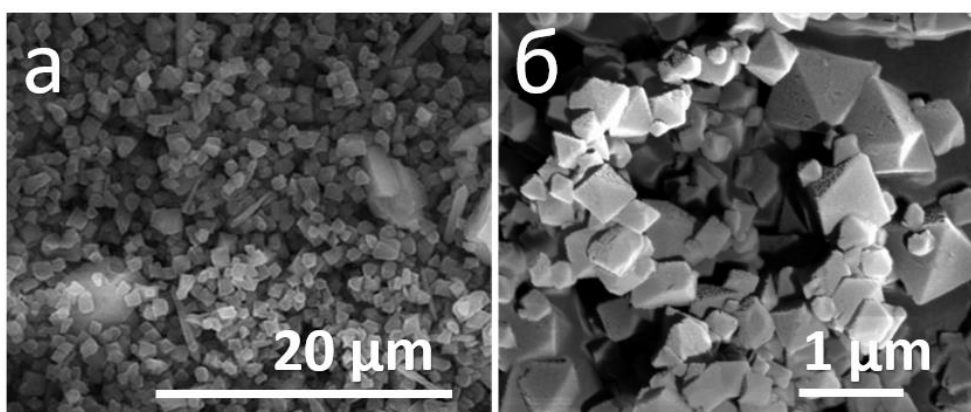


Рисунок 3.9 – Изображения СЭМ частиц материала Cr-BDC

Частицы Cr-BDC представляют собой октаэдрические частицы или фрагменты октаэдрической формы размерами 0,5-3 мкм (рис. 3.9а). Встречаются агломераты размерами 3-10 мкм из частиц субмикронного размера (рис. 3.9б). Поверхность частиц равномерная, сплошная, без видимых дефектов.

3.1.3 Результаты исследований пористой структуры

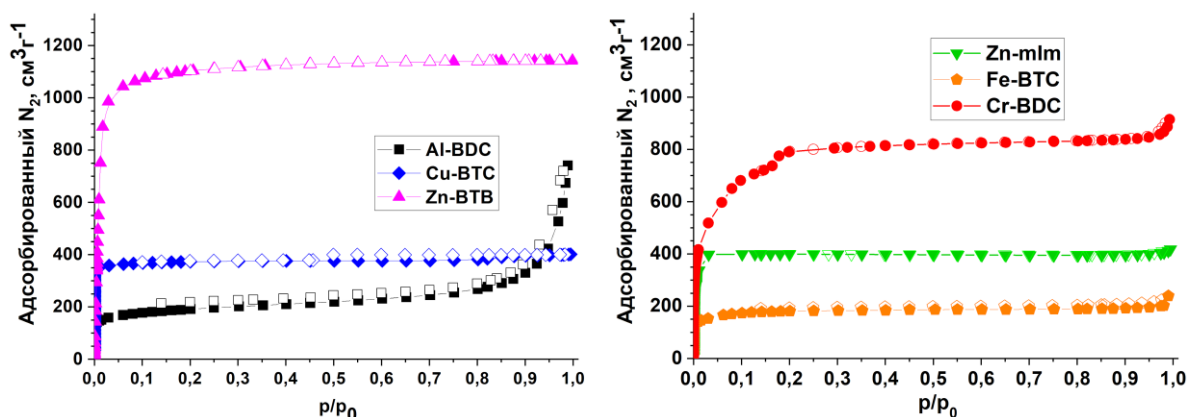


Рисунок 3.10 – Изотермы адсорбции (закрашенные) и десорбции (незакрашенные) азота при 77 К на исследованных материалах

Изотермы адсорбции азота при 77 К Cu-BTC, Zn-BTB, Fe-BTC и Zn-mIm (рис. 3.10) относятся к I типу с ярко выраженной точкой перегиба в диапазоне 0,01-0,03 p/p_0 и плато до 1,0 p/p_0 , что свидетельствует о ярко выраженной микропористости этих материалов. Смешанный тип (I и II) изотермы у Al-BDC, у которой отмечается рост поглощения N_2 в диапазоне 0,05-0,95, указывает на наличие не только микро, но и мезо- и макропор. На изотерме Cr-BDC в области p/p_0 0,15-0,20 отмечается ступенчатообразный рост и локальное плато, указывающее на выраженную мезопористость структуры.

Наибольшие значения $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ (по Гурвичу) в 3700 m^2/g и 1,77 cm^3/g относятся к материалу Zn-BTB, для остальных материалов соответствующие значения лежат в диапазоне 680-2880 m^2/g , и в целом коррелируют с литературными данными для соответствующих материалов. Исключением является Fe-BTC, параметры которого в 680 m^2/g и 0,22 cm^3/g существенно уступают MIL-100(Fe), что, также как и результаты РФА, свидетельствует о деградированной структуре Fe-BTC. Из всех материалов Zn-mIm обладает наибольшей долей микропор, которая составляет практически 100% (табл. 3.2). Доля микропор у Cr-BDC наименьшая и составляет около 35%.

Таблица 3.2 – Значения общей удельной поверхности и объема пор, а также соответствующие значения приходящихся на микропоры для исследованных материалов.

	Al-BDC	Cu-BTC	Fe-BTC	Zn-mIm	Zn-BTB	Cr-BDC
$S_{БЭТ} m^2/g$	1020	1410	680	1360	3700	2880
$S_{микро}, m^2/g$	650	1200	500	1350	3050	1580
$V_{пор}, cm^3/g$	0,51	0,66	0,32	0,64	1,77	1,31
$V_{микро}, cm^3/g$	0,33	0,56	0,22	0,63	1,42	0,44

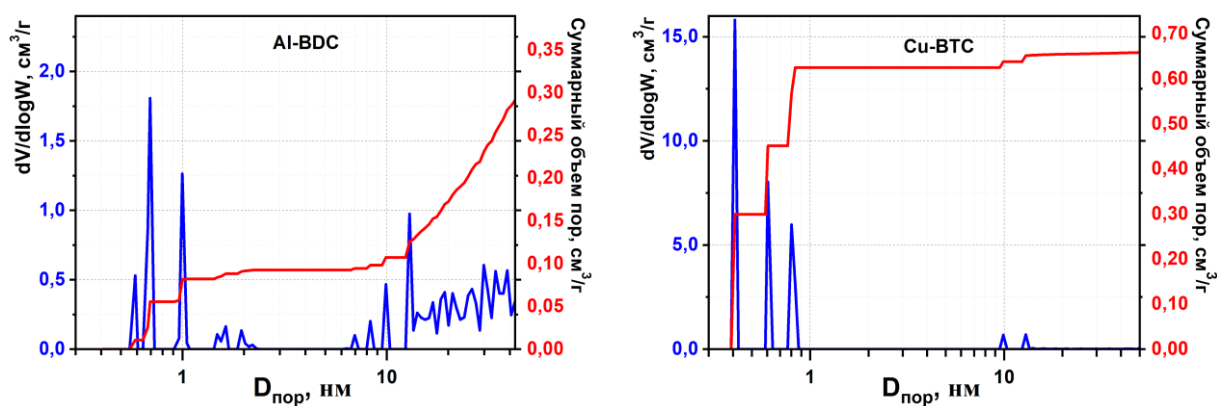


Рисунок 3.11 – Распределение пор по размерам материалов Al-BDC и Cu-BTC

Распределение пор по размерам для всех материалов рассчитывалось методом DFT. Соединение Al-BDC (рис. 3.11) характеризуется наличием микропор с размерами 0,6-1 нм и незначительным присутствием пор в 1,4-1,6 нм, характерным для низкотемпературной и высокотемпературной фазы MIL-53(Al). Существенная доля мезопор, по всей видимости, связана с очисткой материала методом прокаливания, при котором в структуре MIL-53 происходит удаление кислородных атомов в окружении атомов С в процессе изготовления материала [215].

Для Cu-BTC характерны поры размерами (рис. 3.11) в 0,4; 0,6 и 0,8 нм, что хорошо согласуется со структурой HKUST-1 [257] с тремя окнами пор диаметром 0,34; 0,5 и 0,9 нм.

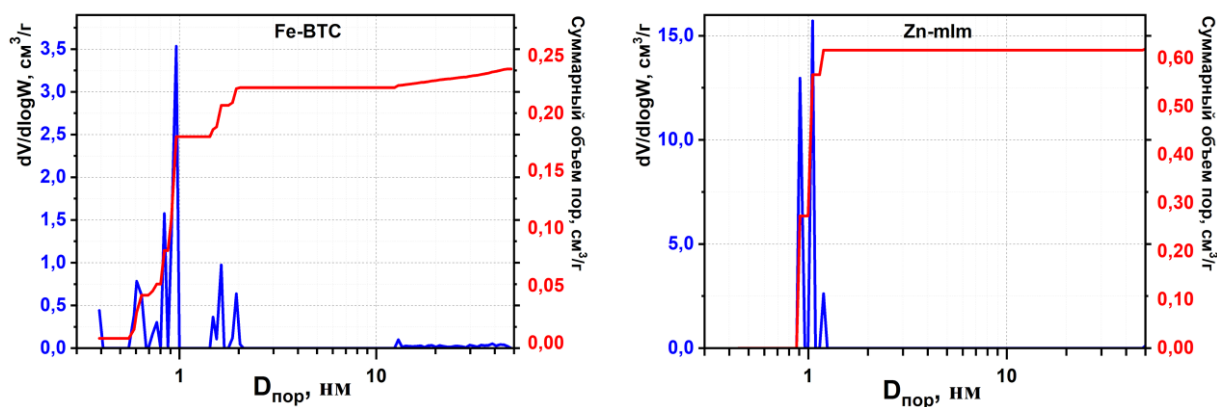


Рисунок 3.12 – Распределение пор по размерам материалов Fe-BTC и Zn-mIm

Для Fe-BTC характерны две группы микропор диаметрами 0,6-1 нм и 1,5-1,9 нм (рис. 3.12). В целом это коррелирует с литературными данными [258], но стоит отметить, что у оригинального MIL-100(Fe) размер 50 % пор находился в диапазоне 1,0-1,6 нм [179, 61]. Отсутствие этих пор у Fe-BTC, вероятно, связано с частичной аморфностью структуры.

Диаметр пор Zn-mIm составил 0,9; 1,05, и 1,2 нм (рис. 3.12), что согласуется с экспериментальными данными для ZIF-8 [259]. При этом в соответствии с кристаллической структурой для ZIF-8 характерна одна пора диаметром 11,6 нм [18, 168]. Тем не менее,

разделение на отдельные пики и уменьшение диаметров, вероятно, связано с присутствием не удаленных гостевых молекул, что отмечалось ранее для ZIF-8 [260].

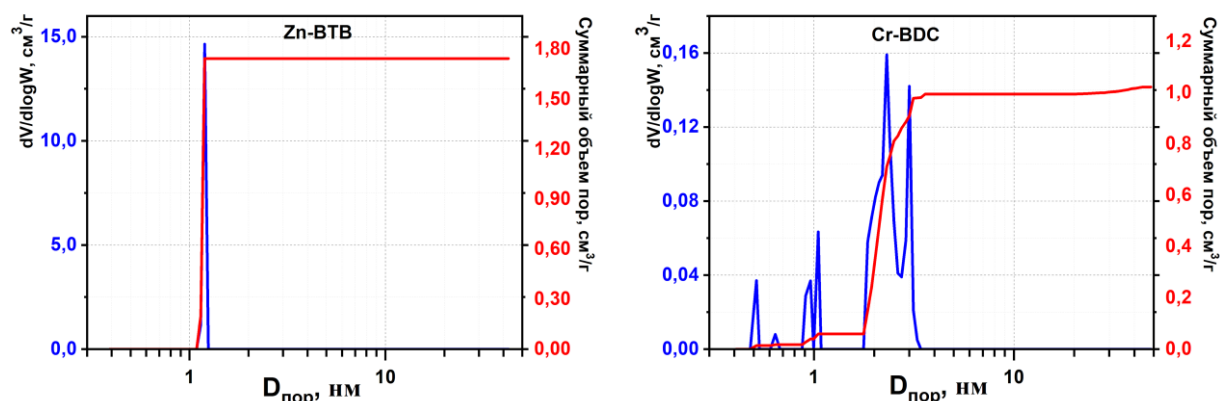


Рисунок 3.13 – Распределение пор по размерам для материалов Zn-BTB и Cr-BDC

В Zn-BTB присутствует одна пора диаметром 1,2 нм (рис. 3.13), что хорошо соотносится как с рассчитанным значением по кристаллической структуре MOF-177 [130], так и с экспериментальными значениями как MOF-177 [256, 133], так и Zn-BTB [228].

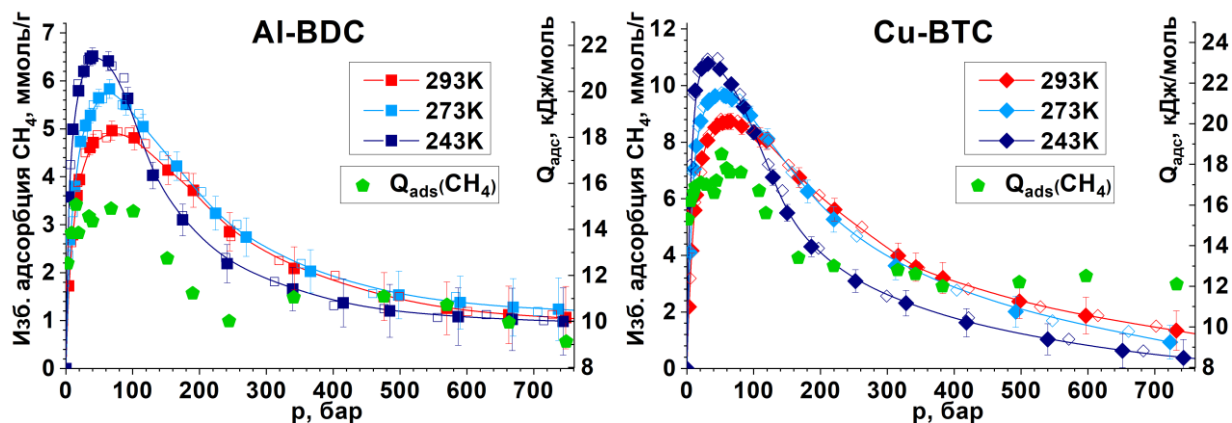
Cr-BDC имеет ярковыраженную мезопористость с диаметрами пор в 2,3 и 3,0 нм (рис. 3.13). Микропористая структура представлена порами диаметром 0,5; 0,9; 1,0 нм и 1,9 нм, что согласуется с ранее полученными литературными данными [261-263].

3.2 Адсорбция метана на исходных МОКП

Изотермы избыточной адсорбции метана для температур 293, 273 и 243 К (более низкие температуры соответствуют конденсированному состоянию метана при высоких давлениях) построены на одной диаграмме для каждого исследованного материала по отдельности.

3.2.1 Избыточная адсорбция метана

Как можно отметить, все изотермы избыточной адсорбции метана (рис. 3.14) имеют характерный вид, отличный от привычного Лэнгмюровского вида, с явно выраженным максимумом и областью уменьшения избыточной адсорбции.



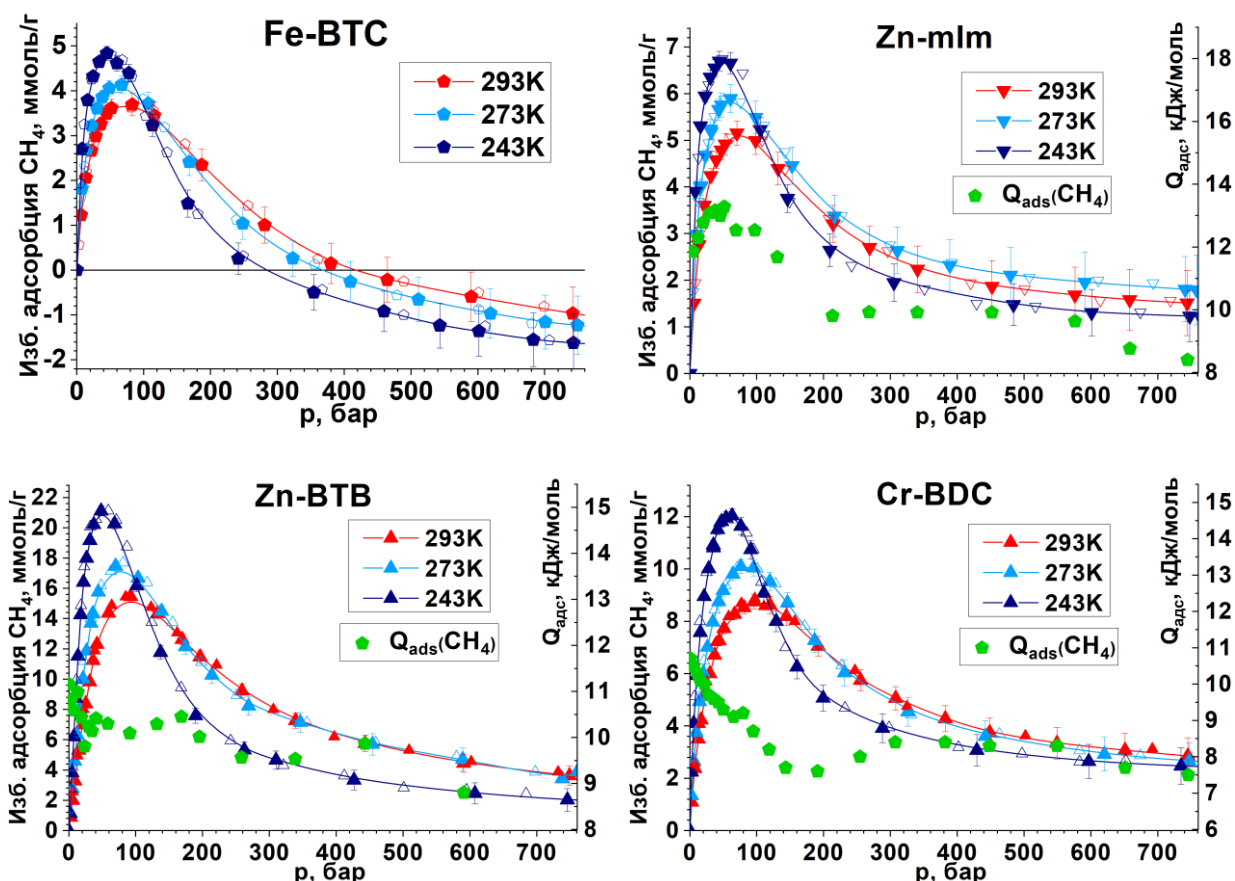


Рисунок 3.14 – Изотермы избыточной адсорбции метана (левая ось) при 243, 273 и 293 К на исследованных МОКП; изостерические теплоты адсорбции метана (правая ось)

Следует уточнить, что полученная величина избыточной адсорбции отражает разность плотностей газа в виде адсорбата (в адсорбированной фазе) и адсорбтива (в газовой фазе). На начальном этапе плотность адсорбата с ростом давления увеличивается больше, чем плотность адсорбтива, за счет наличия большого количества вакантных адсорбционных центров. По мере занятия этих центров рост плотности адсорбционного слоя снижается и становится одинаковым с ростом плотности газовой фазы, что соответствует максимальной разности между $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $\rho_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$ и, как следствие, максимальной избыточной адсорбции $N_{\text{макс}}$. Ошибочно считать, что максимальная избыточная адсорбция соответствует точке насыщения адсорбционного слоя. Дальнейший рост давления приводит к уменьшению разности между $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $\rho_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$, поскольку плотность газовой фазы возрастает быстрее, чем плотность адсорбированной фазы. Это соответствует уменьшению избыточного поглощения, которое отмечается у всех материалов в области давлений свыше 100 бар.

Понижение температуры для всех МОКП приводит к увеличению максимума избыточной адсорбции, при этом максимум поглощения $\rho_{\text{макс}}$ достигается при меньших давлениях (табл. 3.3). Полученные результаты по избыточной адсорбции метана на исследованных материалах в целом соотносятся с имеющимися в литературе данными для соответствующих МОКП в области

давлений до 70-100 бар и 293 К: данные для Cr-BDC, Zn-BTB и Zn-mIm хорошо согласуются с данными для MIL-101(Cr) [182, 164, 199], MOF-177 [133, 188, 186] и ZIF-8 [68, 108].

Таблица 3.3 – Значения параметров $N_{\text{макс}}(\text{CH}_4)$, $p_{\text{макс}}(\text{CH}_4)$, $S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{пор}}$, $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $V_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ оцененные методом линейной аппроксимации и методом SDR для исследованных МОКП

Материал	Т, К	$N_{\text{макс}}$, ммоль/г	$p_{\text{макс}}$, бар	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Лин. ашпр.		SDR	
						$\rho_{\text{адс}}$ г/см ³	$V_{\text{адс}}$ см ³ /г	$\rho_{\text{адс}}$ г/см ³	$V_{\text{адс}}$ см ³ /г
Al-BDC	293	4,9	69	1018	0,51	0,34	0,30	0,41	0,28
	273	5,8	65			0,37	0,31	0,40	0,33
	243	6,5	36,6			0,36	0,31	0,41	0,34
Cu-BTC	293	8,8	65	1410	0,66	0,35	0,52	0,40	0,46
	273	9,6	55			0,35	0,57	0,41	0,48
	243	10,8	31			0,35	0,64	0,41	0,51
Fe-BTC	293	3,7	74	675	0,32	0,27	0,32	0,28	0,33
	273	4,1	67			0,28	0,33	0,28	0,34
	243	4,8	45			0,27	0,33	0,29	0,34
Zn-mIm	293	5,1	70	1345	0,64	0,35	0,29	0,43	0,25
	273	5,9	61			0,39	0,29	0,42	0,28
	243	6,7	44			0,37	0,34	0,44	0,30
Zn-BTB	293	15,4	92	3700	1,77	0,37	0,89	0,39	0,91
	273	17,4	70			0,36	1,04	0,41	0,94
	243	21,1	48			0,34	1,25	0,39	1,09
Cr-BDC	293	8,8	96	2880	1,56	0,39	0,49	0,41	0,52
	273	10,1	76			0,37	0,60	0,43	0,54
	243	12,1	63			0,34	0,72	0,43	0,58

Максимумы избыточной адсорбции метана при любой температуре коррелируют со значениями $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ материалов (рис. 3.15). Поэтому Al-BDC с меньшим параметром $S_{\text{БЭТ}}$ демонстрирует меньшие значения $N_{\text{макс}}$ (4,9 ммоль/г) по сравнению с MIL-53(Al) (5,1-5,7 ммоль/г) [129, 137, 191]. Для Cu-BTC максимум поглощения составил 8,8 ммоль/г при сравнительно низкой удельной поверхности в 1213 м²/г (для HKUST-1 $S_{\text{БЭТ}}$ 1246-1502 м²/г, $N_{\text{макс}}$ 5,8-10,3 ммоль/г) [40, 43, 46, 162, 163]. Отклонения от корреляции с удельной поверхностью могут свидетельствовать о разной доступности специфических адсорбционных центров в различных образцах HKUST-1 и Cu-BTC. Адсорбция метана Fe-BTC практически в два раза уступает единственным доступным расчетным данным для MIL-100(Fe) [182].

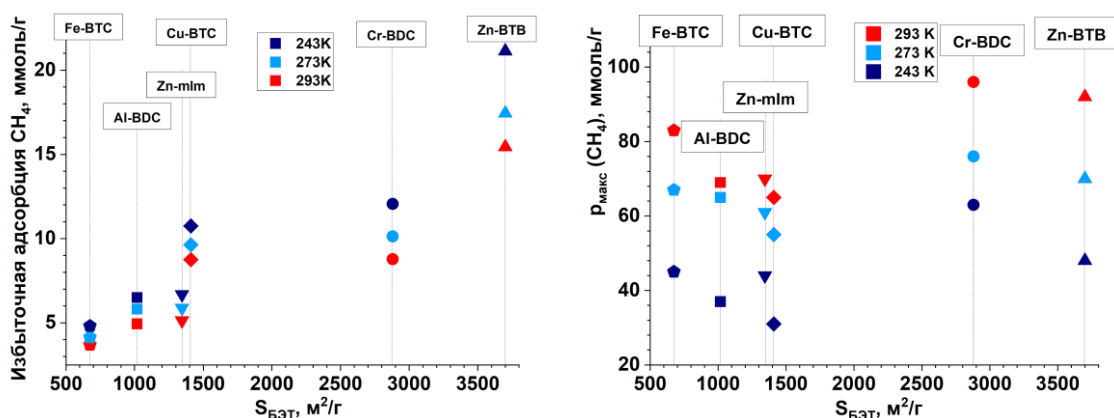


Рисунок 3.15 – сопоставление величины максимального избыточного поглощения метана ($N_{\text{макс}}$) и давления ($p_{\text{макс}}$), при котором оно достигается с удельной поверхностью МОКП

Стоит обратить внимание, что параметр $p_{\text{макс}}$, в отличие от $N_{\text{макс}}$, не зависит ни от удельной поверхности (рис. 3.15), ни от объема пор материала, ни от других параметров пористой структуры и при 293 К находится в диапазоне 65-95 бар. Понижение температуры приводит к «сдвигу» максимума поглощения в область низких давлений и при 243 К $p_{\text{макс}}$ лежит в диапазоне 30-65 бар. Такое поведение связано прежде всего с близостью температуры адсорбции к критической температуре газа и малого значения приведенного параметра $T_{\text{пр}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$ [40]: чем этот параметр меньше, тем при меньшем давлении достигается максимум избыточного поглощения.

После достижения максимумов избыточная адсорбция с ростом давления постоянно уменьшается (рис. 3.14), что соответствует уменьшению разности между $p_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $p_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$. При этом чем ниже температура, тем уменьшение избыточной адсорбции происходит существеннее, в результате чего изотермы адсорбции могут пересекаться, а в области высоких давлений адсорбция при 243 К начинает уступать значениям при 293 К. Это соответствует большей разности между $p_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $p_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$ при 293 К и связано с тем, что при высоком давлении понижение температуры приводит к существенно большему увеличению $p_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$, чем $p_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$. Поэтому, несмотря на увеличение абсолютного количества метана в адсорбционном слое при 243 К, избыточное количество будет меньшим.

Отдельно стоит обсудить изотермы адсорбции метана на Fe-BTC (рис. 3.14в). При давлении 300-400 бар значения избыточной адсорбции достигают нулевого значения и переходят в область отрицательных значений. В соответствии с формулой 1.2 в этом случае $p_{\text{газ}}(\text{CH}_4)$ становится больше, чем $p_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$. Такое поведение является крайне нетипичным, поскольку при высоких давлениях взаимодействие адсорбат-адсорбат должно превалировать над взаимодействием адсорбат-адсорбент. Вследствие этого молекулы газа переходили бы в адсорбционный слой, тем самым выравнивая плотности фаз. Тем не менее, в литературе указывается [264], что при значительных плотностях в адсорбционном слое может происходить ограничение подвижности молекул адсорбата, что снижает плотность упаковки адсорбированных молекул. Более того, в работе [265] был предложен новый вид изотерм, характерный для избыточной адсорбции на микропористых материалах в условиях сверхкритических состояний газа. На такой изотерме помимо максимума существует также минимум избыточной адсорбции в области отрицательных значений. Вероятнее всего, механизм данного явления связан с изменением объема адсорбента из-за его деформации или переориентации адсорбирующихся молекул, если они склонны к поляризуемости. Учитывая, что поляризуемость молекулы метана не столь существенна ($2,6 \text{ \AA}^3$), можно предположить, что в конкретном случае при высоком давлении происходит деформация структуры Fe-BTC и, следовательно, изменение dead volume, в результате чего рассчитанная избыточная адсорбция

принимает отрицательные значения. Это хорошо согласуется с высокой степенью аморфности структуры Fe-BTC, а также с литературными данными, для которых отрицательные значения и минимум избыточной адсорбции характерен для аморфных углеродных материалов, как в литературе [265], так и в настоящей работе в п. 3.5.5.

По полученным изотермам были оценены плотность $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и объем $V_{\text{адс}}$ адсорбированной фазы методом линейной аппроксимации по уравнению 1.5 (рис. 3.16а) и с помощью метода Дубинина-Радushкевича (рис. 3.17б) для сверхкритических состояний (SDR) по уравнению 1.7 с допущением о неизменности $V_{\text{адс}}$ [44]. Как видно из сопоставления экспериментальных результатов с теоретической кривой (рис. 4.4б) для материала Cu-BTC, метод SDR в целом удовлетворительно описывает полученные результаты в области сверхмалых поглощений и в области высокого давления.

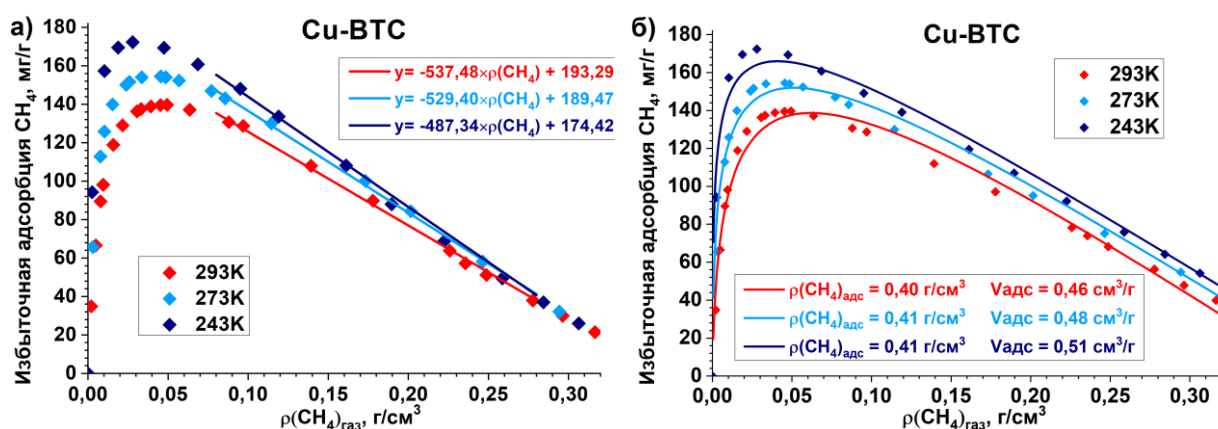


Рисунок 3.16 – Расчет $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ и $V_{\text{адс}}$ адсорбированной фазы метана для Cu-BTC по методу линейной аппроксимации (а) и с помощью уравнения модели SDR (б)

Для всех материалов значения $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$, определенные методом линейной аппроксимации (табл. 3.3), лежат в небольшом диапазоне 0,35-0,39 г/см³ (кроме материала Fe-BTC – 0,27 г/см³) и близки к плотности сжиженного метана в 0,415 г/см³ (-164,6°C, 101,3 кПа). Объем адсорбированной фазы $V_{\text{адс}}$ для каждого материала существенно ниже $V_{\text{пор}}$ МОКП. Рассчитанные значения $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ для всех МОКП не позволяют однозначно утверждать о какой-либо зависимости этого параметра от температуры адсорбции. Для Zn-BTB, Cu-BTC и Cr-BDC наблюдается существенное увеличение $V_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ с понижением температуры, которое пропорционально увеличению максимума избыточной адсорбции для этих материалов.

Рассчитанные значения $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ по модели SDR для всех материалов, кроме Fe-BTC, находятся в более узком диапазоне 0,41-0,44 г/см³, а $V_{\text{адс}}$ увеличивается с понижением температуры. Однако это увеличение не пропорционально увеличению максимальной избыточной адсорбции.

3.2.2 Общая адсорбция метана

Изотермы общей адсорбции (рис. 3.17), которое соответствует общему количеству адсорбированного и газообразного метана в порах, представлялись без данных по десорбции ввиду полной обратимости процесса.

Все изотермы общей адсорбции в диапазоне средних и высоких давлений до 750 бар могут быть отнесены к Лэнгмюровскому виду. В области давлений до 10-20 бар наибольшим поглощением обладает материал Cu-BTC из-за существенного избыточного поглощения. С ростом давления общая адсорбция образцов Zn-BTB и Cr-BDC начинает превышать значения Cu-BTC. Это связано прежде всего с большим объемом пор у Zn-BTB и Cr-BDC, ввиду чего вклад от слагаемого $\rho_{\text{газ}}(p_i, T_i) \times V_{\text{пор}}$ по уравнению 2.4 общей адсорбции более существенен.

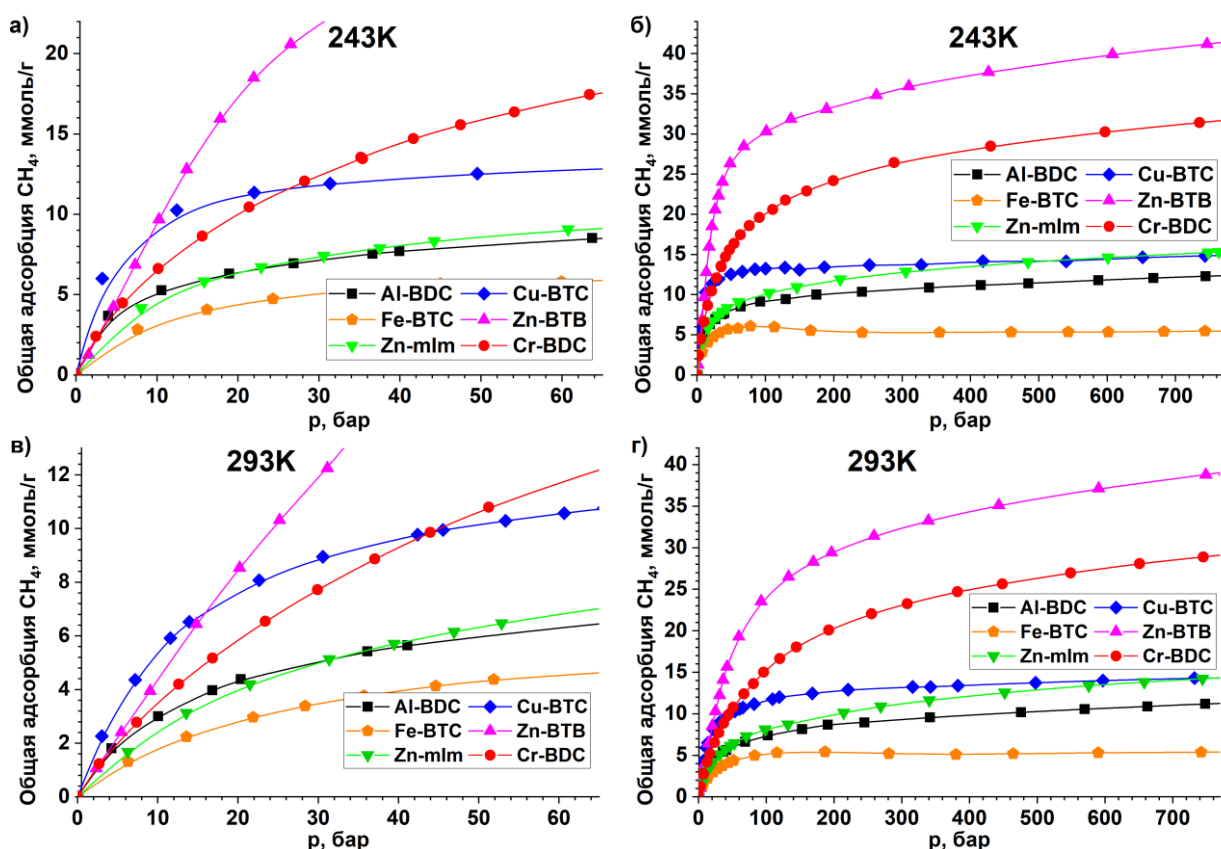


Рисунок 3.17 – Изотермы общей адсорбции CH_4 при 243K (а, б) и при 293K (в, г)

В области давлений 100-750 бар (рис. 3.17 б, г) изотермы общей и избыточной адсорбции (рис. 3.14) существенно отличались друг от друга. Вклад от слагаемого $\rho_{\text{газ}}(p_i, T_i) \times V_{\text{пор}}$ стал еще более существенным и полностью нивелировал уменьшение избыточной адсорбции. Общее поглощение Zn-BTB и Cr-BDC существенно превосходит этот показатель остальных материалов и при 293 K и давлении 750 бар составляет 40,7 ммоль/г и 30,4 ммоль/г соответственно. С понижением температуры до 243 K поглощение увеличивается и составляет 42,2 ммоль/г и 32,6 ммоль/г соответственно. Общая адсорбция других материалов не превышает 15 ммоль/г, ввиду низких значений $V_{\text{пор}}$.

3.2.3 Теплота сорбции метана

По данным общей адсорбции при 243 К, 273 К и 293 К была рассчитана изостерическая теплота сорбции метана на каждом материале. Расчет проводился по уравнению Клаузиуса-Клайперона (2.6) в соответствии с п. 2.6.3: в координатах $\ln(p)$ от $1/T$ по трем точкам (p_i , T_i) идентичного общего поглощения проводились изостеры, по углу наклона которых рассчитывалась теплота адсорбции (рис. 3.18а). Рассчитанные значения изостерических теплот представлялись в виде зависимостей от равновесного давления, ввиду большой разности между поглощениями материалов при давлениях свыше 100 бар (рис. 3.18б).

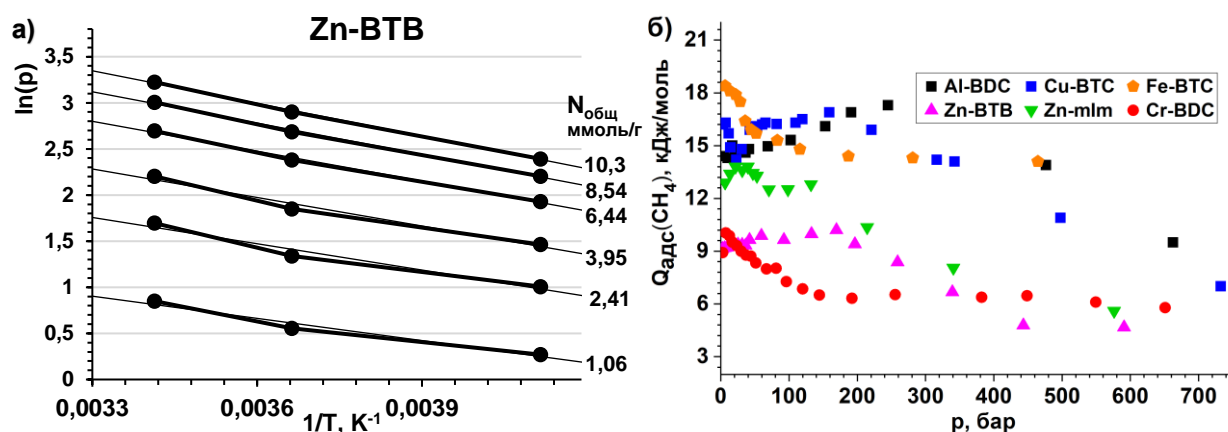


Рисунок 3.18 – а) Некоторые изостеры общей адсорбции метана для материала Zn-BTC; б) $Q_{адс}(CH_4)$ на исследованных МОКП в зависимости от давления адсорбции

В области малых и средних давлений, при которых достигаются максимумы избыточной адсорбции, значения $Q_{адс}$ для Zn-BTB (9,5 кДж/моль), Zn-mIm (13,5 кДж/моль), Al-BDC (14,0 кДж/моль) и Cu-BTC (15,0 кДж/моль) в целом соотносятся с экспериментальными и рассчитанными значениями [68, 108, 129, 137, 138, 162, 164, 188, 266]. Fe-BTC имеет максимальное среди исследованных МОКП значение $Q_{адс}(CH_4)$ в 18,8 кДж/моль в области малых давлений. С учетом литературных данных [172], можно сделать вывод, что доминирующий вклад в адсорбцию метана Fe-BTC вносят его КНМЦ, а не пористая структура. Для Cr-BDC теплота в 9,0 кДж/моль несколько ниже значений из литературы в 12-15 кДж/моль [162, 164, 172], что в совокупности с более низкими значениями избыточной адсорбции указывает на наличие неудаленных гостевых молекул в структуре Cr-BDC.

Стоит отметить, что между $Q_{адс}(CH_4)$ и положением максимума избыточной адсорбции $p_{макс}$ наблюдается обратная зависимость (рис. 3.19) как при 298 К, так и при 243 К, что согласуется с принципом заполнения адсорбционных центров с высокой энергией в первую очередь.

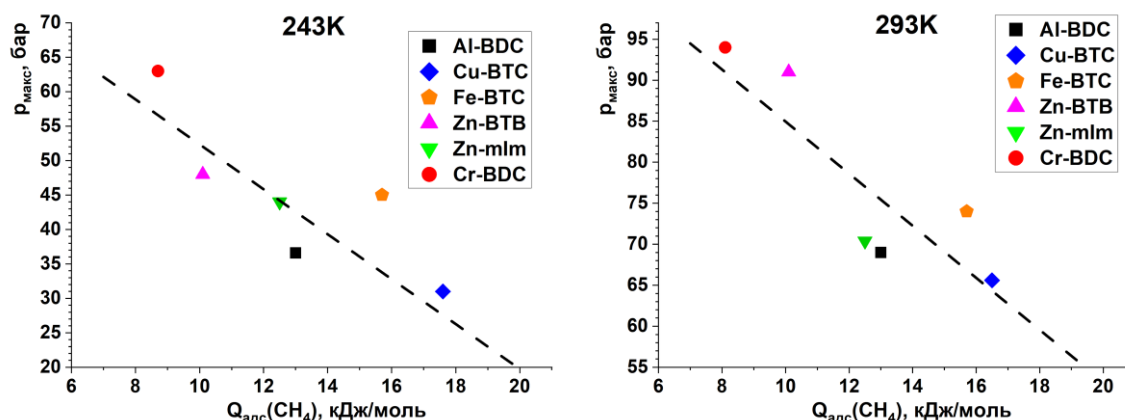


Рисунок 3.19 – Зависимость положения максимума избыточной адсорбции метана при 243 К (а) и при 293 К (б) от теплоты адсорбции

Свыше 100 бар для Al-BDC, Cu-BTC, Zn-mIm, Zn-BTB происходит незначительное повышение $Q_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ (рис. 3.18). Вероятнее всего, это обусловлено размерами микропор этих МОКП в 0,9-1,1 нм (рис. 3.11-3.13), на которые приходится основной объем пор материалов. Такие значения укладываются в диапазон пор 0,9-1,2 нм, подходящий для двухслойного заполнения молекулами метана микропор адсорбента [267, 268].

Проведенные исследования взаимодействия метана с МОКП выявили следующие закономерности:

- 1) Все материалы взаимодействуют с метаном полностью обратимо и воспроизводимо. В области средних давлений изотермы избыточной адсорбции метана имеют максимумы поглощения. Величина поглощения коррелирует с удельной поверхностью материала, положение максимума избыточной адсорбции коррелирует с $Q_{\text{адс}}$. Для всех материалов, кроме Fe-BTC, в области высоких давлений избыточная адсорбция уменьшается и выходит на плато в значениях 1-3 ммоль/г. Переход величины избыточной адсорбции на Fe-BTC в область отрицательных значений вероятно связан с частичной аморфностью материала.
- 2) Оцененная плотность адсорбционного слоя для всех материалов (кроме Fe-BTC) и при всех исследованных температурах близка к плотности жидкого метана. Объем адсорбированного слоя увеличивается с понижением температуры.
- 3) В области свыше 300-400 бар важную роль играют микропоры диаметром 0,9-1,2 нм, которые способствуют двухслойному заполнению пор молекулами метана.

3.3 Адсорбция водорода исходных МОКП

Исследование адсорбции водорода проводилось при температуре 77 К, 243 К, 273 К и 293 К. Вид изотерм для температур 243-293 К значительно отличается от вида изотерм для 77 К, по этой причине эти два диапазона рассмотрены по отдельности.

3.3.1 Низкотемпературная адсорбция водорода

Изотермы избыточной адсорбции H_2 при 77 К (рис. 3.20) для всех МОКП имеют явно выраженные максимумы поглощения, аналогично тем, которые отмечались на изотермах адсорбции CH_4 . Эти экстремумы соответствуют максимальной разности между плотностями адсорбированного слоя и газообразной фазы водорода. Дальнейший рост давления приводит к выравниванию этих плотностей и, как следствие, к уменьшению избыточной адсорбции, поскольку плотность газовой фазы возрастает в большей степени, чем плотность адсорбированной фазы.

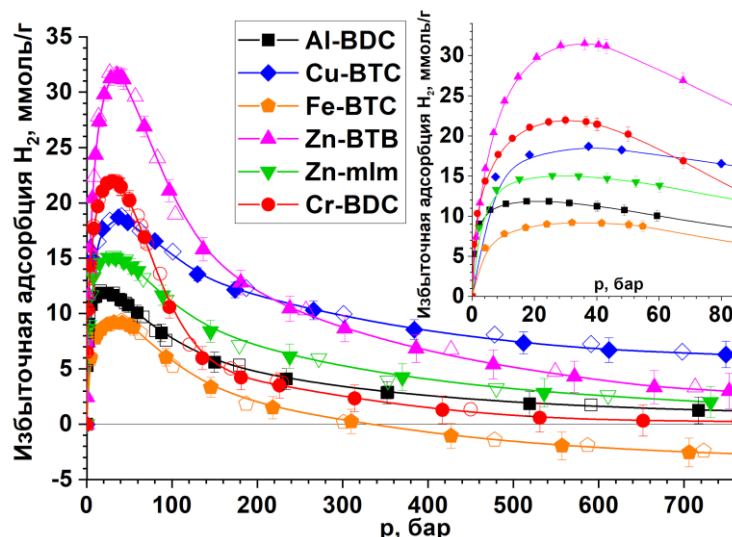


Рисунок 3.20 – Изотермы избыточной адсорбции водорода исследованных МОКП при 77 К. Закрашенные маркеры соответствуют адсорбции, незакрашенные десорбции.

Полученные значения избыточной адсорбции водорода (табл. 3.4) исследованных МОКП соотносятся с литературными данными [67, 68, 88, 130, 132, 146, 147, 150, 174, 176, 263]. Величина максимума поглощения $N_{\text{макс}}(H_2)$ зависит от (рис. 3.21a) и $V_{\text{пор}}$ (рис. 5.21б): при увеличении $S_{\text{БЭТ}}$ на $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{пор}}$ на $1 \text{ см}^3/\text{г}$ максимум избыточного поглощения увеличится на 7 ммоль/г и $14,5 \text{ ммоль/г}$ соответственно, что соотносится с литературой [67, 88, 269].

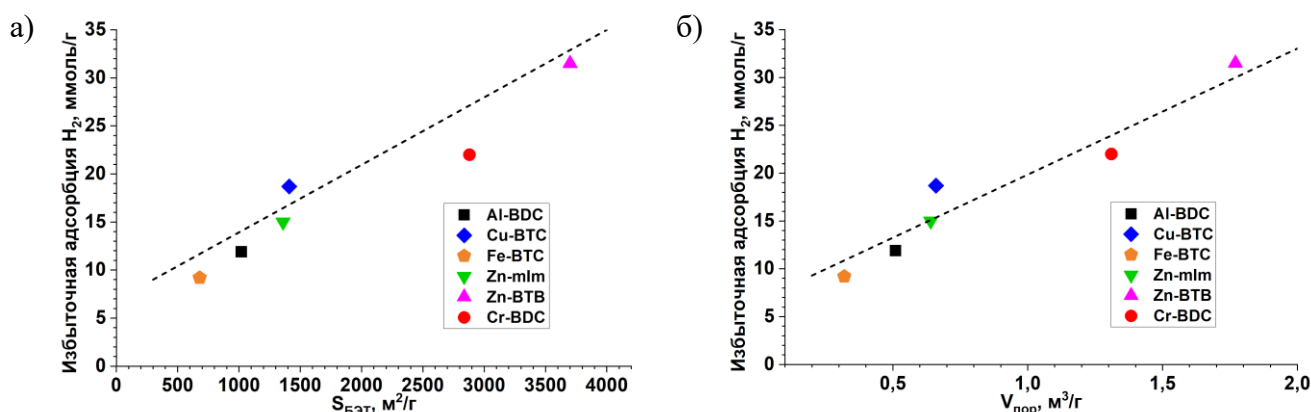


Рисунок 3.21 – Зависимости максимума избыточной адсорбции водорода N_{max} при 77 К на исследованных МОКП от величины $S_{\text{БЭТ}}$ (а), и $V_{\text{пор}}$ (б)

Таблица 3.4 – значения $N_{\text{max}}(\text{H}_2)$ и $p_{\text{max}}(\text{H}_2)$ при 77К

	Al-BDC	Fe-BTC	Cu-BTC	Zn-mIm	Zn-BTB	Cr-BDC
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1020	680	1410	1360	3700	2880
N_{max} , ммоль/г,	11,9	9,2	18,7	15,0	31,5	22,0
p_{max} , бар	19	32	38	26	36	35

Значения p_{max} для всех МОКП лежат в диапазоне давлений в 16-38 бар (рис. 3.20, табл. 3.4) и не зависят от параметров пористой структуры МОКП, а также от изостерической теплоты адсорбции водорода $Q_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ (см. п. 3.3.4). Вероятнее всего, это свидетельствует о комплексном влиянии на адсорбцию водорода таких параметров как размер пор, удельная поверхность, наличие КНМЦ в структуре МОКП. Причем вклад каждого из этих параметров у каждого материала различен. Так, например, у Zn-BTB и мезопористого Cr-BDC с большой удельной поверхностью максимум достигается при повышенных давлениях в 38 и 35 бар соответственно. Также при 38 бар максимум достигался и у микропористого Cu-BTC со сравнительно небольшой удельной поверхностью. Это может быть объяснено тем, что малый размер пор Cu-BTC (меньше чем у Zn-BTB) способствует повышенному латеральному взаимодействию между молекулами адсорбированного водорода с повышением давления и проявляется в виде повышенной избыточной адсорбции при давлениях в 35-40 бар.

В области свыше 200 бар (рис. 3.20) уменьшение избыточного поглощения водорода для исследованных материалов происходит по-разному. Изотермы адсорбции на Al-BDC, Zn-BTB, Zn-mIm, Cr-BDC экспоненциально уменьшаются и около 750 бар приближаются к нулевому значению. Для Cu-BTC избыточная адсорбция далека от нулевого значения и составила около 7 ммоль/г. Изотерма адсорбции водорода на Fe-BTC схожа с изотермой адсорбции метана: на ней также имеется нулевое значение избыточного поглощения при 325 бар и область отрицательных значений (рис. 3.20). Учитывая, что поляризуемость молекулы водорода еще меньше, чем поляризуемость метана (0,66 Å³), то еще более вероятно [265], что отрицательные значения избыточной адсорбции связаны с деформацией структуры Fe-BTC, которые протекают при

адсорбционном взаимодействии, поскольку при калибровке измерительной системы гелием никаких нестандартных отклонений отмечено не было.

Методом линейной аппроксимации (уравнение 1.6) были оценены $\rho_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ и $V_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ по участку уменьшения избыточной адсорбции в диапазоне 15-40 г/л (рис. 3.22) Выбранный диапазон плотностей соответствовал давлениям 80-140 бар.

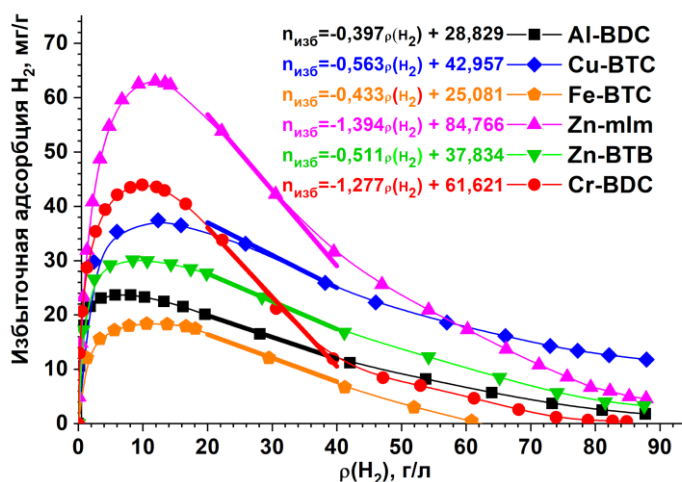


Рисунок 3.22 – Изотермы избыточной адсорбции водорода исследованных МОКП при 77 К

Таблица 3.5 – Рассчитанные значения $\rho_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ и $V_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ методом линейной аппроксимации

Материал	$\rho_{\text{адс}}(\text{H}_2)$, г/л	$V_{\text{адс}}(\text{H}_2)$, см ³ /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Доля от $V_{\text{пор}}$, %
Al-BDC	70,1	0,40	0,51	78
Cu-BTC	80,8	0,56	0,66	85
Fe-BTC	57,9	0,43	0,32	134
Zn-mIm	60,8	1,39	1,77	79
Zn-BTB	74,0	0,51	0,64	80
Cr-BDC	48,3	1,28	2,09	61

Значения плотности адсорбированной фазы водорода для всех материалов существенно отличаются друг от друга и находятся в диапазоне 48-81 г/л (рис. 3.22, табл. 3.5). Наименьшее значение $\rho_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ наблюдалось у мезопористого Cr-BDC в 48,4 г/л. Наибольшее значение плотности адсорбированного слоя было отмечено для Cu-BTC и составило 80,8 г/л, что соответствует плотности жидкого водорода при давлении в 115 бар. Высокое значение плотности, вероятно, связано со специфическим взаимодействием водорода с КНМЦ меди. Важно отметить, что такое взаимодействие может сопровождаться обратимым восстановлением $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, возможность которого отмечалась для Cu-BTC в условиях вакуума или восстановительной газовой среды [270, 271]. В этом случае должно происходить дополнительное поглощение водорода за счет хемосорбционного взаимодействия Cu-BTC с водородом.

Объемы адсорбированной фазы водорода (табл. 3.5) для Al-BDC, Cu-BTC, Zn-BTB, Zn-mIm хоть и различаются друг от друга в абсолютных значениях (от 0,4 до 1,39 см³/г),

составляют 78-85 % от общего объема пор соответствующего материала. Только для мезопористого Cr-BDC этот показатель лежал ниже указанного диапазона и составил 61 %.

В отличие от метана, с повышением давления на изотерме адсорбции в $N_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ - $p_{\text{газ}}(\text{H}_2)$ координатах (рис. 3.22) происходит явное отклонение от линейности. Поэтому, вне зависимости от пористой и химической структуры МОКП, адсорбированный слой водорода при высоком давлении даже для аппроксимации не может рассматриваться как несжимаемый флюид, поэтому оценка методом SDR не проводилась.

3.3.2 Адсорбция водорода в области 243-293 К

При температурах близких к комнатным для всех исследованных МОКС вид изотерм избыточной адсорбции водорода (рис. 3.23-3.25) значительно отличается от изотерм при 77 К. Величина поглощения для всех материалов с ростом давления практически постоянно увеличивалась. По виду изотерм они были разделены на три группы: Al-BDC и Cu-BTC; Zn-mIm и Cr-BDC; Zn-mIm и Fe-BTC.

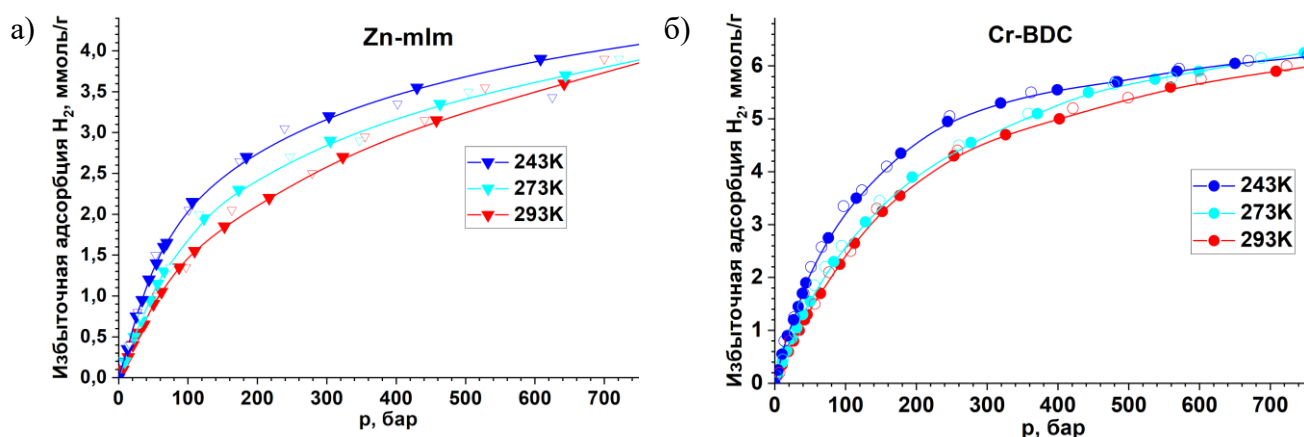


Рисунок 3.23 – Изотермы избыточной адсорбции водорода Zn-mIm и Cr-BDC

Величина избыточной адсорбции водорода для материалов Zn-mIm и Cr-BDC (рис. 3.23) возрастает на всем диапазоне давлений и исследованных температур.

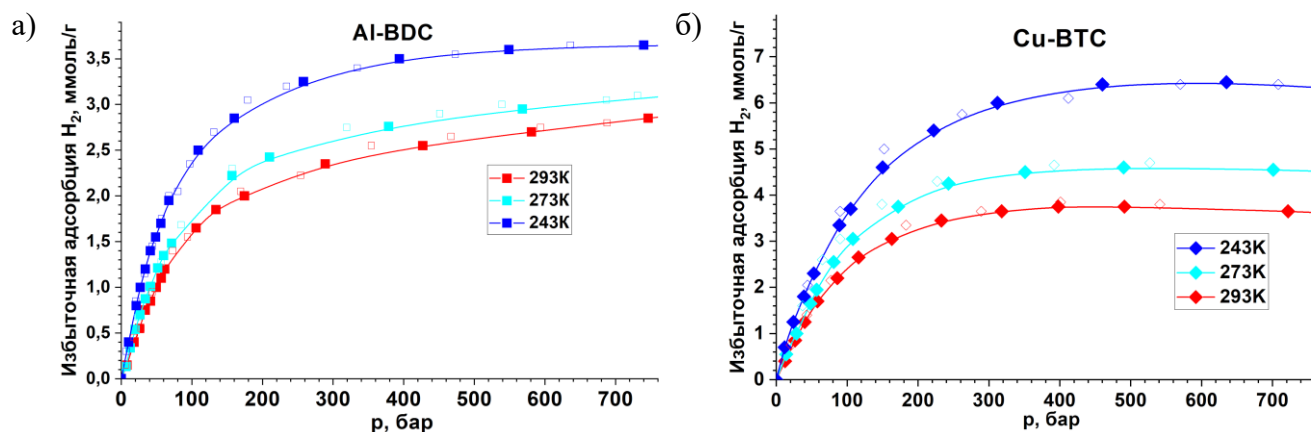


Рисунок 3.24 – Изотермы избыточной адсорбции водорода Al-BDC и Cu-BTC

На изотермах избыточной адсорбции водорода материалов Al-BDC и Cu-BTC (рис. 3.24) уже можно отметить наличие плато.

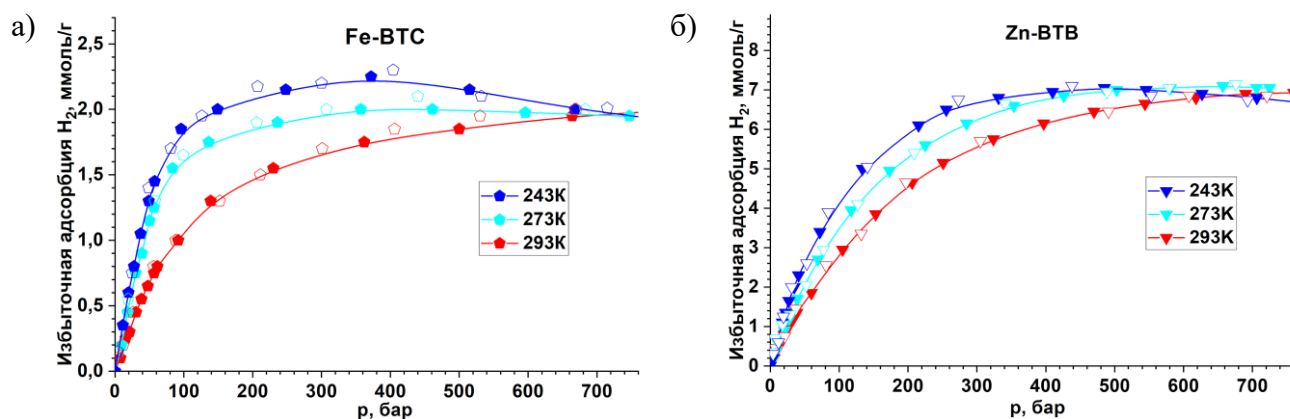


Рисунок 3.25 – Изотермы избыточной адсорбции водорода Fe-BTC и Zn-BTB

Более явное изменение вида изотерм при понижении температуры от 293 до 243 К происходит для материалов Fe-BTC и Zn-BTB (рис. 3.25): так, при 293 К кривые изотерм для обоих материалов имеют монотонно возрастающий вид, а при 243 К появляются труднодифференцируемые максимумы поглощения около 2,3 ммоль/г (370 бар) для Fe-BTC и 7,1 ммоль/г (480 бар) для Zn-BTB.

В таблице 3.6 приведены максимально достигнутые значения поглощения водорода, в том числе и максимумы избыточного поглощения с указанием давления, при котором этот максимум достигается.

Таблица 3.6 – Данные по избыточной адсорбции H_2 исследованных МОКП; н/д – не достигнут

Материал	Избыточное поглощение H_2 при 750 бар, ммоль/г			Максимум избыточной адсорбции H_2 , ммоль/г (положение $p_{\text{макс}}$, бар)		
	243 К	273 К	293 К	243 К	273 К	293 К
Al-BDC	3,6	3,0	2,7	н/д	н/д	н/д
Cu-BTC	6,3	4,5	3,6	н/д	н/д	н/д
Fe-BTC	1,9	1,9	1,9	2,3 (370)	2,0 (360)	2,0 (840)
Zn-mIm	4,0	3,8	3,7	н/д	н/д	н/д
Zn-BTB	6,8	7,1	7,0	7,1 (480)	7,1 (720)	7,0 (830)
Cr-BDC	6,1	6	5,8	н/д	н/д	н/д

Необходимо отметить, что сдвиг максимумов поглощения в область низких давлений с понижением температуры, который был отмечен для метана (см. п. 3.2.1), для водорода наблюдается при температурах 35-100 К [41, 42] и обусловлен близостью к критической температуре водорода (в качестве адсорбата) и уменьшением приведенного параметра $T_{\text{прив}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$ (2,33 для водорода при 77 К) [40, 164]. При температуре адсорбции 243-293 К ($T_{\text{прив}} = 7,53-9,09$) изотермы должны иметь Лэнгмюровский вид вплоть до давлений в 500 бар [40], что в целом соответствует значениям $p_{\text{макс}}$ (табл. 3.6) на исследованных МОКП. Однако различные результаты для каждого соединения: наличие максимумов для Fe-BTC, Zn-BTB; плато

для Al-BDC и Cu-BTC, а также монотонно возрастающий вид изотерм Zn-mIm и Cr-BDC указывает на то, что не только отношение $T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$, но и особенности структуры МОКП влияют на положение максимума избыточной адсорбции. Тем не менее, затруднительно предположить достоверный механизм этого влияния, ввиду отсутствия возможности получить дополнительные данные при таком давлении *in situ*.

3.3.3 Общая адсорбция водорода

Изотермы общей адсорбции (рис. 3.26), которое соответствует общему количеству адсорбированного и газообразного водорода в порах, представлялись без данных по десорбции ввиду полной обратимости процесса.

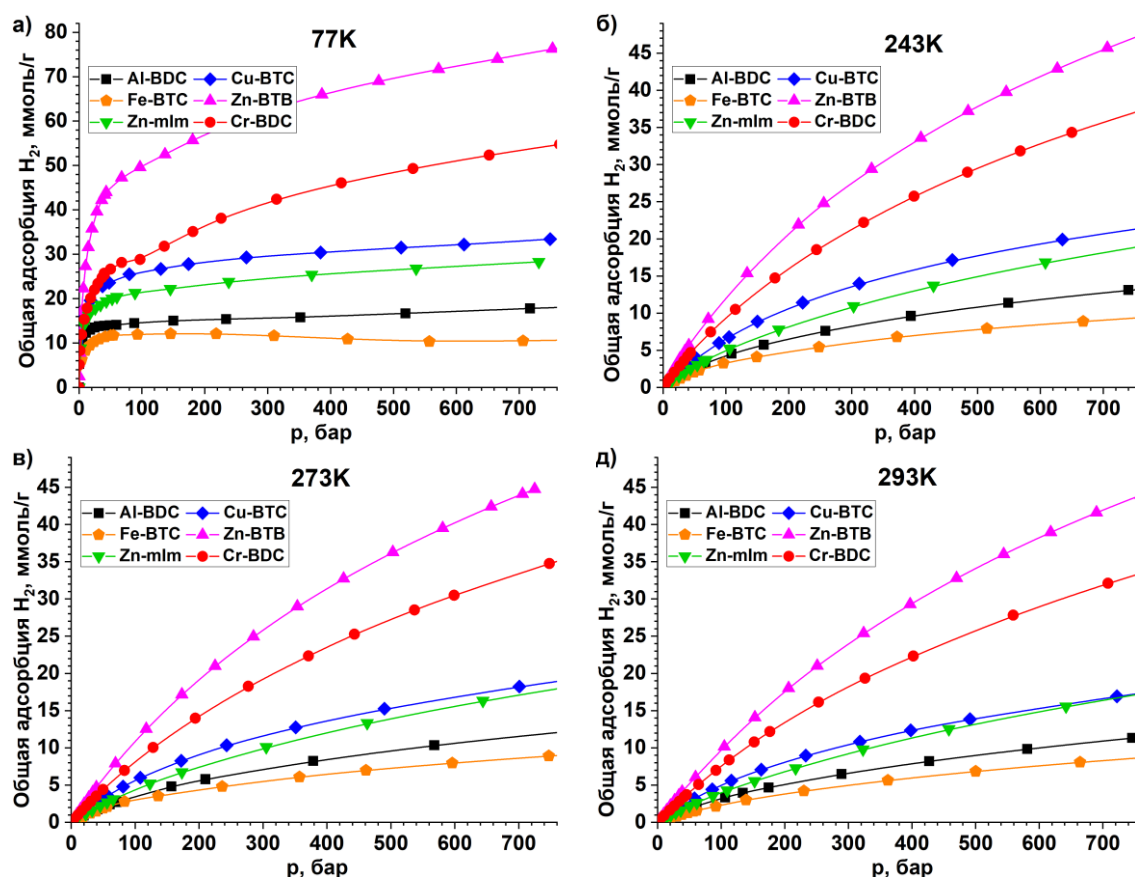


Рисунок 3.26 - Изотермы общей адсорбции водорода в гравиметрических единицах при температуре 77К (а), 243К(б), 274К(в) и 293К(д)

Таблица 3.7 – значения общего поглощения водорода исследованных материалов при 750 бар.

Материал	Общее поглощение ммоль/г, при температуре			
	77K	243K	273K	293K
Al-BDC	18,1	13,3	12,1	11,4
Cu-BTC	33,4	21,6	18,9	17,2
Fe-BTC	10,6	9,5	9,0	8,8
Zn-mIm	28,5	19,2	17,9	17,1
Zn-BTB	76,3	47,0	45,0	43,6
Cr-BDC	54,5	37,2	34,9	33,5

Изотермы общей гравиметрической адсорбции водорода (рис. 3.26) при всех температурах имеют схожий вид: до 750 бар величина общего поглощения монотонно возрастает. Соответствующие значения общего поглощения приведены в таблице 3.7.

Наибольший прирост общего поглощения от роста равновесного давления отмечается для температуры 293 К. При этом в среднем количество водорода увеличивается в 3,3-4,3 раза в диапазоне от 100 до 700 бар и наибольший эффект можно отметить у МОКП с большим объемом пор: для Cr-BDC и Zn-BTB было достигнуто 43,6 ммоль/г и 33,5 ммоль/г соответственно. При понижении температуры поглощение увеличивается и при 243 К составляет 47,0 ммоль/г и 37,2 ммоль/г соответственно.

3.3.4 Теплота сорбции водорода

По данным общей адсорбции при 243 К, 273 К и 293 К была рассчитана изостерическая теплота сорбции водорода на каждом материале. Расчет проводился по уравнению Клаузиуса-Клайперона (2.6) в соответствии с п. 2.6.3 и п. 3.2.3. Рассчитанные $Q_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ представлялись в виде зависимостей от равновесного давления ввиду большой разности между поглощениями материалов при давлениях свыше 100 бар (рис. 3.27).

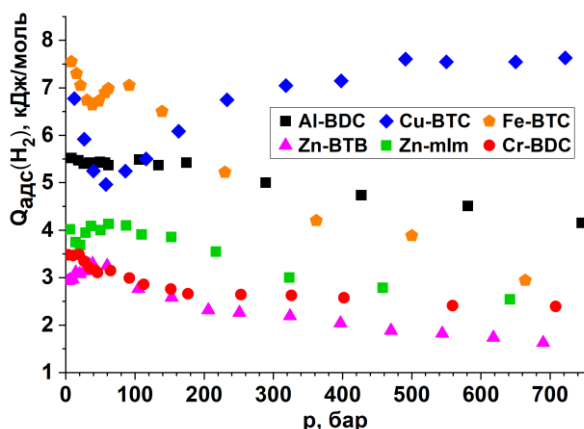


Рисунок 3.27 – $Q_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ на исследованных МОКП в зависимости от давления адсорбции

Таблица 3.8 – диапазон значений $Q_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ на исследованных МОКП в сравнении с литературой

Материал	Рассчитанная $Q_{\text{адс}}$, кДж/моль	Литературная $Q_{\text{адс}}$, кДж/моль
Al-BDC	4,2-5,5	5,7 [146] 6,9 [148]
Cu-BTC	5,0-7,6	[272]
Fe-BTC	2,2-7,5	н/д
Zn-mIm	2,5-4,2	4,5 [68] 6,9 [169]
Zn-BTB	1,5-3,3	4,5 [187]
Cr-BDC	2,4-3,5	4,5 [146] 10 [174]

Практически для всех материалов $Q_{\text{адс}}$ с ростом поглощения уменьшается (рис. 3.27, табл. 3.8). Плавное снижение у Cr-BDC и Zn-BTB свидетельствует о низкой гетерогенности их поверхности и отсутствии сильных адсорбционных центров, несмотря на то, что по расчетным данным в структуре Cr-BDC могут образовываться КНМЦ [172]. Для Fe-BTC значение в 7,5 кДж/моль свидетельствует о наличии в его структуре сорбционных центров с высокой энергией связи, которые не характерны для MIL-100, но могут иметься в Fe-BTC за счет пониженного атомного отношения C/Fe по сравнению с MIL-100(Fe) [182, 254]. С ростом давления теплота поглощенного газа значительно уменьшается до 2,2 кДж/моль.

Для Zn-mIm рассчитанная теплота адсорбции при средних давлениях составила 4,2 кДж/моль и уменьшается до 2,5 кДж/моль. В целом это соотносится с данными, что для ZIF-8 известны два адсорбционных центра: у двойной связи с энергией связи в 5,2 кДж/моль [68, 169, 273] и в центре канала, состоящего из гексагонов Zn с энергией связи 2,3 кДж/моль [273]. Таким образом, постепенное снижение теплоты с ростом давления свидетельствует о заполнении каналов пор Zn-mIm молекулами водорода.

Теплота адсорбции для материала Al-BDC в области средних давлений составила 5,5 кДж/моль, что полностью согласуется с ранее полученными данными [146, 148] для MIL-53(Al).

Отдельного обсуждения заслуживает зависимость теплоты адсорбции материала Cu-BTC. В области низких поглощений $Q_{\text{адс}}(\text{H}_2)$ составила 6,8 кДж/моль, что сопоставимо с литературными данными [66, 272]. С ростом давления $Q_{\text{адс}}$ уменьшается до 5 кДж/моль, однако впоследствии вновь возрастает до 7,6 кДж/моль. Это не соотносится с результатами работы [40], где до 500 бар $Q_{\text{адс}}$ составляла 6,9 кДж/моль и не изменялась с ростом давления. Повышение $Q_{\text{адс}}$ свидетельствует об изменении механизма взаимодействия водорода с МОКП. Как упоминалось в п. 3.3.1, в структуре Cu-BTC в условиях вакуума или восстановительной среды может происходить обратимое восстановление $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [270]. Для газообразного водорода такая восстановление регистрировалось при 473 К. Вполне вероятно, что такой же переход наблюдается при исследованных 243-293 К, но при значительно более высоком давлении. В результате взаимодействия Cu-BTC с водородом, последний связывался бы с адсорбентом за счет более энергоемкого хемосорбционного взаимодействия. Переход $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ можно было бы выявить по искажению структуры Cu-BTC, однако, в силу технических ограничений проверить справедливость предложенных гипотез *in situ* при 500 бар не возможно.

Проведенные исследования взаимодействия водорода с МОКП выявили следующие закономерности:

- 1) Все исследованные МОКП проявили химическую и механическую стойкость по отношению к водороду при высоком давлении, взаимодействие с которым проходило полностью воспроизводимо и обратимо.
- 2) Наличие и положение максимумов избыточной адсорбции H_2 зависят от приведенного параметра $T_{прив} = T_{крит}/T_{адс}$. При значении $T_{прив} \sim 2,33$ максимум ярко выражен. Повышение температуры адсорбции и $T_{прив}$ приводит к одновременному уменьшению величины избыточного поглощения и сдвигу максимума в область более высоких давлений. При температурах близких к комнатным наличие максимума в пределах 750 бар зависит от МОКП и его структурных свойств.
- 3) Общее гравиметрическое поглощение водорода при высоком давлении определяется параметром $V_{пор}$ материала. С понижением температуры этот показатель увеличивается.
- 4) Изостерическая теплота поглощения водорода для всех МОКП, кроме Cu-BTC, уменьшается с ростом давления. Равномерное снижение свидетельствует о слабом взаимодействии адсорбат-адсорбат. Повышение $Q_{адс}(H_2)$ в области высоких давлений у Cu-BTC вероятно связано с обратимым восстановлением Cu^{2+}/Cu^+ .

3.4 Постсинтетическая модификация для увеличения адсорбции водорода

3.4.1 Влияние механической обработки

Для повышения водородсорбционных свойств МОКП проводилась их постсинтетическая поверхностная модификация, в ходе которой платиновый катализатор связывался с частицей МОКП через углеродный «мостик», образованный за счет карбонизации введенной глюкозы (подробнее см. п. 1.6.3, п. 2.2). В качестве катализатора был использован коммерческий каталитический материал Е-Тек, содержащий платиновые частицы размером 3 нм на углеродной подложке с общим массовым содержанием платины 20 %.

Для оценки влияния метода смешения исходных компонентов было получено два композита материала Cr-BDC, в которых смесь МОКП, катализатора и глюкозы подвергалась:

- ручному перемешиванию в агатовой ступке в течение 10 минут (**Cr-BDC+Pt/C-a**);
- обработке смеси в среде аргона в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 в течение 10 минут при 100 об/мин (**Cr-BDC+Pt/C-b**).

Дальнейшие операции по термической обработке смесей были идентичны.

Механическая обработка помимо перемешивания дополнительно должна оказывать гомогенизирующее и механоактивационное воздействие на материал. Минимальные параметры времени и частоты вращения должны предотвращать деградацию структуры МОКП.

По сравнению с исходными октаэдрическими частицами Cr-BDC размером 100-500 нм с гладкой поверхностью (рис. 3.28 а,а'), на частицах Cr-BDC+Pt/C-a (рис. 3.28б,б') и Cr-BDC+Pt/C-

в (рис. 3.28в,в') отмечались бесформенные образования, которые могут быть отнесены к частицам катализатора и остаткам карбонизированной глюкозы. Также можно отметить, что обработка в мельнице приводит к большему образованию агломератов частиц.

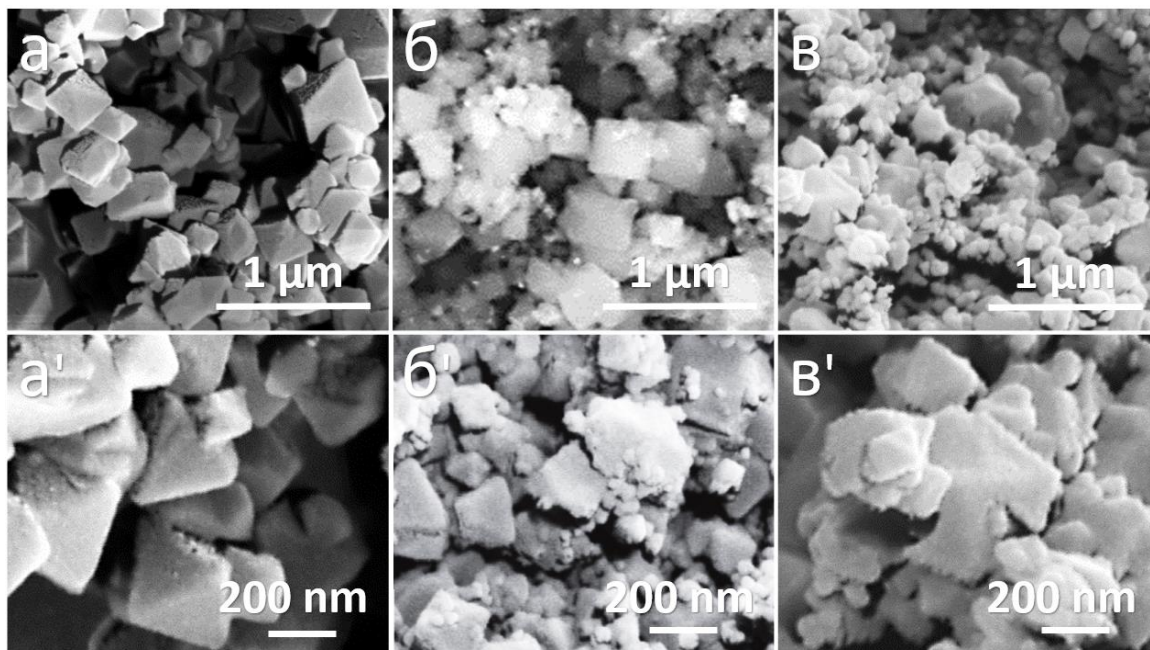


Рисунок 3.28 – Изображения СЭМ: (а, а') – исходный Cr-BDC; (б,б') – композит Cr-BDC+Pt/C смешанный в ступке; (в,в') – композит Cr-BDC+Pt/C-в смешанный в планетарной мельнице

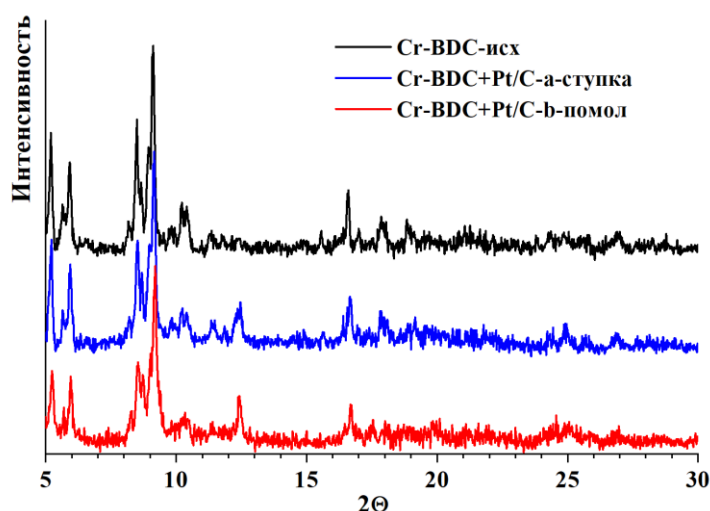


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы исходного Cr-BDC, Cr-BDC+Pt/C-а и Cr-BDC+Pt/C-в

По данным РФА (рис. 3.29) рефлексы, относящиеся к металлической платине, отсутствовали, что связано с ее небольшим содержанием (около 2 масс. %). Кристаллическая структура Cr-BDC после обоих типов обработки становится более дефектной, о чем свидетельствуют уменьшение интенсивности рефлексов и их уширение у Cr-BDC+Pt/C-а и Cr-BDC+Pt/C-в (рис. 3.29). По результатам расчета микронапряжений ϵ по уширению рефлексов можно отметить существенное превышение данного показателя у Cr-BDC+Pt/C-в (0,45 %) по сравнению с Cr-BDC+Pt/C-а (0,051 %) и с исходным Cr-BDC (0,017 %).

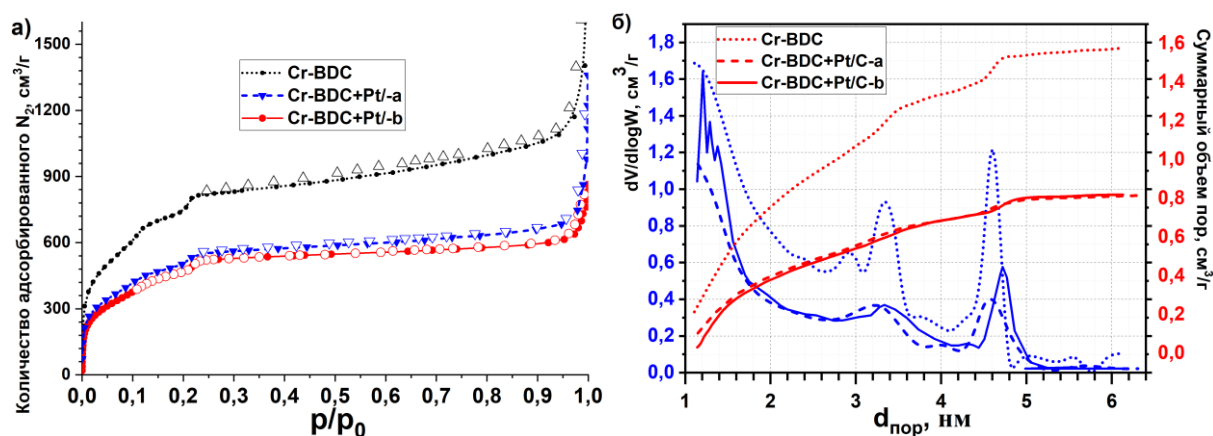


Рисунок 3.30 – а) изотермы криосорбции азота при 77 К для серии Cr-BDC; б) распределение пор по размеру серии Cr-BDC по модели Саито-Фоули

На пористую структуру Cr-BDC постсинтетическая модификация оказала заметно большее влияние. Поглощение азота при 77 К (рис. 3.30а) и рассчитанные значения $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ (табл. 6.1) уменьшились в 1,6 раза для обоих материалов.

Таблица 3.9 – $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ модифицированных материалов серии Cr-BDC и Zn-mIm

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$
Cr-BDC	2880	1,56
Cr-BDC+Pt/C-a	1810	1,00
Cr-BDC+Pt/C-b	1780	0,95
Zn-mIm	1360	0,64
Zn-mIm+Pt/C-b	830	0,38

Постсинтетическая модификация привела к существенной блокировке мезопор Cr-BDC в обоих композитах, о чем свидетельствует отсутствие увеличения поглощения азота на изотермах в области 0,3-0,8 p/p_0 (рис. 3.30а), а также кривые распределения пор по размерам по модели Саито и Фоули (рис. 3.30б). Блокированию пор способствовало их заполнение расплавом глюкозы и продуктами ее карбонизации. Стоит отметить, что у Cr-BDC+Pt/C-b наблюдается расщепление кривой распределения в диапазоне микропор 1-1,5 нм (рис. 3.30б), что указывает на возможное дополнительное воздействие на структуру МОКП в процессе механической обработки.

Избыточная адсорбция водорода на Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b при 77 и 298 К (рис. 3.31) полностью обратима. Значения $N_{\text{макс}}(\text{H}_2)$ при 77 К для Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b по сравнению с исходным Cr-BDC уступают на 30 % и 20 % соответственно. В то же время, расчетное уменьшение водородсорбционной емкости должно было составить около 45 %: пропорционально уменьшению $S_{\text{БЭТ}}$ материалов. Это несоответствие свидетельствует о доступности большинства имеющихся адсорбционных центров Cr-BDC, несмотря на блокирование пор частицами катализатора и углерода. При 293 К избыточная адсорбция до 60

бар полученных композитов также уступает исходному Cr-BDC: для Cr-BDC+Pt/C-b на 25 %, Cr-BDC+Pt/C-a на 40 %.

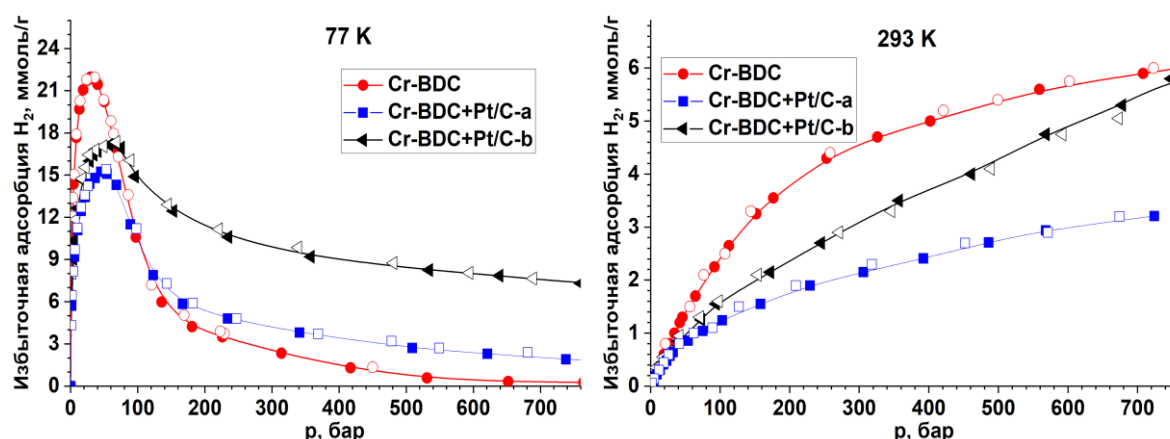


Рисунок 3.31 – Изотермы избыточной адсорбции водорода исходного Cr-BDC и композитов Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b при 77 К и 293 К

С ростом давления уменьшение избыточной адсорбции при 77 К на Cr-BDC+Pt/C-b происходит медленнее. В результате чего изотермы композитов и исходного Cr-BDC пересекаются (рис. 3.31a) и при давлении свыше 120 бар избыточная адсорбция водорода на Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b больше, чем на Cr-BDC. Более того, при 750 бар избыточная адсорбция на Cr-BDC+Pt/C-b составила 7,3 ммоль/г, что в 3,8 раза больше, чем у Cr-BDC+Pt/C-a. При 293 К значения избыточной адсорбции Cr-BDC+Pt/C-b хоть и уступают чистому Cr-BDC, при давлении 750 бар они практически сравнялись.

Единственным различием между Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b являлся метод обработки смеси МОКП с катализатором и глюкозой в процессе постсинтетической модификации. С одной стороны, механическая обработка могла привести к более равномерному распределению катализирующих частиц на всем МОКП, однако этого не было отмечено на снимках СЭМ (рис. 3.30). Поэтому более вероятно, что ключевую роль в большем поглощении Cr-BDC+Pt/C-b играет большая дефектность структуры Cr-BDC+Pt/C-b.

С учетом преимуществ механической обработки, материалы Zn-mIm и Cu-BTC модифицировались с использованием шаровой мельницы. Композитные материалы обозначались как **Zn-mIm+Pt/C-b** и **Cu-BTC+Pt/C-b**.

Морфология и кристаллическая решетка Zn-mIm+Pt/C-b претерпела такие же незначительные изменения, которые отмечались на композите Cr-BDC+Pt/C-b: частицы катализатора и продуктов карбонизации глюкозы распространены равномерно, наблюдаются некоторые агломераты частиц исходного Zn-mIm, дефектность кристаллической решетки возрастает, $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ уменьшаются на 39 % (до 560 м²/г и 0,39 см³/г), что соотносится с результатом для Cr-BDC+Pt/C-b.

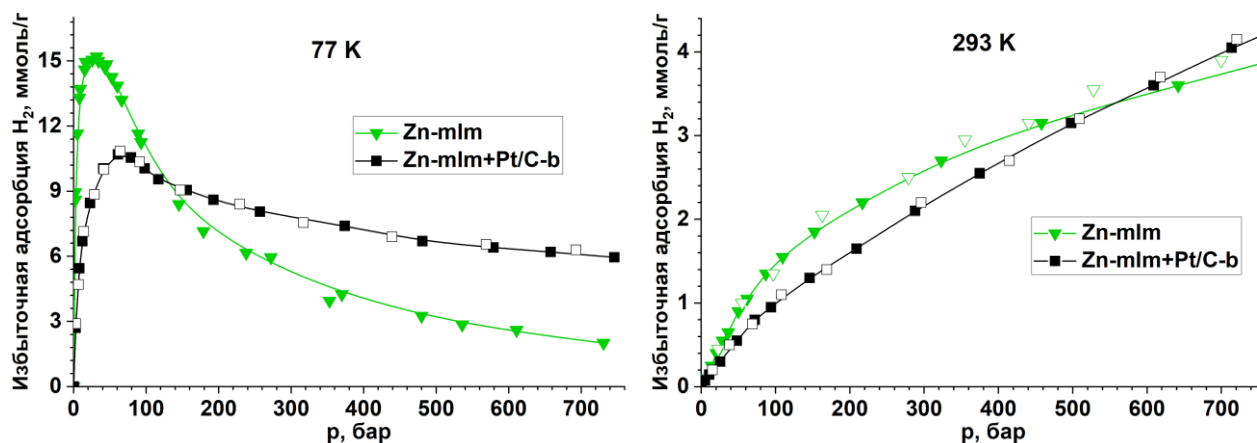


Рисунок 3.32 – Изотермы избыточной адсорбции водорода материалов серии Zn-mIm

Изотермы избыточной адсорбции водорода на Zn-mIm+Pt/C-b (рис. 3.30) в общем схожи с Cr-BDC+Pt/C-b. Снижение максимума избыточной адсорбции при 77 К на 30 % не пропорционально двухкратному уменьшению $S_{БЭТ}$. При 293 К в области 100-400 бар также наблюдалось снижение адсорбции у Zn-mIm+Pt/C-b, однако при давлении в 750 бар адсорбция композита при 77 и 293 К превышала адсорбцию на чистом Zn-mIm. Взаимодействие с водородом имело полностью обратимый и воспроизводимый характер.

Таким образом необходимо подчеркнуть, что эффект от поверхностной модификации проявляется только в области высоких давлений. Возможный механизм этого эффекта будет более подробно рассмотрен в п. 3.4.3.

3.4.2 Особенности Cu-BTC при постсинтетической обработки

Влияние постсинтетической модификации на структуру материала Cu-BTC заслуживает более подробного рассмотрения. Помимо остатков глюкозы и катализатора на частицах исходного МОКП (рис. 3.33б), также были обнаружены многочисленные дефектные частицы Cu-BTC с заметными сколами и трещинами (рис. 3.33б'). Также на дифрактограммах Cu-BTC+Pt/C-b после проведения водородсорбционных исследований были обнаружены фазы металлической меди (рис. 3.35).

Для оценки влияния каждой стадии постсинтетической модификации на структуру Cu-BTC были получены и исследованы следующие образцы:

- 1) **Cu-BTC(bm)** – немодифицированный Cu-BTC после механической обработки;
- 2) **Cu-BTC(Pt/C)** – смесь Cu-BTC и платинового катализатора в массовом соотношении 10:1 после механической обработки;
- 3) **Cu-BTC(Pt/C)-G** – смесь Cu-BTC, платинового катализатора и глюкозы после механической активации до проведения термической обработки;
- 4) **Cu-BTC+Pt/C-b** – композит Cu-BTC(Pt/C)-G после термической обработки;
- 5) **Cu-BTC+Pt/C-b+H₂** – композит Cu-BTC+Pt/C-b после первичного взаимодействия с H₂.

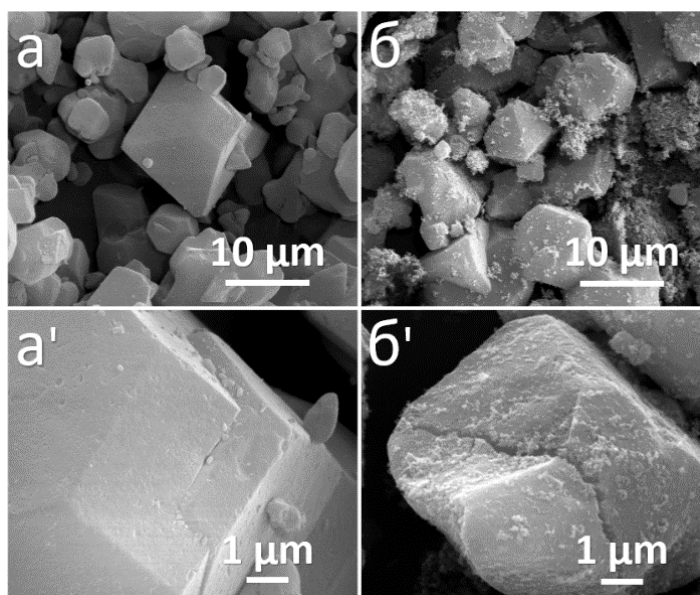


Рисунок 3.33 – Изображения СЭМ: (а, а') – Cu-BTC, (б, б') – Cu-BTC+Pt/C-b полученный методом углеродных «мостиков»

Процесс размола в мельнице не повлиял существенным образом на вид дифрактограмм материалов Cu-BTC(bm), Cu-BTC(Pt/C) и Cu-BTC(Pt/C)-G (рис. 3.34а). Уменьшение ОКР (табл. 3.10) свидетельствует об увеличении концентрации дефектов и уменьшении размеров кристаллитов после механического воздействия, параметры кристаллической ячейки остаются практически неизменными. Отмечено перераспределение интенсивности рефлекса $6,67^\circ$ плоскости (200). В соответствии со структурными данными, эта плоскость сформирована атомами меди (рис. 3.34б) [253] и отмеченное перераспределение может быть связано с частичным разупорядочением димеров меди. Проявление рефлекса $5,65^\circ$, который относится к плоскости (111), состоящей из атомов кислорода, а также изменение соотношения интенсивностей I_{222}/I_{200} связано с изменением координации меди с квадратной планарной на квадратную пирамидальную форму вследствие нахождения Cu-BTC на воздухе [274, 275]. Ввиду этого явления также происходит изменение соотношения интенсивностей I_{222}/I_{200} .

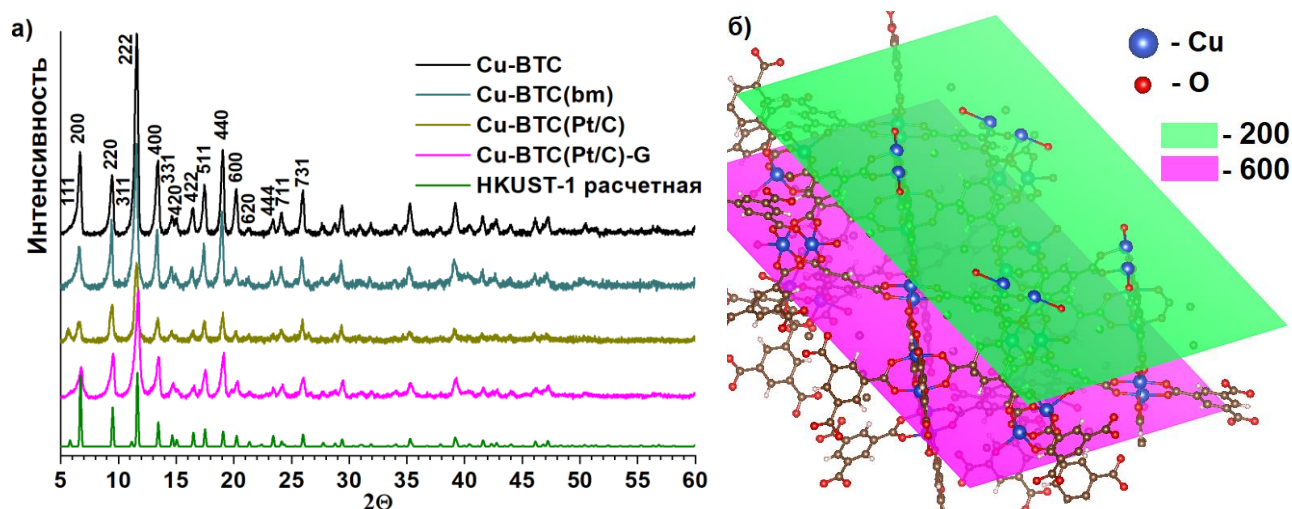


Рисунок 3.34 – а) дифрактограммы образцов серии Cu-BTC; б) плоскости структуры Cu-BTC

Таблица 3.10 – Параметры кристаллической решетки, $S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{пор}}$ композитов серии Cu-BTC

Параметр	Cu-BTC	Cu-BTC (bm)	Cu-BTC (Pt/C)	Cu-BTC (Pt/C)-G	Cu-BTC +Pt/C-b	Cu-BTC +Pt/C-b+H ₂
ОКР, нм	60	49	51	46	31	15
a, нм	2,6314 (2)	2,6318(8)	2,6310(19)	2,641(3)	2,6563(13)	2,620(3)
c, нм	-	-	-	-	2,8298(19)	2,639(4)
Группа	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	P4/mmm	P4/mmm
GOF	1,13	1,35	1,39	1,87	2,73	2,86
R _p	2,71	3,02	3,74	4,31	5,68	6,01
wR _p	3,68	4,1	4,54	5,96	7,65	7,98
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1410	740	690	не исследовался	440	390
$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	0,66	-	-	не исследовался	0,40	0,37

После стадии карбонизации происходила дополнительная деградация структуры МОКП (рис. 3.35). Размер ОКР у Cu-BTC+Pt/C-b уменьшился до 31 нм. Рассчитанные параметры решетки свидетельствуют о тетрагональном искажении (табл. 3.10). Также обнаружено отсутствие рефлексов у $6,67^\circ$ и $20,16^\circ$, относящихся к плоскостям (200) и (600) (рис. 3.34б), которые сформированы атомами кислорода из карбоксилатной группы [253].

Деградация кристаллической структуры Cu-BTC на разных стадиях модификации отражается и на удельной поверхности. Так, отдельная механическая обработка приводит к практически двухкратному уменьшению удельной поверхности Cu-BTC с 1410 до 740 м²/г для Cu-BTC(bm) (табл. 3.10). Присутствие платинового катализатора незначительно уменьшает $S_{\text{БЭТ}}$, что связано с уменьшением массовой доли МОКП в композите Cu-BTC(Pt/C). Исследования образца Cu-BTC(Pt/C)-G не проводилось, т.к. предварительная дегазация приводила бы к расплавлению и частичной карбонизации глюкозы. Уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ Cu-BTC+Pt/C-b связано с деградацией структуры Cu-BTC и блокировкой пор продуктами карбонизации глюкозы.

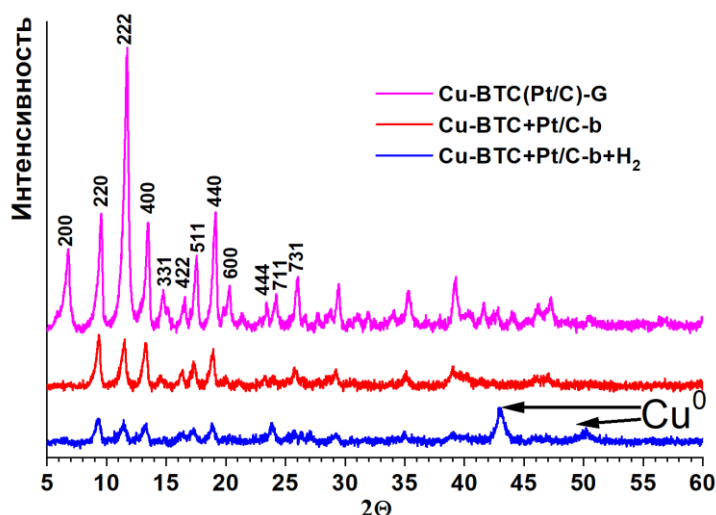
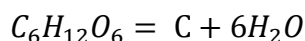


Рисунок 3.35 – Дифрактограммы РФА композитов серии Cu-BTC

Авторы поверхностной модификации [213] рассматривали процесс разложения глюкозы в виде простого уравнения:



Однако, разложение глюкозы в бескислородной среде более сложное. Оно проходит через несколько промежуточных стадий с возможным образованием активных восстанавливающих соединений, таких как СО. Также гидроксильные группы глюкозы могут взаимодействовать с легко восстанавливаемым Cu^{2+} .

Процесс термической обработки композита Cu-BTC(Pt/C)-G был исследован методом ДСК. Кривая ДСК чистой глюкозы имеет один эндотермический пик (рис. 3.36а) полностью соответствующий процессу плавления с рассчитанной теплотой в 175,6 кДж/г, что соответствует литературным данным для β -D-глюкозы [276]. Для Cu-BTC(Pt/C)-G помимо эндотермического обнаружено наличие экзотермического процесса (рис. 3.36б), протекающего с небольшой задержкой от начала плавления. Оценочное значение в 192 кДж/г свидетельствует о протекании химической реакции, которая, очевидно, была инициирована расплавом глюкозы ввиду лучшего контакта между ней и частицами Cu-BTC.

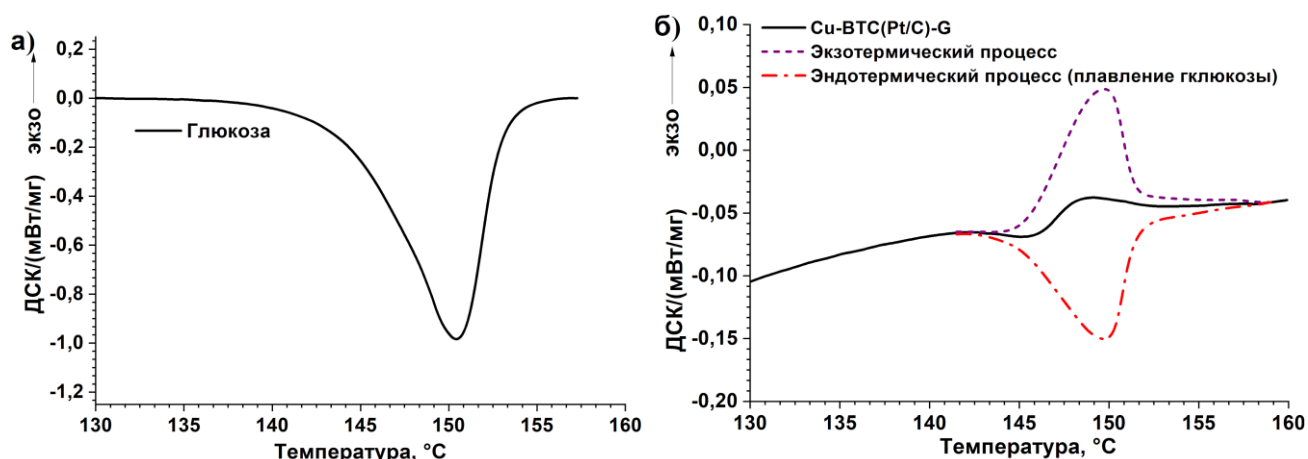


Рисунок 3.36 – Кривые ДСК для глюкозы (а) и Cu-BTC(Pt/C)-G (б)

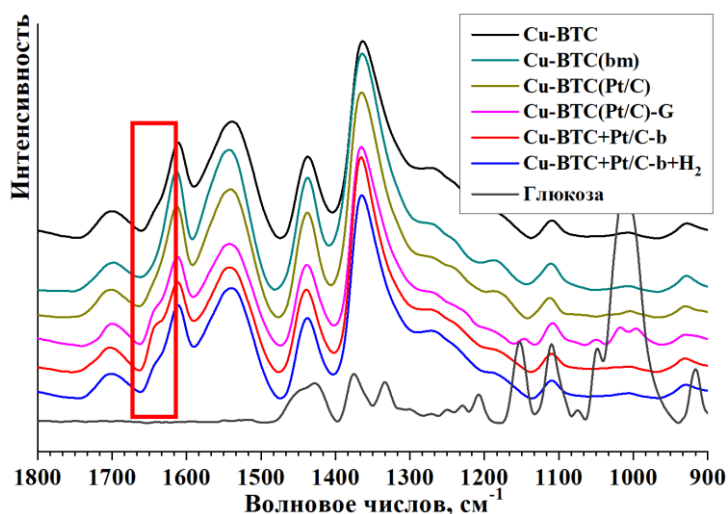


Рисунок 3.37 – ИК спектры материалов серии Cu-BTC и глюкозы

Оценку изменения химических связей в материалах серии Cu-BTC проводили методом ИК-спектроскопии, чувствительным к изменению электронной плотности в функциональных группах. На полученной кривой (рис. 3.37) исходного Cu-BTC имеются характерные для этого соединения полосы поглощения при 1611 и 1541 см^{-1} с симметричными контурами, разрешение которых затруднено присутствием ароматических связей и COO^- групп. После механической обработки в мельнице ни для Cu-BTC(Pt/C) ни для Cu-BTC(bm) заметных изменений отмечено не было. Присутствие глюкозы приводит к появлению полос поглощения у Cu-BTC(Pt/C)-G при 1018, 994 и 916 см^{-1} , относящихся к вибрационной полосе связи C–O глюкопиранозного кольца. Карбонизация глюкозы приводит к появлению у Cu-BTC+Pt/C-b заметного плеча у полосы 1646 см^{-1} . Более того, положение максимумов полос поглощения от ароматического кольца в области 750-720 см^{-1} смещено от их стандартного положения, что может быть связано с перераспределением электронной плотности между атомами кислорода в ассоциированных COO^- группах. На это же указывает и уменьшение полосы при 1440 см^{-1} , также связанное с группой COO^- [277]. Очевидные изменения колебаний атомов в группе COO^- указывают на некоторую деформацию ее связи с атомами меди.

По результатам ЭПР спектроскопии (рис. 3.38) отмечено расщепление главного рефлекса меди и появление нового плеча у полосы 212 мТл (рис. 6.11в) для материалов Cu-BTC+Pt/C-b по сравнению с Cu-BTC и Cu-BTC+Pt/C (рис. 6.11а,б), что указывает на искажение регулярной координации меди в Cu-BTC.

Обобщая полученные результаты РФА, ИК и ЭПР спектроскопии, можно заключить, что при взаимодействии Cu-BTC происходит некоторое специфическое взаимодействие в димерах меди, которое приводит к деформации связи Cu–O за счет изменения межатомных расстояний и углов связи в Cu–O.

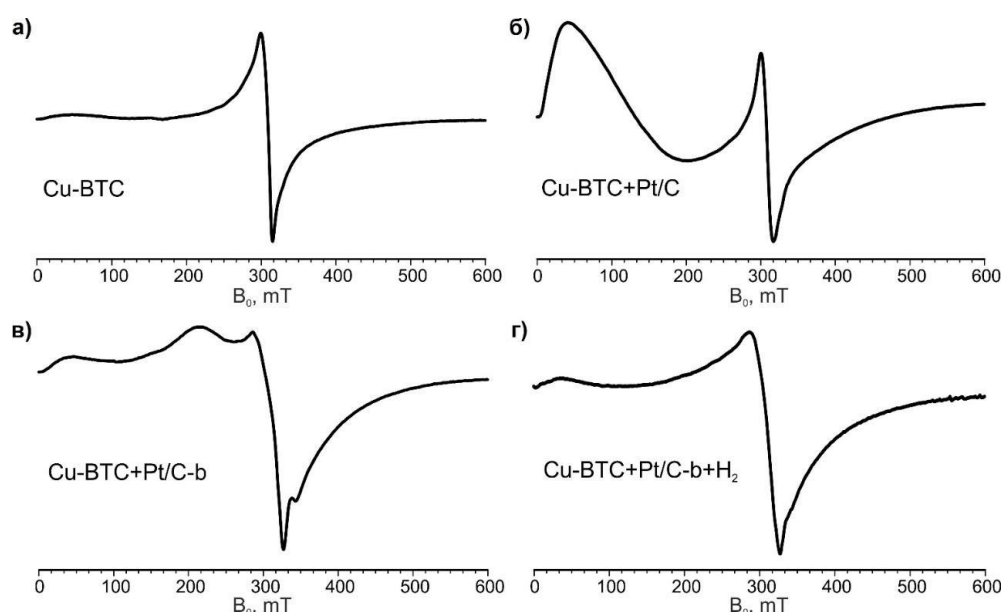


Рисунок 3.38 – Спектры ЭПР исследованных материалов серии Cu-BTC

Взаимодействие материалов серии Cu-BTC с водородом было исследовано методом микрокалориметрии Тиана-Кальве при 308 К. При данном исследовании регистрировалось тепловыделение при последовательном введении в измерительную систему с образцом дискретных порций водорода. Взаимодействие исследовали в ходе четырех циклов адсорбции.

Немодифицированный Cu-BTC демонстрировал типичное поведение при физической адсорбции водорода на МОКП: максимальная теплота адсорбции до 18 кДж/моль отмечалась при адсорбции первой порции водорода, при которой занимают наиболее энергоемкие адсорбционные центры. После этого тепловой эффект резко снижается и удерживается в пределах 4-5 кДж/моль, что в целом коррелирует с рассчитанными значениями изостерической теплоты адсорбции. Идентичные зависимости теплоты наблюдались также для Cu-BTC(bm) и Cu-BTC(Pt/C), что указывает на то, что обработка в шаровой мельнице без и в присутствии платинового катализатора не влияют значимым образом на взаимодействие структуры Cu-BTC с водородом. Все калориметрические данные для трех образцов полностью воспроизводились во всех четырех циклах измерений.

При первичном взаимодействии (первый цикл, первая точка адсорбции) навески образца Cu-BTC+Pt/C-b с водородом регистрировался существенно больший экзотермический эффект по сравнению с Cu-BTC, Cu-BTC(bm) и Cu-BTC(Pt/C): 4 Дж/г вместо 0,2 Дж/г (рис. 3.39а). При этом в измерительной системе регистрировалось повышенное давление, в сравнении с расчетным, что свидетельствовало о выделении газа. В дальнейшем, в том числе при измерении адсорбции в последующих циклах, такого эффекта больше не наблюдалось и взаимодействие с водородом носило воспроизводимый и обратимый характер (рис. 3.39б).

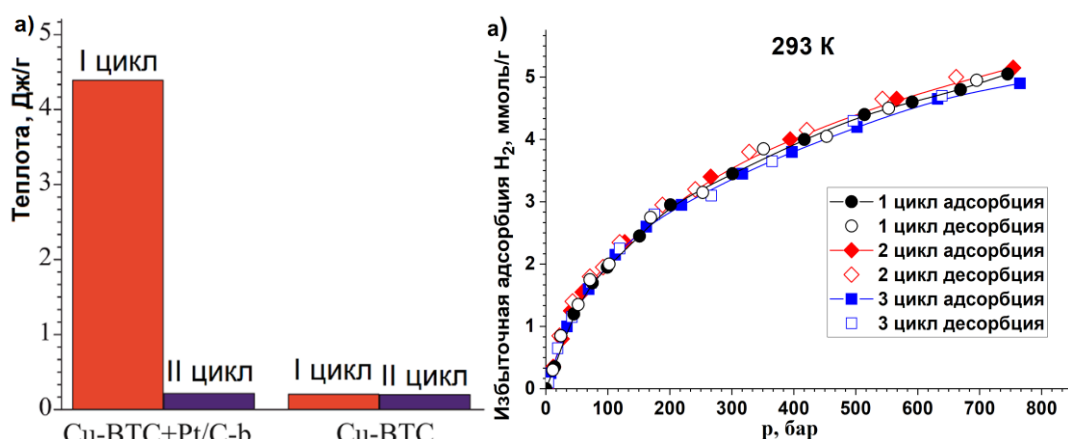
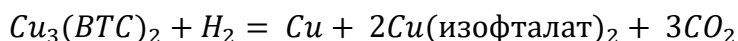
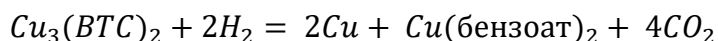
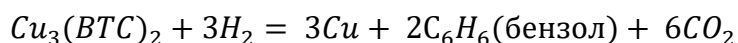


Рисунок 3.39 – а) теплота при взаимодействии водорода с Cu-BTC+Pt/C-b и Cu-BTC; б) изотермы циклов адсорбции/десорбции водорода при 293 К на материале Cu-BTC+Pt/C-b

С учетом структуры Cu-BTC, а также появлением металлической меди на дифрактограмме (рис. 3.35) единственной причиной повышения давления в измерительной системе может являться образование CO₂ в процессе декарбоксилирования терефталатного лиганда, которое, вероятно, протекло по следующим вариантам химической реакции:



Стоит отметить, что после первичного взаимодействия с водородом все наблюдаемые искажения Cu-BTC на РФА (рис. 3.35), ИК (рис. 3.37) и ЭПР (рис. 3.38) спектрах уменьшаются. Уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ было незначительным (табл. 3.10), несмотря на наличие разрушенных частиц Cu-BTC (рис. 3.40), что указывает на сохранение большей части пористой структуры после взаимодействия Cu-BTC+Pt/C-b с водородом.

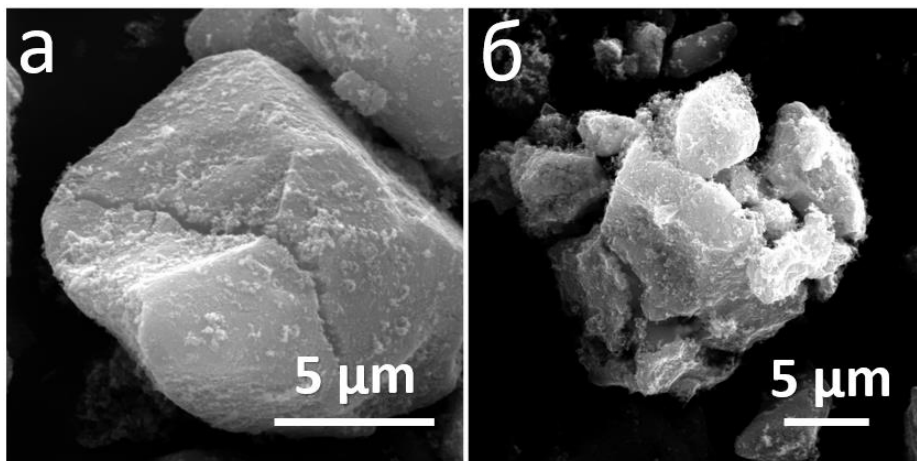


Рисунок 3.40 – Изображения СЭМ: а) Cu-BTC+Pt/C-b; б) Cu-BTC+Pt/C-b+H₂

Обобщая полученные результаты можно отметить, что склонность к восстановлению меди в HKUST-1 в присутствии частиц платины отмечалась ранее в литературе [270, 271], однако это требовало повышенной температуры и при 293 К образования фазы металлической меди не наблюдалось. К тому же, по полученным результатам калориметрических и адсорбционных измерений водорода с Cu-BTC+Pt/C-b можно сделать вывод о стабильности оставшейся части на втором и последующем цикле взаимодействия с H₂ даже при высоком давлении (рис. 3.39б). Поэтому можно предположить, что присутствие только лишь платины недостаточно для деградации бездефектного Cu-BTC при стандартных температурах. Однако взаимодействие части Cu-BTC с глюкозой привело к образованию дефектных фрагментов структуры, вероятно, с промежуточной степенью окисления меди, на что косвенно указывали данные РФА, ИК и ЭПР спектроскопии. Такие дефектные фрагменты, по всей видимости, обладают низкой устойчивостью к восстанавливающим агентам. В результате первичного взаимодействия с атомарным водородом, дефектные фрагменты Cu-BTC+Pt/C-b разлагаются с образованием металлической меди, а оставшаяся стабильная часть устойчива в атмосфере водорода вплоть до 750 бар (рис. 3.39б).

Также, как и для Cr-BDC+Pt/C-b и Zn-mIm+Pt/C-b, влияние поверхностной модификации на водородсорбционные свойства Cu-BTC+Pt/C-b проявляется в области высоких давлений.

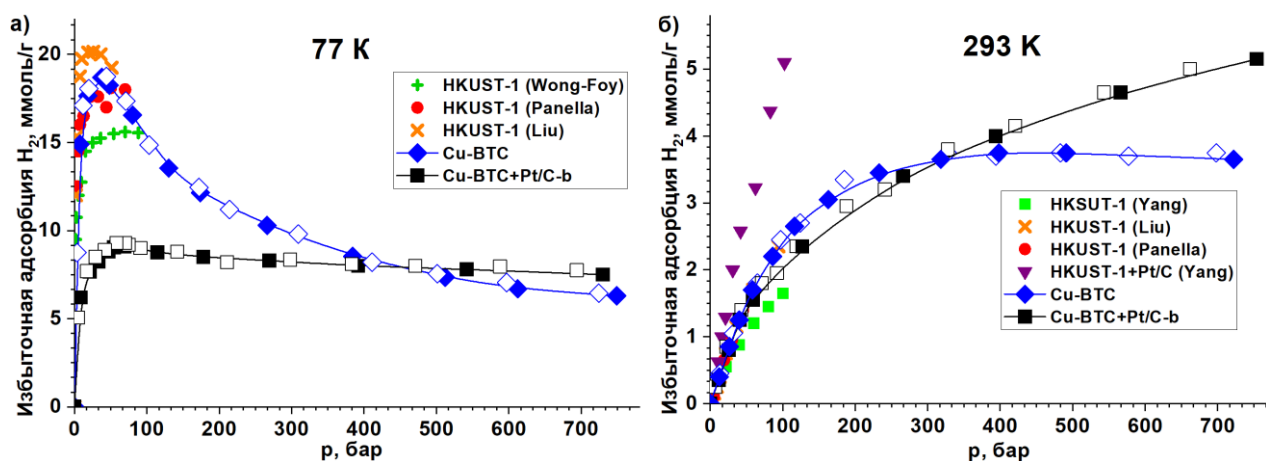


Рисунок 3.41 – Изотермы адсорбции H_2 материалов серии Cu-BTC и сравнение с данными Yang [213], Wong-Foy [67], Liu [278] и Panella [279] при: а) 77 К; б) 293 К

При 77 К максимум избыточной адсорбции по сравнению с Cu-BTC уменьшился практически вдвое с 18,7 ммоль/г до 9,8 ммоль/г. Однако при давлении 450 бар кривые изотерм Cu-BTC+Pt/C-b и Cu-BTC пересекаются (рис. 3.41а) и водородсорбционная емкость модифицированного МОКП превышает исходную. При 293 К и до 300 бар избыточная адсорбция Cu-BTC+Pt/C-b уступает Cu-BTC, при 300 бар изотермы пересекаются, а при 750 бар поглощение на модифицированном МОКП превышает в 1,4 раза значение для немодифицированного.

3.4.3 Возможный механизм адсорбции H_2 на модифицированных МОКП

Превышение избыточной адсорбции H_2 Cu-BTC+Pt/C-b, Cr-BDC+Pt/C-b и Zn-mIm+Pt/C-b по сравнению с исходными МОКП только при высоком давлении указывает на наличие общего механизма взаимодействия с водородом у всех модифицированных материалов.

Влияние постсинтетической обработки на адсорбцию водорода в области высоких давлений ранее в литературе не исследовалось. Необходимо отметить, что исследование процесса адсорбции газа *in situ* на пористом материале в диапазоне сверхвысоких давлений ограничено, при этом для модифицированных МОКП невозможно применить ни один из традиционных теоретических и расчетных методов ввиду высокой дефектности этих материалов. Тем не менее, механизм повышения адсорбции водорода можно предположить на основании расчетных [209, 220, 221] и экспериментальных работ [222], в которых использовалась схожая методика поверхностной модификации.

Как было продемонстрировано в [222] для композитов Pt@МОКП с многослойной структурой, повышение давления водорода приводит к повышению концентрации атомарного водорода в свободном объеме МОКП за счет большей его диффузии вглубь каркаса [220]. Диффузии атомарного водорода способствуют дефекты кристаллической решетки [220], которые в случае с материалами Cu-BTC+Pt/C-b, Cr-BDC+Pt/C-b и Zn-mIm+Pt/C-b присутствуют в достаточном количестве после механической обработки в мельнице. Поэтому схематически,

адсорбционное взаимодействие водорода с модифицированным МОКП можно представить следующим образом (рис 3.42):

- на адсорбционных центрах МОКП будут находиться адсорбированные молекулы водорода (желтые эллипсы). С катализатора диссоциированный водород (зеленый круг) посредством вторичного спилловера переходит на структуру МОКП и диффундирует по ней некоторое расстояние (зеленая стрелка), прежде чем рекомбинировать (красная стрелка) и вернуться в газовую фазу в виде молекулы водорода (красный эллипс).

- атомарный водород, находясь в диффундирующем состоянии, не вносит вклад в давление газовой фазы водорода, что будет отражаться в виде увеличения избыточной адсорбции. Поэтому для композитов МОКП+Pt/C реализуется два механизма адсорбции: классическая физическая адсорбция и (назовем ее) «динамическая диффузионная».

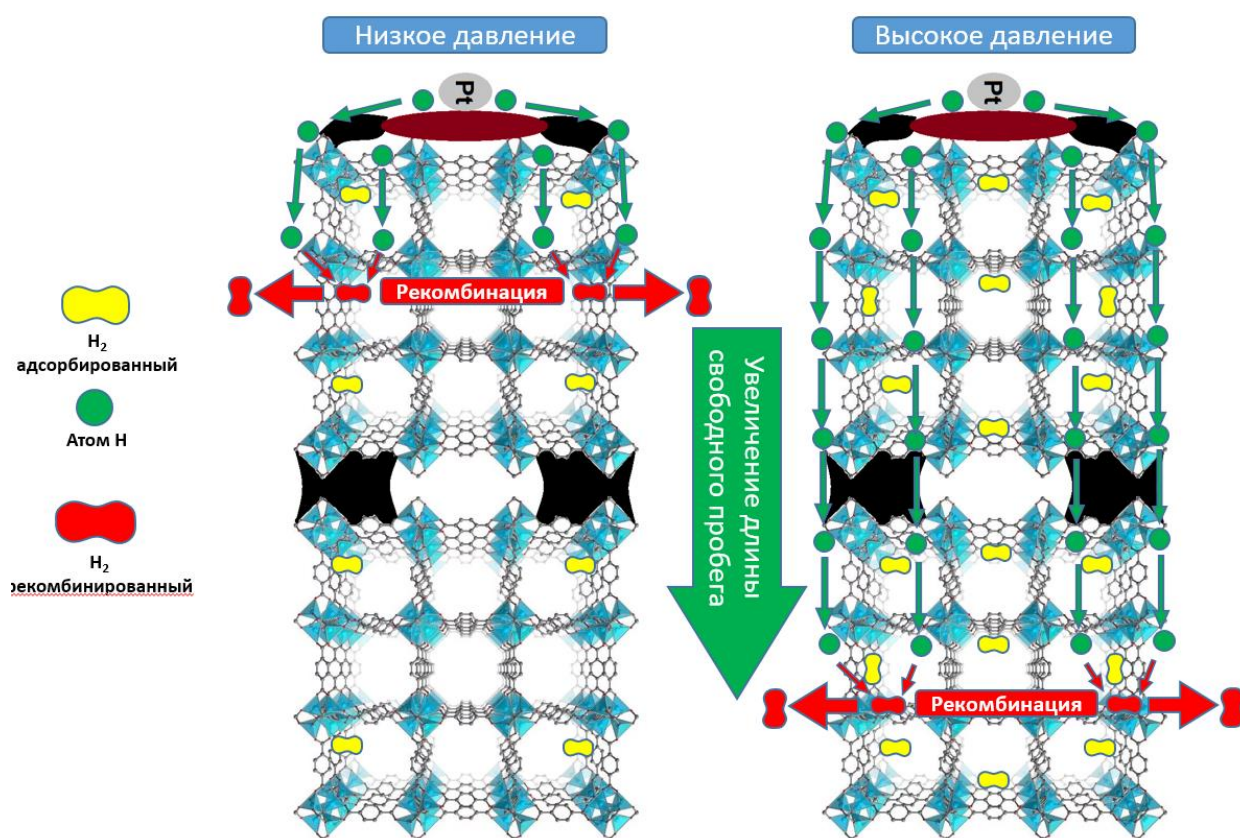


Рисунок 3.42 – Принципиальная схема увеличения избыточной адсорбции водорода при высоком давлении на композитах МОКП+Pt/C-b

В области низких давлений длина «пробега» диффундирующего водорода незначительна, поэтому водородсорбционная емкость композитов МОКП+Pt/C-b уступает исходным МОКП ввиду частичной деградации композита. Однако повышение давления будет способствовать увеличению длины «пробега» диффундирующего водорода, тем самым увеличивая концентрацию водорода в каркасе МОКП (рис. 3.42) и смещению вправо равновесия:



Таким образом, все большее количество водорода из газовой фазы будет находиться в процессе миграции по структуре МОКП, что непосредственно будет увеличивать «динамическую диффузионную» составляющую избыточной адсорбции композита.

Проведенные исследования влияния поверхностной постсинтетической модификации на МОКП и их взаимодействие с водородом выявили следующие закономерности:

1) Влияние постсинтетической модификации на структуру Cu-BTC кардинально отличается от Cr-BDC и Zn-mIm, за счет входящей в состав меди, которая вступает в химическое взаимодействие с расплавом глюкозы. Это приводит к образованию нестабильной фазы Cu-BTC, которая вступает в реакцию с водородом при их первичном взаимодействии, в результате чего часть Cu-BTC полностью разрушается, а оставшаяся часть реагирует с водородом полностью обратимо и воспроизводимо. Несмотря на частичную деградацию пористого каркаса, Pt@Cu-BTC демонстрирует максимальную адсорбционную емкость среди изученных композитов при высоких давлениях.

2) В соответствии с уменьшением удельной поверхности модифицированных МОКП, их избыточная адсорбция водорода при 77 и 293 К уступала исходным материалам. С ростом давления эффект от поверхностной модификации становился значимее, в результате чего поглощение водорода модифицированными МОКП становилось больше.

3) Наблюдаемое при высоком давлении увеличение избыточной адсорбции H_2 , вероятно, связано с повышением концентрации атомарного водорода за счет увеличения длины его диффузии по дефектам каркаса МОКП, образовавшимся в процессе механической обработки при постсинтетической модификации.

3.5 Цинксодержащие МОКС как прекурсоры для пористых углеродных материалов

В этой главе режимы термической обработки цинксодержащих МОКС указаны по шкале Цельсия. Во-первых, это значительно упростит соответствие температур и наименование образцов, во-вторых, это позволит разграничить температуры получения материалов и температуры исследований адсорбции/десорбции газов, которые будут указаны в Кельвинах.

Углеродный материал (УМ), полученный методом термолиза из Zn-BTV по программе, описанной в п. 2.3, наименовался C_{1000} -Z3. В соответствии с результатами РФА (рис. 3.43а) C_{1000} -Z3 обладал неупорядоченной структурой, при этом изотерма криосорбции азота (рис. 3.43б) свидетельствовала о наличии микропор и мезопор.

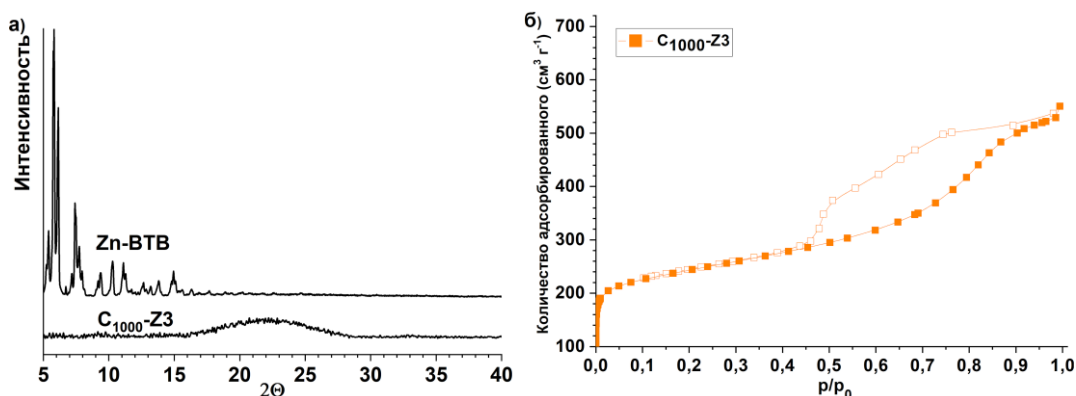


Рисунок 3.43 – а) Дифрактограммы Zn-BTB и C₁₀₀₀-Z3; б) криосорбция азота C₁₀₀₀-Z3

С одной стороны, C₁₀₀₀-Z3 обладал достаточно развитой пористостью со значением $S_{БЭТ}=900 \text{ м}^2/\text{г}$. Тем не менее, это значение существенно уступает $S_{БЭТ}$ Zn-BTB в $3700 \text{ м}^2/\text{г}$, что также будет сказываться и на газосорбционных свойствах C₁₀₀₀-Z3. Поэтому идея использования в качестве исходных соединений пористых МОКП выглядит несостоятельной, поскольку их синтез и пост-синтетическая очистка достаточно трудоемки.

В данной работе в качестве исходных МОКС, были использованы следующие непористые цинксодержащие соединения:

ХО-3 – 1,10-фенантроленовый комплекс β -нафтоат цинка (II);

ХО-14 – α -нафтоат цинка (II);

ХО-29 – Дианилиновый комплекс α -нафтоат цинка (II);

MS-2 – Терефталат цинка (II);

MS-3 – 1,2-изофталат цинка (II);

MS-4 – 1,3,5-трикарбоксилат цинка (II);

MS-5 – 1,3-изофталат цинка (II).

3.5.1 Карбонизация МОКС без промежуточной стадии

Образец материала ХО-3 был карбонизирован по двухстадийной программе (п. 2.3), но с промежуточными температурами в 600, 800 и 900 °С в течение 2 часов. Полученные материалы обозначались соответственно C₆₀₀-X3, C₈₀₀-X3, C₁₀₀₀-X3. Согласно результатам РФА (рис. 3.44) в C₆₀₀-X3 присутствует аморфизированная фаза ZnO. Для C₈₀₀-X3 интенсивность рефлексов ZnO практически совпадает с фоновыми значениями. Рефлексы металлического цинка в обоих образцах обнаружены не были.

Для удаления остатков оксида цинка из углеродной матрицы C₆₀₀-X3 и C₈₀₀-X3 проводилась обработка 1М раствором соляной кислоты в течение двух часов при температуре 313 К и интенсивном перемешивании. На дифрактограмме обработанного C₆₀₀-X3А (рис. 3.44) отчетливо идентифицированы рефлексы оксида цинка у $32-36^\circ 2\theta$, что свидетельствует о низкой эффективности кислотной обработки. Такого результата не наблюдалось ранее в работах [238,

243], в которых оксидные частицы удалялись в процессе кислотной или щелочной активации. По всей видимости, это связано с пористостью исходных соединений МОКС и, как следствие, образовавшиеся частицы ZnO в углеродной матрице обладали большей доступностью для активационного раствора. Отсутствие рефлексов оксида цинка в C₈₀₀-X3A свидетельствует о большей доступности частиц оксида цинка в C₈₀₀-X3, чем в образце C₆₀₀-X3 (рис. 3.44).

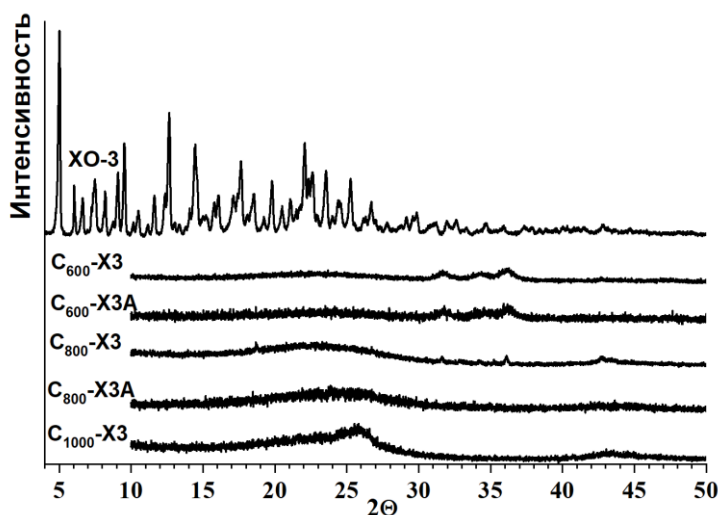


Рисунок 3.44 – Дифрактограммы УМ серии XO-3

После отжига при 1000 °C рефлексов ZnO и металлического цинка на дифрактограмме C₁₀₀₀-X3 (рис. 3.44) отмечено не было. В области 22° и 26° наблюдается гало, относящееся к полученному УМ с крайне низкой степенью графитизации. Оценить межплоскостное расстояние (002) у C₁₀₀₀-X3 невозможно.

Удельная поверхность материалов у C₆₀₀-X3, C₆₀₀-X3A и C₈₀₀-X3 не превышала 1 м²/г, для C₈₀₀-X3A S_{БЭТ}=10 м²/г. В совокупности с данными РФА можно заключить, что процесс образования пористой структуры углеродного материала происходит уже при температуре 800 °C, что существенно ниже температуры кипения цинка в 908 °C. Значение удельной поверхности S_{БЭТ} для материала C₁₀₀₀-X3 составило 130 м²/г. При этом рассчитанная доля микропор составила около 85%.

В процессе термической обработки материала XO-3 было отмечено, что основная потеря массы материала происходила до 300 °C. Об этом свидетельствовали большие твердые и жидкообразные отложения продуктов разложения XO-3 на стенках кварцевой трубы. Выход C₁₀₀₀-X3 и C₈₀₀-X3A составлял не более 3 и 5 % от навески исходного материала соответственно. Столь низкий выход является существенным недостатком рассматриваемого способа, поэтому программа термической обработки была модифицирована за счет введения промежуточных стадий термической обработки.

3.5.2 Определение температуры промежуточной стадии

Соединения серии ХО и MS, благодаря своей природе, имеют возможность к перестроению и дополнительной сшивке (cross-linking) за счет межмолекулярного взаимодействия π - π или водородных связей $C-H \cdots O$ как было показано в литературе [280, 281]. Такая межлигандная сшивка должна в свою очередь увеличить связность органической части и предотвратить преждевременное удаление легколетучих составляющих из материала. На основании общих законов образования и разрыва химической связи, сшивка должна сопровождаться двумя основными процессами: эндотермический процесс удаления лигандов и/или разрыва меж- и внутримолекулярных связей; экзотермический процесс образования новых связей. С целью определения, какие термические процессы протекают при карбонизации, были проведены исследования методом ДСК исходных материалов серии ХО и MS.

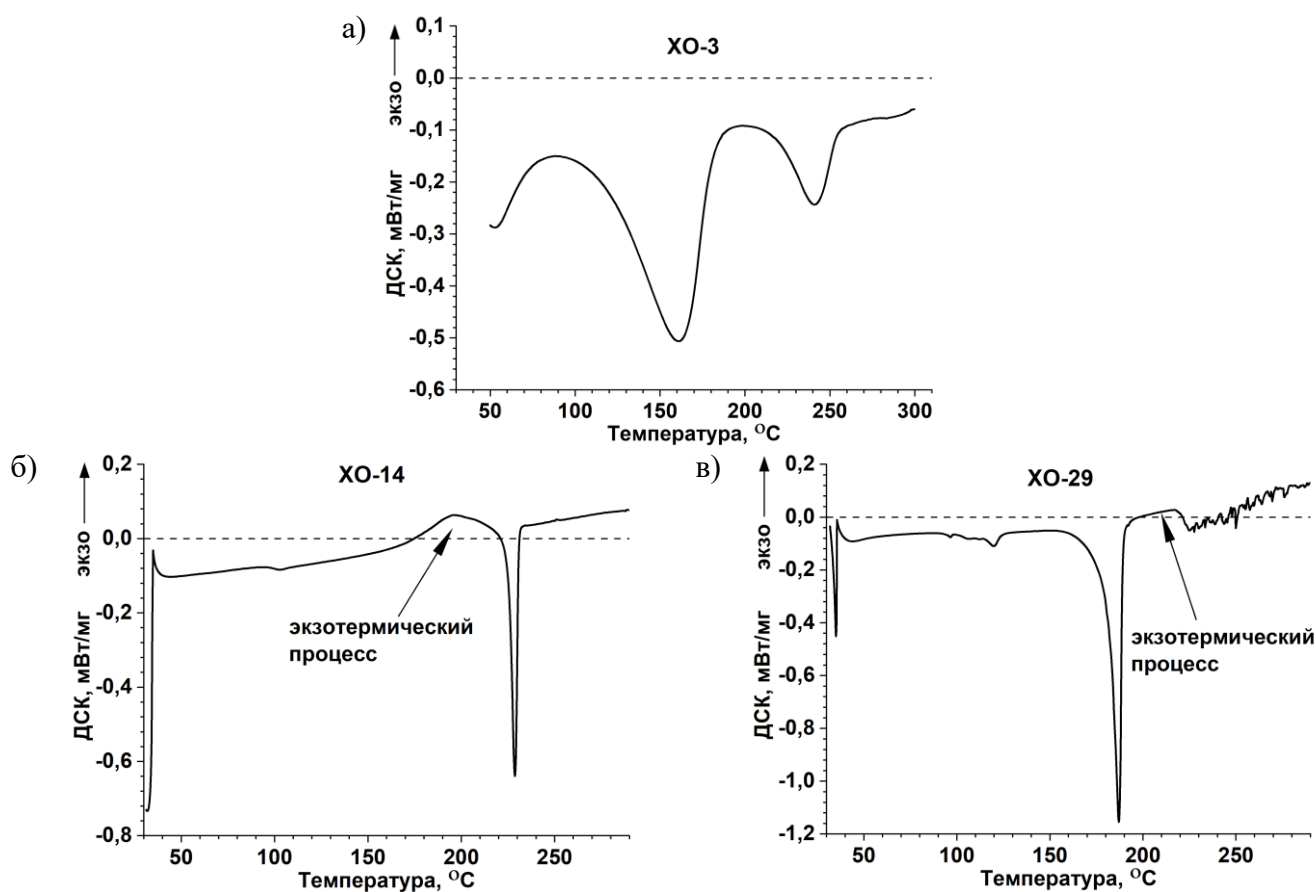


Рисунок 3.45 – Результаты исследования материалов серии ХО методом ДСК

Как видно из представленных кривых ДСК для материала ХО-3 (рис. 3.45а) характерно два эндотермических процесса: первый при 160 °С, связанный с частичным разложением соединения и плавлением нафтойной кислоты. Природу второго эндотермического процесса при 240 °С установить не удалось. Свыше 300 °С происходит разложение соединения и потеря основной массы за счет удаления 1,10-фенантролена. Таким образом, для материала ХО-3 не была установлена температура, при которой может происходить сшивка органической части.

Предположительно, наличие органических молекул, связанных со структурой только внутрикомплексными силами (лиганд комплекса), негативно влияет на выход углеродного материала, поскольку удаляются из структуры до своего разложения. Таким образом, материал ХО-3 в дальнейших исследованиях не использовался.

По результатам ДСК материала ХО-14 (рис. 3.45б) в области от 180-200 °С происходит экзотермический процесс, совместно с плавлением при температуре 229 °С. Суммарная потеря массы ХО-14 (после обработки до 300 °С) в результате этих процессов уменьшается на 16%, что вероятно соответствует потере воды и продуктов сшивки. Для материала ХО-29 (рис. 3.45в) наблюдается процесс плавления при 187 °С, с последующим экзотермическим процессом при 210-220 °С. Дальнейшее нагревание материала приводит к его вспениванию, которое начинается при 225 °С. Потеря массы ХО-29 после прокаливания при 300 °С составила 19,4 %.

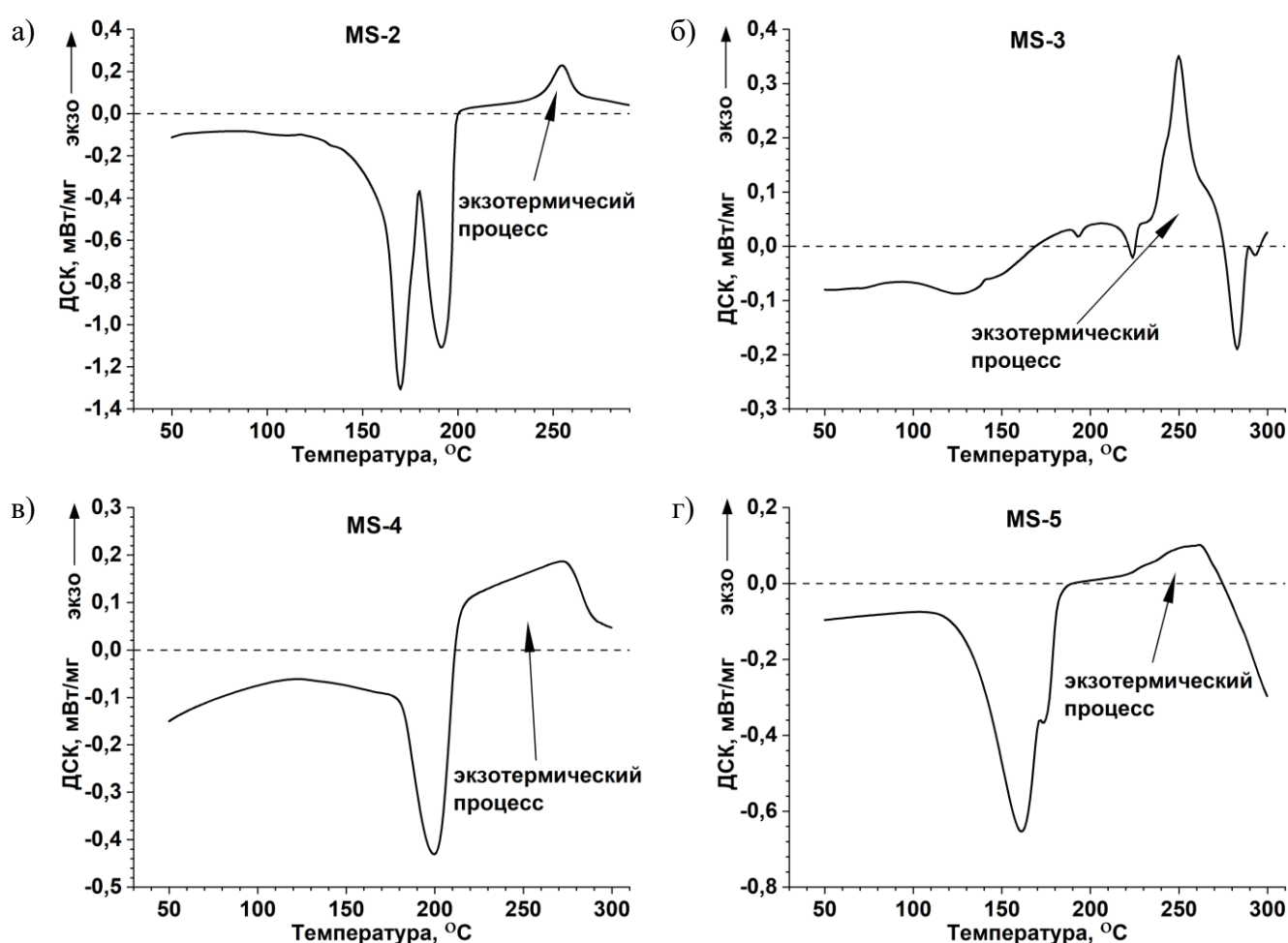


Рисунок 3.46 – Результаты исследования материалов серии MS методом ДСК

Для материала MS-2 при нагревании выявлены два эндотермических процесса при 170 °С и 191 °С (рис. 3.46а), которые не относятся к физическим превращениям терефталевой кислоты, ввиду ее высокой температуры плавления при 427 °С. Наличие в структуре MS-2 двух молекул координационной воды позволяет сделать предположение, что при этой температуре происходит ее удаление из материала, что подтверждается потерей массы в 18,4%, которая соответствует

около 2,5 молекулы H_2O . Свыше 200 °C протекает экзотермический процесс с пиком при 255 °C. При нагревании MS-3 (рис. 3.46б) свыше 170 °C проходят процессы с различными тепловыми эффектами: от 170 °C процесс нагревания сопровождается экзотермическим процессом с двумя эндотермическими эффектами при 194 °C и 222 °C. При температуре 245 °C и 250 °C протекает два экзотермических процесса. При 280 °C происходит плавление материала. Потеря массы после проведения исследования составила 5,3%, что примерно соответствует 3,5 молекулам воды. У материала MS-4 (рис. 3.46в) при температуре 200 °C происходит эндотермический процесс, после которого наблюдается экзотермический в диапазоне температур 210-270 °C. Потеря массы составила 8,3%. При нагревании материала MS-5 (рис. 3.46г) наблюдается выраженный эндотермический процесс при 160 °C и экзотермический при 240 °C.

Таким образом, для всех исследованных материалов, кроме ХО-3, были обнаружены экзотермические процессы, которые вероятнее всего соответствуют процессу сшивки. Для материалов была установлена температура первой стадии T_1 (табл. 3.11) при которой каждый материал выдерживался в течение 2 часов. Образцы после этой стадии обозначались как (Материал)- T_1 .

Таблица 3.11 – Температура первой стадии нагрева (T_1) материалов серии ХО и MS; уменьшение массы исходного соединения после первой стадии нагрева

Исходный Материал	T_1 , °C	Материал после T_1	Уменьшение массы М- T_1 , %	Материал после 500 °C
ХО-14	180	ХО-14- T_1	17	C ₅₀₀ -X14
ХО-29	220	ХО-29- T_1	20	C ₅₀₀ -X29
MS-2	250	MS-2- T_1	12	C ₅₀₀ -M2
MS-3	290	MS-3- T_1	10	C ₅₀₀ -M3
MS-4	270	MS-4- T_1	5	C ₅₀₀ -M4
MS-5	250	MS-5- T_1	9	C ₅₀₀ -M5

На второй стадии термической обработки образцы Материал- T_1 нагревали со скоростью 10 °C/мин и выдерживали в течение двух часов при температуре 500 °C. Полученные материалы в результате второй стадии маркировались C₅₀₀-Материал (табл. 3.11).

После обработки при T_1 оба материала ХО-14 и ХО-29 визуально претерпели стадию плавления и изменили цвет. В соответствии с результатами РФА кристаллическая структура ХО-14- T_1 кардинально отличается от структуры ХО-14 (рис. 3.47а), при этом структура ХО-29 претерпевает частичное изменение, о чем свидетельствует отсутствие наиболее интенсивных рефлексов у 5,62°, 10,52°, 14,58° 2 Θ в материале ХО-29- T_1 (рис. 3.47б).

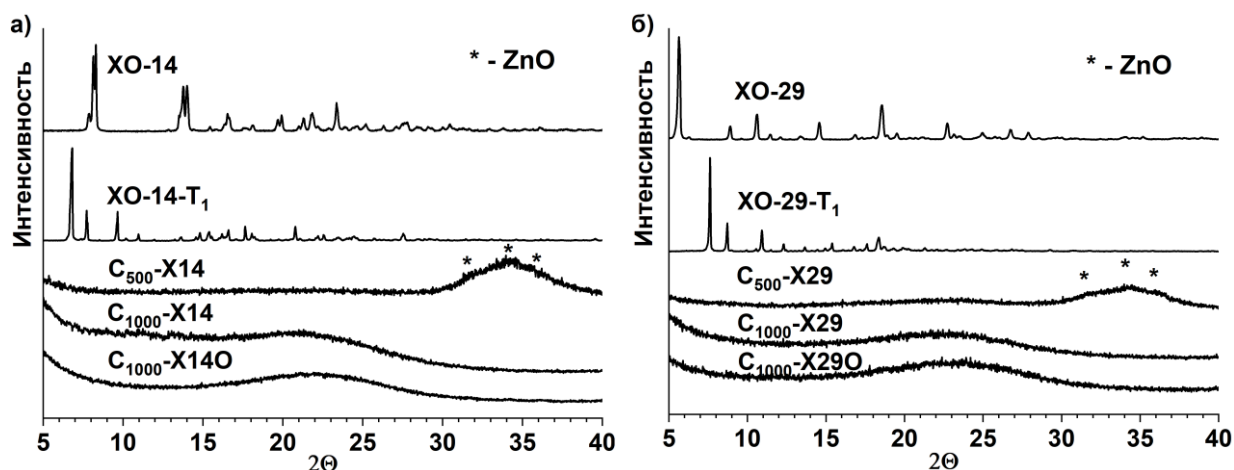


Рисунок 3.47 Дифрактограммы РФА образцов серии XO-14 (а) и XO-29 (б)

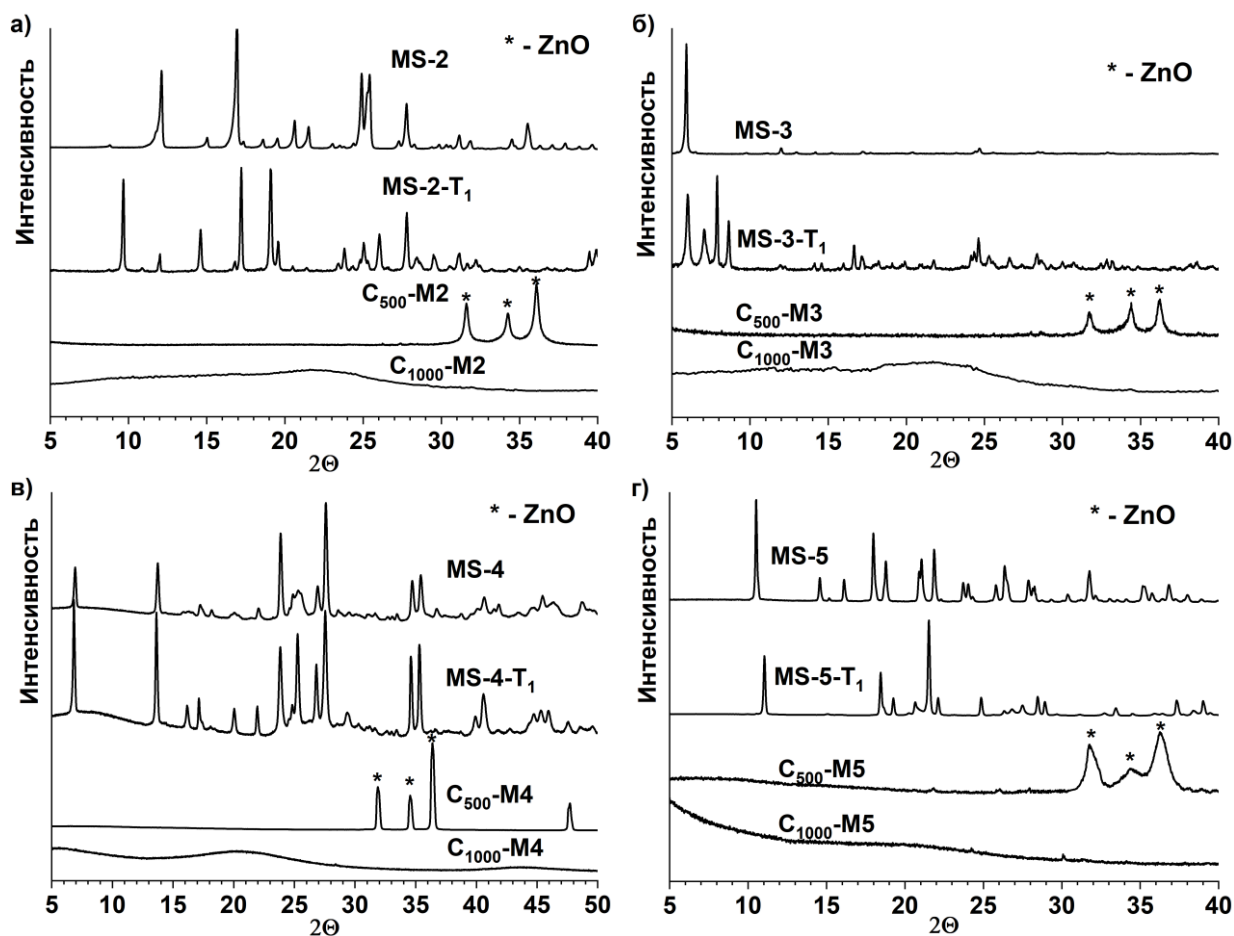


Рисунок 3.48 Дифрактограммы образцов серии MS-2, MS-3, MS-4 и MS-5

Кристаллическая структура образцов MS-2- T_1 , MS-3- T_1 , MS-5- T_1 (рис. 3.48а, б, г) также кардинально отличается от исходных соединений, в то время как структура MS-4- T_1 существенно не изменилась (рис. 3.48в). Возможно, это связано с несклонностью структуры MS-4, образованной тридентатным лигандом, к сшивке, в отличие от материалов MS-2, MS-3 и MS-5, состоящих из бидентатных лигандов.

Стоит отметить, что введение промежуточной стадии термической обработки при T_1 позволило увеличить выход C_{1000} -материал в среднем в 2,5-3 раза (табл. 3.12). Выход оценивался

как отношение полученного УМ к массе исходного соединения после дегидратации при 110 °С в течение 1 часа. Наибольший эффект по увеличению выхода УМ достигался для соединений серии ХО (в 3,5 раза), для материалов серии MS увеличение достигало 2,3-2,7 раза. Большее влияние стадии Т₁ на выход УМ серии ХО, по всей видимости, связано с монокататной природой лигандов в этих соединениях. Углеродные материалы, которые получались без стадии Т₁, не исследовались ввиду их низкого выхода, хотя в целом РФА образцов С₁₀₀₀-Х14О и С₁₀₀₀-Х29О (О – без стадии Т₁) был идентичен.

Таблица 3.12 – Температура первой стадии нагрева (Т₁) исходных МОКС; уменьшение массы МОКС после первой стадии нагрева; выход УМ при различной программе карбонизации

Материал	Т ₁ , °С	Уменьшение массы М-Т ₁ , %	Выход С ₁₀₀₀ -М, %				
			Без стадии Т ₁		Со стадией Т ₁		
			1	2	1	2	3
С ₁₀₀₀ -Х14	180	17	3,7	4,1	13,8	12,5	13,1
С ₁₀₀₀ -Х29	220	20	4,0	4,2	14,4	15,1	13,9
С ₁₀₀₀ -М2	250	12	6,5	6,9	17,2	15,9	16,2
С ₁₀₀₀ -М3	290	10	7,0	6,2	17,9	18,1	17,1
С ₁₀₀₀ -М4	270	5	5,8	6,2	16,2	15,5	17,8
С ₁₀₀₀ -М5	250	9	7,2	7,4	17,1	17,6	16,3

После 500 °С происходит полное разрушение кристаллической структуры всех материалов. В диапазоне углов 32-37° на дифрактограммах материалов серий С₅₀₀-М (рис. 3.48) идентифицировались рефлексы оксида цинка. Для С₅₀₀-Х14 и С₅₀₀-Х29 в этой области наблюдалось гало (рис. 3.47), свидетельствующее о нахождении оксида цинка в аморфизированном состоянии. Для материалов серии MS рассчитанные размеры кристаллитов по уширению рефлексов на полувысоте составили 8-46 нм. Любопытно, что наибольший размер кристаллитов был у материала С₅₀₀-М4, для которого не наблюдалось перестроение структуры после прокаливании при соответствующей температуре Т₁.

3.5.3 Характеристика углеродных материалов

На дифрактограммах всех УМ С₁₀₀₀-МОКС после прокаливании при 1000 °С отсутствуют рефлексы ZnO и металлического цинка (рис. 3.47-3.48). Гало в районе 22°Θ указывает на крайне высокую степень разупорядоченности графеновых слоев в полученных материалах. Оценочное значение межплоскостного расстояния в d₍₀₀₂₎ для всех материалов составляет около 0,40-0,41 нм (табл. 3.13), вне зависимости от исходного материала.

Таблица 3.13 – Характеристики C₁₀₀₀-МОКС: оцененное d₍₀₀₂₎, стехиометрическое отношение Zn/C в исходном соединении, параметры пористой структуры, положение полос на спектрах КР

Материал	d ₍₀₀₂₎ , нм	Zn/C	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D, см ⁻¹	G, см ⁻¹	T, см ⁻¹	I _D /I _G
C ₁₀₀₀ -Z3	-	0,074	900	0,51	-	-	-	-
C ₁₀₀₀ -ХО-14	0,401	0,045	850	0,48	1350	1595	1165	0,96
C ₁₀₀₀ -ХО-29	0,404	0,029	680	0,37	1367	1595	-	0,92
C ₁₀₀₀ -MS-2	0,404	0,125	1350	0,90	1350	1598	1156	0,96
C ₁₀₀₀ -MS-3	0,407	0,125	1080	0,87	1349	1586	-	0,92
C ₁₀₀₀ -MS-4	0,404	0,166	1590	1,02	1354	1599	-	0,92
C ₁₀₀₀ -MS-5	0,405	0,125	1460	0,92	1353	1598	1092	0,94

Исследование локальной структуры полученных углеродных материалов проводилось с помощью КР-спектроскопии. Все УМ демонстрируют полосы D и G в диапазоне 1349-1367 см⁻¹ и 1586-1598 см⁻¹ (рис. 3.49, табл. 3.13), которые соответствуют sp³ гибридизированному углероду в разупорядоченном углеродном материале и sp² углероду в графитовой структуре соответственно [238]. Стоит отметить, что C₁₀₀₀-X14, C₁₀₀₀-M2, C₁₀₀₀-M5 проявляют Т полосу в диапазоне 1092-1165 см⁻¹, которая отвечает C-C колебаниям в плоскости и могут быть отнесены к trans-полиацетиленовым образованиям [282]. Одинаковое соотношение интенсивностей D и G полос (I_G/I_D=0.92-0.96), отражает схожую степень дефектности и графитизации в полученных УМ, при этом, в плоскости sp² степень дефектности достаточно низка [283].

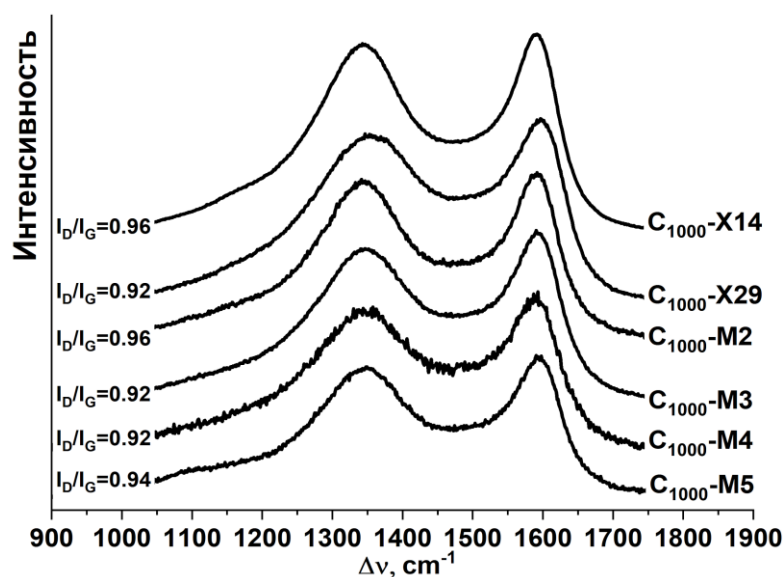


Рисунок 3.49 – Результаты КР спектроскопии полученных углеродных материалов.

В соответствии с результатами энергодисперсионного анализа (EDX) у всех УМ наблюдается существенное содержание кислорода в среднем 8-15 %. Согласно РФЭС высокого разрешения (рис. 3.50) кислород присутствует в составе функциональных органических групп, которые, по всей видимости, обуславливают высокие значения d₀₀₂ для всех УМ. Также по РФЭС была установлена разница в соотношении C-C(sp²)/C-C(sp³) в УМ, полученных из соединений с

различной дентатностью органического лиганда (рис. 3.50а, табл. 3.14), что несколько противоречит данным по КР-спектроскопии.

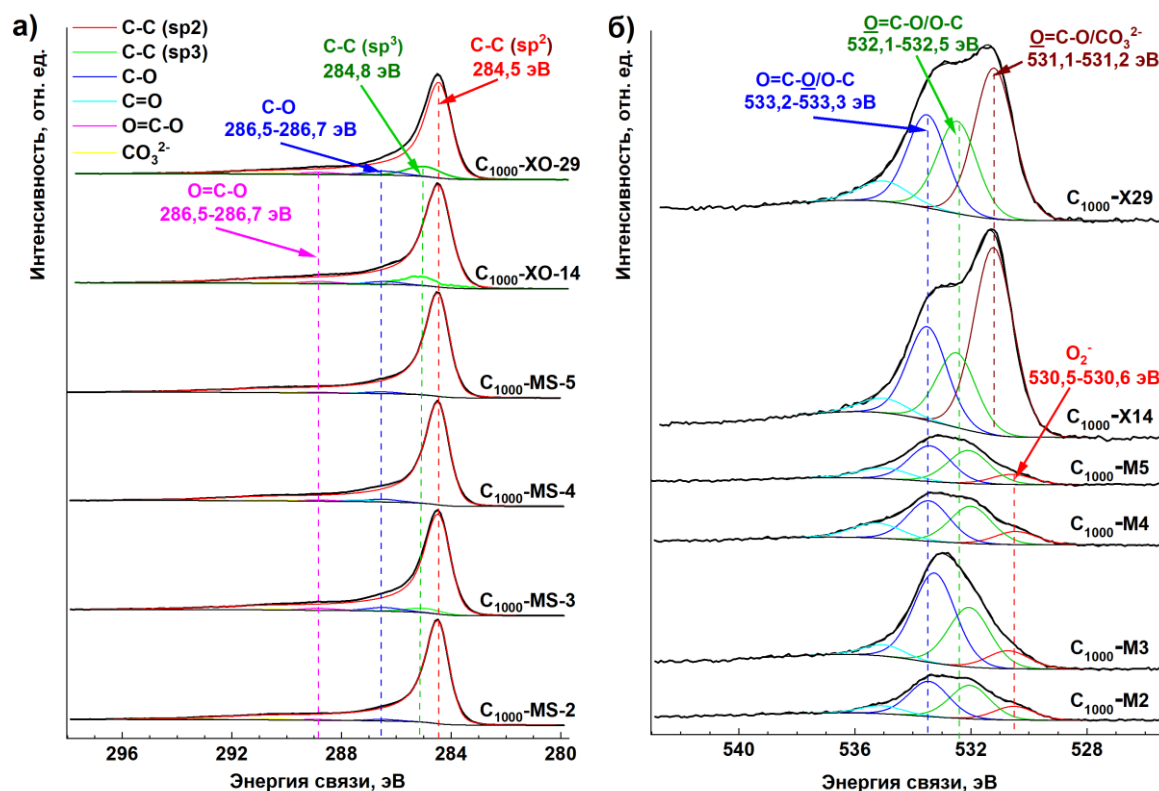


Рисунок 3.50 – Результаты РФЭС высокого разрешения для УМ: а) C1s спектры; б) O1s спектры

Материалы C₁₀₀₀-M2, C₁₀₀₀-M4, C₁₀₀₀-M5, полученные из МОКС с полидентатными лигандами, характеризуются долей связи C-C(sp²) выше 90 %. Для C₁₀₀₀-M3, C₁₀₀₀-X14 и C₁₀₀₀-X29, из соединений с монодентатными лигандами, доля C-C(sp²) ниже 85 %, и помимо этого зарегистрирована C-C(sp³) с долей 3-7 %. Поэтому можно заключить, что УМ из монодентатных соединений характеризуются более высокой концентрацией поверхностных дефектов и кислородсодержащих функциональных групп.

Таблица 3.14 – Энергии связи и доли компонент в РФЭС спектрах высокого разрешения и соответствующие им типы связей в исследованных УМ

Спектр	Энергии связи, эВ	Доля, ат.%						Тип связи
		MS-2	MS-3	MS-4	MS-5	XO-14	XO-29	
O1s	530.5–530.6	0,4	0,6	0,4	0,3	-	-	O ₂ ⁻
	531.1–531.2	-	-	-	-	4,9	4,2	O=C-O (алифат.), CO ₃ ²⁻ , OH ⁻
	532.1–532.5	1,2	1,8	1,2	1,2	2,0	2,6	O=C-O (алифат.), O-C (гидрокси, эпокси)
	533.2–533.3	1,1	2,7	1,3	1,2	2,4	2,6	O=C-O, O-C (эфир)
	534.7–534.8	0,3	0,3	0,6	0,4	0,3	0,8	*
C1s	284.5	94,2	85,9	91,3	93,5	81,8	77,4	C-C (sp ²)
	284.8	0,0	3,3	0,1	0,2	4,4	7,0	C-C (sp ³)
	286.5–286.7	1,2	2,7	2,1	1,4	1,7	2,9	C-O
		0,1	0,4	1,2	0,3	0,4	0,2	C=O, O-C-O
	288.4–288.7	0,7	1,6	1,0	0,7	1,4	1,6	O=C-O
		0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7	CO ₃ ²⁻

Морфология углеродных материалов значительно отличается между сериями ХО и MS (рис. 3.51 и 3.52). Материалы ХО (рис. 3.51а, 3.51б) представлены плотными частицами с относительно ровной сплошной поверхностью. Можно отметить локальную субмикронную пористость частиц с щелевидными и сферическими порами. Морфология образцов серии MS более сложная. Материалы C₁₀₀₀-M2 и C₁₀₀₀-M5 представлены крупными частицами 20-100 мкм (рис. 3.51в) и до 500 мкм (рис. 3.52в) соответственно. Внутри частиц большое количество пустот и пор, стенки которых фрагментарно связаны друг с другом по перешейкам и граням (рис. 3.51в' 3.52в'). Частицы C₁₀₀₀-M3 (рис. 3.52а) представляют собой пористую волокнистую структуру. Гладкие волокна вытянуты в определённом направлении, имеют толщину от 0,1 до 20 мкм, на своей протяженности имеют округлые и вытянутые поры, по своим размерам сопоставимые с толщиной волокон. Морфология C₁₀₀₀-M4 (рис. 3.52б) имеет смешанную структуру округленных и волоконных частиц. Излом материала показывает высокопористую микроструктуру внутри волокон, состоящую из частиц субмикронного размера.

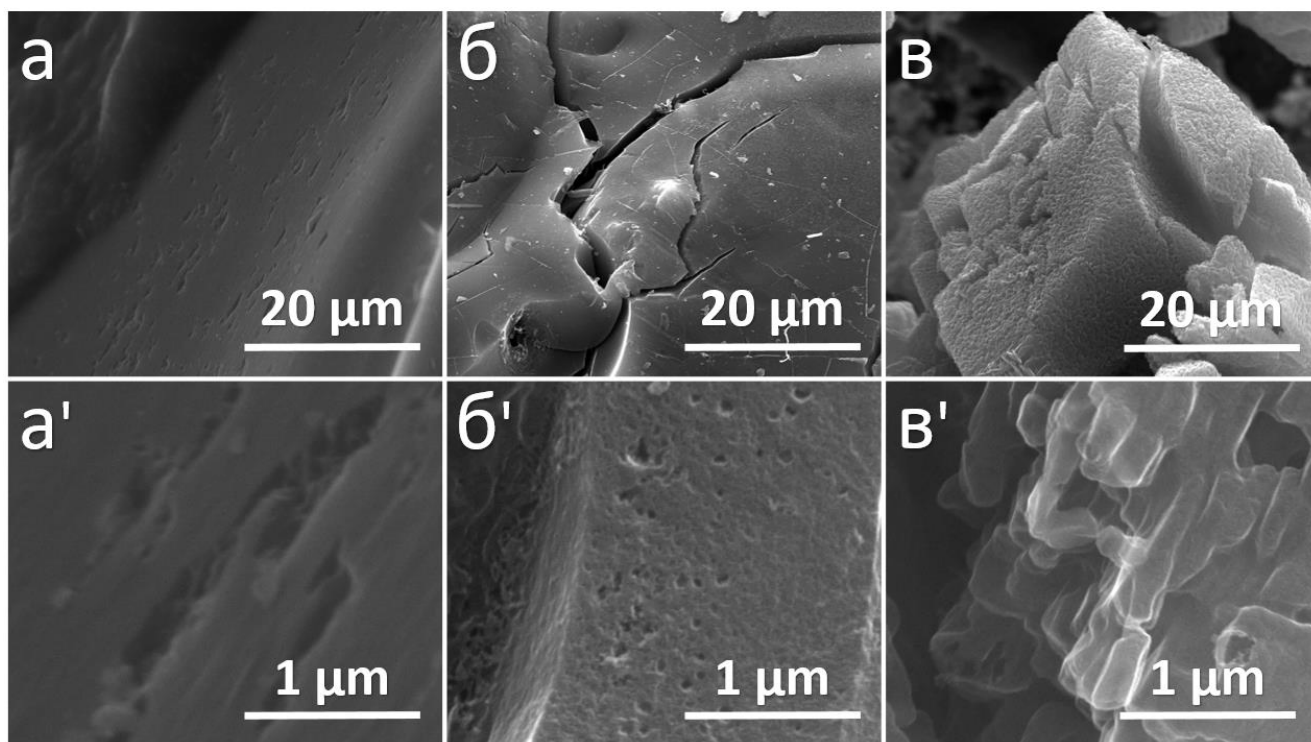


Рисунок 3.51 – Изображения поверхности углеродных материалов, полученные при помощи СЭМ: C₁₀₀₀-X14 (а), C₁₀₀₀-X29 (б), C₁₀₀₀-M2 (с)

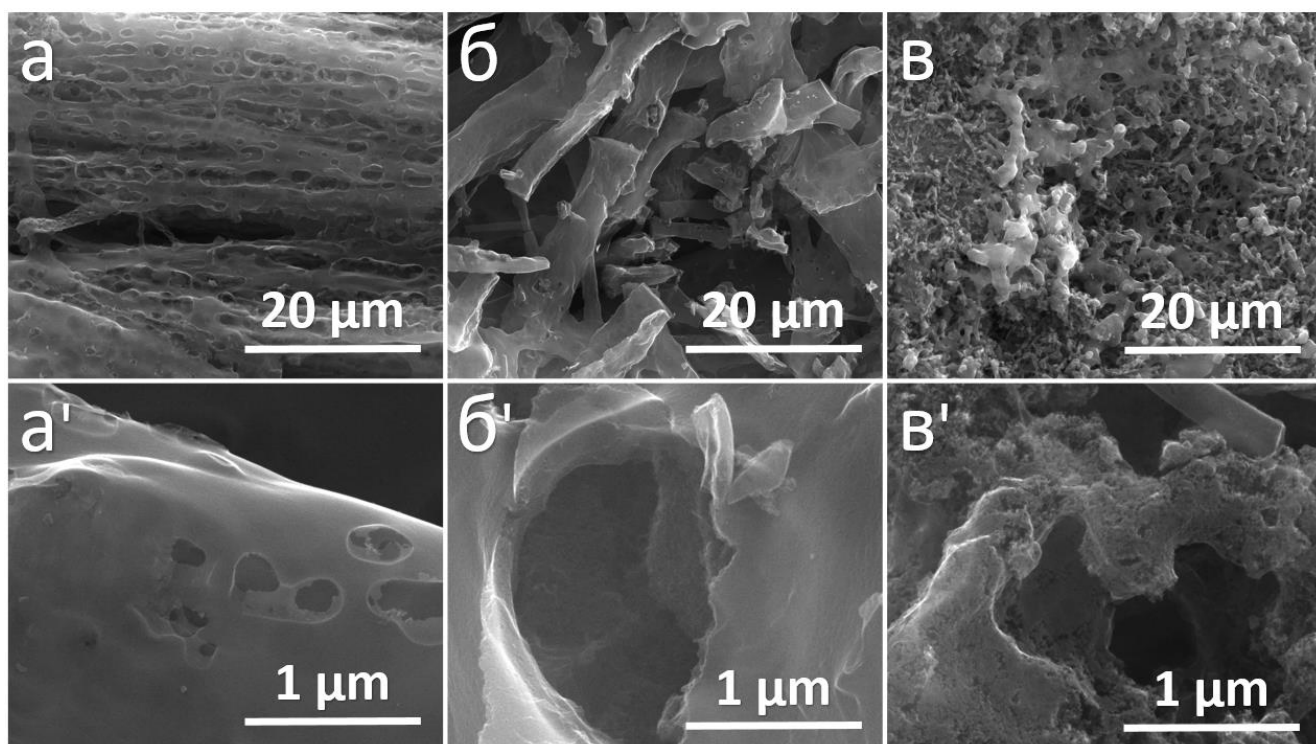


Рисунок 3.52 – Изображения поверхности углеродных материалов, полученные при помощи СЭМ: C₁₀₀₀-M3 (a), C₁₀₀₀-M4 (b), C₁₀₀₀-M5 (c)

В совокупности полученных данных РФА, КР и РФЭС спектроскопии, полученный углеродный материал можно отнести к стеклоуглероду (glassy carbon).

3.5.4 Адсорбция азота при 77 К

Все изотермы криосорбции азота (рис. 3.53a) на полученных УМ можно отнести к IV типу. Значительное поглощение азота в диапазоне $p/p_0=0-0,05$ свидетельствует о наличии микропор во всех материалах. Для C₁₀₀₀-X14 и C₁₀₀₀-X29 наблюдается гистерезис при изотерме десорбции, который относится к типу H2 по Bardestani [284]. Характерное плато на десорбции, наблюдаемое в диапазоне $p/p_0=0,5-0,95$ свидетельствует о сложной сети связанных пор в форме "колбочек" с примерно равным диаметром отверстия. Для рассматриваемых УМ внутренний объем пор колбочек образуется за счет "выедания" углерода оксидом цинка при восстановлении, а взаимосвязь отдельных полостей образуется при выпаривании металлического цинка.

Рост количества адсорбированного N₂ у материалов серии C₁₀₀₀-М в диапазоне $p/p_0=0.5-0.9$ свидетельствует о развитой мезопористости структуры. Десорбционная петля гистерезиса до давлений $p/p_0 0,5$ у C₁₀₀₀-M3 и C₁₀₀₀-M5 может быть отнесена к H3 типу, которая характерна для твердых материалов, состоящих из агрегированных нежестких пластинчатых частиц. Для C₁₀₀₀-M2 и C₁₀₀₀-M4 петля гистерезиса относится к смешанному H3 и H4 типу, что свидетельствует о смешанном типе пор в форме щелей и сфер. Так же это может свидетельствовать о набухании «нежестких пор» исследованных УМ в процессе адсорбции.

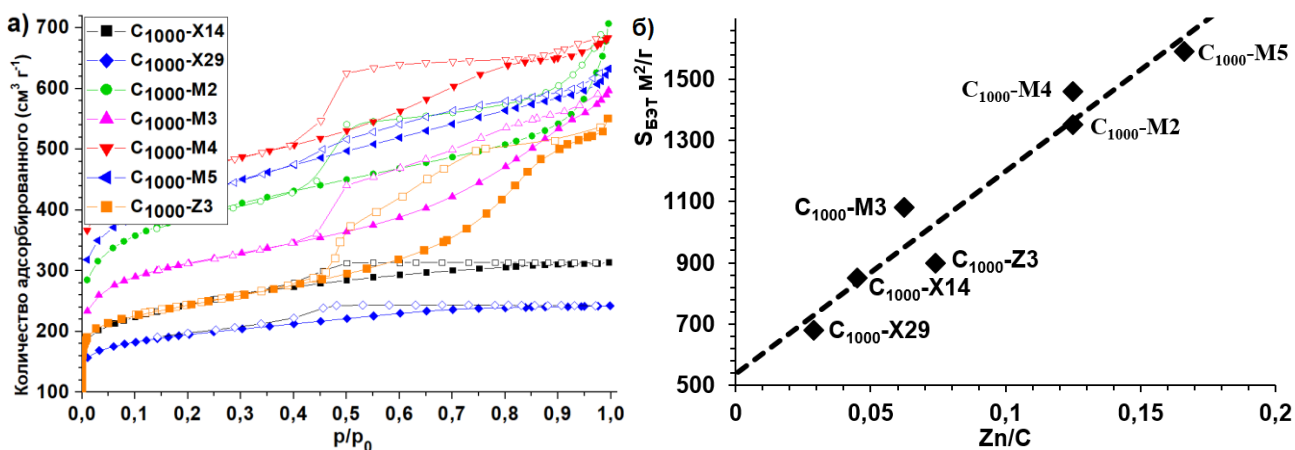


Рисунок 3.53 – а) Изотермы адсорбции азота полученных УМ при 77 К; б) Зависимость значения $S_{БЭТ}$ полученных УМ от атомного отношения Zn/C в исходном материале.

Рассчитанные значения $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ C_{1000} -МОКС (табл. 3.15) прямо зависят от атомного соотношения Zn/C в исходном материале (рис. 3.53б), которое рассчитывалось как отношение количества атомов Zn и C в молекулярной формуле, составленной с учетом валентности цинка и органического лиганда. Максимальные значения $S_{БЭТ}$ среди серии ХО составили $850 \text{ м}^2/\text{г}$ у материала $C_{1000}\text{-X14}$, среди серии MS $1590 \text{ м}^2/\text{г}$ у материала $C_{1000}\text{-M4}$.

Согласно распределению пор по размерам по модели ВЈН на адсорбции азота (рис. 3.54-3.55) во всех материалах C_{1000} преобладают микропоры, которые с учетом формы изотерм адсорбции (рис. 3.53а) объединены в одну микроканальную структуру. При этом для $C_{1000}\text{-X14}$, $C_{1000}\text{-X29}$, $C_{1000}\text{-M2}$ и $C_{1000}\text{-M5}$ распределение свидетельствует о наличии пор вплоть до 10 нм в такой микроканальной структуре. Для MS-3 и MS-4 более характерны поры диаметром 8 и 6 нм , что, вероятно, связано с волокнистой структурой углеродного материала.

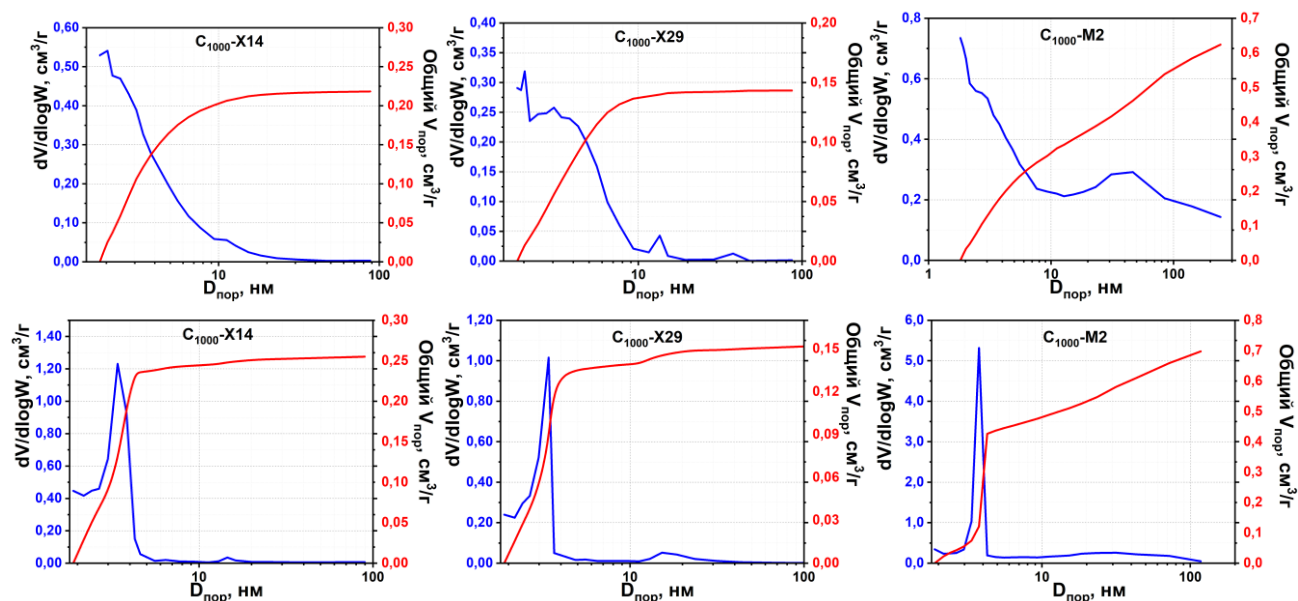


Рисунок 3.54 – Распределение пор по размеру по модели ВЈН материалов $C_{1000}\text{-X14}$, $C_{1000}\text{-X29}$ и $C_{1000}\text{-M2}$ рассчитанное по данным адсорбции (верх) и десорбции (низ)

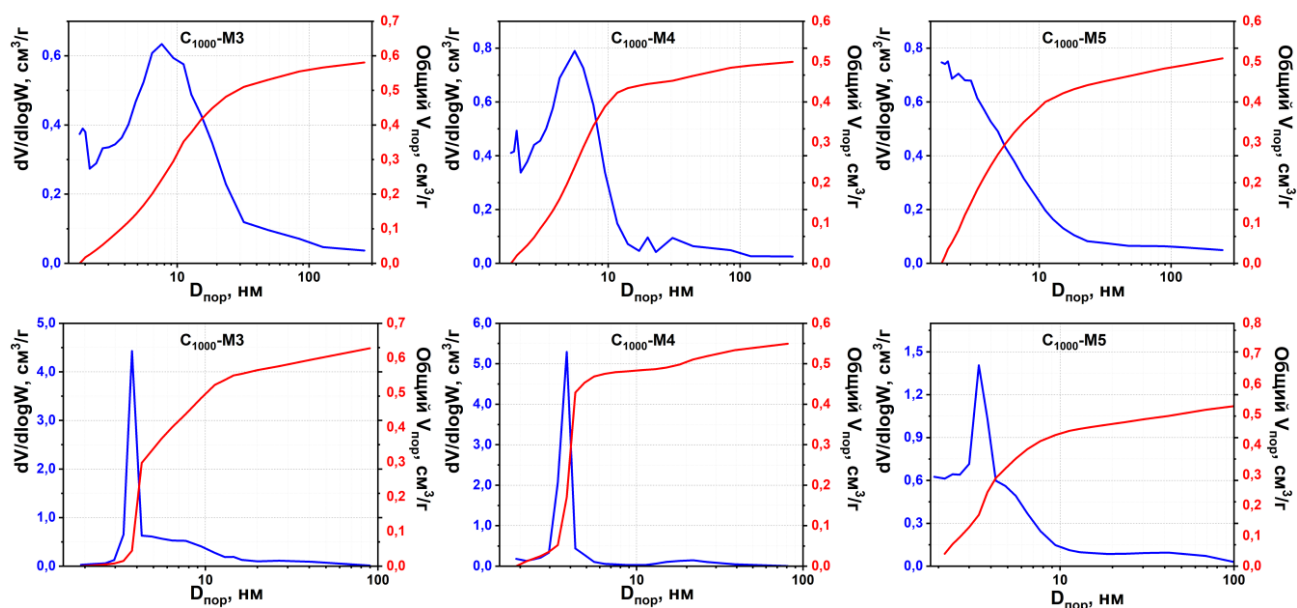


Рисунок 3.55 – Распределение пор по размеру по модели ВЖ материалов C_{1000} -М3, C_{1000} -М4 и C_{1000} -М5 рассчитанное по данным адсорбции (верх) и десорбции (низ)

Распределение пор по размерам, рассчитанных по десорбционным данным (рис. 3.54-3.55), выявило, что диаметр входных пор во внутреннюю структуру для всех материалов C_{1000} составил около 3,5 нм. Это свидетельствует о том, что процесс образования пор в УМ происходил лавинообразно по достижении парами цинка определенного предельного давления $p_{\text{макс}}(\text{Zn})$. В результате чего полости различного диаметра, образованные в процессе восстановления оксида цинка, соединялись между собой каналами одинакового диаметра.

3.5.5 Адсорбция водорода и метана

Для дальнейших исследований адсорбции водорода и метана были выбраны образцы C_{1000} -М2 и C_{1000} -Х29. Несмотря на малые значения $S_{\text{БЭТ}}$, C_{1000} -Х29 представляет особый интерес, поскольку расход цинка на изготовление этого УМ наименьший в соответствии с соотношением Zn/C . Материал C_{1000} -М2 интересен тем, что его изомер MOF-5 достаточно известный пористый МОКП, который также исследовался в качестве исходного соединения для пористого УМ.

Адсорбция водорода на C_{1000} -Х29 и C_{1000} -М2 протекает полностью обратимо, изотермы избыточной адсорбции при 77 К (рис. 3.56а) имеют ярко выраженные максимумы поглощения $N_{\text{макс}}$ в 6,95 ммоль/г и 13,5 ммоль/г для C_{1000} -Х29 и C_{1000} -М2, которые достигаются при 11,5 и 13,6 бар соответственно. После достижения максимума величина поглощения уменьшается и при давлении в 160 и 115 бар соответственно переходит в область отрицательных значений. Также, как у материала Fe-BTC (п. 3.3.1), такой вид изотерм вероятно связан с аморфизированной структурой адсорбента. Другим объяснением может являться не идеальный размер пор для

молекул адсорбата, которая при больших давлениях не может обеспечить плотную упаковку адсорбированных молекул [264, 285].

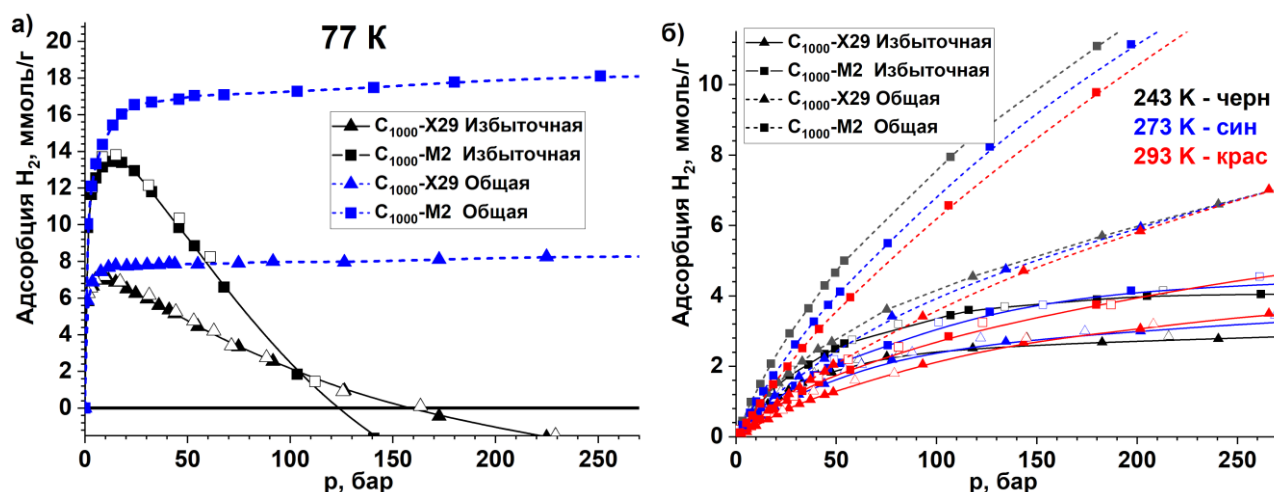


Рисунок 3.56 – Изотермы избыточной и общей адсорбции водорода C_{1000} -X29, C_{1000} -M2 при 77 К (а) и при 243 К – 293 К.

При 243-293 К избыточная адсорбция водорода значительно уменьшается до 2-4 ммоль/г. Переход от 293 к 243 К приводит к сдвигу (рис. 3.56б) мало выраженного максимума избыточной адсорбции $p_{\text{макс}}$ в область более низких значений, аналогично изотермам адсорбции водорода на Fe-BTC и Zn-BTV (п. 3.3.2). Как и в случае с МОКП, это связано прежде всего с уменьшением приведенной температуры $T_{\text{прив}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$.

Вид изотерм общей адсорбции при 77 К относится к I типу (рис. 3.56а), поглощение для C_{1000} -X29 и C_{1000} -M2 составили 8,0 и 18,0 ммоль/г соответственно, которое достигается при 25 бар. Повышение давления практически не приводит к увеличению общего поглощения, в отличие от температуры 243-293 К.

Адсорбция метана C_{1000} -X29 и C_{1000} -M2 протекает полностью обратимо (рис. 3.57а). Изотермы избыточной адсорбции при 243-293 К имеют схожий вид с изотермой избыточной адсорбции водорода при 77 К (рис. 3.56а), что также объясняется малым значением приведенной температуры $T_{\text{прив}}$. Значения максимумов избыточного поглощения коррелируют с параметрами $S_{\text{ВЕТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ адсорбентов и для C_{1000} -M2 при 243 К составили 9,2 ммоль/г (42 бар), для C_{1000} -X29 3,3 ммоль/г (23 бар). Повышение температуры до 293 К приводит к уменьшению $N_{\text{макс}}$ и увеличению $p_{\text{макс}}$ до 7,2 ммоль/г (при 68 бар) для C_{1000} -X29 и 2,6 ммоль/г (при 64 бар) для C_{1000} -M2. Также, как и на изотермах адсорбции водорода при 77 К, для метана отмечены области отрицательных значений при 243-293 К. Причина этого имеет ту же природу, как и при адсорбции водорода.

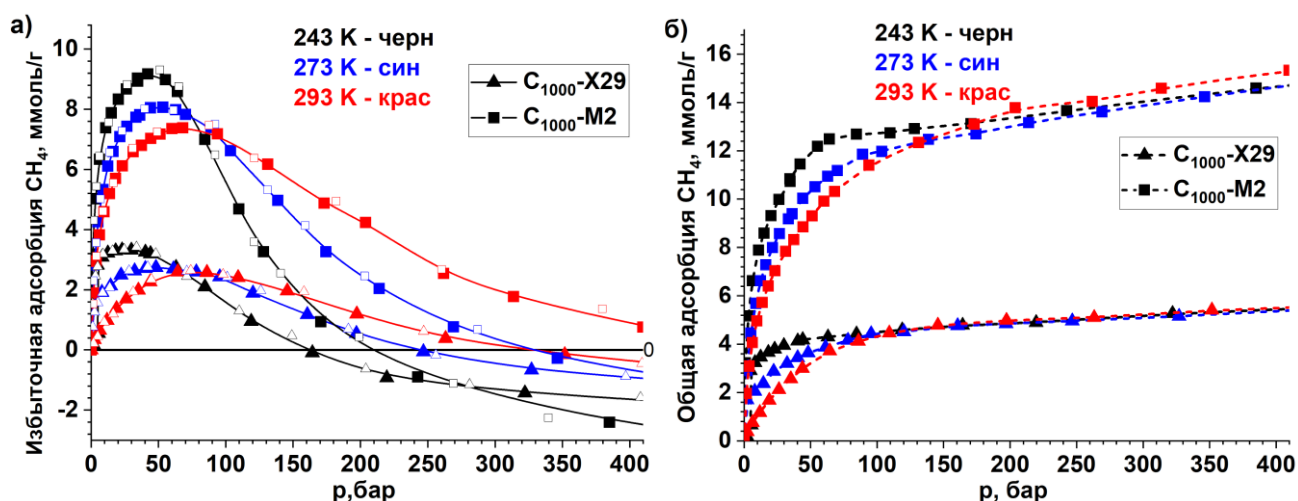


Рисунок 3.57 – Изотермы адсорбции метана C_{1000} -X29 и C_{1000} -M2: избыточная емкость (а), общая емкость (б)

Общее поглощение метана во всей области давлений монотонно увеличивается (рис. 3.57б). Наибольший эффект от изменения температуры наблюдается при давлениях до 100 бар. При давлениях свыше 200 бар значения поглощения при всех температурах практически совпадают. При 750 бар и 293 К поглощение составило 5,5 и 14,9 ммоль/г для C_{1000} -X29 и C_{1000} -M2 соответственно.

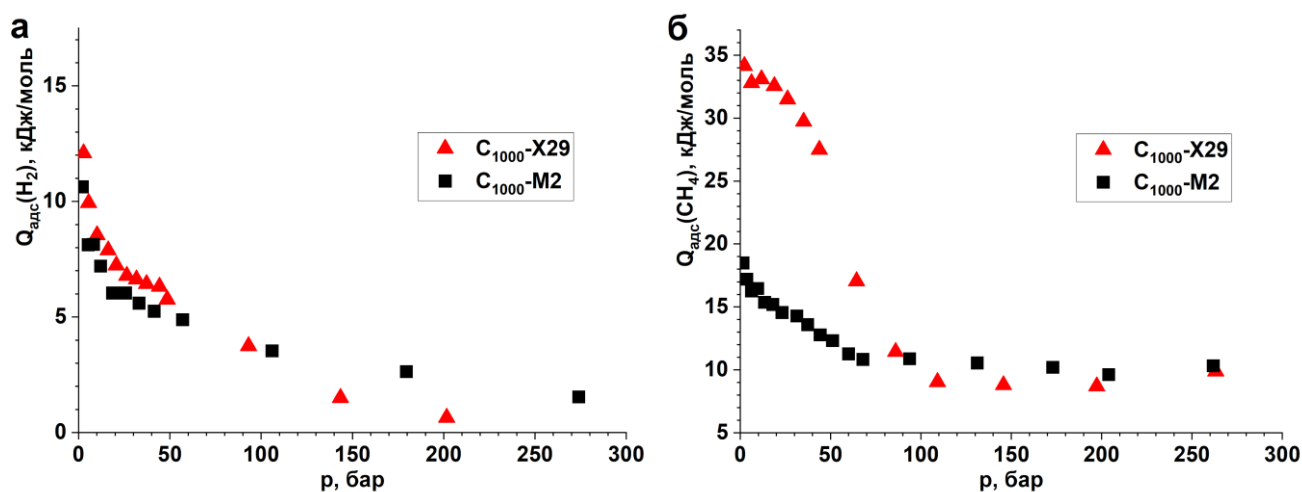


Рисунок 3.58 – Изостерические теплоты адсорбции водорода (а) и метана (б) материалов C_{1000} -X29, C_{1000} -M2 при 298 К

Рассчитанные изостерические теплоты адсорбции $Q_{\text{адс}}$ водорода (рис. 3.58а) для обоих материалов с ростом давления демонстрируют равномерное снижение с 10,5-12,0 кДж/моль до 1 кДж/моль, что свидетельствует об отсутствии специфических водородных адсорбционных центров. Теплота адсорбции метана C_{1000} -X29 (рис. 3.58б) практически в 2 раза превышает ($Q_{\text{адс}}(\text{CH}_4) = 34$ кДж/моль) значения для C_{1000} -M2 ($Q_{\text{адс}}(\text{CH}_4) = 18$ кДж/моль). Наблюдаемое превышение в области малых и средних давлений связано с повышенным содержанием дефектов и кислородсодержащих групп в C_{1000} -X29, которые выступают в роли высокоэнергетических

адсорбционных центров. По мере заполнения этих адсорбционных центров теплоты адсорбции между углеродными материалами сравниваются. Данная особенность может не найти применение при хранении газов, однако существенное различие в $Q_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ может быть использовано для других целей.

Проведенные работы по получению пористых УМ из цинксодержащих непористых МОКС выявили следующие закономерности:

1) Углеродные материалы, полученные из координационных соединений цинка с монодентатными лигандами обладают большей степенью дефектности, чем с полидентатными лигандами. Дефектность обуславливается остаточным кислородом и наличием sp^3 гибридизированных углеродных атомов.

2) Удельная поверхность УМ зависит от атомного отношения Zn/C в исходном органическом соединении. Несмотря на различную морфологию и микропористую структуру, основной диаметр «горловины» для всех УМ составляет 3,5 нм и обусловлен лавинообразным выпариванием цинка в процессе термической обработки.

3) Количество адсорбированного водорода при 77 К и метана при 243-293 К на $\text{C}_{1000}\text{-X29}$ и $\text{C}_{1000}\text{-M2}$ в целом укладывается в зависимость избыточной адсорбции от $S_{\text{БЭТ}}$ адсорбента. Тем не менее, аморфная структура УМ затрудняет использование их при давлениях свыше 100 бар ввиду отрицательных значений избыточной адсорбции.

3.6 Оценка эффективности МОКП и УМ для хранения газов

Приведенные величины общей гравиметрической адсорбции газов на МОКП и УМ отражают общее количество газа, которое находится в порах адсорбента на единицу его массы. Однако с точки зрения оценки реальной применимости материалов, данный параметр имеет существенный недостаток, поскольку не учитывает низкую плотность рассмотренных материалов ввиду их высокой пористости. По этой причине необходимо рассматривать волюмометрическое поглощение, рассчитываемое по уравнению 2.5 с использованием плотности адсорбента.

Для большинства МОКП характерны крайне низкие значения насыпной плотности в диапазоне 0,1-0,3 г/см³. В разделе 1.7 было отмечено, что вопрос компактирования МОКП является сложным, поскольку достижение высокой плотности адсорбента неразрывно связано с частичным разрушением пористой структуры материала. Использование кристаллографической плотности МОКП при расчете общего волюмометрического поглощения позволяет рассчитать максимальное теоретическое содержание газа в единице объема адсорбента. Сравнивая данный

показатель с плотностью сжатого газа, можно оценить, какое теоретически максимальное возможное приращение газа в системе хранения можно достичь за счет присутствия адсорбента.

Для расчета волюмометрической адсорбции метана и водорода исследованных МОКП были использованы кристаллографические плотности оригинальных соединений:

- $\rho(\text{Al-BDC}) = 0,978 \text{ г/см}^3$ (соответствующая плотности MIL-53(Al) [120]);
- $\rho(\text{Cu-BTC}) = 0,881 \text{ г/см}^3$ (соответствующая плотности HKUST-1 [43]);
- $\rho(\text{Zn-mIm}) = 1,141 \text{ г/см}^3$ (соответствующая плотности ZIF-8 [18] [107]);
- $\rho(\text{Zn-BTB}) = 0,427 \text{ г/см}^3$ (соответствующая плотности MOF-177 [134]);
- $\rho(\text{Cr-BDC}) = 0,440 \text{ г/см}^3$ (соответствующая плотности MIL-101(Cr) [117]).

Для углеродных материалов C₁₀₀₀-X29 и C₁₀₀₀-M2 значение плотности было выбрано в 0,8 г/см³. Это значение является одним из оптимальных при компактировании схожих УМ, с учетом уменьшения их адсорбирующей способности. Кристаллографическую плотность полученных углеродных материалов рассчитать не представляется возможным ввиду аморфности материалов.

Помимо волюмометрической адсорбции, также при оценке реальной эффективности адсорбента следует учитывать, что в системах хранения газа существует нижний порог рабочего давления в 5 бар [227]. Очевидно, что при этом давлении некоторое количество газа не будет извлекаться из емкости и останется в ней. Поэтому количество фактически доставляемого газа в системе хранения определяется как разница между общей адсорбцией при давлении сжатия p_c (или загрузки) и при давлении выпуска p_v - 5 бар (рис. 3.59). В научной литературе этот параметр называют *доставляемой* или *рабочей емкостью* (*deliverable/working capacity*) адсорбента. Как видно из примера расчета рабочей емкости для Cu-BTC (рис. 3.59), существенное количество метана остается в сосуде. В результате рабочая емкость такой системы хранения с адсорбентом резко снижается и прямо не соответствует общей волюмометрической адсорбции.

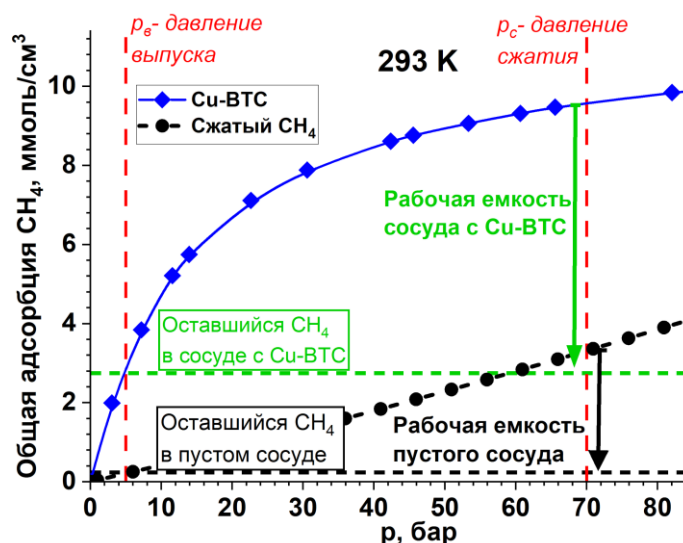


Рисунок 3.59 – Определение рабочей емкости системы хранения метана с Cu-BTC и без него

Рассчитанные значения рабочей емкости каждого материала представлялись в виде изотерм. Как видно из представленных кривых для метана (рис. 3.60) при 243 и 293 К в области давлений 50 бар наличие любого из исследованных МОКП в сосуде хранения приводит к увеличению рабочей емкости по сравнению со сжатым газом.

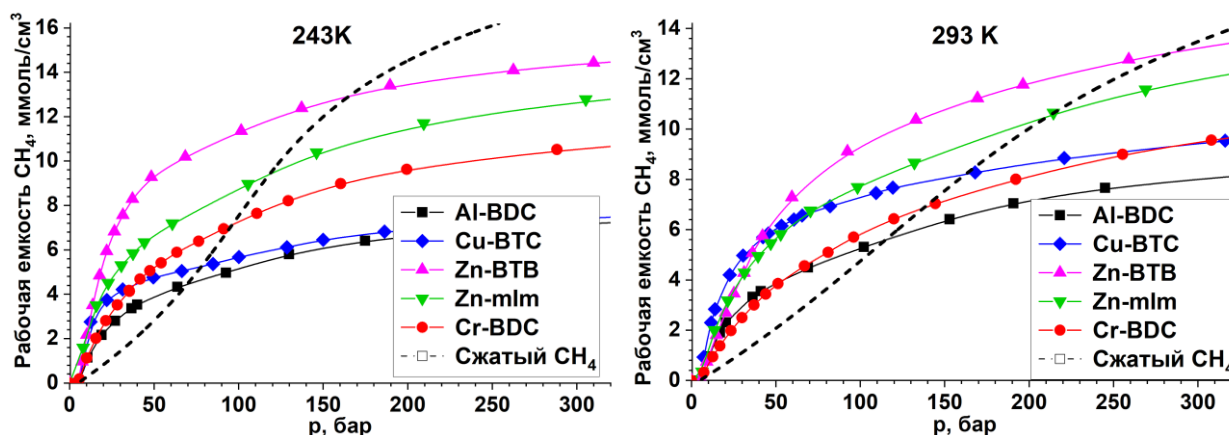


Рисунок 3.60 – Изотермы рабочей емкости CH_4 на исследованных материалах при 243 и 293 К

Стоит упомянуть, что величина избыточной адсорбции CH_4 высокопористыми Cr-BTC и Zn-BTB (см. п. 3.2.1) существенно превосходила значения других исследованных МОКП. Однако рабочая емкость Zn-BTB при 243 К не демонстрирует столь существенного преимущества по сравнению с другими материалами, а для Cr-BTC этот параметр и вовсе уступает соответствующим значениям Cu-BTC и Zn-mIm. При 293 К в области 5-40 бар наибольшую рабочую емкость демонстрировал Cu-BTC (рис. 3.60), однако выше 40 бар он уступает и Zn-BTB и Zn-mIm. Наибольшее значение давления нулевой эффективности $p_{нэ}$ в 282 бар среди исследованных МОКП (табл. 3.15) демонстрирует Zn-BTB, несмотря на свою малую плотность. Второе по величине значение в $p_{нэ}=215$ бар относится к Zn-mIm, который, напротив, обладает наибольшей плотностью при не выдающейся избыточной адсорбции. Для других материалов $p_{нэ}$ при 293 К составлял 110-160 бар. Понижение температуры приводило к снижению $p_{нэ}$ для всех материалов, что связано с более существенным повышением общей адсорбции МОКП при 5 бар, по сравнению со сжатым газом.

Таблица 3.15 – Значения давления нулевой эффективности ($p_{нэ}$) исследованных МОКП и УМ для метана

Температура, К	Параметр $p_{нэ}$ для материала, бар						
	Al-BDC	Cu-BTC	Zn-mIm	Zn-BTB	Cr-BDC	C ₁₀₀₀ -X29	C ₁₀₀₀ -M2
243	71	80	133	166	98	9	76
273	106	125	187	243	126	-	-
293	116	162	215	282	136	44	143

Для количественной оценки приращения хранящегося газа в присутствии МОКП были выбраны несколько значений давления загрузки от 35 до 150 бар. Прирост $G_{\text{МОКП}}$ рассчитывался относительно рабочей емкости сжатого газа при тех же параметрах

$$G_{\text{МОКП}}(\%) = \frac{N_{\text{раб,МОКП}}(p_c) - N_{\text{раб,газ}}(p_c)}{N_{\text{раб,газ}}(p_c)} \cdot 100\% \quad 3.1$$

где $N_{\text{раб,МОКП}}(p_c)$ – рабочая емкость МОКП при заданном давлении сжатия, $N_{\text{раб,газ}}(p_c)$ – рабочая емкость сжатого газа при заданном давлении сжатия, p_c – давление сжатия.

При 293 К применение Zn-mIm, Zn-BTB и Cu-BTC (рис. 3.61a) в системе хранения с давлением загрузки в 35 бар позволяет увеличить количество хранящегося там метана на 240-290 %. Эффективность адсорбента уменьшается в ряду Cu-BTC > Zn-BTB > Zn-mIm > Al-BDC > Cr-BDC. При давлении 70 бар и выше величина $G_{\text{МОКП}}$ уменьшается для всех материалов, а эффективность МОКП между собой перераспределяется. При давлении в 150 бар Zn-BTB обладал наибольшей эффективностью благодаря наибольшему объему пор.

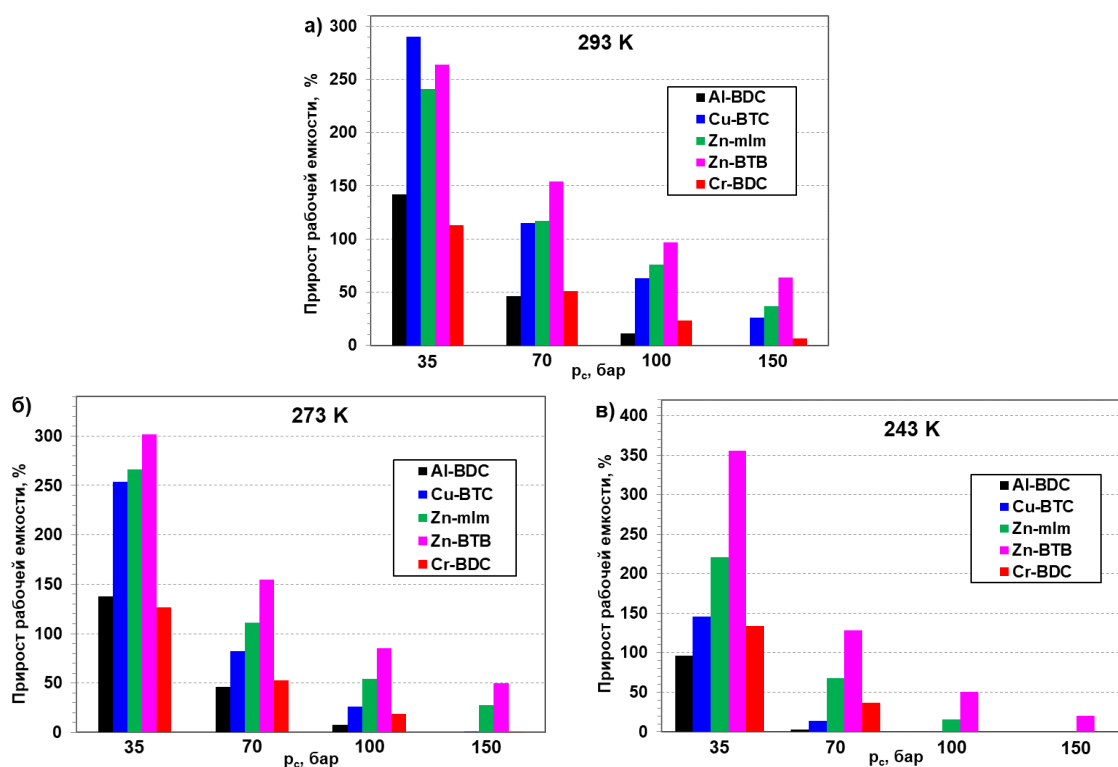


Рисунок 3.61 – Диаграммы прироста рабочей емкости сосуда с МОКП ($G_{\text{МОКП}}$) по сравнению с пустым сосудом

С понижением температуры параметр $G_{\text{МОКП}}$ для большинства МОКП снижался (рис. 3.61б, в), что связано прежде всего с увеличением количества остаточного метана в системе при 5 бар. Исключением является Zn-BTB, для которого величина G возрастает и при 243 К составляет 350%.

Диапазон применимости МОКП для адсорбции водорода заметно меньше по сравнению с метаном (рис. 3.62a), и параметр $p_{\text{нэ}}$ не превышает 85 бар (табл. 3.16). Наибольшую эффективность демонстрировал Cu-BTC: прирост в количестве хранящегося водорода достигает до 2,6 раз. Для Zn-BTB и Zn-mIm $p_{\text{нэ}}$ составил 76 и 68 бар соответственно.

При температуре 293 К (рис. 3.62б) для материалов Al-BDC, Zn-BTB и Cr-BDC не было отмечено никакой прибавки в количестве хранящегося водорода во всем диапазоне исследованных давлений. Для материалов Cu-BTC и Zn-mIm давление нулевой эффективности (табл. 3.16) составило 84 и 127 бар. Примечательно, что $p_{нэ}$ у Zn-mIm при переходе от 77 до 293 К увеличилось практически вдвое, что связано прежде всего с малым поглощением водорода при 5 бар по сравнению с другими МОКП. Однако, несмотря на повышение давления нулевой эффективности, фактический прирост доставляемого количества водорода незначителен.

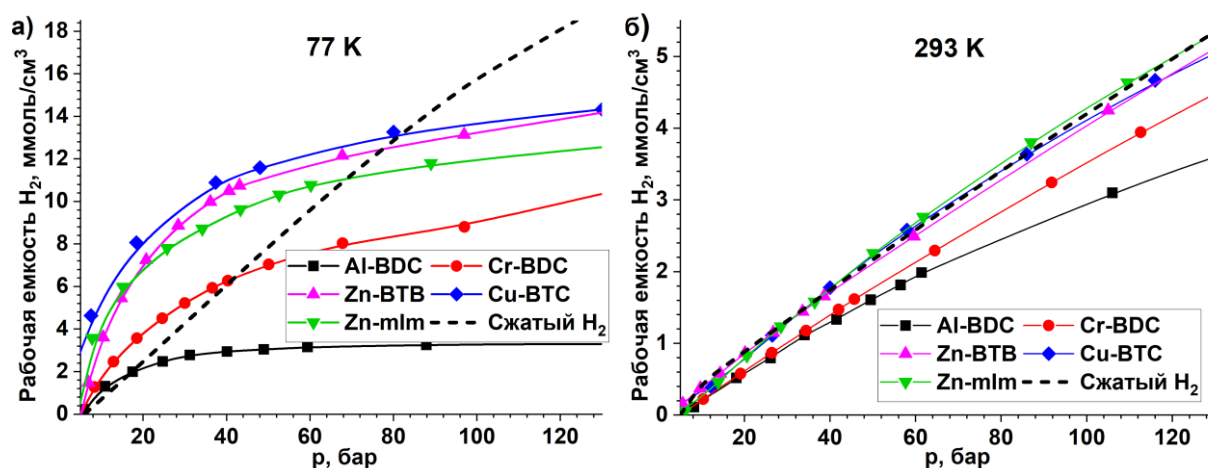


Рисунок 3.62 – Изотермы рабочей емкости H_2 на исследованных материалах при 77 и 293 К

Таблица 3.16 – Значения давления нулевой эффективности ($p_{нэ}$) исследованных МОКП и УМ для водорода

Температура, К	Параметр $p_{нэ}$ для материала, бар						
	Al-BDC	Cu-BTC	Zn-mIm	Zn-BTB	Cr-BDC	C ₁₀₀₀ -X29	C ₁₀₀₀ -M2
77	16	82	68	76	41	—	19
293	—	84	127	—	—	—	270

Рабочая емкость C₁₀₀₀-X29 по CH₄ в области малых давлений сопоставима со сжатым газом (рис. 3.63) при 243 К и 293 К. Для C₁₀₀₀-M2 прибавка в содержании метана при 243 К и 35 бар составляет около 2,2 крат по сравнению со сжатым газом. При 293 К и давлении в 70 бар C₁₀₀₀-M2 увеличивает количество метана в 1,6 раз. Давление нулевой эффективности $p_{нэ}$ составляет 76 и 143 бар (табл. 3.15), что в целом сопоставимо с исследованным Cu-BTC.

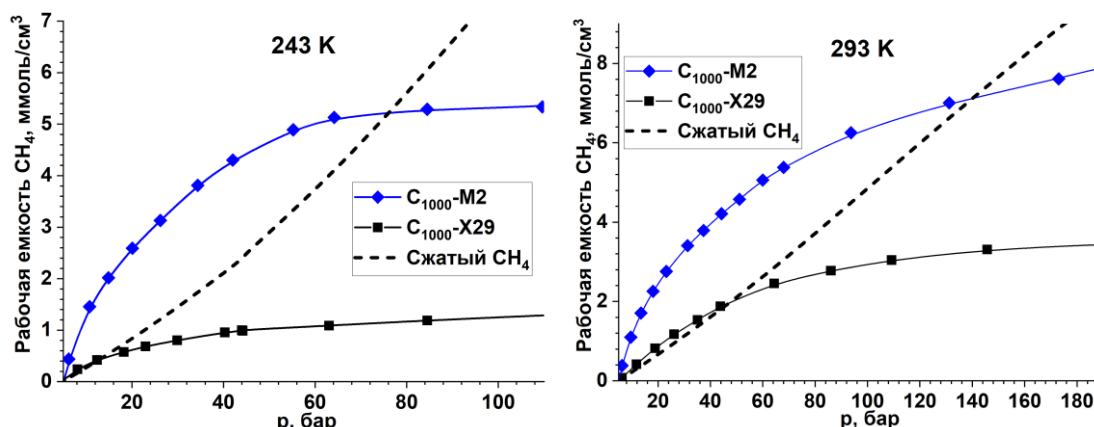


Рисунок 3.63 – Изотермы рабочей емкости CH₄ на полученных УМ при 243 и 293 К

Для C_{1000} -X29 рабочая емкость по водороду (рис. 3.64) при 77 и 293 К уступает емкости сжатого H_2 на всем диапазоне давлений. Для C_{1000} -M2 давление нулевой эффективности составило $p_{нэ}=19$ бар при 77 К и 270 бар при 293 К (табл. 3.16). Стоит отметить, что при комнатной температуре $p_{нэ}$ в два раза превышает показатель для Zn-mlm. Однако абсолютное количество дополнительного H_2 от адсорбции, как и для исследованных МОКП, не существенно.

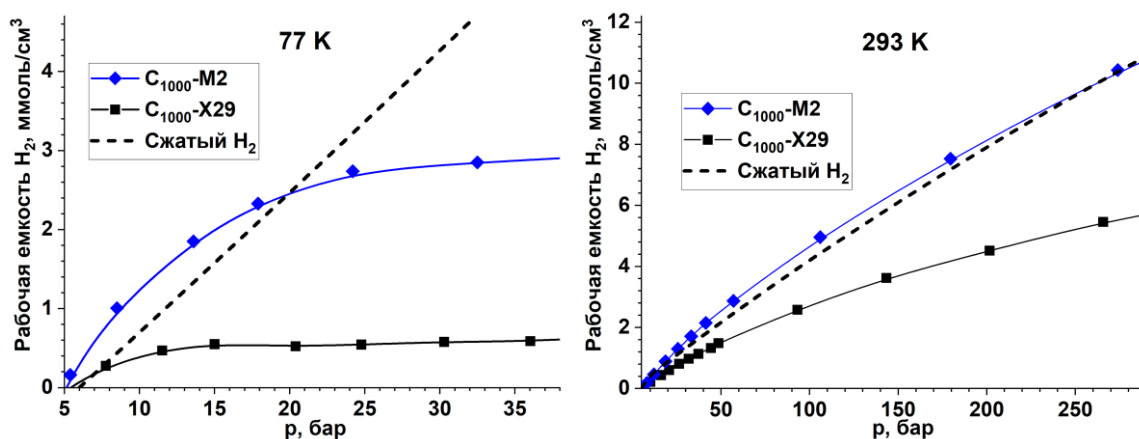


Рисунок 3.64 – Изотермы рабочей емкости H_2 на полученных УМ при 77 и 293 К

Таким образом, можно отметить, что C_{1000} -M2 по параметру $p_{нэ}$ и общего прироста хранящегося газа при 77 К (для H_2) и 293 (для CH_4) в целом сопоставим с пористыми МОКП. Поэтому идея использования непористых цинксодержащих МОКС для получения УМ в качестве газовых адсорбентов вполне заслуживает внимания и дальнейших исследований. Помимо этого, высокие теплоты поглощения CH_4 у C_{1000} -X29 могут найти применение в других областях.

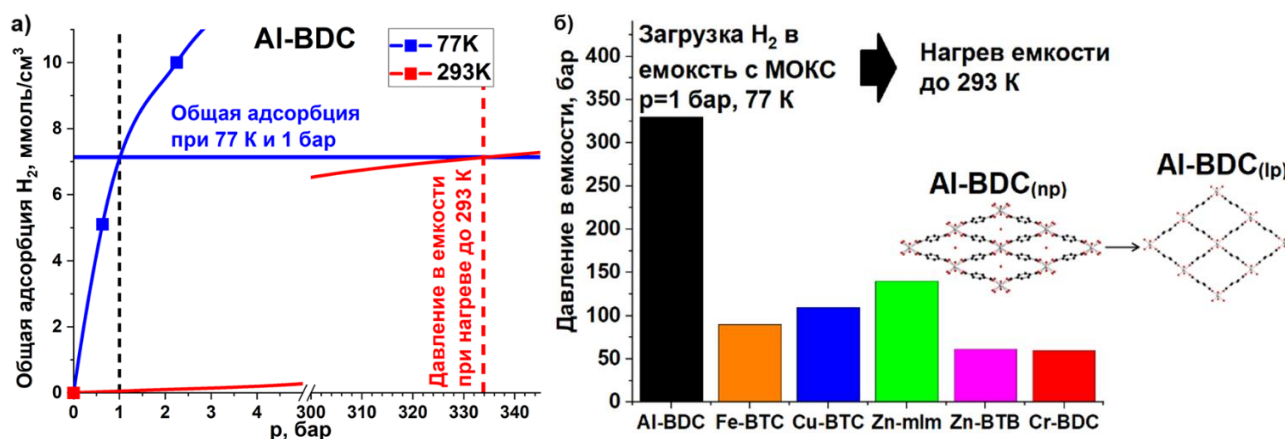


Рисунок 3.65 – а) оценка давления в емкости с Al-BDC при термическом компримировании H_2 (загрузка при 77 К и 1 бар, нагрев до 293 К); б) рассчитанное давление H_2 в емкости с МОКП и структурный переход Al-BDC от узкопористой формы к широкопористой

Несмотря на ограниченную эффективность МОКП для хранения водорода, возможно их использование в термических компрессионных установках, в которых повышение давления в емкости достигается за счет высвобождения адсорбированного газа при нагревании. Используя изотерму общей адсорбции водорода при 77 К (рис. 3.65а) можно оценить количество водорода, которое будет в емкости с Al-BDC при 1 бар ($7,1$ ммоль/см³). По изотерме общей адсорбции при

293 К устанавливается давление, при котором достигается соответствующее поглощение – 330 бар. Схожим образом было рассчитано давление в емкости для всех исследованных МОКП, которое составило 50-140 бар (рис. 3.656).

Значительное преимущество Al-BDC среди исследованных МОКП связано с лабильностью его структуры и возможностью перехода между формами с узкими (стабильна при низкой температуре) и широкими порами (стабильна при стандартной температуре). При малых температурах (или в присутствии малого количества адсорбата) его структура находится в узкопористой конфигурации с диаметром поры $0,26 \times 1,36$ нм. При температуре 120-125 К Al-BDC переходит в широкопористую форму [286, 287] с размером поры $0,85 \times 0,85$ нм [252]. В результате чего уменьшается перекрытие силовых полей от соседних стенок пор Al-BDC, что приводит к уменьшению поглощения водорода. С точки зрения хранения водорода, такой переход безусловно негативен, однако, как это продемонстрировано, он может быть использован в области компримирования [288].

Подводя итог по оценке реальной эффективности исследованных МОКП в качестве адсорбентов, можно обозначить следующие закономерности:

1) На реальную эффективность МОКП в системе хранения, помимо избыточной адсорбции, влияют другие параметры в особенности плотность адсорбирующего материала и его общее поглощение при нижнем пороговом рабочем давлении системы. Высокое поглощение при малом давлении способно значительно уменьшить эффективность, поскольку существенная часть доставляемого газа остается в адсорбированном виде. Давление и температура «загрузки» определяют увеличение количества хранящегося газа при использовании МОКП в качестве адсорбента, которое может достигать 300-350 % по сравнению со сжатым газом.

2) Предельное давление, при котором исследованные МОКП целесообразно использовать в качестве адсорбентов для метана при 293 К составляет 282 бар. Для водорода при 77 К этот показатель составляет 82 бар.

3) Несмотря на низкую эффективность для хранения водорода, использование МОКП в компрессионных установках адсорбционного типа позволяет достичь давления до 330 бар, при загрузке емкости с адсорбентом при 77 К и 1 бар и нагреве его до 293 К.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги работы, можно заключить, что характер взаимодействия исследованных МОКП и материалов на их основе с водородом и метаном полностью обратимый и воспроизводимый во всем диапазоне давлений до 750 бар. При этом вид изотерм избыточной адсорбции газа определяется прежде всего приведенным параметром $T_{пр} = T_{адс} / T_{крит}$. При значениях этого параметра в диапазоне 1,5-2,3 на изотермах имеется ярко выраженный максимум, который достигается в области давлений до 100 бар. С ростом давления вплоть до 750 бар величина избыточного поглощения всегда уменьшается.

Исследование адсорбции водорода на МОКП, подвергнутых постсинтетической модификации путем введения катализатора хемосорбции Pt@C, продемонстрировало повышение избыточной адсорбции в области высоких давлений. Эффект, по всей видимости, связан с увеличением длины миграции атомарного водорода до рекомбинации по структурным дефектам МОКП, сформированным в процессе пост-синтетической обработки. В результате уменьшается регистрируемое количество молекулярного водорода в газовой фазе за счет увеличения концентрации атомарного водорода в каркасе МОКП.

Взаимодействие Cu-BTC с водородом отличается от других МОКП. Помимо наибольшей избыточной адсорбции в области высоких давлений выявлены аномально высокие значения изостерической теплоты сорбции и оценочной плотности адсорбата. Такое специфическое взаимодействие, вероятно, связано с обратимым восстановлением Cu^{2+}/Cu^{+} и вкладом хемосорбционного взаимодействия, что отмечалось ранее для этого соединения в присутствии сильных восстановителей. Неустойчивость Cu-BTC к восстановлению проявилась также в процессе постсинтетической модификации, в результате которой происходит тетрагональное искажение его структуры. Образующаяся при этом нестабильная фаза разлагается при первичном взаимодействии с водородом до металлической меди.

Было отмечено, что сама по себе измеряемая величина избыточной адсорбции не отражает реальной эффективности адсорбента. Для корректной оценки необходимо рассматривать параметр рабочей емкости, который дополнительно учитывает плотность адсорбента и остаточное содержание адсорбата при нижнем пороговом значении рабочего давления системы хранения. Давление и температура «загрузки» определяют увеличение количества хранящегося газа по сравнению со сжатым газом: при давлении 35 бар содержание метана в системе хранения увеличивается на 300-350 % (Cu-BTC, Zn-BTB). Предельное давление, при котором использование МОКП является целесообразным, составляет 250-300 бар.

Пористые МОКП могут рассматриваться для применения в системах компримирования, при этом соединения с лабильной структурой, для которых характерно несколько фаз с

различным размером пор, имеют очевидное преимущество за счет существенного изменения адсорбционной емкости при обратимом переходе между стабильными фазами. Использование Al-BDC с лабильной структурой позволяет достичь давления в 330 бар при загрузке водорода при 77 К и давлении 1 бар, что более чем в 2,5 раза больше по сравнению с другими МОКП.

В ходе проделанной работы было установлено, что термическая обработка непористых цинксодержащих МОКС приводит к формированию микро-мезопористых углеродных материалов. Введение дополнительной промежуточной стадии термолиза, при которой происходит сшивка органических лигандов, позволяет увеличить выход углеродного материала в 2-3,5 раза. Удельная поверхность УМ зависит только от атомного отношения Zn/C в исходном соединении. Несмотря на свою высокую пористость, сравнимую с рядом МОКС, в области высоких давлений избыточная адсорбция и водорода, и метана на УМ принимает отрицательные значения, что обусловлено значительной степенью аморфизации углерода. Для УМ из МОКС с моодентатными лигандами обнаружена повышенная теплота адсорбции метана, что связано с их большей степенью дефектности.

Направлением развития тематики может быть разработка методов получения пористых углеродных материалов с включенными наночастицами каталитически активного металла при карбонизации биметаллических МОКС для адсорбционных и других применений. При этом использование исходно непористых МОКС является более целесообразным благодаря упрощенным методам их получения.

На основании проделанной работы были сформулированы следующие выводы:

1) Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) Al, Cr, Fe, Cu и Zn с метилимидазолятными и карбоксильными лигандами обладают химической и структурной устойчивостью к воздействию водорода и метана в широком диапазоне температур и давлений (до 750 бар). Взаимодействие с обоими газами протекает без заметного гистерезиса, полностью обратимо и воспроизводимо.

2) Величина максимальной избыточной адсорбции коррелирует с величиной удельной поверхности как для углеродных материалов, так и для МОКП вне зависимости от природы лиганда и металла. Положение максимума на изотерме определяется параметром $T_{адс}/T_{крит}$, и при его уменьшении смещается в область низких давлений.

3) Модификация МОКП путем введения катализатора хемосорбции Pt@C и формирования углеродных «мостиков» с поверхностью пористой матрицы обеспечивает значительное увеличение избыточной адсорбции водорода до 45 %. Эффект наблюдается только при давлении свыше 300 бар и достигается за счет образования на стадии механической активации дефектов структуры, облегчающих транспорт диссоциированного водорода, и увеличения длины его пробега до рекомбинации при повышении давления.

4) В процессе модифицирующей обработки Cu-BTC образуется нестабильная фаза, которая при первичном взаимодействии с водородом разлагается с образованием металлической меди. Несмотря на частичную деградацию пористого каркаса, Pt@Cu-BTC демонстрирует максимальную среди модифицированных МОКП адсорбционную емкость при высоких давлениях. В совокупности с аномально высокими значениями теплоты сорбции при высоком давлении и оценочной плотности адсорбированной фазы это свидетельствует о специфическом взаимодействии Pt@Cu-BTC с водородом, вероятно, за счет обратимого восстановления $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ в структуре.

5) Карбонизация непористых цинксодержащих МОКС приводит к образованию микро-мезопористых углеродных материалов, удельная поверхность которых определяется атомным отношением Zn/C в исходном соединении. Наблюдаемое повышение теплоты адсорбции метана до 35 кДж/моль при использовании монодентатных лигандов связано с увеличением дефектности углеродного материала.

6) Сочетание высокой плотности и большой удельной поверхности без специфических адсорбционных центров с высокой энергией связи является ключевой характеристикой МОКП, определяющей их реальную эффективность в системах хранения высокого давления. При 35 барах и 293 К Cu-BTC способен на 300 % увеличить содержание метана по сравнению со сжатым газом. Эффективность адсорбционных систем хранения на основе изученных материалов ограничивается давлением 250-300 бар.

7) Многократное повышение водородсорбционной емкости при понижении температуры делает МОКП перспективным материалом для компрессионных систем адсорбционного типа. Наибольшая степень сжатия – от 1 бар при 77 К до 330 бар при 293 К - достигается для Al-BDC благодаря его лабильной структуре.

5 Список литературы

- [1] D. Li, A. Yadav, H. Zhou, et al., Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review // *Global Challenges*. – 2024. – V. 8. – P. 2300244. – DOI: 10.1002/gch2.202300244
- [2] A. M. Wright, M. T. Kapelewski, S. Marx, Transitioning metal–organic frameworks from the laboratory to market through applied research // *Nat. Mater.* – 2025. – V. 24. – P. 178-187. – DOI: 10.1038/s41563-024-01947-4
- [3] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi et al., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage // *Science*. – 2002. – V. 295. – P. 469-472. – DOI: 10.1126/science.1067208
- [4] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *PNAS*. – 2006. – V. 103. – P. 10186-10191. DOI: 10.1073/pnas.0602439103
- [5] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye et al., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // *J. Am. Chem. Soc.*. – 2008. V. 130. – P. 13850-13851. – DOI: 10.1021/ja8057953
- [6] F. Millange, C. Serre. G. Ferey, Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first CrIII hybrid inorganic–organic microporous solids: $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$ // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 8. – P. 822-823. – DOI: 10.1039/b201381a
- [7] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo. J. P. H. Charmant et al., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // *Science*. – 1999. – V. 283. – P. 1148-1150. – DOI: 10.1126/science.283.5405.1148
- [8] J. T. Hupp, K. R. Poeppelmeier, Better Living Through Nanopore Chemistry // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 2008-2009. – DOI: 10.1126/science.1117808
- [9] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre et al., First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal-Organic Framework MIL-101 // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 6525-6527. – DOI: 10.1021/cm051870o
- [10] D. C. Cantu, B. P. McGrail, V. A. Glekazou, Formation Mechanism of the Secondary Building Unit in a Chromium Terephthalate Metal–Organic Framework // *Chem. Mater.* – 2014 – V. 26. – P. 6401-6409. – DOI: 10.1021/cm5027859
- [11] W. Y. Wu, F. Khalili, M. D. Korzynski, Metal–organic frameworks: frontier of surface organometallic chemistry // *Trends in Chem.*. – 2025. – V. 7. – P. 497-510. – DOI: 10.1016/j.trechm.2025.07.006

- [12] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio et al., H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 1614-1626. – DOI: 10.1039/c1cp23434j
- [13] L. Valenzano, B. Cicallieri, S. Chavan et al., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory, // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1700-1718. – DOI: 10.1021/cm1022882
- [14] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 4670-4679. – DOI: 10.1002/anie.200462786
- [15] V. Zelenak, I. Saldan, Factors affecting hydrogen adsorption in metal–organic frameworks: a short review // *Nanomaterials.* – 2021. – V. 11. – P. 1638. – DOI: 10.3390/nano11071638
- [16] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keefe. Et al., Cu₂[o-Br-C₆H₃(CO₂)₂]₂(H₂O)₂·(DMF)₈(H₂O)₂: A Framework Deliberately // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 376-377. – DOI: 10.1021/ja017154e
- [17] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – P. 8553-8557. – DOI: 10.1016/j.tet.2008.06.036
- [18] A. Elaouni, M. E. Quardi, M. Zbair et al., ZIF-8 metal organic framework materials as a superb platform for the removal and photocatalytic degradation of organic pollutants: a review // *RSC advances.* – 2022. – V. 12. – P. 31801-31817. – DOI: 10.1039/D2RA05717D
- [19] J. Cravillon, S. Munzer, S.-J. Lohmeier et al., Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 1410-1412. – DOI: 10.1021/cm900166h
- [20] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao et al., Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5 // *Int. J. of Hydrogen Eng.* – 2009. – V. 34. – P. 1377-1382. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.048
- [21] J. Klinowski, F. A. Almedia Paz, P. Silva et al., Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 321-330. – DOI: 10.1039/c0dt00708k
- [22] N. A. Khan, I. J. Kang, H. Y. Seok et al., Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101 // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 166. – P. 1152-1157. – DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.098
- [23] Y. K. Seo, G. Hundal, I. T. Janh et al., Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 119. – P. 331-337. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.10.035

- [24] H. Ren, T. Wei, Electrochemical synthesis methods of metal-organic frameworks and their environmental analysis applications // *ChemElectroChem*. – 2022. – V. 9. – P. 202200196. – DOI: 10.1002/celec.202200196
- [25] T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. ameloot et al., Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 158. – P. 209-213. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.029
- [26] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl et al., Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 8634-8642. – DOI: 10.1021/la8008656
- [27] S. Glowinski, B. Szczesniak, J. Choma et al., Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks // *Materials Today*. – 2006. – V. 46. – P. 109-124. – DOI: 10.1016/j.mattod.2021.01.008
- [28] A. Pichon, S. L. James, An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends // *CrystEngComm*. – 2008. – V. 10. – P. 1839-1847. – DOI: 10.1039/B910857A
- [29] W. Yuan, T. Friscic, D. Apperlet et al., High Reactivity of Metal-Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 3916-3919. – DOI: 10.1002/anie.200906965
- [30] W. Yuan, A. L. Garay, A. Pichon et al., Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) // *CrystEngComm*. – 2010. – V. 12. – P. 4063-4065. – DOI: 10.1039/c0ce00486c
- [31] M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thunemann, Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 5216-5221. – DOI: 10.1021/cm1012119
- [32] P. T. Phan, J. Hong, N. Tran et al., The properties of microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks and their applications // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – P. 352. – DOI: 10.3390/nano13020352
- [33] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim et al., Sonochemical synthesis of MOF-5 // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 47. – P. 6336-6338. – DOI: 10.1039/b814740j
- [34] Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu et al., Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63. – P. 78-80. – DOI: 10.1016/j.matlet.2008.09.010
- [35] M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hiesthold et al., Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 132. – P. 121-127. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.02.008

- [36] D. P. Broom, Hydrogen sorption measurements on potential storage materials: experimental methods and measurement accuracy. // Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. – 2008. – DOI: 10.2790/86100
- [37] J. U. K. R. Staudt, Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms. // New York: Springer. – 2005.
- [38] M. F. Ghazvini, M. Vahedi, S. Nobar et al., Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – P. 104790. – DOI: 10.1016/j.jece.2020.104790
- [39] K. Murata, M. El-Merraoui, K. Kaneko, A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 4196-4205. – DOI: 10.1063/1.1344926
- [40] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach et al., High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal–organic framework HKUST-1 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 138. – P. 140-148. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.09.013
- [41] E. Poirier, A. Dailly, Investigation of the Hydrogen State in IRMOF-1 from Measurements and Modeling of Adsorption Isotherms at High Gas Densities // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 13047-13052. – DOI: 10.1021/jp800981f
- [42] E. Poirier, A. Dailly., Thermodynamics of hydrogen adsorption in MOF-177 at low temperatures: measurements and modelling // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 204006-204011. – DOI: 10.1039/b818393g
- [43] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici et al., Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 11887-11894. – DOI: 10.1021/ja4045289
- [44] Y. Tian, C. Yan, Z. Jin, Characterization of Methane Excess and Absolute Adsorption in Various Clay Nanopores from Molecular Simulation // *Scientific Reports.* – 2017. – V. 7. – P. 12040-12061. – DOI: 10.1038/s41598-017-12123-x
- [45] A. F. Kloutse, R. Zacharia, D. Cossement et al., Isosteric heat of hydrogen adsorption on MOFs: comparison between adsorption calorimetry, sorption isosteric method, and analytical models *Appl. Phys. A.* – 2015. – V. 121. – P. 1417-1424. – DOI: 10.1007/s00339-015-9484-6
- [46] J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage // *Chem. Sci.* – 2014. – V. 5. – P. 32-51. – DOI: 10.1039/c3sc52633j
- [47] F. Rouquerol, J. Rouquerol, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press.: Elsevier. – 2014. – P. 160-182. DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00003-6

- [48] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – V. 38. – P. 2221-2295. – DOI: 10.1021/ja02268a002
- [49] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40. – P. 1361-1403. – DOI: 10.1021/ja02242a004
- [50] S. Brauneur, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multi molecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309-319. – DOI: 10.1021/ja01269a023
- [51] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure & Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 603-619. – DOI: 10.1351/pac198557040603
- [52] T. Duren, F. Millange, G. Ferey et al., Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal–Organic Frameworks // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 15350-15356. – DOI: 10.1021/jp074723h
- [53] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials // *Colloids Surf. A.* – 2001. – V. 187. – P. 3-9. – DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00612-4
- [54] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller Analysis Method // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 2097-2111. – DOI: 10.1021/la9710379
- [55] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis // *New J. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 73-79. – DOI: 10.1039/B207378C
- [56] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – V. 160. – P. 49-56. – DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5
- [57] K. S. Walton, R. Q. Snurr, Applicability of the BET Method for Determining Surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 8552-8556. – DOI: 10.1021/ja071174k
- [58] Y.-S. Bae, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 5475-5483. – DOI: 10.1021/la100449z
- [59] P. Ramirez-V, G. Sdanghi, A. Celzard, V. Fierro, High hydrogen release by cryo-adsorption and compression on porous materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – V. 47. – P. 8892-8915. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.235
- [60] X. Zhang, P. Liu, Y. Zhang, The application of MOFs for hydrogen storage // *Inorg. Chim. Acta.* – 2023. – V. 557. – P. 121683-121693. – DOI: 10.1016/j.ica.2023.121683
- [61] M. Alfe, A. Lopicchio, L. Lisi et al., Solid sorbents for CO₂ and CH₄ adsorption: The effect of metal organic framework hybridization with graphene-like layers on the gas sorption

- capacities at high pressure // *Renew. Sustainable Eng. Rev.* – 2021. – V. 141. – P. 110816-110831. – DOI: 10.1016/j.rser.2021.110816
- [62] H. Furukawa, N. Ko. Y. B. Go, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks // *Science.* – 2010. – V. 329. – P. 424-428. – DOI: 10.1126/science.1192160
- [63] Y. He, W. Zhou, T. Yildirim, B. Chen, A Series of Metal-Organic Frameworks with High Methane Uptake and an Empirical Equation for Predicting Methane Storage Capacity // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 9. – P. 2735-2744. – DOI: 10.1039/c0xx00000x
- [64] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 8571-8572. – DOI: S0002-7863(98)01669-2
- [65] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature.* – 1999. – V. 402. – P. 276-279. – DOI: 10.1038/46248
- [66] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 1304-1315. – DOI: 10.1021/ja056639q
- [67] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 3494-3495. – DOI: 10.1021/ja058213h
- [68] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim, Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study, // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 16131-16137. – DOI: 10.1021/jp074889i
- [69] A. Dailly, J. J. Vajo, C. C. Ahn, Saturation of Hydrogen Sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 1099-1101. – DOI: 10.1021/jp0563538
- [70] Z. Meng, R. Lu, D. Rao, E. Kan. C. Xiao, K. Deng, Catenated metal-organic frameworks: Promising hydrogen purification materials and high hydrogen storage medium with further lithium doping // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38. – P. 9811-9818. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.140
- [71] L. Wang, N. R. Stuckert, H. Chen, R. T. Yang, Effects of Pt Particle Size on Hydrogen Storage on Pt-Doped Metal-Organic Framework IRMOF-8 // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 4793-4799. – DOI: 10.1021/jp111800c
- [72] S. M. Luzan, A. Talyzin, Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 135. – P. 201-205. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.07.018

- [73] M. Y. Kalashgrani, A. Babapoor, S. M. Mousavi et al., Synthesis of isorecticular metal organic framework-3 (IRMOF-3) porous nanostructure and its effect on naphthalene adsorption: optimized by response surface methodology // *Separations*. – 2023. – V. 10. – P. 261. – DOI: 10.3390/separations10040261
- [74] N. Klomkliang, N. Khongtor, P. Phadungbut et al., Atomic heat contributions for carbon dioxide adsorption in IRMOF-1 // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2021. – V. 60. – P. 12650-12662. – DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01818
- [75] J. I. Feldblyum, D. Dutta, A. G. Wong-Foy, et al., Interpenetration, Porosity, and High-Pressure Gas Adsorption in $\text{Zn}_4\text{O}(\text{2,6-naphthalene dicarboxylate})_3$ // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – P. 8146-8153. – DOI: 10.1021/la401323t
- [76] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake et al., High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization, and Exposed Metal Sites // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 2159-2171. – DOI : 10.1021/ja806624j
- [77] D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, H.-C. Zhou, An Isorecticular Series of Metal–Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 5357-5361. – DOI: 10.1002/anie.201001009
- [78] Y. Yan, S. Yang, A. J. Blake et al., A mesoporous metal–organic framework constructed from a nanosized C_3 -symmetric linker and $[\text{Cu}_{24}(\text{isophthalate})_{24}]$ cuboctahedra // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 9995-9997. – DOI: 10.1039/c1cc13170b
- [79] V. Guillerme, F. Ragon, M. Dan-Hardi et al., A Series of Isorecticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 1-6. – DOI: 10.1002/anie.201204806
- [80] K. Vasanth Kumar, G. Charalambopoulou, M. Kainourgiakis et al., Insights on the physical adsorption of hydrogen and methane in UiO series of MOFs using molecular simulations // *Comput. Theor. Chem.* – 2015. – V. 1061. – P. 36-45. – DOI: 10.1016/j.comptc.2015.03.007
- [81] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianoliom et al., H_2 storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 1614-1626. DOI: 10.1039/c1cp23434j
- [82] Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 13104-13109. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.163
- [83] H. Frost, T. Duren, R. Q. Snurr, Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal-Organic Frameworks // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 9565-9570. – DOI: 10.1021/jp060433+

- [84] S. M. Cohen, Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 970-1000. – DOI: 10.1021/cr200179u
- [85] Z. H. Rada, H. R. Abid, J. Shang, Functionalized UiO-66 by single and binary (OH)₂ and NO₂ groups for uptake of CO₂ and CH₄ // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – V. 55. – P. 7924-7932. – DOI : 0.1021/acs.iecr.5b04061
- [86] E. A. Berdonosova, K. A. Kovalenko, E. V. Polyakova et al., Influence of Anion Composition on Gas Sorption Features of Cr-MIL-101 Metal–Organic Framework // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 13098-13104. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02861
- [87] L. Xia, Q. Liu, F. Wang, J. Lu, Improving the hydrogen storage properties of metal-organic framework by functionalization // *J MolModel.* – 2016. – V. 22. – P. 254-257. – DOI: 10.1007/s00894-016-3129-3
- [88] A. Noguera-Díaza, N. Bimbo, L. T. Holyfield et al., Structure–property relationships in metal-organic frameworks for hydrogen storage // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2016. – V. 496. – P. 77-85. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.061
- [89] S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock et al., Adsorption and Separation of Light Gases on an Amino-Functionalized Metal–Organic Framework: An Adsorption and In Situ XRD Study // *ChemSusChem.* – 2012. – V. 5. – P. 740-750. – DOI: 10.1002/cssc.201100378
- [90] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon et al., Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 2565-2572. – DOI: dx.doi.org/10.1021/cm103644b
- [91] M. A. Moreira, R. O. M. Dias, U.-H. Lee et al., Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Methane, Nitrogen, Carbon Monoxide, and Hydrogen on UiO-66(Zr)₂(COOH)₂ // *J. Chem. Eng. Data.* – 2019. – V. 64. – P. 4724-4732. – DOI: 10.1021/acs.jced.9b00053
- [92] W. Mu, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, Computational study of the effect of organic linkers on natural gas upgrading in metal–organic frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – V. 130. – P. 76-82. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.10.015
- [93] H. Jasuja, K. S. Walton, Experimental Study of CO₂, CH₄, and Water Vapor Adsorption on a Dimethyl-Functionalized UiO-66 Framework // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 7062-7068. – DOI: 10.1021/jp311857e
- [94] S. Oien-Odegaard, B. Bouchevreau, K. Hylland et al., UiO-67-type Metal–Organic Frameworks with Enhanced Water Stability and Methane Adsorption Capacity // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 1986-1991. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02257
- [95] Xiao, Y., Chu, Y., Li et al, Primary Adsorption Sites of Light Alkanes in Multivariate UiO-66 at Room Temperature as Revealed by Solid-State NMR // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – P. 3738-3746. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00184

- [96] M. Vahidi, A. M. Rashidi, A. Tavasoli, Preparation of piperazine-grafted amine-functionalized UiO-66 metal organic framework and its application for CO₂ separation // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2016. – V. 28. – P. 651-659. – DOI: 10.1007/s13738-017-1161-6
- [97] Z. H.Rada, H. R. Abid, H. Sun et al., Effects of-NO₂ and-NH₂ functional groups in mixed-linker Zr-based MOFs on gas adsorption of CO₂ and CH₄ // *Prog. Nat. Sci: Mater. Int.* – 2018. – V. 28. – P. 160-167. – DOI: 10.1016/j.pnsc.2018.01.016
- [98] M. Hartmann, M. Fischer, Amino-functionalized basic catalysts with MIL-101 structure // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2012. – V. 164. – P. 38-43. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.044
- [99] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, K. S. Walton, Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 15606-15613. – DOI: 10.1021/la3035352
- [100] S. Chen, J. Liu, Y. Xu et al., Hydrogen storage properties of the novel crosslinked UiO-66-(OH)₂ // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 15370-15377. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.106
- [101] Q. Yang, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn et al., Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 9603-9605. – DOI: 10.1039/c1cc13543k
- [102] T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly et al., Effect of the organic functionalization of flexible MOFs on the adsorption of CO₂ // *J. Mater. Chem.* – 2012 – V. 22. – P. 10266-10273. – DOI: 10.1039/c2jm15887f
- [103] A. Boutin, S. Couck, F.-X. Coudert, et al., Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO₂ adsorption // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 140. – P. 108-113. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.07.009
- [104] Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthen, Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): a synergic combination of experimental and modelling tools // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 10210-10220. – DOI: 10.1039/c2jm15609a
- [105] S. Chen, S. Xiao, J. Liu, Z. Li, Synthesis and hydrogen storage properties of zirconium metal-organic frameworks UIO-66(H₂ADC) with 9,10-anthracenedicarboxylic acid as ligand // *J. Porous Mater.* – 2018. – V. 25. – P. 1783-1788. – DOI: 10.1007/s10934-018-0591-6
- [106] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture // *Science*. – 2008. – V. 319. – P. 939-944. – DOI: 10.1126/science.1152516

- [107] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate framework // *PNAS*. – 2006. – V. 103. – P. 10186-10191. – DOI: 10.1073/pnas.0602439103
- [108] J. Perez-Pellitero, H. Amrouche, F. R. Siperstein et al., Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 1560-1571. – DOI: 10.1002/chem.200902144
- [109] P. Iacomi, G. Maurin, ResponZIF structures: zeolitic imidazolate frameworks as stimuli-responsive materials // *ACS Applied Mater. Interf.* – 2021. – V. 13. – P. 50602-50642. – DOI: 10.1021/acsami.1c12403
- [110] S. Mahajan, M. Lahtinen, Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10. – P. 108930. – DOI: 10.1016/j.jece.2022.108930
- [111] K. Sumida, K. Stuck, L. Mino et al. Impact of metal and anion substitutions on the hydrogen storage properties of M-BTT metal–organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 1083-1091. – DOI: 10.1021/ja310173e
- [112] E. D. Bloch, W. L. Queen, M. R. Hudson et al., Hydrogen Storage and Selective, Reversible O₂ Adsorption in a Metal–Organic Framework with Open Chromium(II) Sites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 8605-8609. – DOI: 10.1002/anie.201602950
- [113] A. F. Sahayaraj, H. J. Prabu, J. Maniraj et al., Metal–organic frameworks (MOFs): the next generation of materials for catalysis, gas storage, and separation // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2023. – V. 33. – P. 1757-1781. – DOI: 10.1007/S10904-023-02657-1
- [114] M. Asgari, R. Semiho, P. Schouwink, et al., An In-Situ Neutron Diffraction and DFT Study of Hydrogen Adsorption in a Sodalite-Type Metal–Organic Framework, Cu-BTTri // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 13. – P. 1147-1154. – DOI: 10.1002/ejic.201801253
- [115] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, et al., Adsorption of Molecular Hydrogen on Coordinatively Unsaturated Ni(II) Sites in a Nanoporous Hybrid Material // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 16846-16850. – DOI: 10.1021/ja0649217
- [116] P. Mishra, S. Edubilli, B. Mandal, et al., Adsorption Characteristics of Metal–Organic Frameworks Containing Coordinatively Unsaturated Metal Sites: Effect of Metal Cations and Adsorbate Properties // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 6847-6855. – DOI: 10.1021/jp412622b
- [117] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre et al., Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are Limits to the Possible // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – P. 217-225. DOI: 10.1021/ar040163i
- [118] F. Auras, L. Ascherl, V. Bon et al., Dynamic two-dimensional covalent organic frameworks // *Nature Chem.* – 2024. – V. 34. – P. 1373-1380. – DOI: 10.1038/s41557-024-01527-8

- [119] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, et al., Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 15834-15842. – DOI: 10.1021/ja9061344
- [120] N. Begera, J. Duan, W. Jin et al., The chemistry and applications of flexible porous coordination polymers // *EnergyChem.* – 2021. – V. 3. – P. 100067. – DOI: 10.1016/j.enchem.2021.100067
- [121] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{CrIII}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}\text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 13519-13526. DOI: 10.1021/ja0276974
- [122] L. Chen, J. P. S. Mowat, D. Fairen-Jimenez, Elucidating the Breathing of the Metal–Organic Framework MIL-53(Sc) with ab Initio Molecular Dynamics Simulations and in Situ X-ray Powder Diffraction Experiments // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 15763-15773. – DOI: 10.1021/ja403453g
- [123] P. L. Llewellyn, P. Horcajada. G. Maurin et al., Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 13002-13008. – DOI: 10.1021/ja902740r
- [124] H. Leclerc, T. Devic. S. Devautour-Vinot et al., Influence of the Oxidation State of the Metal Center on the Flexibility and Adsorption Properties of a Porous Metal Organic Framework: MIL-47(V) // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 19828-19840. – DOI: 10.1021/jp206655y
- [125] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont et al., An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO_2 Adsorption // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2246-2251. – DOI: 10.1002/adma.200602645
- [126] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly et al., Charge distribution in metal organic framework materials: transferability to a preliminary molecular simulation study of the CO_2 adsorption in the MIL-53 (Al) system // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1059-1063. – DOI: 10.1039/b613378a
- [127] N. A. Ramsahye, G. Maurin, et al., On the breathing effect of a metal–organic framework upon CO_2 adsorption: Monte Carlo compared to microcalorimetry experiments // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 31. – P. 3261-3263. – DOI: 10.1039/b702986a
- [128] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly et al., Probing the Adsorption Sites for CO_2 in Metal Organic Frameworks Materials MIL-53 (Al, Cr) and MIL-47 (V) by Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 514-520. – DOI: 10.1021/jp075782y
- [129] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre et al., Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 13519-13521. – DOI: 10.1021/ja054668v

- [130] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 3197-3204. DOI: 10.1039/b703608f
- [131] Y. Li, R. T. Yang, Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177 // *Langmuir*. – 2007. – V. 23. – P. 12937-12944. – DOI: 10.1021/la702466d
- [132] D. Saha, Z. Wei, S. Deng, Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177 // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 7479-7488. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.053
- [133] S. Gaikwad, Y. Kim, R. Gaikwad, S. Han, Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2021. – V. 9. – P. 105523. – DOI: 10.1016/j.jece.2021.105523
- [134] Y.-B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, Introduction of Functionality, Selection of Topology, and Enhancement of Gas Adsorption in Multivariate Metal–Organic Framework-177 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 2641-2650. – DOI: 10.1021/ja512311a
- [135] N. Rosenbach, J. H. Jovic, A. Ghoufi et al., Quasi-Elastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Study of Methane Diffusion in Metal Organic Frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 6611-6615. DOI: 10.1002/anie.200801748
- [136] T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux et al., Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 16926-16932. – DOI: 10.1021/ja8039579
- [137] A. Lyubchik, I. A. A. C. Esteves. F. J. A. L. Cruz et al., Experimental and Theoretical Studies of Supercritical Methane Adsorption in the MIL-53(Al) Metal Organic Framework // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 20628-20638. – DOI: 10.1021/jp207326d
- [138] J. Mollmer, M. Lange, A. Moller, Pure and mixed gas adsorption of CH₄ and N₂ on the metal–organic framework Basolite A100 and a novel copper-based 1,2,4-triazolyl isophthalate MOF // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 10274-10286. – DOI: 10.1039/c2jm15734a
- [139] P. Rallapalli, D. Patil, K. P. Prasanth et al., An alternative activation method for the enhancement of methane storage capacity of nanoporous aluminium terephthalate, MIL-53(Al) // *J. Porous Mater.* – 2010. – V. 17. – P. 523-528. – DOI: 10.1007/s10934-009-9320-5
- [140] P. Rallapalli, D. Patil, K. P. Prasanth et al., Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)] // *J. Porous Mater.* – 2011. – V. 18. – P. 205-210. – DOI: 10.1007/s10934-010-9371-7
- [141] Z. Yu, D. M. Anstine, S. E. Boulfelfel Incorporating Flexibility Effects into Metal–Organic Framework Adsorption Simulations Using Different Models // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – V. 13. – P. 61305-61315. – DOI: 10.1021/acsami.1c20583c

- [142] S.-Y. Kim, J. H. Kang, S.-I. Kim, Y.-S. Bae, Extraordinarily large and stable methane delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG conditions // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 365. – P. 242-248. – DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.182
- [143] L. Bolinoi, T. Kundu, X. Wang et al., Breathing-induced new phase transition in an MIL-53(Al)-NH₂ metal-organic framework under high methane pressures // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 8118-8121. – DOI: 10.1039/c7cc02743e
- [144] T. Kundu, B. B. Shah, L. Bolinoi, D. Zhao, Functionalization-Induced Breathing Control in Metal-Organic Frameworks for Methane Storage with High Deliverable Capacity // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31. – P. 2842-2847. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b05332
- [145] Y.-Y. Liu, J.-L. Zeng, J. Zhang et al., Improved hydrogen storage in the modified metal-organic frameworks by hydrogen spillover effect // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – P. 4005-4010. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.029
- [146] B. Schmitz, U. Muller, N. Trukhan, et al., Heat of Adsorption for Hydrogen in Microporous High-Surface-Area Materials // *ChemPhysChem.* – 2008. – V. 9. – P. 2181-2185. – DOI: 10.1002/cphc.200800463
- [147] P. K. Prabhakaran, J. Deschamps, Hydrogen adsorption in lithium doped MIL-101 and MIL-53(Al) at 77 and 298 K up to 100 bar: effect of lithium concentration // *J. Porous Mater.* – 2015. – V. 22. – P. 1073-1081. – DOI: 10.1007/s10934-015-9982-0
- [148] D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, Improving the Hydrogen-Adsorption Properties of a Hydroxy-Modified MIL-53(Al) Structural Analogue by Lithium Doping // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 4639-4642. – DOI: 10.1002/anie.200806203
- [149] M. Kubo, A. Shimojima, T. Okubo, Effect of Lithium Doping into MIL-53(Al) through Thermal Decomposition of Anion Species on Hydrogen Adsorption // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 10260-10265. – DOI: 10.1021/jp211029y
- [150] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly et al., Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 11813-11818. – DOI: 10.1021/ja803669w
- [151] G. Férey, M. Latroche, C. Serre et al., Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53 // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 24. – P. 2976-2977. – DOI: 10.1039/B308903G
- [152] M. Rubes, L. Grajciar, O. Bludsky et al., Combined Theoretical and Experimental Investigation of CO Adsorption on Coordinatively Unsaturated Sites in CuBTC MOF // *ChemPhysChem.* – 2012. – V. 13. – P. 488-495. – DOI: 10.1002/cphc.201100602

- [153] D. Ursueguia, E. Diaz, S. Ordonez et al., Metal-Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration // *Sci. Total Environ.* – 2021. – V. 790. – P. 148211. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148211
- [154] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo et al., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1337-1346. – DOI: 10.1021/cm052191g
- [155] L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn et al., Understanding CO₂ Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFT–ab Initio Calculations with Microcalorimetry Experiments // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 17925-17933. – DOI: 10.1021/jp206002d
- [156] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown et al., Neutron Powder Diffraction Study of D₂ Sorption in Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 15578-15579. – DOI: 10.1021/ja0660857
- [157] Y. Lim, B. Kim, J. Kim, Data-driven design of flexible metal–organic frameworks for gas storage // *Chem. Mater.* – 2024. – V. 36. – P. 5465-5473. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00398
- [158] H. Daglar, H. C. Gulbalkan, G. O. Aksu, Computational simulations of metal–organic frameworks to enhance adsorption applications // *Adv. Mater.* – 2024. – V. 1. – P. 2405532. – DOI: 10.1002/adma.202405532
- [159] C. M. Brown, Y. Liu, T. Yildirim et al., Hydrogen adsorption in HKUST-1: a combined inelastic neutron scattering and first-principles study // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 204025-204036. – DOI: 10.1088/0957-4484/20/20/204025
- [160] A. Castañeda, M. Jurado, O. Matz et al., Hydrogen adsorption in Metal-Organic Frameworks Cu-BTC and Fe-BTC: A comparative theoretical study // *Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, V. 1221, P. 012016. DOI: 10.1088/1742-6596/1221/1/012016
- [161] A. Nakhli, M. Bergaoui, M. Khalfaoui et al., Modeling of high-pressure adsorption isotherm using statistical physics approach: lateral interaction of gases adsorption onto metal–organic framework HKUST-1 // *Adsorption.* – 2014. – V. 20. – P. 987-997. – DOI: 10.1007/s10450-014-9637
- [162] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach et al., Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2012. – V. 152. – P. 246-252. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.11.022
- [163] J. Getzschmann, I. Senkovska, D. Wallacher et al., Methane storage mechanism in the metal-organic framework Cu₃(btc)₂: An in situ neutron diffraction study // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 136. – P. 50-58. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.07.020

- [164] H. W. B. Teo, A. Chakraborty, S. Kayal, Evaluation of CH₄ and CO₂ adsorption on HKUST-1 and MIL-101(Cr) MOFs employing Monte Carlo simulation and comparison with experimental data // *Appl. Therm. Eng.* – 2017. – V. 110. – P. 891-900. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.126
- [165] P. G. M. Mileo, C. L. Cavalcante Jr., J. Mollmer et al., Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal–organic framework // *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Aspects* – 2014. – V. 462. – P. 194-201. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.09.017
- [166] B. Sun, A. Chakraborty, S. M. Ali, et al., Design and development of a volumetric apparatus for the measurement of methane uptakes under cryogenic conditions // *Appl. Therm. Eng.* – 2016. – V. 93. – P. 1175-1182. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.019
- [167] B. Sun, S. Kayal, A. Chakraborty, Study of HKUST (Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH₄ adsorption: An experimental Investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo) simulation // *Energy*. – 2014. – V. 76. – P. 419-427. – DOI: 10.1016/j.energy.2014.08.033
- [168] H. Kang, C. Dames, J. J. Urban, Melting point depression and phase identification of sugar alcohols encapsulated in ZIF nanopores // *J. Phys. Chem. C*. – 2021. – V. 125. – P. 10001-10010. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c00514
- [169] B. Assfour, S. Leoni, G. Seifert, Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11 // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 13381-13384. – DOI: 10.1021/jp101958p
- [170] X.-S. Wang, S. Ma, K. Rauch et al., Metal-Organic Frameworks Based on Double-Bond-Coupled Di-Isophthalate Linkers with High Hydrogen and Methane Uptakes // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3145-3152. – DOI: 10.1021/cm800403d
- [171] J. L. C. Rowsell, A. R. Millwad, K. S. Park et al., Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 5666-5667. – DOI: 10.1021/ja049408c
- [172] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre et al., High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 7245-7250. – DOI: 10.1021/la800227x
- [173] P. Chowdhury, C. Bikkina, S. Gumma, Gas Adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 6616-6621. – DOI: 10.1021/jp811418r
- [174] M. Latroche, S. Surble, C. Serre et al., Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Angew. Chem.* – 2006. – V. 118. – P. 8407-8411. – DOI: 10.1002/ange.200600105

- [175] K. Munusamy, G. Sethia, D. V. Patil et al., Sorption of carbon dioxide, methane, nitrogen and carbon monoxide on MIL-101(Cr): Volumetric measurements and dynamic adsorption studies // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 195. – P. 359-368. – DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.071
- [176] P. B. S. Rallapalli, M. C. Raj, S. Senthilkumar et al, HF-Free Synthesis of MIL-101(Cr) and Its Hydrogen Adsorption Studies // *Environmental Progress & Sustainable Energy.* – 2015. – V. 35. – P. 461-468. – DOI: 10.1002/ep
- [177] S. Kayal, B. Sun, A. Chakraborty, Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) // *Energy.* – 2015. – V. 91. – P. 772-781. – DOI: 10.1016/j.energy.2015.08.096
- [178] Y. Jin, X. Mi, J. Qian et al., Modular construction of an MIL-101 (Fe)@ MIL-100 (Fe) dual-compartment nanoreactor and its boosted photocatalytic activity toward tetracycline // *ACS Applied Mater. Inter.* – 2022. – V. 14. – P. 48285-48295. – DOI: 10.1021/acsami.2c14489
- [179] C. Duan, Y. Yu, P. Yang et al, Engineering New Defects in MIL-100(Fe) via a Mixed-Ligand Approach To Effect Enhanced Volatile Organic Compound Adsorption Capacity // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – V. 59. – P. 774-782. – DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05751
- [180] J. S. Lee, S. H. Jung, J. W. Yoon et al., Adsorption of methane on porous metal carboxylates // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2009. – V. 15. – P. 674-676. – DOI: 10.1016/j.jiec.2009.09.043
- [181] A. D. Wiersum, J.-S. Chang, C. Serre, An Adsorbent Performance Indicator as a First Step Evaluation of Novel Sorbents for Gas Separations: Application to Metal–Organic Frameworks // *Langmuir.* – 2013. – V. 29. – P. 3301-3309. – DOI: 10.1021/la3044329
- [182] A. D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, Experimental Screening of Porous Materials for High Pressure Gas Adsorption and Evaluation in Gas Separations: Application to MOFs (MIL-100 and CAU-10) // *ACS Comb. Sci.* – 2013. – V. 15. – P. 111-119. – DOI: 10.1021/co300128w
- [183] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim et al., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals // *Nature.* – 2004. – V. 427. – P. 523-527. – DOI: 10.1038/nature02311
- [184] R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts et al., The current status of MOF and COF applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – P. 23975-24001. – DOI: 10.1002/anie.202106259
- [185] D. Saha, S. Deng, Structural Stability of Metal Organic Framework MOF-177 // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 73-78. – DOI: 10.1021/jz900028u
- [186] M. Gallo, D. Glossman-Mitnik, Fuel Gas Storage and Separations by Metal#Organic Frameworks: Simulated Adsorption Isotherms for H₂ and CH₄ and Their Equimolar Mixture // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 6634-6642. – DOI: 10.1021/jp809539w

- [187] G. P. Dangi, R. S. Pillai, R. S. Somani et al., A density functional theory study on the interaction of hydrogen molecule with MOF-177 // *Molecular Simulation*. – 2010. – V. 36. – P. 373-381. – DOI: 10.1080/08927020903487404
- [188] J. L. Mendoza-Cortes, S. S. Han, H. Furukawa et al., Adsorption Mechanism and Uptake of Methane in Covalent Organic Frameworks: Theory and Experiment // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – V. 114. – P. 10824-10833. – DOI: 10.1021/jp1044139
- [189] C. Nanthamathee, S. Ling, B. Slater et al., Contradistinct Thermoresponsive Behavior of Isostructural MIL-53 Type Metal–Organic Frameworks by Modifying the Framework Inorganic Anion // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 85-95. – DOI: 10.1021/cm503311x
- [190] M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine et al., Revisiting the MIL-101 metal–organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications // *J. Mater. Chem A*. – 2021. – V.9. – P. 22159-22217. – DOI: 10.1039/D1TA06238G
- [191] A. Taheri, E. G. Babakhani, Study of synthesis parameters of MIL-53(Al) using experimental design methodology for CO₂/CH₄ separation // *Adsorption Sci. and Tech.* – 2017. – V. 36. – P. 1-23. – DOI: 10.1177/0263617416688690
- [192] E. Rojas-Garcia, A. A. Castaneda-Ramirez, D. Angeles-Beltrian et al., Enhancing in the hydrogen storage by SWCNT/HKUST-1 composites: Effect of SWCNT amount // *Catal. Today*. – 2022. – V. 394. – P. 357-364. – DOI: 10.1016/j.cattod.2021.08.004
- [193] H. Zhou, J. Zhang, J. Zhang et al., High-capacity room-temperature hydrogen storage of zeolitic imidazolate framework/graphene oxide promoted by platinum metal catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 12275-12285. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.199
- [194] Y. Han, K. Liu, M. A. Sinnwell, Direct Observation of Li⁺ Ions Trapped in a Mg²⁺-Templated Metal–Organic Framework // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – P. 8922-8926. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01207
- [195] J. A. Botas, G. Calleja, M. Sanchez-Sanchez et al., Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 5300-5303. – DOI: 10.1021/la100423a
- [196] H. Li, W. Shi, K. Zhao et al., Enhanced Hydrostability in Ni-Doped MOF-5 // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 9200-9207. – DOI: 10.1021/ic3002898
- [197] Y. Zhang, H. Wibowo, L. Zhong et al., Cu-BTC-based composite adsorbents for selective adsorption of CO₂ from syngas // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – V. 279. – P. 119644-119653. – DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119644
- [198] S.N. Klyamkin, E. A. Berdonosova, E. V. Kogan et al., Influence of MIL-101 Doping by Ionic Clusters on Hydrogen Storage Performance up to 1900 Bar // *Chemistry-An Asian J.* – 2011. – V. 6. – P. 1854-1859. – DOI: 10.1002/asia.201000871

- [199] D. Dybtsev, C. Serre, B. Schmitz et al., Influence of $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ Cluster Unit Inclusion within the Mesoporous Solid MIL-101 on Hydrogen Storage Performance // *Langmuir*. – V. 26. – P. 11283-11290. – DOI: 10.1021/la100601a
- [200] S. Hermes, M.-K. Schroter, R. Schmid et al., Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 6237-6241. – DOI: 10.1002/anie.200462515
- [201] D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev et al., Pd@MOF-5: limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (MOF-5) with metal–organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles // *J. Matter. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 1314-1319. – DOI: 10.1039/b815977g
- [202] S. Proch, J. Herrmannsdorfer, R. Kempe et al., Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage and Oxidation Catalysis // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 8204-8212. – DOI: 10.1002/chem.200801043
- [203] S. J. Yang, J. H. Cho, K. S. Nahm et al., Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@MOF-5 hybrid composites // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 13062-13067. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.066
- [204] J. R. Varghese, C. Wendt, F. B. Dix et al., Design and characterization of metal nanoparticle infiltrated mesoporous metal–organic frameworks // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – 13000-13010. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01433
- [205] Y. Zhao, F. Liu, J. Tan et al., Preparation and hydrogen storage of Pd/MIL-101 nanocomposites // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 772. – P. 186-192. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.045
- [206] H. Zhou, J. Zhang, D. Ji et al., Effect of catalyst loading on hydrogen storage capacity of ZIF-8/graphene oxide doped with Pt or Pd via spillover // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 229. – P. 68-75. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.04.007
- [207] Y. Wang, Z. Lan, X. Huang et al., Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 28863-28873. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.110
- [208] C. Zlotea, R. Campesi, F. Cuevas et al., Pd Nanoparticles Embedded into a Metal-Organic Framework: Synthesis, Structural Characteristics, and Hydrogen Sorption Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 2991-2997. – DOI: 10.1021/ja9084995
- [209] C.-Y. Wang, C.-W. Chang, Y.-J. Wu et al., Observation and simulation of hydrogen storage via spillover // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2018. – V. 21. – P. 116-121. – DOI: 10.1016/j.coche.2018.10.005

- [210] A. D. Lueking, R. T. Yang, Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 265. – P. 259-268. – DOI: 10.1016/j.apcata.2004.01.019
- [211] Y. Li, R. T. Yang, Significantly Enhanced Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks via Spillover // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 726-727. – DOI: 10.1021/ja056831s
- [212] Y. Li, R. T. Yang, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 8136-8137. – DOI: 10.1021/ja061681m
- [213] Y. Li, R. T. Yang, Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover // *AIChE*. – 2008. – V. 54. – P. 269-280. – DOI: 10.1002/aic.11362
- [214] M. Anbia, S. Mandegar zad, Enhanced hydrogen sorption on modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by hydrogen spillover effect // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 532. – P. 61-67. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.055
- [215] A. K. Adhikari, K.-S. Lin, M.-T. Tu, Hydrogen storage capacity enhancement of MIL-53(Cr) by Pd loaded activated carbon doping // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 63. – P. 463-472. – DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.033
- [216] C.-Y. Wang, C.-S. Tsao, M.-S. Yu et al., Hydrogen storage measurement, synthesis and characterization of metal–organic frameworks via bridged spillover // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 492. – P. 88-94. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.11.203
- [217] S.-Y. Lee, S.-J. Park, Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic frameworks-5 // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 8381-8387. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.038
- [218] R. Campesi, F. Cuevas, M. Latroche et al., Hydrogen spillover measurements of unbridged and bridged metal–organic frameworks—revisited // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 10457-10459. – DOI: 10.1039/c0cp00037j
- [219] G. Blanita, M. Mihet, G. Borodi et al., Ball milling and compression effects on hydrogen adsorption by MOF:Pt/carbon mixtures // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 203. – P. 195-201. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.041
- [220] R. Prins, Hydrogen Spillover. Facts and Fiction // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 2714-2738. – 2012. DOI: 10.1021/cr200346z
- [221] D. S. Pyle, E. MacA. Gray, C. J. Webb, Hydrogen storage in carbon nanostructures via spillover // *Int. J. Energy Res.* – 2016. – V. 41. – P. 19098-19113. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.061
- [222] G. Zhan, H. C. Zeng, Hydrogen spillover through Matryoshka-type (ZIFs@)_{n-1}ZIFs nanocubes // *Nat. Comm.* – 2018. – V. 9. – P. 1-12. – DOI: 10.1038/s41467-018-06269-z
- [223] D. P. Broom, M. Hirscher, Irreproducibility in hydrogen storage material research // *Energy Environ. Sci.* – 2016. V. 9. – P. 3368-3380. – DOI: 10.1039/c6ee01435f

- [224] D. Fanelli, Do Pressures to Publish Increase Scientists' Bias? An Empirical Support from US States Data // *PloS one*. – 2010. – V. 5. – P. 10271. – DOI: 10.1371/journal.pone.0010271
- [225] A. D. Wiersum, E. Soubeyrand-Lenoir, Q. Yang et al., An Evaluation of UiO-66 for Gas-Based Applications // *Chem. Asian J.* – 2011. – V. 6. – P. 3270-3280. – DOI: 10.1002/asia.201100201
- [226] Z.-L. Shi, Y.-B. Zhang, Renaissance of the Methane Adsorbents // *Isr. J. Chem.* – 2018. – V. 58. – P. 985-994. – DOI: 10.1002/ijch.201800072
- [227] X. Zhang, R.-B. Lin, Z. A. Allothman et al., Promotion of methane storage capacity with metal–organic frameworks of high porosity // *Inorg. Chem. Front.* – 2023. – V. 10. – P. 454-459. – DOI: 10.1039/d2qi02255a
- [228] A. Dailly, E. Poirier, Evaluation of an industrial pilot scale densified MOF-177 adsorbent as an on-board hydrogen storage medium // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – P. 3527-3534. – DOI: 10.1039/c1ee01426a
- [229] S. E. Bambalaza, H. W. Langmi, R. Mokaya et al., Experimental demonstration of dynamic temperature-dependent behaviour of UiO-66 metal-organic-framework: Compaction of hydroxylated and dehydroxylated forms of UiO-66 for high pressure hydrogen storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2020. – V. 12. – P. 24883-24894. – DOI: 10.1021/acsami.0c06080
- [230] A. Doman, J. Madarasz, G. Safran et al., Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (HKUST-1) – graphene oxide pellets for methane adsorption // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2021. – V. 316. – P. 110948-110955. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.110948
- [231] F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee et al., High Methane Storage Capacity in Aluminum Metal–Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 5271-5274. – DOI: 10.1021/ja501606h
- [232] J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor et al., Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management // *AILAPS Argonne National Lab. Nature*. – 2015. – V. 527. – P. 357-361. – DOI: 10.1038/nature15732
- [233] N. Bimbo, K. Zhang, H. Aggarwal et al., Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Framework MIL-101(Cr) – Adsorbate Densities and Enthalpies from Sorption, Neutron Scattering, In Situ X-ray Diffraction, Calorimetry, and Molecular Simulations // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2021. – V. 4. – P. 7839-7847. – DOI: 10.1021/acsaem.1c01196
- [234] M. Myekhlai, S. Park, J. E. A. Webb et al., Thermally-driven physisorption-based hydrogen compressors // *Coord. Chem. Rev.* – 2024. – V. 519. – P. 216123. – DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216123
- [235] S. J. Yang, T. Kim, J. H. Im et al., MOF-Derived Hierarchically Porous Carbon with Exceptional Porosity and Hydrogen Storage Capacity // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 464-470. – DOI: 10.1021/cm202554j

- [236] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita et al., Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 5390-5391. – DOI: 10.1021/ja7106146
- [237] B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, et al., Metal–organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitors // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 456-463. – DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.061
- [238] M. Wang, X. Xu, Y. Liu et al., From metal-organic frameworks to porous carbons: A promising strategy to prepare high-performance electrode materials for capacitive deionization // *Carbon*. – 2016. – V. 108. – P. 433-439. – DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.047
- [239] I. T. Kim, S. Shin, M. W. Shin, Development of 3D interconnected carbon materials derived from Zn-MOF-74@carbon nanofiber web as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction // *Carbon*. – 2018. – V. 135. – P. 35-43. – DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.019
- [240] H. R. Kim, T.-U. Yoon, S.-I. Kim et al., Beyond pristine MOFs: carbon dioxide capture by metal–organic frameworks (MOFs)-derived porous carbon materials // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 1266-1270. – DOI: 10.1039/C6RA26824B
- [241] B. Yan, J. Zheng, F. Wang. et al., Review on porous carbon materials engineered by ZnO templates: Design, synthesis and capacitance performance // *Mater. Design*. – 2021. – V. 201. – P. 109518. – DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109518
- [242] J. H. Lee, M. H. Kim, H. R. Moon, Nanocomposite synthesis strategies based on the transformation of well-tailored metal–organic frameworks // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57. – P. 6960-6974. – DOI: 10.1039/D1CC01989A
- [243] S. Shin, H. Yoon, Y. Yoon et al., Porosity tailoring of the Zn-MOF-5 derived carbon materials and its effects on the performance as a cathode for lithium-air batteries // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2021. – V. 311. – P. 110726-110732. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110726
- [244] J. Wang, Y. Wang, H. Hu et al., From Metal-Organic Frameworks to Porous Carbon Materials: Recent Progress and Prospect from Energy and Environmental Perspectives // *Nanoscale*. – 2020. – V. 12. – P. 4238-4268. – DOI: 10.1039/C9NR09697C
- [245] M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa et al., Direct Carbonization of Al-Based Porous Coordination Polymer for Synthesis of Nanoporous Carbon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 2864-2867. – DOI: 10.1021/ja208940u
- [246] A. Almasoudi, R. Mokaya, Preparation and hydrogen storage capacity of templated and activated carbons nanocast from commercially available zeolitic imidazolate framework // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 146-152. – DOI: 10.1039/C1JM13314D

- [247] D. Yuan, W. Wang, Mesoporous carbon originated from non-permanent porous MOFs for gas storage and CO₂/CH₄ separation // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – P. 4711-4717. – DOI: 10.1038/srep05711
- [248] S. Gadipelli, Z. X. Guo, Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 69. – P. 1-60. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.10.004
- [249] W. Vogel, Size contraction in Pt/C and PtRu/C commercial E-TEK electrocatalysts: An in situ X-ray diffraction study // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – P. 13475-13482. – DOI: 10.1021/jp803527z
- [250] H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen, Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1986. – V. 19. – P. 3571-3585. – DOI: 10.1088/0022-3719/19/19/013
- [251] U. Setzmann, W. Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1991. – V. 20. – P. 1061-1155. – DOI: 10.1063/1.555898
- [252] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, et al., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10. – P. 1373-1382. – DOI: 10.1002/chem.200305413
- [253] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh et al., Generation and applications of structure envelopes for porous metal–organic frameworks // *J. Appl. Cryst.* – 2013. – V. 46. – P. 346-353. – DOI: 10.1107/S0021889812050935
- [254] Y. K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 157. – P. 137-145. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.02.027
- [255] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Horcajada et al., Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability // *ACS Catalysis*. – 2012 – V. 2. – P. 2060-2065. – DOI: 10.1021/cs300345b
- [256] D. Saha, S. Deng, Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Framework MOF-177 // *Tsinghua Science and Technology*. – 2010 – V. 15. – P. 363-376. – DOI: 10.1016/S1007-0214(10)70075-4
- [257] V. Chevalier, J. Martin, D. Peralta et al., Performance of HKUST-1 Metal-Organic Framework for a VOCs mixture adsorption at realistic concentrations ranging from 0.5 to 2.5 ppmv under different humidity conditions // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – V. 7. – P. 103131-103149. – DOI: 10.1016/j.jece.2019.103131

- [258] A. Yurdusen, A. Yurum, Y. Yurum, A remarkable increase in the adsorbed H₂ amount: Influence of pore size distribution on the H₂ adsorption capacity of Fe-BTC // *Int. J. Hydrogen Eng.* – 2020. – V. 45. – P. 12394-12407. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.202
- [259] Z. Abbasi, E. Shamsaei, S. K. Leong, Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 236. – P. 28-37. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.022
- [260] M. Mohamedali, H. Ibrahim, A. Henni, Incorporation of Acetate-Based Ionic Liquids into a Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) as Efficient Sorbents for Carbon Dioxide Capture // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 334. – P. 817-828. – DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.104
- [261] X.-X. Huang, L.-G. Qiu, W. Zhang, Hierarchically mesostructured metal-organic framework MIL-101: Supramolecular template-directed synthesis and accelerated adsorption kinetics for dye removal // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – P. 1613-1617. – DOI: 10.1039/C1CE06138K
- [262] D. Jiang, A. D. Burrows, K. J. Edler, Size-controlled synthesis of MIL-101(Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂ // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – P. 6916-6919. – DOI: 10.1039/C1CE06274C
- [263] K. P. Prasanth, P. Rallapalli, M. C. Raj, et al., Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metaleorganic framework // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – P. 7594-7601. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.109
- [264] A. M. Tolmachev, «Adsorption of Gases, Vapors, and Solutions: I. Thermodynamics of Adsorption // *Prot. Metals Phys. Chem. Surf.* – 2010. – V. 46. – P. 170-183. – DOI: 10.1134/S2070205110020024
- [265] C. Chilev, F. D. Lamari, E. Kirilova et al., Comparison of gas excess adsorption models and high pressure experimental valid // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2012. – V. 90. – P. 2002-2012. – DOI: 10.1016/j.cherd.2012.03.012
- [266] Y. Gensterblum, H₂ and CH₄ Sorption on Cu-BTC Metal Organic Frameworks at Pressures up to 15 MPa and Temperatures between 273 and 318 K // *J. of Surf. Eng. Mater. and Adv. Tech.* – 2011. – V. 1. – P. 23-39. – DOI: 10.4236/jsemt.2011.12004
- [267] A. A. Fomkin, A. Yu. Tsivadze, O. E. Aksyutin et al., Adsorption of Natural Gas Methane on Metal-Organic Framework Structures in the Range of Supercritical Temperatures // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2018. – V. 54. – P. 347-353. – DOI: 10.1134/S2070205118010069
- [268] K. M. Anuchin, A. A. Fomkin, A. P. Korotych, Adsorption concentration of methane. Dependence of adsorbate density on the width of slit-shaped micropores in activated carbons // *Prot Met Phys Chem Surf.* – 2014. – V. 50. – P. 173-177. – DOI: 10.1134/S2070205114020038

- [269] S. Ahmad, A. Ullah, A. Samreen, Hydrogen production, storage, transportation and utilization for energy sector: A current status review // *Catal. Today*. – 2024. – V. 120. – P. 113733. – DOI: 10.1016/j.est.2024.113733
- [270] J. Szanyi, M. Daturi, G. Clet, et al., Well-studied Cu–BTC still serves surprises: evidence for facile $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ interchange // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 4383-4390. – DOI: 10.1039/C2CP23708C
- [271] H. Chen, L. Wang, J. Yang, R. T. Yang, Investigation on hydrogenation of metal–organic frameworks HKUST-1, MIL-53, and ZIF-8 by hydrogen spillover // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 7565-7576. – DOI: 10.1021/jp401367k
- [272] M. Fischer, F. Hoffmann, M. Froba, Molecular simulation of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2010. – V. 357. – P. 35-42. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.11.025
- [273] S. S. Han, S.-H. Choi, W. A. Goddard, Zeolitic Imidazolate Frameworks as H_2 Adsorbents: Ab Initio Based Grand Canonical Monte Carlo Simulation // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 12039-12047. – DOI: 10.1021/jp103785u
- [274] M. P. Singh, N. R. Dhumal, H. J. Kim et al., Removal of confined ionic liquid from a metal organic framework by extraction with molecular solvents // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121. – P. 10577-10586. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02289
- [275] M. P. Singh, N. R. Dhumla, H. J. Kim et al., Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – V. 120. – P. 17323-17333. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02906
- [276] S. Domalski, E. D. Hearing, Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1996. – V. 25. – P. 230. – DOI: 10.1063/1.555985
- [277] A. V. Severin, P. L. Ivanov, J. V. Kostina et al., Molecular Structure and Morphology of Biomineral Composites Based on Nanohydroxyapatite and Hyaluronic Acid // *Polymer Science, Series B*. – 2016. – V. 58. – P. 428-438. – DOI: 10.1134/S1560090416040060
- [278] J. Liu, J. T. Culp, S. Natesakhawat et al., Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: An Effective Activation Procedure // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 9305-9313. – DOI: 10.1021/jp071449i
- [279] B. Panella, M. Hirscher, H. Putter et al., Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16. – P. 520-524. – DOI: 10.1002/adfm.200500561

- [280] L. Qin, W.-N. Zhao, G.-J. Yu et al., A zinc-organic coordination polymer of glycine-functionalized naphthalenediimide ligand // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – V. 34. – P. 47-50. – DOI: 10.1016/j.inoche.2013.05.015
- [281] A. Erxleben, Structures and properties of Zn(II) coordination polymers // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 246. – P. 203-228. – DOI: 10.1016/S0010-8545(03)00117-6
- [282] O. A. Streletskii, I. P. Ivanenko, V. V. Khvostov et al., Structural features of carbon materials synthesized by different methods // *Phys. Solid State.* – 2016. – V. 58. – P. 2044-2049. – DOI: 10.1134/S106378341610036X
- [283] X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhang et al., Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 52337-52344. – DOI: 10.1039/C7RA10809E
- [284] R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements - BET, BJH, and DFT // *Can. J. Chem. Eng.* – 2019. – V. 97. – P. 2781-2791. – DOI: 10.1002/cjce.23632
- [285] D. D. Do, H. D. Do, Adsorption of argon from sub- to supercritical conditions on graphitized thermal carbon black and in graphitic slit pores: A grand canonical Monte Carlo simulation study // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 084701. – DOI: 10.1063/1.1996573
- [286] J. P. B. Mota, D. Martins, D. Lopes, et al., Structural Transitions in the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Cryogenic Hydrogen Adsorption // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 24252-24263. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06861
- [287] P.G. Yot, K. Yang, V. Guillermin et al., Impact of the Metal Centre and Functionalization on the Mechanical Behaviour of MIL-53 Metal–Organic Frameworks // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 27. – P. 4424-4429. – DOI: 10.1002/ejic.201600263
- [288] U. Ryu, S. Jee, P. C. Rao et al., Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 426. – P. 213544-213616. – DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213544