

## 25. Medio ambiente

### **Materiales nanoporosos a partir de residuos para captura de CO<sub>2</sub> y almacenamiento de H<sub>2</sub>**

Villarroel-Rocha, Dimar; Arroyo-Gómez, Jose; Sapag, Karim  
dvillarroel@unsl.edu.ar; jarroyo@unsl.edu.ar; sapag@unsl.edu.ar

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales

Universidad Nacional de San Luis

#### **Resumen**

En este trabajo se obtuvieron dos materiales nanoporosos (Metal Organic Framework y Carbón activado) los cuales se obtuvieron a partir de residuos: envases de bebidas (PET) y carozos de duraznos. Estos materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X en polvo, técnicas espectroscópicas, análisis termogravimétrico, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K y se evaluó su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 308 K y almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K. Se encontró que estos materiales poseen interesantes valores de capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, las cuales están relacionadas directamente con sus propiedades fisicoquímicas, siendo la más importante la textura de dichos materiales.

**Palabras clave:** Materiales nanoporosos, Residuos, Metal Organic Framework, Carbón activado, Adsorción

#### **1. Introducción**

Debido al crecimiento de la demanda global de energía y a los problemas ambientales, se han incrementado los esfuerzos en investigación para el desarrollo de nuevos materiales para ser aplicados en sistemas de producción y/o almacenamiento de energía.

Los Metal Organic Frameworks (MOFs) o Polímeros de Coordinación son materiales orgánico-inorgánicos que pueden presentar porosidad, debido a que adoptan estructuras cristalinas que

contienen canales o cavidades, y es posible sintetizarlos a partir de un gran número de iones metálicos, los cuales se combinan con ligandos orgánicos multifuncionales, tales como los ácidos dicarboxílicos, los cuales exhiben buenas propiedades de coordinación (Férey, 2008).

Los MOFs son versátiles en cuanto a sus aplicaciones, ya que, dependiendo de su composición o estructura, pueden presentar propiedades interesantes en diversos campos. Hasta la fecha, se han

reportado varios cientos de estructuras de MOFs, siendo la de MOF-5 una de la más estudiadas. Dicha estructura comprende unidades de  $Zn_4O$  conectadas por conectores lineales de ácido benceno-1,4-dicarboxílico (BDC) para formar una red cúbica.

El ligando BDC es un bloque de construcción de numerosos MOFs (MIL-88B, MIL-53, MIL-101, etc.) para los cuales se han reportado propiedades promisorias en el campo de la adsorción de gases. Resulta una alternativa prometedora desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas, poder obtener este ligando a partir de desechos y darles un mayor valor agregado a los materiales sintetizados, ya que se reducirían los costos de la producción.

Por otro lado, el carbón activado (CA) ha mostrado ser un material interesante debido a sus propiedades físicas y químicas, estabilidad en medios ácidos y básicos, buena conductividad eléctrica y alta superficie específica. Además, algunas de estas propiedades pueden modificarse fácilmente para obtener un material con determinadas características para una aplicación específica. Actualmente, la mayoría de los materiales carbonosos usados provienen de fuentes no renovables (Gao, Zhang, Song, & Li, 2017), en este contexto, la biomasa es un recurso abundante a partir del cual se puede obtener carbón fácilmente.

Tanto los MOFs como los CA son materiales porosos cuyo tamaño de poros

son menores que 100nm, por lo que se los denomina materiales nanoporosos.

En este trabajo, se plantea la síntesis de materiales nanoporosos (MOFs y Carbón activado) utilizando residuos para luego evaluar su rendimiento en la adsorción de  $CO_2$  y  $H_2$ .

## 2. Objetivos

Objetivo general: Desarrollar materiales nanoporosos a partir de residuos para su uso en la captura de  $CO_2$  y almacenamiento de  $H_2$ .

Objetivos específicos:

- i) Sintetizar materiales nanoporosos (MNP), a saber, MOF y carbón activado a partir de residuos.
- ii) Caracterizar los MNP: 1) texturalmente mediante adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K; 2) estructuralmente por medio de espectroscopia infrarrojo (IR), análisis térmico (ATG), difracción de rayos X en polvo (DRXP).
- iii) Evaluar la capacidad de adsorción de  $CO_2$  a 308 K y  $H_2$  a 77 K.

## 3. Materiales y Métodos

### 3.1 Preparación de ácido 1,4-bencenodicarboxílico a partir de residuos de PET

Se realizó una solvólisis alcalina en reflujo a 200 °C de trozos de PET obtenidos de botellas plásticas (10 mm x 10 mm, 5 g) en presencia de etanol (96%, 50 mL) a diferentes relaciones molares de PET: NaOH (1:2 y 1:5), durante un periodo de 4 h o hasta que los trozos de PET se

disolvieran completamente. Los productos de reacción se solubilizaron en agua y se precipitaron mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M. Finalmente, para obtener el ácido 1,4-bencenodicarboxílico (BDC), el precipitado se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente.

### 3.2 Preparación de MOF-5 a partir del ligando ácido 1,4-bencenodicarboxílico obtenido mediante solvólisis alcalina de residuos de PET

El BDC(1:2) obtenido se utilizó para sintetizar MOF-5 según procedimiento reportado (Kaye, Dailly, Yaghi, & Long, 2007). La síntesis consiste en la disolución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,45 g) y el BDC (0,083 g) en 49 mL de dimetilformamida (DMF) y 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  en un autoclave de 60 mL; y luego la mezcla se calienta a 100 °C durante 7 h en autoclave para producir el sólido de interés. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente y en la etapa de lavado, se deja decantar el sólido y se lava seis veces con 50 ml de DMF, dejando cada vez el sólido en remojo en DMF durante 8 h. El DMF se decantó luego se lavó seis veces con 50 ml de metanol, nuevamente dejando cada vez que el sólido se remojará durante 8 h. Todas las manipulaciones anteriores se realizaron en un recipiente de vidrio con atmósfera de nitrógeno y disolventes anhidros. Finalmente, después del último lavado con metanol el disolvente se decantó y el metanol ocluido se retiró en

una estufa con vacío ( $1 \times 10^{-3}$  torr) a temperatura ambiente.

### 3.3 Preparación de carbones activados

Las muestras de carbón activado (CA) se prepararon por activación química, usando carozo de durazno como el precursor lignocelulósico. Los carozos de durazno se molieron para obtener un tamaño de partícula de 2 mm. La activación se realizó usando  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2 : \text{FeCl}_3$  (1:1) (Anedra y Merck) como agentes activadores. En la Tabla 1 se muestran las condiciones empleadas para producir cada carbono.

**Tabla 1.** Condiciones de preparación de carbones activados.

Parámetro	CA-Zn	CA-ZnFe
Agente activante	$\text{ZnCl}_2$	$\text{ZnCl}_2 : \text{FeCl}_3$
Impregnación	80 °C, 2 horas	80 °C, 3 horas
Secado	60 °C, 12 horas	
Carbonización	550 °C, 3 horas, 10 °C $\text{min}^{-1}$ , $\text{N}_2$ (100 mL $\text{min}^{-1}$ )	280 °C, 3 horas, 10 °C $\text{min}^{-1}$ , $\text{N}_2$ (100 mL $\text{min}^{-1}$ )
Lavado	Agua destilada a 50 °C Hasta pH neutro	
Almacenamiento	Frascos plásticos	

### 3.4 Caracterizaciones de todos los sólidos obtenidos

La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X en polvo (DRXP) en un difractómetro Rigaku Ultima IV, utilizando radiación Cu-K $\alpha$  entre 2-50 ° de  $2\theta$  con una velocidad de barrido de 3 °  $\text{min}^{-1}$  y un paso de 0,03. Todos los

patrones se midieron en el intervalo de 2 $\theta$  de 3-50  $^{\circ}$ , con un espaciado de 0,02  $^{\circ}$ . El análisis térmico (TGA) se realizó en equipo simultáneo SDT Q600 de TA Instruments en atmósfera de aire a 100 mL min $^{-1}$ ; las muestras se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 600  $^{\circ}$ C con una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}$ C min $^{-1}$ . La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y UV-Visible se registraron en un espectrómetro Nicolet Protégé 460 en el rango de 4000-225 cm $^{-1}$  con 32 escaneos y una resolución espectral de 4 cm $^{-1}$  y un espectrómetro Shimadzu UV 160A, respectivamente.

La morfología de los materiales se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO 1450 VP. Las muestras se recubrieron con oro (30 nm) y se sujetaron al soporte de muestra de Al con cinta de carbono. Las imágenes fueron tomadas usando un voltaje de 15 kV.

La caracterización textural se realizó utilizando isothermas de adsorción-desorción N $_2$  a 77 K y adsorción de CO $_2$  a 273 K. Las muestras se desgasificaron previamente a 423 K durante 24 h. La superficie específica aparente ( $S_{BET}$ ) se calculó utilizando la ecuación BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). El volumen de microporos ( $V_{\mu p-N_2}$ ) y la microporosidad estrecha ( $V_{\mu p-CO_2}$ ) se obtuvieron aplicando la ecuación de  $\alpha$ -Plot a los datos de adsorción de nitrógeno y Dubinin-Radushkevich a los datos de

adsorción dióxido de carbono (Dubinin, 1960; Gregg, S. J.; Sing, 1982), respectivamente. El volumen total de poro ( $V_T$ ) se calculó a partir de  $p/p^0 = 0,98$ , utilizando la regla de Gurvich (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999). Las isothermas de adsorción-desorción de N $_2$  se midieron en un sortómetro Autorsorb-1MP de Quantachrome Instruments. La adsorción de CO $_2$  se realizó en un sortómetro ASAP 2050 de Micromeritics hasta una presión de 1000 kPa a 273 K; las muestras fueron previamente desgasificadas a 423 K con presión reducida durante 12 h. Las distribuciones de tamaños de poro (PSD) para el MOF-5 se calcularon mediante el método Horváth-Kawazoe para poros con geometría esférica (Cheng & Ralph T, 1994), y para el CA utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (QSDFT) con la transición de equilibrio de carbón N $_2$  a 77 K basado en un modelo de poro slit (software Autosorb-1 2.11-Quantachrome Instruments).

### *3.5 Captura de CO $_2$ y almacenamiento de H $_2$*

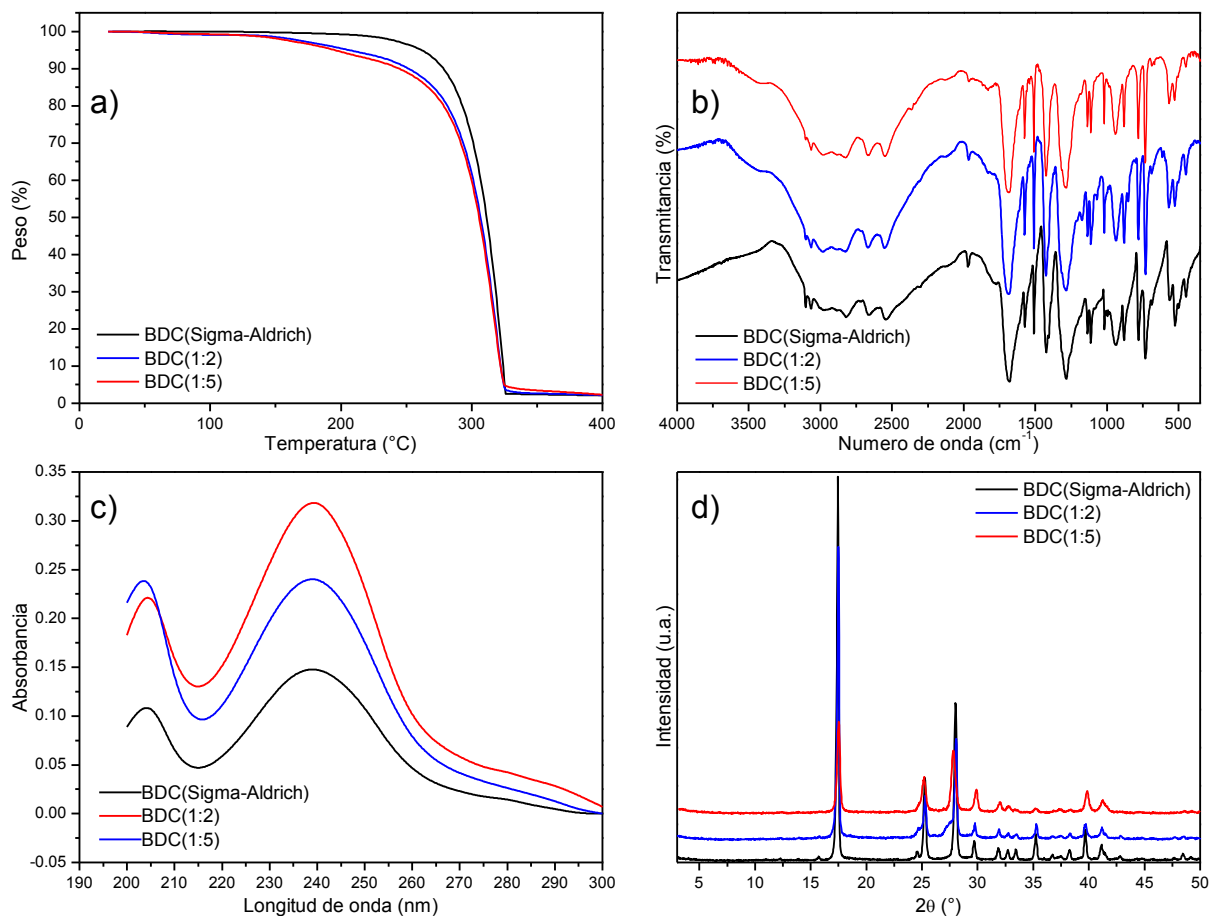
Las mediciones se realizaron usando un sortómetro automático ASAP 2050 de Micromeritics hasta una presión de 1000 kPa a temperaturas de 308 K utilizando CO $_2$  y 77 K utilizando H $_2$ . Las muestras se desgasificaron a presión reducida a 423 K durante 12 h.

## **4. Resultados y Discusión**

#### 4.1 Caracterización del ligando ácido 1,4-benzenodicarboxílico

En la Figura 1 se muestran las curvas ATG-DTG, espectros infrarrojos, espectros UV-visible y los DRXP de BDC derivado del PET comparados con las mismas caracterizaciones obtenidas de una muestra de BDC comercial (Sigma-Aldrich). La Figura 1a muestra una pérdida de peso en una sola etapa para los BDC, observándose que el BDC derivado de PET inicia el proceso de degradación térmica unos 100 °C antes que el ligando comercial, pero la descomposición total para ambos materiales ocurre a 320 °C

aproximadamente. La diferencia entre los procesos térmicos de ambas muestras puede deberse a la presencia de restos de agua ocluida en el sólido obtenido de los residuos de PET, mientras que el ligando comercial puede haber estado expuesto a condiciones de secado más exigentes. Los espectros FTIR (Figura 1b, espectros UV-Vis (Figura 1c) y patrones de DRXP (Figura 1d) confirman que el material sintetizado a partir de PET fue el deseado tomando en cuenta que no se ven bandas adicionales en el caso de los FTIR y UV-Vis o corrimiento de los picos en los difractogramas respecto de los resultados obtenidos para la muestra comercial.



**Figura 1.** a) Curvas ATG, b) espectros infrarrojos, c) espectros UV-Vis y d) DRXP de BDC derivado del PET comparados con BDC comercial.

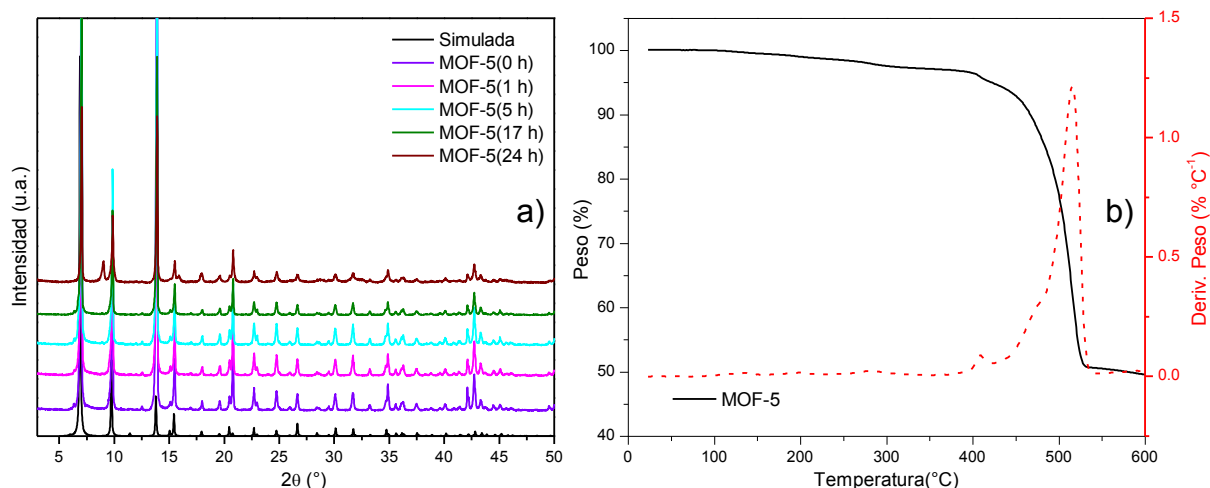


#### 4.2 Caracterización de MOF-5

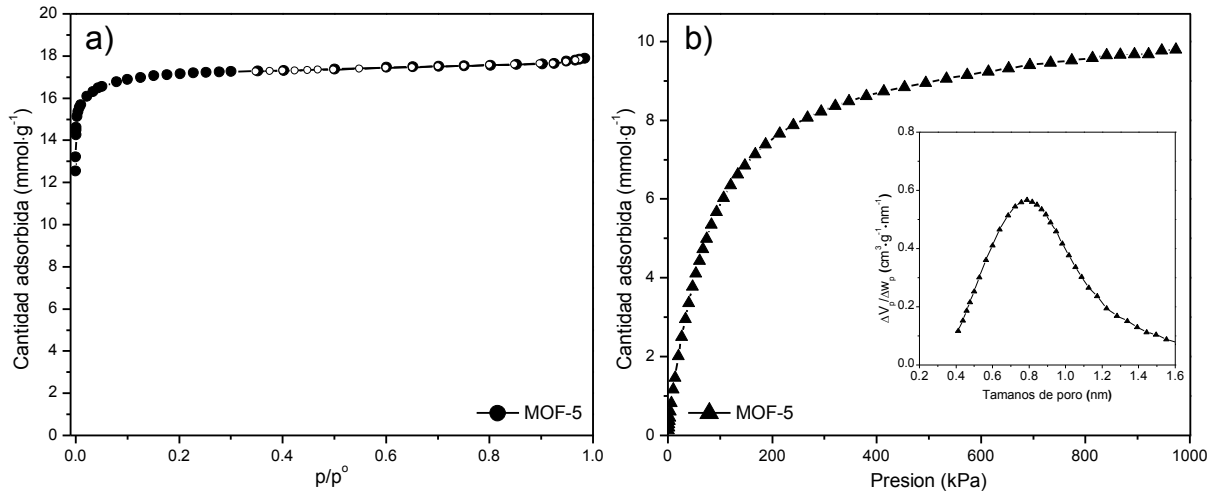
La Figura 2 muestra los patrones de DRXP y las curvas ATG del MOF-5 sintetizado, la Figura 2a permitió verificar la obtención de la fase deseada utilizando el BDC sintetizado (relación PET:NaOH de 1:2). Se ha reportado que este material empieza a descomponerse en aire atmosférico a partir de los 10 min (Kaye et al., 2007). Por esta razón, para este material se estudió la hidroestabilidad en condiciones atmosféricas siguiendo la evolución de la estructura mediante la técnica de DRXP en función al tiempo expuesto al aire atmosférico. Se observó que el material sintetizado empleando el BDC(1:2) obtenido de residuos de PET presenta una mejor hidroestabilidad. En la Figura 2b se observa una pérdida de peso en una sola etapa donde el MOF-5 sintetizado se empezó a descomponer a

los 400 °C, llegando a una descomposición del 50 % a 520 °C.

En la Figura 3 se muestran la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y la de CO<sub>2</sub> a 273 K del MOF-5 preparada con BDC(1:2). La Figura 3a muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de MOF-5 obtenida a partir de BDC (1:2). Según la clasificación IUPAC (Thommes et al., 2015), la forma de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> correspondiente al tipo I (a), por lo que puede afirmarse que el material presenta microporosidad y microporosidad estrecha, características de este tipo de materiales. Respecto a la caracterización con adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K de la muestra MOF-5 (Fig. 3b) fue posible evidenciar que este material presenta una microporosidad estrecha, como se muestra en la distribución de tamaños



**Figura 2.** a) Patrones de DRXP de MOF-5 obtenido con BDC (1:2) derivado de PET con distintos tiempos de exposición al aire y patrón simulado a partir de datos de monocristal (Li, Eddaoudi, O’Keeffe, & Yaghi, 1999), y b) Curvas ATG-DTG de MOF-5 en atmosfera aire.



**Figura 3.** a) Isothermas de adsorción-desorción de MOF-5 N<sub>2</sub> a 77 K e b) isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K, recuadro: distribución del tamaño de poro obtenida a partir de los datos de adsorción de CO<sub>2</sub>.

de microporos (recuadro de la Fig. 3b), donde el microporo modal está en acuerdo con los resultados informados con el tamaño de la caja en el rango de ~ 8 nm (First & Floudas, 2013). Las propiedades texturales del MOF-5 sintetizado se muestran en la Tabla 2.

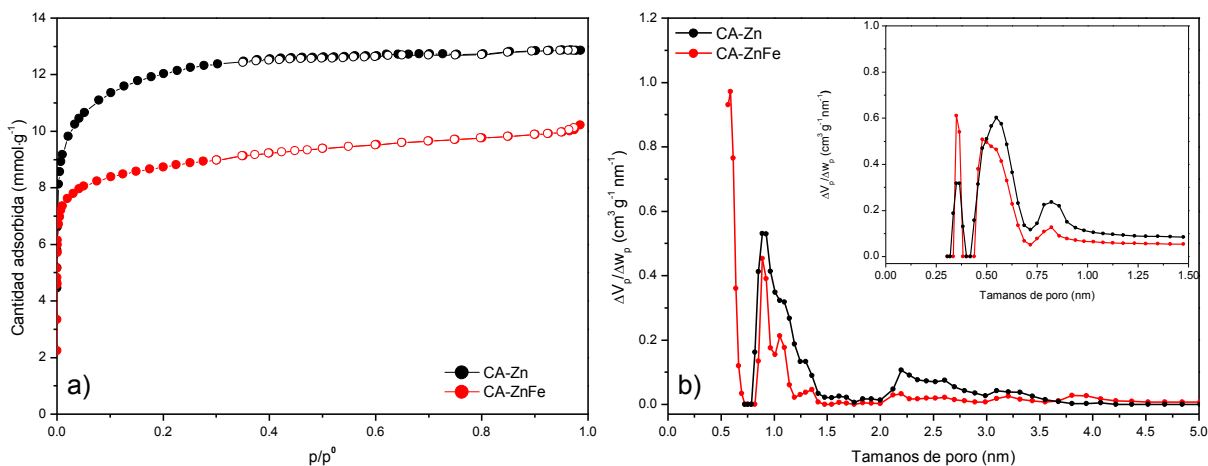
**Tabla 2.** Propiedades texturales del MOF-5 obtenidas de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Propiedades	Valor
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1600
V <sub>μp-N2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,57
V <sub>mp-N2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,05
V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,62
V <sub>μp-CO2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,59

#### 4.2 Caracterización de los carbones activados

La Figura 4a muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de las muestras de carbón activado. Se observa que ambas muestras presentan microporosidad esto puede inferir a partir de la forma de las isothermas.

Tanto el CA-Zn como CA-ZnFe presentan una rodilla amplia a valores bajos de presión relativa ( $p/p^0 < 0,1$ ), lo que indica una distribución del tamaño de poro en un rango que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos (~ 2.5 nm) (Thommes et al., 2015).



**Figura 4.** a) Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y b) distribución del tamaño de poro obtenido a partir de los datos de la isoterma  $N_2$ , recuadro: distribución del tamaño de poro obtenida a partir de los datos de adsorción de  $CO_2$ .

La PSD de los materiales se muestran en la Figura 4b, presentando un comportamiento similar. La PSD de  $N_2$  y  $CO_2$  (recuadro de la Figura 2b) muestra que ambas muestras tienen sitios muy

activos, con poros en el rango de 0,5-1 nm, y 2,2- 3,5 nm, respectivamente.

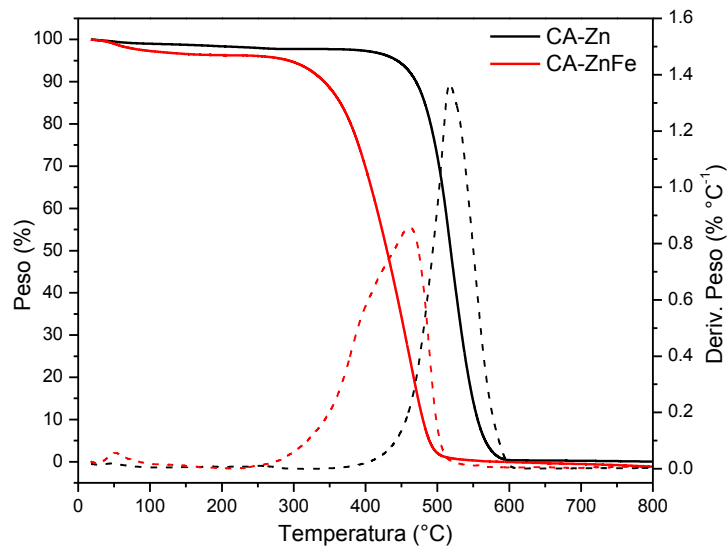
Las propiedades de texturales de ambos carbones se muestran en la Tabla 3. Se

**Tabla 3.** Propiedades texturales de los materiales de carbono.

Muestra	Adsorción de $N_2$ a 77 K					Adsorción $CO_2$ a 273 K
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{EXT}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{\mu P-N_2}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{MP}^*$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_T$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\mu P-CO_2}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
CA-Zn	1020	104	0,38	0,07	0,45	0,32
CA-ZnFe	760	125	0,25	0,10	0,35	0,19

\*  $V_{MP} = V_T - V_{\mu P-N_2}$



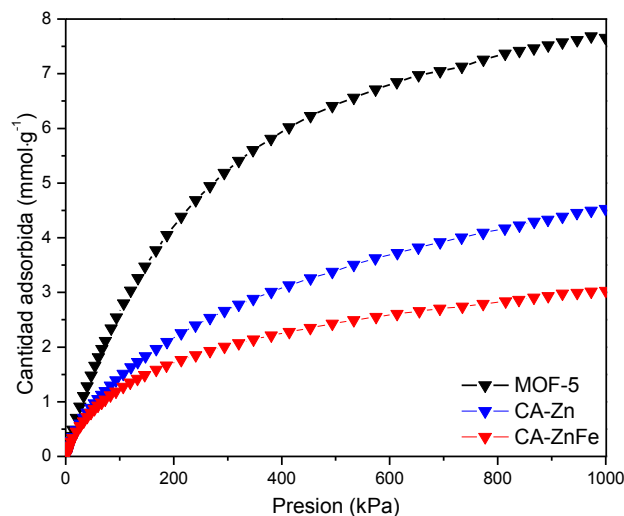


**Figura 5.** TGA - DTG curvas de las muestras de carbón activado. Línea continua: ATG, línea punteada: DTG.

puede observar que el volumen de microporos estrechos, obtenidos a partir de los datos de adsorción de  $\text{CO}_2$  ( $V_{\mu\text{P-CO}_2}$ ) de la muestra CA-ZnFe es menor que el CA-Zn. Además, los microporos estrechos con un tamaño cercano a 0,35 nm son los que contribuyen con sitios más energéticos.

La estabilidad térmica de las muestras de carbón activado se probó mediante

análisis termogravimétrico bajo atmósfera de aire, los resultados se muestran en la Figura 5, donde ambas muestras presentan un comportamiento similar, presentando una descomposición total entre 500 °C y 600 °C. Además, la descomposición total de ambas muestras corrobora la ausencia de restos metálicos de los agentes activante.



**Figura 6.** Isotherma de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 308 K.

### 4.3 Captura de CO<sub>2</sub>

En la Figura 6 se muestran las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> hasta 1000 kPa de presión y a una temperatura de 308 K. Allí se observa que mantiene la misma tendencia que las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K pero con una capacidad de adsorción cerca de 340 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> con MOF-5, 190 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> con CA-Zn y 115 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> con CA-ZnFe. Con estudios similares en los que se han empleado materiales como: MOFs (MOF-101, MOF-5), sílice (MCM-41) y zeolita 13X (Belmabkhout, Serna-Guerrero, & Sayari, 2009; Cavenati, Grande, & Rodrigues, 2004; Liu, Zhang, An, Zhang, & Tian,

2005; Millward & Yaghi, 2005) se ha reportado, bajo las mismas condiciones experimentales, una capacidad de adsorción cerca de 440 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> con MOF-101 y 370 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> con MOF-5. Bajo esta perspectiva el MOF-5 obtenido a partir de residuos de PET presenta una capacidad adsorptiva similar a la reportada, además, fue el material mejor rindió en este estudio, por otro lado, el MOF-5 supero otros materiales como la sílice MCM-41 con una capacidad de 240 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> y la Zeolita 13X con 120 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, los carbones activados presentaron esta misma tendencia.

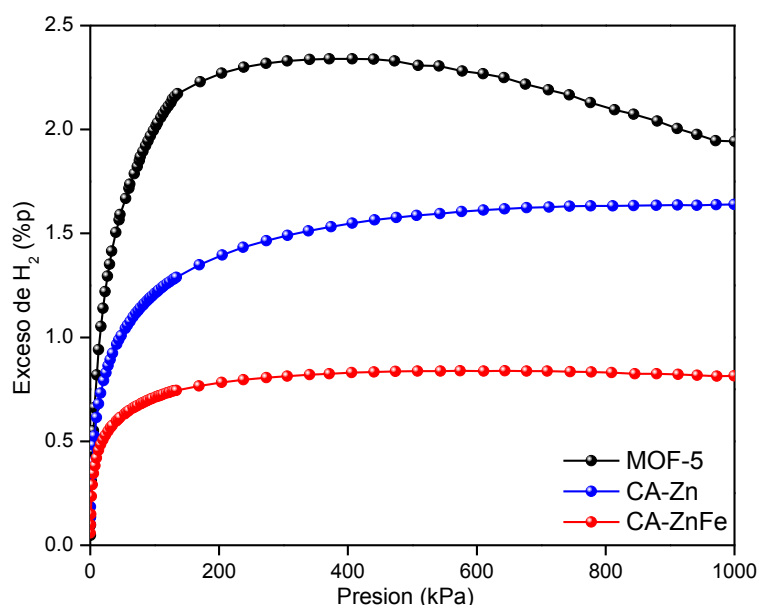


Figura 6. Isotherma de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K.

### 4.4 Almacenamiento de H<sub>2</sub>

Las isothermas del exceso de adsorción hasta 1000 kPa se muestran en la Figura 7. El exceso de isothermas tiende a un máximo después del cual la cantidad en exceso tiende a disminuir, debido al aumento de la densidad de la fase gas a

altas presiones. La muestra de MOF-5 presenta una alta capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K, alcanzando un 2,4% en peso cerca de 300 kPa. Los materiales nanoporosos presentan capacidades menores. El CA-Zn alcanza un máximo de 1,6% en peso a 1000 kPa y

el CA-ZnFe presenta la capacidad más baja, alcanzando un 0,8% en peso a 800 kPa. Otro aspecto importante a considerar es el estado de la fase adsorbida de H<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, ya que el mecanismo de adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica es complejo y la determinación del volumen de fase adsorbido es problemático porque no hay una separación clara entre la fase adsorbida y la fase gaseosa (Golden & Sircar, 1994; Kuznetsova et al., 2000; Miano, 1996; Moellmer et al., 2010; Moellmer, Moeller, Dreisbach, Glaeser, & Staudt, 2011; Neimark, Lin, Ravikovitch, & Thommes, 2009; J. Rouquerol, Llewellyn, & Rouquerol, 2007).

## 5. Conclusiones

Se estudió una serie de materiales nanoporosos obtenidos a partir de residuos estos con diferentes características químicas y porosas, para ser utilizados como adsorbentes. Además, se discutieron los principales métodos para la caracterización de materiales principalmente para verificar la obtención de los mismos, por otro lado se evaluó las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. En este estudio se encontró que el MOF-5 es el material nanoporoso que mejor rindió para captura CO<sub>2</sub> y almacenamiento H<sub>2</sub> seguido del CA-Zn y el CA-ZnFe esto podría deberse a volumen de microporos es proporcional al almacenamiento de H<sub>2</sub> a 77 K y a la captura de CO<sub>2</sub> Esto indica que la interacción entre el CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> en los

sitios más energéticos expuestos (ultramicroposos) que pueden estar presentes en MOFs es la clave para el diseño de materiales capaces de capturar y almacenar las cantidades requeridas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> (DOE: para H<sub>2</sub> Target: 10 %p).

## Bibliografía

- Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., & Sayari, A. (2009). Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Science*, 64(17), 3721–3728. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.03.017>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cavenati, S., Grande, C. a, & Rodrigues, a E. (2004). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4), 1095–1101. <https://doi.org/10.1021/je0498917>
- Cheng, L. S., & Ralph T, Y. (1994). Improved Horvath-Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution. *Chemical Engineering Science*, 49(16), 2599–2609. <https://doi.org/10.1016/0009->

2509(94)E0054-T

- Dubinin, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>
- First, E. L., & Floudas, C. A. (2013). MOFomics: Computational pore characterization of metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.049>
- Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., & Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69–88. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1250834>
- Golden, T. C., & Sircar, S. (1994). Gas adsorption on silicalite. *Journal of Colloid And Interface Science*. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1023>
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>
- Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., & Long, J. R. (2007). Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of ZnO(1,4-benzenedicarboxylate) (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*, 129, 14176–14177. <https://doi.org/10.1021/ja076877g>
- Kuznetsova, A., Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. (2000). Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: Opening the entry ports. *Chemical Physics Letters*, 321(3–4), 292–296. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00341-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00341-9)
- Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- Liu, L., Zhang, D., An, L., Zhang, H., & Tian, Y. (2005). Hydrolytic Depolymerization of Poly ( ethylene terephthalate ) Under Microwave Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci*, 95, 719–723. <https://doi.org/10.1002/app.21231>
- Miano, F. (1996). Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 110(1), 95–104. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03439-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03439-0)
- Millward, A. R., & Yaghi, O. M. (2005). Metal Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for

- Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 127(51), 17998–17999.  
<https://doi.org/doi:10.1021/ja0570032>
- Moellmer, J., Celer, E. B., Luebke, R., Cairns, A. J., Staudt, R., Eddaoudi, M., & Thommes, M. (2010). Insights on Adsorption Characterization of Metal-Organic Frameworks: A Benchmark Study on the Novel soc-MOF. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(3), 345–353.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.014>
- Moellmer, J., Moeller, A., Dreisbach, F., Glaeser, R., & Staudt, R. (2011). High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138(1–3), 140–148.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.013>
- Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., & Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 47(7), 1617–1628.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.050>
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). *Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?* *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 160). Elsevier B.V.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>