



УДК 541.544+541.183

Адсорбционные свойства модифицированных порошков детонационного наноалмаза по данным газовой хроматографии

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

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

Поступила в редакцию 19.11.2009 г.

Аннотация

Газохроматографическим методом в начальной области заполнения поверхности изучены адсорбционные свойства образцов исходного и модифицированных порошков ультрадисперсного алмаза. В качестве тестовых веществ использованы как неполярные, так и полярные соединения. Определены времена удерживания тестовых веществ различной природы при разных температурах, из которых рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции. Проведено сравнение термодинамических характеристик адсорбции для порошка ультрадисперсного наноалмаза, модифицированного разными методами.

Ключевые слова: термодинамические характеристики адсорбции, вклад специфического взаимодействия, компенсационные зависимости, модифицированные порошки наноалмаза

The adsorption properties of different samples of original and modified powders of ultradisperse diamond at low surface coverage have been studied by gas chromatography. As the test-substances have been used both non-polar and polar compounds. The retention times of test-substances of different nature have been determined at different temperatures. Based on these data thermodynamic adsorption characteristics have been calculated. The comparison of the thermodynamic adsorption characteristics for the powders of ultradisperse nanodiamond modified by different methods has been performed.

Keywords: thermodynamic adsorption characteristics, the contribution of specific interaction, the compensating dependences, modified powders of nanodiamond

Введение

Прогресс в фундаментальных исследованиях и практическом применении адсорбционных и хроматографических процессов во многом определяется результатами изучения химии поверхности и пористой структуры используемых адсорбентов. Порошки ультрадисперсного алмаза (УДА), выпускаемые в России и СНГ в промышленном масштабе, характеризуются высокой механической, химической и радиационной стойкостью, стабильным химическим составом и необходимой для многих практических применений величиной удельной поверхности и размером пор.

УДА образуется на фронте детонационной волны при взрыве смеси мощных взрывчатых веществ [1,2]. Основные характеристики частиц, образуемых методом взрыва: выход алмазного продукта 4-10 % от массы взрывчатого вещества, диаметр основной совокупности частиц 2-20 нм, плотность 3000-3100 кг/м³. Параметр кристаллической решетки $a=0.356$ нм. Элементный состав (в %): С 81-87; N 1.9-2.5; H 0.1-1.2; O 9-15. Плотность и параметр кристаллической решетки получаемого алмазного порошка совпадают с характеристиками для природных алмазов [3,4]. Первичный продукт - шихта содержит примеси неалмазного углерода и неуглеродные примеси, которые обычно удаляются различными способами. Поверхность наночастиц алмаза имеет полифункциональный состав. В связи с этим важную роль приобретают химические и физико-химические методы направленного модифицирования поверхности алмазных материалов [4-6]. Целью такого модифицирования является получение на их поверхности преимущественно монофункционального химически закрепленного слоя вещества как органической, так и неорганической природы.

Адсорбционные свойства УДА (исходного и модифицированных) изучены недостаточно. Знание адсорбционных свойств этих адсорбентов и межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на границах раздела фаз адсорбат-адсорбент важно, так как позволяет проводить целенаправленный синтез необходимых для практики наноматериалов.

В работе проведены исследования термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) веществ разной природы на УДА методом газовой хроматографии (ГХ). Хроматография позволяет чувствовать малейшие изменения поверхностных свойств адсорбентов, практически недоступные большинству других методов. Важным преимуществом газохроматографического метода является возможность работать в области практически бесконечного разбавления. Это особенно важно при исследовании ММВ, когда необходимо получить данные по взаимодействию молекул данного вещества с реакционными центрами поверхности адсорбента [7,8].

Исследование адсорбционных свойств УДА методами хроматографии ранее проводилось в работах [9-12].

Эксперимент

Модифицирование УДА проводилось в высокотемпературных газовых средах: CCl_4 , Cl_2 , H_2 , NH_3 . Детали экспериментов по очистке и модифицированию УДА описаны ранее [6]. Удельная поверхность исходного образца (S , м²/г) по низкотемпературной адсорбции азота составляла ≈ 300 м²/г, суммарный объем пор 0.8 см³/г (объем микропор ≈ 0.01 см³/г), диаметр пор 13 нм [13]. В таблице 1 приведены способы модифицирования исследованных УДА. Исследование ГХ методом образцов 1,2,4 проведено в работе [10], образца 3 – в работе [11], образцов 5, 6 – в данной работе. Теоретическая обработка результатов для всех образцов проведена в настоящей работе.

Газохроматографические исследования адсорбционных свойств в области Генри проводили на хроматографе 3700 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали тефлоновые колонки длиной 25 см, с внутренним диаметром – 3 мм. Колонки были заполнены твердым носителем CHROMATON-N-AW-DMCS с иммобилизованными частицами УДА. В качестве газа-носителя использовали азот особой чистоты. Скорость газа-носителя – 20-30 мл/мин. Адсорбаты дозировали микрошприцом, пробы разбавляли воздухом до достижения предела

чувствительности прибора. Температуру колонок поддерживали с точностью ± 0.1 К.

Таблица 1. Способы обработки порошков ультрадисперсных алмазов (УДА)

№	Адсорбент	Обработка
1	УДА-СП	детонационный взрыв
2	УДА-СП-Н ₂	обработка Н ₂ , 850°С, 1 час
3	УДА-СП-Хр	обработка кипящей хромовой смесью
4	УДА-СП-СCl ₄	обработка СCl ₄ , 500°С, 1 час, [Ar]
5	УДА-СП-Cl ₂	обработка Cl ₂ при 450°С, 1 час
6	УДА-СП-Cl ₂ -NH ₃	обработка Cl ₂ при 600°С, 1 час, обработка NH ₃ при 400°С, 1 час

Колонки с исследуемыми образцами перед газохроматографическими опытами прогревали в токе газа-носителя – азота при 473 К в течение 6 часов. Для всех образцов наблюдали постоянство ионизационного тока детектора после прогрева при 473 К. Эксперимент проводили в интервале температур 393-473 К.

Для изучения поверхностных свойств УДА использовали тестовые соединения, способные к неспецифическому взаимодействию с наноалмазом (нормальные алканы от С₆ до С₉) и специфические адсорбаты: бензол, ацетонитрил, ацетон, метиловый, этиловый спирты, нитрометан, диэтиловый эфир, способные проявлять наряду с дисперсионным взаимодействием также различные специфические взаимодействия. В таблице 2 приведены характеристики тестируемых веществ: М - молекулярный вес, α - поляризуемость молекулы, μ - дипольный момент, DN - электродонорная энергетическая характеристика молекулы, AN - электроакцепторная энергетическая характеристика молекулы [14]. В случае адсорбции веществ, способных к специфическим взаимодействиям времена удерживания определяли методом медианы, что соответствует центру тяжести пика.

Таблица 2. Характеристики тест-веществ

Адсорбат	М	α , Å ³	μ , D	DN, кДж/моль	AN, кДж/моль
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.2	11.8	0	0	0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100	13.6	0	0	0
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114	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	0.4	34.3
CH ₃ NO ₂	61.0	6.0	3.5	11.3	85.7
CH ₃ CN	41.1	5.4	3.9	58.9	79.0
(CH ₃) ₂ CO	58.1	6.4	2.9	71.1	52.3
CH ₃ OH	32.1	3.4	1.7	83.6	172.6
C ₂ H ₅ OH	46.1	5.1	1.7	83.6	155.1
CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.0	9.0	1.8	70.1	34.3

Обсуждение результатов

При достаточно высоких температурах колонки и малых объемах пробы изотерма адсорбции подчиняется закону Генри [7]. По данным исправленных времен

удерживания адсорбатов t_R при разных температурах для исследованных адсорбентов рассчитаны с использованием программы ThermoChrom удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ и термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), а именно: изменение дифференциальной мольной внутренней энергии адсорбции $-\Delta\bar{U}_1$, равное дифференциальной теплоте адсорбции при постоянном объеме \bar{Q}_1 , а также изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии адсорбции $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ [7, 10, 11]. Для всех адсорбатов рассчитывали вклад в общую энергию адсорбции энергии дисперсионного взаимодействия ($\Delta\bar{Q}_{1, \text{дисп}}$). Для специфически адсорбирующихся веществ, кроме того, рассчитывали вклад энергии специфического взаимодействия ($\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец}}$), который оценивали по разности \bar{Q}_1 данного адсорбата и неспецифически адсорбирующегося нормального алкана с тем же значением поляризуемости α , [7,10,11]:

$$\Delta\bar{Q}_{1, \text{спец}} = \bar{Q}_1 (\text{адсорбата}) - \bar{Q}_1 (\text{тип.н-алкана}) \quad (1)$$

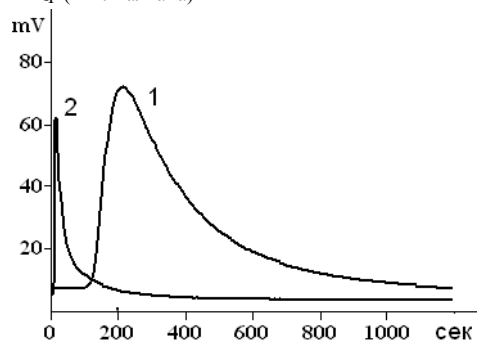


Рис. 1. Хроматографические пики ацетона при 453 К на образцах: 1 – УДА-СП, 2 – УДА-СП-ССl₄

На рис. 1 в качестве примера приведены хроматограммы ацетона на исходном и модифицированном ССl₄ УДА. Как видно из рисунка, время выхода специфически адсорбирующегося соединения при модифицировании УДА сокращается примерно в 15 раз.

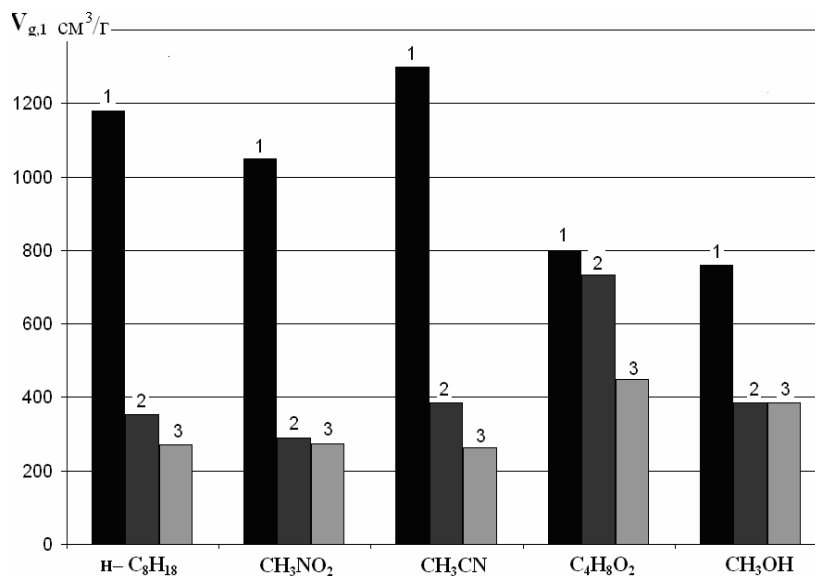


Рис. 2 Величины удельных удерживаемых объемов $V_{g,1}$ (см³/г) тест-соединений при 453 К для образцов: 1 - УДА-СП, 2 - УДА-СП-NH₃, 3 - УДА-СП-Cl₂

На рис. 2 построены гистограммы величин удельных удерживаемых объемов $V_{g,1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) некоторых тестовых адсорбатов при 453 К для образцов УДА-СП, УДА-СП- NH_3 , УДА-СП- Cl_2 . Рис. 2 показывает, что различные способы модифицирования УДА приводят к уменьшению $V_{g,1}$ практически всех исследованных веществ.

ТХА н-гексана, ацетонитрила, нитрометана и метанола для модифицированных образцов УДА приведены в табл. 3 – 6. В табл. 4-6 приведены также электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхностей адсорбентов (расчет см. ниже)

Таблица 3. Удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$) при 453 К, вклад теплоты адсорбции ($\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}$) и энтропии ($-\Delta \bar{S}_1^\circ$) н-гексана.

Образцы	$V_{g,1}, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ, \text{Дж}/(\text{моль К})$
УДА-СП- H_2	290	49	71
УДА-СП-Хр	69	37	47
УДА-СП- CCl_4	67	49	91
УДА-СП- Cl_2	54	43	75
УДА-СП- NH_3	64	36	40

Таблица 4. Удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$) при 453 К, вклады теплот адсорбции ($\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}$) и ($\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$), энтропии ($-\Delta \bar{S}_1^\circ$) ацетонитрила. Электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхностей адсорбентов

Образцы	$V_{g,1}, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ, \text{Дж}/(\text{моль К})$	K_A	K_D
УДА-СП- H_2	400	35	17	36	0.5	0.6
УДА-СП-Хр	1000	37	24	40	1.4	0.4
УДА-СП- CCl_4	248	35	11	40	0.4	0.2
УДА-СП- Cl_2	262	47	24	66	0.9	0.2
УДА-СП- NH_3	385	41	25	50	0.8	0.3

Таблица 5. Удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$) при 453 К, вклады теплот адсорбции ($\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}$) и ($\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$), энтропии ($-\Delta \bar{S}_1^\circ$) нитрометана. Электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхностей адсорбентов

Образцы	$V_{g,1}, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{дисп}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta \bar{S}_1^\circ, \text{Дж}/(\text{моль К})$	K_A	K_D
УДА-СП- H_2	975	38	18	36	0.5	0.6
УДА-СП-Хр	617	46	30	56	1.4	0.4
УДА-СП- CCl_4	139	37	14	48	0.4	0.2
УДА-СП- Cl_2	251	34	9	37	0.9	0.2
УДА-СП- NH_3	288	27	9	42	0.8	0.3

Таблица 6. Удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$) при 453 К, вклады теплот адсорбции ($\Delta \bar{Q}_1$,_{дисп}) и ($\Delta \bar{Q}_1$,_{спец}), энтропии ($-\Delta \bar{S}_1^\circ$) метанола. Электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхностей адсорбентов

Образцы	$V_{g,1}$ см ³ /г	$\Delta \bar{Q}_1$, _{дисп.} кДж/моль	$\Delta \bar{Q}_1$, _{спец.} кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_1^\circ$, Дж/(мольК)	K_A	K_D
УДА-СП-Н ₂	1200	25	17	25	0.5	0.6
УДА-СП-Хр	1246	40	30	37	1.4	0.4
УДА-СП-ССl ₄	310	21	6	10	0.4	0.2
УДА-СП-Cl ₂	385	22	6	10	0.9	0.2
УДА-СП-NH ₃	385	22	13	14	0.8	0.3

1) 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. 3). Для *n*-углеводородов $\bar{Q}_1 = \Delta \bar{Q}_1$,_{дисп}

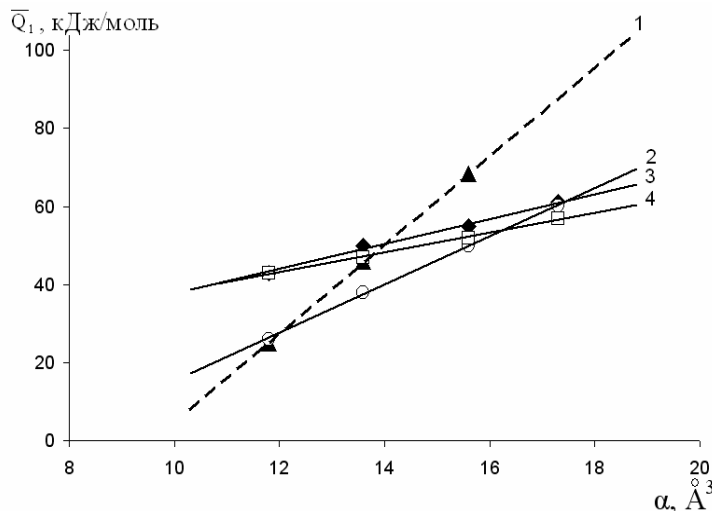


Рис. 3. Зависимость теплот адсорбции \bar{Q}_1 от поляризуемости адсорбируемых молекул *n*-углеводородов C₆-C₉ на образце: 1 – УДА-СП, 2 – УДА-СП-NH₃, 3 – УДА-СП-Cl₂, 4 – ГТС

На рисунке приведены также теплоты адсорбции *n*-углеводородов на графитированной термической сажи (ГТС) - неспецифическом однородном непористом адсорбенте [7]. Как видно, 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 на ГТС. Небольшое различие теплот адсорбции *n*-углеводородов на модифицированном Cl₂ УДА и на ГТС указывает на несколько большую шероховатость поверхности образца по сравнению с поверхностью ГТС. Из рисунка 3 также видно, что вклады энергии адсорбции, приходящиеся на CH₂-группу ($\Delta \bar{Q}_1$,_{CH2}), составляют для УДА-СП около 20 кДж/моль, для УДА-СП-NH₃ – около 10 кДж/моль, для УДА-СП-Cl₂ – около 6 кДж/моль. Значения $\Delta \bar{Q}_1$,_{CH2} около 20 кДж/моль характерны для активированных углей [15], что также указывает на

наличие в УДА-СП неалмазного аморфного графита, содержащего микропоры. Обработка УДА различными модификаторами в значительной степени удаляет аморфный углерод.

2) Определение вклада специфического взаимодействия

Вклад энергии специфического взаимодействия рассчитывали по формуле 1. Данные $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$ приведены в таблице 4-6. Как видно, образцы УДА-СП-Cl₂ и УДА-СП-CCl₄ среди исследованных образцов характеризуются наименьшим вкладом $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$, что согласуется с результатами [16].

Энергию специфического взаимодействия (образования донорно-акцепторных комплексов) можно представить в следующем виде [17]:

$$\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}} / \text{АН} = K_D + K_A \text{DN} / \text{АН} \quad (2),$$

где АН и DN – электроноакцепторные и электронодонорные характеристики молекул адсорбатов, приведенные в табл. 2, K_D и K_A – константы, зависящие от электронодонорных и электроноакцепторных свойств поверхности адсорбента. Для трех образцов УДА построены зависимости $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}} / \text{АН}$ от DN/АН. Эти зависимости линейны с коэффициентом корреляции 0.89 (рис.4).

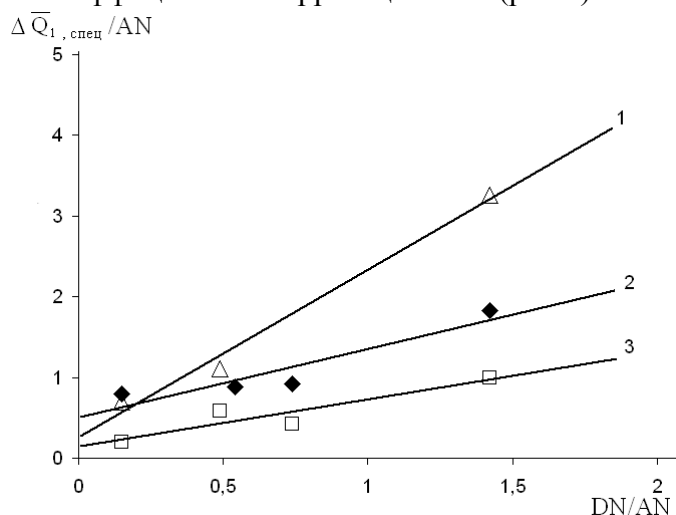


Рис.4 Зависимость $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}} / \text{АН}$ от DN/АН поверхности модифицированных УДА: 1 – УДА-СП-Хр, 2 - УДА-СП-Н₂, 3 – УДА-СП-ССl₄

Определенные из этих зависимостей K_D и K_A, характеризующие электронодонорные и электроноакцепторные свойства исследованных образцов УДА, приведены в табл. 4-6. Как видно из рис. 4 и табл. 4-6, способность к электроноакцепторным взаимодействиям наибольшая у образца, модифицированного хромпиком, а к электронодонорным взаимодействиям у образца, модифицированного водородом. Наименьшие электронодонорные и электроноакцепторные характеристики поверхности имеет образец УДА-СП-ССl₄.

3) Компенсационные зависимости

Знание величин $-\Delta \bar{S}_1^\circ$ и \bar{Q}_1 позволяет построить компенсационные зависимости, позволяющие делать выводы о механизме адсорбции исследованных соединений [7, 18, 19]. Компенсационная зависимость для ГТС [18] представляет прямую линию, около которой располагаются точки для полярных соединений.

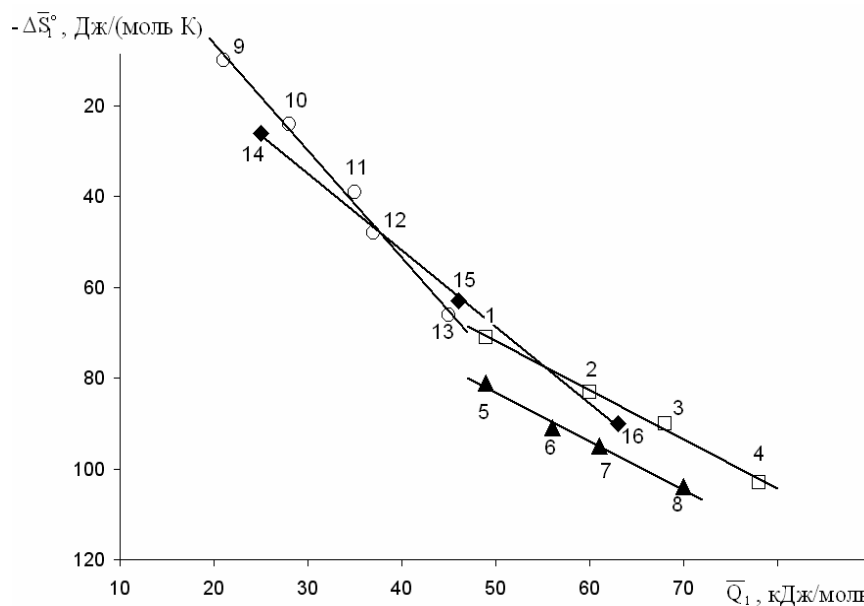


Рис. 5. «Компенсационные» зависимости между энтропией и теплотой адсорбции для различных адсорбентов. образец УДА-СП-Н₂: 1-4 н-алканы С₆ – С₉; образец УДА-СП-ССl₄: 5-8 – н-алканы С₆ – С₉, 9 – метанол, 10 – ацетон, 11 – ацетонитрил, 12 – нитрометан, 13 – бензол; образец УДА-СП: 14-16 н-алканы С₆ – С₈

На рис. 5 построены зависимости для исходного УДА-СП и двух модифицированных образцов УДА-СП-Н₂ и УДА-СП-ССl₄. Как видно, во всех случаях наблюдается прямая зависимость $-\Delta\bar{S}_1^\circ$ от \bar{Q}_1 . С возрастанием \bar{Q}_1 подвижность адсорбированных молекул уменьшается. Для исходного УДА для нормальных углеводородов, которые адсорбируются за счет дисперсионных взаимодействий, прямая резко падает в области $\bar{Q}_1 = 25-60$ кДж/моль, в то время как для модифицированных образцов зависимости параллельны и сдвинуты в область $\bar{Q}_1 = 50-70$ кДж/моль. Для специфически адсорбирующихся веществ (образец УДА-СП-ССl₄) также наблюдается линейная зависимость, но прямая идет выше, чем в случае адсорбции н-углеводородов, и сдвинута в сторону меньших значений \bar{Q}_1 . Последовательность точек приблизительно соответствует дипольным моментам молекул. Можно предположить, что с увеличением дипольного момента теплота адсорбции возрастает, а подвижность адсорбированных молекул уменьшается.

Заключение

Газохроматографическим методом определены вклады дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию при адсорбции адсорбатов разной природы на исходном порошке ультрадисперсного нанодиама (УДА) и образцах, модифицированных разными методами. Рассчитаны электронодонорные и электроноакцепторные свойства модифицированных образцов УДА. Способность к электронодонорным и электроноакцепторным взаимодействиям наименьшая у образца, модифицированного ССl₄.

Авторы благодарят Спицына Б.В. и Денисова С.А. за предоставление порошков ультрадисперсного алмаза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 09-08-00566-а) и Программы Президиума РАН № 20.

Список литературы

1. Верещагин А.Л. Детонационные наноалмазы. Барнаул: Изд-во Алтайского гос. Техн. Ун-та. 2001. 176 с.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПб ГПУ, 2003. 344с.
3. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Санкт-Петербург: Изд-во ЛГУ, 1996. 256 с.
4. Долматов В.Ю., Сущев В.Г., Веретенникова М.В. Природа наноалмаза детонационного синтеза и физико-химические аспекты технологии их азотнокислой обработки // Сверхтвердые материалы. 2004. №1. С. 23-29.
5. Чиганова Г.А. Разработка методов, способов и технологии направленного изменения свойств ультрадисперсных порошков, синтезированных детонационным методом. Автореферат дис. докт. хим. наук. Красноярск, 2006. 33 с.
6. Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Денисов С.А., Чопурова А.Г. и др. Функционализация частиц детонационного наноалмаза // Сб. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: "Граница". 2008. С. 178-185.
7. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
8. 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.
9. Нестеренко П.Н., Федянина О.Н. Адсорбционные и хроматографические свойства мелкодисперсного синтетического алмаза. Сб. тезисов X Межд. конф «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Москва. 2006. С. 264.
10. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Паркаева С.А., Спицын Б.В., Буланова А.В. Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. С. 66-74.
11. Белякова Л.Д., Кудинова А.Н., Ларионова А.О., Ларионов О.Г., Б.В. Спицын Исследование поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 503-507.
12. Корольков В.В., Кочетова М.В., Емелина С.В., Ларионов О.Г. Изучение сорбционных свойств пористого дисперсного алмаза методом ВЭЖХ. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 3. С. 507-512.
13. Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродегидрохлорировании. // Журн. физ. химии, 2007. Т. 81, № 6. С. 998-1005.
14. Gutmann V. // Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents // Electrochimica Acta. 1976. V. 21. P. 661-670.
15. Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьева Л.М., Ларионова А.О., Ларионов О.Г. Влияние пористой структуры углеродных адсорбентов на хроматографическое удерживание адсорбатов различной природы // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 501-505.
16. Spitsyn V.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N. et al. Inroad to modification of detonation nanodiamond. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. № 2-3. P. 296-299.

17. 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.

18. Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. Абсолютные величины удерживаемых объемов, теплоты и энтропии адсорбции различных молекул на графитированной саже // Журн. физ. химии 1966. Т. 40. № 7. С. 1494-1500.

19. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. Термодинамические параметры сорбции легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках в газовой хроматографии // Журн. физ. химии 2007. Т. 81. № 7. С. 1291-1295.

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

Белякова Любовь Дмитриевна – вед.научн.сотр., д.х.н., профессор. учреждение Российской Академии Наук Институт Физической химии и Электрохимии ИМ. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Ларионов Олег Георгиевич –гл.научн.сотр, д.х.н., профессор. 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. – the chief scientific worker of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, professor, Moscow

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