

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ Zn-ВТВ

© 2022 г. М. К. Князева¹, *, А. А. Фомкин¹, А. В. Школин¹,
И. Е. Меньщиков¹, А. Е. Гринченко¹, О. В. Соловцова¹, А. Л. Пулин¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: knyazeva.mk@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Методом сольвотермального синтеза синтезирована металл-органическая каркасная структура Zn-ВТВ, обладающая объем микропор $W_0 = 0.67 \text{ см}^3/\text{г}$, эффективным радиусом микропор $x_0 = 0.67 \text{ нм}$, стандартной характеристической энергией адсорбции бензола $E_0 = 18.0 \text{ кДж/моль}$. На основе Теории объемного заполнения микропор проведены расчеты адсорбции метана на синтезированном образце Zn-ВТВ при температурах от 243 до 313 К и давлениях до 35 МПа, а также рассчитаны дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции. Максимальная адсорбция метана составляет около $\sim 14.5 \text{ ммоль/г}$ при давлении 8 МПа и температуре 243 К.

Ключевые слова: металл-органическая каркасная структура, адсорбция, метан, цинк, MOF, Zn, ВТВ, MOF-177

DOI: 10.31857/S0044185622010119

ВВЕДЕНИЕ

Метан – основной компонент природного газа (ПГ) является одним из наиболее энергоэффективных источников топлива на сегодняшний день. Преимуществами ПГ являются высокий коэффициент полезного действия, высокая удельная теплота сгорания, экологичность по сравнению с продуктами нефтепереработки и углем, а также относительно низкая стоимость. Часто хранение и транспортировку энергетических газов, в том числе CH_4 осуществляют в сжатом или сжиженном состояниях. Однако такие способы являются небезопасными и требуют определенных условий: высоких давлений или низких температур.

Одним из наиболее энергоэффективных и безопасных способов хранения метана является применение энергонасыщенных адсорбционных систем (ЭНАС). Современными материалами, применяемыми в качестве адсорбентов в ЭНАС могут служить металл-органические каркасные структуры (МОКС или MOF) [1].

Пористая структура МОКС образуется за счет координирования катионов или кластеров металлов с органическими лигандами, в результате чего возможно получение теоретически бесконечного числа различных материалов с развитой пористой

структурой. При этом свойства и текстурные характеристики МОКС адсорбентов зависят во многом от выбора строительных блоков, то есть реагирующих веществ.

Задача аккумуляции метана является одной из наиболее релевантных в области создания и использования новых МОКС. В частности, для этой задачи в ряде работ рассматриваются каркасные пористые структуры на основе двух- или трехвалентных металлов, таких как Cu, Al, Fe [2–4].

Не менее перспективным представляются функциональные пористые материалы с использованием цинка (Zn), которые по данным [5], обладают высокоразвитой структурой для адсорбции метана с объемом микропор $W_0 \sim 0.5\text{--}0.8$ и высокой удельной площадью поверхности $S_{\text{БЭТ}} \sim 1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наиболее известной структурой на основе Zn и двумерных лигандов на сегодняшний день является MOF-5, с химической формулой $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})$ (где BDC – 1,4-бензолдикарбоксилат) имеющий 2D многоуровневую структуру. МОКС состава Zn-BDC имеет пористую структуру, применяемую для адсорбции энергетических газов, в частности водорода [6].

Однако сочетание в структурах MOF дидентатных органических лигандов и кластеров двухвалентных металлов не обеспечивает образование развитой трехмерной микропористой структуры, важной для систем аккумуляции газов, например, метана [7]. Следовательно, для решения этой задачи необходима разработка материалов на основе триидентатных лигандов. Среди наиболее известных представителей МОКС на основе Zn и трехмерного лиганда ВТВ, является MOF-177 и MOF-39, каркасы которых имеют различную топологию (геометрию) в зависимости от условий проведения синтеза [8, 9]. Синтез МОКС осуществляют сольвотермальным методом, в котором для координирования органических и неорганических структурных единиц используют растворитель. Следует отметить, что при синтезе МОКС также важную роль играет природа растворителя, от которого зависит топология и прочность синтезируемого каркаса пористого адсорбента. В работе [8] MOF-39 синтезировали с использованием смешанного растворителя DMF/EtOH/H₂O (DMF – N,N'-диметилформамид), а MOF-177 на основе растворителя DMF и N,N'-диэтилформамида (DEF). В работе [9], согласно данным термогравиметрического анализа синтезированная структура MOF-177 на основе DEF показывает термическую стабильность при температуре меньше 100°C. Именно поэтому для повышения термической стабильности каркаса MOF-177, наиболее предпочтительным для синтеза является органический растворитель N,N'-диметилформамид.

Структура MOF-177 состоит из октаэдрического карбоксилата цинка и тригонального плоского линкера ВТВ. По данным работы [10] MOF-177 обладает топологией *ant*, стабильной после удаления растворителя трехмерной преимущественно микропористой структурой со структурными параметрами: объемом пор $W = 1.89 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{БЭТ}} = \sim 4700 \text{ м}^2/\text{г}$, что делает его перспективным для технологии адсорбированного природного газа (АПГ).

Максимальная теоретическая адсорбционная активность MOF-177 по метану при температуре кипения $T_b = 111.66 \text{ К}$ составляет 250–300 л(нлд)/л системы хранения. Эта адсорбционная емкость MOF-177 существенно превосходит требование DOE (Министерство энергетики США) [11] к коммерчески эффективному адсорбенту для энергетических установок транспортных средств.

Несмотря на перспективность применения данного материала, на сегодняшний день его адсорбционные свойства по отношению к метану экспериментально и теоретически изучены слабо. Оценки его адсорбционной активности могут быть сделаны с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), что позволяет с

высокой точностью оценивать адсорбционные характеристики адсорбентов к газам и парам в широких термодинамических интервалах без проведения трудоемкого эксперимента [12–15]. Поэтому целью данной работы является синтез пористого материала Zn-ВТВ, на основе неорганической соли цинка, 1,3,5-трис(4-карбоксифенил) бензола (H₃ВТВ) и органического растворителя DMF, а также теоретическая оценка его адсорбционных свойств по метану с применением ТОЗМ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез и структурно-энергетические характеристики Zn-ВТВ

В работе для синтеза MOF Zn-ВТВ использовали:

а) 1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензол (H₃ВТВ – 1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene), с содержанием основного компонента 97%, производитель Alfa Aesar;

б) гексагидрат нитрата цинка (Zn(NO₃)₂·6H₂O, zinc nitrate, hexahydrate), с содержанием основного компонента 98%, производитель Acros Organics;

в) N,N'-диметилформамид (DMF, N,N'-dimethylformamide), с содержанием основного компонента 99.9%, производитель Scharlau.

В лабораторных условиях использовали сольвотермальный метод синтеза: 1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензол (H₃ВТВ) массой 0.3495 г и гексагидрат нитрата цинка Zn(NO₃)₂·6H₂O массой 0.3567 г растворяли отдельно в соотношении 1 : 1 в органическом растворителе объемом 64 мл. В качестве растворителя использовали N,N'-диметилформамид (DMFA). Затем раствор тримезиновой кислоты приливали к раствору нитрата алюминия со скоростью ~2 мл/мин. Синтез вели при интенсивном перемешивании (~400 об./мин) на магнитной мешалке при температуре ($T \sim 100\text{--}110^\circ\text{C}$) в течение 4 ч. Полученный раствор бледно-желтого цвета помещали в аналитический автоклав с фторопластовым вкладышем и выдерживали в печи при температуре синтеза 110°C в течение 72 ч. Образующийся осадок отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования, многократно промывая подогретым до ~40°C растворителем DMFA объемом 150 мл. Образцы сушили в вентилируемом сушильном шкафу при комнатной температуре в течение суток, а затем при температуре синтеза 110°C в течение 30 ч.

2.2. Экспериментальные методы исследования

Синтезированные образцы исследовали следующими методами:

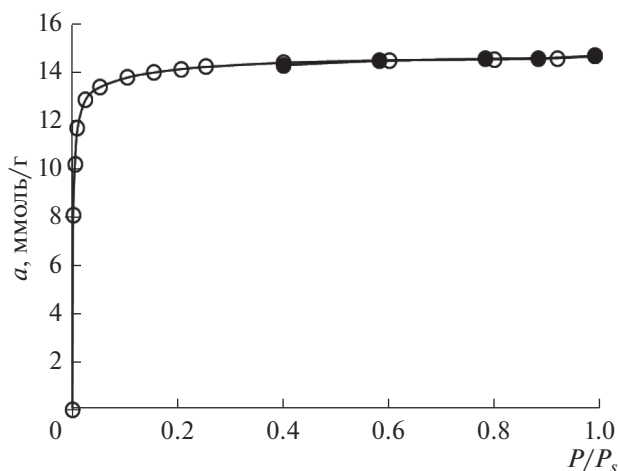


Рис. 1. Изотерма сорбции десорбции азота на образце Zn-BTV при 77 К. Светлые символы – адсорбция, темные – десорбция. Сплошные линии – аппроксимация.

Адсорбцию азота на Zn-BTV измеряли с помощью газоанализатора Quantochrome *iQ*. Перед измерением проводили регенерацию образца Zn-BTV при температуре 110°C. Структурно-энергетические характеристики полученного образца определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Для определения удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ использовали метод БЭТ [12]; для анализа микропористой структуры – теорию объемного заполнения микропор [12].

Исследование фазового состава проводили методом дифракции рентгеновских лучей на порошковом дифрактометре *Empyrean* фирмы *Panalytical* в диапазоне углов 2θ от 0° до 25°; при этом использовали геометрию фокусировки Брэгга–Брентано и Ni-фильтрацию рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$.

Исследования элементного состава поверхности адсорбентов, а также их морфологию проводили на сканирующем электронном микроскопе *Quanta 650 FEG* фирмы FEI (США). Исследуемый образец перед измерениями измельчали путем раздавливания исходных гранул, имевших характерные размеры 1–5 мм.

Термогравиметрический анализ осуществляли на термовесах фирмы *TA Instruments* (модель TGA Q500) в потоке инертного газа аргона. Исходный материал в количестве до 100 мг укладывали в лабораторный керамический тигель, подвешивали на специальную тягу весов и опускали в трубчатую печь ТГА, после чего повышали температуру до 800°C. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин.

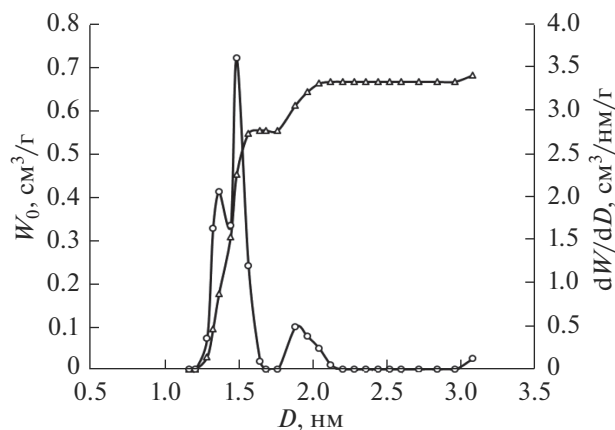


Рис. 2. Распределение объема пор по их размерам $dW_0/dD = f(D)$ (символы – кружки). Зависимость кумулятивного объема порового пространства от диаметра микропор $W_0 = f(D)$ (символы – треугольники). Расчет методом DFT в модели цилиндрических пор.

2.3. Адсорбтив

В работе использовали метан (CH_4) марки ОСЧ, чистотой 99.999% со следующими физико-химическими свойствами [16]: молекулярная масса: $\mu = 16.0426$ г/моль; нормальная температура кипения $T_b = 111.66$ К; критическая температура $T_c = 190.77$ К; критическое давление $P_s = 4.626$ МПа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурно-энергетические характеристики Zn-BTV

На рис. 1 представлена изотерма стандартного пара азота при 77 К для образца Zn-BTV.

Как следует из рис. 1, изотерма адсорбции азота имеет Г-образный вид, адсорбция резко возрастает в начальной области давлений до $P/P_s = 0.1$. Петля адсорбционного гистерезиса практически отсутствует, что указывает на предельно малый объем мезопор в пористой структуре адсорбента.

Результаты анализа пористой структуры для исследуемого адсорбента Zn-BTV методом теории функционала плотности NLDFT, для цилиндрической модели пор, по изотерме адсорбции азота при 77 К представлен на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что распределение пор по размерам имеет два близких максимума со средним значением диаметра микропор $D \sim 1.43$ нм, т.е. радиуса $x_0 = 0.71$ нм. Объем микропор составляет ~ 0.67 см³/г. Характеристики качественно совпадают с результатами определения пористой структуры по ТОЗМ (табл. 1).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики синтезированного образца Zn-ВТВ

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1550
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.67
Удельный объем мезопор, $W_{\text{ме}}$, см ³ /г	0.05
Суммарный объем пор, W_S , см ³ /г	0.72
Эффективный радиус микропор, x_0 , нм	0.63
Характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола, E_0 , кДж/моль	18.0
Характеристическая энергия адсорбции азота E , кДж/моль	6.0

Таблица 2. Химический состав поверхности образца Zn-ВТВ

Элемент	Wt, %	At, %
Углерод (С)	45.55	67.38
Кислород (О)	21.12	23.45
Цинк (Zn)	32.91	8.94
Примеси	0.41	0.23

Wt – весовые проценты, At – атомные проценты

3.2. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и структуру образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции, результаты представлены на рис. 3.

Основные пики на рис. 3 при $2\theta = 7, 11, 17$ согласуются с литературными данными [10]. Пики при $2\theta \sim 5$ и 10 соответствуют наличию растворителя ДМФА в синтезированном образце. На пунктирной кривой эти пики отсутствуют, так как растворитель, содержащийся в порах исходного образца, удаляется в условиях вакуума.

В топологической структуре тетраэдрические кластеры Zn_4O соединяются с тритопическими лигандами ВТВ для формирования (6,3)-включе-

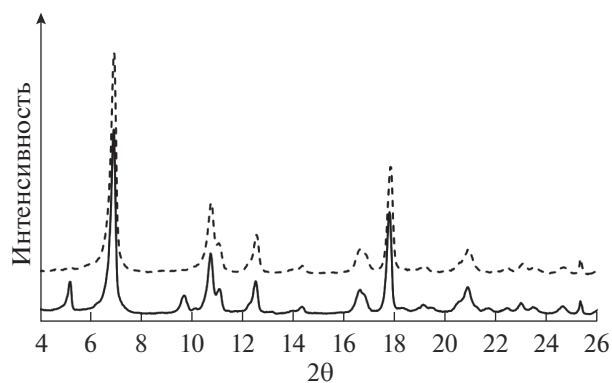


Рис. 3. Дифрактограмма структуры Zn-ВТВ. Пунктирная кривая – образец при 25°C в вакууме. Сплошная кривая – образец при 25°C на воздухе.

ний в топологии *ant* каркаса с большими каналами, частично заполненными растворителем ДМФА.

3.3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Снимки синтезированного образца Zn-ВТВ представлены на рис. 4.

Морфология образцов характеризуется ограниченными частицами, которые представляют собой кристаллы размером в основном от 30 до 100 мкм или их сростки.

Химический состав поверхности образца Zn-ВТВ, определенный по результатам сканирующей электронной микроскопии, представлен в табл. 2.

Наибольшее содержание в образце элемента – С (углерода) достигает ~67% At. Кроме того, в полученном материале содержится значительное количество кислорода ~23% At, цинка ~9% At и незначительное количество примесей.

3.4. Термогравиметрический анализ

Результат термогравиметрического анализа синтезированного образца Zn-ВТВ в сравнении с литературными данными аналогичной структуры MOF-177 представлен на рис. 5.

Потеря веса первой стадии синтезированного в работе образца Zn-ВТВ составляет ~35% при температурах до ~100–160°C до уровня ~65%,

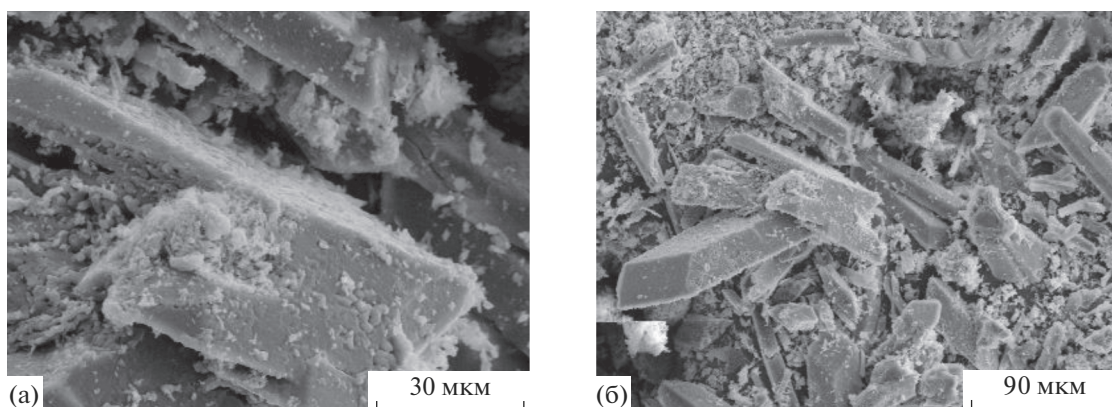


Рис. 4. СЭМ-снимки синтезированного образца Zn-ВТВ. Масштабная линейка (а) 30 мкм и (б) 90 мкм.

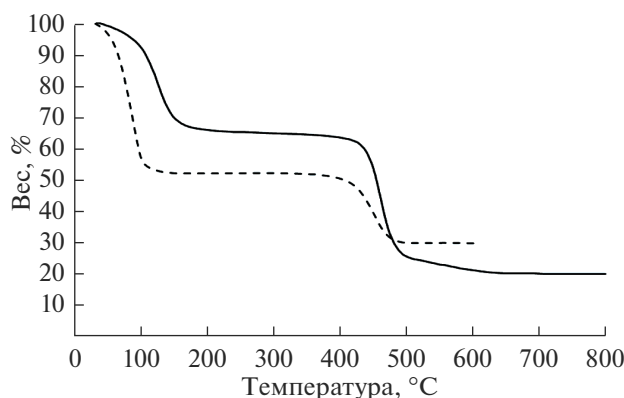


Рис. 5. Термогравиметрические (ТГ) кривые: сплошная линия – синтезированный образец Zn-ВТВ; пунктирная линия – для MOF-177 по данным [9].

обусловлена десорбцией молекул воды и растворителя из образца.

На образце MOF-177 потеря составляет ~45% при температурах до ~150°C. Резкое падение ТГ-кривой при температуре около ~440°C соответствует началу разложения Zn-ВТВ, в результате чего образуется остаток в виде оксида цинка, потеря массы при этом составляет ~75%.

Этот анализ показывает, что образец Zn-ВТВ синтезированный в работе показывает более высокую термическую стабильность (~230°C) по сравнению с аналогичной структурой MOF-177 по литературным данным [9]. Структура MOF Zn-ВТВ термически деградирует при температуре ~400–480°C. Однако, для активации пористой структуры следует проводить регенерацию образца Zn-ВТВ при температурах до ~200°C, позволяющих десорбировать физически адсорбированную воду и остатки органического растворителя.

3.5. Адсорбция метана

Расчеты адсорбции метана проводили с использованием теории объемного заполнения микропор Дубинина для интервала температур 243–313 К и давлений 0–35 МПа – потенциально пригодных термодинамических условиях для применения в технологии АПГ. Общее уравнение ТОЗМ – уравнение Дубинина–Радушкевича [12]:

$$a = a_0 \exp(-A/E)^2, \quad (1)$$

где a_0 – предельная величины адсорбции исследуемого газа, [ммоль/г] при давлении P равном давлению насыщенного пара P_s ; E – характеристическая энергия адсорбции по исследуемому газу, [Дж/моль]; A – дифференциальная мольная работа адсорбции, [Дж/моль].

Дифференциальная мольная работа адсорбции рассчитывалась по уравнению:

$$A = RT \ln \left(\frac{f_s}{f} \right), \quad (2)$$

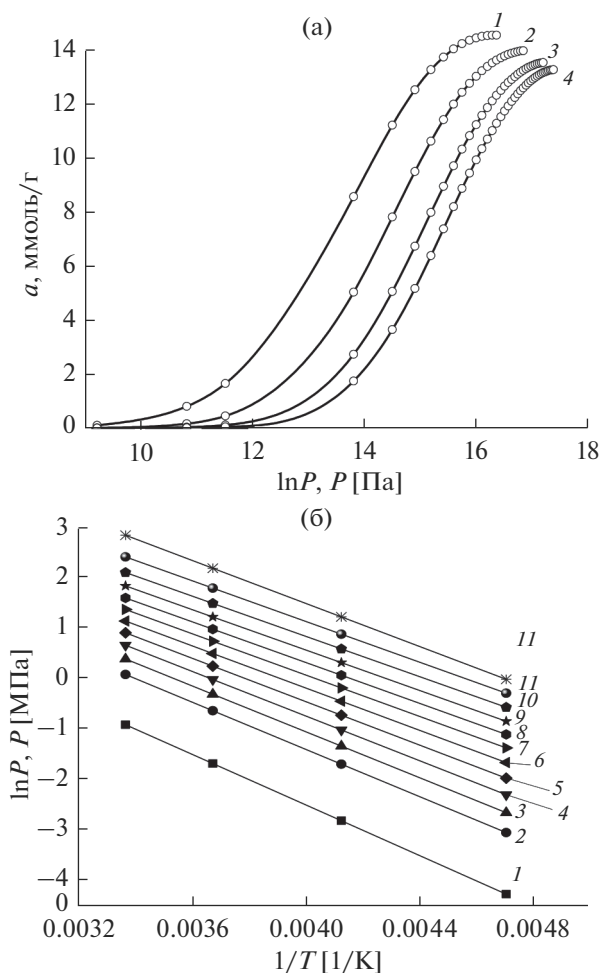


Рис. 6. (а) Изотермы адсорбции метана на адсорбенте Zn-BTV при температуре 243 К (1), 273 К (2), 298 К (3), 313 К (4). (б) Изостеры адсорбции метана на адсорбенте Zn-BTV, при значениях адсорбции, ммоль/г: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7; 7 – 8; 8 – 9; 9 – 10; 10 – 11; 11 – 12; 12 – 13.

где R – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль К)], T – температура, [К]; f и f_s – летучести соответственно равновесной фазы и насыщенного пара адсорбтива, [Па].

Величину характеристической энергии адсорбции газа E рассчитывали через коэффициент аффинности исследуемого газа и стандартного пара (бензола) – $E = \beta E_0$. В свою очередь коэффициент аффинности определялся из отношения

Таблица 3. Расчетные максимальные величины удельной объемной плотности V_f метана в системе аккумулярования на основ Zn-BTV

T, К	243	273	298	313
V_f , л(НТД)/л	150	140	134	132

парахов метана Π и стандартного пара Π_0 , $\beta = \Pi/\Pi_0 = 70.38/207.1 = 0.341$ [16].

Предельную величину адсорбции рассчитывают по уравнению Дубинина–Николаева:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \tag{3}$$

где T_0 – температура кипения, [К]; a_0^0 – предельная адсорбция при температуре кипения, [ммоль/г]; α – термический коэффициент предельной адсорбции, $\alpha = 1.305 \times 10^{-3}$ [1/К].

Для определения равновесного давления P_s в области сверхкритических температур была использована линейная зависимость $\ln P_s - 1/T$, экстраполированная в область сверхкритических температур.

Ниже на рис. 6, приведены результаты расчетов адсорбции метана на адсорбенте Zn-BTV.

Как следует из рис. 6 адсорбция метана возрастает во всем интервале давлений и достигает значений в ~14.5, 13.5, 13, 12.8 ммоль/г при температурах 243, 273, 298, и 313 К соответственно. Также на изотермах сорбции можно наблюдать “выход на плато” расчетных данных в области высоких заполнений. В системах адсорбционного аккумулярования газов наиболее показательной характеристикой является величина удельной объемной плотности метана V_f , выраженной в л(НТД газа)/л(системы). Расчетные максимальные величины V_f с учетом кристаллической плотности 0.43 г/см³ материала и без учета газовой фазы в межгранульном пространстве представлены в табл. 3.

3.6. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции рассчитывалась по уравнению В.А. Бакаева, считая, что вкладом адсорбционной деформации можно пренебречь [17, 18]:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T^{-1}} \right)_a - V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T, \tag{4}$$

где Z – коэффициент сжимаемости исследуемого газа; R – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль К)], V_0 – удельный приведенный объем системы “адсорбент–адсорбат”, [см³/г].

На рис. 7 приведены результаты расчетов изостерической теплоты адсорбции.

Из рис. 7 следует, что дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции на Zn-BTV падает с ростом адсорбции метана и постепенного заполнения микропор. В области начальных заполнений теплота адсорбции метана на адсорбенте Zn-BTV достигает значений ~20–22 кДж/моль, что определяется адсорбцией моле-

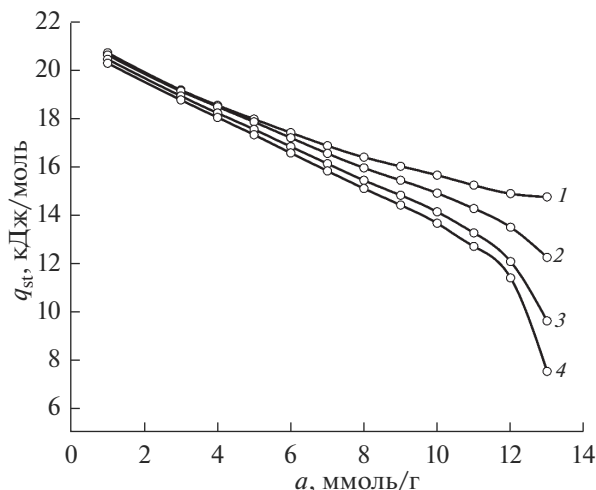


Рис. 7. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции при температурах, К: 1 – 243, 2 – 273, 3 – 298, 4 – 313.

кул метана на наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах по механизму частично локализованной адсорбции. Затем значения теплоты плавно снижаются до ~ 16 кДж/моль. В области высоких давлений теплота адсорбции продолжает падать, при этом проявляется зависимость от температуры, связанная с неидеальностью газовой фазы Z , а также изменением адсорбционной активности адсорбента и влиянием члена $\left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)$ в (4).

ВЫВОДЫ

Синтезирована металл-органическая каркасная структура Zn-ВТВ на основе неорганической соли кристаллогидрата нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), лиганда – 1,3,5-три(4-карбоксифенил)бензола и растворителя – N,N-диметилформамида. На основе адсорбционных данных по азоту при 77 К определены структурно-энергетические характеристики микропористой структуры материала – объем микропор $W_0 = 0.67$ см³/г, $S_{БЭТ} = 1550$ м²/г и стандартная характеристическая энергия адсорбции (по бензолу) $E_0 = 18.0$ кДж/моль. При помощи ТГА анализа показано, что синтезированная структура MOF Zn-ВТВ термически стабильна при температурах вплоть до 230°C.

Оценка адсорбционной активности адсорбента по метану в рамках ТОЗМ при температурах 243–313 К показала, что максимальное значение адсорбции метана составляет около 14.5 ммоль/г (243 К) при давлении 8 МПа, что соответствует удельной объемной плотности метана V_f порядка 150 л(НТД)/л и указывает на потенциальную перспективность материала для применения в системах аккумулирования природного газа. Рассчитанные дифференциальные мольные изостериче-

ские теплоты адсорбции метана до 22 кДж/моль указывают на высокую энергетику процесса адсорбции метана в исследуемой МОКС, что может свидетельствовать о перспективности данного материала для ЭНАС аккумулирования метана.

Работа выполнена по государственному заданию, тема № 01201353185 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950.
2. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1271. (Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Tsivadze A.Yu., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Pulin A.L., Shiryayev A.A., Vysotskii V.V., Kiselev M.R. // Russian J. Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 12. P. 1507.)
3. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцов О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 11. (Knyazeva M.K., Tsivadze A.Yu., Solovtsova O.V., Fomkin A.A., Pribyllov A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 9.)
4. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Соловцова О.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 350. (Knyazeva M.K., Tsivadze A.Yu., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Solovtsova O.V., Pribyllov A.A., Pulin A.L., Yakovlev V. Yu., Men'shchikov I.E. // Protection of

- Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 4. P. 682.)
5. Zhao D., Yuan D., Zhou H.-C. // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. P. 222.
 6. Alesaadi S. J., Sabzi F. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 4. P. 1651.
 7. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925.
 8. Caskey Stephen R., Wong-Foy Antek G., Matzger Adam J. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 7751.
 9. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J., Go Y.-B., Eddaoudi M., Matzger A.J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // Nature. 2004. V. 427. P. 523.
 10. Zhang Y.-B., Furukawa H., Ko N., Nie W., Park H.J., Okajima S., Cordova K. E., Deng H., Kim J., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 2641.
 11. Li B., Wen H.-M., Zhou W., Xu J.Q., Chen B. // Chem. Elsevier Inc. 2016. P. 557–580.
 12. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
 13. Men’shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. P. 493.
 14. Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. P. 24.
 15. Chugaev S.S., Fomkin A.A., Men’shchikov I.E. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 897.
 16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
 17. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 2. 2648.
 18. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425.