

На правах рукописи



БОРОВИКОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**Физико-химические свойства поверхности различных
наноматериалов по данным спектрофотометрии
и газовой хроматографии**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Белякова Любовь Дмитриевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Волощук Альберт Михайлович
Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

доктор химических наук, профессор
Ланин Сергей Николаевич
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация Химический факультет
Самарского государственного университета

Защита состоится **7 апреля 2011 года** в **16 час 30 мин** на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.259.02 при ИФХЭ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31. ИОНХ РАН.

Автореферат размещен на сайте Института: <http://phychе.ac.ru>

Автореферат разослан 4 марта 2011 года.

Ученый секретарь Совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.02

кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время сформировалось новое научно-техническое направление – нанотехнология, которое стало одним из самых прогрессивных направлений в современной науке. Интерес к наноразмерным объектам обусловлен тем, что их свойства существенно отличаются от свойств материала в массивном состоянии, и при их исследовании и применении выявляются принципиально новые эффекты и явления. В настоящее время в целях создания высокоэффективных композиционных материалов активно ведутся исследования по получению и изучению физико-химических свойств различных наноматериалов.

Химическое модифицирование поверхности разнообразных материалов широко используется для решения многих актуальных задач современной науки, техники и технологии, включая сорбцию и катализ, экологию и медицину, строительную и полимерную промышленность. Новым и перспективным направлением в нанотехнологии является получение наночастиц металлов и модифицирование ими адсорбентов различной природы, в частности кремнеземов. Одним из наиболее часто используемых металлов в катализе является палладий (Pd), поэтому исследование материалов на основе иммобилизованных частиц Pd на кремнеземе является важной задачей современной науки.

В последнее время все большее значение приобретают исследования наноматериалов на основе кластеров углерода, самыми многообещающими из которых являются ультрадисперсные алмазы (УДА). УДА получают при детонации мощных взрывчатых веществ, и это один из немногих материалов, который получают в настоящее время в промышленных масштабах.

Адсорбционные свойства таких алмазных материалов существенно зависят от метода получения и от функционального состава поверхности. В связи с этим важную роль приобретают химические и физико-химические методы направленного модифицирования поверхности алмазных материалов. Целью такого модифицирования является получение на их поверхности

преимущественно монофункционального, химически закрепленного слоя вещества как органической, так и неорганической природы. Таким образом, химическое модифицирование алмазных порошков приводит к созданию нового класса перспективных материалов, поскольку в них сочетаются уникальные свойства алмаза и специфические свойства привитого химического соединения. Актуальной задачей является исследование таких поверхностей методом хроматографии, отличающейся высокой чувствительностью, экспрессностью и информативностью. Преимуществом газохроматографического метода является возможность работать в области практически бесконечного разбавления адсорбата и в широком интервале температур. Это особенно важно при изучении межмолекулярных взаимодействий, когда необходимо получить данные по взаимодействию молекул данного вещества с реакционноспособными центрами поверхности адсорбента. Именно этот метод применен для исследования поверхностных свойств наноматериалов разной природы:

- а) кремнезема, модифицированного наночастицами палладия (НЧ Pd);
- б) ультрадисперсного алмаза, модифицированного разными способами.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-08-01014-а, 2006-2008 г.; 09-08-00566-а, 2009-2011 г.) и программ фундаментальных исследований (ОХНМ РАН 4.2, 2006-2008 г.; Президиума РАН №20, 2009 г.; П-8, 2010 г.).

Цель и задачи исследований: Целью диссертационной работы являлось изучение физико-химических свойств крупнопористого кремнезема (силохрома С-120), модифицированного наночастицами палладия, и химически-модифицированных ультрадисперсных алмазов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи:**

- Оптимизировать условия газохроматографического исследования ультрадисперсных порошков.
- Получить образцы нанокомпозитов (НК) адсорбцией НЧ Pd из обратномцеллярных растворов при разных мольных соотношениях воды и

ПАВ (АОТ – бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия) на поверхности силохрома и исследовать адсорбцию НЧ Pd на С-120 методом оптической спектрофотометрии.

- Для силохрома и НК методом ГХ определить термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) тестовых органических соединений различного строения в широком интервале температур.
- Для исходного и химически модифицированных адсорбентов УДА методом ГХ определить ТХА тестовых органических соединений различного строения в широком интервале температур.
- Рассчитать электронодонорные и электроноакцепторные характеристики поверхностей исследованных адсорбентов.

Научная новизна: В представляемой диссертационной работе впервые получены следующие результаты:

1. Исследованы адсорбционные свойства 16 образцов наноматериалов на основе кремнезема и углерода.
2. Исследована эволюция спектров оптического поглощения (ОП) обратно-мицеллярных растворов НЧ Pd, а также изменение спектров в результате адсорбции НЧ на С-120.
3. Впервые методом ГХ в области Генри изучены ТХА органических соединений различной природы на поверхности НК, содержащих НЧ Pd.
4. Методом ГХ в области Генри изучены ТХА органических соединений различной природы на поверхности исходного и химически модифицированных УДА.
5. Показано влияние модифицирования поверхности исследованных адсорбентов на их физико-химические свойства, в том числе на электронодонорные и электроноакцепторные характеристики поверхности.

Практическая значимость работы: Результаты работы могут быть использованы при приготовлении сорбентов, высококачественных капиллярных и насадочных колонок с химически-привитыми фазами, катализаторов разнообразной природы. Модифицированные образцы УДА

возможно использовать в качестве адсорбентов для хроматографии и концентрирования микропримесей.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты анализа спектров ОП обратно-мицеллярных растворов НЧ Pd в результате адсорбции их на поверхности С-120.
2. ТХА молекул различной природы, экспериментально определенные методом ГХ на исходных и модифицированных адсорбентах: С-120, С-120-АОТ, С-120-АОТ- Pd ($\omega_0 = 1.5, 3.0, 5.0$).
3. ТХА молекул различной природы, экспериментально определенные методом ГХ на исходном и химически модифицированных УДА.
4. Рассчитанные значения вкладов энергии дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции тестовых соединений, а также электронодонорные и электроноакцепторные характеристики поверхности исследованных адсорбентов.
5. Результаты оценки влияния модифицирования поверхности исследованных адсорбентов на их физико-химические свойства.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Всероссийском симпозиуме «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (Москва – Клязьма, 2007 г.), Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». (Москва-Клязьма, 2008 г.), XII Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва-Клязьма, 2008 г.), VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (г. Кисловодск, 2008), III Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО–2009 (Екатеринбург, 2009 г.), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009 г.), Московской конференции – конкурс молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2009», (Москва, 2009 г.), Всероссийском симпозиуме «Хроматография – народному хозяйству» (Дзержинск, 2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Материал изложен на ____ страницах машинописного текста, включает ____ рисунков и ____ таблиц. Библиография состоит из ____ источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование темы, отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, перечислены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) проведен анализ работ, посвященных способам синтеза НЧ металлов, изучению их свойств различными физико-химическими методами. Рассмотрены работы по изучению адсорбционных свойств модифицированных НЧ металлов адсорбентов.

Подробно описаны: метод синтеза УДА, их структура и химический состав. Рассмотрены преимущества и недостатки методов очистки УДА, различные способы модифицирования его поверхности, а также физико-химические методы исследования УДА. Обоснована актуальность темы и научная новизна диссертационной работы.

Во второй главе описаны объекты и методы их исследования.

Объекты исследования

НАНОКОМПОЗИТЫ. В работе были исследованы нанокompозиты на основе силохрома С-120, содержащие НЧ Pd (С-120-АОТ-Pd). НЧ Pd были получены радиационно-химическим методом восстановления ионов Pd^{2+} в обратно-мицеллярной системе $\text{Pd}^{2+}/[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]/\text{изооктан}$ в лаборатории нанокompозитных материалов (ООО «Ланаком»). Для синтеза использовали 0.02М водный раствор комплексной соли дихлорида тетрааминопалладия (2+) или 0.01М раствор хлорида палладия (2+) в соответствии со значениями

коэффициента солюбилизации ω_0 , равными мольному отношению $[H_2O]/[AOT]$, в растворе 0.15M AOT в изооктане. Были выбраны значения ω_0 : 1.5, 3.0 и 5.0. Приготовленные растворы предварительно барботировали аргоном, герметизировали и облучали γ -лучами Co^{60} (доза 15 кГр). По результатам атомносиловой микроскопии размер НЧ составляет около 2 нм.

В качестве адсорбента использовали кремнеземный адсорбент – силохром С-120. Адсорбцию НЧ Pd из мицеллярного раствора осуществляли следующим образом: к 1 г силохрома приливали 5 мл облученного мицеллярного раствора с НЧ Pd. Об адсорбции НЧ судили по изменению спектров оптического поглощения в зависимости от времени контакта с адсорбентом. Перед заполнением хроматографической колонки адсорбент промывали от избытка АОТ изооктаном и высушивали.

В табл. 1 приведены условные обозначения НК и параметры их пористой структуры, рассчитанные из изотерм адсорбции паров азота при 77 К. Как видно, после нанесения НЧ Pd на силохром С-120, его удельная поверхность S уменьшается, в то время как средний размер пор $d_{пор}$ увеличивается, т.е. при модифицировании закрывается часть мелких пор, и адсорбент становится более крупнопористым.

Таблица 1. Параметры пористой структуры исходного и модифицированных силохромов

Адсорбент	ω_0	$S, m^2/g$	$d_{пор}, nm$
С-120	-	150	20
С-120-АОТ	-	90	-
С-120-АОТ-Pd-1.5	1.5	93	30
С-120-АОТ-Pd-3.0	3.0	90	32
С-120-АОТ-Pd-5.0	5.0	82	32

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ НАНОАЛМАЗЫ. В качестве наноуглеродного материала в работе проведены исследования детонационного ультрадисперсного алмаза марки УДА-СП (ультрадисперсный алмаз в виде сухого порошка), выпускаемого в соответствии с ТУ РБ 28619110.001-95 предприятием НП ЗАО «СИНТА» (г. Минск). УДА-СП представляет собой порошок светло-серого цвета,

состоящий из агрегированных частиц УДА. Размер индивидуальных частиц составляет ~ 4.2 нм. УДА-СП получен из алмазной шихты марки ША-А методом очистки от неалмазных и неуглеродных примесей. Химическая очистка порошков проводилась в 50-60 % азотной кислоте при 230-240 °С и 80-90 атм.

Модифицирование УДА-СП в различных химически активных газовых средах проводилось на установке, разработанной в Лаборатории кристаллизации алмазных покрытий ИФХЭ РАН. В табл. 2 приведены способы обработки порошков УДА и параметры их пористой структуры, определенные методом низкотемпературной адсорбции паров азота.

Таблица 2. Способы обработки порошков УДА и параметры их пористой структуры

Адсорбент	Обработка	S_2 м ² /г	$d_{\text{пор}}$ нм
УДА-СП	детонационный взрыв, перегретая HNO_3	300	12
УДА-СП- H_2	H_2 , 850 °С, 1 час	286	12
УДА-СП- CCl_4	CCl_4 , 500 °С, 1 час, [Ar]	246	-
УДА-СП- Cl_2 - NH_3	Cl_2 , 600 °С, 1 час, NH_3 , 400 °С, 1 час	289	10
УДА-СП-Хр	кипящая хромовая смесь	258	-
УДА-СП- Cl_2	Cl_2 , 450 °С, 1 час	258	-
УДА-Э	алмазосодержащая шихта, газо-окислительная среда	300	-

АДСОРБАТЫ. Для изучения физико-химических свойств наноматериалов применяли тестовые соединения: нормальные алканы от C_6 до C_9 и специфические адсорбаты: бензол, ацетонитрил, ацетон, метиловый и этиловый спирты, нитрометан, диэтиловый эфир. Все используемые вещества относятся к классу «химически чистые». В табл. 3 приведены характеристики тестируемых веществ: M – молекулярный вес; α – поляризуемость, $\text{\AA}^3$; μ – дипольный момент, D; DN – электронодонорные энергетические характеристики молекул, ккал/моль, AN – электроноакцепторные энергетические характеристики молекул.

Таблица 3 Характеристики тестируемых веществ

Адсорбат	M	α , Å ³	μ , D	DN	AN
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.2	11.8	0	0	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100.2	13.6	0	0	0
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114.0	15.4	0	0	0
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	128	17.2	0	0	0
C ₆ H ₆	78.1	10.6	0	0.1	8.2
CH ₃ NO ₂	61.0	7.2	3.54	2.7	20.5
CH ₃ CN	41.1	5.4	3.94	14.1	18.9
(CH ₃) ₂ CO	58.1	6.4	2.85	17.0	12.5
CH ₃ OH	32.1	3.4	1.70	20.0	41.3
C ₂ H ₅ OH	46.1	5.1	1.68	19.9	36.9

Методы исследования

а) Спектрофотометрия (СФМ)

Предварительно методом СФМ была изучена эволюция спектров ОП НЧ Pd, полученных в обратно-мицеллярных растворах с разными значениями ω_0 , при хранении и адсорбции на поверхности С-120.

Спектры ОП образцов в пострadiaционный период регистрировали с помощью спектрофотометров "UNICO" и "Hitachi U-3310" (от 190 нм до 900 нм) относительно раствора АОТ/изооктан в присутствии кислорода воздуха. Длина оптического пути кварцевой кюветы – 1 мм.

б) Газовая хроматография (ГХ)

Для определения термодинамических характеристик адсорбции для НК и УДА использовали метод ГХ. Газохроматографические исследования проводили на хроматографах: «3700», Carlo Erba (Fison 800) с пламенно-ионизационным детектором; все измерения проводили в изотермическом режиме. В качестве газа-носителя использовался азот особой чистоты. Адсорбаты дозировали микрошприцом Hamilton-Bonaduz, Schneiz 10 мкл, причем пробы в некоторых случаях разбавлялись воздухом до достижения предела чувствительности прибора. Все опыты вели при избыточном давлении газа-носителя на входе в колонку 9.81 кПа. Данные снимали в интервале температур 393-493 К. Измерения проводили на металлических колонках длиной 25 см с внутренним диаметром 2

мм и пластиковых колонках длиной 25 см с внутренним диаметром 3 мм. Колонки промывали спиртом, тщательно высушивали и наполняли:

- силихромом С-120, исходным и образцами, модифицированными НЧ Pd (НК). Общий вес насадки – 0.30 г.
- наполнителем для газовой хроматографии CHROMATON-N-AW DMCS (размер частиц 0.40 – 0.63 мм) с иммобилизованными частицами УДА в количестве 0.09 г (что составляло $\approx 10\%$ от общей массы сорбента в колонке). Во всех случаях наполнитель и УДА тщательно перемешивали до однородного состояния. Общий вес насадки – 0.90 г.

Температуру колонок поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

в) Расчеты термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) по данным ГХ

При достаточно высоких температурах колонки и малых объемах пробы изотерма адсорбции подчиняется закону Генри.

Методом ГХ определяли времена удерживания адсорбатов t_R . В работе t_R измеряли в интервале температур 393 - 493 К шагом в 20 К. В случае адсорбции веществ, способных к специфическим взаимодействиям, пики не всегда были симметричными (рис. 1). В этих случаях времена удерживания определяли «методом медианы», т.е. по центру тяжести пика. Для сбора и обработки данных использовали программу Мультихром 1.5 (ЗАО «Амперсенд»).

Данные по t_R позволяют рассчитать чистый объем удерживания адсорбата по формуле:

$$V_N = (t_R - t_m) \cdot F_c \cdot j_3^2 \quad (1),$$

где t_R – время удерживания сорбата; t_m – время удерживания несорбирующегося вещества (в качестве такого вещества использовали метан); F_c – объемная скорость газа-носителя; j_3^2 – коэффициент Джеймса и Мартина (фактор коррекции на сжимаемость газовой фазы).

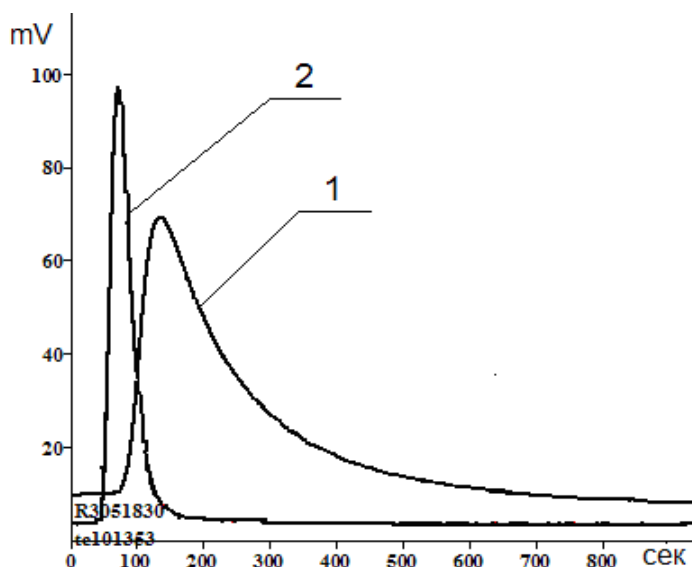


Рис. 1. Хроматографические пики нитрометана при 453 К на образцах: 1 – УДА-СП, 2 – УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$

Используя программу ThermoChrom. v. 2.5, рассчитывали константы Генри адсорбционного равновесия при разных температурах:

$$K_{1,C} = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{\text{уд}}} \quad (2),$$

где W_a – масса адсорбента;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность адсорбента. Затем строили зависимости $\ln K_{1,C} = f(1/T)$ (рис. 2 а, б),

из которых рассчитывали

дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{Q}_{a,1}$ и изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбции $-\Delta \bar{S}_1^\circ$.

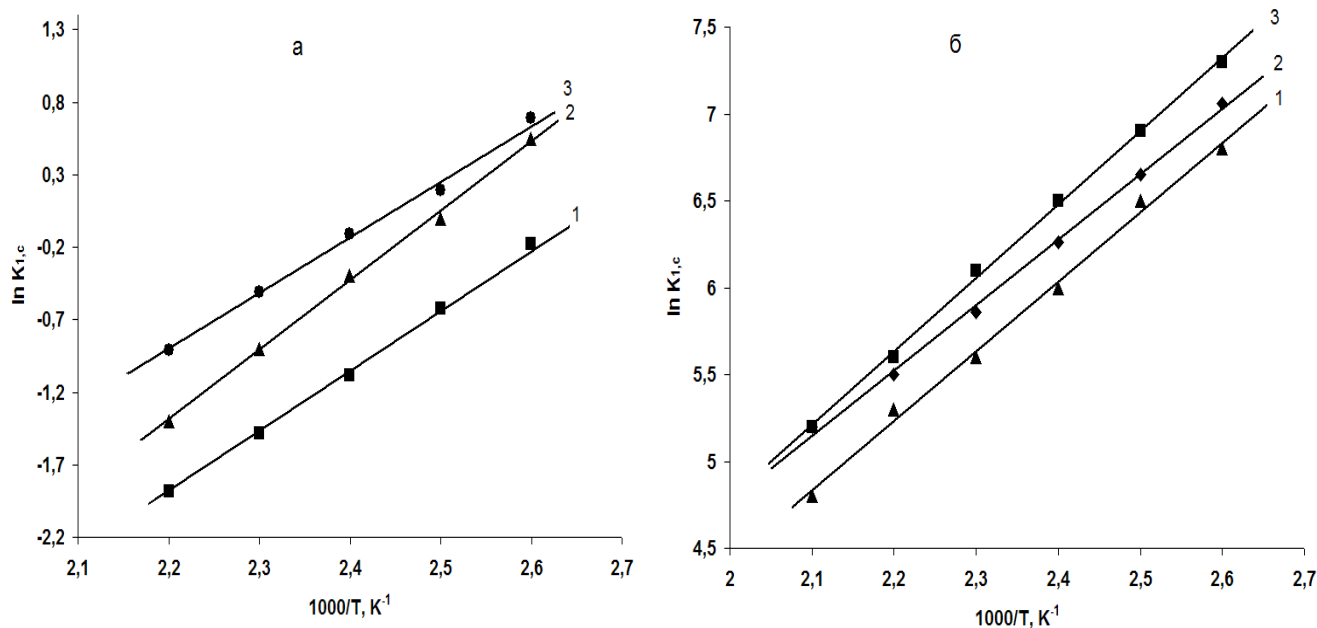


Рис. 2. Температурные зависимости констант Генри адсорбции бензола (1), нитрометана (2), ацетонитрила (3) на образце С-120 (а) и на образце УДА-СП- CCl_4 (б) от $1000/T$.

Для расчета вкладов дисперсионного и специфического взаимодействий в общую энергию адсорбции строили зависимости дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_{a,1}$ от поляризуемости α тестовых веществ (рис. 3.). Из этих

зависимостей для исследованных образцов рассчитаны вклады специфического взаимодействия адсорбатов:

$$\Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец.}} = \bar{Q}_1 (\text{сорбата}) - \bar{Q}_1 (\text{н-алкана}), \text{ кДж/моль.} \quad (3)$$

На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость $\bar{Q}_1$ от α на образце С-120-АОТ-Pd-1.5.

Энергию специфического взаимодействия за счет образования донорно-акцепторных комплексов можно представить в следующем виде:

$$\Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец}} = K_D AN + K_A DN \text{ или } \Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец}} / AN = K_D + K_A DN / AN \quad (4),$$

где AN и DN – электроноакцепторные и электронодонорные характеристики молекул адсорбатов, приведенные в табл. 3, K_D и K_A – константы, зависящие от электронодонорных и электроноакцепторных свойств поверхности адсорбента.

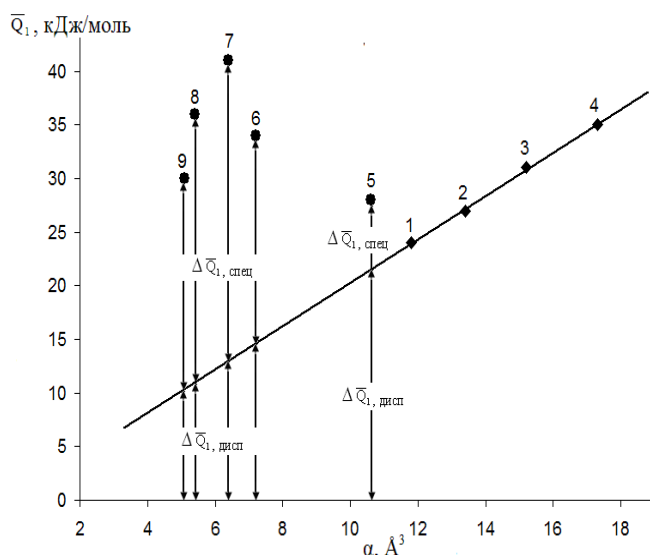


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости α для образца С-120₄₉₃-АОТ-Pd-1.5: 1,2,3,4 – *n*-гексан – *n*-нонан; 5 – бензол; 6 – нитрометан; 7 – ацетон; 8 – ацетонитрил; 9 – этанол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ:

Известно, что кремнеземы хорошо адсорбируют воду за счет образования водородных связей с гидроксильными группами поверхности. Вся адсорбированная вода удаляется при 473 К, при дальнейшем повышении температуры прогревания ОН-группы частично удаляются, появляются силоксановые группы –Si–O–Si–, т.е. химическое состояние поверхности

силохрома изменяется. Поэтому в данной работе были получены НК адсорбцией НЧ Pd на С-120 непрогретом (С-120₂₉₃-АОТ- Pd) и прогретых перед адсорбцией НЧ при 493 К и 673 К (С-120₄₉₃-АОТ-Pd, С-120₆₇₃-АОТ- Pd).

Нанокмозиты: C-120₄₉₃-AOT- Pd

а) Адсорбция НЧ Pd на поверхности C-120₄₉₃ по данным СФМ

Предварительно методом СФМ изучена адсорбция НЧ Pd, полученных с разными значениями ω_0 на поверхности C-120₄₉₃ (спектрофотометр Hitachi). Изменение спектров оптического поглощения НЧ Pd ($\omega_0 = 1.5$) в зависимости от времени контакта с поверхностью C-120₄₉₃ представлено на рис. 4.

Как видно из рис. 4, спектр НЧ Pd ($\omega_0 = 1.5$) в исходном растворе через месяц после синтеза имеет максимумы оптического поглощения в области 280 (I) и 320 (II) нм и слабо выраженный максимум при 360 (III) нм. После контакта с поверхностью силохрома вид спектра изменяется.

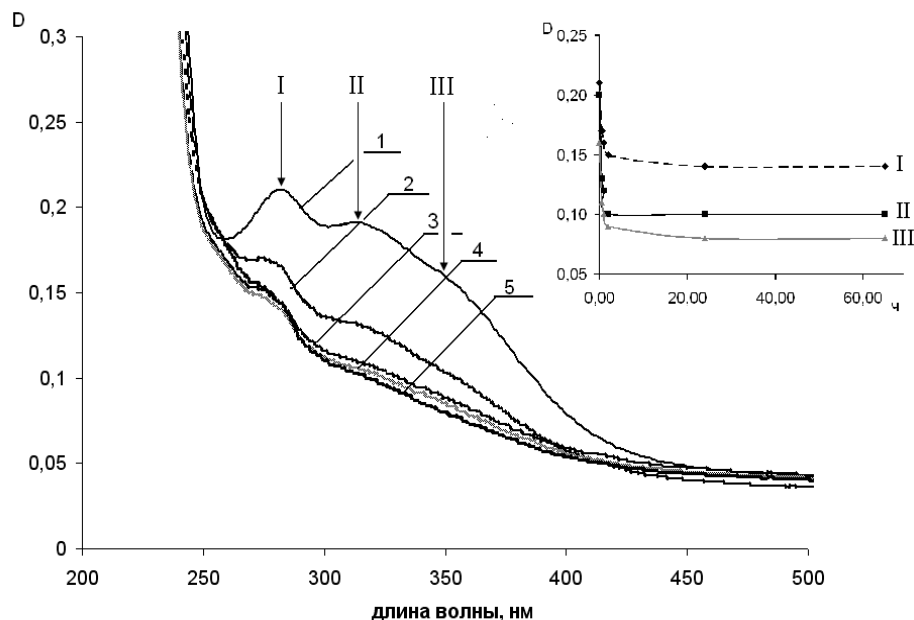


Рис. 4. Спектры оптического поглощения мицеллярного раствора НЧ Pd, $\omega_0 = 1.5$: 1 – исходного раствора НЧ Pd, 2 – через 30 мин. после контакта с поверхностью C-120, 3 – через 60 мин, 4 – через 90 мин, 5 – через 3 суток.

Спектр НЧ Pd, оставшихся в растворе после адсорбции (через 30 мин), отличается от исходного спектра: $\lambda_{\max 1} = 280$, $\lambda_{\max 2} = 320$, причем максимум при 360 нм после адсорбции исчезает, т.е. частицы, поглощающие в этой области спектра, полностью адсорбируются на поверхности. Заметно снижается интенсивность основных полос поглощения с 0.16 до 0.13 и 0.09, соответственно. Снижение интенсивности говорит об уменьшении концентрации НЧ в растворе, причем частицы, имеющие поглощение при $\lambda_{\max} \sim 320$ нм, адсорбируются сильнее, чем

частицы с максимумом поглощения при 280 нм. На вставке рис. 4 представлена кинетическая кривая адсорбции, откуда ясно видно, что значительные изменения ОП за счет адсорбции НЧ на С-120 регистрируются уже в первые 30 мин.

б) Термодинамические характеристики адсорбции по данным ГХ

Методом ГХ исследованы нанокомпозиты (НК), содержащие НЧ Pd, полученные при разных значениях ω_0 мицеллярных растворов (1.5, 3.0 и 5.0). Для всех адсорбентов и адсорбатов измерили ТХА. В табл. 4, 5 приведены данные по $\bar{Q}_1$, $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец}}$ и $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ для исходного С-120 и образцов, модифицированных АОТ и НЧ Pd.

Из табл. 4, 5 видно, что при модифицировании С-120 раствором АОТ в изооктане величины $\bar{Q}_1$ и $\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ для CH_3NO_2 немного уменьшаются, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, адсорбирующегося в основном за счет водородных связей, вклад специфического взаимодействия становится меньше на 13 кДж/моль.

Таблица 4. Величины $\bar{Q}_1$ (кДж/моль), $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ (кДж/моль), $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль К)) для исследованных адсорбатов на С-120 и С-120₄₉₃-АОТ

Адсорбаты	С-120 ₄₉₃			С-120 ₄₉₃ -АОТ		
	$\bar{Q}_1$	$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$	$\bar{Q}_1$	$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	28.0	-	80.2	25.0	-	78.9
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	32.6	-	85.4	29.6	-	88.3
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	35.0	-	90.2	35.3	-	100.1
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	40.3	-	96.4	38.9	-	106.7
C ₆ H ₆	32.8	7.0	85.2	31.0	7.2	95.3
CH ₃ CN	43.7	29.5	112.1	43.3	31.3	110.1
(CH ₃) ₂ CO	52.4	35.4	121.8	51.8	37.5	117.4
CH ₃ NO ₂	40.7	23.2	100.6	35.6	20.3	97.7
C ₂ H ₅ OH	58.1	43.6	126.3	45.0	34.0	106.8

Таблица 5. Величины $\overline{Q}_1$ (кДж/моль), $\Delta \overline{Q}_1$, спец. (кДж/моль), $-\Delta \overline{S}_1^\circ$ (Дж/(моль К)) для исследованных адсорбатов на C-120₄₉₃-АОТ- Pd-1.5 и C-120₄₉₃-АОТ- Pd-3.0.

Адсорбаты	C-120 ₄₉₃ -АОТ- Pd-1.5			C-120 ₄₉₃ -АОТ- Pd-3.0		
	$\overline{Q}_1$	$\Delta \overline{Q}_1$, спец.	$-\Delta \overline{S}_1^\circ$	$\overline{Q}_1$	$\Delta \overline{Q}_1$, спец.	$-\Delta \overline{S}_1^\circ$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	23.5	-	74.3	22.0	-	70.3
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	26.7	-	82.6	25.6	-	80.4
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	31.3	-	87.5	29.5	-	92.1
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	34.5	-	90.8	34.2	-	100.7
C ₆ H ₆	28.2	6.0	85.7	24.5	6.1	71.3
CH ₃ CN	36.1	28.1	98.7	40.1	30.8	91.6
(CH ₃) ₂ CO	40.5	30.6	100.4	45.5	34.4	107.6
CH ₃ NO ₂	34.3	21.2	95.7	36.6	24.0	80.0
C ₂ H ₅ OH	30.2	22.5	86.8	35.3	25.4	76.7

Как видно из табл. 5, для НК, содержащих НЧ Pd, вклад специфического взаимодействия по сравнению с C-120 и C-120-АОТ для всех полярных веществ заметно снижается. Таким образом, НК, содержащие НЧ Pd, менее специфичны, чем C-120. Это согласуется с данными для НК, содержащих НЧ Ag и НЧ Ni, а также с результатами исследования адсорбции НЧ металлов методом ВЭЖХ (литературные данные).

в) Влияние модифицирования поверхности силохрома НЧ Pd на адсорбционные свойства

Поскольку дисперсионные взаимодействия определяются поляризуемостью адсорбированных молекул, на рис. 5 приведены зависимости величин $\overline{Q}_1$ от поляризуемости молекул *n*-углеводородов на исходном силохроме и модифицированных образцах.

Из рис. 5 видно, что теплоты адсорбции *n*-углеводородов после модифицирования поверхности силохрома НЧ уменьшаются примерно на 5 кДж/моль, т.е. после модифицирования поверхность силохрома проявляет меньшую способность к дисперсионным взаимодействиям.

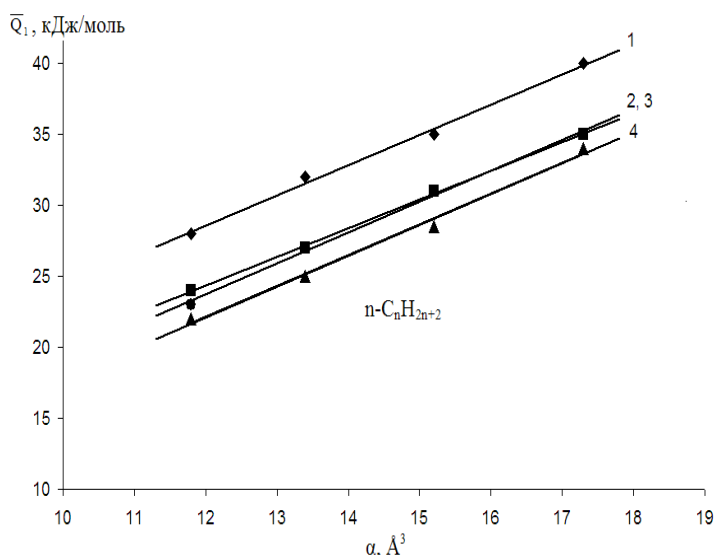


Рис. 5 Зависимость теплоты адсорбции *n*-углеводородов (C_6 - C_9) от поляризуемости для С-120 (1), С-120₄₉₃-АОТ- Pd-1.5 (2), и С-120₄₉₃-АОТ-Pd-5.0 (3), С-120₄₉₃-АОТ- Pd-3.0 (4).

Зависимость $K_{1,C}$ от ω_0 (размера НЧ). В табл. 6 приведены величины $K_{1,C}$ (см. стр.12, формула 2) для тестовых веществ на С-120 и образцах, содержащих НЧ Pd. На рис. 6 – зависимости $K_{1,C}$ от ω_0 .

Таблица 6. Величины $K_{1,C}$ для изученных тестовых молекул на образцах С-120 и НК.

Адсорбент Адсорбат	$K_{1,C}$, $\text{см}^3/\text{м}^2$			
	С-120	С-120-АОТ- Pd-1.5	С-120-АОТ- Pd- 3.0	С-120-АОТ- Pd -5.0
<i>n</i> - C_6H_{14}	0.06	0.09	0.09	0.10
<i>n</i> - C_7H_{16}	0.08	0.14	0.14	0.12
<i>n</i> - C_8H_{18}	0.14	0.19	0.21	0.19
<i>n</i> - C_9H_{20}	0.22	0.22	0.31	0.29
C_6H_6	0.07	0.17	0.15	0.13
CH_3NO_2	0.16	0.25	0.30	0.19
CH_3CN	0.25	0.29	0.34	0.26
C_2H_5OH	0.41	0.61	0.75	0.63

Как видно из табл. 6, величины $K_{1,C}$ для *n*-алканов, адсорбирующихся за счет дисперсионных взаимодействий, на чистом силихроме и модифицированных образцах отличаются мало; для бензола, адсорбирующегося специфически за счет образования π -связей, на С-120, содержащих НЧ Pd, наблюдается небольшой рост. На С-120, содержащих НЧ Pd с $\omega_0 = 1.5$ и 3.0, значения $K_{1,C}$ увеличиваются для ацетонитрила, нитрометана и этанола, адсорбирующихся за счет донорно-акцепторных взаимодействий и образования водородных связей. На поверхности

С-120-АОТ-Pd-3.0 величины $K_{1,C}$ достигают максимальных значений, в то время как на С-120-АОТ-Pd-5.0 они меньше.

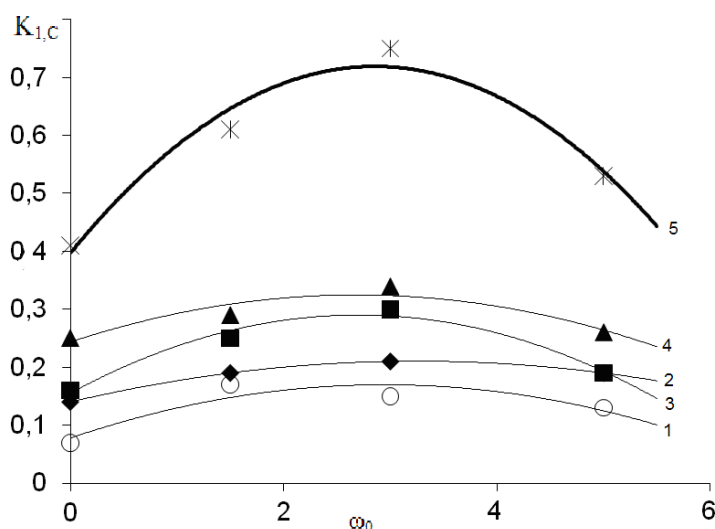


Рис. 6. Зависимости $K_{1,C}$ при 453 К от значения ω_0 для бензола (1), *n*-октана (2), нитрометана (3), ацетонитрила (4) и этанола (5) на С-120 и модифицированных НЧ Pd образцах.

Из литературы известно выражение для расчета диаметра водного пула ($d = K\omega_0$, где K – коэффициент пропорциональности). Поскольку размер НЧ зависит от величины ω_0 мицеллярного раствора, полученные результаты показывают, что размер НЧ Pd влияет на адсорбционные свойства НК.

Нанокмпозиты: С-120_{493, 673}-НЧ Pd

а) Влияние прогрева образца С-120 на адсорбцию НЧ по данным СФМ

Методом СФМ изучена адсорбция НЧ Pd на прогретом при 493 и 673 К образце С-120. При исследовании влияния на адсорбцию НЧ Pd из мицеллярных растворов с разными значениями ω_0 во всех случаях в определенный объем мицеллярного раствора НЧ Pd вводили навеску С-120 и регистрировали изменение спектров оптического поглощения раствора в зависимости от времени контакта с адсорбентом (рис. 7).

Спектр 2 относится к образцу С-120, прогретому при 493 К, т.е. содержащему на поверхности в основном ОН-группы, спектр 3 – к прогретому при 673 К и имеющему частично дегидроксилированную поверхность образца. Как видно из рис. 7, прогревание силохрома при 673 К приводит к более полной адсорбции НЧ металлов на его поверхности.

Из сравнения представленных на рис. 7 спектров НЧ Pd можно сделать заключение о том, что адсорбция НЧ на исследуемых образцах зависит от

предварительной термообработки, т.е. от химического состояния поверхности силохрома.

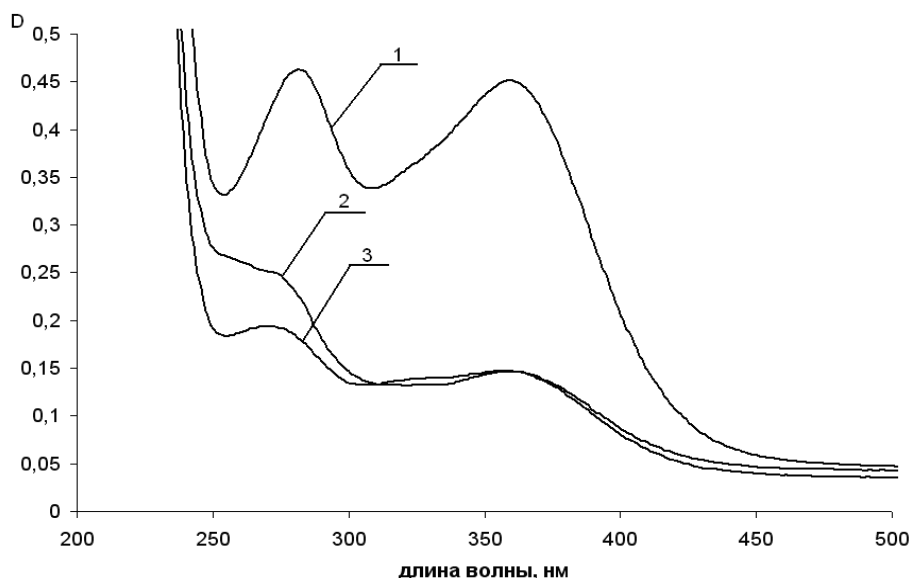


Рис. 7. Спектры оптического поглощения мицеллярного раствора НЧ Pd при значении $\omega_0 = 5.0$: 1 – исходный раствор НЧ Pd; 2 – спектр НЧ Pd после адсорбции на прогретом при 493 К С-120; 3 – спектр НЧ Pd после адсорбции на прогретом при 673 К С-120.

б) Влияние прогрева С-120 на адсорбционные свойства НК по данным ГХ

В табл. 7 приведены величины $K_{1,c}$, $\bar{Q}_1$, $\Delta\bar{Q}_{1,спец}$ для соединений разной природы для НК, полученных при адсорбции НЧ Pd на исходном С-120 и образце термообработанном при 493 К.

Таблица 7. Величины $\bar{Q}_1$, $\Delta\bar{Q}_{1,спец}$ (кДж/моль), $K_{1,c}$ (см³/м²) исследованных адсорбатов на образцах С-120₂₉₃ и С-120₄₉₃

Адсорбаты	С-120 ₂₉₃ -АОТ- Pd-5.0			С-120 ₄₉₃ -АОТ- Pd-5.0		
	$\bar{Q}_1$	$\Delta\bar{Q}_{1,спец.}$	$K_{1,c}$	$\bar{Q}_1$	$\Delta\bar{Q}_{1,спец.}$	$K_{1,c}$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	23.1	-	0.09	23.2	-	0.10
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	29.3	-	0.14	26.1	-	0.12
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	32.3	-	0.19	30.5	-	0.19
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	35.4	-	0.22	33.9	-	0.29
C ₆ H ₆	26.3	4.5	0.18	22.2	2.0	0.13
CH ₃ CN	37.0	26.4	0.25	28.5	18.4	0.19
(CH ₃) ₂ CO	46.7	33.8	0.41	34.4	21.9	0.39
CH ₃ NO ₂	35.3	20.7	0.29	29.0	16.7	0.26
C ₂ H ₅ OH	39.5	28.3	0.61	30.1	20.4	0.43

Как видно (табл. 7), константы Генри для нанокompозита, полученного при модифицировании наночастицами Pd силохрома, прогретого при 493 К, меньше, чем для непрогретого силохрома, что объясняется наличием в последнем адсорбированных молекул воды. При модифицировании НЧ Pd ($\omega_0 = 5$) термообработанного С-120 его поверхность становится менее полярной. Таким образом, химическое состояние поверхности С-120 влияет на адсорбцию НЧ Pd (данные СФМ), а также на адсорбционные свойства получаемых НК (данные ГХ).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ (УДА)

В работе методом ГХ проведены исследования ТХА адсорбатов разной природы (табл. 3) на исходном и модифицированных УДА (табл. 2).

На рис. 1 в качестве примера приведены хроматограммы нитрометана на исходном и модифицированном аммиаком УДА. Как видно из рисунка, время выхода специфически адсорбирующегося соединения при модифицировании УДА аммиаком существенно сокращается. Пики становятся симметричными, что говорит о большей однородности и меньшей полярности поверхности модифицированного образца. ТХА исследованных веществ для модифицированных образцов УДА приведены в табл. 8 – 10.

Таблица 8. Величины $\bar{Q}_1$, $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ (кДж/моль), $-\Delta \bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль К)) для исследованных адсорбатов на УДА-СП-Н₂ и УДА-СП-Хр.

Адсорбаты	УДА-СП-Н ₂			УДА-СП-Хр		
	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	50.4	-	81.5	36.3	-	69.5
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	59.6	-	96.5	42.1	-	74.6
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	68.1	-	102.2	49.2	-	81.0
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	78.4	-	116.8	54.3	-	110.0
C ₆ H ₆	55.3	11.4	100.6	47.2	14.4	102.3
CH ₃ CN	38.2	19.7	79.5	42.5	25.6	72.1
(CH ₃) ₂ CO	46.5	23.5	81.3	50.5	29.7	95.1
CH ₃ NO ₂	39.5	12.4	74.0	45.3	23.3	87.0
C ₂ H ₅ OH	36.5	18.8	65.1	49.2	35.0	85.0

Таблица 9. Величины $\bar{Q}_1$, $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ (кДж/моль), $-\Delta \bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль К)) для исследованных адсорбатов на УДА-СП-CCl₄ и УДА-СП-Cl₂.

Адсорбаты	УДА-СП-CCl ₄			УДА-СП-Cl ₂		
	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	49.4	-	83.6	42.5	-	80.0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	56.4	-	93.5	49.7	-	85.9
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	63.2	-	97.4	55.6	-	90.9
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	70.5	-	109.8	61.5	-	100.0
C ₆ H ₆	45.3	1.8	70.6	40.3	2.7	74.5
CH ₃ CN	35.3	9.7	78.6	40.5	19.2	85.4
(CH ₃) ₂ CO	37.4	9.4	85.5	43.5	18.8	90.1
CH ₃ NO ₂	35.1	4.7	80.3	34.4	10.3	81.8
C ₂ H ₅ OH	29.5	8.7	50.4	30.2	11.1	43.1

Таблица 10. Величины $\bar{Q}_1$, $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ (кДж/моль), $-\Delta \bar{S}_1^\circ$ (Дж/(моль К)) для исследованных адсорбатов на УДА-СП-NH₃ и УДА-Э.

Адсорбаты	УДА-СП-NH ₃			УДА-Э		
	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$	$\bar{Q}_1$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	32.2	-	39.5	23.1	-	60.5
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	38.2	-	64.2	26.5	-	69.3
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	43.3	-	79.9	30.2	-	76.1
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	48.4	-	92.2	36.9	-	82.5
C ₆ H ₆	37.3	8.5	54.4	36.6	16.0	90.5
CH ₃ CN	43.1	28.5	63.0	29.0	17.5	65.3
(CH ₃) ₂ CO	55.5	37.9	91.1	-	-	-
CH ₃ NO ₂	42.3	27.3	58.7	38.4	24.4	87.1
C ₂ H ₅ OH	73.5	60.3	114.1	-	-	-

Различные методы модифицирования поверхности УДА приводят к изменению ТХА практически всех исследованных веществ. В случае образца, модифицированного четыреххлористым углеродом, поверхность УДА становится практически неполярной. Вклад энергии адсорбции полярных веществ не превышает 10 кДж/моль. Для образца, модифицированного NH₃, наблюдается значительный вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции, особенно для этанола, что свидетельствует о гидрофильности поверхности исследованного адсорбента. Таким образом, различные методы

модифицирования позволяют целенаправленно изменять физико-химические свойства поверхности УДА.

а) Определение вклада дисперсионного взаимодействия

Вклад энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции определяли по адсорбции нормальных углеводородов. Поскольку дисперсионные взаимодействия адсорбат-адсорбент определяются поляризуемостью молекул (α), построены зависимости дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_1$ от α (рис. 8). Для n -углеводородов $\bar{Q}_1 = \Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп.}}$. На рис. 8 приведены также теплоты адсорбции n -углеводородов на графитированной термической сажи (ГТС) – неспецифическом однородном непористом углеродном адсорбенте. Как видно из рис. 8, для исходного образца УДА-СП, в отличие от модифицированных образцов, в ряду n -углеводородов теплоты адсорбции резко возрастают с увеличением числа атомов углерода. На модифицированных образцах, особенно в случае образца, обработанного хлором, теплоты адсорбции близки к теплотам адсорбции на ГТС.

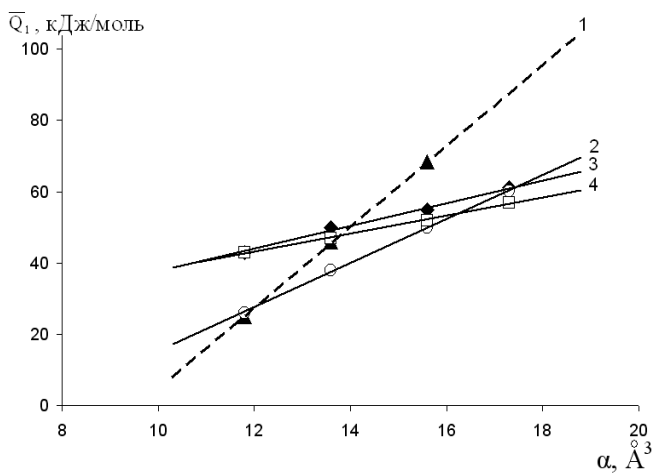


Рис. 8. Зависимость теплот адсорбции $\bar{Q}_1$ от поляризуемости адсорбируемых молекул n -углеводородов C_6 - C_9 на образце:
1 – УДА-СП, 2 – УДА-СП- NH_3 ,
3 – УДА-СП- Cl_2 , 4 – ГТС.

Из рис. 8 также видно, что вклады энергии адсорбции, приходящиеся на CH_2 -группу, составляют для УДА-СП около 20 кДж/моль, для УДА-СП- NH_3 – около 10 кДж/моль, для УДА-СП- Cl_2 – около 6 кДж/моль. Значения $\Delta \bar{Q}_{1, CH_2}$ около 20 кДж/моль характерны для активированных углей, что указывает на наличие в УДА-СП неалмазного аморфного

графита, содержащего микропоры. Обработка УДА различными модификаторами приводит к удалению значительной части аморфного углерода.

б) Определение вклада специфического взаимодействия

Вклад энергии специфического взаимодействия рассчитывали по формуле 3. Величины $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$ приведены в табл. 8-10. Как видно из таблиц, образцы УДА-СП- Cl_2 и УДА-СП- CCl_4 среди исследованных образцов характеризуются наименьшим вкладом $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$. Для трех образцов УДА построены зависимости $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}/\text{AN}$ от DN/AN (формула 4). Эти зависимости (рис. 9) линейны, определенные из них величины K_D и K_A , характеризующие электронодонорные и электроноакцепторные свойства исследованных образцов УДА, приведены в табл. 11.

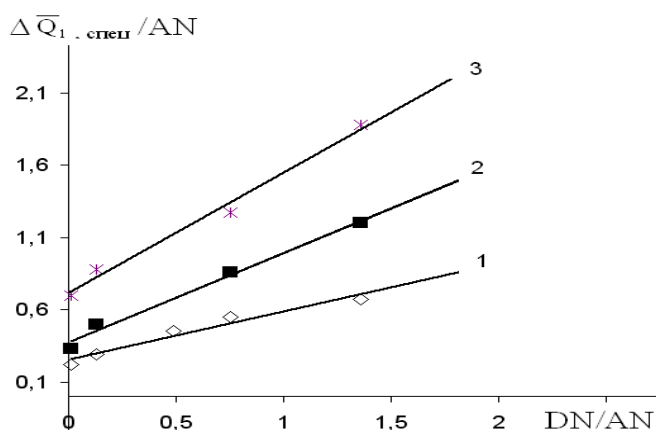


Таблица 11

Электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхности исследованных образцов УДА

Сорбент	K_D	K_A
УДА-СП- CCl_4	0.28	0.25
УДА-СП- Cl_2	0.50	0.40
УДА-СП- H_2	0.65	0.73
УДА-СП- NH_3	0.85	1.26

Рис. 9. Зависимость $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец.}}/\text{АН}$ от $\text{DN}/\text{АН}$ поверхности для модифицированных УДА: 1 – УДА-СП- CCl_4 , 2 – УДА-СП- Cl_2 , 3 – УДА-СП- H_2 .

Как видно из рис. 9 и табл. 11, способность к электроноакцепторным и электронодонорным взаимодействиям наибольшая у образца, модифицированного аммиаком, наименьшая у образца УДА-СП- CCl_4 .

ВЫВОДЫ

1. Оптимизированы условия газохроматографического исследования ультрадисперсных порошков НК и УДА. Экспериментально установлено, что содержание ультрадисперсного алмаза в колонке должно составлять не более 10 % от общей массы сорбента.
2. Получены нанокомпозиты (НК) С-120-АОТ-Pd из обратномиллярных растворов при разных мольных соотношениях воды и АОТ ($\omega_0 = 1.5, 3.0$,

- 5.0). Результаты изучения адсорбции НЧ Pd на кремнеземном адсорбенте силохроме С-120 методом спектрофотометрии показали, что адсорбция НЧ Pd на силохроме зависит как от химического состояния поверхности адсорбента, так и от значения ω_0 ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$) и происходит уже в первые 30 минут после контакта НЧ с поверхностью силохрома.
3. Методом ГХ для силохрома С-120 и нанокompозитов, содержащих НЧ Pd, определены ТХА тестовых соединений разной природы, что позволило установить зависимости изменения ТХА от значения ω_0 и от предварительной термообработки поверхности С-120. Установлено, что при модифицировании С-120 наночастицами Pd поверхность силохрома становится менее полярной.
 4. Методом ГХ для исходного и химически модифицированных УДА определены ТХА тестовых соединений разной природы. Показано, что различные способы химического модифицирования образцов УДА приводят к изменению ТХА практически всех исследованных веществ.
 5. Показано, что специфичность поверхности модифицированных УДА, обусловленная электронодонорными и электроноакцепторными взаимодействиями, убывает в ряду: УДА-СП- $\text{NH}_3 < \text{УДА-СП-Н}_2 < \text{УДА-СП-Cl}_2 < \text{УДА-СП-CCl}_4$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Белякова Л.Д., Буланова А.В., Ларионов О.Г., Паркаева (Боровикова) С.А., Спицын Б.В. Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 1. С. 66-74.
2. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства модифицированных порошков детонационного наноалмаза по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 2. С. 283-292.
3. Ревина А.А., Белякова Л.Д., Паркаева (Боровикова) С.А., Суворова О.В., Сергеев М.О., Золотаревский В.И. Изучение адсорбции наночастиц палладия на кремнеземе методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. № 6. С. 648-654.
4. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г., Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными

- наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 5. С. 713-722.
5. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Ларионова А.О., Паркаева (Боровикова) С.А. Суворова О.В. Исследование хроматографическим и спектрофотометрическим методами стабильных наночастиц железа, полученных радиохимическим методом в обратных мицеллах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 6. С. 821-829.
 6. B.V. Spitsyn, S.A. Denisov, N.A. Skorik, A.G. Chopurova, S.A. Parkaeva (Borovikova), L.D. Beliakova, O.G. Larionov. The developing of physical-chemical basic for detonation diamond in adsorption and chromatography // Diamond and Related Materials. 2010. V.19. P. 123-127.
 7. Белякова Л.Д., Буланова А.В., Ларионов О.Г., Паркаева (Боровикова) С.А., Спицын Б.В.. Адсорбционные свойства ультрадисперсного алмаза по данным газовой хроматографии. Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». ИФХЭ РАН. – Москва-Клязьма, 2007. С. 53.
 8. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Мотина О.В., Ревина А.А., Ларионов О.Г., Буланова А.В. Адсорбционные свойства силохрома, модифицированного наночастицами никеля в разных условиях, по данным газовой хроматографии Всероссийский симпозиум «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». ИФХЭ РАН. – Москва-Клязьма, 2008. С. 58.
 9. Белякова Л.Д., Паркаева (Боровикова) С.А., Ларионова А.О., Коломиец Л.Н., Муттик Г.Г. Влияние модифицирования поверхности ультрадисперсного алмаза. XII Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». ИФХЭ РАН. – Москва-Клязьма, 2008. С. 55.
 10. Паркаева (Боровикова) С.А., Баранова Е.К., Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н. Исследование газохроматографическим методом адсорбционных свойств кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия. VIII Международная научная конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет» – г. Кисловодск, 2008. С. 118-119.
 11. Паркаева (Боровикова) С.А., Коломиец Л.Н., Муттик Г.Г. Сравнение адсорбционных свойств силохрома, модифицированного наночастицами никеля и палладия, по данным газовой хроматографии. VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет» – г. Кисловодск, 2008. С. 139-140.
 12. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Паркаева (Боровикова) С.А. Хроматография для физико-химических измерений. Расчет некоторых термодинамических характеристик адсорбции. Методическое пособие. Самара. Изд-во «Универс групп» 2008 г. 14 с.
 13. Спицын Б.В., Денисов С.А., Скорик Н.А., Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Разработка физико-химических основ применения детонационного алмаза в адсорбции и хроматографии // Третья

- Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО–2009, Екатеринбург. С. 600.
14. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Баранова Е.К. Адсорбционные свойства нанокompозитов, полученных модифицированием наночастицами палладия кремнезема // Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО–2009, Екатеринбург. С. 674-676.
 15. Белякова Л.Д., Паркаева (Боровикова) С.А. Поверхностные свойства наноалмазов и модифицированных наночастицами палладия силохромов по данным газовой хроматографии // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии», Самара, 2009. С. 25.
 16. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Баранова Е.К., Коломиец Л.Н., Муттик Г.Г. Газохроматографический и спектрофотометрический методы изучения адсорбционных свойств силохромов, модифицированных наночастицами палладия // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии», Самара, 2009. С. 163.
 17. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д. Адсорбционные свойства нанодисперсных материалов по данным спектрофотометрии и газовой хроматографии // Московская конференция – конкурс молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2009», Москва 2009, С. 83.
 18. Паркаева (Боровикова) С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Денисов С.А., Спицын Б.В. Возможности газовой хроматографии для исследования адсорбционных свойств ультрадисперсных алмазов // Всероссийская конференция «Хроматография – народному хозяйству», Дзержинск, 2010. С. 35.
 19. Белякова Л.Д., Паркаева (Боровикова) С.А., Ревина А.А., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Ларионова А.О., Муттик Г.Г. Влияние радиационно-химической обработки на адсорбционные свойства ультрадисперсного алмаза // XIV Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма, 2010. С. 88.
 20. Паркаева (Боровикова) С.А., Красильникова О.К., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Влияние функционализирования поверхности ультрадисперсных алмазов на их пористую структуру // XIV Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма, 2010. С. 89.