

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Чувиков Сергей Владимирович

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

Специальности

1.4.15. Химия твердого тела
1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории химии высоких давлений на кафедре химической технологии и новых материалов ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель **Клямкин Семен Нисонович**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты **Морозов Игорь Викторович**
доктор химических наук, доцент
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор

Богдан Виктор Игнатьевич
доктор химических наук
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, лаборатория гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник

Антонов Владимир Евгеньевич
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, лаборатория физики высоких давлений, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «16» декабря 2025 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (диссертационный совет МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3665>.

Автореферат разослан «14» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Безопасное и эффективное хранение метана и водорода во многом определяют возможность их широкого применения в качестве энергоносителей для мобильных потребителей. Несмотря на разнообразные подходы, сжатие газа остается наиболее технически отработанным и легко реализуемым методом хранения, а развитие композитных материалов позволило существенно увеличить рабочее давление емкостей до 750 бар. Одним из подходов, который позволяет дополнительно увеличить количество хранящегося газа, является размещение внутри емкости адсорбента, на роль которого были исследованы различные по своей природе материалы такие как цеолиты, пористые полимеры, различные углеродные материалы.

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.

Рекордные значения удельной поверхности (до 7000 м²/г по БЭТ), характерные для МОКП, положительно сказываются на их газосорбционных свойствах при низких температурах. С другой стороны, при температурах близких к комнатным поглощение газов, в особенности водорода, значительно уменьшается, ввиду низкой теплоты физической адсорбции. Востребованность МОКП во многих областях привела к тому, что некоторые из них, недавно синтезированные в лабораторных условиях, стали коммерчески доступными материалами: Al-BDC (терефталат алюминия, аналог MIL-53(Al)); Cu-BTC (1,3,5-бензилтрикарбоксилат меди, HKUST-1); Fe-BTC (1,3,5-бензилтрикарбоксилат железа (III) MIL-100(Fe)); Zn-BTB (1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензоат цинка, MOF-177); Zn-mIm (метилимидазолят цинка, ZIF-8); Cr-BDC (терефталат хрома, MIL-101(Cr)).

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.

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 $Pt@MOCP$ методом постсинтетической модификации и оценка их газосорбционных свойств.
3. Получение углеродных материалов из цинксодержащих МОКС методом высокотемпературной карбонизации, исследование их строения и газосорбционных свойств.
4. Оценка эффективности изученных материалов в качестве адсорбентов 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-BTC 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.

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 публикаций по теме диссертации.

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.), «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 преобразовании энергии (г. Мугла, Турция, 2021 г.), шестнадцатой

международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, 2024 г.)

Публикация результатов. Результаты проведенных работ и исследований представлены в 5 научных статьях, 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.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальной части и методик, 6 разделов результатов, заключения, списка литературы из 288 наименований. Работа изложена на 133 страницах, включает 19 таблиц, 85 рисунков.

Основное содержание работы

Во введении рассмотрена актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, касающейся пористых металл-органических каркасных полимеров (МОКП), обозначаемых также как MOF (Metal-Organic Frameworks) и их применения для адсорбции газов. Дано общее представление о их структуре и характерных свойствах. Даны определения абсолютной, избыточной и общей адсорбции газов и способ их измерения или расчета в области высоких давлений. Рассмотрено влияние особенностей структуры МОКП на адсорбцию газов, проанализированы способы повышения водородсорбционной способности МОКП. Рассмотрены способы получения и свойства углеродных материалов из цинксодержащих МОКС. Отражены подходы по оценке эффективности пористых материалов в качестве адсорбентов для систем хранения газа. В заключении главы приведены обоснования направления исследования, перечень исследуемых материалов и подходов к их постсинтетической обработке.

Во второй главе перечислены исследуемые МОКП, которые содержат различные атомы металлов и органические лиганды и имеют различную пористую структуру: Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC, Zn-BTB, Zn-mIm (Sigma Aldrich); Cr-BDC (ИНХ СО РАН). Перечислены исследуемые цинксодержащие МОКС для получения углеродным материалам. Описаны используемые методы исследования: РФА, СЭМ, ИК, ЭПР, КР-спектроскопия, ДСК. Исследование пористой структуры проводилось методом криосорбции азота, а адсорбционное взаимодействие с водородом и метаном изучалось на специальной установке высокого газового давления, в которой реализуется волюметрический метод Сивертса. Приведена методика измерения избыточной адсорбции и математической обработки полученных данных с целью расчета общей адсорбции, изостерической теплоты адсорбции, рабочей

емкости. Описана методика постсинтетической поверхностной модификации МОКП с применением платинового катализатора. Описана методика получения углеродных материалов из цинксодержащих координационных соединений.

В третьей главе приводятся результаты аттестации изученных МОКП методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (рис.1) и криосорбции азота. Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) была рассчитана по стандартной модели БЭТ, объем пор $V_{пор}$ – по модели Гурвича (табл. 1), а распределение пор по размерам (рис.2) определено методом DFT (density functional theory). Наибольшие значения $S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ (табл. 1) были выявлены у Zn-BTB и составили $3700 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1,77 \text{ см}^3/\text{г}$, значения $S_{БЭТ}$ для остальных материалов лежат в диапазоне $680-2880 \text{ м}^2/\text{г}$. Наибольшей микропористостью обладает структура Zn-mIm: вклад микропор в суммарный объем пор $V_{пор}$, и общую удельную поверхность $S_{БЭТ}$ близок к 100%. У мезопористого Cr-BDC вклад микропор минимален и составляет около 35%.

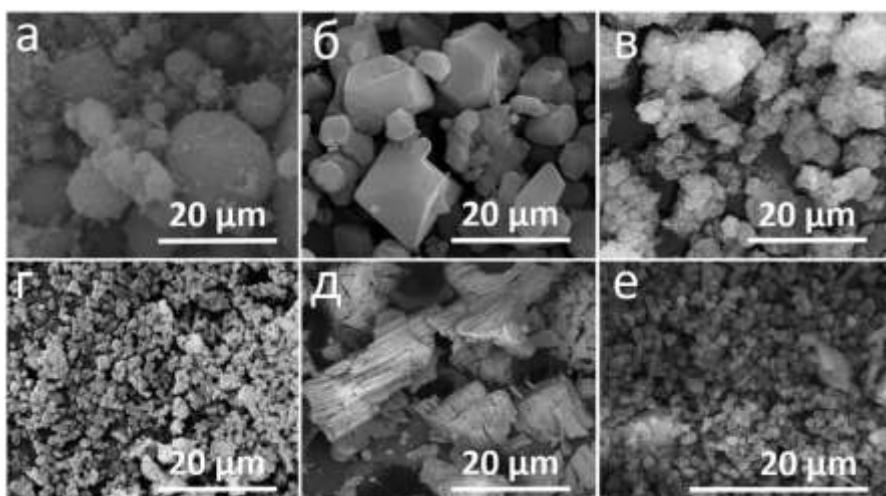


Рисунок 1 – Изображения СЭМ материалов Al-BDC(а), Cu-BTC(б), Fe-BTC(г), Zn-mIm(г), Zn-BTB(д), Cr-BDC(е)

Таблица 1 – Значения $S_{БЭТ}$, $V_{пор}$ и вклад микропор в эти параметры $S_{микро}$, и $V_{микро}$.

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

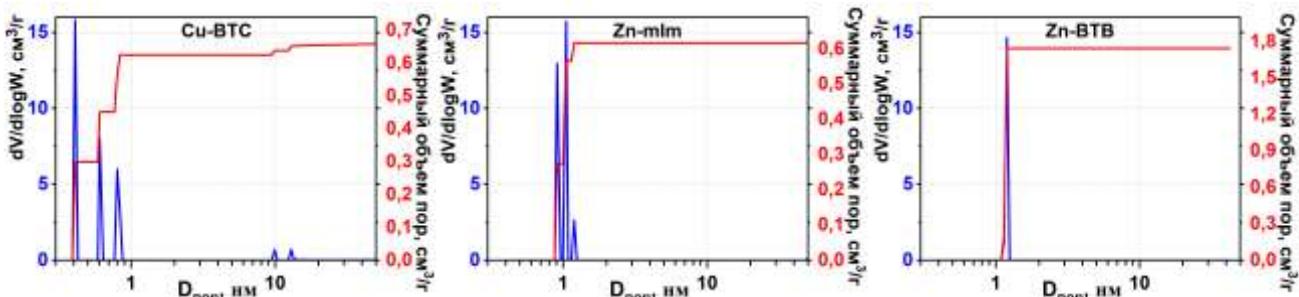


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам, рассчитанное методом DFT

В разделе «Адсорбция метана на исходных МОКП» приведены результаты экспериментально измеренной адсорбции метана в диапазоне давлений до 750 бар, представленные в виде изотерм для температур в 293, 273 и 243 К (рис. 3). Для всех материалов адсорбция проходила полностью обратимо (гистерезис при десорбции не наблюдался) и воспроизводимо (изотермы поглощения при последующих циклах адсорбции/десорбции совпадали).

Все изотермы адсорбции имели характерный вид (рис. 3): в области давлений до 60-100 бар избыточная адсорбция с ростом давления увеличивалась и достигала максимального значения. Дальнейшее увеличение давления приводило к существенному уменьшению величины избыточной адсорбции. Такое поведение полностью соответствует физическому смыслу избыточной адсорбции, которая отражает разность между плотностями адсорбата в газовой и в адсорбированной фазе.

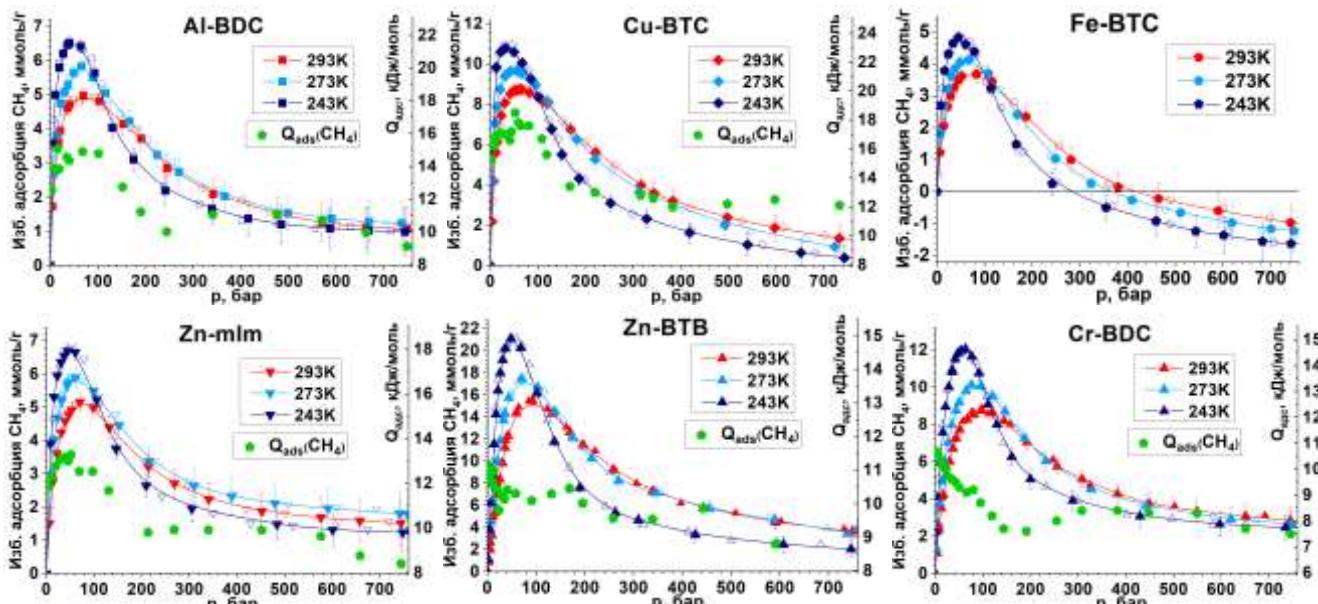


Рисунок 3 – Изотермы избыточной адсорбции и рассчитанные изостерические теплоты адсорбции метана на исследованных МОКП

Понижение температуры закономерно приводит к увеличению избыточной адсорбции и сдвигу максимумов на изотерме в область более низких давлений (рис. 4). Положение максимума определяется величиной приведенной температуры $T_{\text{пр}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$ ($T_{\text{пр}}$ – приведенная температура, $T_{\text{адс}}$ – температура измерения адсорбции, $T_{\text{крит}}$ – критическая температура адсорбата). Между значениями максимума адсорбции и удельной поверхностью при любой температуре наблюдается прямая корреляция.

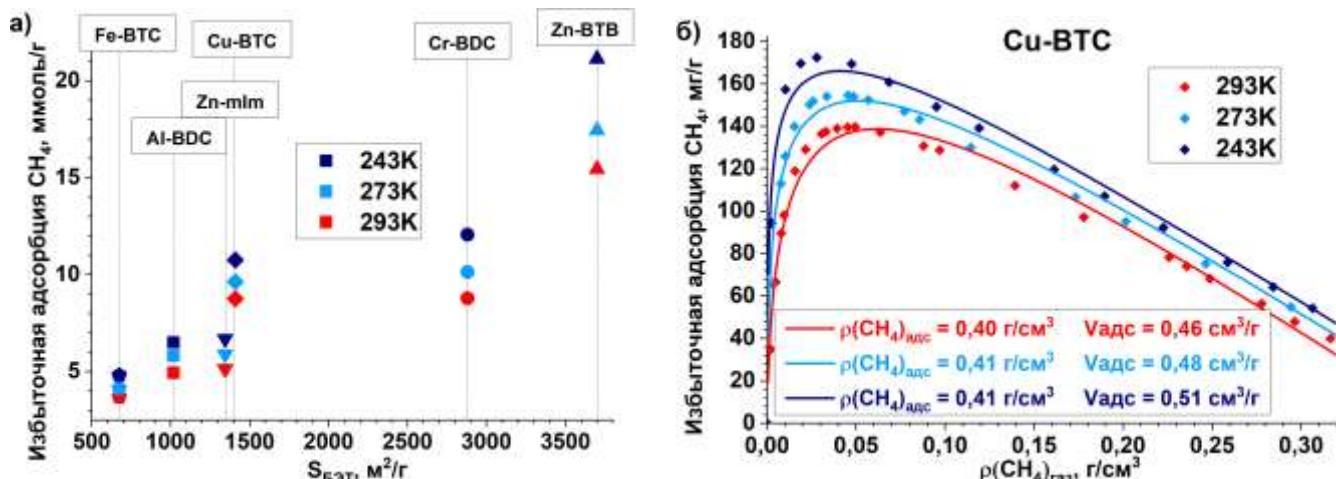


Рисунок 4 – а) зависимость величины максимума избыточной адсорбции CH_4 от $S_{\text{БЭТ}}$; б) описание изотермы избыточной адсорбции метана на Cu-BTC по модели Дубинина-Радушкевича

Оцененные значения плотности ($\rho_{\text{адс}}$) и объема ($V_{\text{адс}}$) адсорбированной фазы метана описываются уравнением Дубинина-Радушкевича (рис. 4б) для сверхкритических состояний [1]. Для всех материалов значения $\rho_{\text{адс}}(\text{CH}_4)$ лежали в диапазоне 0,39-0,44 г/см³, что практически соответствует сжиженному состоянию ($\rho_{\text{жид}}(\text{CH}_4) = 0,415 \text{ г/см}^3$ при -164,6°C и 1 бар).

Изотермы общей адсорбции, которые соответствуют суммарному количеству адсорбированного и газообразного метана в порах МОКП, для всех материалов и во всем диапазоне давлений имели Лэнгмюровский вид (рис. 5а). При высоком давлении Zn-BTB и Cr-BDC демонстрируют максимальное по сравнению с остальными МОКП содержание метана, что связано с высокими значениями $V_{\text{пор}}$, и, как следствие, с большим вкладом в общую адсорбцию количества газообразного метана в порах.

Изостерическая теплота адсорбции $Q_{\text{адс}}$ была рассчитана по уравнению Клаузиуса-Клайперона. Для всех МОКП, отмечен рост $Q_{\text{адс}}$ с повышением давления, что связано с наличием в их структуре микропор (0,9-1,1 нм), в которых реализуется двухслойное заполнение молекулами метана [2]. Исключением является мезопористый Cr-BDC в котором поры указанного размера отсутствуют.

В разделе «Адсорбция водорода на исходных МОКП» по результатам исследований отмечено, что вид изотерм избыточной адсорбции водорода при 243-293 K (рис. 5а) отличается от изотерм адсорбции метана: отсутствуют максимумы избыточного поглощения, а его абсолютные значения крайне малы. Изотермы адсорбции водорода при 77 K, имеют схожий вид с изотермами адсорбции метана (рис. 5б), что связано с определяющей ролью приведенной температуры $T_{\text{пр}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{кр}}$.

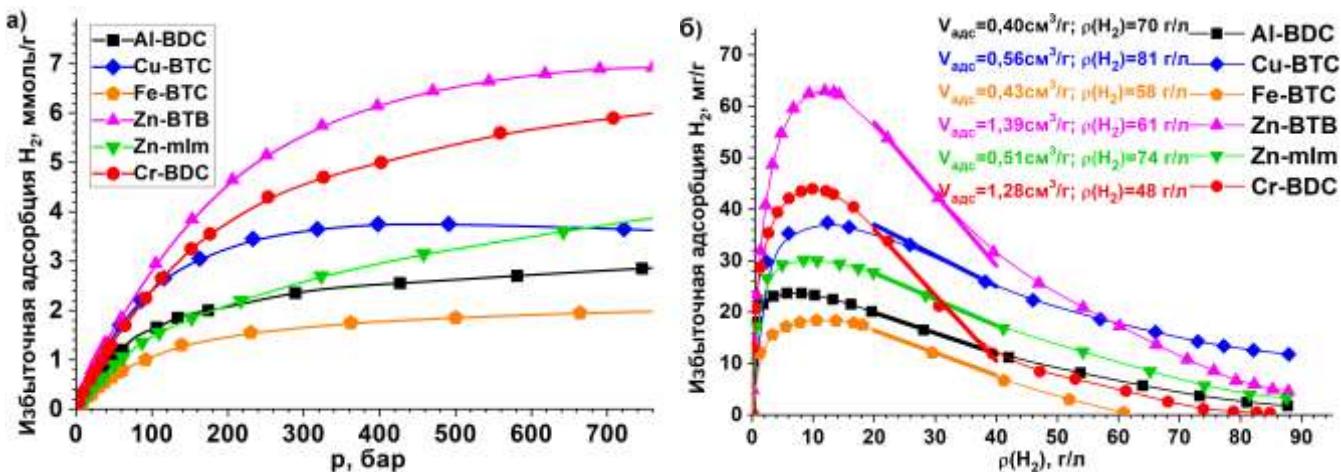


Рисунок 5 – Изотермы избыточной адсорбции водорода при: а) 77 К; б) 293 К

Плотность адсорбированной фазы $\rho_{\text{адс}}(H_2)$ при 77 К, оцененная методом линейной аппроксимации, составила 48-81 г/л (рис. 5б). Наибольшая $\rho_{\text{адс}}(H_2)$ отмечена у Cu-BTC, что, вероятно, связано с наличием координационно ненасыщенных металлических центров (КМНЦ) меди и частичного хемосорбционного механизма взаимодействия с ними за счет обратимого восстановления Cu^{2+}/Cu^+ в структуре при высоком давлении водорода, возможность которого в присутствии восстановителей отмечалось в литературе [3].

Расчет общей адсорбции водорода показал, что наибольшие значения поглощения при 750 бар демонстрирует Zn-BTB и Cr-BDC благодаря существенным значениям $V_{\text{пор}}$ (табл. 2).

Изостерическая теплота адсорбции водорода ($Q_{\text{адс}}$) (табл. 2) с ростом давления уменьшается, что свидетельствует о гомогенности поверхности материалов и отсутствии сильных адсорбционных центров.

Таблица 2 – Значения общей адсорбции водорода при различных температурах и рассчитанные изостерические теплоты адсорбции для исследованных МОКП

Материал	Общее поглощение ммоль/г, при температуре				Рассчитанная $Q_{\text{адс}}$, кДж/моль	
	77 К	243 К	273 К	293 К	5 бар	750 бар
Al-BDC	18,1	13,3	12,1	11,4	5,2	4,2
Cu-BTC	33,4	21,6	18,9	17,2	6,8	7,6
Fe-BTC	10,6	9,5	9,0	8,8	7,5	2,2
Zn-mIm	28,5	19,2	17,9	17,1	4,2	2,5
Zn-BTB	76,3	47,0	45,0	43,6	3,3	1,5
Cr-BDC	54,5	37,2	34,9	33,5	3,5	2,4

Специфическое поведение отмечено для взаимодействия с водородом Cu-BTC. Термодинамика сорбции водорода в области средних давлений, как и для остальных материалов, уменьшается с 6,8 до 5,0 кДж/моль, однако при повышении давления вновь возрастает вплоть до 7,6 кДж/моль. Это, как и повышение плотности

адсорбированного водорода, дополнительно указывает на изменение природы адсорбционных центров, связанное с обратимым восстановлением $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [3].

В разделе «Постсинтетическая модификация для увеличения адсорбции водорода» приведены результаты постсинтетической поверхностной модификации МОКП и ее влияния на водородсорбционную емкость. Модификация заключалась в совместной механохимической активации МОКП с глюкозой и катализатором Pt/C (в массовом соотношении 10:1:1), с последующей термической обработкой для карбонизации глюкозы. В качестве катализатора был использован коммерческий материал E-Tek, содержащий платиновые частицы размером 3 нм на углеродном носителе. Термическую обработку проводили в вакууме при температуре 160 °C (выдержка 1 час) и 180 °C (выдержка 5 часов). В результате такой модификации между частицами МОКП и катализатора образовывались углеродные «мостики», обеспечивающие диффузионный транспорт диссоциированного водорода с катализатора на пористый каркас МОКП.

Исследование влияния двух типов механической обработки смеси МОКП, катализатора и глюкозы проводилось на материале Cr-BDC:

- ручное растирание в агатовой ступке в течении 10 минут (**Cr-BDC+Pt/C-a**);
- в планетарной шаровой мельнице (в среде аргона) в течении 10 минут и 100 об/мин (**Cr-BDC+Pt/C-b**).

По результатам РФА у обоих материалов (рис. 6а) было установлено уширение рефлексов исходного образца Cr-BDC. Отмечена повышенная концентрация микронапряжений ε по уширению рефлексов у Cr-BDC+Pt/C-b (0,45 %), по сравнению с Cr-BDC+Pt/C-a (0,051 %) и исходного Cr-BDC (0,017 %). Одновременно регистрировалось уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ с 2880 м²/г до 1810 м²/г (Cr-BDC+Pt/C-a) и 1780 м²/г (Cr-BDC+Pt/C-b), что связано с заполнением пор продуктами карбонизации глюкозы.

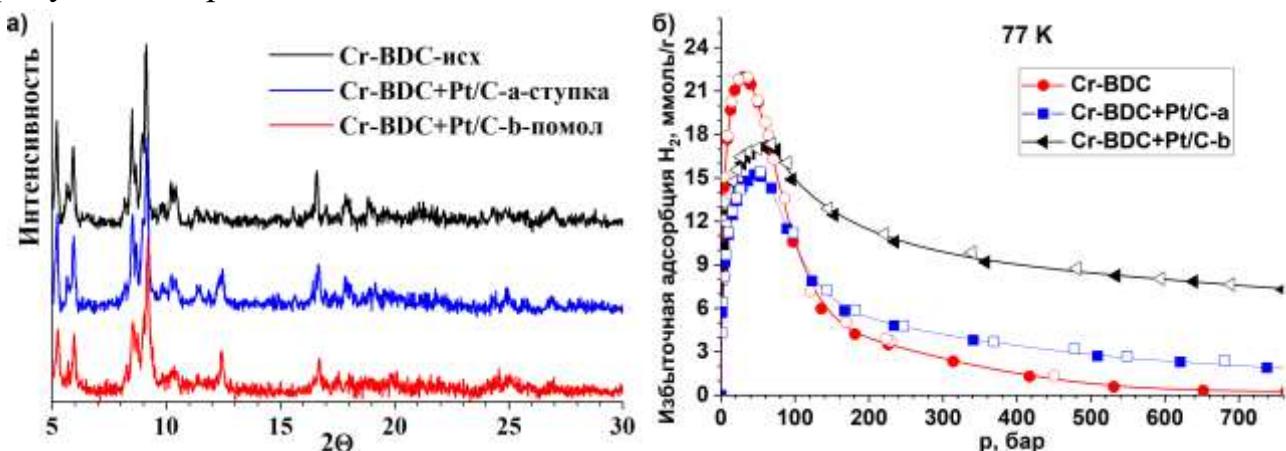


Рисунок 6 – РФА (а) и изотермы адсорбции водорода (б) исходного Cr-BDC, модифицированного Cr-BDC+Pt/C-а и Cr-BDC+Pt/C-б

При адсорбции водорода в области высоких давлений наибольший эффект отмечен для образца Cr-BDC+Pt/C-b: несмотря на уменьшение удельной поверхности, избыточная адсорбция при 77 К (рис 6б) превышает соответствующие значения для исходного Cr-BDC. Особо стоит отметить различие в адсорбционной способности Cr-BDC+Pt/C-a и Cr-BDC+Pt/C-b, что связано с существенно большей дефектностью структуры при использовании высокоэнергетического размола в шаровой мельнице.

Аналогичный метод модификации был использован для Zn-mIm и Cu-BTC, где также было зафиксировано повышение избыточной адсорбции водорода при давлениях выше 200 бар.

На дифрактограмме модифицированного Cu-BTC после измерения адсорбции водорода была обнаружена фаза металлической меди (рис. 8). Для более детального исследования влияния постсинтетической модификации на Cu-BTC были исследованы образцы серии Cu-BTC на промежуточных стадиях обработки. По полученным результатам был сделан вывод, что механическая активация в мельнице не приводит к значимому изменению структуры **Cu-BTC(Pt/C)-G** (смесь Cu-BTC, Pt/C и глюкозы *после механической активации до проведения термической обработки*) (рис. 8).

По результатам ДСК термической обработки Cu-BTC(Pt/C)-G был выявлен значительный экзотермический эффект в 192 Дж/г, который следовал с небольшой задержкой за плавлением глюкозы. На дифрактограмме образца Cu-BTC+Pt/C-b отсутствуют рефлексы плоскостей (600) и (200) (рис. 7), которые сформированы атомами кислорода карбоксилатной группы [4], связанной с димерами меди. Структура Cu-BTC при этом претерпевает тетрагональное искажение кристаллической решетки Cu-BTC с увеличением параметров решетки (рассчитанные методом Ле Бейля), а $S_{БЭТ}$ уменьшается с 1410 м²/г до 440 м²/г.

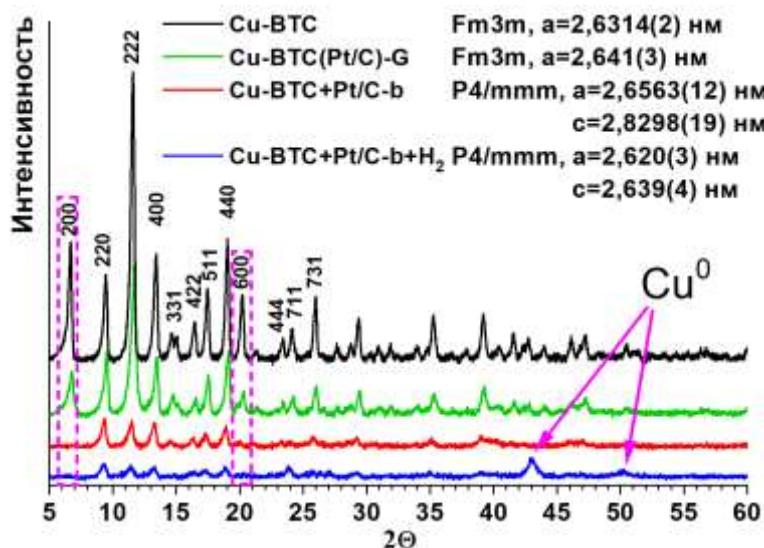


Рисунок 7 – Дифрактограммы исследованных образцов серии Cu-BTC и плоскости (200) и (600) в структуре Cu-BTC

Результаты ИК-спектроскопии Cu-BTC+Pt/C-b свидетельствовали об изменении колебаний атомов в группе COO^- (рис. 8а) ввиду появления плеча у полосы 1646 см^{-1} . На спектрах ЭПР (рис. 8б) плавление и карбонизация глюкозы привели к расщеплению основного пика при 300 мТ и появлению плеча при 212 мТ на спектре Cu-BTC+Pt/C-b. В совокупности все приведенные данные указывают на изменение в связи меди с COO^- группой в структуре Cu-BTC после термической обработки, в результате которой частицы МОКП взаимодействовали с расплавом глюкозы с наблюдаемым экзотермическим эффектом.

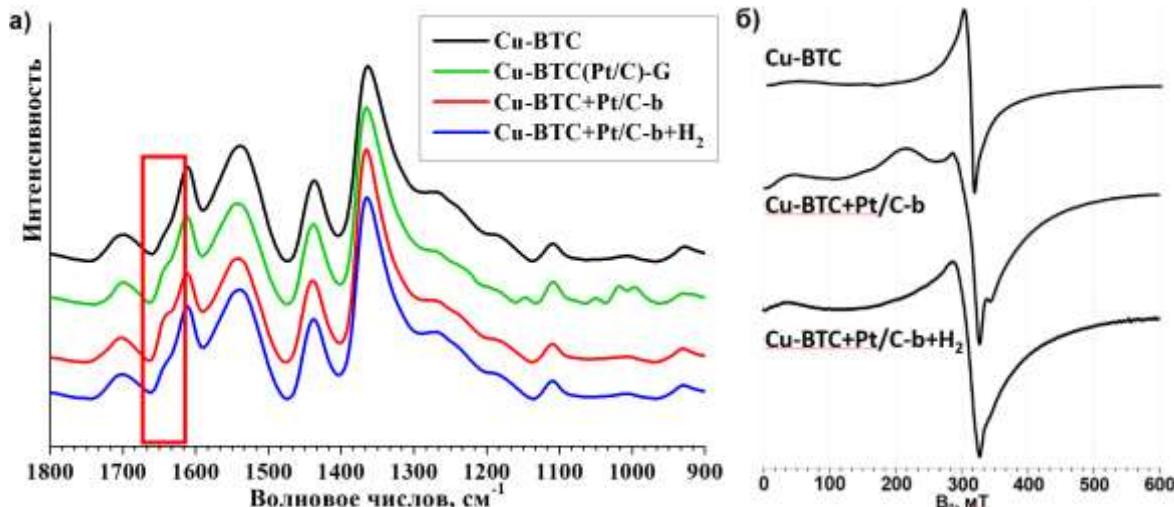
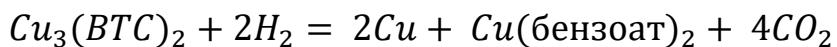
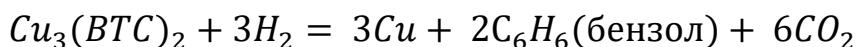


Рисунок 8 – результаты исследования образцов серии Cu-BTC методом: а) ИК спектроскопии б) ЭПР спектроскопии

Взаимодействие Cu-BTC и Cu-BTC+Pt/C-b с водородом было исследовано методом микрокалориметрии Тиана-Кальве. Было обнаружено, что при первичном взаимодействии Cu-BTC+Pt/C-b с водородом проявляется существенно больший удельный экзотермический эффект (4 Дж/г) по сравнению с исходным ($\sim 0,2 \text{ Дж/г}$) Cu-BTC (рис. 9а). Одновременно фиксируется повышение давления в системе, свидетельствующее об определенном газовыделении. С учетом появления на дифрактограмме Cu-BTC+Pt/C-b+H₂ рефлексов металлической меди (рис. 7), такой эффект может быть связан с образованием CO_2 в процессе декарбоксилирования терефталатного лиганда:



Стоит отметить, что после первичного взаимодействия Cu-BTC+Pt/C-b с водородом, его структура стала схожа с исходным Cu-BTC. Все изменения, наблюдавшиеся на дифрактограммах РФА (рис. 7), ИК- и ЭПР-спектрах, уменьшаются: параметр $c = 2,639(4) \text{ нм}$ стал сопоставим с $a = 2,6314(2) \text{ нм}$ исходного Cu-BTC; плечо у полосы 1646 см^{-1} (рис. 8а) и 212 мТ (рис. 8б) уменьшается. Было сделано предположение, что в процессе карбонизации глюкозы,

помимо изменения всей структуры Cu-BTC, образуются высокодефектные фрагменты, неустойчивые к воздействию водорода.

В последующих исследованиях Cu-BTC+Pt/C-b демонстрировал устойчивость при взаимодействии с водородом; адсорбция протекала полностью обратимо вплоть до 750 бар. Несмотря на деградацию части каркаса, избыточная адсорбция водорода при 77 К на Cu-BTC+Pt/C-b при давлениях выше 460 бар превышает соответствующие значения для исходного Cu-BTC. При температуре 293 К аналогичный эффект наблюдается уже при давлении 300 бар (рис. 9б).

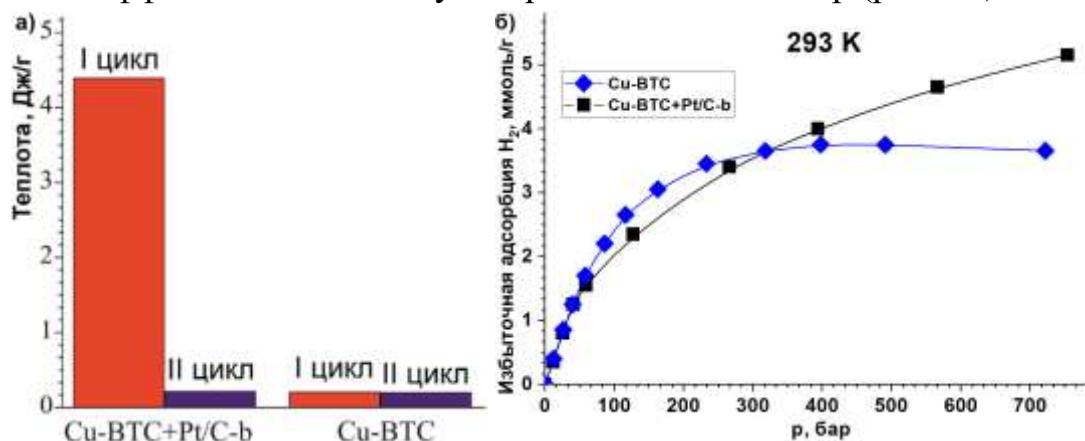


Рисунок 9 – а) удельная теплота взаимодействия H_2 с Cu-BTC+Pt/C-b и Cu-BTC измеренная методом Тиана-Кальве; б) изотермы адсорбции H_2 при 293 К Cu-BTC и Cu-BTC+Pt/C-b

Был предложен механизм повышения избыточной адсорбции на модифицированных МОКП в области высоких давлений. Благодаря вторичному спилловеру атомарный водород переходит с частицы катализатора через углеродный «мостик» на частицу МОКП, диффундирует на некоторое расстояние вглубь структуры материала и рекомбинирует, возвращаясь в газовую фазу. Повышение давления будет приводить к увеличению длины «пробега» атомарного водорода и, как следствие, к увеличению общего количества диффундирующего водорода. Это в свою очередь будет отражаться в виде повышения эффективной избыточной адсорбционной емкости. Таким образом для МОКП+Pt/C-b реализуется два механизма адсорбции: классическая и «динамическая диффузионная». Возможность таких процессов и их зависимость от давления была продемонстрирована в литературе [5], где отмечалось, что наличие дефектов в кристаллической структуре способствует диффузии атомарного водорода по каркасу МОКП. По этой причине стадия механической активации в постсинтетической модификации является ключевой.

В разделе «**Цинксодержащие МОКС как прекурсоры для пористых углеродных материалов**» приведены результаты реализации альтернативного подхода к получению эффективных адсорбентов для хранения газов в виде высокопористых углеродных материалов (УМ) из цинксодержащих МОКС.

Основная идея заключается в термической обработке исходного соединения, органическая часть которого выступает в роли источника углерода, а цинк в процессе термической обработки восстанавливается и испаряется ($T_{\text{кип}}=908$ °C), формируя специфическую пористую структуру. Такой подход был реализован с использованием МОКП [6], однако учитывая сложность синтеза и их очистки было предложено рассмотреть в качестве прекурсора непористые и не требующие активационной обработки цинк-органические соединения. Для исследований были использованы цинкодержащие МОКС, синтезированные в ИОНХ РАН, с моно-, би- и тридентатными органическими лигандами (табл. 3).

Таблица 3 – Использованные соединения, их химическая формула, температура предварительного отжига T_1 , обозначения полученного углеродного материала и доля связей C-C(sp²) и C-C (sp³) в нем

Название соединения	Химическая формула	T_1 , °C	УМ	Доля C-C(sp ²), ат. %	Доля C-C(sp ³), ат. %
XO-14	[Zn(naph) ₂ (H ₂ O) ₃]	180	C ₁₀₀₀ -X14	94,9	5,1
XO-29	[Zn(naph) ₂ (opd) ₂]	220	C ₁₀₀₀ -X29	91,7	8,3
MS-2	[Zn(1,4-bdc(H ₂ O) ₃)] _n	250	C ₁₀₀₀ -M2	99,9	0,1
MS-3	[Zn(H(1,2-bdc)) ₂ (H ₂ O)]	290	C ₁₀₀₀ -M3	96,3	3,7
MS-4	[Zn ₃ (btc) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	270	C ₁₀₀₀ -M4	99,9	0,1
MS-5	[Zn(1,3-bdc)(H ₂ O)] _n	250	C ₁₀₀₀ -M5	99,8	0,2

naph – нафтоат; opd – ортофенилдиамин; 1,4-bdc – терефталат; 1,2-bdc – 1,2-изофталат; btc – 1,3,5-трикарбоксилат; 1,3-bdc – изофталат

Было отмечено, что основная потеря массы при термической обработке происходит до начала карбонизации. Поэтому методика термической обработки была оптимизирована с учетом природы выбранных цинк-органических соединений, предполагающей возможность структурного перестроения и дополнительной сшивки (cross-linking) между лигандами за счет межмолекулярного π-π взаимодействия или водородных связей C-H···O. Температуры возможной сшивки (T_1) устанавливались методом ДСК и для всех материалов серии XO и MS лежали в диапазоне 180-290 °C (табл. 3). Перед разложением органической части (при 500 °C) проводилась выдержка при температуре T_1 в течение 2 часов. В результате было зафиксировано изменение кристаллической структуры материалов после такой выдержки (рис. 10), а выход УМ существенно увеличился в 2-3,5 раза.

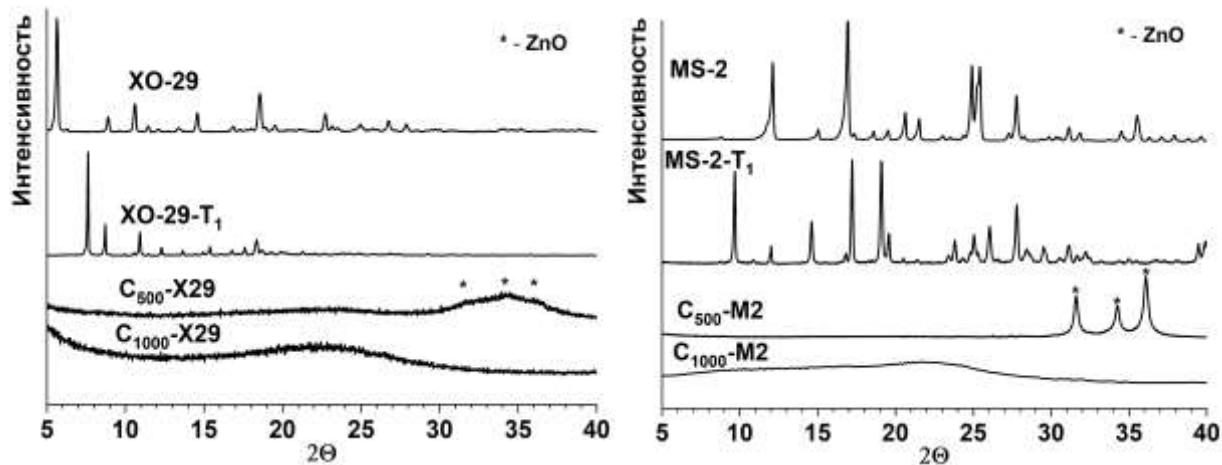


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов XO-29 и MS-2 и полученных УМ C₁₀₀₀-X29 и C₁₀₀₀-M2

По данными РФА (рис. 10) и КР-спектроскопии (рис. 11а) не удалось зафиксировать существенных различий полученных УМ серий C₁₀₀₀-X и C₁₀₀₀-M. Данные РФЭС (рис. 11б) продемонстрировали большую дефектность для образцов C₁₀₀₀-M3, C₁₀₀₀-X14, C₁₀₀₀-X29 за счет большей доли связи C-C(sp³) (табл. 3) по сравнению с C₁₀₀₀-M2, C₁₀₀₀-M4, C₁₀₀₀-M5, а также наличие кислорода в составе функциональных алифатических и эфирных групп O=C-O.

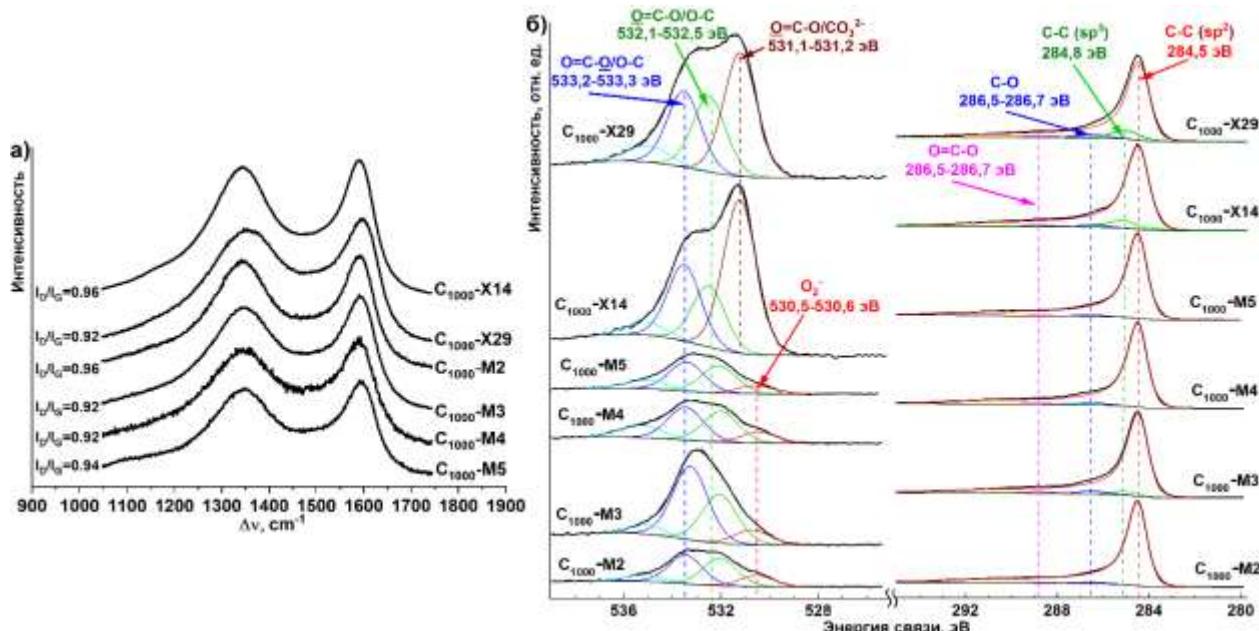


Рисунок 11 – результаты исследования полученных УМ методами: а) КР спектроскопии; б) РФЭС высокого разрешения

Причиной выявленного различия в доле C-C(sp³) является тип органических лигандов: полидентатные для первой группы и монодентатные для второй. В результате в последнем случае наблюдается более высокая концентрация поверхностных дефектов и кислородсодержащих функциональных групп.

Полученные УМ обладают выраженной микро-мезопористостью, о чем свидетельствовало существенное поглощение азота при 77 К в области $p/p_0 = 0-0,05$

и последующее его увеличение с ростом давления (рис. 12а). Наличие выраженного гистерезиса (тип Н2) при десорбции азота для серии C₁₀₀₀-Х при давлении $p/p_0 = 0,5$ свидетельствует о сложной сети связанных пор в форме "колбочек" с примерно равным диаметром «горлышка». Для C₁₀₀₀-М гистерезис типа Н3 и Н4 указывает (рис. 12а), что УМ представляют собой твердые материалы, состоящие из агрегированных нежестких пластинчатых частиц, что соотносится с их морфологией [7]. Рассчитанные значения $S_{БЭТ}$ коррелируют с атомным соотношением Zn/C в исходном МОКС (рис. 12б). Для серии C₁₀₀₀-Х максимальная удельная поверхность составила 850 м²/г у C₁₀₀₀-Х14, а в серии М - 1590 м²/г для C₁₀₀₀-М4.

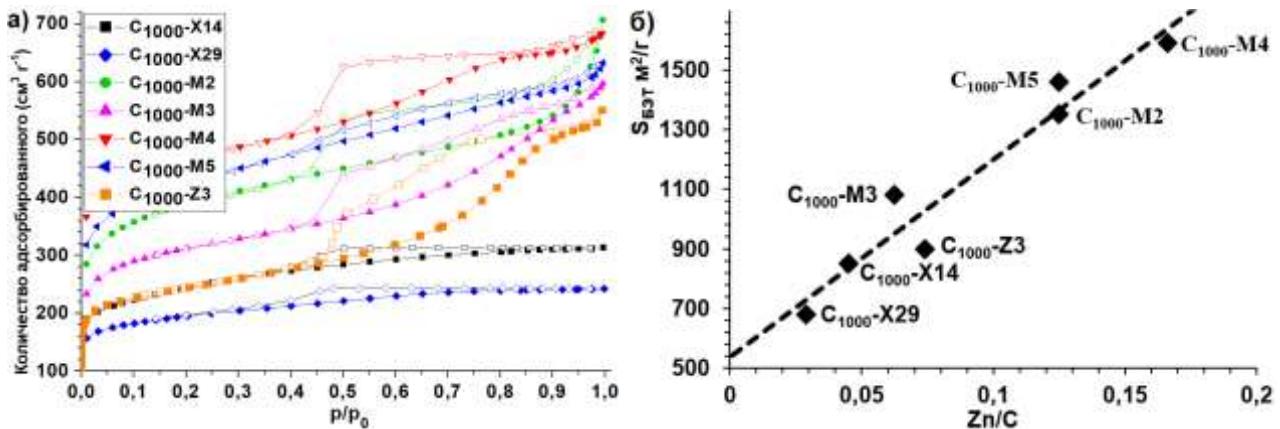


Рисунок 12 – а) изотермы адсорбции азота при 77 К на полученных УМ; б) зависимость $S_{БЭТ}$ полученных УМ от атомного отношения Zn/C в исходном МОКС

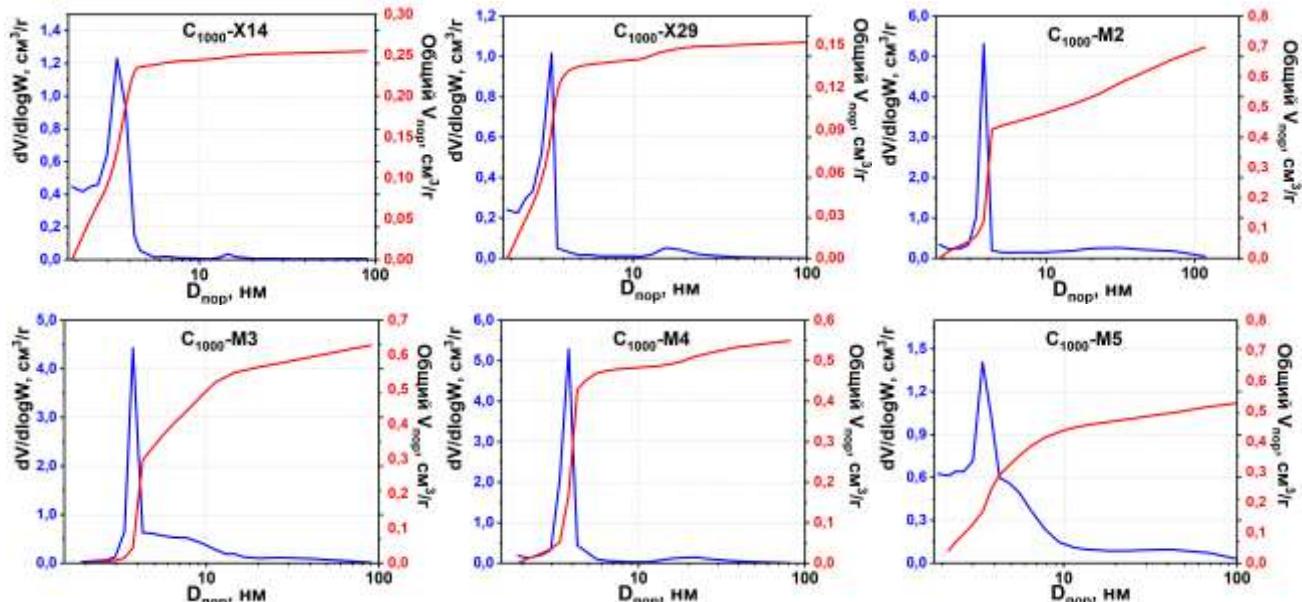


Рисунок 13 – Распределение пор, полученных УМ, по модели ВЖН по десорбционным данным

Распределение пор по размерам по модели ВЖН (рис. 13) продемонстрировало схожий диаметр «горлышка» поры среди всех УМ около 3,5 нм. На основании этого сделан вывод, что процесс образования пор в углеродных материалах, получаемых за счет выпаривания цинка, происходит лавинообразным образом по достижении парами цинка определенного предельного давления. В результате чего полости,

образованные при восстановлении оксида цинка, соединяются между собой каналами одинакового диаметра.

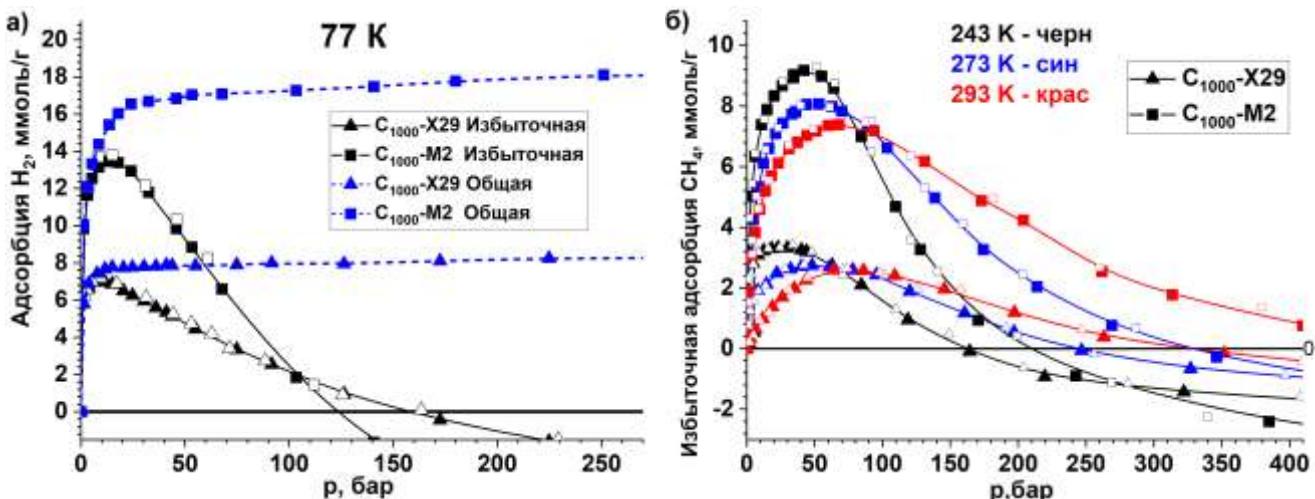


Рисунок 14 – Изотермы избыточной адсорбции на полученных УМ: а) водорода при 77 К; б) метана при 243-293 К

Результаты измерений адсорбции водорода и метана для материалов C_{1000} -M2 и C_{1000} -X29 приведены на рисунке 14. Вид изотерм избыточного поглощения, как и для пористых МОКС, зависел от значений $T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$. При высоком давлении наблюдается переход избыточной адсорбции в область отрицательных значений. Такой вид изотерм может быть связан с аморфизированной структурой углеродных материалов, что препятствует дополнительному уплотнению адсорбата в порах [8]. Максимум избыточного поглощения как для водорода, так и для метана коррелирует с удельной поверхностью УМ. Наибольшей адсорбционной емкостью обладает C_{1000} -M2: 13,5 ммоль/г (H_2 77 К) и 7,2 ммоль/г (CH_4 293 К).

Отмечена аномально высокая изостерическая теплота адсорбции метана в 35 кДж/моль для образца C_{1000} -X29, обладающего максимальной среди изученных материалов степенью дефектности.

В разделе «**Оценка эффективности МОКП для хранения газов**» приведены результаты расчетов количества газа в емкости, полностью заполненной адсорбентом. Для корректной сравнительной оценки необходимо использовать параметр *рабочей емкости*, который учитывает плотность адсорбента и остаточное содержание газа при 5 бар (рис. 15а). Изотермы рабочей емкости строились совместно с изотермой сжатого газа (рис. 15б).

Давление в точке пересечения изотерм (рис. 15б) отражает максимальное теоретическое давление, при котором эффективность адсорбента равна нулю ($p_{\text{нз}}$). Для водорода при 77 К максимальное $p_{\text{нз}}$ составило 80 бар, для метана при 293 К – 280 бар, что означает ограниченную применимость МОКП для систем хранения высокого давления.

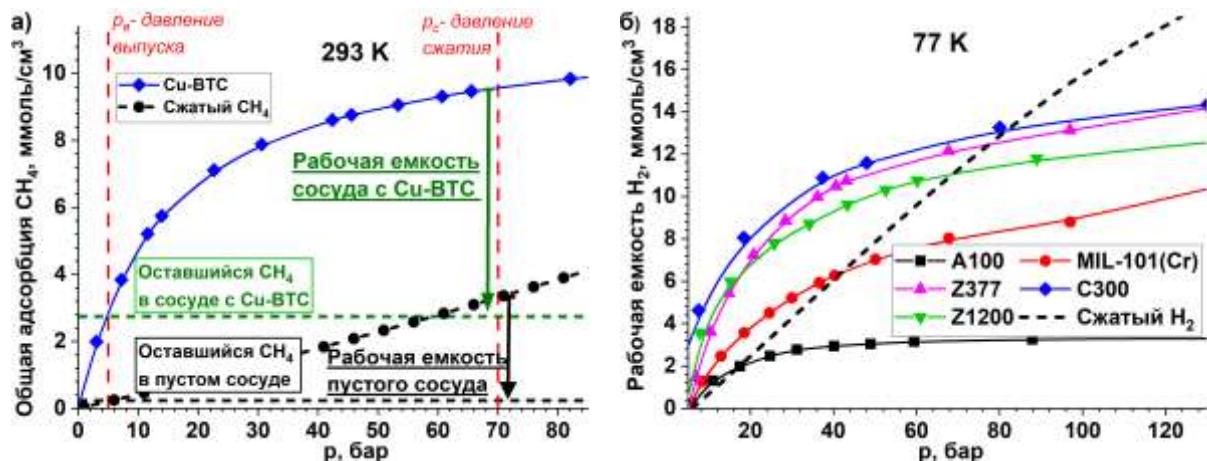


Рисунок 15 – а) физический смысл рабочей емкости сжатого газа и системы хранения с адсорбентом на примере общей адсорбции метана на Cu-BTC; б) изотермы рабочей емкости исследованных МОКП и сжатого водорода при 77К

Таблица 4 – Параметры давления нулевой эффективности для исследованных МОКП и углеродных материалов.

Температура, К	Параметр $p_{n\emptyset}$ при адсорбции метана на материале, 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	27	102
293	116	162	215	282	136	44	143
Параметр $p_{n\emptyset}$ при адсорбции водорода на материале, бар							
77	16	82	68	76	41	-	19
293	-	84	127	-	-	-	270

Реальная эффективность МОКП определяется оптимальным сочетанием нескольких факторов: высокая пористость, высокая плотность адсорбента и его газопоглощающая способность при давлении 5 бар. Пористость и плотность адсорбента влияют на избыточное и общее волюметрическое поглощение. Высокое же поглощение при малом давлении уменьшает эффективность, поскольку существенная часть хранимого газа остается в адсорбированном виде.

Альтернативным вариантом использования адсорбционных свойств МОКП может быть их применение в компрессионных установках, в которых повышение давления в емкости достигается за счет высвобождения адсорбированного газа при нагревании. При загрузке в 1 бар и 77 К с последующим нагревом до 293 К наибольшее давление в 330 бар достигается для системы с Al-BDC (рис. 16).

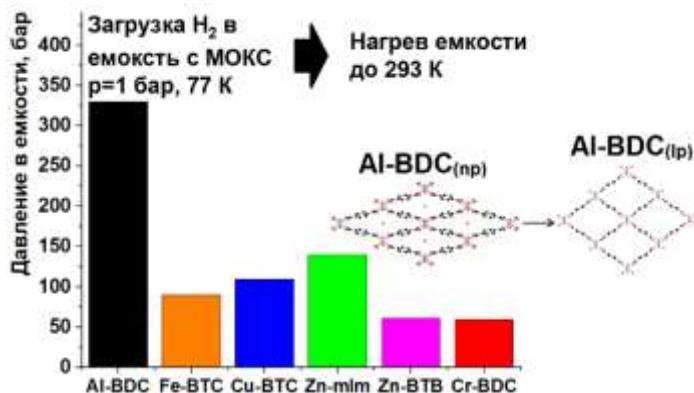


Рисунок 16 – Рассчитанное давление H_2 в емкости с МОКП после загрузки при 77 К и 1 бар и последующего нагрева до 293 К; переход структуры Al-BDC от узкопористой (np) до широкопористой (lp) формы

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). Нагревание 77 К → 293 К приводит к переходу узкопористой формы Al-BDC в широкопористую (рис. 16), что сопровождается резким уменьшением водородсорбционной емкости и высвобождению дополнительного количества газа по сравнению с другими, не обладающими подобной лабильностью МОКП.

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 $T_{\text{пр}} = T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$. 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 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 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 микромезопористых 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 монодентатными 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 метилимидазолятным 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 воспроизведимо.

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 $T_{\text{адс}}/T_{\text{крит}}$, 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 выше 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.

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 // International journal of energy research. – 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 // Physical Chemistry Chemical Physics. – 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 // International journal of energy research. – 2022. – V. 46. – № 15. – P. 21937-21947. – EDN: TVBWRP. 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. – Т. 6. – № 1. – С. e523. – EDN: EMCFKP. doi.org/10.1002/est2.523. 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 пл. / вклад автора 35%.

Список использованной литературы

1. 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.
2. 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 // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. – 2018. – V. 54. – P. 347-353.
3. X. M. Liu, S. Rather, Q. Li et al., Hydrogenation of CuBTC Framework with the Introduction of a PtC Hydrogen Spillover Catalyst // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – P. 3477-3485.
4. A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, H.-C. Zhou, Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks // Applied Crystallography. Cryst. – 2013. – V. 46. – P. 46-55.
5. G. Zhan, H.C. Zeng, Hydrogen spillover through Matryoshka-type $(\text{ZIFs} @)_{n-1}\text{ZIFs}$ nanocubes // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – P. 3778.
6. 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.
7. R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 97. – P. 2791-2791.
8. A. M. Tolmachev, Adsorption of Gases, Vapors, and Solutions: I. Thermodynamics of Adsorption // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface. – 2010. – V. 46. – P. 170-183.