

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА. ЧАСТЬ 1 (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. И. Кнерельман^{1,*}, Ю. А. Карозина¹, И. Г. Шунина¹, И. В. Седов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kge@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2021 г.

После доработки 14 февраля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

Настоящий обзор посвящен анализу результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем хранения природного газа. В первой части обзора рассмотрены требования, предъявляемые к потенциальным адсорбентам метана. Показано, что углеродные материалы обладают целым рядом свойств, позволяющих использовать их в системах аккумулирования природного газа. Рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств высокопористых углеродных материалов, включая активированные угли, углеродные волокна, нанопористые сферы, композиционные материалы на основе графена. Основное внимание уделено способам повышения адсорбционной емкости углеродных адсорбентов по отношению к метану, в том числе путем создания развитой пористой структуры, функционализации, увеличения плотности адсорбентов, создания композитов на их основе.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, хранение природного газа, адсорбция метана, углеродные композиты

DOI: 10.31857/S0028242122040013, **EDN:** IFTJNK

Список используемых сокращений

СТД – стандартные температура и давление;
КПГ – компримированный (сжатый) природный газ;
СПГ – сжиженный природный газ;
АПГ – адсорбированный природный газ;
МОК (или MOF) – металлоорганические каркасные материалы;
ZIF – цеолитные имидазолатные каркасные материалы;
COF – ковалентные органические каркасные материалы;
POP – пористые органические полимерные сетки;
ARPA-E (Advanced Research Projects Agency – Energy) – Агентство перспективных исследований

в области энергетики Департамента энергетики США;

DOE (U.S. Department of Energy) – Департамент энергетики США;

MOVE (Methane Opportunities for Vehicular Energy) – программа «Возможности использования метана для автомобильной энергетики» Агентства перспективных исследований в области энергетики Департамента энергетики США;

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, вычисленная по теории Брунауэра–Эммета–Теллера;

GCMC – метод моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля;

DFT – теория функционала плотности;

AU – активированный уголь;

GO – оксид графена;

rGO – восстановленный оксид графена;

frGO – функционализированный восстановленный оксид графена;

trGO – термовосстановленный оксид графена;

MGN – многослойные графеновые наноструктуры;

OMC – упорядоченный мезопористый углерод;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

a-GDC – высокопористый активированный углерод на основе графена;

aOMC – активированный упорядоченный мезопористый углерод.

В настоящее время по причине роста доли трудноизвлекаемых и трудноперерабатываемых запасов нефти актуальной является задача использования альтернативных видов углеводородного сырья в энергетике и транспортной сфере. В связи с этим возрастает потенциал использования природного газа, который является дешевым и доступным источником углеводородов. По оценкам экспертов, рост объемов потребления природного газа будет максимальным среди ископаемых видов топлив в глобальном масштабе (прогнозируемый рост потребления 1.4–2.2% в год) [1]. Основной компонент природного газа – метан, обладает высокой теплотой сгорания (50 МДж/кг) и самым высоким среди углеводородов молярным соотношением H : C, что обеспечивает наименьший выброс CO и CO₂ на единицу производимой энергии при его использовании. Кроме того, природный газ содержит гораздо меньше серы и азота, чем нефтяное сырье, что делает его экологически более чистым топливом, чем бензин. Перевод бензиновых автомобилей на природный газ приводит к уменьшению содержания CO, CO₂ и оксидов азота в выхлопных газах, соответственно, на 86, 26 и 77% [2].

Тем не менее, практическое применение природного газа в качестве топлива, в частности для автотранспорта, ограничено из-за отсутствия безопасных систем хранения высокой емкости. В настоящее время наиболее распространенными являются системы хранения природного газа в сжатом (при 288–300 К и 180–200 бар) и сжиженном (при 110 К и 2–6 бар) состоянии. При этом объемная плотность, приведенная к стандартным темпера-

туре и давлению (273.15 К и 1 бар, далее – STD), сжатого (сжиженного) газа (КПГ) составляет от 220 до 260 м³ (STD)/м³ сосуда), а сжиженного газа (СПГ) – от 470 до 570 м³ (STD)/м³ [3]. Несмотря на ряд достоинств – относительную простоту заполнения и выгрузки емкостей, высокую объемную плотность сжиженного газа, оба способа имеют существенные недостатки. В первую очередь, это – необходимость в повышенных мерах безопасности и специальном дорогостоящем оборудовании, а также высокие энергетические затраты. При температуре выше –80°C (в зависимости от точного состава) природный газ переходит в сверхкритическое состояние, в котором его нельзя сжижать за счет увеличения давления [4]. Одна из проблем использования природного газа в автомобилестроении – низкая объемная плотность энергии: 9.2 МДж/л для КПГ при 250 бар против 34.2 МДж/л для бензина [5]. Поэтому на сегодняшний день существует острая необходимость в создании альтернативных систем хранения и транспортировки природного газа.

В качестве одного из вариантов решения проблемы в ряде работ рассматривается возможность хранения природного газа в виде гидратов (например, [6, 7]. В газовых гидратах молекулы газа заключены внутри каркасов из молекул воды. Один кубометр гидрата метана содержит до 180 м³ газообразного метана (в пересчете на STD) [8]. Однако такой способ трудно реализуем на практике, так как газовые гидраты устойчивы в узком интервале температур (из-за образования льда при низких температурах и интенсивного испарения при температуре выше 30°C). Еще более существенной проблемой является очень медленная кинетика образования гидратов – процесс может длиться несколько дней и даже недель [5].

Сегодня в качестве наиболее перспективных рассматриваются адсорбционные системы хранения природного газа (АПГ), в которых компоненты природного газа аккумулируются сорбирующими материалами. Объемная плотность хранения газа в адсорбционных системах должна быть не меньше плотности сжатого газа. При этом рабочее давление, при котором происходит сорбционное аккумулирование газа, может быть существенно ниже, чем при использовании КПГ [4, 9]. Например, при давлении 20 бар и комнатной

температуре за счет адсорбции можно аккумулировать почти в 10 раз больше метана по сравнению с объемом, полученным компримированием при том же давлении [10]. Предполагается, что системы АПГ должны работать при комнатной (или немного пониженной) температуре и при более низких по сравнению с системами КПГ давлениях (30–100 бар) [11]. Это приводит к существенному повышению безопасности и снижению затрат по сравнению с технологиями хранения сжиженного (СПГ) и компримированного (КПГ) природного газа. Адсорбционные системы могут использоваться как в стационарных, так и в мобильных устройствах хранения. Особое внимание уделяется решению проблемы создания удобных и компактных топливных баков для автомобилей, работающих на природном газе [12]. На основании оценки дальности пробега гипотетического автомобиля с использованием АПГ было показано, что системы на основе адсорбирующих материалов способны значительно превосходить по удельной емкости традиционные системы хранения сжатого газа при давлении 50 бар [13]. Поэтому придомовая заправка автомобилей может стать привлекательным вариантом, заменяющим общественные станции природного газа. Подобный вывод содержится и во многих других работах, например, в [5, 14].

Вместе с тем, существует ряд технологических и инженерных проблем, требующих решения при создании АПГ. Системы КПГ доставляют топливо из резервуара к топливной рампе в ламинарном режиме, в то время как, в зависимости от структуры пор и упаковки материала, доставка топлива в системе АПГ происходит в турбулентном режиме и с меньшей скоростью из-за сопротивления слоя адсорбента. Для практических целей также важна определенная кинетика сорбции – желательна быстрая заправка резервуара и медленный процесс выгрузки [15–18].

Негативное влияние на количество запасаемого газа, а значит на эффективность сорбции, оказывает разогрев слоя адсорбента при поглощении газа, поскольку процесс адсорбции является экзотермическим. Процесс десорбции, наоборот, эндотермический. Тепловые колебания в процессе функционирования системы АПГ неблагоприятно влияют на производительность адсорбента. Минимизация изменений температуры слоя адсорбента в циклах

заправки-выгрузки может быть достигнута при низких значениях теплоты адсорбции и высокой теплоемкости адсорбента [19–23].

Подавляющее большинство работ по созданию систем АПГ связано с исследованием сорбции метана – основного компонента природного газа, содержание которого в природном газе достигает 95% [17]. Однако в случае использования природного газа его более тяжелые компоненты, такие как этан, пропан и бутан, будут оказывать негативное влияние на адсорбцию метана и приводить к снижению емкости. Это связано с большими, по сравнению с метаном, размерами молекул и более высокой поляризуемостью высокомолекулярных компонентов, что является причиной больших значений энергий связи их с адсорбентом [24]. Кроме того, снижать сорбционную емкость будут присутствующие в природном газе оксиды азота, серы, а также CO_2 и пары воды. По-видимому, проблему следует решать путем предварительного отделения метана от других компонентов природного газа.

Таким образом, перед исследователями и разработчиками систем АПГ стоит ряд задач – как научных, так и технологических:

- поиск, создание и изучение эффективных сорбентов природного газа;
- исследование процессов тепло- и массообмена в резервуаре;
- решение инженерно-технических задач при разработке эффективных, компактных и экономически выгодных устройств для хранения и транспортировки природного газа.

В целом, система должна выдерживать большое количество циклов адсорбции и десорбции, обеспечивать достаточную скорость этих процессов, быть легкой, компактной и экономически конкурентоспособной [2, 25–27].

Эффективность создаваемой технологии АПГ, в первую очередь, зависит от выбора адсорбента [28]. В качестве сорбентов для перспективных адсорбционных систем аккумуляции метана традиционно рассматривались относительно недорогие микропористые материалы – активированные угли, углеродные волокна, синтетические силикагели, цеолиты и т.п. (например, [20, 29–31]). В настоящее время в качестве перспективных рассматриваются материалы (в том числе цеолиты)

с долей свободного объема поровой системы сорбента ниже 0.53 [32]. Появляются новые перспективные материалы, привлекающие пристальное внимание исследователей. К ним относятся металлоорганические каркасные материалы (МОК, или MOF) (например, [33–35]), цеолитные имидазолатные каркасы (обозначаемые как ZIF) [36–38], ковалентные органические каркасные материалы (COF) [39, 40], пористые органические полимерные сетки (POP) [41] и разнообразные композиционные материалы [42, 43], которые обладают развитой поверхностью, очень высокой пористостью и регулируемой пористой структурой.

Состояние исследований в области создания АПГ было подробно изложено в ряде монографий и обзорных работ (например, [25, 43–49]). Тем не менее, на сегодняшний день количество публикаций, посвященных этой теме, продолжает интенсивно расти.

Цель настоящей работы – обзор и анализ результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем аккумуляции основного компонента природного газа – метана.

В данной, 1-й части обзора рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств одних из наиболее изученных типов пористых материалов – высокопористых углеродных материалов, в том числе активированных углей, углеродных волокон, нанопористых сфер, композиционных материалов на основе графена. Значительное внимание уделено возможности совершенствования углеродных адсорбентов, способам их модифицирования, разработке композиционных материалов с целью повышения их сорбционной емкости.

Во 2-й части обзора будет рассмотрено состояние исследований последних лет, связанных с созданием и изучением свойств новых адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических (МОК) и ковалентных каркасных органических (COF) материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур.

ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

Для обеспечения максимальной эффективности адсорбционных систем аккумуляции метана используемые сорбенты должны удовлетворять следующим основным критериям [15, 50]:

- иметь высокую сорбционную емкость;
- обеспечивать компактность хранения;
- обеспечивать эффективную десорбцию (выгрузку) газа при понижении давления;
- обеспечивать достаточно высокую скорость адсорбции и десорбции в условиях эксплуатации;
- обеспечивать хороший тепло- и массообмен;
- иметь достаточную химическую, термическую и механическую стабильность и прочность к истиранию, обеспечивающие длительный срок службы, а также возможность регенерации;
- процесс приготовления адсорбентов должен быть простым, технологичным и дешевым.

При измерениях адсорбционной способности определяется гравиметрическая емкость, то есть количество адсорбированного газа, выражаемое в единицах массы (г CH_4 /г сорбента), количества вещества (моль CH_4 /г сорбента) или объема ($\text{cm}^3 \text{CH}_4$ (СТД)/г сорбента) и отнесенное к массе сорбента. Чем выше значение гравиметрической емкости, тем меньшее количество адсорбента требуется для запаса единицы газа, а следовательно, тем легче будет система АПГ. Не менее важной величиной является объемная емкость, то есть количество/объем адсорбированного газа на единицу объема сорбента ($\text{cm}^3 \text{CH}_4$ (СТД)/ cm^3 сорбента). Эта величина, в конечном итоге, определяет количество природного газа, которое можно хранить в единичном резервуаре, и характеризует компактность системы хранения. Отсюда следует, что сорбенты, используемые для хранения метана, должны обладать высокими показателями как гравиметрической, так объемной емкости, а значит – большой удельной поверхностью, высокоразвитой пористой структурой и наряду с этим достаточно высокой плотностью.

Необходимо различать понятия истинной и насыпной плотности. Истинная (или скелетная) плотность определяется без учета пустот. Для МОК за истинную плотность часто принимают кристалло-

графическую плотность, определяемую рентгено-структурными методами. Насыпная (кажущаяся) плотность, или плотность упаковки, учитывает долю пустот между частицами вещества и рассчитывается как отношение массы вещества ко всему занимаемому им объему. Следует также учесть, что возрастание пористости приводит к увеличению количества адсорбированного газа, но, в то же время, уменьшает плотность сорбента. Поэтому возникает необходимость в подборе адсорбентов с оптимальными параметрами, которые обеспечивали бы как высокие гравиметрические, так и объемные показатели запаса метана. При этом повышение объемной емкости оказывает гораздо большее влияние на эффективность хранения и увеличение дальности пробега автомобиля на метановом топливе, чем улучшение гравиметрической емкости [2, 5].

В 2012 г. Агентство перспективных исследований в области энергетики ARPA-E Департамента энергетики (DOE) США в специальной программе MOVE (Methane Opportunities for Vehicular Energy) – Возможности использования метана для автомобильной энергетики – установило целевые показатели хранения CH_4 , которые соответствуют плотности энергии КПГ при 250 бар и 298 К (9.2 МДж/л) [51]. Эти показатели при 35 бар и 298 К составляют:

- гравиметрический: 0.5 г/г сорбента (или 50%; 31.25 ммоль/г; 700 см^3 (СТД)/г);
- объемный: 11.75 ммоль/ см^3 (0.188 г/ см^3 ; 263 см^3 (СТД)/ см^3).

Значение целевого показателя объемной емкости последовательно увеличивалось и в настоящее время достигло 263 см^3 (СТД)/ см^3 , или – с учетом 25% потерь при упаковке порошкового адсорбента – 350 см^3 (СТД)/ см^3 .

В практических целях производительность системы определяет показатель рабочей емкости, которая соответствует разности между количеством метана, адсорбированным при давлении хранения, и количеством метана, остающимся после стадии десорбции (в пересчете на СТД). Для увеличения рабочей емкости адсорбент должен сильнее поглощать метан при высоких давлениях и легче десорбировать газ при давлениях близких к

атмосферному, что усложняет задачу поиска адсорбентов [51].

Чтобы в перспективе обеспечить возможность организации безопасных придомовых заправок автомобильных баллонов с АПГ, в качестве стандартного давления хранения были выбраны значения 35 или 65 бар – максимально достижимое давление недорогих одноступенчатых и двухступенчатых компрессоров, соответственно. Давление нагнетания, при котором десорбированный газ должен подаваться в двигатель, должно быть не менее 5.8 бар (иногда используют 5 бар). В соответствии с целевыми показателями DOE и с учетом 25% потерь – пустот при упаковке адсорбента, рабочая емкость эквивалентна 315 см^3 (СТД)/ см^3 в диапазоне давлений от 35 (65) бар (хранение) до 5.8 бар (остаточное давление нагнетания) при комнатной температуре [51]. Кроме того, программа DOE определяет, что стоимость сорбентов не должна превышать 10 \$/кг.

Следует отметить, что значения, установленные DOE, относятся к емкости хранения, т.е. к абсолютному адсорбированному количеству метана, включающему, помимо метана, адсорбированного в микро- и мезопорах, газ в макропорах (которые не оцениваются по низкотемпературной адсорбции азота) и газ в межчастичном пространстве, имеющий меньшую плотность. В то же время, в эксперименте обычно измеряют величину избыточной адсорбции. Эти величины связаны следующим уравнением (1) [28, 52]:

$$n''_{\text{stg}} = n''_{\text{exc}} + \rho_{\text{gas}}(1 - \rho_{\text{pack}}/\rho_{\text{He}}), \quad (1)$$

где n''_{stg} – объемная емкость, определяемая как количество адсорбата внутри заполненного адсорбентом резервуара на единицу объема адсорбента; n''_{exc} – количество избыточно адсорбированного газа на единицу объема адсорбента; ρ_{gas} – плотность неадсорбированного газа; ρ_{He} – плотность каркаса (скелетная плотность); ρ_{pack} – плотность упаковки, или кажущаяся плотность, которая зависит от того, как частицы упакованы в резервуаре.

Целевые показатели DOE настолько велики, что в последние годы значение 263 см^3 (СТД)/ см^3 было принято многими исследователями как ориентир для объемной емкости адсорбции, а не рабочей емкости [52]. Кроме того, объемную емкость обычно

рассчитывают на единицу объема адсорбента, а не газового баллона, что формально повышает значения достигнутых показателей. Это завышение еще больше увеличивается, если используется не насыпная, а скелетная плотность кристаллических адсорбентов или – в случае металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов – идеальная плотность одиночного кристалла [2]. К 2012 г. был достигнут уровень рабочей емкости $150\text{--}180\text{ см}^3\text{ (СТД)/см}^3$ при $35\text{--}5$ бар и $160\text{--}190\text{ см}^3\text{ (СТД)/см}^3$ при $65\text{--}5$ бар и 298 К, но лишь для отдельных экспериментальных, а не промышленных образцов МОК [53]. Позднее превзошли эти значения только несколько образцов углеродных и металлоорганических каркасных материалов (например, [3, 28, 54, 55]).

В работе [56] представлены результаты исследования, целью которого было определение характеристик адсорбентов, являющихся первоочередными при выборе материала в качестве сорбента, способного эффективно работать при температуре 298 К и давлении до 70 бар. Для этого была экспериментально измерена адсорбция метана на 52 образцах, среди которых присутствовали материалы с металлоорганической каркасной структурой (46 образцов), активированный уголь и пористые полимеры. Авторы делают вывод, что для достижения высоких показателей сорбции метана необходимо, чтобы адсорбент, независимо от химического состава и функциональности, имел узкое распределение микропор по размеру с оптимальным средним значением и сильные центры адсорбции метана. Желательно достижение оптимальной энтальпии адсорбции для более полной десорбции метана при низком давлении и, тем самым, для увеличения рабочей емкости.

Наиболее подходящими для эффективного накопления метана являются микропористые адсорбенты. Сорбционная способность материала определяется величиной его удельной поверхности и объемом микропор (текстурными свойствами), а также энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат и адсорбат–адсорбат. На основании результатов многочисленных исследований, на сегодняшний день считается общепризнанным [10, 15], что значения удельной площади поверхности для высококачественных адсорбентов метана должны быть $2000\text{--}3000\text{ м}^2/\text{г}$ и более. Объем микропор должен

составлять не менее 85% от общего объема пор, а размеры пор должны находиться в пределах от 1.0 до 2.0 нм. Такие характеристики считаются оптимальными для адсорбции при комнатной температуре и давлении до 30–40 бар.

Следует отметить, что здесь и далее в настоящей работе приводятся значения удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ вычисленные по теории Брунауэра–Эммета–Теллера [57]. Однако, согласно теории Дубинина, адсорбция в микропористых адсорбентах происходит не по механизму образования адсорбционных слоев на поверхности микропор, а путем их объемного заполнения, то есть для микропористых адсорбентов понятие поверхности теряет физический смысл [58]. Тем не менее, практически во всех работах по характеристике микропористых адсорбентов значения удельной площади поверхности приводятся в виде $S_{\text{БЭТ}}$, которую можно рассматривать как некий характеристический параметр, позволяющий проводить сравнение различных адсорбентов. Согласно выводам авторов [59], для адсорбентов, содержащих микропоры, концепция «монослоя по БЭТ» может быть заменена концепцией «сильной удерживающей способности по БЭТ». При этом учитывается адсорбат, присутствующий в микропорах, наряду с содержанием статистического монослоя на немикропористой части поверхности. Для корректного вычисления величины $S_{\text{БЭТ}}$ был сформулирован ряд критериев, которыми в настоящее время должны руководствоваться исследователи [60].

Поглощение метана происходит на поверхности и в порах адсорбента по механизму физической адсорбции [61]. Поскольку молекула метана неполярна, его адсорбция происходит, в основном, в микропорах адсорбента за счет дисперсионного взаимодействия, в соответствии с теорией Дубинина–Радушкевича [58]. Для сорбентов, содержащих только микропоры, изотермы избыточной адсорбции метана в сверхкритической области проходят через максимум при умеренных давлениях (обычно 60–80 бар). Это связано с увеличением плотности метана в объемной фазе при повышении давления, тогда как плотность адсорбированной фазы остается, в основном, неизменной. В то же время, на изотермах адсорбентов, содержащих поры большего размера (микропоры и мелкие мезопоры), наблюдается непрерывный рост [28].

При нахождении в микропорах под действием сил Ван-дер-Ваальса адсорбат меняет свое состояние, и его свойства могут существенно отличаться от свойств вещества в равновесной объемной фазе. В свою очередь, адсорбат может оказывать влияние на структуру адсорбента, приводя к ее деформации. В создании и исследовании потенциальных адсорбентов важную роль играет расчет термодинамических показателей, позволяющий оценить потенциалы взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат, наличие энергетических центров, гетерогенность поверхности и описать процесс заполнения пор адсорбатом при изменении давления и температуры [62, 63]. Анализ адсорбционного равновесия природного газа на адсорбентах может быть выполнен с помощью макротермодинамического подхода или с помощью методов статистической механики, а также сочетанием различных методов [64].

Расчетные методы, основанные на термодинамических моделях адсорбции, отличаются высокой точностью, но основаны на полуэмпирических зависимостях. Характеристики адсорбента должны коррелировать с состоянием адсорбата, находящегося в порах, и могут быть описаны с учетом значительной энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат [65]. Для расчета адсорбционных равновесий в широком интервале давлений и температур можно воспользоваться свойством линейности изостер адсорбции метана на микропористых адсорбентах [62, 63].

В свою очередь, информацию о состоянии адсорбата можно получить с помощью методов молекулярной динамики с использованием метода моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля (GCMC) и расчетов по теории функционала плотности (DFT). Вычислительный процесс сложен и требует много времени, точность результатов зависит от предварительного представления о структуре пор адсорбентов и распределении пор по размерам. Тем не менее, моделирование позволяет оценить сотни тысяч гипотетических материалов с точки зрения их структурных и энергетических характеристик. Результаты моделирования позволяют подобрать оптимальный дизайн синтезируемых материалов и прогнозировать новые структуры, обладающие высоким потенциалом для адсорбции [66, 67].

Авторы работ [32, 68] задались целью определить, являются ли цели DOE принципиально достижимыми с точки зрения термодинамики. Методом GCMC они исследовали, как геометрические и химические свойства адсорбента влияют на выделяемый при десорбции объем газа. Был проведен расчет для 122 835 гипотетических металлоорганических каркасов и 39 идеализированных моделей пористых материалов на основе углерода по пяти сценариям адсорбции с разным пространственным распределением и энергетикой центров адсорбции. В результате был сделан вывод об отсутствии очевидного термодинамического предела, препятствующего достижению цели DOE в $315 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$ при давлении от 65 до 5.8 бар и 298 К. Однако, по мнению авторов, достижение такой цели – чрезвычайно сложная задача, в первую очередь из-за трудностей при создании подходящих адсорбентов.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ

Активированные угли

Углеродные материалы обладают хорошей стабильностью, невысокой стоимостью и доступностью, нетоксичны; их можно производить в промышленном масштабе и подвергать вторичной переработке, поэтому они рассматриваются в числе потенциальных кандидатов для хранения газа.

Наиболее распространенными из углеродных адсорбентов традиционно являются активированные угли (АУ). Источником АУ может служить природное сырье: каменный, бурый и древесный уголь, торф, продукты переработки древесины, кокосовой скорлупы, биомасса и пр. Кроме того, АУ получают из полимеров, резорцин-формальдегидных смол и большого числа других исходных материалов [3, 69–72]. Их структурные и энергетические характеристики сильно различаются – в зависимости от исходного сырья, способов получения и условий активирования. Тем не менее, АУ обычно обладают развитой удельной поверхностью и значительным объемом пор – в основном микропор, хорошей теплопроводностью, высокой термической и химической стабильностью, гидрофобны, могут производиться в промышленном масштабе по отработанным технологиям и имеют относительно невысокую стоимость. Этим обусловлено

большое количество исследований, связанных с применением АУ и углеродных материалов в качестве сорбентов для хранения метана (например, [27, 38, 73–75]).

Гравиметрическая емкость по метану возрастает с увеличением удельной поверхности адсорбента и объема его микропор. Посредством расчетных и экспериментальных исследований было показано, что наибольшую объемную емкость по метану способны обеспечить АУ с порами щелевидной формы шириной 0.8–1.5 нм (например, [76–78]). Важную роль в способности углеродсодержащих материалов эффективно десорбировать метан, помимо микропор, играют мезо- и макропоры. Более крупные поры способствуют диффузии метана через поры системы и тем самым увеличивают скорость адсорбции/десорбции, а также общую сорбционную емкость по метану [79].

Результаты сравнения различных АУ по эффективности сорбции метана приводятся в ряде обзорных работ [15, 28, 74].

Однако, несмотря на обширную и разнообразную литературу об АУ, информацию часто трудно сравнивать, так как она включает в себя очень большой разброс методов, используемых для характеристики углей (из-за вариативности методик измерения и присущих им ошибок). Поэтому в обзорной работе [55] авторы собрали и упорядочили разрозненные и представленные различным образом (различные размерности, условия эксперимента) данные как по коммерческим, так и по лабораторным образцам для наиболее перспективных адсорбентов, включая АУ. Показано, что для АУ наблюдается линейная зависимость между удельной поверхностью и объемом микропор. Кроме того, количество метана, которое способен хранить АУ, можно спрогнозировать, используя линейную комбинацию удельной поверхности и кажущейся плотности материала. Полученные зависимости позволяют предсказывать параметры структуры, необходимые для достижения высоких показателей адсорбции.

Повышения адсорбционной способности можно достичь, увеличивая удельную поверхность и объем микропор АУ. Микропористость в углеродном материале обычно возникает при обработке угля кислотой или щелочью в процессе активации. Активация приводит также к значительному увели-

чению площади поверхности. Однако АУ с очень большой площадью поверхности и пористости часто имеют низкую плотность, что снижает значения объемной емкости. Поэтому основные усилия исследователей направлены на поиск компромисса, с одной стороны – между увеличением удельной площади поверхности углей и их пористости, с величинами которых напрямую связана их гравиметрическая емкость, и с другой стороны – повышением плотности, влияющей на объемные показатели. Следует различать скелетную плотность и плотность упаковки углеродного материала. Первая величина зависит от материала-предшественника, а также от достигнутой степени активации. Максимально достижимое значение скелетной плотности углеродного материала – это плотность графита, т.е. 2.26 г/см³. В свою очередь, плотность упаковки является критическим фактором эффективности материала, поскольку определяет величину объема, в котором газ не адсорбируется. Высокая плотность упаковки подразумевает минимизацию объема межчастичного пространства адсорбента, что позволяет увеличить его количество в резервуаре; увеличение плотности упаковки на 0.1 г/см³ увеличивает количество запасаемого метана приблизительно на 6.5% [28].

Среди АУ особо следует отметить промышленный уголь марки Maxsorb III, получаемый щелочной (КОН) активацией нефтяного кокса, величина удельной поверхности которого достигает ~3300 м²/г, объем микропор – 1.8 см³/г, средний размер пор – 1.8–2.2 нм [27, 65, 67]. Гравиметрическая емкость Maxsorb III (0.408 г/г при 35 бар и 298 К [55]) является одной из самых высоких для коммерческих АУ, поэтому он часто используется в качестве эталона для сравнения свойств вновь синтезированных АУ с большой площадью поверхности и пористостью, для получения композитных материалов [80, 81], а также для построения термодинамических и статистических моделей процесса сорбции метана [27, 38, 82, 83]. Однако из-за небольшой плотности (0.156 г/см³) его объемная емкость невысока.

Наряду с Maxsorb III, выдающимися характеристиками обладает коммерческий уголь Nuchar SA древесного происхождения, удельная площадь поверхности (1600 м²/г) и гравиметрическая емкость (0.262 г/г при 35 бар и 298 К) которого не столь

высоки, но благодаря более высокой плотности (0.34 г/см^3) он в полтора раза превосходит Maxsorb III по величине сорбции на единицу объема резервуара [55]. Однако ни эти, ни другие АУ пока не достигли целей DOE по показателям объемного поглощения.

Текстурные свойства АУ можно регулировать, подбирая условия активации и материалы-предшественники. Так, в работе [84] была исследована адсорбция метана на нескольких сериях образцов АУ, полученных из различных прекурсоров (скорлупа кокосового ореха, торф, полимеры, карбид кремния и минеральный уголь) и активированных различными физическими и термохимическими методами. Было показано, что адсорбционные характеристики АУ на основе полимеров и скорлупы кокосового ореха зависят исключительно от объема пор/микропор и их размеров. В то же время, адсорбционные свойства АУ, полученных из торфа и минерального угля, определяются не только текстурными характеристиками (удельной поверхностью, пористостью), но и химией поверхности, унаследованной от прекурсора и активирующего агента. Показано, что, в зависимости от текстурных свойств, для АУ существуют оптимальные значения давления и температуры, при которых наблюдается наибольшая адсорбция метана.

Отношение О/С в исходном сырье для приготовления АУ может использоваться в качестве универсального предиктора значения пористости и плотности упаковки АУ и для направленного получения желаемой структуры [85]. Был проведен синтез из биомассы ряда АУ с заданной пористостью и плотностью упаковки, которые подходят для хранения метана. Активированный уголь, приготовленный из семян фиников, получали путем быстрой карбонизации на воздухе с последующей активацией КОН. Образец, имеющий очень низкое мольное соотношение О/С (0.186), обладает высокой адсорбционной емкостью по метану – как гравиметрической (10.8 ммоль/г), так и объемной ($196 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$) при 35 бар и 298 К. Это один из самых высоких показателей для пористого углерода на сегодняшний день. Рабочая емкость при снижении давления от 35 до 5 бар составила $135 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$.

В работе [86] сообщается о получении образцов АУ со сверхвысокой микропористостью из поли-

винилиденхлорида карбонизацией и последующей активацией КОН. Удельная поверхность одного из полученных образцов составила $2158 \text{ м}^2/\text{г}$, гравиметрическая емкость по CH_4 – 10.25 ммоль/г , объемная емкость – $147 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$ при 20 бар и 298 К. Этот образец АУ продемонстрировал хорошее поглощение и других газов – H_2 и CO_2 . По мнению авторов, простота приготовления и высокая сорбционная емкость делают этот вид угля перспективным в качестве адсорбента для хранения газов.

Авторы [87] исследовали возможность изготовления из углей эффективных сорбентов для хранения метана, одновременно с этим решая проблему утилизации отходов угольных шахт в Южно-Африканской Республике. Описан метод приготовления АУ из образцов трех типов угольных отходов (угольный отсев с размером частиц менее 6 мм, отвальные «хвосты» и флотационный шлам), различающихся содержанием углерода, кислорода, влаги и зольностью, путем активации их КОН. Значения удельных площадей поверхности этих АУ по БЭТ составляли, соответственно, 1925, 1826 и $1485 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество адсорбированного метана при давлении 37 бар и комнатной температуре составило 162.71, 157.58 и $106.69 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

Высокие значения объемной емкости показывают АУ, полученные из пеков (нефтяных остатков). М.Е. Casco и F. Rodriguez-Reinoso с сотрудниками [52] получили серию АУ из мезофазных пеков пиролиза нефтяных остатков с различным содержанием ароматических углеводородов, с использованием КОН в качестве активирующего агента. В зависимости от исходного сырья (с низким или высоким содержанием мезофазы) и условий получения/активации образовывались АУ с различными размерами и формой пор и разной плотностью ($0.54\text{--}0.70 \text{ см}^3/\text{г}$). Удельная поверхность углей составила от 2225 до $3005 \text{ м}^2/\text{г}$. При 35 бар и 298 К уголь, сочетающий большой объем микропор ($0.93 \text{ см}^3/\text{г}$) с высокой плотностью упаковки (0.62 г/см^3), продемонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану – $255 \text{ см}^3 \text{ (STD)/г}$ (0.182 г/г). Объемная емкость при этих условиях достигла $160 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$.

В продолжение этих работ был исследован ряд высокопористых материалов, включая два порошковых АУ из нефтяного пека с разным со-

отношением С : КОН в процессе активации (образцы LMA738 и LMA726) [28]. Полученные образцы имели большие значения удельной площади поверхности (3290 и 3425 м²/г) и объема пор (2.25 и 2.44 см³/г), в том числе микропор (1.10 и 1.11 см³/г), что обусловило высокую сорбционную способность этих материалов. Количество адсорбированного метана достигало 0.191 и 0.184 г/г (35 бар и 298 К). Объемная емкость, исходя из реальной плотности упаковки этих образцов, составила 142 и 137 см³ (СТД)/см³ (общая емкость хранения – 165 и 156 см³ (СТД)/см³) при 35 бар и 298 К. При 100 бар и 298 К объемная емкость достигла, соответственно, 256 и 246 см³ (СТД)/см³, что является одними из самых высоких значений для АУ. Образец LMA738 обладал высокой рабочей емкостью – 174 см³ (СТД)/см³ при 65–5 бар и 298 К.

Описан способ получения АУ двух серий – из графитизируемого (нефтяной пек) и неграфитизируемого (полианилин) предшественников путем последовательных стадий пиролиза, активации КОН и термообработки при различных температурах, от 1000 до 1500°С [88]. Такие условия необходимы для изменения пористости и плотности образцов. В процессе активации разрушается преграфитовая структура с развитием микропористости. Однако во время последующей термической обработки графитовый порядок может быть частично восстановлен, особенно в случае графитизируемого материала, что сопровождается уменьшением объема микропор и повышением плотности. Объемная емкость по метану отдельных образцов достигала 180 см³ (СТД)/см³ (35 бар и 298 К).

Была получена серия АУ, имеющих пеноподобную иерархическую структуру пор, из недорогого и доступного каменноугольного пека [89]. Перед проведением активации уголь был подвергнут двухэтапной обработке (подкисление и карбонизация) для удаления летучих компонентов и повышения содержания углерода. Уголь, карбонизированный при 500°С, обладал самой высокой из серии величиной удельной площади поверхности – 2870 м²/г и самой высокой гравиметрической емкостью по метану – 13.6 ммоль/г (40 бар и 298 К), хотя из-за небольшой плотности его объемная емкость была относительно невысока (165 см³ (СТД)/см³). Более высокий показатель – 184 см³ (СТД)/см³ продемонстрировал образец, карбонизированный при

600°С, который имел оптимальное сочетание величины удельной площади поверхности (2261 м²/г), микропористости (0.74 см³/г) и насыпной плотности (0.7 г/см³). Однако величина рабочей емкости для этого адсорбента была невысокой – 110 см³ (СТД)/см³ (при снижении давления от 35 до 5 бар и 298 К) из-за неполной десорбции при низком давлении. На данном образце АУ было проведено несколько циклических операций, которые показали хорошую производительность (рабочую емкость) адсорбента в динамическом циклическом испытании от 40 до 1 бар, снизившуюся после 10 циклов всего на 4.1%.

Перспективными сорбентами являются нанопористые АУ на основе карбидов. Их получают путем высокотемпературной обработки различных карбидов (например, SiC, ZrC, Ti₂AlC) в присутствии газообразных галогенов (обычно Cl₂) или галогенированных соединений, что приводит к селективному удалению атомов металлов или полуметаллов и образованию пористой углеродной структуры с алмазоподобной кристаллической решеткой повышенной плотности [3]. Так, в работе [90] сообщается о получении углеродных монолитов DUT-38 на основе карбида кремния. Активация проводилась с использованием диоксида углерода в качестве окислителя в диапазоне температур от 850 до 975°С в течение 2–6 ч. Полученные материалы имели высокую удельную поверхность (до 3100 м²/г) и общий объем пор более 1.9 см³/г, что обусловило высокое поглощение метана (на 20% выше, чем у неактивированного эталонного материала) – 0.214 г/г при 85 бар и 298 К. Следует отметить, что при активации полностью сохраняются полезные структурные свойства, такие как монолитная форма, гидрофобная поверхность и характерная иерархическая система макропор.

Еще одним способом повысить сорбционную емкость является функционализация поверхности сорбента. Наличие на поверхности угля гетероатомов, таких как кислород или азот, определяющих ее заряд и гидрофобность, влияет на поверхностные характеристики углеродных материалов [15]. Однако это влияние не всегда положительно: часто гетероатомы снижают способность адсорбента поглощать метан, связываясь с атомами углерода и уменьшая доступный для СН₄ объем пор. Так, функционализация углеродных сфер путем обра-

ботки их мочевиной, водным раствором аммиака и газообразным NH_3 , соответственно, привела к снижению адсорбционной способности по сравнению с исходным углеродным образцом [91].

Авторы [92] предположили, что, что включение гетероатомов (N, O, S, F) в микропористый углеродный каркас может повлиять на взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом и повысить эффективность хранения газа. С этой целью они разработали достаточно простой и экономичный метод синтеза АУ на основе антрацита, модифицированных кислородом и азотсодержащими группами. Функционализованные угли имели большую площадь поверхности 1617–1924 $\text{m}^2/\text{г}$ и объем пор 0.85–0.92 $\text{cm}^3/\text{г}$. Было показано, что кислородные группы, по-видимому, вследствие электроотрицательности, снижают адсорбционную емкость по метану. В то же время, азотсодержащие группы на поверхности углей положительно влияют на адсорбцию CH_4 и способствуют увеличению емкости хранения. Образцы, приготовленные путем предварительного окисления с последующим аминированием, обладали высокой адсорбционной емкостью по метану – от 13.8 до 14.2 ммоль/г при 40 бар и 298 К. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с расчетами, выполненными с использованием теории DFT и методом GCMC.

В работе [93] АУ Норит (Norit RX 1.5 Extra, производства Cabot Corporation, США) был обработан аммиаком, а затем на его поверхности были дополнительно закреплены наночастицы платины методом пропитки в условиях ультразвуковой обработки. Обработка аммиаком привела к возрастанию удельной поверхности (с 1513 до 1649 $\text{m}^2/\text{г}$), незначительному росту микропористости образца и, в свою очередь, к очень небольшому увеличению сорбции метана (с 12.3 до 12.6 мас. % при 35 бар и 298 К). Платина оказывает противоположное влияние на сорбцию CH_4 , что может быть связано с невозможностью адсорбции метана на ее поверхности, а также с закупоркой пор угля атомами металла.

Высокой гравиметрической емкостью обладали АУ, полученные термоллизом бензимидазол-связанных полимеров в атмосфере аргона и последующей химической активацией [94]. Образец, полученный при температуре 700°C, имел площадь поверхности около 3240 $\text{m}^2/\text{г}$ и объем пор 1.51 $\text{cm}^3/\text{г}$. Избы-

точная адсорбция CH_4 на этом образце достигла величины 10.1 ммоль/г при 35 бар и 13 ммоль/г при 65 бар и 298 К. Следует отметить, что при использовании бензимидазол-связанных полимеров в качестве предшественников углерода можно получить азотсодержащий АУ без дополнительной стадии допирования.

Уплотнение активированных углей как путь к увеличению объемной емкости материалов

Несмотря на высокую пористость и удельную поверхность, объемные показатели поглощения метана для порошковых АУ ограничиваются их низкой насыпной плотностью. Порошкообразные угли имеют ограничение плотности упаковки 1 $\text{г}/\text{cm}^3$ для насыпного образца с идеальной упаковкой частиц и приблизительно 0.3 $\text{г}/\text{cm}^3$ для реальных образцов. На практике ключевым способом увеличения плотности упаковки является уплотнение порошкообразных АУ, в частности получение из них монолитов. В отличие от металлоорганических каркасов, уплотнение образцов АУ даже при высоких приложенных давлениях обычно не вызывает значительного разрушения их пористой структуры или падения адсорбционной активности [28]. Как правило, монолитные углеродные материалы изготавливаются путем прессования смеси порошкообразных АУ с добавлением различных связующих. В целом, образование монолитов приводит к увеличению плотности за счет уменьшения объема лишних пустот, при этом они компактны и удобны в обращении. В отличие от гранулирования, образование монолитов АУ слабо влияет на сорбционную емкость. Использование углеродных монолитов для хранения метана может уменьшить или даже почти полностью нивелировать потери в адсорбционной емкости, связанные с отклонением от идеальной упаковки адсорбента [95].

Были проанализированы сорбционные свойства по отношению к метану (а также к CO_2 и H_2) большого количества углеродных материалов, полученных из различного сырья разными способами при варьировании условий активации (активирующие агенты, соотношение активирующий агент/прекурсор и т. д.). В том числе исследовали коммерчески доступные образцы Maxsorb 3000

(компании Kansai Coke & Chemical Co.) и углеродный монолит (компании АГМІ Со.), а также образцы, приготовленные самими авторами [10]. Углеродные материалы имели различную морфологию (порошкообразные образцы, волокна и монолиты), обладали объемом пор в диапазоне от 0.2 до 1.5 см³/г, объемом микропор от 0.3 до 0.9 см³/г и плотностью от 0.25 до 1.2 г/см³. В результате исследований была подтверждена прямая зависимость гравиметрической величины поглощения метана от объема микропор для всех материалов, независимо от морфологии. Самый плотный из используемых углеродных материалов – углеродный монолит – был выбран для изучения масштабируемой системы хранения газов (СО₂, СН₄ и Н₂) с цилиндрическим резервуаром объемом 2.5 л, содержащим 2.64 кг адсорбента. Результаты масштабирования согласуются с результатами лабораторного исследования и подчеркивают важность увеличения плотности адсорбента для достижения высоких объемных характеристик хранения, которые составили для метана 104 г/л (20 бар и 298 К). Кроме того показано, что при аналогичных условиях адсорбционное хранение СН₄ многократно превосходит по эффективности его хранение в сжатом виде.

В работе [96] углеродные монолиты были изготовлены из АУ на основе монгольского антрацита с использованием в качестве связующего натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Изучалось влияние содержания связующего и давления формования на сорбционные свойства полученных углеродных монолитов. Плотность упаковки изменяется симбатно с давлением формования (характер зависимости близок к линейному) и содержанием связующего. С другой стороны, с увеличением содержания связующего общий объем микропор и мезопор уменьшается. Этот результат, по-видимому, связан с проникновением связующего во внутренние поры углеродных монолитов при сжатии. Максимальное объемное поглощение метана составило 162 см³ (СТД)/см³ при 35 бар и 298 К на образце, который имеет относительно низкую удельную поверхность (1460 м²/г), но высокую по сравнению с другими монолитами плотность упаковки (0.62 г/см³).

Наряду с увеличением плотности, процедура уплотнения углей должна приводить к улучшению

механических свойств – прочности, устойчивости к истиранию. Было проведено экспериментальное исследование долговечности монолитного АУ, полученного из коммерческого порошкообразного угля, и влияния циклических операций на адсорбционную и десорбционную способность метана на этом адсорбенте [97]. В качестве исходного сырья были использованы коммерческие порошковые АУ с высокой удельной площадью поверхности. Однако из-за использования фенольной смолы в качестве связующего, рабочая емкость монолитного адсорбента по метану была невелика (около 0.1 г/г при 55 бар и 298 К). После 10 циклов изменения давления от 55 до 0.07 бар (1 psia) в системе с монолитным АУ эффективность адсорбции и десорбции снизилась на 4.4% и 6.2%, соответственно.

Использование связующего, с одной стороны, улучшает прочность и теплопроводность адсорбента, но часто является причиной снижения микропористости и газопроницаемости адсорбента, что приводит к сильному разогреву емкости для хранения при эксплуатации [98, 99]. Углеродные монолиты или угольные гранулы, изготовленные без связующего, показали более высокую сорбционную емкость по метану, но эти образцы были уплотнены под высоким давлением без принятия мер для улучшения тепло- и массообменных характеристик адсорбентов [100]. В связи с этим, важен выбор связующего с хорошей теплопроводностью, образующего структуры с высокой газопроницаемостью. Поэтому в продолжение этой работы авторы [101] провели исследование характеристик адсорбента в цилиндрическом резервуаре на протяжении нескольких циклов адсорбции-десорбции. Были использованы добавки, которые являются и термосвязующим, и механическим связующим одновременно. При использовании в качестве добавки расширенного графита АУ показал уменьшение удельной поверхности (от 1916 до 742 м²/г) и объема микропор (от 0.79 до 0.37 см³/г). Вместе с тем, добавка расширенного графита привела к существенному улучшению теплопроводности (от 0.075 до 0.386 Вт/(м·К)) и более полному использованию пространства резервуара. Количество адсорбированного метана составило 5.6 ммоль/г при 35 бар и 298 К.

В исследовании [102] для приготовления углеродных монолитов с иерархической структурой

пор использовалось вспенивание нефтяного пека с добавлением порошкового угля в присутствии КОН. Добавление угольных частиц в обработанный пек оказалось эффективным методом стабилизации пены без необходимости обработки ее под высоким давлением, а также способом увеличения плотности адсорбционных центров в пене. Углеродные пены имели открытую канальную структуру с большими объемами микро-, мезо- и макропор. Плотность этой структуры составила 0.42 г/см^3 . Однако гравиметрическая емкость монолита при 35 бар и 298 К была не очень высокой и составила около 5 ммоль/г, а использование гидроксида калия в высокой концентрации снижало механическую прочность полученных образцов.

В целом, АУ демонстрируют высокие гравиметрические показатели адсорбции метана, однако объемная емкость остается не столь значительной из-за их невысокой плотности. Рабочая емкость остается низкой вследствие высокой энтальпии адсорбции при низких давлениях и, следовательно, неполной десорбции метана в этих условиях.

Высокопористые углеродные материалы

Перспективным путем создания эффективных адсорбентов метана является разработка новых и совершенствование уже существующих углеродных материалов различной природы. К ним относятся углеродные нановолокна, наносферы, упорядоченный мезопористый углерод, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, графен и другие материалы, отличающиеся многообещающими физическими и химическими свойствами [103]. Этим адсорбентам посвящено большое количество оригинальных статей и подробных обзоров [74, 84, 104–107], а также монографий, например, [108].

Одними из перспективных углеродных нанопористых материалов являются волокна из активированного углерода. Они имеют ряд преимуществ перед другими углеродными материалами, таких как характерная геометрическая форма, четко выраженной пористой структура и относительно высокие скорости адсорбции. Волокна можно дополнительно функционализировать, модифицируя их поверхность атомами азота, фтора и др.

Так, ранее сообщалось о получении электроспряденных углеродных волокон из пиролизован-

ного полиакрилонитрила в растворе N,N-диметилформамида [109]. Активацию волокон обработкой проводили K_2CO_3 при 750°C для получения развитой микропористой структуры (более 85% от общего объема пор). Удельная поверхность по БЭТ составила $2500 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор находился в диапазоне 0.7–1.6 нм. Один из образцов продемонстрировал высокую емкость по метану – как в гравиметрическом, так и в объемном выражении (15.9 мас. % и $168.1 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$ при 35 бар и 298 К, соответственно). Дальнейшее модифицирование поверхности волокон путем фторирования практически не привело к изменению структуры пор, но, по-видимому, из-за поляризации молекул метана электроотрицательными атомами фтора, увеличило адсорбционную емкость – до 18.1 мас. % и $191.3 \text{ см}^3 \text{ (СТД)/см}^3$.

Работа [110] посвящена модифицированию электроспряденных углеродных волокон из полиакрилонитрила добавлением оксидов – MgO и MnO_2 . Результаты исследования показали, что MnO_2 практически не изменяет текстурные свойства исходных волокон, в то время как для композита с MgO существенно увеличились удельная поверхность (с 473 до $1893 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем микропор (с 0.16 до $0.62 \text{ см}^3/\text{г}$). По-видимому, в этом случае на поверхности углерода образуются наночастицы оксида магния (MgO) меньшего размера, чем в случае MnO_2 , что приводит к значительному увеличению удельной поверхности образца. Добавление MgO привело также к возрастанию количества адсорбированного метана приблизительно в 1.7 раза – до 2.39 ммоль/г (в ходе исследования кинетики адсорбции CH_4 при изменении давления от 0.5 до 3.5 бар и 298 К). Результаты кинетического теста показали, что адсорбция CH_4 для исследуемых углеродных волокон лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка, что соответствует физической адсорбции на углеродной поверхности, которая начинается как монослойная адсорбция, а затем переходит в многослойную и продолжается до полного заполнения пор молекулами CH_4 .

Влияние оксида магния MgO на адсорбционные свойства пористого углерода, поверхность которого модифицирована азотом, изучалось также в работе [111]. Было показано, что 10%-ная добавка MgO улучшает сорбционную способность модифицированного углерода, приводя к возрастанию

величины гравиметрической емкости по метану с 9 до 12 ммоль/г при 30 бар и 298 К – по-видимому, за счет создания дополнительных центров адсорбции. Однако дальнейшее увеличение содержания MgO до 20% приводило к уменьшению сорбции из-за блокирования пор частицами оксида магния.

Описан способ приготовления углеродных нановолокон с высоким содержанием азота в процессе утилизации биомассы (панцирей крабов с регулярной трубчатой структурой хитинового экзоскелета) [112]. В результате карбонизации и дальнейшей активации были получены микропористые углеродные нановолокна с размером пор менее 1 нм и удельной поверхностью до 2400 м²/г, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к метану: до 1.74 и 2.50 ммоль/г при 298 и 273 К и 1 бар, соответственно.

Несмотря на многочисленные преимущества, углеродные волокна имеют недостаток, связанный с необходимостью проведения дополнительного этапа преобразования исходного материала в волокнистую форму и, таким образом, с более высокими затратами на их получение по сравнению с простыми АУ. Активированные углеродные волокна из коммерческого кевлара (поли-*n*-фенилен терефталамид) были приготовлены с помощью инновационного метода пиролиза [113]. Метод заключается в проведении карбонизации кевлара в инертной атмосфере (N₂) и последующей активации в атмосфере CO₂ с использованием уникальной установки, разработанной авторами. Метод оказался технологически более легким и менее затратным по сравнению с известными методами получения углеродных волокон, так как обе стадии (карбонизация и активация) проводятся в одном и том же реакторе, причем в ходе процесса можно контролировать и изменять его параметры (скорость потока газа, температуру, время). Углеродные волокна содержали большое количество микропор – до 94% от общего объема пор – и обладали высокой гравиметрической емкостью хранения метана, с максимальным поглощением 7.8–10 мас. % при 40 бар и температурах 280, 298, 314 К. При этом скелетная плотность волокон превосходила 2.0 г/см³, что выше значений, типичных для АУ (1.8–2.0 г/см³).

Сообщается о разработке гибкой ткани из нанопористого АУ [114]. Наночастицы полипиррола

были получены дисперсионной полимеризацией на поверхности волокон коммерческой вискозной ткани, что приводило к получению композита вискоза-полипиррол. Далее материал был карбонизирован и активирован физическим способом (нагреванием в токе CO₂ при 900°C и последующим медленным охлаждением в токе азота). Некоторые образцы подверглись дополнительной химической активации в различных условиях. Так, в результате активации 60% раствором КОН был получен гибкий углеродный текстиль с высокой площадью поверхности и объемом пор (до 2000 м²/г и 0.85 см³/г, соответственно) и высоким содержанием азота. Сочетание физического и химического способов активации привело к появлению большого количества микропор (объем микропор ~0.6 см³/г). Поглощение CH₄ составило 7.5 ммоль/г, что для 20 бар и 298 К является довольно высокой величиной. По сравнению с порошковым и гранулированным углем, такая гибкая ткань из нанопористого АУ технологична, с ней гораздо проще обращаться. Кроме того, большая площадь поверхности ткани из АУ обеспечивает более быструю кинетику адсорбции и массоперенос по сравнению с порошковыми и гранулированными АУ.

L. Lu с соавторами [115] изучали поведение ряда углеродных пористых материалов (мезопористый углерод, углеродные нанотрубки, пены, нанопористый углерод, модифицированный карбоксильными группами) методом GCMC. Был сделан вывод, что самой высокой адсорбционной способностью из исследованных материалов должны обладать пеноподобные структуры благодаря своей особой архитектуре.

Так, были исследованы углеродные пеноподобные структуры, полученные из обработанной фурфуролом и 2-аминофенолом суспензии банановой кожуры. Поверхность пор была модифицирована ионами цинка, координированными с карбоксильными и гидроксильными группами [116]. Карбонизация и последующая активация в атмосфере CO₂ таких химически модифицированных пен привела к образованию углеродных структур с большим объемом микропор – до 0.6 см³/г и площадью поверхности до 1426 м²/г. Адсорбционная емкость по CH₄ одного из полученных образцов составила 3.50 ммоль/г при 298 К и 10 бар.

Перспективным направлением в разработке

углеродных сорбентов является получение сферических пористых углей. Углеродные пористые сферы привлекают внимание из-за высокого отношения поверхности к объему, хорошей структурной стабильности, низкой энергии регенерации и наличия пустот для инкапсуляции большого количества гостевых молекул. Ранее отмечалось, что использование углеродных сфер является удовлетворительной стратегией для хранения газа, в результате которой увеличивается сорбционная емкость, снижается давление хранения и температура по сравнению с обычным процессом адсорбции [91].

В работе [117] описаны углеродные сферы, приготовленные активацией угля, полученного из крахмала (авторы подчеркивают, что, в отличие от многих прекурсоров для приготовления АУ, крахмал является экологически чистым продуктом). Величина поглощения CH_4 полученным образцом сферического сорбента достигает 10.7 ммоль/г при 20 бар и 298 К. Такое высокое значение адсорбции объясняется большой площадью поверхности (3350 $\text{m}^2/\text{г}$) и значительным объемом микропор (1.67 $\text{cm}^3/\text{г}$), которые имеют узкое распределение по размерам в области 2–4 нм. Следует также отметить, что помимо высокого поглощения CH_4 , образец сорбента демонстрирует хорошую обратимость изотерм адсорбции-десорбции, что имеет значение для увеличения рабочей емкости. Авторы утверждают, что полученный материал является перспективным адсорбентом для хранения CH_4 . Однако в статье не указывается плотность адсорбента и, соответственно, объемные показатели поглощения.

И.Е. Меньшиков, А.А. Фомкин с соавторами [118] сообщают о приготовлении сферических гранул на основе микропористого углеродного адсорбента ФАС-ВА. Этот материал имеет бимодальное распределение по размеру пор, что может приводить к увеличению адсорбции метана при повышенных давлениях (от 50 до 120 бар), по-видимому, из-за образования ассоциатов метана в более крупных порах. Однако при 20 бар адсорбция была невелика и составила 1.5 ммоль/г.

Были синтезированы нанопористые углеродные сферы из крахмала, карбонизированного при 800°C и активированного обработкой щелочью при разных соотношениях углерод : КОН (1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4) [119]. С ростом соотношения увеличивалась величина удельной поверхности и объем пор (до

2222 $\text{m}^2/\text{г}$ и 1.72 $\text{cm}^3/\text{г}$ для образца с соотношением С : КОН = 1 : 4). Этот образец демонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану – 12.81 ммоль/г при 35 бар и 298 К. Его сорбционная емкость существенно возросла при понижении температуры: при 288 и 273 К и 35 бар она достигала, соответственно, 18.27 и 27.29 ммоль/г. Следует отметить, что, в отличие от других образцов, полученных при меньшей концентрации щелочи, средний размер пор которых составлял 1.81–1.83 нм, данный образец имел поры в диапазоне 1–5 нм. Такое распределение пор может способствовать высокой адсорбции при низких и высоких давлениях.

Получены и исследованы цеолитоподобные углеродные материалы [120]. Коммерческий цеолит-бета (на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с катионами NH_4^+) послужил матрицей (темплатом) для нанесения углерода, полученного разложением ацетиленового прекурсора. Показано, что морфология поверхности с точки зрения ее доступности и структура пор играли ключевую роль при адсорбции метана на этих образцах. Наибольшее поглощение CH_4 наблюдалось для образца с величиной удельной поверхности 1130 $\text{m}^2/\text{г}$, общим объемом пор 0.75 cm^3 и средним размером микропор 0.9 нм. При 35 бар и 298 К поглощение метана составило 8.0 мас. % (5.0 ммоль/г). Однако, с учетом значения скелетной плотности (1.5 $\text{г}/\text{cm}^3$), величина объемной емкости не превышала 68 cm^3 (СТД)/ cm^3 .

Перспективными структурами являются углеродные аэрогели (ксерогели). Аэрогель представляет собой синтетический пористый сверхлегкий материал, полученный из геля, в котором жидкий компонент заменен газом. В результате получается твердое вещество, обладающее развитой пористой/микропористой структурой с чрезвычайно низкой плотностью [121]. Благодаря своим уникальным свойствам, углеродные (в частности, графеновые) аэрогели могут использоваться в большом количестве приложений – как индивидуальные материалы, так и в составе композитов [122, 123].

Авторы [124] синтезировали ряд ксерогелей на основе пирогаллол-формальдегидных смол комбинированным золь-гель методом. Дальнейший отжиг в инертной атмосфере привел к образованию углеродных ксерогелей с высокоразвитой микропористой структурой. С повышением температуры карбонизации образцов от 600 до 1000°C умень-

шалась агломерация углеродных микрочастиц, что приводило к возрастанию значений их удельной поверхности от 560 до 920 м²/г и объема микропор – от 0.27 до 0.46 см³/г. Наибольшей адсорбционной емкостью по метану – 5.50 ммоль/г при 25 бар и 298 К – обладал образец с самым большим объемом микропор.

Материалы на основе графена и углеродных нанотрубок

Особое внимание исследователей привлекают материалы на основе графена (например, [105, 107, 125]). Графен представляет собой плоскую структуру – углеродный слой толщиной в один атом (0.345 нм), в котором атомы углерода в состоянии *sp*² гибридизации расположены в узлах гексагональной решетки [126]. Уникальная структура графена приводит к проявлению ряда полезных для использования в различных приложениях свойств, таких как большая механическая прочность, чрезвычайно высокая жесткость, повышенная теплопроводность (5000 Вт/(м·К)), высокая удельная поверхность (теоретически до 2630 м²/г). Трехмерный пористый графеновый материал может иметь еще большую удельную поверхность, что делает его потенциальным сорбентом для высокоэффективного хранения газа [127].

Существуют разнообразные способы получения графена и графеновых материалов. Так, различные трехмерные иерархические пористые структуры графена были разработаны с помощью методов самосборки, золь-гель синтеза и перекрестной сшивки [128]. На основе графена получают широкий спектр наноматериалов: графеновые пленки, мембраны, бумага, волокна, наноленты и наносетчатый графен (наноструктура графена, имеющая периодические отверстия нанометрового размера) и др. Количество новых материалов, получаемых на основе графена, постоянно растет. Хотя эти материалы состоят из одних и тех же строительных блоков, они проявляют различные свойства и поведение – в зависимости от взаимного расположения углеродных атомов и от того, как графеновые листы функционализируются для формирования более крупных структур в нано- и микромасштабе [107].

Из-за трудностей с получением графена в

большом количестве он обычно не используется в чистом виде. Широкое применение получили производные графена – оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO) и функционализированный восстановленный оксид графена (frGO), которые проявляют свойства, аналогичные свойствам графена [104, 129]. Немодифицированный графен (и его оксиды) имеет довольно низкую сорбционную способность. Для улучшения адсорбционных характеристик графена используют различные физические и химические методы активации или их комбинацию [123].

Так, в обзоре [104] проводится подробный анализ исследований по допированию, созданию молекулярных опор и трехмерных взаимосвязанных сетей для улучшения структуры графеновых соединений и тем самым оптимизации характеристик, имеющих значение для сорбции и хранения метана. Авторы отмечают высокий потенциал графена и композиционных материалов на его основе для сорбции и хранения газа. Однако на практике все еще существуют проблемы, в том числе эффективной «настройки» участков связывания, оптимизации пористости и функциональности, а также достижения баланса между функциональными свойствами материалов и их структурной целостностью.

Авторы обзора [105] перечисляют методы «настройки» параметров пористой структуры и увеличения удельной поверхности графена для улучшения их адсорбционных свойств. К ним относится активация, создание «подпорок», легирование гетероатомами (например, B, N, S) и декорирование полимерами и наночастицами (например, Fe, Pd, Fe₃O₄, V₂O₅). Кроме того, двумерные графеновые нанолисты можно использовать для проектирования и изготовления трехмерных структур с большой площадью поверхности и хорошо развитой пористостью. В случае некоторых графеновых материалов, декорированных металлами или оксидами металлов, может происходить усиленная хемосорбция и/или специфическая адсорбция газа в дополнение к физадсорбции, что приводит к повышенному поглощению метана.

Так, было показано, что термовосстановление оксида графена (trGO) при определенных условиях может приводить к увеличению его сорбционной емкости [130]. Такой эффект связан со структурными изменениями, вызванными термообработкой.

После обработки при 300°C (в атмосфере аргона) сорбционная способность графена значительно увеличивалась для всех исследуемых газов за счет возрастания структурной неупорядоченности и открытия пор при удалении интеркалированной воды. При более жестких условиях термообработки (500–700°C) размер и количество пустот, доступных для молекул адсорбата, уменьшался за счет удаления большей части карбонильных и гидроксильных групп, и величина адсорбции снижалась. Однако при 900°C наблюдалось образование новых дефектов на поверхности trGO, обеспечивающих дополнительный доступ к пространству между складками и листами структуры графена, что опять привело к возрастанию адсорбции.

В качестве активирующих агентов при химической активации обычно применяются NaOH, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ [131, 132]. Активация графена приводит к созданию трехмерной структуры, состоящей из взаимосвязанных и сильно дефектных графеновых листов с большой площадью поверхности. Так, активированный углерод на основе графена с удельной площадью поверхности 3240 м²/г и общим объемом пор 2.23 см³/г демонстрировал высокую гравиметрическую емкость по метану – 11.3 ммоль/г CH₄ при 35 бар и 298 К [132].

Были проведены сравнительные исследования адсорбции метана в диапазоне температур от 253 до 293 К и давлений от 0 до 80 бар на листах графена из расширенного восстановленного оксида графена, а также образцах АУ и технического углерода [66]. Их удельная поверхность составляла 300, 1118 и 76 м²/г, соответственно. Однако количество метана, адсорбированного на данных материалах (1.25, 6.0 и 0.6 ммоль/г, соответственно, при 20 бар и 273 К), изменялось не пропорционально удельной поверхности адсорбента. Такой же вывод был сделан относительно удельного (на единицу площади поверхности) объема пор. Было показано, что взаимодействие между метаном и АУ аналогично взаимодействию между метаном и листами графена из-за сравнимой изостерической теплоты адсорбции. При этом энергия взаимодействия между молекулами метана в адсорбированном слое на графеновых листах была меньше, чем в АУ и техническом углероде.

Допирование органическими лигандами или ионами металлов, размещенными на дефектах поверхности, позволяет направленно регулировать площадь поверхности и пористость графеновых материалов [104].

Для определения оптимальных параметров структуры используют расчетные методы. Так, путем расчета на основе теории функционала плотности было определено, что равновесное расстояние между молекулой метана и поверхностью графена составляет 0.31 нм, при этом энергия адсорбции составляет около 11.5 кДж/моль, что свидетельствует о взаимодействии по механизму физической адсорбции [133]. В случае Pt-декорированного листа графена, при расположении молекулы CH₄ над атомом Pt на листе графена, расстояние между ними составило 0.266 нм, а энергия взаимодействия (46.8 кДж/моль) свидетельствовала о механизме хемосорбции.

Метод молекулярного моделирования GCMC был использован при изучении адсорбции CH₄ на многослойных графеновых наноструктурах с легированием Li и без него (MGN и Li-MGN) [134]. Результаты расчетов показывают, что сорбционная емкость графеновых наноструктур может быть увеличена за счет оптимизации пространства между слоями. При межслойном расстоянии 0.34–0.51 нм молекулы метана практически не адсорбируются в слишком узком промежутке между слоями из-за стерического эффекта. По-видимому, расстояние между слоями должно быть в интервале 0.68–2.04 нм, чтобы молекулы CH₄ могли адсорбироваться. Согласно расчетам, максимальная объемная емкость при давлении 35 бар и 298 К может составить 310 см³ (СТД)/см³ CH₄ при энергии адсорбции 27.2 кДж/моль, что близко к целям DOE.

В работе [135] исследовалась адсорбция молекул метана на листах графена, легированного бором, азотом и литием, с использованием теории функционала плотности. Атомы бора и азота были расположены в графеновой сетке в графитовой, пиридиновой и дефектной формах замещения, в то время как атомы лития были размещены вне графенового слоя. Результаты расчетов показали, что молекулы метана могут адсорбироваться на всех поверхностях легированного графена за счет физического адсорбционного взаимодействия. Лист графена, легированный литием, был более ак-

тивным, чем две другие структуры, с точки зрения его более высокой энергии адсорбции и среднего расстояния между молекулой метана и листом графена. По сравнению со структурами, легированными азотом и бором, лист графена, легированный литием, может быть более подходящим материалом для увеличения емкости хранения метана.

Стратегии функционализации графеновых материалов обсуждаются в обзоре [123]. Внимание уделено получению и модификации графена и материалов на его основе методами жидкофазного синтеза («мягкой химии»), которые являются относительно простыми и доступными и обладают преимуществами при организации крупносерийного производства. Подробно рассмотрены методы получения графена, его оксида, а также восстановленного оксида и их модифицирования. Обсуждается применение графеновых материалов в качестве адсорбентов метана. Сделано заключение, что показатели сорбции метана могут быть улучшены за счет создания композитов, в частности, включения металлоорганических структур (МОК) в графеновые каркасы.

К такому же выводу приходят авторы [105]. По их мнению, хотя графеновые материалы обладают многообещающими характеристиками в качестве сорбентов для улавливания и хранения газа, необходимо проведение дальнейших исследований по совершенствованию этих материалов для применения в коммерческих целях. По-видимому, наиболее перспективным направлением является создание композиционных материалов на основе графена, в частности графеновых материалов в сочетании с металлоорганическими каркасными материалами [127, 136].

Однако не всегда добавка оксида графена к материалу приводит к улучшению его сорбционных свойств. Так, путем синтеза с мягкой матрицей с последующей активацией КОН были получены наноструктуры упорядоченного мезопористого углерода с оксидом графена (GO/ОМС) с узким однородным распределением мезопор по размерам [137]. Микропористость и мезопористость этих композитных наноструктур можно было дополнительно контролировать путем регулирования количества GO и КОН после синтеза. Мезопористый углерод показал довольно высокую гравиметрическую емкость (2.1 ммоль/г при 293 К и 1 бар). Од-

нако добавление к нему GO не привело к увеличению адсорбции метана.

Для увеличения объемной емкости, так же как и в случае активированного углерода, применяются различные способы уплотнения графеновых материалов. Ранее сообщалось [100], что пористые монолиты, приготовленные из наносетчатого графена, проявляют высокую сорбционную способность по отношению к метану. Способ укладки листов прессованием наносетчатого графена оказался ключевым фактором, влияющим на взаимодействие между листами графена и формирование монолитов. Сцепление между листами наносетчатого графена было довольно прочным из-за складчатой поверхности и хорошей гибкости, что помогло формировать монолит без связующего. В результате, объемная емкость по адсорбции метана монолита, полученного прессованием при 40 бар, составила $236 \text{ см}^3 \text{ (STD)/см}^3$ при 90 бар и 274 К, что является одним из самых высоких значений, достигнутых на сегодняшний день для углеродных материалов.

Одной из основных задач успешного производства нанокompозитов на основе графена является однородное диспергирование наполнителей. Взаимодействие между наполнителем и матрицей можно улучшить функционализацией графена. Многообещающим подходом также может быть использование гибридных наполнителей в матрице, то есть комбинации графена и неорганического наполнителя, такого как углеродные нанотрубки (УНТ), MoS_2 и другие материалы [127].

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) проявляют небольшую сорбционную способность по отношению к метану при комнатной температуре. В работе [138] на основе ОУНТ были синтезированы бамбукоподобные нанотрубки. Измельчение их на шаровой мельнице привело к возрастанию удельной поверхности (от 21 до $245 \text{ м}^2/\text{г}$). Нанотрубки насыщали метаном при давлении около 1 бар (1–1.4 атм) и температуре 473 К в течение 5 дней. Затем был исследован процесс десорбции поглощенного CH_4 при вакуумировании в широком диапазоне температур (от 100 до 1000 К). Наибольшее количество метана десорбировалось из измельченных бамбукоподобных углеродных нанотрубок (~ 0.11 ммоль/г). Кроме того, в отличие от других образцов, эти УНТ были способны десорбировать метан не только при температу-

рах ниже 250 К, но и при 250–450 К. Был сделан вывод, что измельченные бамбукоподобные УНТ в перспективе могут применяться для хранения метана при комнатной температуре.

Авторы [139], исследуя изотермы адсорбции метана на образце многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), пришли к выводу, что МУНТ вряд ли будут использоваться в качестве сорбента из-за их ограниченной площади поверхности и объема пор, хотя во влажном образце наблюдалось в пять раз более высокое поглощение газа, по-видимому, из-за образования гидратов метана.

Поскольку прямое использование открытых УНТ как аккумуляторов газа неэффективно, так как адсорбция на них крайне мала из-за малого объема микропор, был предложен способ модифицирования УНТ (одностенных и многостенных) путем упорядочивания их в массивы, сформированные в виде пучков [140]. В таких пучках нанотрубки могут располагаться на определенных расстояниях друг от друга таким образом, что адсорбция в большей мере будет протекать в пустотах между нанотрубками, то есть во вторичной пористости. Сначала производят насыщение объема УНТ молекулами-координаторами (углеводородами нормального, ароматического, нафтенового, ацетиленового или олефинового ряда). Избыток молекул-координаторов извлекают из системы вакуумированием или термовакuumированием. В результате нанотрубки будут располагаться друг относительно друга на расстоянии, определяемом структурными свойствами молекулы-координатора. Авторы приводят параметры УНТ, определенные в численном эксперименте, и заключают, что такие супрамолекулярные структуры могут быть крайне эффективны для аккумуляции газов, в частности метана и водорода.

Невысокая сорбционная способность МУНТ и rGO также была подтверждена в работе [73]. Было проведено сравнение сорбционных свойств этих наноматериалов, имеющих упорядоченную структуру, и структурно неоднородных природных углей, а также кинетики сорбции на них CO_2 и CH_4 при давлении 0–2.0 МПа. Наибольшей сорбционной емкостью по CH_4 обладал низкосортный уголь. Вместе с тем, наноматериалы достигали сорбционного равновесия намного быстрее, чем уголь.

Кинетика накопления CH_4 и CO_2 в МУНТ и rGO прогрессировала практически мгновенно, а скорость адсорбции была во много раз выше, чем при сорбции на каменных углях.

Поэтому ряд авторов считает, что углеродные нанотрубки могут служить эффективной добавкой в композитах, приводящей к улучшению кинетики сорбции метана [37, 115].

В итоговой таблице (табл. 1) представлен перечень углеродных материалов, обладающих высокими значениями избыточной гравиметрической и объемной емкости (в порядке упоминания в настоящей работе).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящее время не удалось создать углеродный материал, который обладал бы гравиметрической и объемной емкостью, удовлетворяющей требованиям программы MOVE Департамента энергетики США (DOE) при комнатной температуре и давлении 35 или 65 бар. Тем не менее, авторы [28] на основании исследования углеродных материалов пришли к выводу, что при условии правильного дизайна они могут считаться подходящими материалами для достижения значений, установленных DOE. Однако, по-видимому, для достижения требований DOE потребуется более высокое давление – не менее 100 бар. Углеродные материалы могут выдерживать высокие давления без какого-либо повреждения или потери пористости и, следовательно, без какого-либо отрицательного воздействия на характеристики адсорбции. Эти преимущества делают углеродные материалы очень привлекательными в качестве компонента резервуаров для хранения газов высокого давления. По сравнению с системами сжатого природного газа, использование таких материалов может дать по меньшей мере двукратный выигрыш в объеме адсорбируемого газа.

Состоянию исследований по созданию и совершенствованию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур будет посвящена 2-я часть обзора.

Таблица 1. Результаты исследования сорбции метана образцами углеродных материалов

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см ³ (СТД)/см ³	P, бар/Т, К	Ссылка
1	АУ ACDS4700 с низким отношением О : С (0.186) из семян фиников	0.173	196 ^a	35/298	[85]
2	АУ AC4-PC из поливинилиденхлорида	0.164	147	20/298	[86]
3	АУ DO100-3:1_700 из мезофазного нефтяного пека с высоким содержанием мезофазы	0.182	160	35/298	[52]
4	АУ LMA-738 из мезофазного нефтяного пека	0.191	142 ^b	35/298	[28]
5	АУ DO 1500 из нефтяного пека, дополнительная термообработка после стадии активации	0.182	180	35/298	[88]
6	АУ PA1500 из полианилина, дополнительная термообработка после стадии активации	0.200	–	35/298	[88]
7	АУ AC600СТР из каменноугольного пека (подкисление и карбонизация при 600°C)	0.192	184	40/298	[89]
8	Углеродный монолит PMAС1/2-3-65 из АУ из монгольского антрацита с карбометилцеллюлозой	0.187	162	35/298	[96]
9	АУ AC-OX-U1 (4.0% азота) – из антрацита (окисление и последующее аминирование)	0.218	183	40/298	[92]
10	АУ CPC-700 (4.22% азота) из бензимидазол-связанного полимера	0.162	–	35/298	[94]
11	Электроспряденные волокна EsACF-5 из полиакрилонитрила	0.159	168.1	35/298	[109]
12	Фторированные электроспряденные волокна F-EsACF-5 из полиакрилонитрила	0.181	191.3	35/298	[109]
13	Мезопористый углерод MgO/NMC-10 из глюкозы, допированный азотом (4.9%) и 10% MgO	0.192	–	30/298	[111]
14	Углеродные нановолокна CSCN_9_C60 из крабовых панцирей (до 8.1% азота)	0.0278 (0.040)	–	1/298 (273)	[112]
15	Углеродные сферы PC(M1273-150) из крахмала (активация CO ₂)	0.171	–	20/298	[117]
16	Углеродные сферы HS-KOH1:4 из крахмала (С : КОН = 1 : 4)	0.205 (0.437)	–	35/298 (273)	[119]
17	Пористый углерод a-GDC-2 из термовосстановленного оксида графена, активированного КОН	0.181	–	35/298	[132]
18	Упорядоченный мезопористый углерод aOMC из резорцин-формальдегидной смолы	0.032	–	1/298	[137]
19	Композит GO5/aOMC упорядоченного мезопористого углерода из резорцин-формальдегидной смолы с 5% GO	0.0336	–	1/298	[137]

^a Абсолютная объемная емкость этого образца составляет 222 см³ (СТД)/см³ при 35 бар и 298 К; рабочая емкость – 135 см³ (СТД)/см³ при 35–5 бар и 298 К.

^b Общая объемная емкость хранения этого образца составляет 265 см³ (СТД)/см³ при 100 бар и 298 К; рабочая емкость – 174 см³ (СТД)/см³ при 65–5 бар и 298 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания (шифр темы: 0089-2019-0018, номер государственной регистрации: ААА-А-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов И.В. является зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кнерельман Евгения Иосифовна, к.х.н., в.н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-1139>

Карозина Юлия Антоновна, инженер Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7651-7829>

Шунина Ирина Георгиевна, н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7365-2243>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., зав. Химико-технологическим отделом Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0001-0002-5370-8251>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прогноз развития энергетики мира и России-2016. Под ред. А.А. Макарова, Л.М. Григорьева, Т.А. Митровой // М.: ИНЭИ РАН–АЦ при Правительстве РФ. 2016. 196 с.
2. *Mason J.A., Veenstrab M., Long J.R.* Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 32–51. <https://doi.org/10.1039/c3sc52633j>
3. *Стриженов Е.М.* Разработка и исследование энергоэффективных процессов адсорбционного аккумулярования метана. Дис. ... канд. техн. наук, Московский государств. технич. университет им. Н.Э. Баумана. М. 2016. 224 с.
4. *Beckner M., Dailly A.* A pilot study of activated carbon and metal-organic frameworks for methane storage // *Appl. Energy.* 2016. V. 162. P. 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.110>
5. *Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.-M., Rodriguez-Reinoso F.* Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
6. *Сапожников С.В., Фомкин А.А., Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Прибылов А.А., Шевченко А.О., Смирнов И.А.* Аккумуляция метана при высоких давлениях на углеродном волокнистом сорбенте // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. № 4. С. 351–356. <https://doi.org/10.7868/S0044185617040192> [*Sapozhnikov S.V., Fomkin A.A., Tretyakova A.E., Safonov V.V., Pribylov A.A., Shevchenko A.O., Smirnov I.A.* High-pressure methane accumulation in a carbon fibrous sorbent // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. P. 612–617. <https://doi.org/10.1134/S2070205117040190>].
7. *Veluswamy H.P., Kumar A., Seo Y., Lee Ju.D., Linga P.* A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates // *Appl. Energy.* 2018. V. 216. P. 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>
8. *Чиглинцева А.С.* Гидродинамические и теплофизические основы процессов разложения и образования газогидрата метана в технологиях добычи и хранения природного газа. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Башкирский государственный университет. Бирск. 2017. 314 с.
9. *Wegrzyn J., Gurevich M.* Adsorbent storage of natural gas // *Appl. Energy.* 1996. V. 55. № 2. P. 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(96\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(96)00015-3)
10. *Marco-Lozar, J.P., Kunowsky, M., Carruthers, J.D., Linares-Solano, A.* Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials // *Carbon.* 2014. V. 76. P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.058>
11. *Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V.* Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // *Adsorption.* 2017. V. 23. P. 327–339. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9854-1>
12. *Vasiliev L., Kanonchik L., Kuzmich M.* Thermosyphon controlled adsorptive natural gas storage system // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 116. P. 184–209. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116184>
13. *Beckner M., Dailly A.* Adsorbed methane storage for vehicular applications // *Appl. Energy.* 2015. V. 149. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.123>
14. *Feroldi M., Neves A.C., Borba C.E., Alves H.J.* Methane storage in activated carbon at low pressure under different temperatures and flow rates of charge // *J. of Cleaner Production.* 2018. V. 172. P. 921–926. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.247>
15. *Nie Z., Lin Y., Jin X.* Research on the theory and application of adsorbed natural gas used in new energy

- vehicles: A review // *Front. Mech. Eng.* 2016. V. 11. № 3. P. 258–274. <https://doi.org/10.1007/s11465-016-0381-2>
16. *Kanonchik L.E., Vasiliev L.L.* Charge dynamics of a low-pressure natural gas accumulator with solid adsorbent, novel thermosyphon and recirculation loop // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2019. V. 143. P. 118374–118382. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.07.024>
 17. *Prosniowski M., Rash T., Romanos J., Gillespie A., Stalla D., Knight E., Smith A., Pfeifer P.* Effect of cycling and thermal control on the storage and dynamics of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank // *Fuel.* 2019. V. 244. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.022>
 18. *Bimbo N., Smith J.P., Aggarwal H., Physick A.J., Pugsley A., Barbour L.J., Ting V.P., Mays T.J.* Kinetics and enthalpies of methane adsorption in microporous materials AX-21, MIL-101 (Cr) and TE7 // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 169. P. 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.03.003>
 19. *Barbosa Mota J.P., Rodrigljes A.E., Saatdjlan E., Tondeur D.* Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon // *Carbon.* 1997. V. 35. № 9. P. 1259–1270. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00075-4)
 20. *Sóez A., Toledo M.* Thermal effect of the adsorption heat on an adsorbed natural gas storage and transportation systems // *Appl. Therm. Eng.* 2009. V. 29. P. 2617–2623. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.10.020>
 21. *Sahoo P.K., Prajwal B.P., Dasetty S.K., John M., Newalkar B.L., Choudary N.V., Ayappa K.G.* Influence of exhaust gas heating and L/D ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system // *Appl. Energy.* 2014. V. 119. P. 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.057>
 22. *Ybyraitymkul D., Choon-Ng. K., Kaltayev A.* Experimental and numerical study of effect of thermal management on storage capacity of the adsorbed natural gas vessel // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 125. P. 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.147>
 23. *Wieme J., Vandenbrande S., Lamaire A. Kapil V., Vanduyfhuys L., Van Speybroeck V.* Thermal engineering of metal-organic frameworks for adsorption applications: A molecular simulation perspective // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 42. P. 38697–38707. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12533>
 24. *Mileo P.G.M., Cavalcante Jr. C.L., Möllmer J., Lange M., Hofmann J., Sebastião M.P., Lucena S.M.P.* Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal-organic framework // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2014. V. 462. P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.017>
 25. *Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C.* Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7761–7779. <https://doi.org/10.1039/C2CS35251F>
 26. *Wu Z., Wee V., Ma X., Zhao D.* Adsorbed natural gas storage for onboard applications // *Advanced Sustainable Systems.* 2021. V. 27. № 4. P. 2000200–2000211. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000200>
 27. *Patil K.H., Sahoo S.* Charge characteristics of adsorbed natural gas storage system based on Maxsorb III // *J. of Natural Gas Science and Engineering.* 2018. V. 52. P. 267–282. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.008>
 28. *Casco M.E., Martinez-Escandell M., Gadea-Ramos E., Kaneko K., Silvestre-Albero J., and Rodriguez-Reinoso F.* High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 959–964. <https://doi.org/10.1021/cm5042524>
 29. *Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S.* Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 1820–1826. <https://doi.org/10.1021/es9032309>
 30. *Liu J., Zhou Y., Sun Y., Su W., Zhou L.* Methane storage in wet carbon of tailored pore sizes // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 3731–3736. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.005>
 31. *Kockrick E., Schrage C., Borchardt L., Klain N., Rose M., Senkovska I., Kaskel S.* Ordered mesoporous carbide derived carbons for high pressure gas storage // *Carbon.* 2010. V. 48. № 6. P. 1707–1717. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.004>
 32. *Gómez-Gualdrón D.A., Wilmer C.-E., Farha O.-K., Fahra O., Hupp J.T., Snurr R.Q.* Exploring the limits of methane storage and delivery in nanoporous materials // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 13. P. 6941–6951. <https://doi.org/10.1021/jp502359q>
 33. *Duren T., Sarkisov L., Yaghi O.M., Snurr R.Q.* Design of new materials for methane storage // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 7. P. 2683–2689. <https://doi.org/10.1021/la0355500>
 34. *Rowell J.L., Yaghi O.M.* Metal-organic frameworks: a new class of porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 73. № 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
 35. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.* Functional porous coordination polymers // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2004. V. 43. № 18. P. 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
 36. *Wang B., Côté A.P., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs // *Nature.* 2008. V. 453. P. 207–211. <https://doi.org/10.1038/nature06900>

37. Yoo J., Lee S., Lee C.K., Kim Ch.R, Fujigaya T., Park H.J., Nakashima N., Shim J.K. Homogeneous decoration of zeoliticimidazolate framework-8 (ZIF-8) with core-shell structures on carbon nanotubes // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 449614–49619. <https://doi.org/10.1039/C4RA06792D>
38. García Blanco A.A., Vallone A.F., Korili S.A., Gill A., Sapag K. A comparative study of several microporous materials to store methane by adsorption // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 224. P. 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.002>
39. Furukawa H., Yaghi O.M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 25. P. 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/ja9015765>
40. Hu J., Zhao J., Yan T. Methane uptakes in covalent organic frameworks with double halogen substitution // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 4. P. 2010–2014. <https://doi.org/10.1021/jp512908k>
41. Dawson R., Cooper A.I., Adams D.J. Nanoporous organic polymer networks // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 530–563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>
42. Li F., Qian Q., Zhang Sh., Yan F., Yuan G. Porous silicon carbide/carbon composite microspherules for methane storage // J. of Natural Gas Sci. and Eng. 2007. V. 16. № 4. P. 363–370. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60005-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60005-5)
43. Ferey G. Hybrid porous solids: Past, present, future // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>
44. Pupier O., Goetz V., Fiscal R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage // Chem. Eng. and Proc. 2005. V. 44. P. 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2004.05.005>
45. Policicchio A., Maccallini E., Agostino R.G., Ciuchi F., Aloise A. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications // Fuel. 2013. V. 104. P. 813–821. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.035>
46. Loureiro J.M., Kartel M.T. (Eds.) Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications // Netherlands Springer. 2006. 370 p.
47. Wilson E. J., Gerard D. (Eds.) Carbon Capture and Sequestration: Integrating Technology, Monitoring and Regulation. Ames, Iowa: Willey-Blackwell Pub., 2007. 296 p.
48. Alhasan S., Carriveau R., Ting D.S.-K. A review of adsorbed natural gas storage technologies // Int. J. Environ. Studies. 2016. V. 73. № 3. P. 343–356. <https://doi.org/10.1080/00207233.2016.1165476>
49. Kaneko K., Rodríguez-Reinoso F. (eds). Nanoporous materials for gas storage. Green Energy and Technology. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019. 402 p. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_1
50. He Y., Chen F., Li B., Qian G., Zhou W., Chen B. Porous metal-organic frameworks for fuel storage // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 373. P. 167–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.002>
51. DOE MOVE program at <https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/move>. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity No. DE-FOA-0000672. 2012.
52. Casco M.E., Escandell M.M., Kaneko K., Silvestre-Alberto J., Rodríguez-Reinoso F. Very high methane uptake on activated carbons prepared from mesophase pitch: A compromise between microporosity and bulk density // Carbon. 2015. V. 93. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.029>
53. He Y.B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L. Methane storage in metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5657–5678. <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>
54. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T. Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11887–11894. <https://doi.org/10.1021/ja4045289>
55. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // J. Porous Mater. 2017. V. 24. P. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9>
56. Shen J., Sulkowski J., Beckner M., Dailly A. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 212. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.032>
57. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
58. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНХ. 1972. 126 с.
59. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
60. Lewelling P., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // In Proc. of the 7-th Int. Symp. Characterization of porous

- solids VII, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. V. 160. P. 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
61. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 10. С. 1814–1822. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2294-1> [*Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Yakovlev V.Yu., Khozina E.V.* Optimization of structural and energy characteristics of adsorbents for methane storage // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 1814–1822. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2294-1>].
 62. *Wu K., Chen Z., Li X., Dong X.* Methane storage in nanoporous material at supercritical temperature over a wide range of pressures // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 33461–33471. <https://doi.org/10.1038/srep33461>
 63. *Фомкин А.А., Петухова Г.А.* Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 3. С. 393–403. <https://doi.org/10.31857/S0044453720030097> [*Fomkin A.A., Petukhova G.A.* Features of gas, vapor, and liquid adsorption by microporous adsorbents // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. № 3. P. 516–525. <https://doi.org/10.1134/S0036024420030097>].
 64. *Thornton A.W., Furman S.A., Nain K.M., Hill A.J., Hill J.M., Hill M.R.* Analytical representation of micropores for predicting gas adsorption in porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 167. P. 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.002>
 65. *Rahman K.A., Chakraborty A., Saha B.B., Ng K.C.* On thermodynamics of methane carbonaceous materials adsorption // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. V. 55. P. 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.10.056>
 66. *Zhu Z.W., Zheng Q.R.* Methane adsorption on the graphene sheets, activated carbon and carbon black // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 108. P. 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146>
 67. *Zhao J., Wang Z., Guo P.* Microscopic simulation of methane adsorption in organic matter // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05762>
 68. *Gómez-Gualdrón D.A., Simon C.M., Lassman W., Chen D., Martin R.L., Haranczyk M., Fahra O.K., Smit B., Snurr R.Q.* Impact of the strength and spatial distribution of adsorption sites on methane deliverable capacity in nanoporous materials // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 159. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.030>
 69. *Sren'scek-Nazzal J., Kamińska W., Michalkiewicz B., Koren Z.C.* Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses // *Ind. Crops Prod.* 2013. V. 47. P. 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.03.004>
 70. *Prasetyo I., Rochmadi R., Ariyanto T., Yunanto R.* Simple method to produce nanoporous carbon for various applications by pyrolysis of specially synthesized phenolic resin // *Indones. J. Chem.* 2013. V. 13. № 2. P. 95–100. <https://doi.org/10.22146/IJC.21290>
 71. *Zhang T., Walawender W.P., Fan L.T.* Grain-based activated carbons for natural gas storage // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. № 6. P. 1983–1991. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.058>
 72. *Jeguirim M., Limousy L.* (Eds.) *Char and Carbon Materials Derived from Biomass: Production, Characterization and Applications*. Elsevier, 2019. 506 p.
 73. *Pajdak A., Skoczylas N., Dębski A., Grzegorek J., Maziarz W., Kudasik M.* CO₂ and CH₄ sorption on carbon nanomaterials and coals. Comparative characteristics // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. V. 72. P. 103003–103019. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103003>
 74. *Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А.* Адсорбционные системы аккумулярования метана на основе углеродных пористых структур // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807> [*Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A.* Porous carbon-based adsorption systems for natural gas (methane) storage // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 10. P. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807>].
 75. *Bläker C., Muthmann J., Pasel C., Bathen D.* Characterization of activated carbon adsorbents-state of the art and novel approaches // *ChemBioEng. Reviews*. 2019. V. 6. № 4. P. 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
 76. *Biloé S., Goetz V., Guillot A.* Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system // *Carbon*. 2002. V. 40. № 8. P. 1295–1308. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00287-1)
 77. *MacDonald J. A. F., Quinn D. F.* Carbon adsorbents for natural gas storage // *Fuel*. 1998. V. 77. P. 61–64. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00128-2)
 78. *Sun J., Brady T.A., Rood M.J., Lehmann C.M., Rostam-Abadiand M., Lizzio A.A.* Adsorbed natural gas storage with activated carbons made from Illinois coals and scrap tires // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. P. 316–322. <https://doi.org/10.1021/ef960201h>
 79. *Celzard A., Fierro V.* Preparing a Suitable Material Designed for Methane Storage: A Comprehensive Report // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. № 2. P. 573–583. <https://doi.org/10.1021/ef040045b>

80. *Thu K., Kim Y.-D., Ismil A.B., Saha B.B., Ng K.C.* Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method // *Appl. Therm. Eng.* 2014. V. 72. P. 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.04.076>
81. *Kaya S., Chakraborty A.* Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.080>
82. *Biase E.D., Sarkisov L.* Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications // *Carbon.* 2013. V. 64. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.061>
83. *Sahoo S., Ramgopal M.* Regression equations for predicting discharge performance of adsorbed natural gas storage systems // *Appl. Therm. Eng.* 2015. V. 86. P. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.038>
84. *Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., Khozina E., Fomkin A.* Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption // *Korean J. Chem. Eng.* 2021. V. 38. № 2. P. 276–291. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0683-2>
85. *Altwala A., Mokaya R.* Predictable and targeted activation of biomass to carbons with high surface area density and enhanced methane storage capacity // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 2967–2978. <https://doi.org/10.1039/D0EE01340D>
86. *Cai J.J., Qi J.B., Yang C.P., Zhao X.* Poly(vinylidene chloride)-based carbon with ultrahigh microporosity and outstanding performance for CH₄ and H₂ storage and CO₂ capture // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 3703–3711. <https://doi.org/10.1021/am500037b>
87. *Abdulsalam J., Mulopo J., Bada S., Oboirien B.* Natural gas storage properties of adsorbents synthesized from three different coal waste in South Africa // *Fuel.* 2020. V. 267. P. 117157–117168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117157>
88. *Navarro Quirant P., Cuadrado-Collados C., Romero-Anaya A.J., Silvestre Albero J., Escandell M.* Preparation of porous carbons from petroleum pitch and polyaniline by thermal treatment for methane storage // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. № 13. P. 5775–5785. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06501>
89. *Mirzaei S., Ahmadpour A., Shahsavand A., Rashidi H., Arami-Niya A.* Superior performance of modified pitch-based adsorbents for cyclic methane storage // *J. of Energy Storage.* 2020. V. 28. P. 101251–101261. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101251>
90. *Oschatz M., Borchardt L., Senkovska I., Klein N., Leistner M., Kaskel S.* Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents // *Carbon.* 2013. V. 56. P. 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.084>
91. *Feng Y., Yang W., Wang N., Chu W., Liu D.* Effect of nitrogen-containing groups on methane adsorption behaviors of carbon spheres // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 107. P. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.021>
92. *Mirzaei S., Ahmadpour A., Shahsavand A., Pour A.N., Katooli L.L., Asil A.G., Pouladi B., Arami-Niyaf A.* Experimental and simulation study of the effect of surface functional groups decoration on CH₄ and H₂ storage capacity of microporous carbons // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 533. P. 147487–147499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147487>
93. *Aboud M.F.A., ALOthman Z.A., Bagabas A.A.* Storage and separation of methane and carbon dioxide using platinum-decorated activated carbons treated with ammonia // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8. P. 025503–025514. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe2e0>
94. *Ashourirad B., Sekizkardes A.K., Altarawneh S., El-Kaderi H.M.* Exceptional gas adsorption properties by nitrogen-doped porous carbons derived from benzimidazole-linked polymers // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1349–1358. <https://doi.org/10.1021/cm504435m>
95. *Prajwal B.P., Ayappa K.G.* Evaluating methane storage targets: from powder samples to onboard storage systems // *Adsorption.* 2014. V. 20. P. 769–776. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9620-1>
96. *Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H.* High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption // *Appl. Energy.* 2017. V. 190. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.124>
97. *Abdollahi M., Lay E.N., Sanjari E.* Experimental analysis on effects of cycling operation of methane adsorption and desorption on monolithic activated carbon // *Energy Procedia.* 2017. V. 141. P. 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.11.113>
98. *Biloe S., Goetz V., Mauran S.* Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 1653–1662 [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00288-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00288-8)
99. *Garcia Blanco A.A., Alexandre de Oliveira J.C., Lopez R., Moreno-Pirajan J.C., Giraldo L., Zgrablich G., Sarag K.* A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen // *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects.* 2010. V. 357. P. 74–83 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.006>

100. Ning G., Wang H., Zhang X., Xu C., Chen G., Gao J. Synthesis and methane storage of binder-free porous graphene monoliths // *Particuology*. 2013. V. 11. P. 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.006>
101. Zheng Q.R., Zhu Z.W., Feng Y.L., Wang X.H. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 98. P. 778–785. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.12.127>
102. Arami-Niya A., Rufford T.-E., Zhu Z. Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ // *Carbon*. 2016. V. 103. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.098>
103. Alonso A., Moral-Vico J., Markeb A.A., Busquets-Fité M., Komilis D., Puentes V., Sánchez A., Font X. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane // *Total Environ.* 2017. V. 595. P. 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.229>
104. Gadipelli S., Guo Z.X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 69. P. 1–60. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>
105. Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of graphene-based materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 243. P. 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.007>
106. Choi P.-S., Jeong J.-M., Choi Y.-K., Kim M.-S., Shin G.-J., Park S.-J. *Carbon Letters*. 2016. V. 17. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.17.1.018>
107. Ma R., Zhou Y., Bi H., Yang M., Wang J., Liu Q., Huang F. Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 113. P. 100665–100784. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100665>
108. Rajabi M., Najafi F., Moradi O., Mirza B., Thakur V.K. Nanopolymers: Graphene and functionalization/In «Biopolymer Grafting. Synthesis and Properties». Elsevier, 2018. P. 365–407. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.010>
109. Im J.S., Jung M.J., Lee Y.-S. Effects of fluorination modification on pore size controlled electrospun activated carbon fibers for high capacity methane storage // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 339. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.013>
110. Othman F.E.Ch., Yusof N., Hasbullah H., Jaafar J., Ismail A.F., Nasri N.Sh. Physicochemical properties and methane adsorption performance of activated carbon nanofibers with different types of metal oxides // *Carbon Letters*. 2017. V. 24. P. 82–89. <https://doi.org/10.5714/CL.2017.24.082>
111. Ghosh S., Sarathi R., Ramaprabhu S. Magnesium oxide modified nitrogen-doped porous carbon composite as an efficient candidate for high pressure carbon dioxide capture and methane storage // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 539. P. 245–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.063>
112. Kim H.S., Kang M.S., Lee S., Lee Y.-W., Yoo W.Ch. N-doping and ultramicroporosity-controlled crab shell derived carbons for enhanced CO₂ and CH₄ sorption // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 272. P. 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.021>
113. Conte G., Stelitano S., Policicchio A., Minuto F.D., Lazzaroli V., Galiano F., Agostino R.G. Assessment of activated carbon fibers from commercial kevlar as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO₂ and CH₄ // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020. V. 152. P. 104974–104985. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104974>
114. Attia N. F., Jung M., Park J., Jang H., Lee K., Oh H. Flexible nanoporous activated carbon cloth for achieving high H₂, CH₄, and CO₂ storage capacities and selective CO₂/CH₄ separation // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379. P. 122367–122378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122367>
115. Lu L., Wang Sh., Müller E. A., Cao W., Zhu Y., Lu X., Jackson G. Adsorption and separation of CO₂/CH₄ mixtures using nanoporous adsorbents by molecular simulation // *Fluid Phase Equilibria* 2014. V. 362. P. 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.013>
116. Arami-Niya A., Rufford T.E., Zhu Z. Nitrogen-doped carbon foams synthesized from banana peel and zinc complex template for adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 7298–7309. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00971>
117. Li Y., Li D., Rao Y., Zhao X., Wu M. Superior CO₂, CH₄, and H₂ uptakes over ultrahigh-surface-area carbon spheres prepared from sustainable biomass-derived char by CO₂ activation // *Carbon*. 2016. V. 105. P. 454–462. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.036>
118. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. Энергетика адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464. <https://doi.org/10.7868/>

- S0044185617050138 [Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Zaitsev D.S., Tvardovskii A.V. The energy of adsorption of methane on microporous carbon adsorbents // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. P. 780–785. <https://doi.org/10.1134/S2070205117050136>].
119. Shirazani M.T., Bakhshi H., Rashidi A., Taghizadeh M. Starch-based activated carbon micro-spheres for adsorption of methane with superior performance in ANG technology // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103910–103917. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103910>
 120. Antoniou M.K., Diamanti E.K., Enotiadis A., Policichio A., Dimos K., Ciuchi F., Maccallini E., Gournis D., Agostino R. Methane storage in zeolite-like carbon materials // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 188. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.12.030>
 121. Gan G., Li X., Fan S., Wang L., Qin M., Yin Zh., Chen G. Carbon aerogels for environmental clean-up // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. I. 27 P. 3126–3141. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801512>
 122. Gorgolis G., Galiotis C. Graphene aerogels: A review // Mater. 2017. V. 4. P. 032001–032022. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7883>
 123. Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Райтман О.А., Горбунова Ю.Г., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Грачев В.А., Цивадзе А.Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878> [Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Grachev V.A., Tsivadze A.Yu. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
 124. Djeridi W., Ben Mansour N., Ouederni A., Llewellyn P.L., Mir L.El. Study of methane and carbon dioxide adsorption capacity by synthetic nanoporous carbon based on pyrogallol-formaldehyde // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 8905–8913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.105>
 125. DeArmond D., Zhang L., Malik R., Reddy K.V.K., Alvarez N.T., Haase M.R., Hsieh Y.-Y., Kanakaraj S.N., Oslin N., Brunemann J., Daum J., Shanov V. Scalable CVD synthesis of three-dimensional graphene from cast catalyst // Mater. Sci. Eng. B. 2020. V. 254. P. 114510–114510. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114510>
 126. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
 127. Iqbal A., Sakib N., Iqbal P., Nuruzzaman D.M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications // Materialia. 2020. V. 12. P. 100815–100837. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110048>
 128. Sharma A., Erdenedelger G., Jeong H.M., Lee B.-K. Controlled oxygen functional groups on reduced graphene using rate of temperature for advanced sorption process // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103749–103759. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103749>
 129. Li C., Shi G. Three-dimensional graphene architectures // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 5549–5563. <https://doi.org/10.1039/C2NR31467C>
 130. Dolbin A.V., Khlistyuck M.V., Esel'son V.B., Gavrilko V.G., Vinnikov N.A., Basnukaeva R.M., Maluenda I., Maser W.K., Benito A.M. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 361. № 15. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.167>
 131. Baburin I.A., Klechikov A., Mercier G., Talyzin A., Seifert G. Hydrogen adsorption by perforated graphene // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 6594–6599. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.139>
 132. Ganesan A., Shaijumon M.M. Activated graphene-derived porous carbon with exceptional gas adsorption properties // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 220. P. 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.021>
 133. Rad A.S., Pazoki H., Mohseni S., Zareyee D. Surface study of platinum decorated graphene towards adsorption of NH₃ and CH₄ // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 182. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.002>
 134. Chen J.J., Li W.W., Li X.L., Yu H.-Q. Improving biogas separation and methane storage with multilayer graphene nanostructure via layer spacing optimization and lithium doping: A molecular simulation investigation // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 18. P. 10341–10348. <https://doi.org/10.1021/es301774g>

135. *Hassani A., Mosavian M.T.H., Ahmadpour A., Farhadian N.* A comparative theoretical study of methane adsorption on the nitrogen, boron and lithium doped graphene sheets including density functional dispersion correction // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1084. P. 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.02.019>
136. *Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K.* Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1182–1203. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
137. *Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M.* Effect of graphene oxide on the adsorption properties of ordered mesoporous carbons toward H₂, C₆H₆, CH₄ and CO₂ // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 261. P. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.054>
138. *Furuya M., Ichimura K.* Room temperature storage of methane by bamboo-like carbon nanotubes // *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 3. № 3. P. 4–6. <https://doi.org/10.4236/aces.2013.33A3002>
139. *Zhou L., Sun Y., Yang Z., Zhou Y.* Hydrogen and methane sorption in dry and water-loaded multiwall carbon nanotubes // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. P. 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.091>
140. *Фомкин А.А., Школин А.В.* Способ получения упорядоченного массива углеродных нанотрубок при использовании молекул-координаторов, развития в полученных супрамолекулярных структурах вторичной пористости и материал, полученный этим способом // Патент РФ № 2714350. 2017.