

РЕЗЮМЕ

Приведены результаты электротермического атомно-абсорбционного определения стронция в минеральных водах с применением добавки хлорида лантана для устранения влияния мешающих компонентов. Проведен метрологический контроль метода и подтверждена возможность его применения при анализе минеральных вод. Предел определения стронция составляет 0.1 мг/дм³ при относительной погрешности 3–17% и процентной мере правильности 91–107%.

SUMMARY

The results of electrothermal atomic absorption determination of strontium in mineral waters with additives of lanthanum chloride to eliminate the effect of interfering components. A metrological control method and confirmed its applicability in the analysis of mineral waters. The limit of determination of strontium is 0.1 mg/dm³ relative error of 3 – 17 % and the percentage measure of the accuracy of 91 – 107 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб РД 52.24.377-2008. – М.: Росгидромет, 2008. – 21 с.
2. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
3. Ермаченко Л. А. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Л. А. Ермаченко, В. М. Ермаченко, под ред. Л.Г. Подуновой // М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
4. Бежин Н. А. Оптимизация условий атомно-абсорбционного метода определения стронция с использованием электротермической атомизации / Н. А. Бежин, И. И. Довгий. // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – Севастополь, 2011. – С. 133–139.
5. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия, железа, марганца, меди, молибдена, свинца, стронция и цинка в питьевой воде: атомно- абсорбционный метод с использованием электротермического атомизатора ММВ 081/12-4701-01. – Северодонецк: НПП «Антекс-автоматика», 2000. – 39 с.
6. ГОСТ 23950-88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
7. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
8. Патент № 52781 UA, МПК С 02F1/62. Спосіб визначення стронцію / А. В. Чуенко, Л. Б. Солодова, О. М. Нікіпелова, А. В. Латаєва.; заяв. та патентовласник УкрНДІМР та К. - № U 2010 022239; заявлено 01.03.2010. Оуб. 10.09.2010, Бюл. № 17.

Поступило до редакції 02.06.2011 р.

О. В. Мельничук, Т. В. Ткаченко, Л. В. Головки, Ю. П. Гомза*
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
*** Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України**

УДК 541.128.13; 544.47

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОГО НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НІКЕЛЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Реакція окиснення водню на гетерогенних каталізаторах є важливим модельним процесом. На даний час одне з технічних застосувань реакції полягає в очищенні водню від домішок кисню та очищення кисню від домішок водню з подальшим видаленням води, що утворюється. На взаємодії кисню з розрахованою кількістю водню в присутності каталізатора базується також очищення таких газів, як аргон, від домішок водню і кисню одночасно [1]. Слід також вказати на провідне значення реакції каталітичного окиснення водню для створення паливних елементів [2].

Вуглецеві матеріали мають унікальні електричні, електрофізичні, фізико-хімічні та структурні властивості, характеризуються високою стабільністю в агресивних середовищах, що робить їх практично незамінними для використання в паливних комірках. Вуглецеві матеріали можуть використовуватися в паливних комірках як електрокаталізатори, носії каталітично активних металів, біполярні пластини та газодифузійні шари, мембрани і т.п. Вуглецеві матеріали є потенційними засобами зберігання водню. На сучасному етапі активоване вугілля, зокрема, активований антрацит знаходить застосування як матеріали електродів в суперконденсаторах [3], для зберігання метану [4] та CO₂ [5], як електрохімічні конденсатори [6], гетерогенні каталізатори [7] та інше.

Традиційними формами карбону, що досить давно використовуються в паливних комірках, є графіт, сажі, активне вугілля та композити на їх основі. Однак, розвиток нанотехнологій в останні роки, особливо, досягнення в галузі доступних методів одержання вуглецевих нанотрубок, аерогелів, інших новітніх нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів [8-13] дав додатковий поштовх широкому застосуванню вуглецевих матеріалів у водневій енергетиці. Серед нових форм вуглецевих носіїв, здатних забезпечити високу дисперсність і велику поверхню каталітично активних металів, викликають інтерес вуглецеві матеріали, одержані карбонізацією полімерів [14-16]. Це особливо актуально з огляду економії благородних

металів, що широко використовуються в паливних елементах, оскільки одним з перспективних напрямків розвитку є зменшення кількості металу за рахунок збільшення його поверхні з одночасним відходом від платини до повного її вилучення. Тому, розробка ефективних наноструктурованих вуглецевих матеріалів та використання недорогих металів як каталізаторів можуть знизити вартість цих пристроїв і зробити їх більш привабливими для широкомасштабного використання.

Багато перехідних металів проявляють дуже високу активність в реакції окиснення водню, каталізують її вже при низьких температурах. Дані [17] показують, що при 180°C питома активність зменшується в ряду Pt > Pd > Ni > Rh >> Co > Fe > Au > Ag > Cu > Mn > V > Cr > Ti > Zn. Виходячи з цього ряду металів перспективними металами для заміни платини у паливних елементах є паладій та нікель. Враховуючи широку доступність та невисоку вартість нікелю, саме його обрано як каталітично активний метал для оцінки впливу одержаних наноструктурованих вуглецевих носіїв на каталітичну активність у реакції окиснення водню, як модельного процесу.

Матеріали та методи дослідження

Вихідний нанопоруватий вуглецевий матеріал (НВМ) отримували методом темплатного синтезу [18] у дві стадії. Перша – насичення поруватого простору силікагелю-шаблону фурфуріловим спиртом з подальшою його полімеризацією в порах силікагелю. Друга стадія – це карбонізація полімеризованого заповнювача пор та вилучення вихідного силікагелю. З метою зміцнення вуглецевого каркасу зразків НВМ проводили додаткове донасичення вуглецево-силікатних композитів вихідним мономером на проміжних стадіях синтезу за раніше описаною методикою [19]. Нанопоруватий вуглецевий матеріал зі зміцненим каркасом (НВМ3), порівняно з НВМ, створює значно менший гідростатичний опір потоку газів і дозволяє використовувати перший у проточних реакторах при швидкостях потоку газів (1-3 мл/хв.) без створення надлишкового тиску при вході у реакційну зону.

Каталізатори готували вологим просочуванням розчинами прекурсорів нікелю різної концентрації за наступною методикою. Розчин нітрату нікелю (II) виливали на вуглецевий носій, що знаходився в стаканчику на магнітній мішалці і перемішували впродовж кількох годин. Одержану масу упарювали, висушували у сушильній шафі при 120°C. Після цього невідновлені зразки каталізатора розміщували у проточному реакторі і відновлювали в середовищі водню при 250°C впродовж 3 год. Після цього нагрівання припиняли і охолоджували реактор при постійній подачі газу-відновника. При досягненні кімнатної температури зупиняли подачу водню і вивантажували відновлені зразки у заздалегідь підготовлену тару.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів здійснювали з використанням автоматизованої установки KELVIN-1042 (Costech Microanalytical). Зразки заздалегідь дегазували в струмені гелію при 105°C впродовж 1 год.

Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали поміщали в кювети завтовшки 2.0 мм з вікнами з лавсану завтовшки 17 мкм. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКР) були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінєні мідного аноду з нікелевим фільтром в первинному пучку. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки “на просвіт”. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 3 до 35° ($q = 3.5-31.2 \text{ nm}^{-1}$ де $q = 4 \sin \theta / \lambda$, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінєння, що використовується). Експериментальні значення інтенсивності ШКР після видалення фонового розсіювання нормували на однаковий розсіюючий об'єм зразка.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів МКР одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [19]. Зйомка проводилася в режимі багатопрхідного крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03 до 4.00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q), від 0.022 до 2.860 nm^{-1} . При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропустот) з характеристичними розмірами (оцінюваними як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS [20]. При цьому використовувалися процедури видалення паразитного розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки. Для інтерпретації кривих МКР користувалися рівняннями Бьюкейджа та Гінье [21].

Дослідження каталітичної активності в реакції окиснення водню на одержаних каталізаторах у проточному реакторі проводили за методикою [22]. Аналіз вихідних речовин та продуктів реакції виконували газохроматографічним методом на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю. Обробка результатів аналізу здійснювалася з використанням методу абсолютного градування за висотами

хроматографічних піків. Швидкість реакції окиснення водню відносили до маси нанесеного нікелю. Всі каталізатори досліджувалися за однакових умов у діапазоні температур 20-400°C.

Результати досліджень та їх обговорення

Ізотерми низькотемпературної адсорбції і десорбції азоту при 77К на досліджуваних матеріалах наведені на рис. 1а та 2а. Питому поверхню визначали за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ [23]) (табл. 1). Одержано також криві розподілу об'єму пор за розмірами – за методом Барретта-Джойнера-Халенди (ВН [24]), рис. 1б, 2б.

З наведених даних видно, що досліджувані наноструктуровані вуглецеві носії НВМ і НВМ3 у всіх випадках мають петлі гістерезису, тобто є мезопористими матеріалами з високою питомою поверхнею ~1000 м²/г, переважними діаметрами пор від 3 до 6 нм і відносно невеликою кількістю мікропор до 13 мм³/г для НВМ і повною їх відсутністю для НВМ3. Це дуже важливо для носіїв каталізаторів, які в подальшому модифікуються методом просочування розчинами каталітично активних сполук з огляду економії благородних металів. Осаджені в мікропорах каталітично активні сполуки неефективні в використанні, завдяки їх малій доступності для контакту з реагентами.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики одержаних матеріалів

№ п/п	Носій	Масова частка Ni, %	S _{BET} , м ² /г	V ₀ , мм ³ /г	V _{micro} , мм ³ /г
1	НВМ	0	973	1243	13
2	НВМ	0.5	828	1090	11
3	НВМ	1.25	940	1437	0
4	НВМ	2.5	1004	1287	0
5	НВМ	5.0	884	1305	16
6	НВМ3	0	1100	1781	0
7	НВМ3	0.5	971	1887	0
8	НВМ3	1.0	965	1480	0
9	НВМ3	1.75	850	1210	0
10	НВМ3	2.25	724	1050	0
11	НВМ3	2.5	792	1547	0
12	НВМ3	4.0	720	1175	–

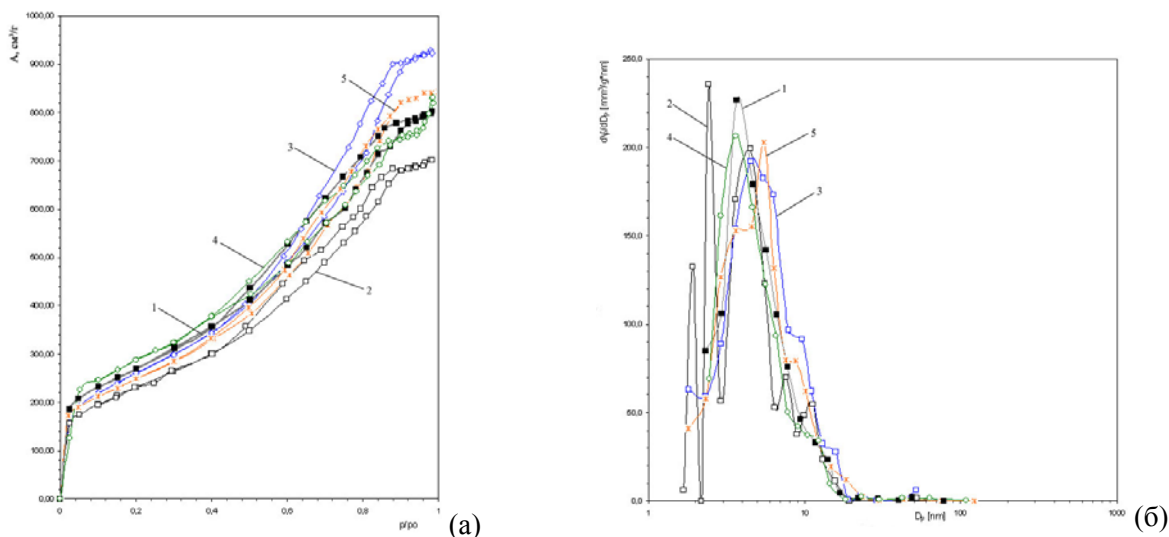


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розміром (б) НВМ (1) та каталізаторів з масовою часткою нікелю 0.5 (2), 1.25 (3), 2.5 (4), 5.0 (5)

Дослідження зразків НВМ і НВМ3 методом широко кутового розсіяння рентгенівського випромінювання підтвердили, що всі зразки, незалежно від щільності вуглецевого каркасу, характеризуються вираженою аморфною структурою. Однак, аналіз даних малокутового розсіяння рентгенівського випромінювання (МКР) виявив цікаві додаткові особливості структурної впорядкованості ущільненого вуглецевого каркасу. На рис. 3 у подвійних логарифмічних координатах [25] наведені криві малокутового розсіяння вуглецевих реплік, отриманих вимиванням наночастинок SiO₂ з вихідного карбонітату, а в табл. 2 – наведені значення структурних параметрів цих матеріалів.

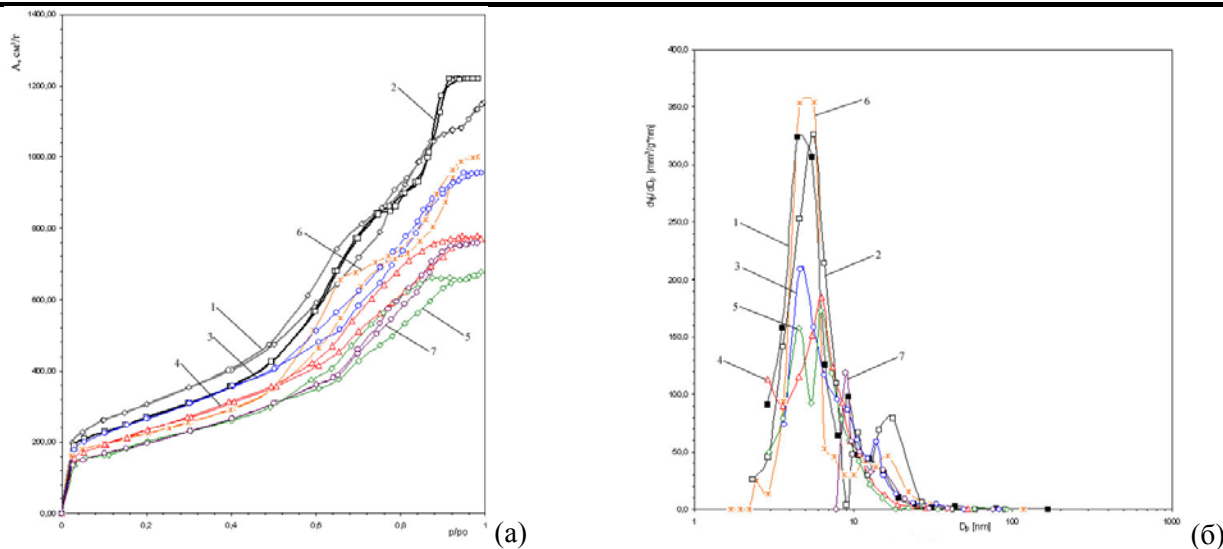


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розміром (б) НВМЗ (1) та каталізаторів з масовою часткою нікелю 0.5 (2), 1.0 (3), 1.75 (4), 2.25 (5), 2.5 (6), 4.0 (7)

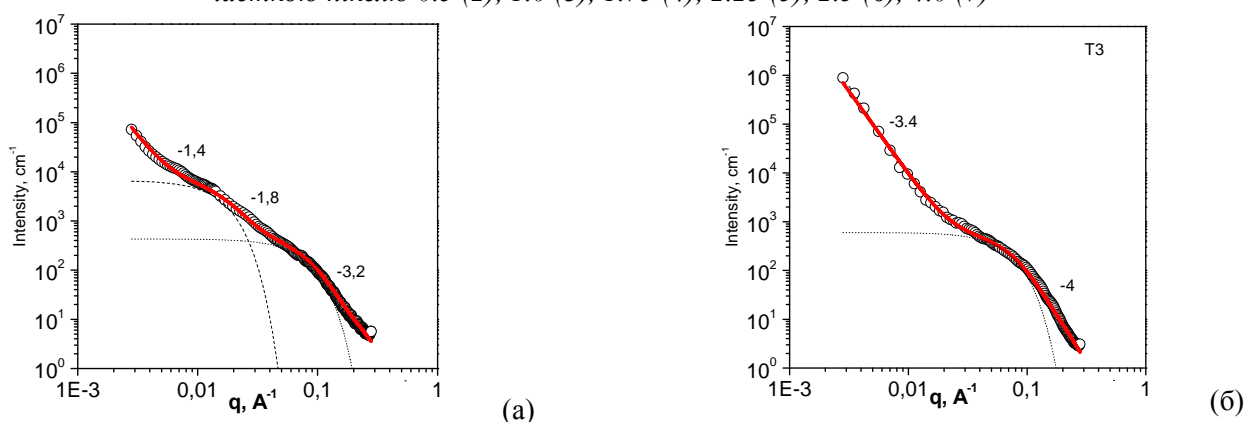


Рис. 3. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів в подвійних логарифмічних координатах вуглецевих реплік. Кружечки – експериментальні значення інтенсивності; відрізками прямих відзначені ділянки лінійних змін інтенсивності, що відповідають проаналізованим структурним рівням, суцільна лінія – апроксимуюча крива, підігнана до експериментальних даних з використанням рівняння (1) (штриховими лініями показано відповідні вклади Гіньє)

Як видно з рис. 3а і табл. 2, нахил другої ділянки кривої малокутового розсіяння рентгенівського проміння НВМ складає 1.8 і свідчить про наявність на другому структурному рівні масово-фрактальних агрегатів з діаметром 28 нм і фрактальною розмірністю 1.8. Таким чином, процес вимивання неорганічних наночасток і подальшої сушки матеріалу призводить до помітного зменшення діаметру первинних nanopor внаслідок деформації їх внутрішньої поверхні і до виникнення мікротріщин, що зв'язують сусідні первинні nanopori. Внаслідок цього з слабо агрегованих утворень, які формували силікатні частинки у вихідному силікагелі і в органо-неорганічних нанокмполітатах на його основі, утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з nanopor, зв'язаних між собою системою мікротріщин.

Таблиця 2

Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих малокутового рентгенівського розсіяння досліджуваних зразків

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації *	Нахил, s	Фрактальна розмірність, D_m чи D_s	R_g , нм	$\langle D_p \rangle$ ($2.58 \cdot \langle R_g \rangle$), нм
НВМ1	1	S	3.2	2.8	2.2	5.7
	2	M	1.8	1.8	11.0	28.4
	3	S	3.2	2.8	> 200	> 500
НВМ3	1	S	4	2	2.5	6.5
	2	S	3.4	2.6	> 200	> 500

Примітки. *Тип фрактала (M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал); s – нахил лінійної ділянки кривої МКР, наведеної у подвійних логарифмічних координатах; D – значення відповідної фрактальної розмірності; R_g – радіус обертання фрактального агрегату відповідного структурного рівня.

Криві розсіяння оптимізованого матеріалу (рис. 4 б) характеризуються наявністю двох лінійних ділянок. Результатом донасичення є суттєве згладжування внутрішньої поверхні первинних нанопор (значення розмірності поверхневих фракталів зменшується від 2.8 до 2 (гладка поверхня)).

При нанесенні каталітично активного металу спостерігається хоча і не значне, але зменшення питомої поверхні (табл. 1) з незначним зменшенням загального об'єму пор. Область розподілу пор за розмірами (рис. 1б, 2б) мало залежить від вмісту нікелю.

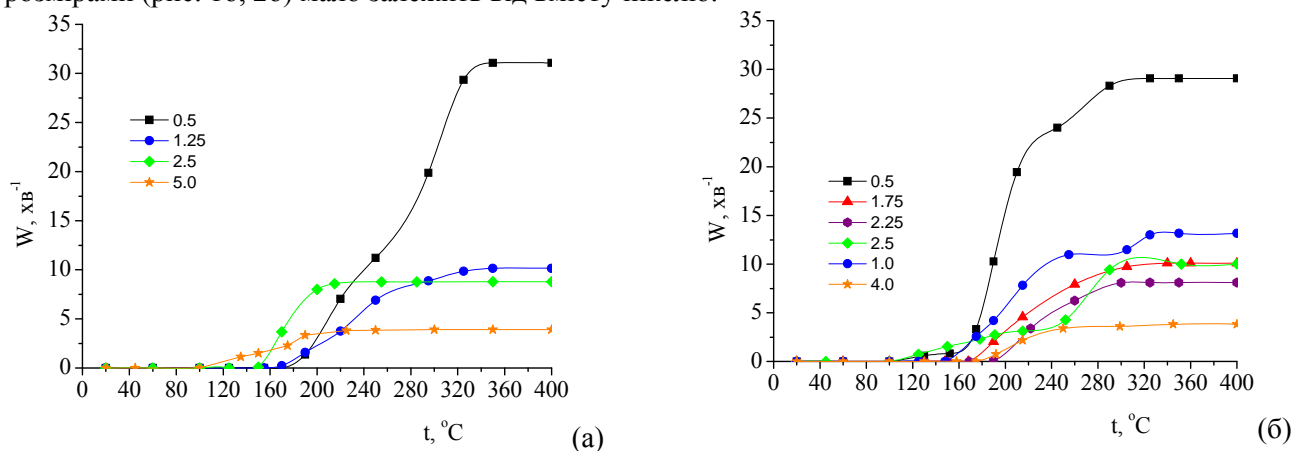


Рис. 4 Швидкість окиснення водню залежно від масової частки нікелю на НВМ (а) та НВМ3 (б)

На рис. 4 наведені залежності швидкості перетворення водню від температури. Показано, що всі зразки проявляли помітну каталітичну активність при температурі вище 160 $^\circ\text{C}$. Найвищу питому каталітичну активність виявили каталізатори з масовою часткою нікелю 0.5 %, а найнижчу – 5 %, незалежно від носія. Проте швидше водень окислюється на каталізаторах на основі НВМ 3 (рис. 4, 5). Це може бути зумовлено тим, що на ущільненій репліці каталітично активні часточки більш доступні для реагентів за рахунок відсутності мікропор. Особливо чітко це проявляється при порівнянні ступеня конверсії водню на каталізаторах з однією концентрацією нікелю, але на різних носіях (рис. 5). Як видно з рис. 5 каталітична активність систем на менш шорсткому носії перевершила активність на вихідному НВМ. Температура проходження реакції на 0.5Ni/НВМ3 змістилася в область більш низьких значень на 100 $^\circ\text{C}$ порівняно з 0.5Ni/НВМ. В інтервалі 250-300 $^\circ\text{C}$ на 0.5Ni/НВМ3 відбувається повне перетворення водню.

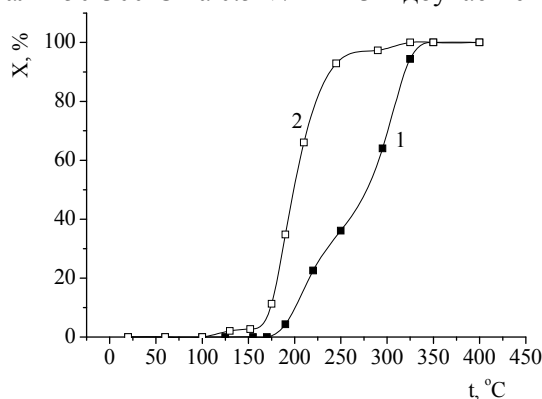


Рис. 5 Ступінь конверсії водню при окисненні залежно від температури на каталізаторах з масовою часткою нікелю 0.5% на НВМ (1) та НВМ3 (2)

Таким чином, синтезовано нікель/вуглецеві каталізатори на основі наноструктурованих вуглецевих матеріалів з різною шорсткістю вуглецевої поверхні. Проведені каталітичні дослідження реакції окиснення водню показали, що використання ущільнених наноструктурованих вуглецевих матеріалів як носіїв каталізаторів дозволяють знизити максимальну робочу температуру на 100 $^\circ\text{C}$, порівняно зі звичайними. Це зумовлено тим, що на гладенькій поверхні ущільненої репліки каталітично активні часточки більш доступні для реагентів за рахунок відсутності мікропор.

РЕЗЮМЕ

В роботі досліджено фізико-хімічні характеристики синтезованих нікель/вуглецевих каталізаторів на основі наноструктурованих вуглецевих матеріалів з різною шорсткістю. Показано ефективність використання оптимізованих наноструктурованих вуглецевих матеріалів у якості носіїв каталізаторів порівняно зі звичайними завдяки зниженню максимальної робочої температури на 100 $^\circ\text{C}$.

РЕЗЮМЕ

В работе исследованы физико-химические характеристики синтезированных никель/углеродных катализаторов на основе наноструктурированных углеродных материалов с разной шероховатостью.

Показано ефективність використання оптимізованих наноструктурованих вуглеродних матеріалів в якості носіїв катализаторів по сравнению с обычными благодаря снижению максимальной рабочей температуры на 100⁰С.

SUMMARY

Physico-chemical characteristics of synthesized Ni/carbon catalysts based on nanostructured carbon materials with different surface roughness were studied. It's shown that the efficiency of using optimized nanostructured carbon materials as catalyst supports because of maximum operating temperature decreasing by 100⁰С.

ЛІТЕРАТУРА

1. US Patent № 6123909. B01D53/04; B01D53/047; C01B23/00; F25J3/02. Method and apparatus for purification of argon / Yamamoto Takao, Yamashita Naohiko; Air Liquide Japan Ltd. – № 19990297632; Field. 04.05.1999; Publ. 26.09.2000. – 10 p.
2. Zhang J. J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications / J. J. Zhang (editor). – London.; Springer., 2008. – 1137 p.
3. Microporous activated carbons from ammoxidised anthracite and their capacitance behaviours / R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki [et al.] // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 1086–1092.
4. The effect of wetting on pore texture and methane storage ability of NaOH activated anthracite / A. Celzard, A. Perrin, A. Albiniak [et al.] // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 287–293.
5. Maroto-Valer M. M. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites / M. M. Maroto-Valer, Zh. Tang, Y. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2005. – V. 86, N. 14. – P. 1487–1502.
6. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials / M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón [et al.] // Carbon. – 2006. – V. 44, N. 13. – P. 2642–2651.
7. Catalytic supports on the base of activated anthracites and synthetic carbons / S. B. Lyubchik, L. P. Tikhonova, Yu.A. Tarasenko [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252, N. 17. – P. 6084–6088.
8. Nanostructured carbon and polymer materials – Synthesis and their application in energy conversion devices / D. Roy, B. Shastri, Md. Imamuddin [et al.] // Renewable Energy. – 2011. – V. 36, N. 3. – P. 1014–1018.
9. Kinetics and diffusional limitations in nanostructured heterogeneous catalyst with controlled pore texture / S. L. Pirard, Ch. Diverchy, S. Hermans [et al.] // Catalysis Communications. – 2011. – V. 12, N. 6. – P. 441–445.
10. Nanostructured carbons for solid phase extraction / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, B. Gawdzik [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256, N. 17. – P. 5216–5220.
11. Sieben J. M. Nanostructured Pt and Pt–Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation / J. M. Sieben, M. M. E. Duarte // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, N. 5. – P. 3313–3321.
12. Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials / A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509, N. 2. – P. S705–S708.
13. Augustyn W. G. The selective hydrogenation of acetylene on palladium–carbon nanostructured catalysts / W. G. Augustyn, R. I. McCrindle, N. J. Coville // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 388, N. 1-2. – P. 1–6.
14. Preparation and application of mesocellular carbon foams to catalyst support in methanol electro-oxidation / J. Bong Joo, P. Kim, W. Kim, J. Yi // Catalysis Today. – 2008. – V. 131, N. 1–4. – P. 219–225.
15. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes / C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari [et al.] // Power Sources. – 2007. – V. 172. – P. 578.
16. Synthesis of coin-like hollow carbon and performance as Pd catalyst support for methanol electrooxidation / Dingsheng Yuan, Changwei Xu, Yingliang Liu [et al.] // Electrochem. Communications. – 2007. – V. 9. – P. 2473.
17. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода / Г.И. Голодец. – К.: Наук. думка, 1977. – 360 с.
18. Наноструктуровані вуглецеві матеріали для паливних елементів / Л. В. Головка, Т. В. Ткаченко, В. А. Поважний, О. В. Мельничук // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Під ред. В.Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: «КІМ», 2010. – С. 468-492.
19. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем / Ю. С. Ліпатов, В. В. Шилов [та ін.]. – К.: Наукова думка, 1982.
20. Vonk C. G. FFSAXS's Program for Processing Small-Angle X-ray Scattering Data / C. G. Vonk. – Geleen.: DSM, 1974. – 83 p.
21. Структура темплованих нановуглецевих матеріалів з ущільненим вуглецевим каркасом / Л. В. Головка, Ю. П. Гомза, О. В. Мельничук [та ін.] // Полімерний журнал. – 2011. – № 1. – С. 21–27.
22. Електрокатализатори на основі активованого антрациту / Л. В. Головка, О. В. Мельничук, В. А. Бортишевський [та ін.] // Катализ и нефтехимия. – 2011. – №18. – С. 82–85.
23. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр – М.: ИЛ., 1948. – С. 781.
24. Barrett E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, N. 1. – P. 373–380.
25. Beaucage G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering / G. Beaucage // J. Appl. Crystallogr. – 1995. – V. 28. – P. 717–728.

Поступило до редакції 04.01.2012 р.