



УДК 541.544+541.183

## Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии

Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 01.07.2010 г.

### Аннотация

Работа посвящена исследованию адсорбционных свойств нанокompозитов (НК), полученных модифицированием кремнезема (силохрома С-120) наночастицами палладия (НЧ Pd). НЧ Pd синтезированы методом радиационно-химического восстановления ионов Pd в обратно-мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества АОТ в изооктане при различных значениях степени гидратации  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ . Адсорбционные свойства нанокompозитов, содержащих НЧ Pd, изучены методом газовой хроматографии (ГХ). Установлено, что при модифицировании поверхности С-120 наночастицами Pd константы Генри адсорбционного равновесия  $K_{1,c}$  для n-углеводородов не изменяются, а константы Генри полярных соединений зависят от размера и структуры НЧ Pd, которые можно варьировать, изменяя размер водного пула обратной мицеллы, выбирая разные значения  $\omega_0$ .

**Ключевые слова:** наночастицы, нанокompозиты, адсорбция, газовая хроматография, термодинамические характеристики адсорбции

Palladium nanoparticles have been synthesized in reverse micelles by radiation-chemical method with different molar ratio of  $\text{H}_2\text{O}$  to AOT. The adsorption of palladium nanoparticles has been carried out on silica S-120 surfaces. The adsorption properties of nanocomposites, containing Pd nanoparticles has been studied by gas chromatography methods. It has been established that the modification of the surface of C-120 by Pd nanoparticles does not change Henry constant of adsorption equilibrium  $K_{1,c}$  for n – hydrocarbons, in case of polar compounds  $K_{1,c}$  depends on the size and structure of Pd nanoparticles, which can be varied by changing water content of reverse micelles taking different values of  $\omega_0$ .

**Keywords:** nanoparticles, nanocomposites, adsorption, gas chromatography, thermodynamic characteristics of adsorption

### Введение

За последние два десятилетия потребности науки и техники поставили новые качественные задачи, решение которых стало возможным только при переходе от микрометровых к нанометровым размерам частиц вещества. Необходимость перехода к новым материалам стала причиной появления и интенсивного развития научного направления по получению, изучению свойств и применению разнообразных ультрадисперсных материалов (наноматериалов). В работах [1,2]

исследованы хроматографические и каталитические свойства оксидных носителей, в том числе кремнезема, модифицированных НЧ, полученными методом металлопарового синтеза.

Знание адсорбционных свойств нанокompозитов и изучение механизма межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на границах раздела фаз газ-адсорбент является чрезвычайно важным, так как позволяет проводить целенаправленный синтез необходимых для практики наноматериалов. Большие перспективы для исследования ММВ на границах раздела фаз открывает газовая хроматография (ГХ), которая позволяет исследовать тонкие механизмы взаимодействия адсорбат – адсорбент, практически недоступные большинству других методов [3]. В работах [4-6] методом ГХ исследованы адсорбционные свойства кремнезёмов, модифицированных стабильными наночастицами (НЧ) Ag и Ni, полученными в обратных мицеллах. В работах [7-9] исследованы НЧ Pd спектрофотометрическим методом и методом жидкостной хроматографии.

### Эксперимент

Наночастицы палладия получены в лаборатории нанокompозитных материалов (ООО Ланакон) радиационно-химическим восстановлением ионов  $Pd^{2+}$  в обратно-мицеллярной системе  $Pd^{2+}/[H_2O]/[AOT]/$ изооктан при различных значениях степени гидратации  $\omega_0=[H_2O]/[AOT]$  (описание синтеза см. в [7-9]). Нанокompозиты получены при адсорбции НЧ Pd на поверхности силохрома С-120 без предварительной термической обработки.

В табл. 1 приведены обозначения нанокompозитов С-120 и их характеристики, рассчитанные из изотерм адсорбции азота при 77 К [10]. Как видно, после нанесения НЧ Pd на силохром С-120 удельная поверхность  $S$  уменьшается, а размер пор  $d$  увеличиваются, т.е. при модифицировании закрываются мелкие поры и адсорбент становится более крупнопористым.

Таблица 1. Характеристики НК

Нанокompозит	$\omega_0$	$S, m^2/g$	$d, nm$
С-120		150	10-20
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

Хроматографические измерения проводили на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, длина колонки 25 см, внутренний диаметр 2 мм. Колонки наполнялись нанокompозитными адсорбентами, приведенными в табл.1. Адсорбаты дозировали микрошприцом, причем пробы разбавляли воздухом для достижения предела чувствительности прибора. Измерения проводили в интервале температур 373-493 К. Скорость газа-носителя – постоянная, равная 20 см<sup>3</sup>/мин. Колонки с исследуемыми образцами перед газохроматографическими опытами прогревали в токе газа-носителя – азота при 493К до постоянной базовой линии.

## Обсуждение результатов

Предварительно методом *спектрофотометрии* была изучена адсорбция на поверхности С-120 НЧ Pd, полученных в обратно-мицеллярных растворах с разными значениями  $\omega_0$  (спектрофотометр "UNICO").

Изменение спектров оптического поглощения НЧ Pd ( $\omega=5.0$ ) в зависимости от времени контакта с поверхностью С-120 представлено на рис. 1.

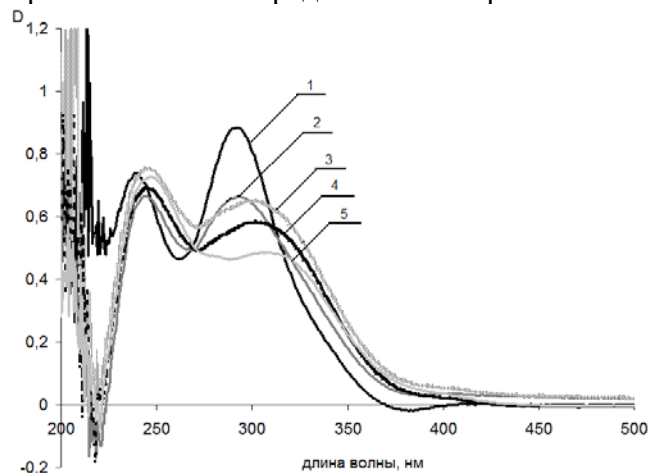


Рис. 1. Спектры оптического поглощения мицеллярного раствора НЧ Pd,  $\omega_0 = 5.0$ : 1 - исходного раствора НЧ Pd, 2 - через 30 мин. после контакта с поверхностью С-120, 3 – через 3 часа, 4 – через 5 суток, 5 - через 10 суток

Как видно, в результате взаимодействия с поверхностью силохрома вид спектра оставшихся в растворе НЧ Pd изменяется. Падение интенсивности полосы поглощения при  $\lambda \sim 290$  нм говорит о снижении содержания НЧ в растворе, отвечающих поглощению в этой области. Через 3 часа после адсорбции данная полоса поглощения смещается в область больших значений длин волн. Батохромное смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  полосы может быть или результатом изменения размера, или формы наночастиц. Через 5 и 10 суток контакта НЧ с поверхностью С-120 продолжается падение интенсивности этой полосы с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 305$  нм. Интенсивность полосы поглощения при 240 нм также снижается при адсорбции в течение 30 мин. Далее можно не только наблюдать изменение интенсивности полосы, но и некоторое смещение в красную область спектра, менее явное, чем полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 290$  нм

*Газовая хроматография.* При достаточно высоких температурах колонки и малых объемах проб изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия  $K_{1,C}$ , хроматографические пики симметричны, а время и объем удерживания, соответствующие максимумам пиков, перестают зависеть от величины пробы [11]. По данным времен удерживания адсорбатов  $t_R$  при разных температурах с помощью компьютерной программы рассчитаны удельные удерживаемые объемы  $V_{g,1}$ ,  $K_{1,C}$ , дифференциальные мольные изменения внутренней энергии адсорбции  $-\Delta \bar{U}_1$ , равные дифференциальной теплоте адсорбции при постоянном объеме  $\bar{Q}_1$ . Во всех случаях наблюдается линейная зависимость между  $\ln K_{1,C}$  и  $1/T$ . Для специфически сорбирующихся веществ определяли также вклад энергии специфического взаимодействия  $\Delta \bar{Q}_{1,\text{спец}}$  в общую энергию адсорбции, который оценивали по разности  $\bar{Q}_1$  сорбата и неспецифически сорбирующегося нормального алкана с тем же значением поляризуемости  $\alpha$  [11]:

$$\Delta \bar{Q}_1, \text{ спец.} = \bar{Q}_1(\text{сорбата}) - \bar{Q}_1(\text{н-алкана}).$$

В качестве тестовых веществ выбраны соединения особой чистоты, способные проявлять различные характерные взаимодействия: нормальные алканы ( $C_6H_{14} \div C_{10}H_{22}$ ) – дисперсионные взаимодействия, бензол – взаимодействие по  $\pi$ -связи, спирты – водородные связи, ацетонитрил, нитрометан и ацетон – донорно-акцепторные. В табл. 2 приведены характеристики исследованных адсорбатов, тестирующих различные типы межмолекулярных взаимодействий:  $M$  – молекулярная масса,  $\alpha$  – поляризуемость молекулы,  $\mu$  – дипольный момент,  $DN$  – электронодонорная энергетическая характеристика молекулы,  $AN$  – электроноакцепторная энергетическая характеристика молекулы [12].

Таблица 2. Характеристики тест-веществ

Адсорбат	$M$	$\alpha, A^3$	$M, D$	$DN,$ кДж/моль	$AN,$ кДж/моль
Н- $C_6H_{14}$	86.2	11.8	0	0	0
Н- $C_7H_{16}$	100	13.6	0	0	0
Н- $C_8H_{18}$	114	15.4	0	0	0
Н- $C_9H_{20}$	128	17.2	0	0	0
$C_6H_6$	78.1	10.6	0	0.4	34.3
$CH_3NO_2$	61	6.0	3.54	11.3	85.7
$CH_3CN$	41.1	5.4	3.94	58.9	79.0
$(CH_3)_2CO$	58.1	6.4	2.85	71.1	52.3
$C_2H_5OH$	46.1	5.1	1.68	83.6	155.1

Влияние  $\omega_0$  мицеллярных растворов (1.5, 3.0 и 5.0), соответственно размеров НЧ Pd, на константу адсорбционного взаимодействия  $K_{1,C}$  исследованных веществ на модифицированных силохромах

Для всех адсорбентов и адсорбатов измерены исправленные времена удерживания  $t_R$  (при разных температурах). Времена удерживания  $t_R$  определяли по медиане, что соответствует центру тяжести пика. В табл. 3 и на рис.2 приведены данные по  $K_{1,C}$  (при 453 К) для н-углеводородов, бензола, нитрометана, ацетонитрила и этанола на разных адсорбентах : С-120, С-120-АОТ, С-120-АОТ-Pd-1.5, С-120-АОТ-Pd-3.0 и С-120-АОТ-Pd-5.0.

Таблица 3. Зависимость  $K_{1,C}$  от  $\omega_0$ 

Адсорбат	$K_{1,C}, \text{ см}^3/\text{м}^2$				
	С-120	С-120-АОТ	С-120-АОТ- Pd-1.5	С-120-АОТ- Pd-3.0	С-120- АОТ-Pd-5.0
н- $C_6H_{14}$	0.06	0.07	0.08	0.09	0.08
н- $C_7H_{16}$	0.08	0.10	0.14	0.14	0.10
н- $C_8H_{18}$	0.14	0.15	0.17	0.21	0.15
н- $C_9H_{20}$	0.22	0.22	0.27	0.31	0.20
$C_6H_6$	0.07	0.10	0.13	0.13	0.14
$CH_3NO_2$	0.16	0.29	0.40	0.42	0.26
$CH_3CN$	0.25	0.46	0.51	0.68	0.35
$C_2H_5OH$	0.41	1.11	0.75	1.50	0.90

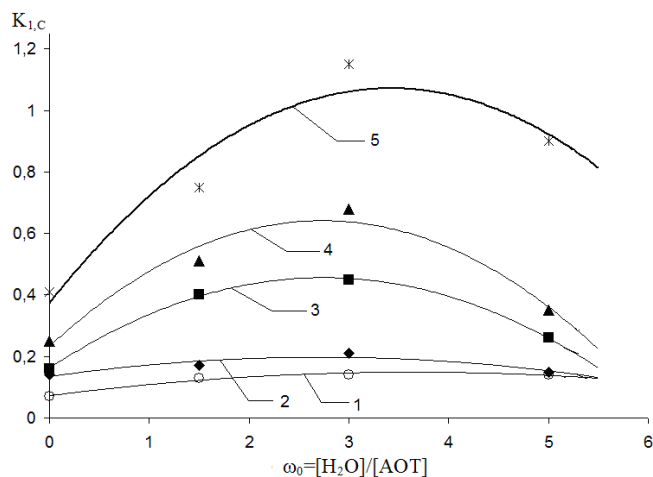


Рис.2. Зависимость констант Генри  $K_{1,C}$  для бензола (1), н - октана (2), нитрометана (3), ацетонитрила (4) и этанола (5) на исходном С-120 ( $\omega_0=0$ ) и модифицированных НЧ Pd образцах от  $\omega_0=[H_2O]/[AOT]$

Как видно,  $K_{1,C}$  н-алканов, адсорбирующихся за счет дисперсионных взаимодействий, на чистом силихроме и модифицированных образцах отличаются мало. Для бензола, адсорбирующегося также специфически за счет  $\pi$ -связей на С-120-АОТ наблюдается небольшой рост, в то время как на кремнеземах, модифицированных НЧ Pd,  $K_{1,C}$  заметно растут. Для ацетонитрила, нитрометана и этанола, адсорбирующихся за счет донорно-акцепторных взаимодействий и водородных связей, возрастание  $K_{1,C}$  на всех модифицированных образцах большое. Обращает внимание тот факт, что на С-120-АОТ-Pd-3.0 величины  $K_{1,C}$  достигают максимальных значений, в то время как на С-120-АОТ-Pd-5.0 величины  $K_{1,C}$  уменьшаются. В литературе имеется выражение для расчета диаметра водного пула [13]. Рассчитанные таким образом диаметры частиц и полученные в [14] методом зонной сканирующей микроскопии размеры НЧ Pd не противоречат этой зависимости. Полученные нами результаты показывают, что адсорбционные свойства нанокмполитов также зависят от размера и формы НЧ.

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  для н-углеводородов от модифицирования силихрома

Дисперсионные взаимодействия определяются поляризуемостью адсорбированных молекул.

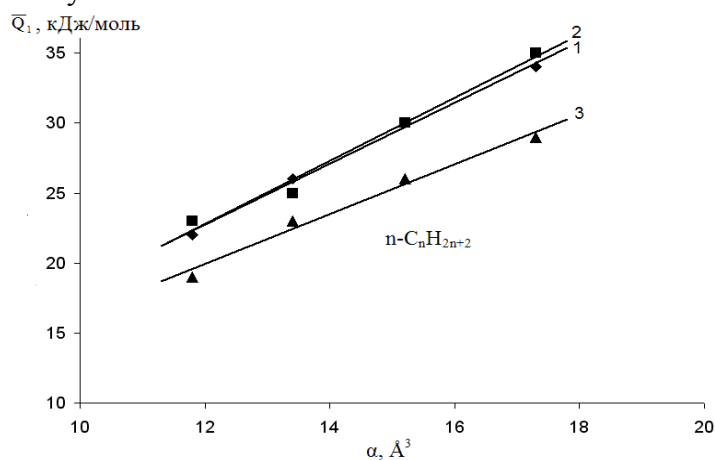


Рис.3 Зависимость теплоты адсорбции н-углеводородов (С6, С7, С8, С9) от поляризуемости для С-120 (1), С-120-АОТ-Pd-1.5 (2), и С-120-АОТ-Pd-5.0 (3)

На рис. 3 приведены зависимости  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости молекул н-углеводородов на исходном силохроме и модифицированных образцах. Из рисунка наглядно видно, что теплоты адсорбции н-углеводородов после модифицирования поверхности силохрома при  $\omega_0=1.5$  практически не изменяются, а при  $\omega_0=5.0$  уменьшаются, т.е. во втором случае поверхность силохрома после модифицирования проявляет меньшую способность к дисперсионным взаимодействиям.

Определение вкладов дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции для полярных соединений

Для расчета вкладов дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции построены зависимости  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости исследованных полярных молекул для всех нанокомпозитов [4,5]. На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости на образце С-120-АОТ-Pd-1.5.

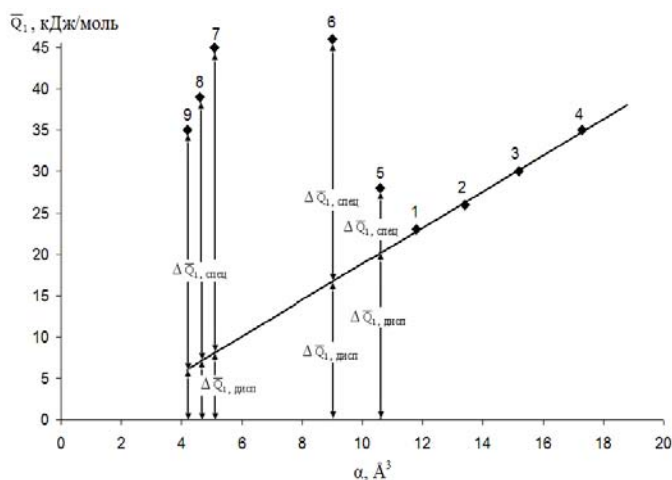


Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для образца С-120-АОТ-Pd-1.5. 1 – 4 н-гексан – н-нонан, 5 – бензол, 6 – этилацетат, 7 – этанол, 8 – ацетонитрил, 9 – нитрометан

Из зависимости дифференциальной теплоты адсорбции  $\bar{Q}_1$  от поляризуемости  $\alpha$  для тестовых веществ были рассчитаны вклады дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции ( $\Delta \bar{Q}_1, \text{спец.}$ ) полярных адсорбатов.

Таблица 4. Данные по  $K_{1,C}$  (при 453 К),  $\bar{Q}_1$ ,  $\Delta \bar{Q}_1, \text{спец.}$ ,  $-\Delta \bar{S}_1^\circ$  исследованных адсорбатов на С-120

Адсорбаты	$K_{1,C}$ $\text{см}^3/\text{м}^2$	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta \bar{Q}_1, \text{спец.}$ , кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$ , Дж/(моль К)
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.06	22 ± 2	-	80 ± 5
н-С <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.08	26 ± 3	-	85 ± 6
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.14	30 ± 5	-	90 ± 10
н-С <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.22	34 ± 4	-	96 ± 9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.07	25 ± 3	5.4(21%)	85 ± 7
CH <sub>3</sub> CN	0.25	42 ± 5	36 (85%)	112 ± 10
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0.16	35 ± 3	27(78%)	100 ± 7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.41	40 ± 1	32(81%)	86 ± 3

В табл. 4-7 приведены данные по  $\bar{Q}_1$ ,  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$  и  $-\Delta\bar{S}_1^\circ$  для С-120 и двух модифицированных НЧ Pd образцов. Вклад специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции на С-120 для бензола составляет 20%, на модифицированных образцах возрастает до 30%, т. е. возрастают  $\pi$ -взаимодействия. Для ацетонитрила, нитрометана на всех образцах  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$  составляет 70-80%, а для этанола на модифицированных образцах достигает 85%, последнее указывает на увеличение  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$  за счет водородных связей.

Таблица 5. Данные по  $K_{1,с}$  (при 453 К),  $\bar{Q}_1$ ,  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ ,  $-\Delta\bar{S}_1^\circ$  исследованных адсорбатов на С-120-АОТ

Адсорбаты	$K_{1,с}$ , см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ , Дж/(моль К)
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.07	22 ± 3	-	79 ± 6
н-С <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.10	28 ± 3	-	88 ± 6
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.15	35 ± 5	-	102 ± 10
н-С <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.22	39 ± 4	-	107 ± 9
С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.10	31 ± 4	9.5 (30%)	95 ± 10
СН <sub>3</sub> CN	0.46	43 ± 5	37 (85%)	110 ± 10
СН <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0.29	36 ± 3	31 (85%)	97 ± 7
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	1.11	36 ± 4	33 (83%)	86 ± 8

Таблица 6. Данные по  $K_{1,с}$  (при 453 К),  $\bar{Q}_1$ ,  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ ,  $-\Delta\bar{S}_1^\circ$  исследованных адсорбатов на С-120-АОТ-Pd-1.5

Адсорбаты	$K_{1,с}$ , см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ , Дж/(моль К)
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.08	23 ± 2	-	78 ± 4
н-С <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.14	25 ± 3	-	80 ± 7
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.17	30 ± 3	-	88 ± 6
н-С <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.27	35 ± 4	-	96 ± 8
С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.13	28 ± 2	7.8 (29%)	82 ± 5
СН <sub>3</sub> CN	0.51	39 ± 2	32 (80%)	92 ± 7
СН <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0.40	35 ± 3	29 (81%)	89 ± 7
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	0.75	45 ± 5	38 (84%)	103 ± 10

Таблица 7. Данные по  $K_{1,с}$  (при 453 К),  $\bar{Q}_1$ ,  $\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ ,  $-\Delta\bar{S}_1^\circ$  исследованных адсорбатов на С-120-АОТ-Pd-5.0

Адсорбаты	$K_{1,с}$ , см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$\bar{Q}_1$ , кДж/моль	$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец.}}$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$ , Дж/(моль К)
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.08	19 ± 1	-	72 ± 5
н-С <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.10	23 ± 3	-	78 ± 6
н-С <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.15	26 ± 3	-	85 ± 10
н-С <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0.20	29 ± 4	-	90 ± 9
С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.14	26 ± 3	8.5 (33%)	82 ± 7
СН <sub>3</sub> CN	0.35	36 ± 5	29 (81%)	112 ± 10
СН <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0.26	35 ± 3	29 (77%)	100 ± 7
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	0.90	50 ± 1	42 (85%)	86 ± 3

Энергию специфического взаимодействия (образования донорно-акцепторных комплексов) можно представить в следующем виде [15]:

$$\Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец}} / \text{AN} = K_D + K_A \text{DN} / \text{AN}$$

где AN и DN – электроакцепторные и электродонорные характеристики молекул адсорбатов, приведенные в табл. 2,  $K_D$  и  $K_A$  – константы, зависящие от электродонорных и электроакцепторных свойств поверхности адсорбента. Для трех образцов построены зависимости  $\Delta \bar{Q}_{1, \text{ спец}} / \text{AN}$  от  $\text{DN} / \text{AN}$ . Эти зависимости линейны с коэффициентом корреляции 0.89 (рис.5).

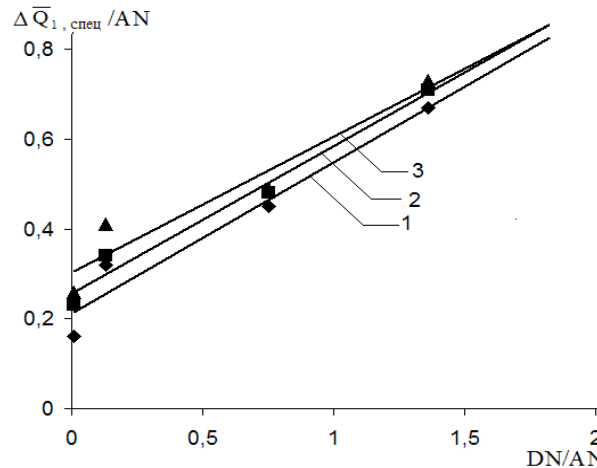


Рис.5. Расчет электроакцепторных и электродонорных характеристик поверхности адсорбентов [15]: 1 – на образце С-120, 2 – на С-120-АОТ-Pd-1.5, 3 - С-120-АОТ-Pd-5.0

Таблица 8. Электродонорные и электроакцепторные характеристики поверхностей

Сорбент	$K_D$	$K_A$
С-120	0.20	0.32
С-120-Pd-1.5	0.25	0.40
С-120-Pd-5.0	0.30	0.29

Определенные из этих зависимостей  $K_D$  и  $K_A$ , характеризующие электродонорные и электроакцепторные свойства исследованных образцов, приведены в табл. 8. Как видно из рис. 5 и табл. 8, способность к электроакцепторным взаимодействиям наибольшая у образца, модифицированного НЧ Pd с  $\omega_0=1.5$ , а к электродонорным взаимодействиям у образца, модифицированного НЧ Pd с  $\omega_0=5.0$ .

Из табл.8 видно, что модифицирование силохрома НЧ Pd приводит к изменению электродонорных и электроакцепторных характеристик поверхности, что согласуется с данными  $K_{1,C}$  (рис.1).

## Заключение

ГХ метод позволяет исследовать межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент и обнаруживать изменения в химии поверхности сорбентов при нанесении НЧ Pd.



Исследование адсорбционных свойств нанокompозитов на основе силохрома, модифицированного стабильными наночастицами палладия, показало, что модифицирование силохрома позволяет направленно изменять адсорбционные свойства его поверхности, причем наибольшее влияние степени гидратации  $[H_2O]/[AOT]$  наблюдается для специфически адсорбированных молекул.

Развитие газохроматографического метода для исследования наночастиц металлов необходимо для сопоставления адсорбционных и каталитических свойств нанокompозитных катализаторов

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-09-08-00566-а  
и 09-08-00758-а*

### Список литературы

1. Gates D.C., Guezi L., Knosinger H. Amsterdam: Elsevier. 1986. 234 p.
2. Губин С.П. Наночастицы палладия // Рос.хим.ж. 2006. Т.1. №4. С.46-54.
3. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. Применение хроматографии в физико-химических исследованиях / Сб. "Современные проблемы физической химии". М.: "Граница". 2005. С. 264-286.
4. Белякова Л.Д., Буланова А.В., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.1. С. 98-105.
5. Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием  $\gamma$ -облучения, по данным газовой хроматографии // Защита металлов. 2008. Т. 44. Вып.2. С. 177-182.
6. Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Синтез и свойства наноразмерных наночастиц никеля и нанокompозитов на их основе // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. Вып. 4. С. 400-403.
7. Кезиков А.Н., Ревина А.А., Брянцева Н.В., Магомедбеков Э.П. Синтез и свойства стабильных наночастиц палладия в обратных мицеллах // Успехи в химии и химической технологии. 2003. Т. XVII. № 10 (35). С. 69-72.
8. Кезиков А.Н., Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. Вып.2. С. 265-272.
9. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубинчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Рос. хим. ж. 2006. Т.1. №4. С. 55-60.
10. Паркаева С.А., Красильникова О.К., Белякова Л.Д. Влияние функционализации поверхности ультрадисперсных алмазов на их пористую структуру. Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва 2010. С.89.
11. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука. 1967. 256 с.
12. Gutman V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. // Electrochimica Acta. 1976. V. 21. P. 661-670.

13. Pileni M.P. Reverse Micelles as Microreactor // J.Phys.Chem. 1993. V.97 P.6961-6973.

14. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ермаков В.И., Ревина А.А. Синтез контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и в адсорбированном состоянии // Журн. неорг. химии. 2010. Т.55. №2. С. 210-214.

15. Бавер А.И., Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. Влияние окисления на адсорбционные свойства графитированных углеродных волокон из гидратцеллюлозы // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1999. Т.40. С. 93-97.

---

**Паркаева Светлана Александровна** – аспирант, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

**Белякова Любовь Дмитриевна** – д.х.н., профессор, вед.научн.сотр., Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ревина Александра Анатольевна** – д.х.н., профессор, вед.научн.сотр., Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ларионов Олег Георгиевич** – д.х.н., профессор, гл.научн.сотр., Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Parkaeva Svetlana A.** – the post graduate student of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, Moscow

**Belyakova Luibov D.** – professor, the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Revina Alexandra A.** – professor, the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Larionov Oleg G.** – The main scientific worker of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, Moscow