

УДК 154.183

АДСОРБЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ *n*-ОКТАНА

© 2019 г. А. В. Школин¹*, А. А. Фомкин¹, И. Е. Меньщиков¹, А. Л. Пулин¹, В. Ю. Яковлев¹

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

*e-mail: shkolin@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Измерена относительная линейная адсорбционная деформация гранул микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции *n*-октана в интервале давления p от 1 Па до 1.6 кПа и значениях температуры $T = 273, 293, 313, 353$ и 393 К. При $p > 200$ Па адсорбционная деформация положительна и растет с увеличением p во всем исследуемом температурном интервале. В изобарных условиях адсорбционная деформация увеличивается с понижением T , при этом крутизна изотерм деформации возрастает. В области $p < 200$ Па и при $T < 350$ К, адсорбционная деформация отрицательна. Область сжатия адсорбента уменьшается с ростом T , и при $T > 350$ К адсорбент расширяется во всем интервале давлений. Методом молекулярной динамики исследована структура адсорбционных ассоциатов *n*-октана в модельных шелевидных микропорах, имеющих ширину, соответствующую эффективному размеру микропор адсорбента AP-B, рассчитанному по теории объемного заполнения микропор. Структура адсорбционных ассоциатов соотнесена с характерными особенностями адсорбционной деформации адсорбента AP-B.

DOI: 10.1134/S0023291219060181

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела вызывает его деформацию [1–4]. Этот эффект особенно ярко выражен при адсорбции на микропористых адсорбентах, поры которых соизмеримы по размерам с адсорбируемыми молекулами. Поскольку сжимаемость твердых тел обычно невелика, то деформация относительно “жестких” адсорбентов, таких как активные угли, при адсорбции газов и паров также невелика и, как правило, не превосходит нескольких процентов [5–12]. При этом обычно не происходит существенного изменения прочности и адсорбционной активности адсорбента, если относительное давление далеко от давления насыщения. Однако увеличение относительного давления паров и его приближение к давлению насыщения приводит к экстремальному нарастанию деформации расширения и разрушению гранул адсорбента [13].

Исследования адсорбционной деформации крайне важны для развития термодинамики адсорбции, особенно в области высоких давлений, а также для разработки новых процессов высокоскоростного разделения газов, сопровождающих-

ся волновой сорбострикцией при адсорбции смесей веществ [14–16]. С практической точки зрения исследование адсорбционной деформации позволяет найти подходы к оценке увеличения срока службы адсорбентов в периодических процессах и оптимизации их параметров.

Ввиду отсутствия четких представлений о деформационном поведении адсорбентов для широкого круга адсорбционных систем, для оценки величин деформации и ее влияния на промышленные адсорбционные процессы предпочтительным представляется исследование адсорбционной деформации промышленного углеродного адсорбента с широким распределением пор по размерам и развитым объемом микро- и мезопор.

Данная работа посвящена исследованию адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B, применяемого для очистки газов и имеющего широкое распределение пор по размерам и высокую степень гетерогенности поверхности, при адсорбции *n*-октана в широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент AP-B

Адсорбент AP-B – промышленный микропористый углеродный адсорбент, полученный из каменноугольной пыли и лесотехнической смолы методом парогазовой активации. Шелевидные микропоры образуются в адсорбенте в процессе парогазовой активации при 800–900°C при селективном выгорании отдельных гексагональных слоев углерода в графитоподобных нанокристаллитах [17].

Содержание углерода в таком адсорбенте по данным элементного анализа составляет около 85%, кислорода – около 8%, кремния – 2.9%, алюминия – 2.2%; остальные примеси представлены в основном железом, кальцием и серой.

Структурно-энергетические характеристики AP-B определяли по изотерме адсорбции азота при 77 К на установке Autosorb iQ (Quantachrome). Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) [18] для микропор и уравнения Кельвина [19] для мезопор.

Адсорбент AP-B имеет следующие характеристики: суммарный объем пор $W_S = 0.49 \text{ см}^3/\text{г}$, удельный объем мезопор $W_{ME} = 0.21 \text{ см}^3/\text{г}$, удельный объем микропор $W_0 = 0.28 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол $E_0 = 19.5 \text{ кДж/моль}$, эффективная полуширина (радиус) микропор $x_0 = 0.64 \text{ нм}$, удельная поверхность по БЭТ $S_{БЭТ} = 780 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность мезопор $S_{ME} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбтив n-октан

В качестве адсорбтива использовали *n*-октан ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$) марки “хроматографически чистый” с массовой долей основного вещества 99.9%. Перед измерениями *n*-октан дегазировали путем криовакуумной перегонки. Чистоту *n*-октана после дегазации проверяли путем сверки давления насыщенного пара *n*-октана при 273 К со справочными данными [20]. Различия составили менее 0.1%. По данным [20] *n*-октан обладает следующими физико-химическими характеристиками: критическая температура $T_{cr} = 569.2 \text{ К}$, критическое давление $P_{cr} = 2.496 \text{ МПа}$, критическая плотность $\rho_{cr} = 235.0 \text{ кг/м}^3$, температура кипения $T_b = 398.66 \text{ К}$, температура плавления $T_m = 216.22 \text{ К}$.

Методика эксперимента

Величины адсорбционной деформации измеряли с помощью dilatометра индукционного типа на универсальной адсорбционно-dilatомет-

рической установке, разработанной в ИФХЭ РАН [21]. Эксперименты проводили с гранулами адсорбента AP-B цилиндрической формы со специально обработанными торцами (высота – 6.75 мм, диаметр около 3.2 мм).

В опытах измеряли линейную деформацию гранул, т.е. изменение длины l образца с ростом равновесного давления адсорбтива (*n*-октана) при заданной температуре T . Погрешность определения l – примерно $\pm 5 \times 10^{-7} \text{ м}$ с доверительной вероятностью 95%, что для исследуемого образца адсорбента составляет $\pm 0.005\%$.

Непосредственно перед каждым экспериментом dilatометр с адсорбентом заполняли газообразным азотом чистотой не менее 99.999% до атмосферного давления и выдерживали при 333 К в течение 1 ч для десорбции примесей из порового пространства. Затем проводили регенерацию адсорбента при 533 К в течение 6 ч до достижения статического вакуума менее 0.1 Па.

Давление *n*-октана в диапазоне 0.13 Па...130 кПа измеряли манометрами абсолютного давления М10 и М1000, разработанными и изготовленными в ИФХЭ РАН. Погрешность измерения p манометром М10 в интервале 0.13...1330 Па составляла $\pm 0.066 \text{ Па}$, а манометром М1000 в интервале 13 Па...130 кПа равнялась $\pm 4.0 \text{ Па}$.

Температуру образца адсорбента в интервале от 293 до 353 К поддерживали с помощью жидкостного термостата с погрешностью $\pm 0.05 \text{ К}$, при $T \geq 373 \text{ К}$ использовали электрический термостат, позволявший поддерживать температуру с погрешностью $\pm 0.2 \text{ К}$.

Исследование адсорбции как полного содержания (абсолютная адсорбция) *n*-октана на AP-B проводили гравиметрическим методом на адсорбционном стенде, разработанном в ИФХЭ РАН, по методике, описанной в [22]. Перед измерением проводили регенерацию адсорбента при $T = 573 \pm 10 \text{ К}$ до остаточного давления не более 0.1 Па. Суммарная и расширенная неопределенности измерения адсорбции составили не более 1.5 и 4% соответственно при доверительном уровне 99%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость относительной линейной деформации адсорбента AP-B от давления n-октана

Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента AP-B от p *n*-октана в интервале от 1 Па до 1.6 кПа при T от 273 до 393 К представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, за исключением небольшой начальной области, при $p < 200 \text{ Па}$, адсорбционная деформация AP-B положительна, обратима и растет с увеличением p во всем исследуемом температурном интервале. В

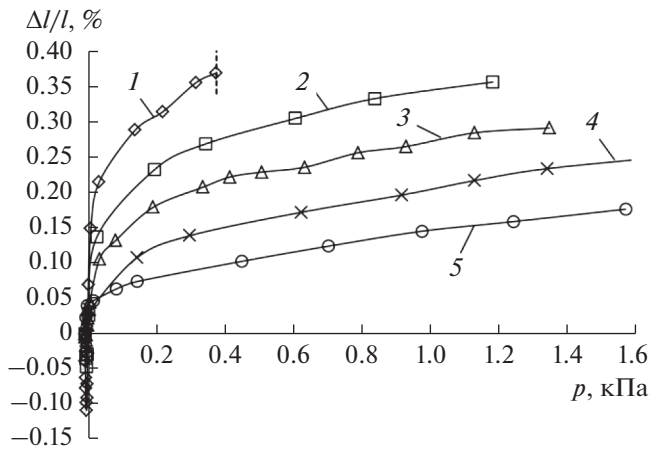


Рис. 1. Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации AP-B от давления *n*-октана при 273.1 (1), 293 (2), 313 (3), 353 (4) и 393 К (5). Символы – экспериментальные данные, линии – сплайн-аппроксимация. Пунктир – линия давления насыщенного пара *n*-октана при 273 К.

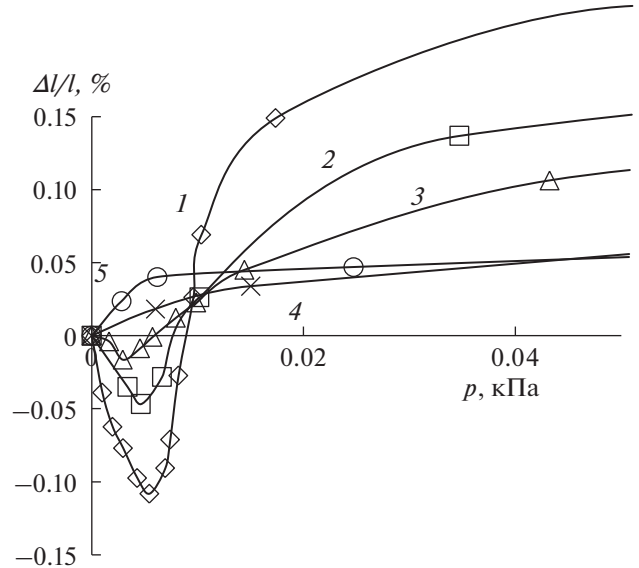


Рис. 2. Начальные области зависимостей, приведенных на рис. 1.

этой области при одном и том же *p*, адсорбционная деформация увеличивается с понижением *T*, при этом крутизна изотерм деформации возрастает. Максимальное расширение адсорбента наблюдается при *T* = 273 К при давлениях, близких к *p* насыщенного пара, и составляет 0.38%.

Характерно, что качественно так же ведут себя кривые адсорбционной деформации полностью микропористого адсорбента АУК при адсорбции углеводородов. Это показано при изучении адсорбции метана [8], *n*-гептана [11], *n*-пентана [12], *n*-октана [23].

Однако, в отличие от адсорбента АУК, адсорбент AP-B сжимается в начальной области давлений (*p* < 200 Па) при *T* < 313 К (рис. 2). При этом максимальное сжатие наблюдается при минимальной исследованной температуре 273 К и составляет около 0.12%, что примерно в 3 раза меньше максимального расширения AP-B при этой температуре. С ростом *T* начальное сжатие адсорбента уменьшается и при *T* = 353 К переходит в расширение, которое также увеличивается с ростом температуры. При *T* = 393 К начальное расширение адсорбента составляет около 0.04%, что в среднем в 4 раза меньше максимального расширения при данной *T*.

Подобное поведение деформационных зависимостей, которое можно видеть на рис. 2, в начальной области давлений характерно для большинства исследованных адсорбционных систем и уже отмечалось ранее [8, 13, 24].

Тем не менее, имеются и отличия. В частности, при адсорбции *n*-октана на микропористом углеродном адсорбенте АУК адсорбционная деформация при тех же значениях *T* в начальной

области заполнения микропор отсутствует [23]. Вероятной причиной такого поведения являются стерический фактор, т.е. соотношение эффективного диаметра *d* микропор адсорбента (для AP-B *d* = 1.28 нм, для АУК *d* = 0.82 нм) и эффективного диаметра молекулы *n*-октана (*d* = 0.49 нм), определенного из данных по молекулярно-ситовым свойствам цеолитов [25].

Для дальнейшего анализа зависимости адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B от величины заполнения порового пространства исследовали адсорбцию *n*-октана в тех же интервалах температуры и давления.

Адсорбция *n*-октана на углеродном адсорбенте AP-B

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции *n*-октана на адсорбенте AP-B в том же интервале изменения параметров адсорбционного равновесия, что и деформационные зависимости.

Как следует из рис. 3, адсорбция *n*-октана в изобарных условиях падает с ростом температуры, что характерно для физической адсорбции. Начальный интенсивный рост адсорбции связан с высокой гетерогенностью адсорбента. В области малых заполнений молекулы *n*-октана заполняют высокоэнергетические адсорбционные центры в микропорах, а при переходе в область средних и высоких заполнений, когда все такие центры заняты, адсорбция протекает по механизму объемного заполнения.

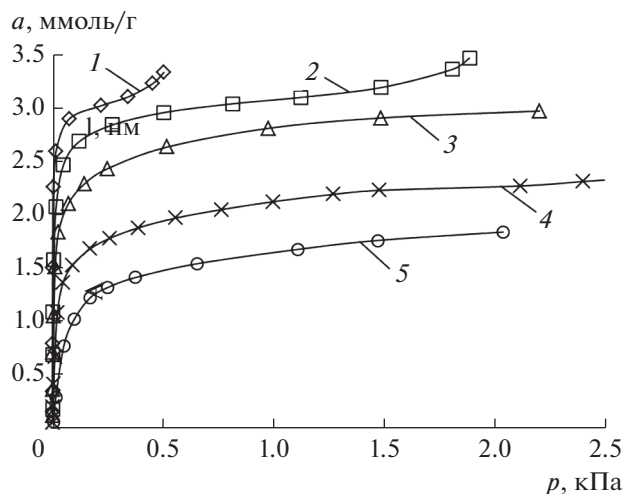


Рис. 3. Изотермы адсорбции *n*-октана на адсорбенте AP-B при 273.1 (1), 293 (2), 313 (3), 353 (4) и 393 К (5). Символы — экспериментальные данные, линии — сглаживающие кривые.

Зависимость относительной линейной деформации адсорбента AP-B от адсорбции *n*-октана

На основе экспериментальных изотерм адсорбции $a = f(p)$, приведенных на рис. 3, и изотерм адсорбционной деформации $(\Delta l/l) = f(p)$ (рис. 1) были построены зависимости деформации адсорбента от адсорбции $(\Delta l/l) = f(a)$ для системы *n*-октан–AP-B. Результаты представлены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, адсорбент AP-B при $T \leq 313$ К с ростом адсорбции *n*-октана сначала относительно медленно сжимается, а затем резко расширяется. При этом интенсивность нарастания деформации расширения уменьшается с увеличением T . При $T > 313$ К адсорбент AP-B расширяется при всех значениях адсорбции *n*-октана. В этой температурной области начальное расширение тем больше, чем выше T . Такое поведение адсорбционной деформации адсорбента AP-B в области повышенных температур может быть следствием наложения нескольких факторов — увеличения сжимаемости (расширяемости) твердого тела с ростом T и перехода адсорбции молекул *n*-октана в микропорах от частично локализованной к нелокализованной с ростом T . При этом с ростом T должен расти вклад кинетической энергии движения молекул и внутреннего давления в микропорах даже при малых заполнениях. Рост адсорбции, а, следовательно, и увеличение внутреннего давления приводит к перераспределению молекул в микропорах и нарастанию сил отталкивания.

В области максимальных величин адсорбции для $T = 273.1$ – 313 К величины деформации адсорбента AP-B становятся близкими. Такая необычная зависимость адсорбционной деформации от T

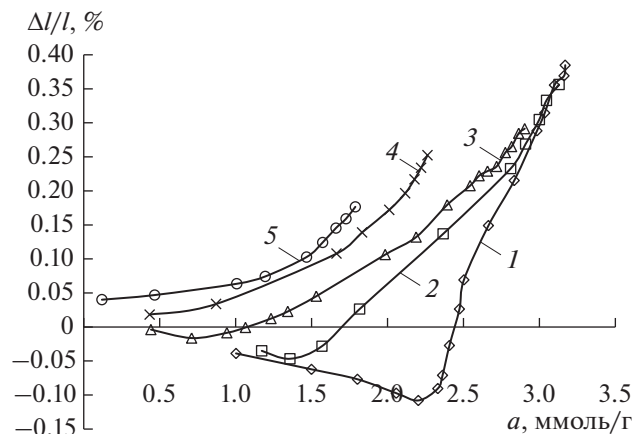


Рис. 4. Зависимости относительной линейной адсорбционной деформации адсорбента AP-B от адсорбции *n*-октана при 273.1 (1), 293 (2), 313 (3), 353 (4) и 393 К (5). Символы — экспериментальные данные, линии — сглаживающие кривые.

может быть связана с нелинейным изменением температурного коэффициента расширения твердого тела (адсорбента). В связи с этим измерили зависимость термической деформации адсорбента AP-B в вакууме [24].

Результаты измерений представлены на рис. 5. Как следует из рис. 5, при изменении температуры от 310 до 260 К деформация адсорбента AP-B слабо зависит от температуры, а термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) адсорбента AP-B ($d\eta/dT$) меняет знак с положительного на отрицательный, с 8.8×10^{-5} до примерно -3×10^{-5} 1/К [24]. Такое поведение ТКЛР твердых тел отмечалось и ранее [26], в том числе при исследовании металлоорганических каркасных структур [27, 28].

Характер термической деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B качественно совпадает с таковым для термической деформации графита [29]. Данный факт является следствием сходства морфологий активного угля AP-B и кристаллов графита. По данным рентгенографического анализа 1 г адсорбента AP-B содержит в своей структуре порядка 10^{20} графитоподобных нанокристаллитов (турбостратные структуры), хаотически ориентированных в его гранулах [30].

Численное моделирование адсорбции *n*-октана на адсорбенте AP-B

Для понимания процессов, происходящих в микропорах исследуемого адсорбента при адсорбции *n*-октана и стимулирующих его деформацию, мы провели моделирование методом молекулярной динамики адсорбции *n*-октана в модельных щелевидных микропорах.

В качестве модели микропоры адсорбента AP-B была принята щелевидная пора, стенки которой образованы двумя графеновыми слоями квадратной формы со стороной около 1.5 нм. Углерод в этих слоях находится в гексагональной координации. Висячие связи атомов углерода на краях слоев компенсированы атомами водорода. Боковая поверхность поры — щель, открытая для адсорбции. Расстояние между графеновыми слоями (ширина поры) $X_0 = 1.28$ нм выбрана равной средней эффективной ширине поры с учетом радиуса С-атомов, определенной по ТОЗМ для адсорбента AP-B. Средний размер графеновых слоев, образующих модельную микропору, выбрали на основе данных о размере углеродных нанокристаллитов в активных углях [30]. В ячейку моделирования помещали различное количество молекул *n*-октана, от 20 до 240. Температура системы составляла 293 К.

На рис. 6 представлены мгновенные снимки молекулярно-динамической траектории для модельной поры при содержании в ячейке моделирования 20 и 200 молекул *n*-октана.

Расчеты показали, что в области малых заполнений молекулы *n*-октана статистически достоверно располагаются планарно вблизи стенок поры. При этом в области средних заполнений часть молекул ориентируется преимущественно по нормали к стенкам пор, соединяя слои молекулярного ассоциата, расположенные у противоположных стенок. С ростом заполнения доля молекул, расположенных под углом к поверхности графеновых слоев, достоверно растет.

Отметим, что наличие молекул, соединяющих слои молекулярного ассоциата в микропоре в области средних заполнений (20 молекул в системе моделирования), свидетельствует в пользу теории Лакханпала и Флада, которые предполагали, что эффект сжатия в области малых и средних заполнений обусловлен возникновением “мостика”, который “стягивает” противоположные стенки пор [31].

В области высоких заполнений адсорбент расширяется за счет увеличения внутреннего давления в поре. На рис. 7 представлены распределения плотности вероятности нахождения молекул в модельной микропоре при разном количестве молекул *n*-октана в системе моделирования.

Как следует из рис. 7, когда в системе находится всего 20 молекул *n*-октана, профиль плотности вероятности нахождения молекул в поре имеет два ярко выраженных максимума вблизи стенок поры и слабо выраженные флуктуации вероятности в центре поры, связанные с появлением незначительного количества молекул, соединяющих ее стенки. С ростом числа молекул в поре максимумы плотности вероятности нахождения адсорбированных молекул вблизи стенок размы-

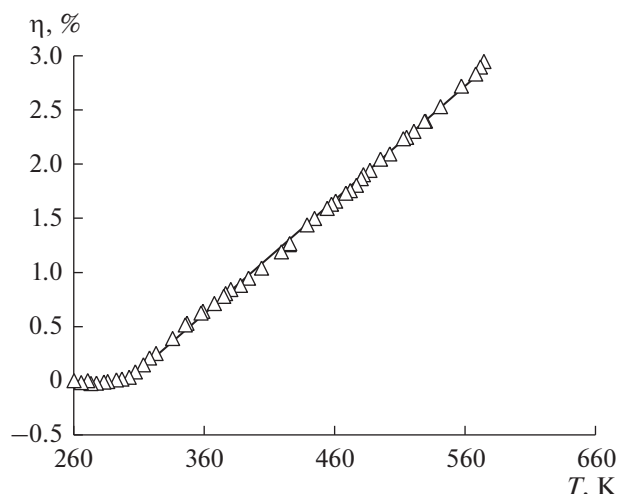


Рис. 5. Зависимость термической деформации адсорбента AP-B в вакууме от температуры. За нулевое значение деформации принято значение при температуре 260 К.

ваются в направлении центра поры. Отметим, что при наличии 20 молекул *n*-октана в системе моделирования в поре находится в среднем около 17 молекул, тогда как при наличии 240 молекул в поре находится в среднем 43 молекулы.

Исследование плотности вероятности пространственной ориентации связей С—С молекул *n*-октана в модельной поре (рис. 8), позволило установить, что эти связи находятся в поре преимущественно в трех состояниях. Одна часть связей образует с графеновыми слоями небольшой угол, до 10° , т.е. молекулы *n*-октана ориентируются параллельно стенкам. Вторая часть связей С—С ориентируется преимущественно под углом $45^\circ \dots 55^\circ$, т.е. поворачивается относительно поверхности стенки микропоры, что наблюдается как размытие и смещение максимума на плотности вероятности распределения молекул *n*-октана по ширине поры (см. рис. 7). Третья часть связей С—С ориентируется преимущественно под углом $75^\circ \dots 85^\circ$, т.е. почти перпендикулярно графеновым стенкам.

Анализ результатов, представленных на рис. 8, в первом приближении свидетельствует об уменьшении вероятности расположения молекул *n*-октана параллельно стенкам модельной поры с увеличением их количества в системе, т.е. с ростом адсорбции. Часть молекул с ростом адсорбции ориентируется либо под углом $45^\circ \dots 55^\circ$ относительно поверхности углеродных стенок, либо практически перпендикулярно им. Таким образом, механизм адсорбции в анализируемом случае изменяется. Имеет место переход от частично локализованной адсорбции вблизи стенок поры при малых заполнениях к объемному запол-

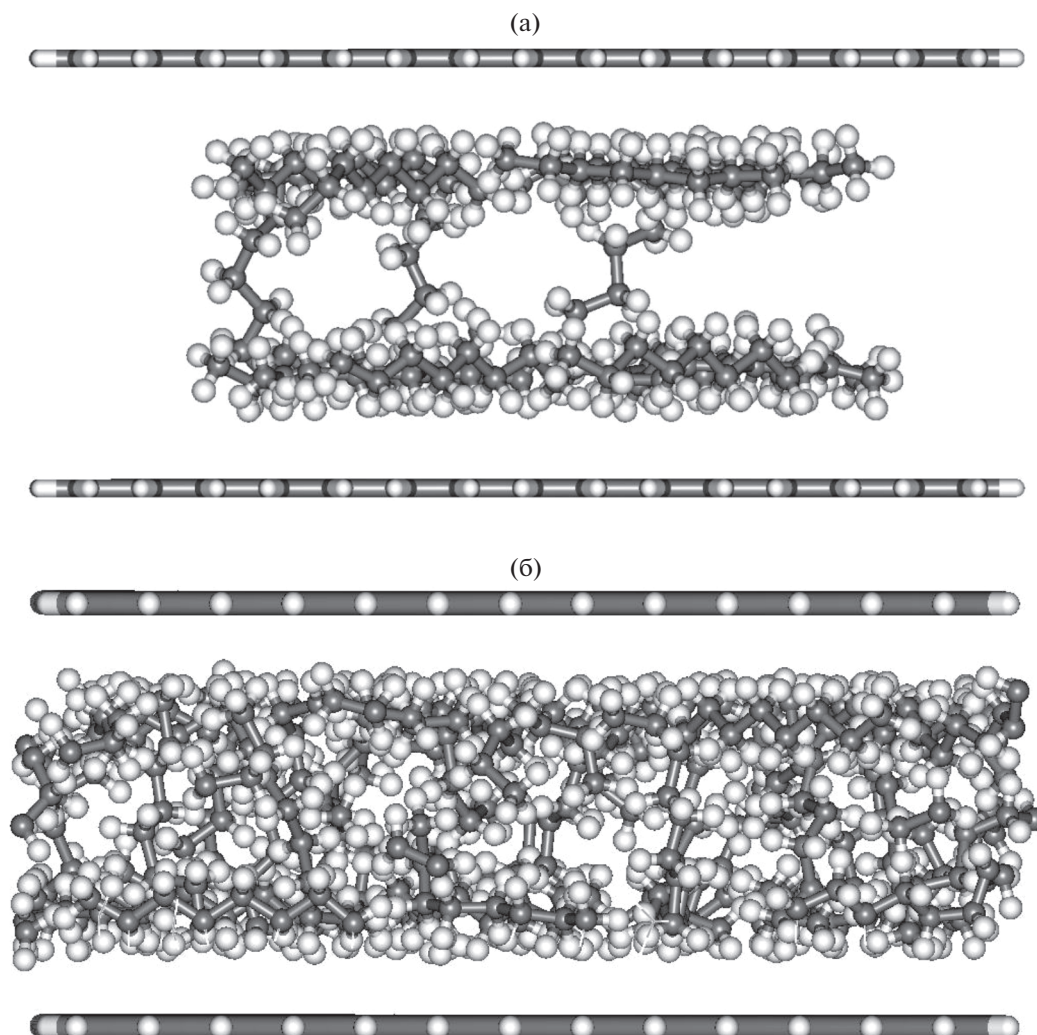


Рис. 6. Мгновенный снимок молекулярно-динамической траектории молекул *n*-октана в щелевидной микропоре при наличии в ячейке моделирования 20 и 200 молекул. Атомы С молекул *n*-октана показаны черными кружками, атомы Н – светлыми. Две структурированные плоскости соответствуют графеновым слоям, образующим щелевидную пору.

нению пор в области средних и высоких заполнений.

Переход к объемному заполнению микропор и переориентация молекул в них связаны, прежде всего, с уменьшением среднего расстояния между адсорбированными молекулами, что увеличивает энергию отталкивания, и сжатие адсорбента сменяется его расширением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована деформация микропористого углеродного адсорбента AP-B, стимулированная адсорбцией *n*-октана при температуре 273, 293, 313, 353 и 393 К в интервале давления от 1 Па до 1.6 кПа. В области температур ниже 313 К адсорбент сначала сжимается, а затем, с ростом адсорбции, расширяется. Эффекты сжатия и расширения

адсорбента растут с понижением температуры. Зависимости деформации от адсорбции для разных значений температуры сближаются, вероятно, вследствие изменения знака температурного коэффициента линейного расширения самого адсорбента. При температуре выше 313 К адсорбент расширяется с ростом адсорбции во всем исследованном интервале давлений.

Анализ адсорбции *n*-октана в модельной щелевидной микропоре, проведенный методом молекулярной динамики, показал, что характер деформационной зависимости определяется, с одной стороны, соотношением размера молекул *n*-октана и средних размеров микропор, а с другой стороны, — механизмом адсорбции. В области малых заполнений, когда молекулы *n*-алкана адсорбируются по механизму частичной локализации вблизи стенок пор, адсорбент AP-B сжимается. Это, ве-

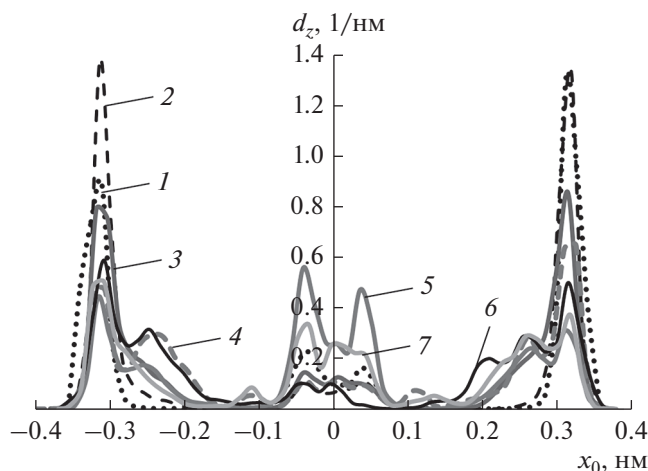


Рис. 7. Зависимость плотности вероятности нахождения молекул d_z от ширины поры x_0 при наличии в системе 20 (1), 40 (2), 80 (3), 120 (4), 160 (5), 200 (6) и 240 (7) молекул *n*-октана. Температура 293 К. ($x_0 = 0$ – центр поры).

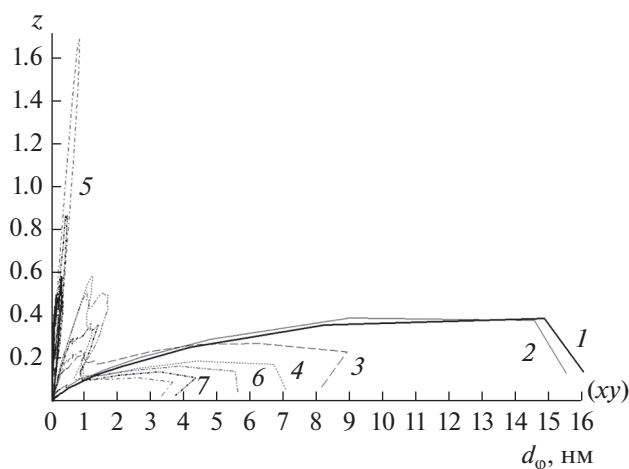


Рис. 8. Плотность вероятности ориентации молекулы *n*-октана в модельной поре d_ϕ при наличии в системе 20 (1), 40 (2), 80 (3), 120 (4), 160 (5), 200 (6) и 240 (7) молекул *n*-октана. Зависимость построена в полярных координатах. В скобках указаны главные плоскости в системе моделирования, относительно которых анализируется ориентация молекул: (xy) – плоскость поры, параллельная графеновым слоям, z – плоскость поры, перпендикулярная этим слоям.

роятно, связано с увеличением притяжения между стенками микропор за счет дополнительного вклада в баланс сил твердого тела молекул, находящихся вблизи стенок. Следует отметить, что для более узких пор, когда адсорбированные молекулы находятся в центре микропоры, такого эффекта не наблюдается [23].

С ростом количества молекул в поре уменьшается среднее расстояние между адсорбированными молекулами, при этом изменяется и механизм

адсорбции: имеет место переход от частично локализованной адсорбции к объемному заполнению микропор, увеличиваются силы отталкивания, и сжатие адсорбента сменяется его расширением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование для выполнения эксперимента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ, тема № 01201353185.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. С. 3.
2. Русанов А.И. // Докл. АН. 2006. Т. 406. С. 776.
3. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006.
4. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 861.
5. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 610.
6. Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 802.
7. Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 382.
8. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 116.
9. Balzer C., Wildhage T., Braxmeier S., Reichenauer G., Olivier J.P. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 2553.
10. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. // J. Colloid Interface. Sci. 2004. V. 280. P. 305.
11. Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 345.
12. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. С. 451.
13. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 268. P. 33.
14. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425.
15. Фомкин А.А., Школин А.В. // Докл. АН. 2008. Т. 423. С. 80.
16. Фомкин А.А., Школин А.В., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 138.
17. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.
18. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.

19. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. Киселева А.В., Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973.
20. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
21. *Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.* // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С. 163.
22. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
23. *Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 667.
24. *Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2017. № 10. С. 58.
25. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
26. *Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. R217.
27. *Dubbeldam D., Walton K.S., Ellis D.E., Snurr R.Q.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 4496.
28. *Peterson V.K., Kearley G.J., Wu Y., Ramirez-Cuesta A.J., Kemner E., Kepert C.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 585.
29. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
30. *Дубинин М.М.* // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / Под ред. Плаченова Т.Г. М.: Наука, 1983. С. 100.
31. *Lakhanpal M.L., Flood E.A.* // Can. J. Chem. 1957. V. 35. P. 887.