



УДК 541.64

Изостерические теплоты сорбции углеводородов, спиртов и воды на кремнеземе, импрегнированном серебром

Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва.

Поступила в редакцию 14.04.2009 г.

Аннотация

Методом обращенной газовой хроматографии получены изостерические теплоты сорбции воды и органических веществ разных классов на широкопористом кремнеземе, импрегнированном наночастицами металлического серебра. Показано, что поверхность такого силохрома гидрофобна в высокой степени, теплоты неспецифически сорбирующихся веществ очень высоки.

Ключевые слова: газовая хроматография, силохром, наночастицы серебра, теплота сорбции.

By method of the reversed gas chromatography are received isosteric heats of sorption of hydrocarbons, alcohols and waters by silochrom, modified by metallic silver. It is shown, that surface such silochrom is hydrophobic in a high degree, and heats of non-specific interaction sorption are very high.

Key words: a gas chromatography, silochrom, nanoparticles of silver, heat of sorption

Введение

Особенный интерес к нанохимии и появление большого количества композитных материалов, в которых сочетаются совершенно разные по свойствам вещества, сделали злободневной задачу описания природы, энергетики и топографии активных центров поверхности твердых тел. Эти характеристики материала определяют его свойства в межфазных процессах, таких как адсорбция, катализ и т.п.

В качестве инструмента для изучения этих величин в данной работе использован предложенный авторами [1] вариант обращенной газовой хроматографии, позволяющий получать изостерические, отнесенные к определенной степени заполнения поверхности сорбента, характеристики сорбции низкомолекулярных веществ – молекулярных зондов. Наиболее корректной и информативной величиной при описании поверхности неоднородного сорбента является изостерическая теплота сорбции. Объектом исследования был образец кремнезема с нанесенными на поверхность микрочастицами металлического серебра.

Эксперимент

Были изучены химически чистый крупнопористый кремнезем марки силохром С-120 (образец С-120) и этот же кремнезем с нанесенными на поверхность микрочастицами металлического серебра (образец С-120-Ag). Характеристики исходного силохрома: поверхность – 120 м²/г, средний диаметр пор 20-30 нм, гранул – 0,16-0,20 мм [2]. Перед измерениями образец С-120 прокаливали при 450°С в течение 3-х часов. Образец С-120-Ag готовили следующим образом: исходный силохром С-120 помещали в круглодонную колбу и при непрерывном встряхивании по каплям добавляли водный 10% раствор нитрата серебра до того момента, когда зерна силохрома начали прилипать к стенкам колбы. Этот момент означает достижение полного заполнения пор силохрома раствором.

Далее образец высушивали на воздухе при 120-140° и прокаливали на воздухе при 450° в течение 3-х часов для разложения нитрата до металлического серебра. Массовое содержание серебра в силохроме составило 8% мас. Диаметр частиц металлического серебра по данным рентгенографии - 14 нм. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Со-излучении, расчет размеров частиц основан на анализе формы дифракционных линий. При расчете использовали формулу Селякова-Шеррера: $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$, где: λ - длина волны рентгеновского излучения, β - интегральная ширина линии, θ - угол Вульфа – Брэгга.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД, с детектором по теплопроводности. Условия опыта: газ-носитель – гелий, расход гелия 30 мл/мин, детектор по теплопроводности, ток моста – 100 ма, температуры опыта - 99, 120, 140 и 164°С. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение 2 час. Опыты на обоих образцах проводили на параллельных колонках с приблизительно одинаковой массой наполнителя, что позволило при обсуждении результатов сопоставлять некоторые данные, взятые непосредственно из опыта.

В качестве сорбатов - индикаторов природы активных сорбционных центров, так называемых молекулярных зондов, использовали низкомолекулярные вещества, способные к разным типам межмолекулярных взаимодействий: *n*-алканы (*n*-гексан - *n*-нонан), алкены (*n*-октен-1), ароматические углеводороды (бензол), нормальные предельные одноатомные спирты (метанол, этанол, бутанол-1) и воду.

При выборе сорбатов и обсуждении результатов учитывали, что прокаливание исходного гидратированного кремнезема при 200°С удаляет сорбированную воду. Концентрация поверхностных гидроксильных групп полностью гидроксильированного аморфного кремнезема составляет ~8 мкмоль/м². При прокаливании при 450°С гидроксильный покров кремнезема в значительной мере удаляется, и концентрация поверхностных гидроксильных групп такого образца снижается до ~3 мкмоль/г [3]. Таким образом поверхность образца С-120 состоит из гидрофобных силоксановых участков и остаточных гидроксильных групп. При этом надо учитывать, что при прокаливании с поверхности кремнезема в первую очередь удаляются соседние гидроксилы, связанные водородной связью. Поверхность импрегнированного металлом кремнезема С-120-Ag содержит помимо этого частицы металлического серебра

Для каждого сорбата в соответствии с [1] записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы размытых асимметричных пиков проводили плавную кривую *I*, которая является

распределением: высота пика в максимуме, h , – время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа, τ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки, взятой на этой кривой, рассчитывали концентрацию сорбата в кремнеземе a , соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе p и изостерическую величину удерживаемого объема V по формулам: $a = b S_a / M g$, $p = b u h R T / M w$, $V = \tau w g$, где S_a – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой l до этой точки, b – отклик детектора для сорбата при скорости диаграммной ленты u , M – молярная масса сорбата, g – масса кремнезема в колонке, R – универсальная газовая постоянная, T – температура опыта, w – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта. Из этих данных рассчитывали изотермы сорбции a , мкмоль/г (p , мм рт ст), a , мкг/г (p , мм рт ст), для фиксированных значений a – изостеры сорбции: $\ln p (1/T)$, и далее – изостеры по $Q_{is} = R (\partial \ln p / \partial (1/T))_a$ рассчитывали изостерические теплоты сорбции и анализировали зависимости $Q_{is}(a)$ [4,5]. Изотермы сорбции, представленные в координатах; a , мкмоль/г (p/p_s) для спиртов и n -алканов в некотором гомологическом интервале совпадали. Для таких общих изотерм строили изостеры в координатах $\ln (P/P_s) - 1/T$ и рассчитывали изостерические теплоты сорбции гомологов за вычетом теплоты конденсации $\Delta Q = Q_{is} - L$. Теплоты конденсации L для опытного температурного интервала рассчитывали из $\ln P_s(1/T)$, используя уравнение Антуана [6]. Кроме того теплоты сорбции рассчитывали из изостерических величин удерживаемого объема по формуле $Q_{ch} = -R \partial n(V/T) / \partial (1/T)$ [4,5].

Результаты, полученные хроматографическим методом, сопоставлены с результатами измерения теплот сорбции на калориметре Q_k . Теплоту сорбции низкомолекулярного вещества сорбентом принято сравнивать с теплотой конденсации сорбата при этих условиях.

Результаты и обсуждение

Алканы способны только к неспецифическим дисперсионным взаимодействиям, величину которых определяет главным образом поляризуемость α [7,8]. Они слабо удерживаются гидроксильными кремнеземами и их изотермы сорбции (напр. n -гексана) линейны или вогнуты к оси давления. На таком образце Q_k n -гексана в начальной области заполнения соответствует сорбции на наиболее активных центрах и составляет ~ 45 кДж/моль, далее с увеличением заполнения и включением в процесс сорбции менее активных центров сорбции теплота быстро падает до ~ 30 - 32 кДж/моль, практически до теплоты конденсации [9,10].

Таким образом, сорбционное поле даже химически чистого кремнезема энергетически неоднородно, центрами повышенного сорбционного потенциала могут быть, например, места контакта глобул, геометрические дефекты структуры. Частичное или полное удаление гидроксильного покрова мало сказывается на сорбционной активности кремнезёмов по отношению к n -алканам. Значения теплоты сорбции в области средних концентраций снижаются незначительно, а в области малых заполнений они практически не изменяются [9,10].

Нанесение на поверхность силохрома микрочастиц металлического серебра резко увеличивает сорбцию n -алканов. Изотермы этих углеводородов на образце С-120-Ag выпуклы к оси концентраций, что обнаруживает значительное сродство к поверхности модифицированного образца, и при одном и том же равновесном

давлении сорбция гомологов *n*-алканов увеличивается с их молярной массой (рис.1). При измерении контактных потенциалов в [11] было обнаружено, что в неполярных молекулах и даже в атомах инертных газов при адсорбции на проводниках, металлах, углероде, возникают большие наведенные дипольные моменты за счет поляризации адсорбированных молекул полем двойного электрического слоя, образованного свободными электронами поверхности проводника и соответствующим внутренним положительным зарядом. Следует предположить, что при сорбции *n*-алканов на импрегнированном серебром кремнеземе помимо дисперсионных сил проявляются неспецифические индукционные электростатические силы, величину которых также определяет поляризуемость.

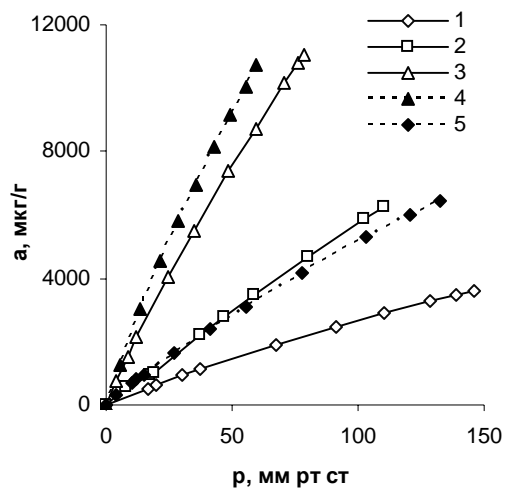


Рис.1. Изотермы сорбции *n*-гексана (1), *n*-гептана (2), *n*-октана (3), *n*-октена (4) и бензола (5) на кремнеземе С-120-Ag при 99°C

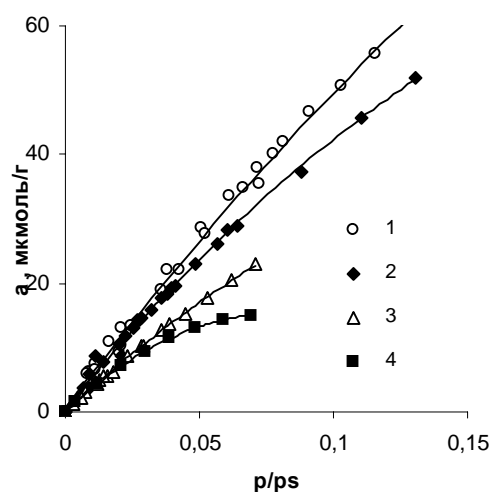


Рис.2. Общие изотермы *n*-алканов С₆-С₉ при 99, 120, 145 и 164°C (1,2,3 и 4, соответственно)

В координатах $a(\text{мкмоль/г})-P/P_s$ изотермы сорбции гомологов *n*-алканов С₆-С₉ совпадают (рис.2). Это указывает на одинаковый механизм сорбции гомологов на кремнеземе. Зависимость $\Delta Q(a)$ хорошо ($R=0.9999$) описывает полином третьей степени: $\Delta Q = 2E-06a^3 - 0,0009a^2 + 0,1702a + 11,811$, который по $\Delta Q+L$ и может быть использован для оценки теплоты сорбции гомолога в области средних заполнений.

Значения Q_{is} *n*-гексана в начальной области концентраций a в С-120-Ag высоко, ~ 45 кДж/моль, затем с заполнением падает, а далее в отличие от исходного кремнезема, начинает быстро расти, и во всем интервале заполнений значительно превышает его L (рис.3). Таким образом, с нанесением на кремнеземе наночастиц металлического серебра его поверхность приобретает способность к значительно более сильным неспецифическим взаимодействиям, чем взаимодействие с частично дегидроксигированным кремнеземом. При этом последующий быстрый рост Q_{is} происходит за счет проявления в сорбционном слое взаимодействия сорбат-сорбат. Это происходит при локальном неравномерном заполнении поверхности сорбента сорбатом с образованием в местах первичной сорбции изолированных многослойных кластеров. Зависимость Q_k-a имеет такой вид для сорбции *n*-гексана и бензола на кремнеземах, гидроксилы которого частично заменены модифицированием на триметилсилильные группы, то есть сорбентах с резко выраженной неоднородностью поверхности [9,10].

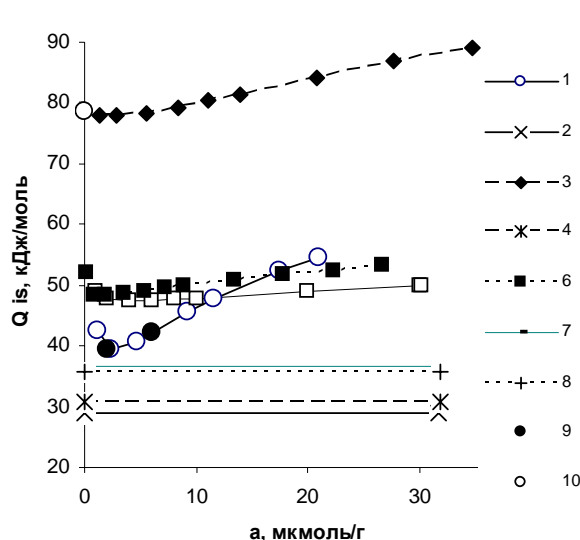


Рис.3. Зависимость $Q_{is}(a)$ *n*-гексана (1), бензола (3), *n*-октана(5), октена-1 (6), *L n*-гексана (2), бензола (4), *n*-октана (7), октена-1 (8), Q_{ch} *n*-гексана (9), бензола (10) для кремнезема С-120-Аg

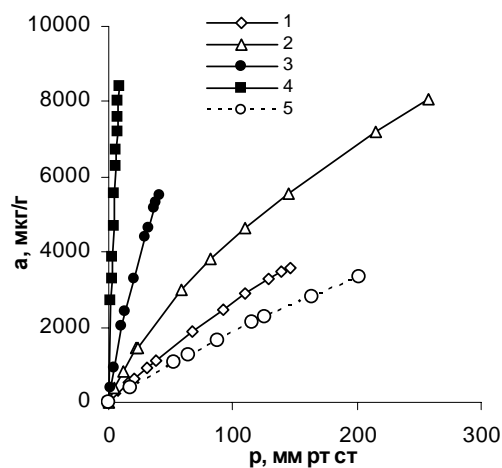


Рис.4. Изотермы сорбции *n*-гексана (1), метанола (2), этанола (3), бутанола-1 (4) и воды (5) на кремнеземе С-120-Аg при 99°C

$Q_{is}(a)$ более тяжелых гомологов *n*-гексана на образце С-120-Аg, например *n*-октана, носит аналогичный характер (рис.3), хотя падение величин теплоты сорбции в начальной области, объясняемое неоднородностью сорбционного поля, выражено менее явно. Значения Q_{is} *n*-октана во всем интервале заполнений также значительно превышает его теплоту конденсации.

Непредельные углеводороды сорбируются гидрофильными кремнеземами сильнее, чем предельные с тем же числом атомов углерода в молекуле, с близкой поляризуемостью, а следовательно с близким вкладом неспецифических дисперсионных взаимодействий. Это объясняют проявлением водородных связей π -электронов алкенов с гидроксильными группами силохрома. Полное дегидроксилирование поверхности силохрома приводит к снижению сорбции алкенов до уровня алканов [7].

n-Октен-1 удерживается импрегнированным образцом С-120-Аg сильнее, чем *n*-октан – изотермы алкена лежат значительно выше изотерм предельного углеводорода (рис.1). Такое превышение нельзя объяснить только специфической сорбцией *n*-октена на остаточных гидроксильных группах за счет водородных связей. Импрегнированный серебром кремнезем проявляет способность к специфическим взаимодействиям, но она иного рода: известно, что непредельные углеводороды способны образовывать с переходными металлами связи по донорно-акцепторному типу, и взаимодействие *n*-октена с силохромом С-120- Аg можно рассматривать как слабую хемосорбцию [8].

Характер зависимости $Q_{is}(a)$ *n*-октена таков же, как для алканов, а значения теплот сорбции несколько выше, чем Q_{is} *n*-октана и значительно выше *L* (рис.3).

Ароматические углеводороды на гидрофильных кремнеземах сорбируются как за счет дисперсионных взаимодействий, так и за счет взаимодействий квадрупольных молекул с диполями гидроксильных групп [7], на дегидроксилированной поверхности ароматические углеводороды сорбируются на уровне *n*-алканов с тем же числом

атомов углерода в молекуле. Удаление гидроксильных групп с поверхности сорбента снижает теплоту сорбции бензола до значений теплоты сорбции *n*-гексана [10].

Теплота сорбции бензола на исходном гидроксильном кремнеземе Q_k в начальной области заполнения составляет ~ 50 кДж/моль, с увеличением концентрации углеводорода в сорбенте она монотонно снижается до ~ 38 кДж/моль. Удаление гидроксильных групп с поверхности сорбента снижает сорбцию и теплоту сорбции бензола до значений сорбции *n*-гексана [10].

Кремнезем, импрегнированный серебром, по сравнению с С-120 относительно бензола проявляет не только более высокую сорбционную емкость, но и его сорбционные центры по отношению к бензолу более активны.

Для образца С-120-Ag, как это видно из рис.1, несмотря на значительное снижение концентрации –ОН групп на поверхности силохрома при прокаливании при 450°C для всех температур опыта изотермы бензола лежат выше изотерм *n*-гексана, а значения теплоты Q_{is} ароматического углеводорода превышает значения Q_{is} *n*-алкана почти в два раза (рис. 3). Очевидно, что адсорбцию бензола на импрегнированном кремнеземе определяют те же силы, что и для *n*-гексана, то есть – дисперсионные и индукционные электростатические, но эти силы действуют на коротких расстояниях (в пределах одного слоя), и объяснить отмеченное выше расхождение характеристик сорбции алкана и ароматического углеводорода можно более выгодной ориентацией молекул бензола относительно поверхности – "плашмя". Таким образом, сорбцию на таких поверхностях определяют не только среднемолекулярные характеристики, но и геометрия молекулы и способ ее ориентации относительно поверхности.

Спирты и вода в силу своей высокой полярности проявляют исключительно высокое сродство к поверхности гидроксильного кремнезема за счет водородных связей с гидроксильными группами поверхности. Эти специфические силы дают основной вклад во взаимодействие спиртов с кремнеземами. Кроме того возможна хемосорбция, реакция поверхностной этерификации кремнезема спиртами и регидратация силоксановых мостиков за счет хемосорбции воды. Удерживание специфически сорбирующихся спиртов на силикагелях в сотни раз превышает удерживание *n*-алканов с близкой температурой кипения, а вода сорбируется необратимо. Удаление с поверхности кремнезема гидроксильных групп приводит к снижению сорбции спиртов и воды [7,12,13]. Очевидно, что спирты и вода как молекулярные зонды являются хорошими индикаторами присутствия на поверхности сорбента гидроксильных групп.

Нанесение на поверхность силохрома наночастиц серебра снижает гидрофильность поверхности настолько, что спирты сорбируются на уровне *n*-алканов, а вода выходит из хроматографической колонки раньше менее полярного метанола. Следует предположить, что спирты и вода предпочтительно сорбируются на остаточных гидроксильных группах поверхности С-120-Ag

Изотермы сорбции первичных одноатомных спиртов этанол – бутанол-1 в координатах $a(\text{мкмоль/г}) - P/P_s$ на С-120-Ag совпадают. Метанол выпадает из гомологического ряда – его изотерма лежит гораздо ниже общей изотермы спиртов.

Согласно калориметрическим данным [9,13] теплота сорбции Q_k метанола на гидроксильном кремнеземе в начальной области заполнения, которая соответствует сорбции на наиболее активных центрах, очень велика ~ 70 кДж/моль. Далее, по мере заполнения поверхности сорбатом значение Q_k снижается. При прокаливании кремнезема сорбция спиртов и воды сильно падает, однако значения теплоты в начальной области заполнения остается высокой, а далее падают почти до теплоты конденсации.

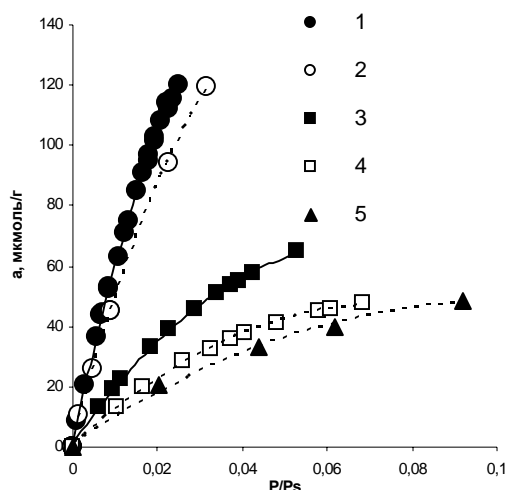


Рис.5. Изотермы го спиртов C_2 - C_4 при 99 (1) и 164°C (3) и изотермы метанола при 99 (2) и 164°C(4) и изотерма воды при 164°C (5) на силохроме С-120-Ag

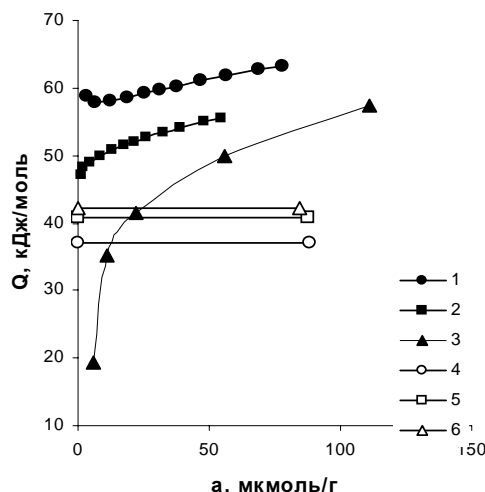


Рис.6. Зависимость $Q_{is}(a)$ метанола (1), этанола (2) и воды (3) на силохроме С-120-Ag, теплоты конденсации L метанола (4), этанола (5) и воды (6)

Теплота сорбции метанола Q_{is} в начальной области заполнения силохрома С-120-А (рис.6) снижается до 62 кДж/моль. Имеет место хорошее совпадение величин Q_k и Q_{is} в области малых заполнений для кремнезёмов, модифицированных серебром, С-120-Ag, и триметилсиланом, когда гидрофильная поверхность кремнезёма заменяется на гидрофобную, но с низким потенциалом дисперсионных сил [13]. Это указывает на то, что при силанизировании и при нанесении серебра на кремнезём в первую очередь с поверхности исчезают наиболее активные гидроксильные группы. С увеличением концентрации метанола в модифицированных кремнезёмах a , быстро начинает проявляться взаимодействие сорбат-сорбат, и наблюдается рост теплоты сорбции. Такой ход зависимости Q - a возможен, если заполнение поверхности происходит неравномерно, на изолированных участках с образованием многослойных кластеров, и когда начинает доминировать локализованная сорбция. Для силохрома с серебром это проявляется очень быстро, при концентрации метанола в силохроме $\sim 0,01$ мкмоль/г. Следует отметить также хорошее совпадение теплот сорбции метанола Q_{is} и Q_{ch} (рис.6). При этом во всем интервале концентраций теплота сорбции спиртов останется выше теплоты конденсации, в то время как на дегидроксилированном образце теплоты сорбции спиртов оказываются на уровне теплоты конденсации. Очевидно, что при сорбции спиртов на импрегнированном серебром образце вклад неспецифической сорбции за счет алкильного радикала становится особенно значительным. То, что спирты индицируют присутствие на поверхности металлического серебра – очевидно, так как по отношению ко всем спиртам импрегнированный образец проявлял каталитическую активность в реакции межмолекулярной дегидратации спиртов.

Интересно, что если при одних и тех же условиях, при равных концентрациях в паровой фазе, этанол сорбируется больше, чем метанол, и его изотерма лежит выше изотермы более легкого гомолога, то теплоты сорбции Q_{is} этанола ниже теплот сорбции метанола. Если учесть, что сорбция – функция не только активности сорбционных центров, но и их концентрации, очевидно, что для этанола и для

метанола – свое сорбционное поле. Возможно, нанесение достаточно крупных по сравнению с порами исходного силихрома наночастиц серебра приводит к созданию эффекта микропористости. В этих микропорах могут сорбироваться меньшие по размеру молекулы метанола, и туда не могут проникать молекулы этанола и тем более – бутанола.

Измеренная калориметрически Q_k теплота сорбции воды на гидроксированном кремнеземе в начальной области заполнений очень велика ~ 80 кДж/моль, и для средних степеней заполнения она составляет 45 – 60 кДж/моль. При дегидроксилировании кремнезема значения Q_k воды для средних заполнений падают почти до теплоты конденсации L .

Зависимость $Q_{is}(a)$ для сорбции воды на кремнеземе С-120-Ag имеет совершенно иной вид (рис.6). Теплота сорбции воды в начальной области концентраций меньше теплоты конденсации в 4 раза, и значения этой характеристики растут особенно быстро с заполнением. Очевидно, что молекулы воды сорбируются на остаточных малоактивных гидроксилах, при увеличении концентрации воды ее молекулы сорбируются на вторичных сорбционных центрах, на уже сорбированных молекулах воды. Концентрация остаточных гидроксидов невелика составляет $\sim 0,1$ мкмоль/м², и изотерма сорбции воды на импрегнированном кремнеземе лежит ниже изотермы метанола.

При оценке доли поверхности, на которой происходит преимущественная сорбция низкомолекулярного зонда той или иной природы, было целесообразно рассмотреть величину мольной изостерической теплоты сорбции, как функцию площади поверхности сорбента, занимаемую данным количеством молекул зонда, $Q_{is}(s)$ (рис.5). При этом размеры площадки, занимаемой молекулами н-гексана, бензола и воды принимали равными 51, 40 и 10,6 Å² [9,10]. Оказалось, что часть поверхности, занятая наиболее активными центрами, на которых происходит первичная сорбция, незначительна, она составляет $\sim 1\%$ от площади исходного образца, но именно эта часть поверхности определяет весь сценарий процесса.

Нанесение на поверхность частично дегидроксилированного кремнезема наночастиц серебра приводит к снижению гидрофильности поверхности, появлению сорбционной поверхности с очень высоким потенциалом неспецифических дисперсионных сил и увеличению сорбционной поверхности. Очень сильно возрастает селективность этого сорбента по отношению к гомологам. Так, если за меру селективности принять вклад теплоты сорбции на гомологическую разность, то для гидроксированного кремнезема он составляет ~ 8 кДж/моль, а для кремнезема С-120-Ag он превышает эту величину более чем в 2 раза.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору наук профессору Алексею Михайловичу Толмачеву и доктору наук профессору Владимиру Александровичу Иванову за участие в обсуждении результатов и написании статьи.

Список литературы

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии // Высокомолекулярные соединения. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443.
2. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М. Химия. 1978. С.75.
3. Zuravlev L.T., Kiselev. A.V. Surface concentration of hydroxyl groups on amorphous silicas having different specific surface areas //International symposium:

International union of pure and applied chemistry. Butterworths. London. 1969. P.155-160.

4. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С.216.

5. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993, С.206.

6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С.592.

7. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С.216.

8. Кроуэлл А. Силы взаимодействия между молекулами газа и поверхностью твердого тела // Межфазовая граница газ-твердое тело. Под ред. Э.Флада. М.: Мир, 1970. С.150-172.

9. Киселев А.В. Энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел // Журн. Физ. Химии. 1961. Т.35. №2. С.233-257.

10. Бабкин И.Ю., Киселев А.В., Королев А.Я. Теплоты и энтропии адсорбции паров гексана и бензола на аэросилах с поверхностью, химически модифицированной триметилсилильными группами // Доклады акад наук СССР. 1961. Т.136. №2. С.373-376.

11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Под ред. ч.-к. АН СССР К.В.Чмутова. М.: Мир, 1970. С. 225.

12. Б.В.Кузнецов. "Адсорбционно-калориметрический метод исследования кремнезёмов". // Калориметрия в адсорбции и катализе. Сб. научн. Трудов. Новосибирск. 1984. С.81

13. Киселев А.В., Котельникова Т.А., Никитин Ю.С., Цилипоткина М.В. Модифицирование поверхности макропористого силикагеля тонким слоем полимера // Коллоидный журнал. 1978. Т.40. №5. С.865-869.

14. Бабкин И.Ю., Киселев А.В. Адсорбция и теплота адсорбции различных паров на триметил-силированной поверхности аэросила // Журн. физ. химии. 1962. Т.36. №12. С.2448-2456.

Котельникова Татьяна Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Кузнецов Борис Васильевич – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Муравьева Галина Петровна – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Kotel'nikova Tatyana A. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V.Lomonosova, takotelnikova@mail.ru

Kuznetsov Boris V. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V.Lomonosova.

Murav'eva Galina P. – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V.Lomonosova.