

АККУМУЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПЕРСПЕКТИВНЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВОГО АЭРОГЕЛЯ

**А. Е. Меметова¹, Е. А. Нескоромная², А. Д. Зеленин³,
А. В. Бабкин², Н. Р. Меметов³, А. В. Герасимова¹**

Кафедры: «Техника и технологии производства нанопродуктов» (1),

anastasia.90k@mail.ru; «Инжиниринг нанотехнологий» (3),

ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

(АО «Гиредмет»)) (2), Москва, Россия

Ключевые слова: адсорбция; графеновый аэрогель; модификация; сверхкритическая сушка; хранение метана.

Аннотация: Дана оценка возможности эффективного применения графеновых аэрогелей для адсорбционного хранения и транспортировки метана. Для исследования синтезирован аэрогель на основе восстановленного оксида графена с применением сверхкритических методов обработки гидрогеля в среде изопропилового спирта.

Выявлено узкое распределение микропор с максимумом при 0,8 нм, узкое распределение мезопор с максимумом примерно при 4,5 и 6,5 нм. На полученном графеновом аэрогеле (ГА) исследована адсорбция метана при давлениях до 10 МПа и температурах 298, 303, 313 К. Максимальная величина гравиметрического поглощения метана достигает 0,86 г/г ($37 \text{ см}^3 \text{ (СТР)}/\text{см}^3$) и 2,6 г/г ($109 \text{ м}^3 \text{ (СТР)}/\text{м}^3$) при соответствующих давлениях 35 и 100 бар и температуре 298 К, что является самым высоким зарегистрированным значением для пористого углерода.

Введение

Метан – основной компонент природного газа, применяемого в современной энергетике. В настоящее время наиболее важной проблемой для широкого использования природного газа в качестве транспортного топлива является сравнительно низкая объемная плотность его хранения.

Из-за низкой плотности хранения метана его применение требует разработки технологий, позволяющих увеличить плотность хранения природного газа. Наибольшее распространение получили технологии компримированного природного (КПГ) и сжиженного (СПГ) газа при температуре 111,4 К. В технологии КПГ газ (метан) хранится в виде сверхкритической жидкости при комнатной температуре и давлении 200...300 бар. Чтобы выдержать такое высокое давление,

сосуды (топливные баки) должны быть изготовлены из специальных сталей со значительной толщиной стенок, что делает их тяжелыми и громоздкими, либо из более легкого, но дорогого углеродного волокна, при этом возрастает стоимость систем хранения и снижается безопасность их эксплуатации в различных условиях.

В последнее время адсорбированный природный газ (АПГ) рассматривается в качестве альтернативы СПГ и КПГ, решающей указанные выше проблемы. При использовании АПГ резервуары и сосуды для хранения заполняются пористыми материалами, в которых хранится метан при умеренном давлении и температуре окружающей среды. Относительно более низкое давление позволяет сделать резервуары легче и дешевле. Чтобы полностью реализовать топливные системы на природном газе для легковых автомобилей, важно найти пористые материалы, которые могут хранить значительные количества метана при относительно низком давлении хранения (обычно 35, 65 или 100 бар).

Энергетическое агентство перспективных исследовательских проектов (англ. Advanced Research Projects Agency – Energy ((ARPA-E)) Министерства энергетики США (англ. United States Department of Energy ((DOE))) установило мировые требования к адсорбентам для хранения метана на уровне объемной емкости $263 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (263 м^3 метана на 1 м^3 сорбента) и гравиметрической емкости $0,5 \text{ г/г}$ при комнатной температуре [1, 2].

По сравнению с традиционными пористыми материалами, включая цеолиты и активированный уголь, аэрогели, формирующие новый класс нанопористых материалов, могут оказаться особенно перспективными для хранения метана из-за свойств их поверхности и возможности управления распределением пор. Однако несмотря на то, что аэрогели могут использоваться в качестве адсорбентов для хранения метана, в литературе крайне мало исследований как по изучению их текстурных и структурных характеристик, так и их способности адсорбировать CH_4 [3].

В связи с вышесказанным, в исследовании изучены текстурные и структурные характеристики новых графеновых аэрогелей (ГА); адсорбция CH_4 при давлениях до 100 бар; дано сравнение адсорбционной способности ГА и других адсорбентов, что позволило оценить их потенциал при использовании в качестве эффективных материалов для технологии АПГ.

Материалы и методика эксперимента

Материал, использованный в качестве адсорбента, представляет собой аэрогель на основе восстановленного оксида графена. Для получения данного материала в качестве исходных компонентов применяли: оксид графена (ОГ), полученный в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов); аскорбиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; изопропиловый спирт (изопропанол, пропанол-2); калий углекислый K_2CO_3 ; дистиллированную воду.

Синтез аэрогеля на основе восстановленного оксида графена проводили в несколько последовательных этапов:

1) водную дисперсию ОГ с концентрацией 1 масс.% подвергали предварительной ультразвуковой обработке для снижения вязкости и размеров агломератов;

2) для восстановления ОГ аскорбиновую кислоту предварительно растворяли в воде, после чего вносили в подготовленную водную дисперсию оксида графена;

3) полученную реакционную смесь выдерживали при температуре кипения ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 2 часов на водяной бане;

4) полученный материал охлаждали, фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH фильтрата;

5) синтезированный гидрогель переводили в алкогель путем замещения воды с использованием изопропилового спирта и углекислого калия;

6) полученный алкогель погружали в автоклав высокого давления, заливали заданным объемом изопропилового спирта, герметизировали и нагревали до 240 °С. Выдерживали материал при данной температуре и давлении 4,76 МПа в течение 6 часов.

Методы исследования. Удельную поверхность и пористую текстуру ГА исследовали с помощью изотерм сорбции – десорбции азота при температуре 77 К на автоматическом приборе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам (англ. Particle-Size Distribution (PSD)) рассчитывалось с помощью теории функционала плотности (англ. Density Functional Theory (DFT)).

Адсорбционная способность по CH_4 измерялась в интервале температур 298...313 К и до конечного давления 10 МПа. Перед любым экспериментом по адсорбции образцы дегазировали при 350° С в течение 2 часов. Измерения сорбции метана под высоким давлением выполнялись на анализаторе iSorbHP (США) производства Quantachrome Instruments с использованием метана высокой чистоты (99,999 %).

Результаты и обсуждение

Характеристика разработанного графенового аэрогеля. Типичные изображения ГА, полученные методами сканирующей (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп Merlin (Carl Zeiss)) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2010, JEOL (США)), показаны на рис. 1.

Морфологические свойства ГА исследованы с использованием электронной микроскопии. Рисунок 1, а, представляет собой СЭМ-изображение ГА, из которого видно, что морфология поверхности аэрогеля имеет сильно развитую слоистую структуру с большим количеством пор, которая обладает большой площадью поверхности. Как видно из ПЭМ-изображений, графеновые слои ГА имеют доменную структуру со значениями средней слойности доменов ~6-7 слоев (см. рис. 1, б).

На рисунке 2, а, где Q – адсорбционный объем, показаны изотермы N_2 для ГА, форма которых отражает комбинацию изотерм типов I и IV, характерную для микромезопористых материалов [4].

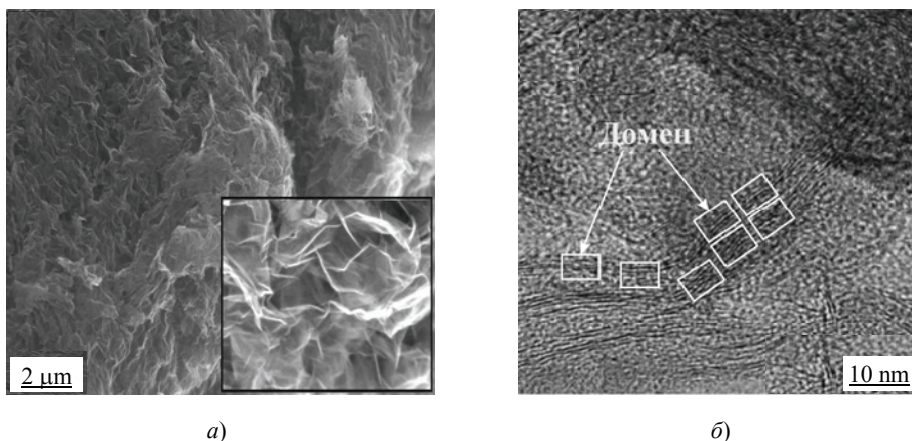


Рис. 1. Изображения графеновых аэрогелей:
а – СЭМ; б – ПЭМ

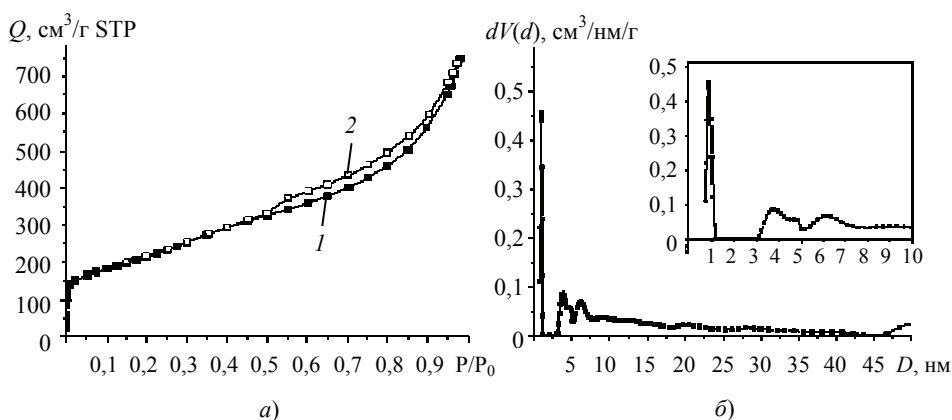


Рис. 2. Пористые характеристики графенового аэрогеля:
a – изотермы адсорбции N_2 (1) – десорбции (2); *б* – распределение пор по размерам образца, рассчитанное методом DFT в предположении щелевидных/цилиндрических/сферических пор (Модель QSDFT)

Далее представлены текстурные свойства разработанного материала, которые оценены с помощью измерений величины адсорбции азота при 77 К: удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу БЭТ $S_{БЭТ} = 657 \text{ м}^2/\text{г}$; удельная поверхность по азоту S_{DFT} и удельный объем пор V_{DFT} , рассчитанные с помощью теории функционала плотности, соответственно $608 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,766 \text{ см}^3/\text{г}$; удельные объемы микропор $V_{\text{микро}}$ и мезопор $V_{\text{мезо}}$ соответственно $0,142$ и $0,624 \text{ см}^3/\text{г}$; диаметры пор первой, второй и третьей моды D_{01} , D_{02} , D_{03} – соответственно $0,8$; $4,5$; $6,5 \text{ нм}$; насыпная плотность $d = 0,029 \text{ г}/\text{см}^3$.

Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, зарегистрирована как $657 \text{ м}^2/\text{г}$. Наличие гистерезиса обычно связано с процессом капиллярной конденсации при заполнении и опустошении пористого материала [5]. Анализ распределения пор по размерам, рассчитанный с помощью DFT, показал, что материал имеет мультимодальное распределение пор по размеру, в частности преобладающий пик в центре около $0,8 \text{ нм}$, узкое распределение мезопор с максимумами около $4,5$ и $6,5 \text{ нм}$ (рис. 2, б).

Адсорбция метана на разработанном графеновом аэрогеле. Основным этапом оценки емкости пористых материалов по хранению метана является получение изотерм адсорбции. В настоящее время коммерческие адсорбционные приборы высокого давления в основном используют два типа экспериментальных методов для измерения количества адсорбированного метана: гравиметрический анализ поглощения и объемный метод. При описании емкости хранения метана по изотермам адсорбции в литературе часто используются термины избыточное и абсолютное поглощение. Избыточной адсорбцией считается адсорбционное количество молекул газа, которые взаимодействуют с поверхностью пор. Абсолютная адсорбция определяется как сумма молекул газа, взаимодействующих с поверхностью пор, и молекул, находящихся в адсорбированной области без взаимодействия газа и твердого тела [6].

Изотермы адсорбции метана ГА при температурах 298 , 303 и 313 К и давлениях до 100 бар представлены на рис. 3. Адсорбция метана обратима, резко возрастает в начальной области при давлениях до 30 бар , затем рост ее замедляется и плавно увеличивается с ростом давления, не проявляя тенденцию к насыщению даже при 100 бар (см. рис. 3, а).

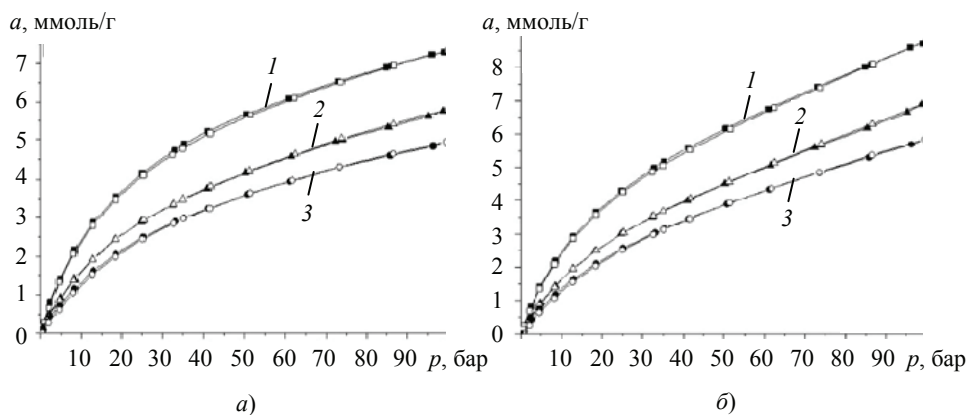


Рис. 3. Изотермы адсорбции (закрытый символ) – десорбции (открытый символ) избыточного (а) и абсолютного (б) содержания метана a от давления p до 100 бар на адсорбенте ГА при T, K : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 313

Все изотермы можно классифицировать как тип I (см. рис. 3, б). Абсолютное поглощение уменьшается с увеличением температуры, то есть адсорбция является физической и экзотермической [7, 8]. Наивысшая адсорбция метана равна примерно 8,8 ммоль/г (12,4 масс.%) при давлении 100 бар и температуре 298 К.

Для описания адсорбционной способности метана широко используются два типа поглощений: гравиметрическое и объемное. Гравиметрическое представляет собой массу метана, адсорбированного на единицу массы адсорбентов, тогда как объемное поглощение выражается как объем метана, адсорбированного при стандартной температуре и давлении, деленный на единицу объема адсорбентов.

Несмотря на то что емкость хранения метана при 35 или 65, или 100 бар полезна для оценки эффективности хранения различных адсорбентов на начальном этапе, она не вся может использоваться при подаче природного газа в двигатель внутреннего сгорания, поскольку для выталкивания потока метана из двигателя требуется минимальное давление на входе к двигателю. В этом случае концепцию доставляемой емкости, также называемой рабочей, предлагается определять как доставляемое количество метана, когда давление адсорбции снижается до минимального входного давления. В практических применениях рабочая емкость более важна, чем емкость хранения метана, поскольку она определяет запас хода транспортных средств, работающих на природном газе. Выбор верхнего адсорбционного давления и низкого предельного рабочего давления – два ключевых фактора, определяющих работоспособность подобных систем. Учитывая тот факт, что в газомоторных автомобилях требуется давление на входе в двигатель около 5 бар для обеспечения достаточного потока метана от адсорбента к двигателю, чаще всего данное давление и принимается как минимальное [9 – 11].

Очевидно, что рабочая емкость меньше общей емкости хранилища метана. Чтобы максимизировать работоспособность потенциальных адсорбентов, необходимо не только увеличить емкость хранения при 35 или 65, или 100 бар, но также минимизировать адсорбируемое количество метана при низком давлении (до 5 бар).

Гравиметрическая и объемная емкости хранения метана на адсорбенте ГА при 298 К и давлении до 100 бар представлены на рис. 4.

Так, графеновый аэрогель, обладающий плотностью 0,029 г/см³, показал исключительно высокое гравиметрическое поглощение 0,86; 1,6 и 2,6 г/г (37; 66; 109 м³/м³), что соответствует поглощению метана рабочей емкостью 0,7; 1,44 и 2,5 г/г (31; 60; 103 м³/м³) в диапазонах давлений 5...35; 5...65 и 5...100 бар.

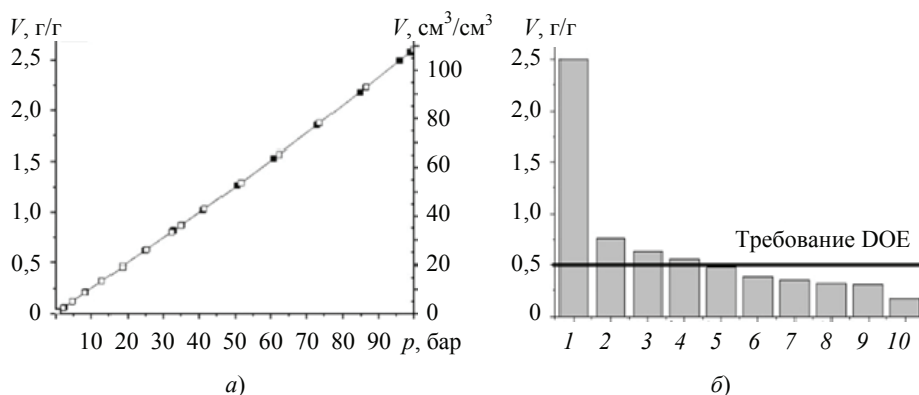


Рис. 4. График зависимости гравиметрического и объемного поглощений метана V от давления до 100 бар на адсорбенте ГА при 298 К (а) и сравнение рабочих емкостей CH_4 для некоторых выбранных адсорбентов метана (б):
 1 – данное исследование; 2 – COP-148; 3 – COP-150; 4 – AL-SOC-MOF-1; 5 – NU-111; 6 – BUT-22; 7 – PPN-4; 8 – AX-21; 9 – Maxsorb III; 10 – HKUST-1

На рисунке 4, б, представлено сравнение рабочих емкостей CH_4 для некоторых выбранных адсорбентов метана: COP-148 (298 К, 100 бар), COP-150 (273 К, 100 бар), AL-SOC-MOF-1 (258 К, 65 бар), NU-111 (240 К, 55 бар), BUT-22 (296 К, 80 бар), PPN-4 (298 К, 55 бар), AX-21 (248 К, 100 бар), Maxsorb III (298 К, 80 бар), HKUST-1 (298 К, 100 бар) [12 – 22].

Как и ожидалось, в связи с низкой плотностью упаковки, объемное поглощение несколько ниже, чем те значения, сведения о которых имеются для пористых материалов, однако гравиметрическая емкость более чем в 5 раз превышает требования, сформированные DOE, и во много раз превышает значения, о которых ранее было известно.

Таким образом, в рамках проведенного исследования однозначно показано, что получение адсорбентов в виде аэрогелевых структур на основе оксида графена является перспективным направлением для области адсорбционного хранения и транспортировки CH_4 в связи с тем, что данные материалы демонстрируют исключительно высокое гравиметрическое поглощение метана. Что касается недостаточно высокой объемной емкости ГА, предполагаем что данную задачу возможно решить путем увеличения плотности упаковки данных материалов.

Выводы

Нанопористый графеновый аэрогель синтезирован с применением сверхкритических методов обработки гидрогеля в среде изопропилового спирта. Изучена возможность применения ГА для аккумуляирования природного газа CH_4 . Адсорбционные свойства разработанного нанопористого материала для CH_4 изучены при 298, 303 и 313 К и давлениях до 100 бар. Максимальная величина адсорбции CH_4 достигает примерно 8,8 ммоль/г (12,4 масс.%) при давлении 100 бар и температуре 298 К.

Литературные данные по гравиметрической емкости хранения CH_4 различными адсорбентами метана сопоставлены со значениями, полученными в настоящем исследовании. Результаты показывают, что гравиметрическая рабочая емкость ГА более чем в 3 раза превышает значения гравиметрической рабочей способности существующих на сегодня адсорбентов CH_4 и более чем в 5 раз превышает требования, сформированные DOE. Проведенные адсорбционные исследу-

дования показали, что ГА демонстрирует исключительно высокое гравиметрическое поглощение метана, однако в связи с зарегистрированным невысоким значением объемной емкости необходимо продолжить изучение полученного материала в качестве адсорбента для технологии АПГ, но уже с увеличенной плотностью упаковки.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке новой адсорбционной технологии транспортировки и хранения газов с использованием графеновых аэрогелей.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

Список литературы

1. DoE Technical Targets for Hydrogen Storage Systems for Material Handling Equipment. – URL : <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-storage-systems-material-handling-equipment> (дата обращения: 21.09.2021).

2. The Advanced Research Projects Agency – Energy (ARPA-E) of the US department of energy. DE-FOA-0000672: Methane Opportunities for Vehicular Energy (MOVE). – URL : <https://arpa-e-foa.energy.gov/> (дата обращения: 21.09.2021).

3. Anas, M. Investigation of Various Aerogels as Adsorbents for Methane Storage / M Anas, S. Unsal, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 141. – P. 166 – 172. doi: 10.1016/j.supflu.2017.11.032

4. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57, No. 4. – P. 603 – 619.

5. Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas-Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / K. S. W. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. – 1982. – Vol. 54, Issue 11. – P. 2201 – 2218. doi: 10.1351/pac198254112201

6. Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: a High-Pressure Volumetric Study / W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, T. Yildirim // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, No. 44. – P. 16131 – 16137. doi: 10.1021/jp074889i

7. Carbon Dioxide Adsorption on Nitrogen Enriched Carbon Adsorbents: Experimental Kinetics, Isothermal and Thermodynamic Studies / Ch. Goel, H. Kaur, H. Pramod, P. K. Bajpaia // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2016. – Vol. 16. – P. 50 – 63. doi: 10.1016/j.jcou.2016.06.002

8. Alhwaige, A. A. Carbon Aerogels with Excellent CO₂ Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites / A. A. Alhwaige, H. Ishida, S. Qutubuddin // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – Vol. 4, Issue 3. – P. 1286 – 1295. doi: 10.1021/acsschemeng.5b01323

9. Methane Storage in Advanced Porous Materials / T. A. Makal, J. R. Li, W. Lu, H. C. Zhou // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – P. 7761 – 7779. doi: 10.1039/c2cs35251f

10. The Materials Genome in Action: Identifying the Performance Limits for Methane Storage / C. M. Simon, J. Kim, D. A. Gomez-Gualdron [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8. – P. 1190 – 1199. doi: 10.1039/C4EE03515A

11. Computational Design of Metal-Organic Frameworks Based on Stable Zirconium Building Units for Storage and Delivery of Methane / D. A. Gomez-Gualdron, O. V. Gutov, V. Krungleviciute [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 5632 – 5639. doi: 10.1021/cm502304e

12. Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management / J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor [et al.] // *Nature*. – 2015. – Vol. 527. – P. 357 – 361. doi: 10.1038/nature15732
13. Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges / Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – P. 11887 – 11894. doi: 10.1021/ja4045289
14. Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities / D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, Issue 32. – P. 3723 – 3725. doi: 10.1002/adma.201101759
15. MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage / D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – P. 13308 – 13318. doi: 10.1021/jacs.5b07053
16. Expanded Organic Building Units for the Construction of Highly Porous Metal-Organic Frameworks / G.-Q. Kong, Z.-D. Han, Y. He [et al.] // *Chemistry A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, Issue 44. – P. 14886 – 14894. doi: 10.1002/chem.201302515
17. A Series of Metal-Organic Frameworks with High Methane Uptake and an Empirical Equation for Predicting Methane Storage Capacity / Y. He, W. Zhou, T. Yildirim, B. Chen // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – Vol. 6. – P. 2735 – 2744. doi: 10.1039/c3ee41166d
18. A Microporous Aluminum-Based Metal-Organic Framework for High Methane, Hydrogen, and Carbon Dioxide Storage / B. Wang, X. Zhang, H. Huang [et al.] // *Nano Research*. – 2021. – Vol. 14. – P. 507 – 511. doi: 10.1007/s12274-020-2713-0
19. Exceptionally High Gravimetric Methane Storage in Aerogel-Derived Carbons // Q. Al-Naddaf, H. Majedi Far, N. Cheshomi [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – P. 19383 – 19391. doi: 10.1021/acs.iecr.0c03225
20. Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage / B. Li, H.-M. Wen, W. Zhou [et al.] // *Chem*. – 2016. – Vol. 1, Issue 4. – P. 557 – 580. doi: 10.1016/j.chempr.2016.09.009
21. Adsorption Characteristics of Methane on Maxsorb III by Gravimetric Method / K. Thu, Y.-D. Kim, A. B. Ismil [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – Vol. 72, Issue 2. – P. 200 – 205. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.04.076
22. Wegrzyn, J. Low Pressure Storage of Natural Gas on Activated Carbon / J. Wegrzyn, H. Wisemann, T. Lee // *SAE Proceeding of Annual Automotive Technology, 1992*. – P. 1 – 11.

Accumulation of Natural Gas with a Prospective Material Based on Graphene Aerogel

A. E. Memetova¹, E. A. Neskornnaya², A. D. Zelenin³,
A. V. Babkin², N. R. Memetov³, A. V. Gerasimova¹

Departments of Equipment and Technology of Manufacturing Nanoproducts (1), anastasia.90k@mail.ru; Engineering of nanotechnologies (3), TSTU, Tambov, Russia; State Research and Design Institute of Rare Metal Industry “Giredmet” (2), Moscow, Russia

Keywords: adsorption; graphene aerogel; modification; over-critical drying; storage of methane.

Abstract: The assessment of the possibility of effective use of graphene aerogels for the adsorption storage and transportation of methane is given. For the study, an aerogel based on reduced graphene oxide was synthesized using supercritical methods for processing a hydrogel in an isopropyl alcohol medium.

A narrow distribution of micropores with a maximum at 0.8 nm, a narrow distribution of mesopores with a maximum at about 4.5 and 6.5 nm were revealed.

The obtained graphene aerogel (GA) was used to study the adsorption of methane at pressures up to 10 MPa and temperatures of 298, 303, 313 K. The maximum gravimetric absorption of methane reaches 0.86 g/g ($37 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3$) and 2.6 g/g ($109 \text{ m}^3 \text{ (STP)/m}^3$) at corresponding pressures of 35 and 100 bar and a temperature of 298 K, which is the highest recorded value for porous carbon previously reported.

References

1. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-storage-systems-material-handling-equipment> (accessed 21 September 2021).
2. <https://arpa-e-foa.energy.gov/> (accessed 21 September 2021).
3. Anas M., Unsal S., Erkey C. Investigation of Various Aerogels as Adsorbents for Methane Storage, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, vol. 141, pp. 166-172, doi: 10.1016/j.supflu.2017.11.032
4. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603-619.
5. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas-Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 1982, vol. 54, issue 11, pp. 2201-2218, doi: 10.1351/pac198254112201
6. Zhou W., Wu H., Hartman M.R., Yildirim T. Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: a High-Pressure Volumetric Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no. 44, pp. 16131-16137, doi: 10.1021/jp074889i
7. Goel Ch., Kaur H., Pramod H., Bajpaia P.K. Carbon Dioxide Adsorption on Nitrogen Enriched Carbon Adsorbents: Experimental Kinetics, Isothermal and Thermodynamic Studies, *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, vol. 16, pp. 50-63, doi: 10.1016/j.jcou.2016.06.002
8. Alhwaige A.A., Ishida H., Qutubuddin S. Carbon Aerogels with Excellent CO₂ Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, issue 3, pp. 1286-1295, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01323
9. Makal T.A., Li J.R., Lu W., Zhou H.C. Methane Storage in Advanced Porous Materials, *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, pp. 7761-7779, doi: 10.1039/c2cs35251f
10. Simon C.M., Kim J., Gomez-Gualdrón D.A. [et al.] The Materials Genome in Action: Identifying the Performance Limits for Methane Storage, *Energy & Environmental Science*, 2015, vol. 8, pp. 1190-1199, doi: 10.1039/C4EE03515A
11. Gomez-Gualdrón D.A., Gutov O.V., Krungleviciute V. [et al.] Computational Design of Metal-Organic Frameworks Based on Stable Zirconium Building Units for Storage and Delivery of Methane, *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, pp. 5632-5639, doi: 10.1021/cm502304e
12. Mason J.A., Oktawiec J., Taylor M.K. [et al.] Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management, *Nature*, 2015, vol. 527, pp. 357-361, doi: 10.1038/nature15732

13. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I. [et al.] Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, pp. 11887-11894, doi: 10.1021/ja4045289
14. Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.-C. Highly Stable Porous Polymer Networks with Exceptionally High Gas-Uptake Capacities, *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, issue 32, pp. 3723-3725, doi: 10.1002/adma.201101759
15. Alezi D., Belmabkhout Y., Suyetin M. [et al.] MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based Soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, pp. 13308-13318, doi: 10.1021/jacs.5b07053
16. Expanded Organic Building Units for the Construction of Highly Porous Metal-Organic Frameworks / G.-Q. Kong, Z.-D. Han, Y. He [et al.] // Chemistry A European Journal. – 2013. – Vol. 19, Issue 44. – P. 14886 – 14894. doi: 10.1002/chem.201302515
17. He Y., Zhou W., Yildirim T., Chen B. A Series of Metal-Organic Frameworks with High Methane Uptake and an Empirical Equation for Predicting Methane Storage Capacity, *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 2735-2744, doi: 10.1039/c3ee41166d
18. Wang B., Zhang X., Huang H. [et al.] A Microporous Aluminum-Based Metal-Organic Framework for High Methane, Hydrogen, and Carbon Dioxide Storage, *Nano Research*, 2021, vol. 14, pp. 507-511, doi: 10.1007/s12274-020-2713-0
19. Al-Naddaf Q., Far H.M., Cheshomi N., Rownaghi A.A., Rezaei F. Exceptionally High Gravimetric Methane Storage in Aerogel-Derived Carbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, pp. 19383-19391, doi: 10.1021/acs.iecr.0c03225
20. Li B., Wen H.-M., Zhou W., Xu J.Q., Chen B. Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage, *Chem*, 2016, vol. 1, issue 4, pp. 557-580, doi: 10.1016/j.chempr.2016.09.009
21. Thu K., Kim Y.-D., Ismil A.B., Saha B.B., Ng K.C. Adsorption Characteristics of Methane on Maxsorb III by Gravimetric Method, *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 72, issue 2, pp. 200-205, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.04.076
22. Wegrzyn J., Wisemann H., Lee T. Low Pressure Storage of Natural Gas on Activated Carbon, *SAE Proceeding of Annual Automotive Technology*, 1992, pp. 1-11.

Erdgasakkumulation durch fortschrittliches Material auf Graphen-Aerogel-Basis

Zusammenfassung: Es die Bewertung der Möglichkeit des effektiven Einsatzes von Graphen-Aerogelen zur Adsorptionsspeicherung und zum Transport von Methan gegeben. Für die Studie wurde ein Aerogel auf Basis von reduziertem Graphenoxid unter Verwendung von überkritischen Methoden zur Verarbeitung des Hydrogels in dem Isopropylalkohol-Medium synthetisiert.

Es ist eine enge Verteilung von Mikroporen mit einem Maximum bei 0,8 nm, eine enge Verteilung von Mesoporen mit einem Maximum bei etwa 4,5 und 6,5 nm festgestellt.

Das erhaltene Graphen-Aerogel (GA) ist verwendet worden, um die Adsorption von Methan bei Drücken bis zu 10 MPa und Temperaturen von 298, 303, 313 K zu untersuchen. Die maximale gravimetrische Adsorption von Methan erreicht 0,86 g/g (37 cm³ (STP)/cm³) und 2,6 g/g (109 m³ (STP)/m³) bei entsprechenden Drücken von 35 und 100 bar und einer Temperatur von 298 K, was der höchste für porösen Kohlenstoff aufgezeichnete Wert ist, worüber zuvor berichtet war.

Accumulation de gaz naturel par un matériau prometteur à base d'aérogel de graphène

Résumé: Est donnée une évaluation de la possibilité d'utiliser efficacement les nouveaux aérogels pour le stockage et le transport d'adsorption du méthane. Pour l'étude, l'aérogel a été synthétisé à base d'oxyde de gras réduit en utilisant des méthodes supercritiques de traitement de l'hydrogel dans un milieu d'alcool isopropylique.

Est démontrée une distribution étroite des micropores avec un maximum de 0,8 nm, une distribution étroite des mésopores avec un maximum environ de 4,5 et 6,5 nm.

Est étudiée l'adsorption du méthane à des pressions allant jusqu'à 10 Mpa et des températures 298, 303, 313 K sur un aérogel de graphène (AG). La valeur maximale de l'absorption gravimétrique de méthane atteint 0,86 g/g ($37 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3$) et 2,6 g/g ($109 \text{ m}^3 \text{ (STP)/m}^3$) lors des pressions 35 et 100 bar et une température de 298 K, ce qui est la valeur la plus élevée enregistrée pour le carbone poreux.

Авторы: *Меметова Анастасия Евгеньевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Нескоромная Елена Анатольевна* – кандидат технических наук, ученый секретарь, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»), г. Москва, Россия; *Зеленин Андрей Дмитриевич* – ведущий инженер кафедры «Инжиниринг нанотехнологий», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Бабкин Александр Викторович* – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, Россия; *Меметов Нариман Рустемович* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Инжиниринг нанотехнологий»; *Герасимова Алена Владимировна* – ассистент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.