Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи

Школин Андрей Вячеславович

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА ДЕФОРМИРУЮЩИХСЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2026 г.

Работа выполнена в Лаборатории сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Научный консультант – **Фомкин Анатолий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИФХЭ РАН

Официальные оппоненты –**Гордеева Лариса Геннадьевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;

– **Мышлявцев Александр Владимирович**, доктор химических наук, профессор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет»;

– **Самонин Вячеслав Викторович**, доктор технических наук, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «18» февраля 2027 г. в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета 24.1.141.01 при Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН, а также на официальном сайте института (https://phyche.ac.ru/).

Автореферат разослан «____» _____ 2026 г.

Отзывы в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к.4., а также по адресу электронной почты npplatonova@yandex.ru ученому секретарю диссертационного совета 24.1.141.01.

Ученый секретарь
Диссертационного совета ВАК 24.1.141.01
кандидат химических наук  Н. П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Адсорбционные технологии широко используются в различных отраслях промышленности, среди которых можно выделить химическую, нефтехимическую, газовую, атомную, космическую отрасли, а также медицину. Наиболее распространенные адсорбционные технологии связаны с очисткой и селективным выделением примесных компонентов из газовых и жидких потоков, аккумулированием газов при повышенных давлениях, а также разделением газовых смесей. Исторически именно необходимость очистки различных жидких и газовых сред стимулировала развитие адсорбционных технологий, а развитие энергетики привело к интенсификации разработки адсорбционных процессов для решения задач газоразделения и концентрирования в нефте- и газопереработке, а также улавливания радиоактивных газов в атомной энергетике и др. Прогресс в химической и нефтехимической отраслях в середине XX века определил развитие и внедрение адсорбционных технологий хранения, транспортировки и разделения газов в области повышенных давлений. Развитие металлургии также активизировало разработку адсорбционных процессов разделения и очистки газов, продуктов разделения воздуха. Системообразующие изменения в энергетике, обусловленные обострением экологических проблем, связанных с повышенной эмиссией диоксида углерода, стимулировали переход от использования нефтепродуктов к газовой энергетике и возобновляемым источникам энергии, включая водородную энергетику. При этом акцент в развитии адсорбционных технологий сместился в область решения задач газовой энергетики, повышения энергоэффективности и снижения углеродного следа. В результате появились новые области применения адсорбционных процессов в области высоких давлений, связанные с решением задач газовой энергетики: хранения и транспортировки газов в адсорбированном виде, включая газовое топливо – метан и водород, разделения и очистки газов, таких как, например, природный газ и биогаз, улавливания и хранения или использования двуокиси углерода (CCS/CCU), молекулярно-ситового разделения газов.

Адсорбционные технологии газовой энергетики, работающие при повышенных давлениях, предполагают использование энергонасыщенных адсорбционных систем, то есть адсорбционных систем, в которых концентрируются газы с высокой плотностью, что существенно повышает эксплуатационную гибкость энергетических сетей за счет возможности создания распределенных и мобильных систем доставки энергии. В то же время особенности использования таких систем предъявляют ряд требований к

обеспечению их эффективной работы, включая широкий интервал рабочих температур: от минус 40 °С до плюс 50 °С, что позволит их эксплуатацию в различных климатических зонах, высокую устойчивость к циклическим адсорбционным нагрузкам в интервале давлений до 100 бар, а также механическую прочность адсорбентов, позволяющую исключить риски их разрушения при транспортировке.

Комплекс задач, решение которых позволит достичь прогресса в адсорбционных технологиях для газовой энергетики, а также необходимость расчета параметров энергонасыщенных адсорбционных систем в широком интервале изменения термодинамических параметров, включая области до- и сверхкритического состояния рабочей среды, определяет важность и актуальность постоянного развития исследований, связанных с описанием адсорбционных процессов, развитием моделей для прогнозирования адсорбции, а также учета свойств газовой фазы при высоких давлениях и деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией и температурой.

Эффективность применения энергонасыщенных адсорбционных систем определяется характером изотермы адсорбции по целевому веществу, обеспечивающей максимальные заполнения микропор в требуемых термодинамических условиях, что, прежде всего, зависит от структуры и свойств адсорбентов. Среди многообразия существующих адсорбентов наибольшей технологической готовностью и эффективностью использования в энергонасыщенных адсорбционных системах отличаются микропористые углеродные адсорбенты. Преимуществом использования углеродных адсорбентов является их высокая адсорбционная способность при оптимальных механических свойствах, обеспечивающих циклическую стабильность, а также гидрофобность. Образование в процессе синтеза и активации широкого распределения пор по размерам в углеродных адсорбентах обеспечивает высокую адсорбционную способность к газам за счет наличия значительного объема микропор и развитой поверхности. В микропорах углеродных адсорбентов молекулы адсорбата находятся под действием поля, создаваемого противоположными стенками твердого тела, при этом количество молекул адсорбата в одной поре не превышает нескольких десятков. В результате диспергированное состояние вещества, адсорбированного в порах, характеризуется свойствами адсорбата, отличными от свойств объемной фазы, особенностями поведения термодинамических функций адсорбции, а также проявлением эффектов деформации адсорбента.

Несмотря на интенсивное развитие как экспериментальных, так и теоретических исследований в области адсорбции, получение информации о свойствах адсорбционных систем, работающих в широких интервалах давлений

и температур, до настоящего времени представляет собой трудоемкий процесс, особенно для газов в сверхкритической области состояния адсорбируемого вещества. Проявление эффектов адсорбционной деформации, с одной стороны, повышает неопределенность в расчетах параметров проектируемых адсорбционных установок и режима эксплуатации, а с другой стороны, без учета адсорбционной и температурной деформации адсорбентов в широкой области давлений и температур невозможно точно оценить термодинамические функции адсорбции. Кроме того, следует констатировать, что в настоящее время отсутствует универсальная теория, которая способна объяснить многообразие деформационных эффектов, возникающих в процессе адсорбции в разных термодинамических условиях.

Актуальность задач оценки и учета вкладов от неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента при расчетах термодинамических функций энергонасыщенных адсорбционных систем обусловлена требованиями к повышению точности описания адсорбционных процессов, являющихся неотъемлемой частью технологий, направленных на снижение ресурсо- и энергопотребления. Для решения этих задач необходимо проведение комплексных исследований адсорбции, адсорбционной деформации и термодинамики адсорбционных систем как экспериментальными, так и численными методами, в широких интервалах изменения температур и давлений. Развитие фундаментальных основ адсорбции газов при высоких давлениях открывает дополнительные возможности для внедрения инноваций и совершенствования энергонасыщенных адсорбционных систем для масштабного развития технологий в области газовой энергетики.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на сравнительно долгий период исследований явления адсорбции и разнообразие подходов к его описанию, представления о структуре и свойствах адсорбата в порах различного типа в полной мере не сформированы, особенно для адсорбции газов в микропорах, в том числе в области высоких давлений, что, в свою очередь, ограничивает возможность прогнозирования параметров процессов адсорбции газов в широкой области изменения термодинамических параметров.

В существующих теориях адсорбции, как правило, адсорбент представляется инертным «участником» процесса. Однако экспериментально обнаружено, что твердое тело испытывает деформацию в процессе адсорбции, что, в свою очередь, существенно влияет на термодинамические функции процесса адсорбции. Хотя явления адсорбции и деформации модельных микропор интенсивно исследуются, в том числе, с привлечением численных

методов, до сих пор не разработано строгих теорий, позволяющих количественно охарактеризовать и предсказать адсорбцию газов и сопутствующую ей деформацию микропористых адсорбентов в широком диапазоне термодинамических параметров. Предложенные к настоящему времени подходы к описанию деформаций пористых тел ограничены и не позволяют прогнозировать деформационное поведение конкретных адсорбционных систем. Это объясняется влиянием на деформацию адсорбента множества факторов, связанных со структурой и свойствами твердого тела, особенностями взаимодействия адсорбент-адсорбат в микропорах, а также обусловлено недостатком надежных методов измерений деформации пористых материалов, стимулированной адсорбцией и температурой. Большинство исследований посвящены узким проблемам и выполнены в ограниченных диапазонах температур и давлений, что ограничивает их рассмотрение в контексте установления фундаментальных закономерностей.

Вследствие вышеперечисленных причин возникает неопределенность при расчете термодинамических функций энергонасыщенных адсорбционных систем, что существенно затрудняет проектирование новых адсорбционных процессов и технологий, особенно в области высоких давлений. Очевидно, что имеющийся объем информации недостаточен для оценки влияния деформации микропористых материалов и точного расчета термодинамических функций адсорбционных систем в широких интервалах температур и давлений.

С другой стороны, в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии адсорбции первых молекул адсорбата на изменения в структуре и свойствах адсорбентов, которые необходимы для расчетов адсорбционных процессов с вакуумированием адсорбента как для предотвращения его преждевременного разрушения, так и для учета тепловых эффектов, связанных с адсорбционной деформацией.

Цель работы

Установление общих закономерностей физической адсорбции, деформации адсорбентов и термодинамики адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур, включающих до- и сверхкритические области состояния адсорбтива для решения задач в области газовой энергетики.

Задачи исследования

1. Исследовать структуру и свойства микропористых углеродных адсорбентов, включая их температурные зависимости в широких интервалах от 213 до 573 K, в условиях минимального влияния адсорбата на исследуемые свойства. Установить взаимосвязи между структурными изменениями в

адсорбенте под действием температуры на микро- и макроуровнях. Осуществить выбор модели для описания структуры микропористых углеродных адсорбентов, оптимальной для использования при разработке прогностического моделирования адсорбции газов в энергонасыщенных адсорбционных системах.

2. Выполнить комплекс экспериментальных и теоретических исследований физической адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур. Выявить общие закономерности физической адсорбции газов в микропорах углеродных адсорбентов в широких интервалах изменения состояний адсорбционных равновесий, включая области до- ($T < T_{cr}$) и сверхкритического состояния адсорбтивов (вплоть до $T > T_{cr}$+300K). На основании полученных данных разработать подходы к описанию и прогнозированию равновесной адсорбции газов на микропористых адсорбентах в широких интервалах давлений и температур по минимальному набору стандартных параметров, характеризующих пористую структуру адсорбента, и предложить подходы к выбору оптимальных параметров микропористой структуры углеродных адсорбентов для хранения и транспортировки газов в заданных термодинамических условиях.

3. Установить закономерности адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в широких интервалах давлений (вплоть до 100 бар) и температур (от 213 до 393 K). Выявить особенности проявления изотропности и обратимости адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов. Предложить подходы к описанию и прогнозированию адсорбционно-стимулированной деформации газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах изменения давлений и температур.

4. Выявить общие закономерности термодинамики адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в области до- и сверхкритического состояния адсорбтива. Оценить влияние неидеальности газовой фазы и деформации адсорбентов на термодинамические функции адсорбции в широком интервале температур и давлений.

Научная новизна

1. Впервые обнаружено, что термическое поведение микропористых углеродных адсорбентов в области температур 230–290 К характеризуется структурной перестройкой, аналогичной фазовому переходу второго рода, которая проявляется в смене знака линейного коэффициента термического расширения с отрицательного на положительный. Причиной указанных

структурных переходов являются сдвиговые деформации единичных микропористых зон адсорбента, происходящие из-за термической активации внеплоскостных колебаний атомов в графеноподобных слоях углерода. Для исследованных микропористых углеродных адсорбентов при температурах выше 290 K линейный коэффициент термического расширения в вакууме возрастает от $3{,}0\cdot10^{-6}$ до $30{,}6\cdot10^{-6}$ K^{-1} с увеличением средней ширины микропоры от 0,8 до 1,4 нм.

2. Предложено развитие теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина с использованием в качестве основного термического уравнения адсорбции – уравнения Дубинина-Астахова. Экспериментально показана температурная инвариантность параметров E и n уравнения и уточнен их физический смысл: параметр n отражает неидеальность распределения микропор по размерам и определяется только свойствами адсорбента, а характеристическая энергия E характеризует интегральное взаимодействие «адсорбент–адсорбат». Получен массив экспериментальных данных по адсорбции метана и диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах, использование которого впервые позволило установить полуэмпирические зависимости для определения параметров E и n уравнения Дубинина-Астахова в зависимости от параметров пористой структуры, определенной по изотерме стандартного пара азота или бензола.

3. Впервые получен комплекс экспериментальных данных адсорбционно-стимулированной деформации серии микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в широких интервалах температур от 213 до 393 K и давлений до 100 бар. Продемонстрирована универсальность свойств обратимости и изотропности их деформации на макроуровне, которая рассматривается как следствие равновероятного распределения по координатным осям ориентаций углеродных нанокристаллитов с щелевидными микропорами в объеме адсорбента. Показано, что адсорбент в зависимости от температуры и величины адсорбции проявляет немонотонные знакопеременные деформационные эффекты. Впервые в области малых заполнений (в среднем ~1 молекула на микропору) обнаружен и описан деформационный стресс-эффект, амплитуда которого соизмерима с деформацией в области высоких давлений. Показано, что данный эффект на микроуровне обусловлен сдвиговыми деформациями единичных микропористых зон.

4. Установлено влияние деформации адсорбента на дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции в широком интервале температур и давлений. Впервые показано, что начальный деформационный стресс-эффект при адсорбции первых молекул газов на микропористых углеродных адсорбентах приводит к резким изменениям теплоты адсорбции. Количественно

доказано, что суммарный эффект деформируемости адсорбента и неидеальности газовой фазы может вносить поправку в определение теплоты адсорбции при высоких давлениях до 80 %, что делает их учет обязательным для корректного моделирования процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Развиты теоретические представления о термодинамике и структурной динамике микропористых углеродных материалов в отсутствие адсорбированной фазы. На основе результатов исследований методом КР-спектроскопии на микроуровне и термоанализа на макроуровне показано, что данные адсорбенты претерпевают структурную перестройку, аналогичную фазовому переходу второго рода, что связано с изменением характера колебаний атомов углерода, составляющих графеноподобные слои стенок нанокристаллитов.

Предложен подход к соотнесению свойств реальных адсорбентов с модельными. На основе теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина и комплекса экспериментальных исследований адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах предложен подход к прогнозированию адсорбции в широких интервалах температур и давлений. Дополнительно к этому разработана модель образования микропор в углеродном адсорбенте, связанная с последовательным выгоранием слоев углерода из графита, и подход к соотнесению свойств реальных адсорбентов с модельными. Предложенные модели позволили помимо прямого прогнозирования адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах, решать и обратные задачи определения оптимальных параметров пористой структуры углеродных адсорбентов при расчете адсорбционных процессов в заданных термодинамических условиях.

Развиты представления о механизмах адсорбционно-стимулированной деформации: состояние углеродного адсорбента при соответствующей температуре определяет характер его деформации на начальной стадии адсорбции, т. е. знак и амплитуду деформации; молекулы газов сорбируются преимущественно в графеноподобных щелевидных микропорах, а адсорбат, являясь участником коллективных колебаний атомов, составляющих твердое тело, выступает в качестве стабилизатора углеродного каркаса, ограничивая возможность колебаний графеноподобных слоев, приводя тем самым к снижению эффектов температурной деформации, вплоть до препятствия структурной перестройке нанокристаллитов, задерживая наступление перехода, аналогичного фазовому переходу второго рода.

На основе дилатометрических исследований в широких интервалах температур и давлений установлено многообразие эффектов адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов, которые отражаются на характере изостерической теплоты адсорбции. Предложено физическое объяснение всех наблюдаемых в эксперименте деформационных эффектов, что позволило разработать новый метод классификации кривых адсорбционно-стимулированной деформации.

Разработанные методы измерения физических величин защищены патентами: 1) Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации (патент РФ 2732199); 2) Способы и стенд для измерения деформации гранул нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией или температурой дилатометрическим методом (патент РФ №2766188). Полученные научные и технические решения использованы при разработке следующих изобретений: 1) в области хранения газов в различных системах и термодинамических условиях (патенты RU2823822, RU278763, RU2670635, RU2650012, 2616140), а также «Способ наземного адсорбционного хранения природного газа, метана и комплекс для его осуществления (варианты)» (патенты RU2781395, JP7649323, CA3223054, US20240218979, CN117083441, KR20230173177 и EP418260); 2) в области разработки углеродных и композитных материалов с оптимальными пористыми структурами (патенты RU2782932, JP7710086, US20240269648, CN117460577, KR20240049854, EP4337378, RU2744400, RU2714350, RU26256071).

На основе подходов к исследованию адсорбции газов и прогнозированию свойств адсорбентов по изотермам адсорбции стандартных веществ разработаны нормативы обеспечения безопасности атомных станций с реакторными установками ВВЭР в части подтверждения работоспособности фильтрующего элемента фильтров-адсорберов систем спецгазоочистки АЭС при продлении срока службы и закреплены в СТО 1.1.1.03.004.1633-2019 «Определение допустимого количества фильтроциклов и оценка остаточного срока службы фильтрующего элемента фильтров адсорберов системы спецгазоочистки», МИ-02699292-005-2019 «Адсорбция и влажность пористых материалов.

Методология и методы исследования

В работе были использованы: термодинамический метод, численный метод молекулярной динамики, а также методы предметного аналитического моделирования структуры и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов. Определение характеристик адсорбционных процессов в исследуемых системах

проводились в рамках термодинамического метода Гуггингейма и его развития, предложенного Бакаевым В. А., с использованием численного метода молекулярной динамики, а также методов аналитического моделирования структуры и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов. Анализ термодинамических характеристик (функций) адсорбции проводили, используя результаты расчетов по уравнению Бакаева В. А., которое учитывает неидеальность газовой фазы и деформацию адсорбента.

В экспериментальных измерениях адсорбции использованы гравиметрический и объемный методы определения адсорбции как полного содержания. Деформацию адсорбентов, стимулированную как адсорбцией, так и температурой, оценивали по данным, полученным с помощью макроскопического дилатометрического метода. Комплекс методов, использованных для исследования структуры и свойств микропористых углеродных адсорбентов, включал: низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), а также методы термического анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования структуры и свойств микропористых углеродных адсорбентов, включая результаты экспериментальных исследований коэффициента термического расширения углеродных адсорбентов.
2. Результаты определения адсорбции газов (метана, диоксида углерода, азота, кислорода и инертных газов) на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах температур и давлений. Закономерности адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах. Результаты исследования состояния молекул газов и молекул нормальных и ароматических углеводородов в модельных щелевидных порах углеродных адсорбентов.
3. Подход к прогнозированию адсорбции метана и диоксида углерода в до- и сверхкритических условиях на микропористых углеродных адсорбентах с использованием уравнения Дубинина-Астахова.
4. Методика определения оптимальных параметров микропористой структуры углеродных адсорбентов для адсорбционных систем аккумулирования газов, работающих в заданных термодинамических условиях.
5. Результаты определения деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов (метана, диоксида углерода, азота, кислорода и инертных газов) в интервале температур от 213 до 393 K и давлений вплоть до 100 бар. Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов от термодинамических параметров

адсорбционной системы и структуры адсорбентов. Подход к прогнозированию амплитуды и знака адсорбционно-стимулированной деформации по изотерме стандартного пара азота.

6. Результаты исследования зависимости термодинамических функций адсорбции газов от параметров адсорбционного равновесия на микропористых углеродных адсорбентах. Оценка влияния адсорбционно-стимулированной деформации на термодинамические функции процесса адсорбции.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Для выполнения комплекса физических измерений использовали современное оборудование, достоверность результатов измерения подтверждалась воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений.

Для измерения адсорбции и адсорбционной деформации использовали оригинальное запатентованное оборудование СТ-5.001-АГМ «Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом» и СТ-6.001-Д «Стенд для измерения деформации пористых материалов, стимулированной температурой и адсорбцией газов и паров». Оценку точности измерений проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 34100.3-2017. Калибровка индукционного датчика дилатометра проводилась по ГОСТ Р ИСО 11095-2007. Сходимость измерений подтверждена результатами серии из двух непоследовательных измерений.

Личный вклад автора

Определение целей и постановка задач научного исследования, разработка оборудования и методик измерения, постановка численных экспериментов, проведение экспериментальных измерений, выполнение аналитических расчетов, анализ полученных результатов и разработка теоретических моделей проведены автором лично или при участии соавторов совместных научных публикаций.

Теоретические работы в области развития модели прогнозирования адсорбционной деформации нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода проведены с использованием подходов профессора, д.х.н. Неймарка А.В. (Университет Rutgers, США). Экспериментальные измерения: адсорбции водорода при давлениях до 20 МПа выполнены совместно с к.х.н. Прибыловым А.А. (ИФХЭ РАН, Россия), деформации углеродного адсорбента АУК при адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона выполнены совместно с Потаповым С.В. (ИФХЭ РАН, Россия), рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы выполнены д.х.н. Ширяевым А.А. (ИФХЭ РАН, Россия), сканирующая электронная микроскопия

и элементный анализ поверхности адсорбентов выполнен к.ф.-м.н. Алиевым А.Д. (ИФХЭ РАН, Россия), термический анализ адсорбентов выполнен к.х.н. Сенчихиным И.Н. (ИФХЭ РАН, Россия), измерения методом комбинационного рассеяния света – к.х.н. Авериным А.Н. (ИФХЭ РАН, Россия).

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях, форумах, семинарах и симпозиумах: Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Москва, г. Троицк, Россия, 2020–2025); Всероссийский семинар «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (г. Москва, Россия, 2022); Всероссийский симпозиум с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке» (г. Москва, Россия, 2021); Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина) (г. Москва, Россия, 2021); Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Иваново, Россия, 2018, 2025); International Conference "Advanced Carbon NanoStructures" (ACNS), (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019, 2021); 13th BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION (г. Форталеза, Бразилия, 2020); Всероссийский интернет-симпозиум с международным участием, посвященный 160-летию Н.Д. Зелинского «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ» (г. Москва, Россия, 2020); Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017, 2018); Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, Россия, 2019); The 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (13FOA) (г. Кернс, Австралия, 2019); 16-th V.A. Fock Meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry (г. Сочи, Россия, 2018); The World Conference on Carbon (г. Мадрид, Испания, 2018); The 3rd PyroMaN workshop, The Carbon 2018 Satellite Workshop on Bulk Carbon Materials (г. Мадрид, Испания, 2018); Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Клязьма, Москва, Россия, 2014–2026).

Публикации

По результатам научной работы опубликовано более 50 статей в перечне изданий, рекомендованных ВАК, более 60 тезисов докладов конференций, получено 12 патентов РФ на изобретение.

Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в ИФХЭ РАН, в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583-5, № 122011300053-8 и № 01201353185, соглашения ФЦП № 14.607.21.0079, а также гранта Президента Российской Федерации № МК-3616.2012.3.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы. Научная работа изложена на 515 страницах текста, содержит 183 рисунка, 41 таблицу и список литературы из 387 наименований.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует направлениям исследований, изложенным в паспорте специальности 1.4.4. Физическая химия, так как включает определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз; изучение физико-химических свойств молекулярных соединений; экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров молекулярных соединений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе I** обоснована актуальность темы диссертационной работы, обозначены её цели и задачи. Показано, что переход к современным адсорбционным процессам в газовой энергетике, связанным с использованием адсорбентов в условиях высоких давлений в широком интервале температур, требует корректировки подходов к описанию свойств адсорбционных систем и термодинамики адсорбции, особенно в области сверхкритического состояния адсорбтива с учетом деформации адсорбентов.

Соизмеримость размеров микропор и кинетических диаметров адсорбируемых молекул приводит к усилению взаимодействия адсорбент-адсорбат и, как следствие, реакции твердого тела на адсорбцию, проявляющейся в выраженном эффекте деформации, по сравнению с реакцией в мезо- и макропорах. При этом усилия, создаваемые адсорбированными молекулами в микропорах, могут достигать ГПа, что на макроуровне продуцирует повышенные тепловые эффекты в процессе адсорбции, а также разрушение адсорбента. Отсутствие стандартизованных методик определения деформации адсорбентов, а также наложение деформаций, стимулированных адсорбцией и температурой, являлось причиной противоречивых экспериментальных данных, что, в свою очередь, препятствовало как объяснению деформационных

эффектов, так и оценке влияния деформации адсорбции на термодинамику процесса.

В связи с этим развитие теории адсорбции газов в до- и сверхкритических интервалах состояния адсорбтива, исследование структуры адсорбата в микропорах и реакции твердого тела на адсорбированные молекулы, разработка подходов к прогнозу адсорбционной и термической деформации адсорбента, а также учета влияния неинертности адсорбента на термодинамику процесса адсорбции и макроскопические свойства адсорбента в адсорберах, является крайне важной и актуальной задачей для разработки процессов хранения и транспортировки газов в адсорбированном виде.

Глава II посвящена описанию объектов и методов исследования. Показано, что наиболее перспективными для применения в промышленных адсорбционных процессах газовой энергетики являются углеродные адсорбенты с микропорами менее 2 нм, максимум распределения пор по размерам которых, приходится на 0,7–1,4 нм (далее – МУА), что обусловлено сочетанием значительной адсорбционной емкости по отношению к газам, оптимальной энергией адсорбции, позволяющей эффективно проводить процессы адсорбции и десорбции газов, и такими важными эксплуатационными свойствами, как гидрофобность, устойчивость к механическим и тепловым воздействиям.

По совокупности адсорбционных и технологических свойств для исследования были отобраны как промышленные (СКТ-3, АР-В, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4), так и лабораторные (АУК и CarbonXerogel) углеродные адсорбенты, выпускаемые в виде гранул и моноблоков. При производстве исследуемых адсорбентов использовалось углеродосодержащее сырье различного генезиса и разные технологии активации, что определило различия в химии поверхности, механических свойствах и параметрах пористой структуры. При этом использование одного типа сырья (торфа) для части из исследуемых МУА (СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4) определило сходство в химическом составе их поверхности, в то время как разные режимы активации обеспечили различия структурных свойств, включая распределение пор по размерам. Такой подход к выбору объектов исследования с целью их практического использования позволяет установить общие закономерности адсорбции газов и сопутствующих ей эффектов на МУА как в зависимости от химии поверхности, так и от параметров пористой структуры, определяемых стандартными методами.

Принимая во внимание поставленные цели в области развития газовой энергетики, в качестве адсорбтивов для исследования выбраны: метан, диоксид углерода и водород. Кроме того, для установления фундаментальных зависимостей адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации в

работе также исследовали адсорбцию ксенона, криптона, аргона и неона, а также азота и кислорода. Выбранные адсорбтивы в общепромышленном интервале температур (от минус 50 до плюс 60 °С) на фазовых диаграммах находятся в разных состояниях (газ, пар), что позволяет исследовать общие закономерности адсорбции в до- и сверхкритическом состоянии адсорбтива. В результате оказалось возможным провести сравнение адсорбционных характеристик микропористых материалов в одинаковых термодинамических условиях, но с разными степенями заполнения микропор.

Для исследования микроструктуры МУА выбраны методы порошковой рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия), растровой электронной микроскопии (РЭМ, также в литературе упоминается как сканирующая электронная микроскопия, СЭМ), и методы анализа пористой структуры: низкотемпературная адсорбция азота и малоугловое рентгеновское рассеяние. Для анализа макроскопических свойств использовали методы термоанализа (термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию), дилатометрии, а также гравиметрический и объемный методы измерения адсорбции.

Отдельное внимание уделено описанию методов измерения адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации, а также схем и принципов действия экспериментальных установок. В работе для обеспечения воспроизводимости измерений разработана процедура адсорбционной стабилизации МУА. Показано, что после 20 циклов адсорбции-десорбции наблюдается полная стабилизация пористой структуры. При циклических адсорбционных нагрузках процесса стабилизации линейные размеры гранул относительно начальных изменялись на величину до 5 %.

Глава III посвящена исследованию структуры и свойств МУА, их температурным зависимостям, а также выбору и описанию модели МУА.

Рентгеноструктурный анализ показал, что МУА имеют неоднородную структуру, состоящую из нанокристаллитов графита, заключенных в матрице аморфного углерода. Методом КР-спектроскопии из соотношений интенсивностей D- и G-полос показано, что средний размер графеноподобных слоев, образующих нанокристаллиты, изменяется в диапазоне 3–5 нм для исследованных МУА. Пористая структура по данным анализа низкотемпературной адсорбции азота, таблица 1, представлена преимущественно щелевидными микропорами. Интервалы изменения объема микропор и удельной поверхности по БЭТ составляют от 0,25 до 0,49 $см^3/г$ и от 600 до 1220 $м^2/г$, соответственно, а средняя ширина микропор изменяется в диапазоне от ≈ 0,8 до 1,4 нм. Это позволило провести сравнительный анализ

свойств МУА в зависимости от параметров пористой структуры в широком интервале их значений.

Таблица 1 – Структурно-энергетические характеристики углеродных адсорбентов, выбранных для исследования

Адсорбент	ТОЗМ			DFT	БЭТ	Уравнение Кельвина		
	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	X_0, нм	d_{MAX}, нм	$S_{БЭТ}$, м^2/г	W_S, см^3/г	$W_S - W_0$, см^3/г	S_{ME}, м^2/г
СКТ-3	0,47	19,1	1,26	1,18	1170	0,66	0,19	80
Sorbonorit-4	0,49	21,8	1,10	1,22	1200	0,51	0,02	10
Sorbonorit-KB4	0,44	17,8	1,34	1,40	1220	0,60	0,16	20
АУК	0,48	29,7	0,80	0,79	1110	0,50	0,02	5
АР-В	0,28	19,5	1,24	1,18	780	0,49	0,21	80
CarbonXerogel	0,25	24,4	0,98	0,82	600	1,10	0,85	170

ТОЗМ – теория объемного заполнения микропор; DFT – теория функционала плотности; W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол; X_0 – эффективная ширина микропор; $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ; W_S – суммарный объем пор; ($W_S - W_0$) – удельный объем мезопор и макропор; S_{ME} – удельная поверхность мезопор; d_{MAX} – размер пор, соответствующий максимуму кривой распределения микропор по размерам.

Результаты анализа структуры адсорбентов согласуются с моделью строения углеродного адсорбента М. М. Дубинина, согласно которой углеродный адсорбент представляет собой совокупность соединенных друг с другом нанокристаллитов, которые образуют единичные микропористые зоны (далее, ЕМЗ). Часть внешней поверхности ЕМЗ образует поверхность транспортных мезо- и макропор. Микропоры в ЕМЗ присутствуют как внутри нанокристаллитов, так и между ними. Микропоры обоих типов можно представить в виде щелей, стенки которых образованы графеноподобными слоями углерода. Размеры нанокристаллитов варьируются в интервале от ~ 0,7 до 3–5 нм, а размеры ЕМЗ: 10–60 нм.

Использование модели позволило установить, что исследованные МУА в среднем содержат ~ 10^{20} микропор/г, в то время как количество ЕМЗ изменяется в диапазоне от 10^{11} до 10^{17} ЕМЗ/г. Сопоставление расчета предельной адсорбции в МУА и количества микропор позволяет, в первом приближении, оценить количество молекул адсорбата в одной микропоре. Например, при величине адсорбции 1 ммоль/г в среднем в микропоре исследуемых МУА будет содержаться от 1 до 8 молекул адсорбата, а при максимальных заполнениях адсорбция не будет превышать 90 молекул/микропора.

При исследовании температурных зависимостей структуры и свойств МУА особое внимание уделялось минимизации влияния адсорбата на свойства адсорбента, что позволило разделить экспериментально наблюдаемые деформационные эффекты на стимулированные температурой и адсорбцией, и определить их механизмы.

Исследование МУА методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявило наличие размытых пиков и ступенчатых изменений теплового потока в интервале температур от 270 до 370 K. При измерениях разных навесок материала сохранялись характерные температурные зависимости, но изменялась их величина, что определяется высокой неоднородностью углеродных адсорбентов.

Исследование температурной зависимости КР-спектров МУА в среде несорбируемого газа гелия на примере Sorbonorit-4, рисунок 1, выявило, что основная G-полоса, соответствующая колебаниям sp^2-гибридизированных атомов углерода в графеноподобных углеродных стенках микропор, имеет сложную немонотонную температурную зависимость с резким снижением волнового числа диапазоне от 283 до 303 K, в котором наблюдалось ступенчатое изменение теплового потока. При этом наличие адсорбата в микропорах стабилизировало адсорбент, и изменение G-полосы было близкое к линейному.

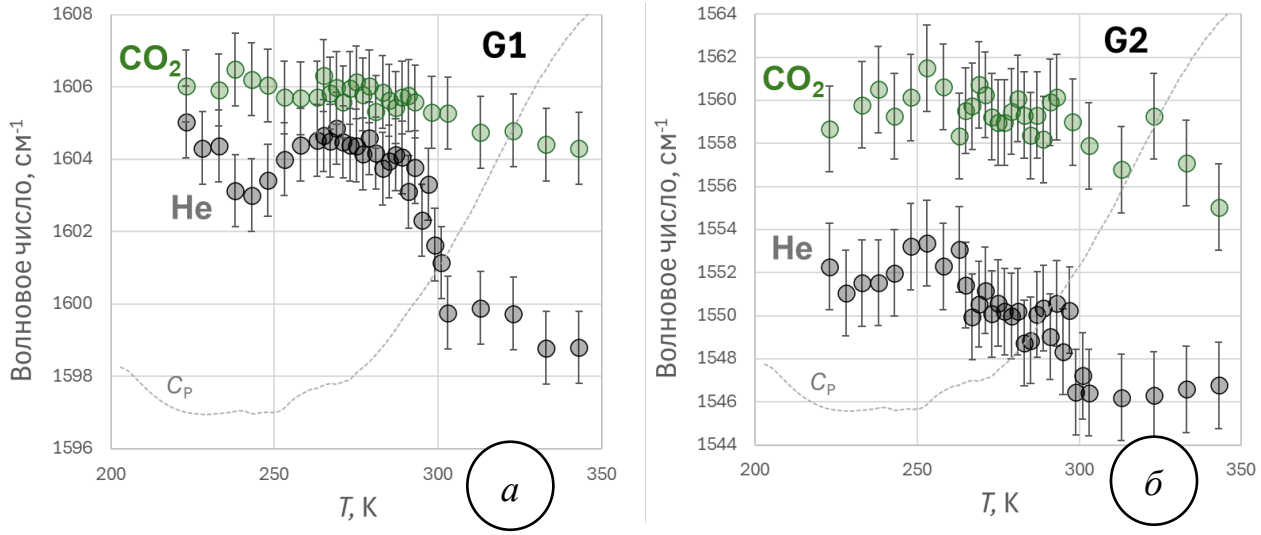


Рисунок 1 – Температурная зависимость смещения полос спектра комбинационного рассеяния (*а*) σ_{G1}, (*б*) σ_{G2} для Sorbonorit-4 в потоке He (серые символы) и CO_2 (зеленые символы). На графиках пунктирной линией приведены температурные зависимости для изобарной теплоемкости C_P Sorbonorit-4.

Анализ температурной зависимости линейных коэффициентов термического расширения (далее, ЛКТР) МУА, α_L, рассчитанных по результатам экспериментального измерения термической деформации гранул адсорбентов дилатометрическим методом в вакууме в диапазоне температур от 230 до 280 K

выявил резкое изменение величины и знака ЛТКР, что на примере Sorbonorit-4 и СКТ-3 представлено на рисунке 2.

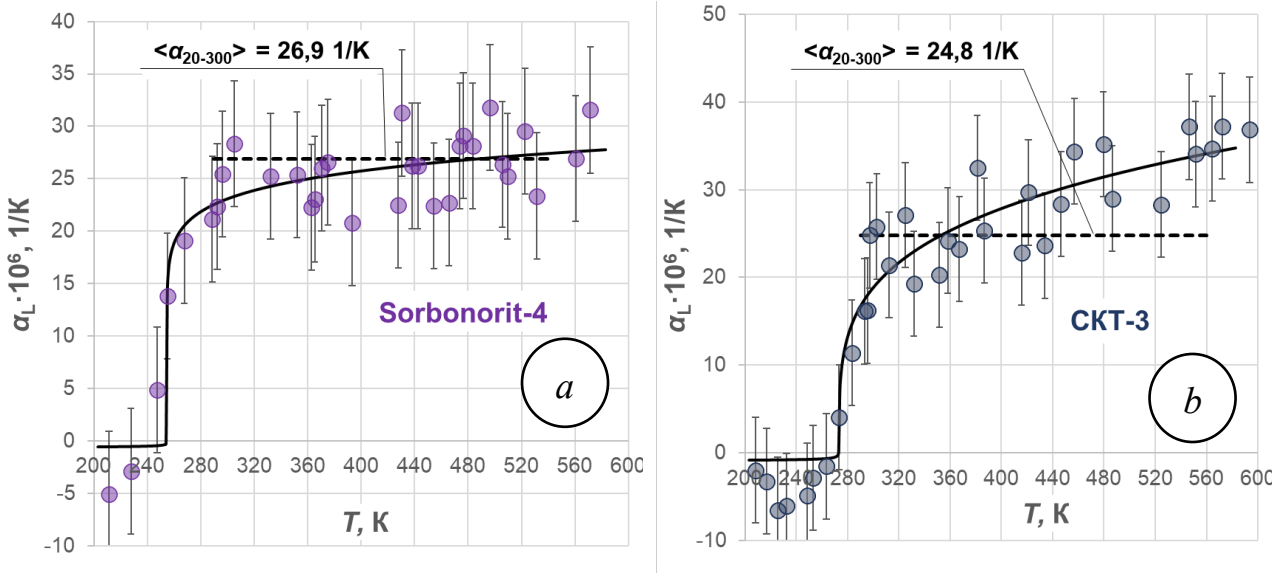


Рисунок 2 – Зависимость ЛКТР исследуемых МУА от температуры в условиях вакуума: *a* – Sorbonorit-4, *b* –СКТ-3. Символы – экспериментальные данные; линия – описание по уравнению (2). Пунктирная линия – усредненный уровень ЛКТР (293–573 K).

Анализ комплекса экспериментальных результатов позволил разработать модель структурной перестройки МУА, в основе которой лежит представление о том, что макроскопические изменения объема пористых материалов определяются направленностью и амплитудой преобладающих тепловых колебаний атомов углерода в графеноподобных слоях, образующих нанокристаллиты. Иерархическая структура МУА обеспечивает трансляцию деформационных эффектов от нанокристаллитов к ЕМЗ, сдвиговые деформации (разворот) которых формируют макроскопическую деформацию. Причиной наблюдаемых структурных переходов является термическая активация внеплоскостных колебаний атомов в графеноподобных слоях углерода.

Для подтверждения универсальности механизмов деформации были проведены исследования методами дилатометрии и КР-спектроскопии для металлорганического координационного полимера типа UiO-66, кристаллическая структура которого обеспечила возможность экспериментально наблюдать более выраженные эффекты. Возбуждение внеплоскостных колебаний атомов углерода в линкерах UiO-66 приводило к аналогичным для G-полосы Sorbonorit-4 немонотонным сдвигам КР-полос при 1450 и 1432 $см^{-1}$, относящихся к плоско-деформационным колебаниям карбоксилатных групп терефталатных линкеров. На макроскопическом уровне ЛКТР материала UiO-66, как и исследуемых МУА, резко меняет знак на

положительный при температурах около 258 K. Проведенный анализ позволил подтвердить универсальность механизма термической деформации.

Глава IV посвящена адсорбции газов на МУА, определению свойств и структуры адсорбата в микропорах, а также разработке моделей для прогнозирования адсорбции газов на МУА в широких интервалах давлений и температур, включая до- и сверхкритическую область состояния адсорбтива.

Результаты экспериментальных исследований позволили выявить общие закономерности адсорбции в микропорах МУА. Обнаружено, что переход из до- в сверхкритические состояния адсорбтива не оказывает влияния на формы изотерм и изостер адсорбции, что подтверждается измерениями адсорбции диоксида углерода, криптона и ксенона. Изотермы адсорбции в координатах $a = f(\ln p)$ для всех исследованных газов имеют характерный *s*-образный вид и с ростом температуры практически симбатно смещаются в область высоких давлений, рисунок 3, а изостеры адсорбции $\ln p = f(1/T)_a$ сохраняют линейность в интервале от тройной точки до сверхкритических температур.

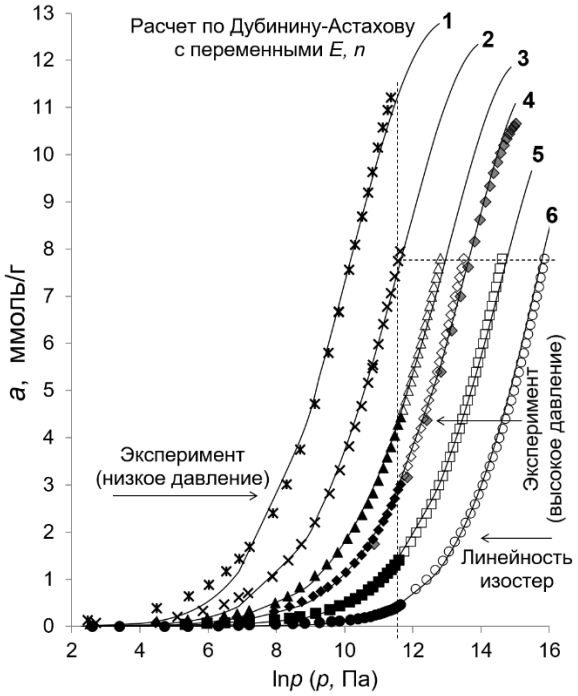


Рисунок 3 – Зависимость адсорбции диоксида углерода CO_2 на Sorbonorit-4 от давления в полулогарифмических координатах при температурах *T*, K: 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 K. Зачерненные символы – экспериментальные данные при давлениях до атмосферного. Символы серого цвета – экспериментальные данные при высоких давлениях. Светлые символы – величины адсорбции, определенные из свойства линейности изостер адсорбции. Сплошные линии – результаты расчета по уравнению Дубинина-Астахова.

Анализ полученного массива экспериментальных данных позволил развить подход теории объемного заполнения микропор для описания и прогнозирования адсорбции газов по уравнению Дубинина-Астахова (1):

$$a = a_0(T) exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^n\right) \quad (1)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; $a_0(T)$ – предельная величина адсорбции при давлении p равном давлению насыщенного пара p_S; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; β – коэффициент аффинности; E – характеристическая энергия адсорбции; n –

безразмерный параметр, при $n = 2$ уравнение (1) вырождается в уравнение Дубинина-Радушкевича.

Путем анализа экспериментальных изотерм с использованием (1) установлено, что параметр n не зависит от температуры и адсорбированного вещества и определяется только пористой структурой адсорбента. В работе предложено отказаться от требования целочисленности значения параметра n, что является сознательным компромиссом между создаваемыми математическими трудностями дифференцирования и интегрирования уравнения Дубинина-Астахова (1) и повышением адекватности модели пористой структуры реальным гетерогенным пористым структурам углеродных адсорбентов. Для определения параметра n может быть использовано уравнение (2):

$$n = 40{,}67 \cdot 10^{-3} E_0 + 0{,}77, \qquad (2)$$

где $E_0 = \beta \cdot E$ – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол, определяемая по изотерме стандартного пара азота.

Также установлено, что стандартная характеристическая энергия адсорбции исследуемого вещества $E_{0(X)}$, как и постулировалось в ТОЗМ, температурно инвариантна. Наблюдаемый при аппроксимации экспериментальных изотерм уравнением Дубинина-Астахова (1) рост с температурой параметра $E_{(X)}^{*}$, представляющего собой эффективную стандартную характеристическую энергию адсорбции исследуемого вещества, является следствием аппроксимации и связан с изменениями в плотности адсорбата и газовой фазы при предельной адсорбции, т. е. отклонением от линейности уравнения Дубинина-Николаева в области сверхкритических температур.

Для прогнозирования величин адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в области до- и сверхкритических температур адсорбтива предложена система полуэмпирических уравнений для описания адсорбции метана и диоксида углерода, которая позволяет на основе стандартных параметров, определяемых по изотерме азота при 77 K, получить с высокой точностью изотермы адсорбции метана и диоксида углерода в широких интервалах температур и давлений.

Для определения эффективной характеристической энергии адсорбции вещества (X) может быть использовано уравнение (3). Если диапазон исследуемых изотерм адсорбции находится в докритической области или не более, чем на 80 K превышает критическую температуру $T < (T_{cr} + 80\ \text{K})$, как, например, для диоксида углерода в настоящей работе, то поправка ΔE_X становится несущественной для расчета, в противном случае, как например для

метана, её необходимо учитывать. Поэтому для определения эффективной характеристической энергии адсорбции диоксида углерода $E_{(CO2)}$* использовали (4), а для метана $E_{(CH4)}$* уравнения (5), (6), (7).

$$E_X^* = E_{0(X)}^* + \Delta E_X = E_{0(X)}^* + \varphi \cdot \exp(b \cdot T) \quad (3)$$

$$E_{0(CO2)}^* = 0{,}646E_0 - 6{,}068 \quad (4)$$

$$E_{0(CH4)}^* = 0{,}414E_0 - 2{,}065 \quad (5)$$

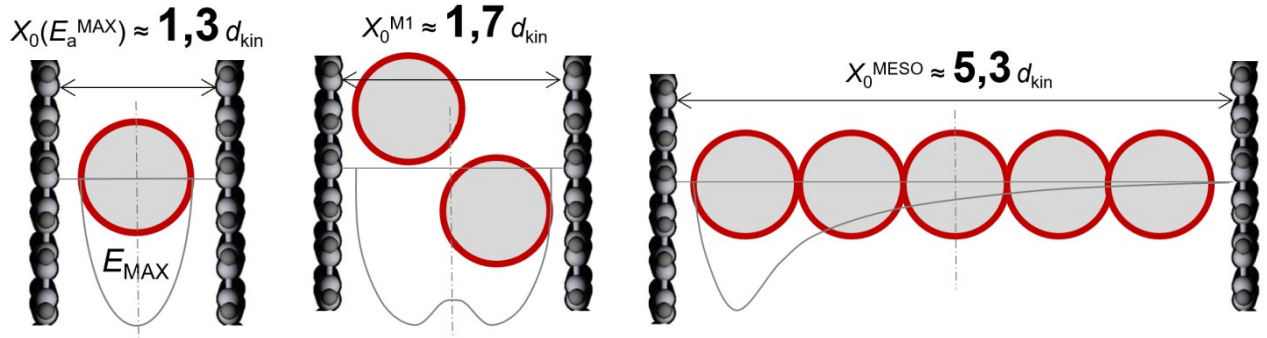
$$\varphi/b = -12{,}04E_{0(CH4)}^* + 101{,}17 \quad (6)$$

$$b = 0{,}01(-1{,}24\varphi + 1{,}04) \quad (7)$$

Предложенный подход с существенно лучшей точностью прогнозирует изотермы адсорбции метана и диоксида углерода в интервале температур от 213 до 393 K и широком интервале давлений, по сравнению со стандартным подходом Дубинина-Радушкевича. Необходимость использования предложенного подхода для описания адсорбции газов связана с отличиями в структуре адсорбата в микропорах малых молекул газов и крупных молекул углеводородов, на исследованиях которых разрабатывалась ТОЗМ. Исследование методами молекулярной динамики обнаружило, что линейные молекулы алканов С5+ и плоские циклические молекулы ароматических углеводородов размещаются в микропорах под разными углами относительно углеродных стенок в зависимости от ширины и степени заполнения поры. В результате, уже при относительно небольшом количестве адсорбированных молекул реализуется объемный механизм заполнения микропор, предсказанный в теории М. М. Дубинина. Напротив, процесс заполнения микропор молекулами газов состоит в образовании ассоциатов, расположенных преимущественно вблизи стенок микропор. В порах размером 0,5–0,6 нм наблюдается преимущественное положение молекул метана в центре поры, что можно рассматривать как ассоциат в виде одного слоя. Однако с увеличением размера микропор сохраняется два пристеночных ассоциата, а свободное пространство между ними заполняется молекулами газов с плотностью, близкой к значениям плотности адсорбтива в газовой фазе.

Сравнение профилей потенциальной энергии взаимодействия молекул газов со стенками модельной микропоры позволяет делать качественные прогнозы об адсорбционной способности углеродных адсорбентов только на основании данных о параметрах их пористой структуры и размерах молекулы, рисунок 4. Максимальное значение энергии взаимодействия между молекулой адсорбата и стенками микропор E_a^{MAX}, которое соответствует отношению ширины микропоры к кинетическому диаметру молекулы X_0 (E_a^{MAX}) = $X_0/d_{kin} \approx$ 1,3. Переход от наиболее вероятного центрального положения молекулы в поре к положению вблизи одной из стенок микропор, то есть формированию двух ассоциатов вблизи стенок микропор вместо одного, расположенного по центру,

происходит при: $X_0^{M1} = X_0/d_{kin} \approx 1{,}7$. Влияние второй стенки микропоры на молекулу адсорбата оказывается пренебрежимо малым при ширине поры: $X_0^{MESO} = X_0/d_{kin} \approx 5{,}3$, что для адсорбции исследуемых газов составляет приблизительно 2 нм.



а *б* *в*

Рисунок 4 – Схематическое представление преимущественной локализации молекулы в микропоре для случаев: *а* – ширина микропоры соответствует максимальной энергии взаимодействия атомов, составляющих стенку поры, с молекулой адсорбата; *б* – ширина микропоры, при которой наблюдается переход к наиболее вероятному положению молекулы вблизи одной из стенок пор; *в* – ширина поры, при которой молекула адсорбата не испытывает влияния противоположной стенки поры (т.е. предельная величина микропоры для данного адсорбата).

Сравнение заполнений микропор диоксидом углерода и метаном исследуемых МУА в зависимости от давления подтвердило результаты моделирования адсорбции метана в щелевидных порах. Заполнение микропор адсорбента в области малых и средних заполнений при одинаковых давлениях будет тем выше, чем меньше размер микропор и выше характеристическая энергия адсорбции. При этом, абсолютные величины адсорбции газа, запасенного в МУА при давлениях (и заполнениях) близких к насыщению будут определяться доступным объемом микропор.

Полученные закономерности могут быть использованы для сравнительной оценки применимости адсорбентов для различных адсорбционных процессов разделения и аккумулирования газов. Физическая адсорбция сверхкритических газов связана с минимумом потенциала взаимодействия, величина которого быстро уменьшается с увеличением ширины микропоры. Таким образом, можно предположить, что ультрамикропористые углеродные адсорбенты, в порах которых молекулы образуют один или два близко расположенных слоя ассоциатов (в среднем, от 1,3 до 1,7 X_0/d_{kin}), являются перспективными для сверхкритического хранения газов.

Однако для проектирования адсорбционных процессов, работающих в заданных интервалах температур и давлений, что как правило относится к

области средних заполнений микропор МУА, необходимо разработать методику оценки диапазона оптимальных параметров пористой структуры. С этой целью разработана модель углеродного адсорбента, щелевидные микропоры которого образуются в результате выгорания графитоподобных слоев углерода. По данным об условиях адсорбционного процесса (температуры и давления эксплуатации, адсорбата, и др.) определить оптимальные параметры пористой структуры углеродного адсорбента. В результате, используя базы данных со стандартными параметрами микропористой структуры промышленных МУА, возможно осуществить подбор оптимального адсорбента без проведения трудозатратных поисковых экспериментов. Разработанный метод существенно упрощает решение прикладных задач в области газовой энергетики таких, как адсорбционное аккумулирование метана, диоксида углерода или концентрирование примесных газов в процессе очистки гелия.

В параметрическом моделировании углеродных адсорбентов были рассмотрены структуры (АУ X:Y), в которых варьируется количество слоев, разделяющих пору: от 1 до 3 (АУ X:3 – АУ X:7), а также ширина микропор, образующихся в результате последовательного выгорания слоев графена: от 1 до 7 (АУ 1:Y – АУ 7:Y). Параметры пористых структур модельных углеродных адсорбентов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами

Структура	АУ 1:3 / 1:5 / 1:7	АУ 2:4 / 2:6 / 2:8	АУ 3:5 / 3:7 / 3:9	АУ 4:6 / 4:8 / 4:10	АУ 5:7 / 5:9 / 5:11	АУ6:8 / 6:10 / 6:12	АУ 7:9 / 7:11 / 7:13
Эффективная ширина микропор X_0, нм	0,53	0,87	1,20	1,54	1,87	2,21	2,54
Удельный объем микропор, W_0, $см^3 \cdot г^{-1}$	0,70 / 0,35 / 0,23	1,14 / 0,57 / 0,38	1,58 / 0,79 / 0,53	2,02 / 1,01 / 0,67	2,46 / 1,23 / 0,82	2,90 / 1,45 / 0,97	3,34 / 1,67 / 1,11
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0, $кДж \cdot моль^{-1}$	45,3	27,7	20,0	15,6	12,8	10,9	9,4
Плотность адсорбента с микропорами ρ_{ad}, $г \cdot см^{-3}$	1,137 / 1,515 / 1,705	0,758 / 1,137 / 1,364	0,568 / 0,909 / 1,137	0,455 / 0,758 / 0,974	0,379 / 0,649 / 0,852	0,325 / 0,568 / 0,758	0,284 / 0,505 / 0,682
Удельная поверхность S_{BET}, $м^2/г$	1950 / 980 / 490	3190 / 1590 / 800	4430 / 2210 / 1110	5660 / 2830 / 1420	6900 / 3450 / 1720	8140 / 4070 / 2030	9370 / 4690 / 2340

Увеличение количества слоев, разделяющих микропоры, в целом, негативно отражается на параметрах пористой структуры и адсорбционных характеристиках пористых материалов, так как уменьшает объем микропор. С

возрастанием числа выгоревших графеноподобных слоев происходит увеличение эффективной ширины микропор и, соответственно, объема микропор, но приводит к уменьшению характеристической энергии адсорбции и плотности адсорбента. Так как действия этих факторов на величины адсорбции газов в сверхкритическом состоянии являются разнонаправленными: адсорбция линейно увеличивается с объемом микропор и экспоненциально падает с увеличением характеристической энергии, то можно определить оптимальные параметры пористой структуры адсорбентов в конкретных термодинамических условиях для адсорбции заданного газа по экстремумам функции плотности характеристической энергии $\rho_E = E_0/W_0$. Сравнение параметров микропор модельных структур с реальными характеристиками адсорбентов в универсальных координатах зависимости плотности энергии $\rho_E = f(W_0)$, рисунок 5, позволило установить, что реальные микропористые адсорбенты преимущественно соответствуют моделям углеродных структур, разделенных углеродными стенками, образованными из двух (из исследованных адсорбентов только АУК), трех и более слоев графена (для остальных исследованных МУА).

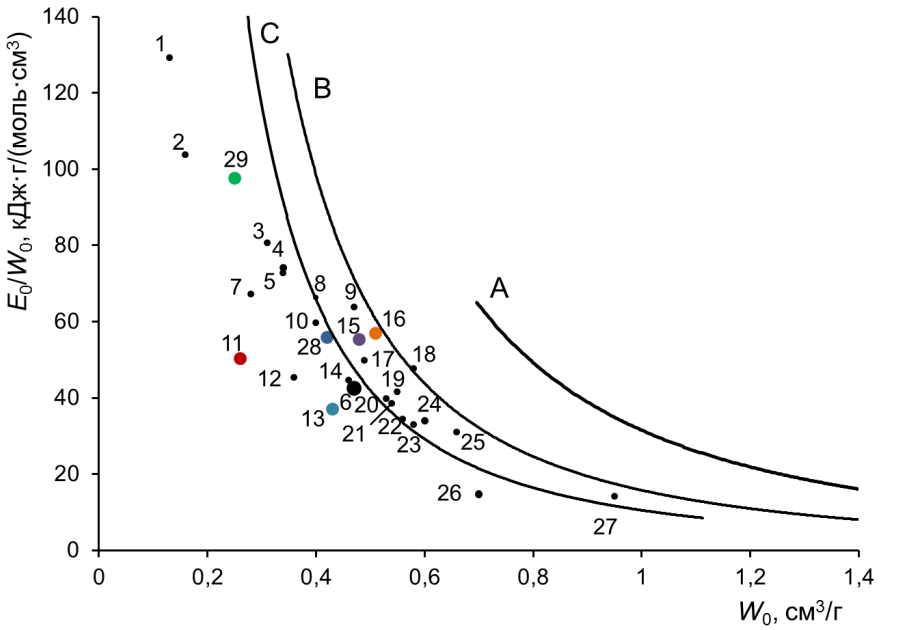


Рисунок 5 – Зависимости плотности характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор. Сплошные линии – зависимости для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: А – однослойными, В – двухслойными, С – трехслойными углеродными стенками. Точками отмечены характеристики для промышленных углеродных адсорбентов: 1 – АГ-95; 2 – GNC; 3 – МеКС; 4 – R03515; 5 – PHO 6x12; 6 – АРТ-1; 7 – ДАС; 8 – Sorbonorit B4; 9 – ПАУ-10; 10 – 207С; 11 – АР-В; 12 – GCN620C; 13 - Sorbonorit KB4; 14 – СКТ-4; 15 – Sorbonorit 4; 16 – АУК; 17 – Norit RX-3 Extra; 18 – 607С; 19 – Norit R3 Extra; 20 – ФАС; 21 – ФАД; 22 - Norit R1 spezial; 23 – AR2; 24 – СКТ-6; 25 – RX-1.5; 26 – CNR115; 27 – ФАС-300; 28 – СКТ-3; 29 – Carbon Xerogel

Таким образом, комплекс предложенных моделей позволяет по параметрам процесса аккумулирования газа определять оптимальную структуру МУА, оценивать теоретический предел процесса, подбирать по базе данных изотерм адсорбции стандартного вещества подбирать реальный адсорбент, а затем рассчитывать с высокой точностью его адсорбционные характеристики в широком интервале температур и давлений.

Глава V посвящена исследованиям деформации углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией. Адсорбционные процессы в газовой энергетике характеризуются широкой областью изменения термодинамических параметров, что приводит к проявлению разнообразных деформационных эффектов, которые могут оказывать существенно влияние на срок службы адсорбентов. В связи с чем, в работе впервые выполнен комплекс экспериментальных исследований деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией газов: диоксид углерода, метан, азот, кислород, инертные газы, в интервале температур от 213 до 393 K и абсолютных давлений до 10 МПа. Обнаружено, что зависимости относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации от давления для всех исследованных систем имеют нелинейный характер, имеющий знакопеременную зависимость от температуры. Проведение серии экспериментальных измерений подтвердило воспроизводимость и изотропность на макроскопическом уровне всех наблюдаемых деформационных эффектов. На рисунке 6 приведены изотермы деформации, стимулированной адсорбцией газа, для системы «Sorbonorit-4 – диоксид углерода» в координатах $\Delta l/l = f(p)$ и $\Delta l/l = f(a)$, соответственно, где l – начальный размер образца адсорбента при заданной температуре, Δl – изменение размеров образца адсорбента в процессе адсорбции при заданной температуре. Приведенные на рисунке 6 изотермы деформации характерны для всех исследованных МУА.

Анализ комплекса экспериментальных данных выявил следующие закономерности, специфичные для деформации исследованных МУА, стимулированной адсорбцией газов:

– существование начальной области адсорбции, в которой происходит переход термодинамической системы от однокомпонентной «адсорбент» к двухкомпонентной «адсорбент – адсорбат»; верхнюю границу, в первом приближении, можно ограничить заполнением 1 молекула на микропору. Для данной области адсорбции характерна немонотонная знакопеременная температурная зависимость деформации МУА от величины адсорбции. В зависимости от температуры и вида адсорбционной системы в этой области заполнений пор адсорбатом может наблюдаться деформация сжатия,

расширения или отсутствие деформационных эффектов. Для ряда адсорбционных систем и температур эксперимента на верхней границе исследуемых интервалов заполнений пор адсорбатом амплитуда начальных деформационных эффектов сжатия или расширения оказалась соизмеримой с деформационными эффектами расширения, наблюдаемыми при максимальных давлениях эксперимента;

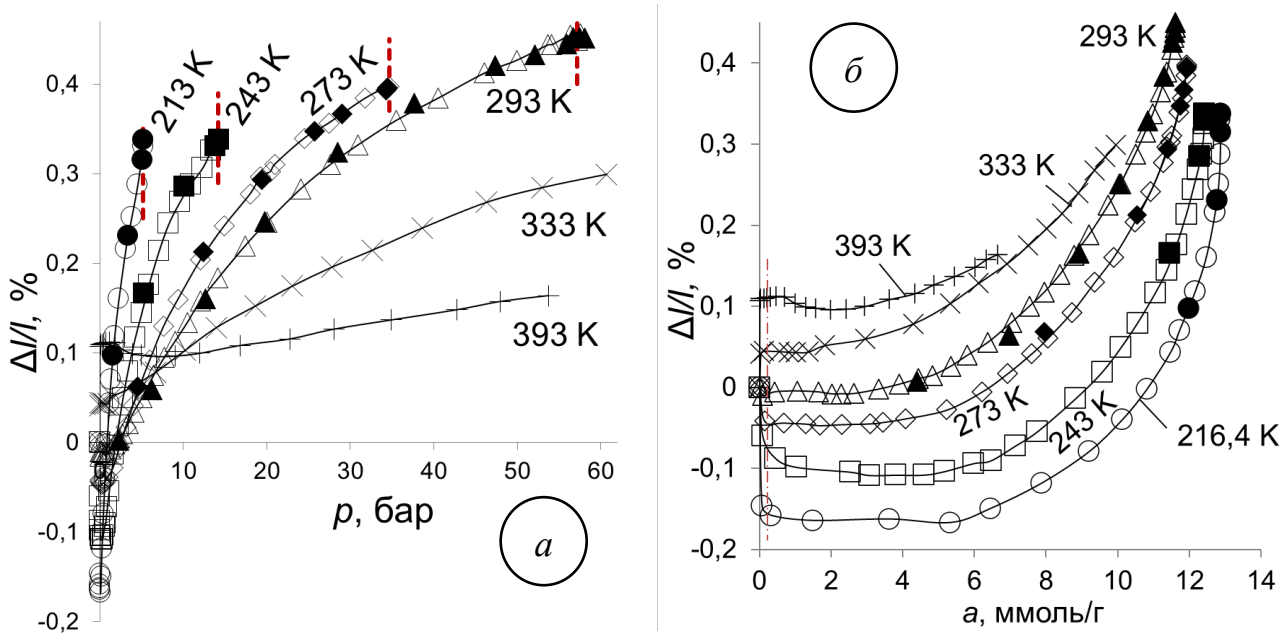


Рисунок 6 – Зависимость относительной линейной деформации углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления (*а*) и адсорбции (*б*) диоксида углерода при температурах *T*, К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Символы – экспериментальные данные: неокрашенные – деформация в процессе адсорбции, закрашенные – деформация в процессе десорбции. Линии – сплайн-аппроксимация. (*а*) Пунктир – давление насыщенного пара при соответствующей температуре. (*б*) Штрих-пунктирная линия ограничивает область деформационного скачка при величине адсорбции 0,3 ммоль/г

– в начальной области заполнений пор адсорбатом деформация сжатия сменяется деформацией расширения при температуре выше 293 K и ниже 333 K. В области температур ниже 293 K образец МУА сжимается и его деформация сжатия тем больше, чем ниже температура эксперимента. При температуре выше 333 K адсорбент расширяется, и тем больше, чем выше температура эксперимента. Таким образом, в интервале температур от 293 до 333 K происходит реверсия деформации при определенной температуре T_R, при которой отсутствует деформация адсорбента при адсорбции первых молекул, а при температурах $T<T_R$ адсорбция вызывает сжатие адсорбента, а при $T>T_R$ – его расширение;

– после прохождения начальной области с ростом давления газа (величины адсорбции) значения низкотемпературных деформаций изменяются

немонотонно: после прохождения минимума кривые демонстрируют рост, пересекая уровень нулевой деформации, и входят в область положительных деформаций (высокотемпературное расширение). Для ряда систем, характеризующихся областью начального расширения, даже при высоких температурах при увеличении давления наблюдается уменьшение амплитуды деформации с последующим ее увеличением относительно начальных значений без пересечения нулевого уровня;

– в интервале давлений от 1 до 20 бар в координатах $\Delta l/l = f(p)$ наблюдается инверсия изотерм деформации, и в области давлений выше 20 бар минимальная деформация наблюдается при максимальной исследованной температуре. Инверсия деформационных кривых смещается в область более низких давлений для адсорбентов с узким распределением пор по размерам, что качественно подтверждает связь размеров пор и деформационных эффектов;

– адсорбция газов в МУА при самой низкой из исследованных температур сопровождается максимальным деформационным эффектом: сжатием в начальной области заполнений и расширением в области высоких давлений. Для анализируемых МУА в изученном интервале термодинамических параметров максимальное линейное сжатие МУА не превышает 0,2 %, а максимальное линейное расширение – 0,6 %;

– зависимости деформации МУА от давления газов в области до- и сверхкритических температур не проявляют каких-либо эффектов, указывающих на изменение состояния адсорбата в широкой области заполнений, что свидетельствует об особом нанодиспергированном состоянии адсорбата в микропорах.

Для оценки влияния свойств адсорбируемого газа на проявление эффектов деформации в МУА проведены дилатометрические измерения адсорбента АУК, пористая структура которого наиболее близка к модельной, при адсорбции различных газов в изотермических условиях, рисунок 7.

Для рассматриваемого случая физической адсорбции газов величина деформации пропорциональная адсорбции и определяется преимущественно энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия адсорбент-адсорбат. В области средних и высоких заполнений зависимости как адсорбции, так и стимулированной ею деформации, рисунок 7 для адсорбатов, обладающих дипольным или квадрупольным моментом, пересекаются, что можно объяснить усилением влияния взаимодействия адсорбат – адсорбат в порах, определяющим увеличение адсорбции. При этом фазовое состояние адсорбтива при температуре эксперимента не оказывает влияния на характер деформационных зависимостей.

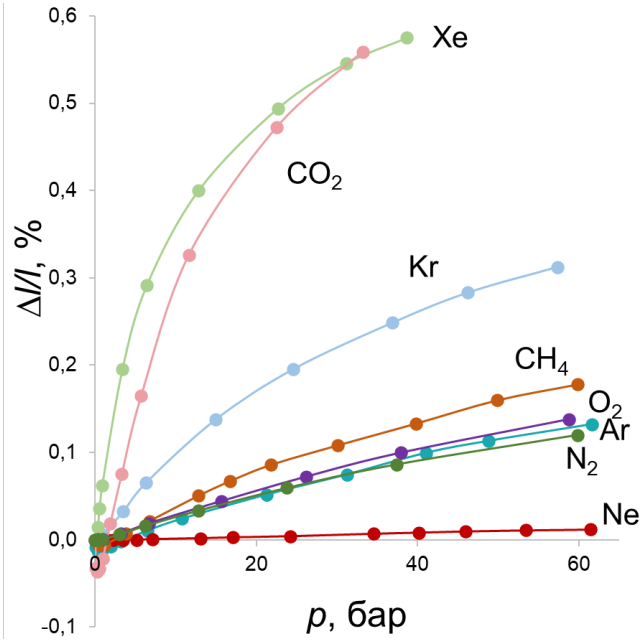


Рисунок 7 – Зависимость деформации микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированной адсорбцией газов при температуре 273 К

Сравнение изотерм деформации различных МУА на одном адсорбате в одинаковых термодинамических условиях позволило сделать предположения о связи структуры и свойств адсорбента с наблюдаемыми деформационными эффектами, рисунок 8.

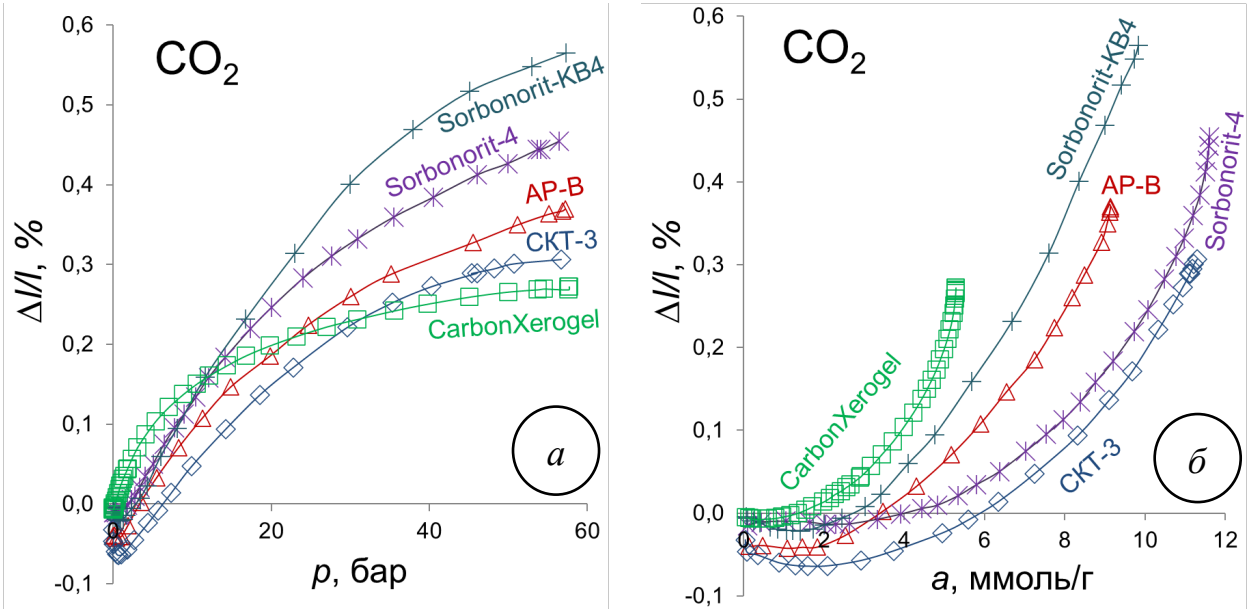


Рисунок 8 – Зависимость адсорбционно-стимулированной деформации исследуемых МУА от давления (*а*) и адсорбции (*б*) диоксида углерода при температуре 293 К

При анализе адсорбции CO_2 на различных адсорбентах обнаружено, что во всех случаях зависимости деформации от давления имеют схожий характер. Для всех адсорбентов наблюдается область начального сжатия, амплитуда которого достигает 0,05 %. Дальнейшее увеличение количества адсорбированных молекул приводит к расширению адсорбентов, максимальная амплитуда которого в условиях исследования достигает 0,55 %. Интенсивность изменения деформации

от адсорбции и её предельные величины очевидно связаны как с прочностными характеристиками адсорбента, такими как, например, сжимаемость, так и с его пористой структурой, обеспечивающей соответствующие адсорбционные характеристики. В рассматриваемом примере наибольшие деформационные эффекты в условиях сравнения обнаружены для адсорбента Sorbonorit-KB4, а наименьшие – для CarbonXerogel, для которых характерны самые широкие и самые узкие микропоры среди рассматриваемых адсорбентов. При этом начальное сжатие максимально для адсорбента СКТ-3, состав которого согласно данным энергодисперсионного анализа поверхности характеризуется наименьшим содержанием углерода и наибольшим количеством примесей. Отметим, что адсорбент СКТ-3 также обладает максимальной сжимаемостью.

Для описания изотерм деформации МУА при адсорбции газов использовался подход на основе ТОЗМ, впервые предложенный А. В. Неймарком. В работе предложено развитие подхода для описания деформации МУА при адсорбции газов в условиях до- и сверхкритических температур. Уравнение для описания относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов имеет вид (8).

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l_{0,T}}{l} + \left(-\lambda \frac{-A}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right)^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1-\lambda) \left(1 - \mathrm{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0} \right) \right) \right) \frac{\sigma_a^*}{3K}, \qquad (8)$$

где $\Delta l_{0,T}/l$ – деформационный скачок в начальной области заполнений при соответствующей температуре; $\lambda = 0{,}5(A/E_{\mathrm{MIN}})^2$ – коэффициент энергетической восприимчивости; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; β – коэффициент аффинности; $\sigma_a^* = Ea_0/W_0$ – приведенная величина адсорбционного напряжения; K – модуль всестороннего сжатия.

Установление полуэмпирических зависимостей параметров (8) (определяющих $\Delta l_{0,T}/l$ – величину начального стресс-эффекта, K – предельное расширение, и λ – максимальное сжатие) от пористой структуры МУА, позволило прогнозировать изотермы адсорбционной деформации в широком интервале давлений и температур при адсорбции диоксида углерода и метана на МУА по изотерме стандартного вещества.

Сходство изотерм деформации Sorbonorit-4 при адсорбции диоксида углерода, рисунок 9, спрогнозированных с использованием (8), с результатами дилатометрического эксперимента указывает на корректность предлагаемого подхода. Наибольшие отклонения между расчетными данными и результатами эксперимента наблюдаются для области высоких температур и давлений, что связано с ограничениями ТОЗМ при описании в сверхкритических условиях.

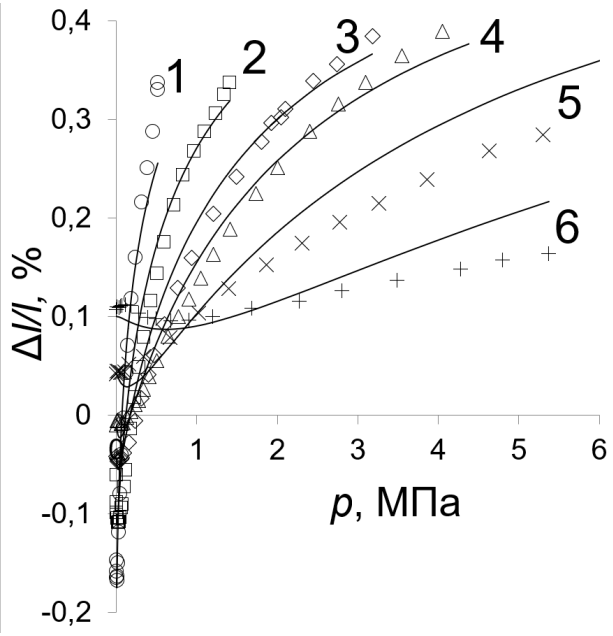


Рисунок 9 – Зависимость относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации Sorbonorit-4 от давления диоксида углерода при температурах *T,* K: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет на основе уравнения (8) в рамках теоретического подхода.

Также в работе предложено объяснение, наблюдаемых в эксперименте, немонотонных знакопеременных деформационных эффектов МУА при адсорбции газов, основанное на выводах, сделанных при исследовании термической деформации МУА. Молекулы адсорбата оказывают влияние на внеплоскостные колебания атомов углерода, составляющих графеноподобные слои, предотвращая структурные переходы в углеродных нанокристаллитах (см. рисунок 1). При этом направление деформации (сжатие или расширение) определяется именно преимущественным направлением колебаний атомов углерода, составляющих графеноподобные слои. При этом деформационный стресс-эффект при адсорбции первых молекул вызван разворотом ЕМЗ. Для подтверждения этого эффекта была исследована деформация смеси метан/диоксид углерода при различных концентрациях и показано наличие деформационных эффектов непропорциональных вкладу каждого компонента адсорбции в микропорах. Иллюстрация к описанию механизмов адсорбционно-стимулированной деформации для различных условий взаимодействия адсорбент - адсорбат приведена на рисунке 10.

В области низких температур, когда на изотермах деформации наблюдается сжатие на микроуровне в МУА преобладают амплитуды изгибных, внеплоскостных поперечных акустических колебаний (ZA-мода) атомов углерода графеноподобных слоев, образующих стенки микропор. Молекула адсорбата в микропоре ограничивает подвижность углеродных слоев, демпфируя ZA-моды, смещая атомы углерода в плоскости перпендикулярной слою, что приводит к изгибным деформациям и сокращениям связей C–C, вызывая латеральное сжатие микропоры. Это, в свою очередь, приводит к сокращению ЕМЗ на микроуровне и деформационному стресс-эффекту сжатия на макроуровне за счет сдвиговых (шарнирных) деформаций скручивания ЕМЗ,

приводящих к непропорциональному усилению эффекта деформации, возникающей на микроуровне. В результате в дилатометрических экспериментах при измерениях деформационных изотерм в процессе адсорбции газов в МУА в начальной области заполнений, до 1 молекулы на микропору, наблюдается деформационный стресс-эффект, по величине сопоставимый с деформацией адсорбента, наблюдаемой в области высоких давлений адсорбтива.

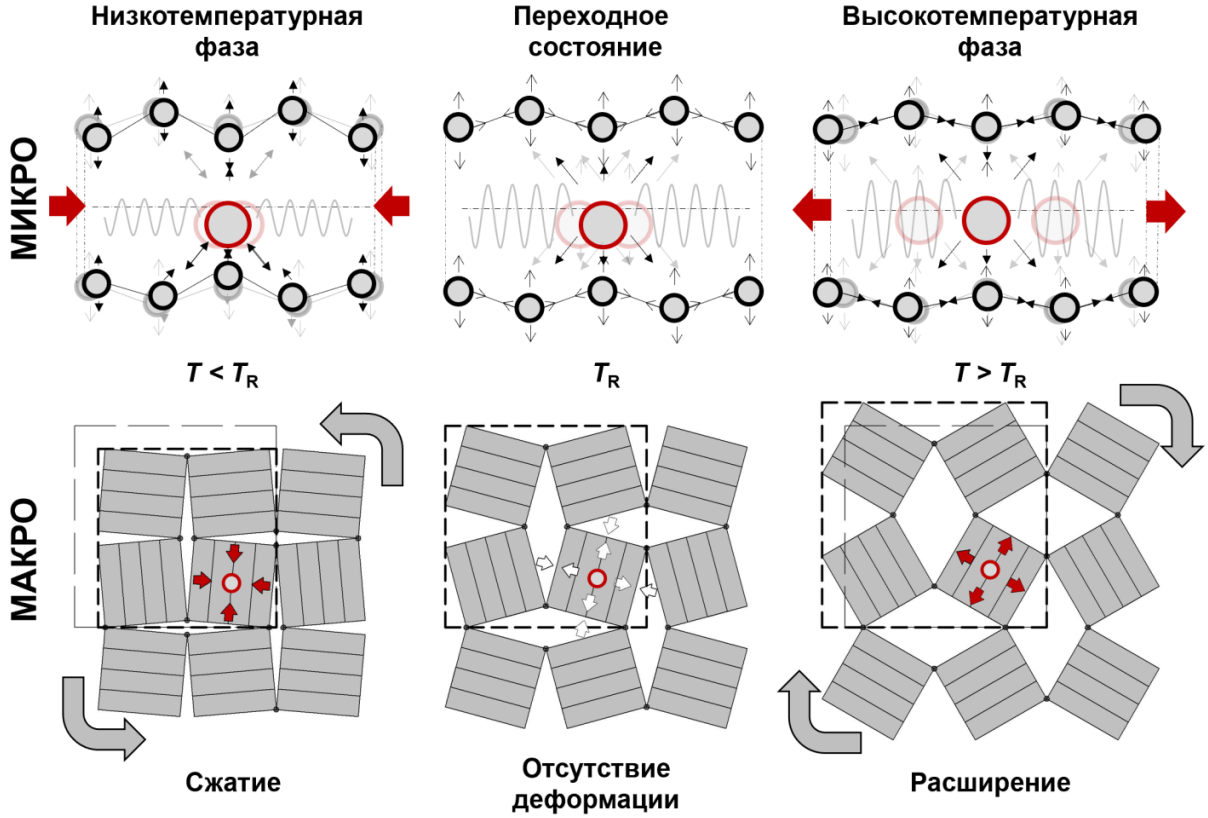


Рисунок 10 – Иллюстрация механизма деформации МУА, стимулированной адсорбцией газов при различных температурах на микро- и макроуровнях. Окружностями черного цвета обозначены атомы углерода, составляющие стенку микропор (графеноподобный слой). Серые квадраты – ЕМЗ. Окружностями красного цвета обозначена молекула адсорбированного газа. Стрелки красного цвета указывают направления деформации микропоры и ЕМЗ. Серые и чёрные стрелки на микроуровне – направления колебаний атомов, составляющих микропору и адсорбированной молекулы. Более темным цветом отмечены преобладающие колебания. T_R – температура реверсии деформации.

Взаимодействие молекул адсорбата с атомами углерода, составляющими каркас адсорбента повышает его жесткость и препятствует возникновению условий для структурной перестройки аналогичной фазовому переходу второго рода. Наличие распределения нанокристаллитов с микропорами и ЕМЗ по размерам, а также присутствие кристаллической и аморфной фаз углерода в структуре МУА, обеспечивает распределение молекул газа в микропорах

разного размера, максимум которого изменяется с температурой, в том числе, за счет изменения подвижности молекул.

С увеличением температуры начинает усиливаться влияние продольных колебаний атомов углерода в слое, а кинетическая энергия молекул адсорбата в микропорах возрастать, что приводит к меньшей локализации адсорбированной молекулы у стенки поры и, соответственно, уменьшению начального сжатия. При определенной температуре, названной температурой реверсии T_R, соотношение вкладов колебаний атомов углерода вне и в плоскости графеноподобных стенок микропор приближается к единице и деформации адсорбента не наблюдается.

Дальнейший рост температуры приводит к увеличению флуктуаций структурных элементов каркаса МУА и, соответственно, к снижению жесткости каркаса. В этом диапазоне температур усиливаются продольные колебания атомов углерода в плоскости графеноподобных слоев. Кроме того, растет кинетическая энергия молекулы адсорбата, происходит отдаление молекулы от близлежащей стенки поры, что приводит к снижению энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент, которой становится недостаточно для жесткой фиксации молекулы на поверхности и связанного с ним смещения атомов углерода перпендикулярно слою.

Таким образом, знак адсорбционной деформации при взаимодействии первых молекул адсорбата с каркасом адсорбента связан, прежде всего, с реакцией стенок микропор, составляющих углеродные нанокристаллиты, и определяется конкуренцией продольных и поперечных колебательных мод атомов углерода, составляющих графеноподобные слои, образующие нанокристаллиты.

После прохождения начального деформационного скачка зависимости $\Delta l/l = f(p)$ характеризуются плавным изменением деформации сжатия или расширения и связаны с увеличением количества вещества, адсорбированного в микропорах. При температурах $T < T_R$ рост адсорбции приводит к сжатию адсорбента до максимального значения (минимум на изотерме адсорбции), а затем монотонному расширению до величины, как правило, превышающей начальную деформацию. При $T > T_R$ может происходить незначительное сжатие адсорбента относительно деформированного (расширенного) уровня либо наблюдаться область постоянства деформации. В описываемой области молекулы адсорбата заполняют адсорбционное пространство микропор, и преимущественными являются взаимодействия адсорбат-адсорбент, а не адсорбат-адсорбат. При достижении оптимальной укладки молекул на кривой деформации наблюдается минимум, который характеризуется балансом между

силами притяжения, вызывающими сжатие микропор и силами отталкивания между молекулами.

С дальнейшим ростом давления в микропорах, за счет взаимодействия между увеличивающимся числом молекул, наблюдается деформация расширения, максимальная величина которой в соответствии с уравнением (8) определяется предельной приведенной величиной адсорбционного напряжения.

Глава VI посвящена результатам исследования зависимостей термодинамических функций адсорбции от параметров адсорбционного равновесия. Основная термодинамическая характеристика адсорбционных систем – дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции (q_{st}) – определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы «адсорбент – адсорбат» $(\partial H_1/\partial a)_T$. Корректный расчет значений q_{st} в широкой области до- и сверхкритических температур и давлений подразумевает учет всех явлений, происходящих в адсорбционной системе с поглощением/выделением энергии, включая деформацию адсорбента. Для широкой области изменения термодинамических параметров, когда необходим учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, выражение для дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции как полного содержания, определяемое по методу В. А. Бакаева, имеет вид (9).

$$q_{st} = -Rz\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_a\left(1-\left(\frac{\partial v(a)}{\partial a}\right)_T / v_g\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_T\left(v(a) - T\left(\frac{\partial v(T)}{\partial T}\right)_a\right), \qquad (9)$$

где $z = pv_g/RT$ – коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении p, температуре T, удельном объеме газовой фазы v_g; R – универсальная газовая постоянная; $v(a) = V_1(a,T)/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы «адсорбент–адсорбат» (m_0 – масса регенерированного адсорбента, V_1 – объем системы); a – адсорбция, определяемая как полное содержание вещества в поле микропористого адсорбента.

Следует отметить, что расчет значений q_{st} ограничен уравнениями, используемыми для описания адсорбции, что, особенно при определении производных, приводит либо к отклонениям от реальных величин адсорбции и их теплот, либо к сглаживанию зависимостей, что препятствует выявлению эффектов, наблюдаемых в реальных экспериментах. Как правило, различия между расчетными и экспериментальными величинами адсорбции, и, соответственно, теплотами адсорбции, наиболее заметны в области малых заполнений. Поэтому для давлений ниже атмосферного, когда газовая фаза ведет себя практически идеально, а вклад от неинертности адсорбента и крутизны изотермы адсорбции невелик, целесообразно определять теплоту адсорбции

через наклон изостер (первый член уравнения (9)) непосредственно по экспериментальным данным.

Адсорбция газов на МУА при малых заполнениях пропорциональна энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент. При отсутствии в структуре МУА функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами адсорбата, теплота адсорбции должна быть также пропорциональна энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия. Для наиболее близкого к модельному адсорбенту АУК проведено сравнение теплот адсорбции газов, определенных по экспериментальным данным через изостеры адсорбции, рисунок 11. Результаты качественно подтвердили, что теплота адсорбции прямопропорциональна величине параметра ван-дер-ваальсового взаимодействия для модельной поры с шириной, соответствующей микропорам АУК. При этом так же, как и для величин адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации, в области высоких заполнений за счет вклада электростатических взаимодействий теплота адсорбции диоксида углерода больше, чем значение, определенное при адсорбции ксенона, что связано с увеличением вклада адсорбат-адсорбат.

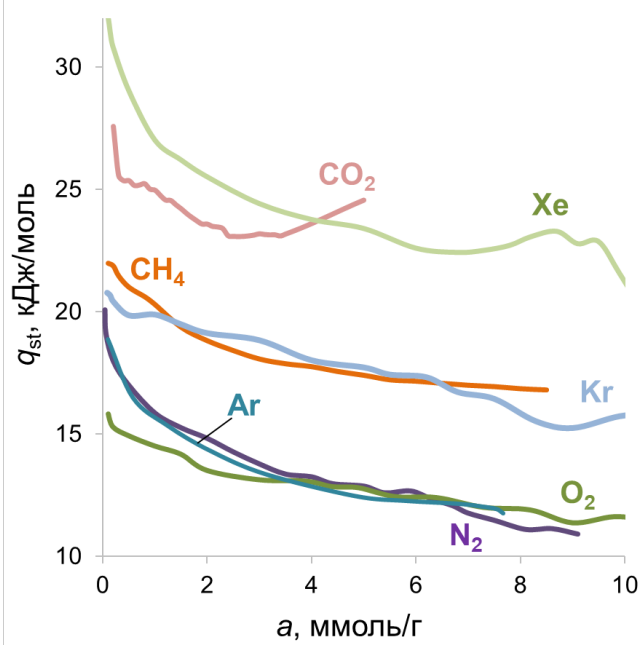


Рисунок 11 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции газов (азота, кислорода, аргона, криптона, ксенона, метана и диоксида углерода) на адсорбенте АУК.

Резкое падение дифференциальной изостерической теплоты адсорбции CO_2 в области малых заполнений, рисунок 11 и 12, характерно для всех изученных адсорбционных систем и может быть интерпретировано как результат суперпозиции двух процессов. Высокое значение начальной теплоты адсорбции обусловлено заполнением наиболее активных центров, к которым относятся, например, наиболее узкие микропоры. Одновременно с этим, проникновение молекул адсорбата инициирует упругую деформацию адсорбента. Данный процесс является экзотермическим, и величина выделяемой

теплоты (порядка нескольких кДж/моль) соответствует энергии обратимых упругих деформаций. Таким образом, начальный участок кривой зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения, соответствующий заполнениям при которых наблюдается деформационный стресс-эффект, отражает переход от однокомпонентной системы к двухкомпонентной, сопровождающийся как специфической адсорбцией на высокоэнергетических центрах, так и упругой деформацией адсорбента.

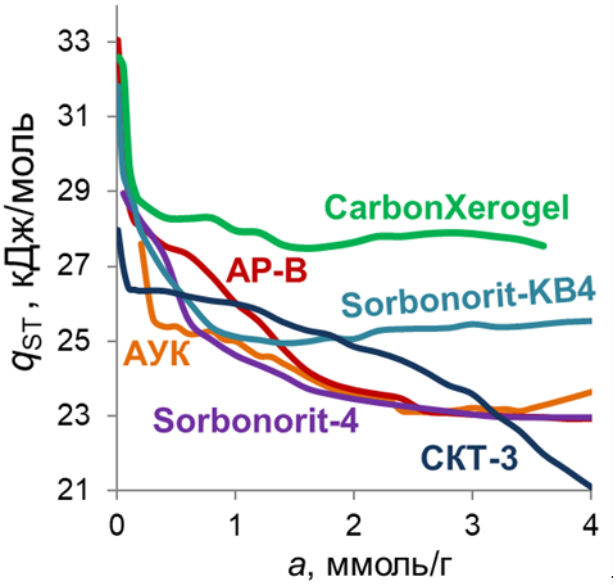


Рисунок 12 – Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции диоксида углерода в зависимости от величины адсорбции на исследуемых микропористых углеродных адсорбентах, рассчитанная по экспериментальным данным для интервала температур 213-393 К по уравнению (7).

Учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента приводит к появлению температурной зависимости термодинамических функций адсорбционных систем, в частности, теплот адсорбции $q_{st}(a)$, рисунок 13. Этот эффект наиболее заметен в области средних и высоких заполнений микропор.

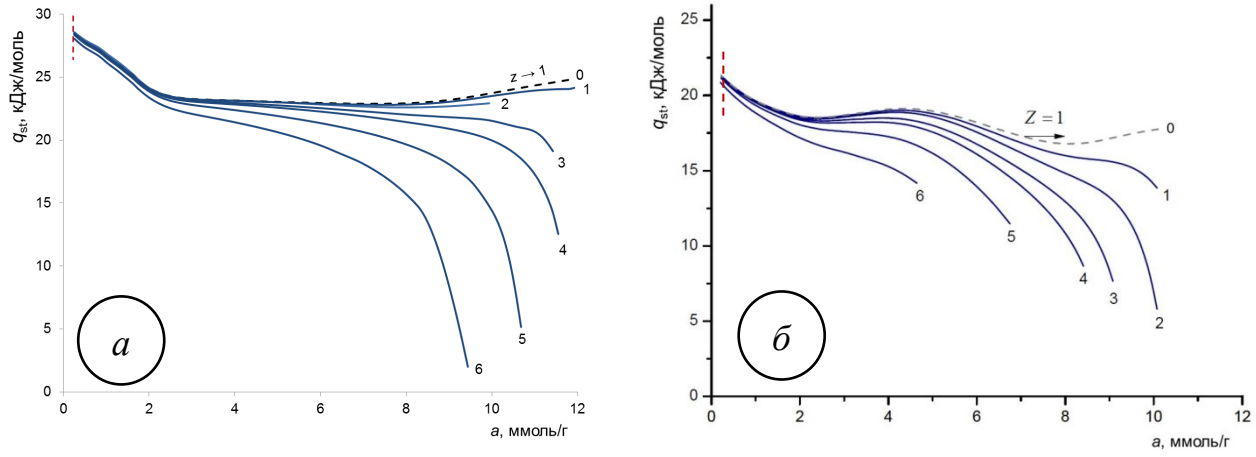


Рисунок 13 – Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции *а* – диоксида углерода, *б* – метана от величины адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте Sorbonorit-4 при температурах, К: 1 –216,4 (для CO_2) и 213 (для CH_4); 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393. 0 – изостерическая теплота адсорбции без учета поправок на неидеальность газовой фазы и неинертность адсорбента. Пунктиром обозначена граница величин адсорбции, соответствующая заполнению: одна молекула в микропоре

Для всех исследованных МУА изостерическая теплота адсорбции метана и диоксида углерода в начальной области падает с увеличением адсорбции в среднем до 2-3 ммоль/г, при этом скорость изменения зависит преимущественно от пористой структуры адсорбента. Постепенное заполнение микропор, приводящее к последовательному заполнению менее энергетически выгодных адсорбционных центров, приводит к снижению изостерической теплоты адсорбции. При достижении средних заполнений микропор интенсивность снижения теплоты адсорбции уменьшается вплоть до нуля в зависимости от температуры, что, вероятно, обусловлено усилением взаимодействия «адсорбат – адсорбат» и перестройкой структуры адсорбированных молекул в поре. В области высоких заполнений микропор наблюдается резкое падение теплот адсорбции при $T \geq 273$ К для диоксида углерода и $T \geq 213$ К для метана соответственно. Наблюдаемый эффект вызван нарастанием сил отталкивания при уменьшении среднего расстояния между молекулами адсорбата в процессе заполнения пор. Увеличение температуры приведет к усилению этого эффекта.

Определение дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции по (9) позволило определить по отдельности вклады в изостерическую теплоту адсорбции от эффектов неидеальности газовой фазы, характера изотермы адсорбции ($\partial p/\partial a$) – как интегральной величине отражающей взаимодействие адсорбент-адсорбат при разных заполнениях, а также деформации адсорбента, вызванной адсорбцией и температурой.

Показано, что максимальный вклад в теплоту адсорбции на исследуемых МУА оказывают неидеальность газовой фазы и интенсивность нарастания изотермы адсорбции ($\partial p/\partial a$), которые в совокупности могут привести к снижению теплоты адсорбции на величину до 80 %. Вклады термической и адсорбционной деформации разнонаправлены. Если вклад термической деформации состоит в увеличении теплоты адсорбции и наиболее заметен в области высоких температур, достигая 5 %, то эффект адсорбционно-стимулированной деформации приводит к снижению теплоты адсорбции на величину до 10 %, при этом он наиболее существенен при температурах, для которых характерны структурные перестройки МУА в вакууме.

В работе также была выполнена оценка влияния неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента на изостерическую теплоемкость адсорбционных систем. Для всех рассматриваемых адсорбционных систем в области малых заполнений микропор изостерическая теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры, что согласуется с выводом о близости значений молярной теплоемкости адсорбционной системы и изобарной теплоемкости газовой фазы. С увеличением заполнения микропор рост теплоемкости $C_a(T)$ заметно ускоряется. В области высоких заполнений

микропор интенсивность роста резко увеличивается, что является косвенным проявлением структурной перестройки адсорбционных ассоциатов в микропорах и подтверждается результатами численного моделирования методом молекулярной динамики. Основной причиной, вызывающей появление максимумов на кривых изостерической теплоемкости, вероятно, являются отличные от объемных свойства диспергированного вещества в микропорах адсорбентов.

Подход к определению термодинамических функций процесса адсорбции позволяет повысить точность моделирования процессов заправки/выдачи газа в энергонасыщенных адсорбционных системах. Его применение позволит не только разработать системы, в которых адсорбент будет меньше подвержен разрушающему деформационному воздействию, но и нивелировать тепловые эффекты, обеспечив максимум эффективности работы таких систем. В работе для примера использования подхода проведена оценка термодинамических параметров заправки и выдачи газа из адсорберов, заполненных адсорбентом, синтезированным на основе торфа, при давлениях вплоть до 19,6 МПа, с различными расходами от 5 до 5000 л/мин, для систем АПГ с естественной конвекцией (NC), и с принудительным терморегулированием (ТМ). Предложенный расчет позволил осуществить быструю проверку применимости технологии адсорбированного природного газа (АПГ) к уже имеющейся газозаправочной инфраструктуре высокого давления (19,6 МПа).

Показано, что явление адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента способно привести к негативным механическим и термическим эффектам в процессах заправки/выдачи газа в системах АПГ. В рассматриваемом примере при зарядке полноразмерной системы АПГ с адсорбером объёмом 65 или 150 л суммарные колебания объёма углеродного адсорбента, полностью заполняющего сосуд, могут достигать величины 1,2 или 2,8 л соответственно. Однако помимо выраженных механических эффектов, деформация сопровождается существенными тепловыми эффектами, которые могут повлиять на работу адсорберов. Так, показано, что, вне зависимости от объема системы хранения, учет деформации адсорбента дает поправку в рассматриваемых условиях в среднем на 13 K при естественной конвекции, что при суммарном разогреве до 70 K составляет около 18 %. Таким образом, переход к высоким давлениям хранения, а также высокоскоростным заправкам, даже для систем хранения газов сравнительно небольшого объема, требует обязательного учета деформации адсорбента.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что изменение характеристик теплового расширения микропористых углеродных адсорбентов с температурой связано со структурными трансформациями, которые можно определить как фазовые переходы второго рода. Особенности этих трансформаций обусловлены иерархической структурой углеродных адсорбентов, которую условно можно представить как совокупность единичных микропористых зон, включающих графитоподобные нанокристаллиты с микропорами и окруженных фазой аморфного углерода. При этом перестройка структуры во время фазового перехода достигается не одновременно по всему объему, а постепенно через деформацию отдельных кристаллитов, вызывая их расширение на микроуровне, что создает межфазовые напряжения, которые вследствие распределения микрокристалликов по размерам, включая различия за счет расстояний между углеродными слоями, и наличия аморфной фазы, приводят к постепенному расширению и к развороту ЕМЗ на макроуровне. Благодаря росту подвижности и перестройке взаимосвязей может возникать переорганизация нанокристаллитов и аморфной фазы, ведущая к изменению степени упорядоченности. Предложен подход к описанию коэффициентов термического расширения углеродных адсорбентов в вакууме, и выявлена зависимость термического коэффициента линейного расширения микропористого адсорбента от средней эффективной ширины микропор. Впервые показано, что при температурах выше 310 K коэффициент термического расширения углеродных адсорбентов линейно возрастает с увеличением ширины микропор.

2. Исследования адсорбции газов на микропористых углеродных адсорбентах в широких интервалах давлений и температур, охватывающих области до- и сверхкритического состояний адсорбата вплоть до $300+T_{cr}$, обнаружили, что переход в область сверхкритического состояния адсорбата не влияет на форму изотерм и изостер адсорбции в области заполнения микропор, что является проявлением особого нанодиспергированного состояния адсорбата в микропорах. Расчет количества молекул, адсорбированных в отдельной микропоре углеродного адсорбента, показал, что в микропорах исследуемых адсорбентов при насыщении в пределе может разместиться до 90 молекул адсорбата, что недостаточно для образования макроскопической фазы и, соответственно, проявлений фазовых переходов в адсорбате. Соотношение ширины микропоры и размера молекулы будет определять структуру адсорбата. Ассоциированные в микропорах молекулы могут образовывать один слой (при соотношении 1,2–1,4), который наблюдается равноудаленным от стенок микропор, и два слоя (при соотношении более 1,7), расположенные вблизи противоположных стенок микропор. В отличие от газов, линейные и

ароматические молекулы углеводородов за счет большего числа степеней свободы образуют более сложные структуры ассоциата с объемным заполнением микропоры.

3. На основе теории объемного заполнения микропор и представления об образовании пористой структуры углеродных адсорбентов предложены модель микропористой структуры углеродного адсорбента, способ описания адсорбционных равновесий газов и паров в модельных адсорбционных системах в до- и сверхкритической областях состояния адсорбтива, а также способ соотнесения свойств модельных систем с параметрами реальных адсорбентов. Предложенный метод расчета позволяет прогнозировать оптимальные параметры пористой структуры углеродных адсорбентов при проектировании адсорбционных процессов аккумулирования газов, работающих в заданных термодинамических условиях, а также определить предельные теоретические характеристики адсорбционной системы аккумулирования. Разработанная модель при наличии базы данных промышленных образцов позволяет осуществить сравнение нескольких кандидатов и выбор подходящего адсорбента под процесс в условиях жестких временных ограничений.

4. Разработана методика и впервые выполнен комплекс дилатометрических измерений адсорбционно-стимулированной деформации ряда микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции газов в интервале температур от 213 до 393 K и абсолютных давлений до 100 бар. Подтверждены свойства обратимости и изотропности адсорбционно-стимулированной деформации для гранулированных углеродных адсорбентов разного генезиса. Показано, что в общем случае, деформация адсорбента имеет немонотонную знакопеременную зависимость от температуры. Смена знака деформации для всех исследованных систем наблюдается при температуре реверсии $T_R \approx 310 \pm 20$ K, которая для одного адсорбента сдвигается в область более высоких температур при адсорбции молекул, имеющих большую энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия с графеноподобными стенками микропор. Знак адсорбционной деформации при взаимодействии первых молекул адсорбата с каркасом адсорбента связан, прежде всего, с реакцией стенок микропор, составляющих углеродные нанокристаллиты, и определяется конкуренцией низкочастотных ZA/LA/TA – мод фононов.

5. Показано, что иерархическая структура адсорбента: наличие единичных микропористых зон, содержащих нанокристаллиты, заключенных в аморфную фазу, приводит к возникновению начальных деформационных стресс-эффектов при адсорбции первых молекул за счет возникновения сдвиговых (шарнирных) деформаций скручивания ЕМЗ, приводящих к непропорциональному усилению эффекта деформации, возникающей в микропоре. Амплитуда деформационного

стресс-эффекта для всех исследованных систем обратно пропорциональна температуре: $(\Delta l/l)_{1m} \sim B_{1m}/T$, а угловой коэффициент B_{1m} зависимости $(\Delta l/l)_{1m} = f(1/T)$ увеличивается с увеличением средней ширины щелевидной микропоры МУА, а также величины ЛКТР. Для отдельно взятого адсорбента амплитуда деформационного стресс-эффекта возрастает для адсорбатов с более сильным ван-дер-ваальсовым взаимодействием со стенками микропор углеродных адсорбентов.

6. На основе подхода к описанию об адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых адсорбентов с использованием математического аппарата теории объемного заполнения микропор развит метод оценки и прогнозирования эффектов адсорбционно-стимулированной деформации нанопористых углеродных адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода в условиях до- и сверхкритического состояний адсорбтива. Полученные полуэмпирические зависимости позволили впервые создать прогнозную модель деформации микропористых углеродных адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана и диоксида углерода, для которой в качестве исходных данных требуются стандартные параметры пористой структуры адсорбента, определенные по изотерме стандартного пара азота при 77 K.

7. Определены зависимости термодинамических функций исследованных адсорбционных систем от величины адсорбции метана и диоксида углерода. Для исследованных адсорбционных систем характерны температурные зависимости термодинамических функций адсорбции, что обусловлено неидеальностью газовой фазы и неинертностью адсорбента. Вклад указанных факторов в изменение теплоты адсорбции может достигать 80 %. Впервые показано, что стресс-эффект деформации адсорбента отражается на интенсивном падении теплоты адсорбции в области малых заполнений. Вклады термической и адсорбционной деформации разнонаправлены. Если вклад термической деформации состоит в увеличении теплоты адсорбции и наиболее заметен в области высоких температур, достигая 5 %, то эффект адсорбционно-стимулированной деформации приводит к снижению теплоты адсорбции на величину до 10 %, при этом он существенен при температурах, близких к температурам фазовых переходов в МУА.

Основные положения диссертационной работы изложены в публикациях:

1. *Chugaev S. S., Gaidamavichute V. V., Grinchenko A. E., Shkolin A. V., et al.* Adsorption, kinetics, and diffusion of methane on nanoporous activated carbon for adsorbed natural gas storage systems // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2026. – V. 71. – №. 2. – P. 864-881.

2. *Efimov M. N., Shkolin A. V., Grinchenko A. E., Vasilev A. A., et al*. Polyethylene terephthalate waste into efficient CO2 adsorbents //Diamond and Related Materials. – 2026. – Т. 166. – С. 113737.

3. *Шелякин И. Д., Меньщиков И. Е., Чугаев С. С., Школин А. В., и др.* Термодинамика сорбционно-десорбционных циклов работы терморегулируемого конформного аккумулятора метана, снаряженного компактированным углеродным адсорбентом // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2026. – Т. 62. – №. 3. – С. 288-300.

4. *Shkolin A. V., Grinchenko A. E., Solovtsova O. V., Menshchikov I. E., et al.* In situ dilatometry measurements of deformation of zirconium terephthalate metal-organic framework induced by methane adsorption under storage application conditions // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 398. – P. 113811.

5. *Фомкин А. А., Гринченко А. Е., Меньщиков И. Е., Школин А. В., и др.* Оценка перспективности методов адсорбции для регистрации парниковых газов эндогенного происхождения // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2025. – Т. 61. – №. 3. – С. 229-240.

6. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Шелякин И. Д., и др.* Адсорбционные бортовые системы аккумулирования природного газа (метана) для автомобильного транспорта // Транспорт на альтернативном топливе. – 2025. – №. 5. – С. 30-42.

7. *Shelyakin I. D., Menshchikov I. E., Shkolin A. V., et al.* Simulation of the cyclic adsorption–desorption processes in an adsorbed natural gas storage system loaded by a peat-derived nanoporous carbon adsorbent // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2024. – V. 60. – №. 5. – P. 807–826.

8. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 3. – С. 227–240.

9. *Kolesnikov A. L., Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Gor, G. Y.* Kinetics of adsorption-induced deformation of microporous carbons // Langmuir. – 2024. – V. 40. – №. 45. – P. 23806-23815.

10. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Fomkin A. A.* In situ dilatometry measurements of deformation of microporous carbon induced by temperature and carbon dioxide adsorption under high pressures // Colloids and Interfaces. – 2023. – V. 7. – №. 2. – P. 46.

11. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Khozina E. V., et al.* Mesoporous carbon xerogel as a promising adsorbent for capture and storage of liquified natural gas vapors // Adsorption. – 2023. – V. 29. – №. 5. – P. 255–273.

12. *Shkolin, A.V., Men'shchikov, I.E., Khozina, E.V. et al*. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials // Adsorption. – 2023. – V.29. – P 237–253.

13. *Гринченко А. Е., Меньщиков И. Е., Школин А. В., Фомкин А. А.* Адсорбция паров метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте в процессах длительного хранения сжиженного природного газа // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – №. 5. – С. 463-471.

14. *Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Grinchenko A. E., et al.* Experimental study and thermodynamic analysis of carbon dioxide adsorption onto activated carbons prepared from biowaste raw materials // Gases. – 2023. – V. 3. – №. 3. – P. 112-135.

15. *Strizhenov E. M., Shkolin A. V., Chugaev S. S., Men'shchikov I. E., et al.* Adsorbed natural gas storage facility based on activated carbon of wood waste origin // Adsorption. – 2023. – V. 29. – №. 5. – P. 291-307.

16. *Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Yakovlev V. Y., et al.* Deformation of Microporous Carbon Adsorbent Sorbonorit-4 during Methane Adsorption // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2022. – V. 67. – №. 7. – P. 1699–1714.

17. *Shkolin A. V., Strizhenov E. M., Chugaev S. S., Men'shchikov I. E., et al.* Natural gas storage filled with peat-derived carbon adsorbent: Influence of nonisothermal effects and ethane impurities on the storage cycle // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – №. 22. – P. 4066.

18. *Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Fomkin A. A., et al.* ZrBDC-Based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems // Adsorption Science & Technology. – 2022. – V. 2022.

19. *Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.* Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6, – С. 522–531.

20. *Фомкин А. А., Артамонова С. Д., Пулин А. Л., Школин А. В., и др.* Адсорбция ксенона и криптона на микропористых углеродных адсорбентах из обедненных газовоздушных смесей // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58. – №. 5. – С. 451-459.

21. *Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., et al.* Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption //Korean Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Т. 38. – С. 276–291.

22. *Strizhenov E. M., Chugaev S. S., Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., et al.* Heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage system filled with monolithic carbon adsorbent during circulating gas charging // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – №. 12. – P. 3274.

23. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Khozina E. V., Fomkin A. A.* Peculiarities of thermodynamic behaviors of xenon adsorption on the activated carbon prepared from silicon carbide // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – N. 4. – P. 971.

24. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Гореликов В. Н., и др.* Адсорбция диоксида углерода (CO2) в модельных углеродных структурах с щелевидными микропорами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57, № 6. – С. 563–567.

25. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V.* Thermodynamics of methane adsorption on carbon adsorbent prepared from mineral coal // Adsorption. – 2021. – Т. 27. – №. 7. – С. 1095–1107.

26. *Fomkin A.A., Pribylov A.A., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. etc.* Adsorption-Based Hydrogen Storage in Activated Carbons and Model Carbon Structures // Reactions. – 2021. – V. 2. – №. 3. – P. 209–226.

27. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., и др. Развитие подхода к оценке предельных величин адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов // Химическая промышленность сегодня. – 2021. № 6. С. 50–55.

28. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В.* Термодинамика адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте на основе полимерной композиции // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57. – №. 5. – С. 469-476.

29. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Strizhenov E. M., Khozina E. V., et al.* Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – №. 11. – P. 2243.

30. *Men'shchikov I. E., Shkolin A. V., Khozina E. V., Fomkin A. A.* Thermodynamics of adsorbed methane storage systems based on peat-derived activated carbons // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – №. 7. – P. 1379.

31. Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 6. – С. 795-802.

32. *Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др.* Деформация адсорбента АУК и структура адсорбата при адсорбции н-октана // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 5. – С. 667-675.

33. *Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Strizhenov E.M., et al.* Monolithic microporous carbon adsorbent for low-temperature natural gas storage // Adsorption. – 2019. – V. 25. – P. 1559–1573.

34. *Соловцова О. В., Школин А. В., Меньщиков И. Е., Князева М. К., и др.* Функциональные композитные адсорбенты высокой насыпной плотности на основе металлорганических каркасных структур для аккумулирования метана //

Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – №. 5. – С. 471-478.

35. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Адсорбция неона в модельных щелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 3. – С. 444–450.

36. *Яковлев В. Ю., Школин А. В., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е.* Адсорбция водорода (H2) в модельных углеродных адсорбентах с щелевидными микропорами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54. – №. 5. – С. 420–428.

37. *Фомкин А. А., Школин А. В., Пулин А. Л., Меньщиков И. Е., и др.* Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 5. – С. 610–619.

38. *Shkolin A. V., Fomkin A. A., Men'shchikov I. E., Yakovlev V. Yu* Supramolecular nanoporous carbon materials based on the arrays of carbon nanotubes, ordered by cyclic hydrocarbons for methane and hydrogen storage // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5. – №. 12. – P. 25911-25915.

39. *Школин А. В., Фомкин А. А., Яковлев В. Ю., Меньщиков И. Е.* Модельные супрамолекулярные нанопористые структуры на основе углеродных нанотрубок и углеводородов для адсорбции метана и водорода // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 4 Приложение. – С. S3-S16.

40. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Яковлев В. Ю., и др.* Оптимизация структурно-энергетических характеристик адсорбентов для хранения метана // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 10. – С. 1814–1822.

41. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Измерение адсорбции энергетических газов на углеродных нанотрубках для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. – 2018. – №. 1. – С. 54-59.

42. *Школин А. В., Фомкин А. А., Потапов С. В.* Термодинамика адсорбции криптона на микропористом углеродном адсорбенте при высоких давлениях // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4. – С. 607-613.

43. Меньщиков И. Е., Школин А. В., Фомкин А. А. Измерения адсорбционной и термической деформаций микропористых углеродных адсорбентов // Измерительная техника. – 2017. – №. 10. – С. 58-62.

44. *Men'shchikov I. E., Fomkin A. A., Tsivadze A. Y., Shkolin A. V., et al.* Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // Adsorption. – 2017. – V. 23. – №. 2. – P. 327-339.

45. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Школин А. В., Стриженов Е. М., и др.* Энергетика адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53. – №. 5. – С. 459-464.

46. *Школин А. В., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Анучин К. М., и др.* Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции

метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 563–571.

47. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Описание адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия 6–n // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 2. – С. 135-141.

48. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Арабей А. Б., Школин А. В., и др.* Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур на основе уравнения Дубинина–Астахова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 4. – С. 339-344.

49. *Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Школин А. В., и др.* Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – №. 4. – С. 345–345.

50. *Школин А. В., Потапов С. В., Фомкин А. А.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией ксенона // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – №. 6. – С. 802-802.

51. *Фомкин А. А., Школин А. В., Меньщиков И. Е., Пулин А. Л., и др.* Измерение адсорбции метана при высоких давлениях для систем альтернативной энергетики // Измерительная техника. – 2015. – №. 12. – С. 55-58.

52. *Стриженов Е. М., Школин, А. В., Фомкин, А. А., Синицын, В. А., и др.* Низкотемпературная адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – №. 1. – С. 19–25.

53. *Школин А. В., Фомкин А. А.* Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-гептана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – №. 4. – С. 345-345.

54. *Школин А. В., Фомкин А. А., Синицын В. А.* Адсорбционно стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-пентана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – №. 5. – С. 451-457.

55. *Школин А. В., Фомкин А. А., Синицын В. А.* Адсорбция н-пентана на микропористом углеродном адсорбенте с узким распределением пор по размерам // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 151–157.