

0-800777

На правах рукописи



Дайбова Елена Борисовна

**СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ
И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре физической и коллоидной химии.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Минакова Тамара Сергеевна

Официальные оппоненты:

Колпакова Нина Александровна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра физической и аналитической химии, профессор

Сачков Виктор Иванович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова, лаборатория инновационно-технологического центра, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Защита состоится 13 июня 2013 г. в 14-00 часов в ауд. 311 (6 корпус ТГУ) на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан 8 мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Мг

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



832365

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Исследованию поверхностных свойств кислородсодержащих соединений металлов уделяется большое внимание как в связи с их широким использованием в различных областях: в катализе, медицине, промышленности и сельском хозяйстве, так и в связи с тем, что эти соединения являются компонентами твердых частиц тропосферного аэрозоля. В отличие от прямых фотохимических превращений в верхних слоях атмосферы (стратосфере и мезосфере), происходящих под действием высокоэнергетических квантов вакуумного ультрафиолета, в нижних слоях атмосферы – тропосфере твердые аэрозольные частицы, сложного химического состава, могут быть активированы видимым и мягким ультрафиолетовым (УФ) солнечным излучением и таким образом участвовать в различных фотоадсорбционных и фотокаталитических процессах [1]. В связи с этим изучение сорбционных и фотостимулированных процессов, протекающих на поверхности кислородсодержащих соединений металлов, является актуальным, поскольку связано с проблемой нейтрализации и удаления из атмосферы загрязняющих ее токсичных органических и неорганических веществ.

Такие оксиды металлов, как ZnO , TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , V_2O_5 , MgO являются хорошо изученными в отношении фотосорбционных и фотокаталитических свойств. Анализ литературных данных показывает недостаточность исследований адсорбционных и фотосорбционных свойств Mg-содержащих минералов (гидроксидов, карбонатов), в то время как образование значительной части твердых частиц атмосферного аэрозоля происходит в результате диспергирования различных минералов литосферы в течение длительного времени в условиях тропосферы. Исследования в этом направлении могут дать не только дополнительную информацию о процессах, происходящих на поверхности аэрозольных частиц, но и о возможном практическом использовании этих соединений в качестве сорбентов, фотосорбентов, фотокатализаторов.

При изучении сорбционных свойств любой твердой поверхности необходимо знать ее кислотно-основное состояние, которое формируется в ходе синтеза и отражает особенности структуры и реакционной способности материалов, и позволяет прогнозировать поведение образцов в различных процессах, способствует выявлению общих и частных закономерностей.

В связи с этим цель работы заключалась в определении кислотно-основных свойств поверхности оксидов цинка, олова, индия, ванадия, титана, магния, магнийсодержащих минералов (периклаза, брусита, магнезита) и

выявлении возможности протекания адсорбционных и фотосорбционных процессов на оксидах магния, титана и диспергированных кристаллах минералов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести идентификацию и определить структурные характеристики объектов исследования.

2. Оценить кислотно-основное состояние поверхности оксидов металлов и магнийсодержащих минералов методами pH-метрии, адсорбции индикаторов Гаммета и ИК-спектроскопии по адсорбции CO и NH₃.

3. Выбрать условия исследования адсорбционных и фотосорбционных свойств монокристалла оксида титана и диспергированных кристаллов магнийсодержащих минералов (периклаза, брусита, магнезита).

4. Определить состав газов, десорбирующихся с поверхности оксидов титана, магния и диспергированных образцов магнийсодержащих минералов.

5. Провести исследования темновой адсорбции и фотосорбции O₂, CO, фреона 134a (CF₃-CH₂F), фреона 22 (CHF₂Cl) на образцах оксидов титана, магния, магнийсодержащих минералов (периклаза, брусита и магнезита).

6. Выявить характер темновой адсорбции фреона 22 на поверхности оксида магния.

Научная новизна работы

Впервые проведены исследования сорбционной способности диспергированных кристаллов минералов периклаза (MgO), брусита (Mg(OH)₂), магнезита MgCO₃ по отношению к кислороду, фреону 22 (CHF₂Cl), оксиду азота (I) в темновых условиях и под действием фотооблучения, а также определены кислотно-основные свойства поверхности указанных соединений.

Показано, что на снижение основности поверхности магнийсодержащих минералов по сравнению с оксидом магния оказывает влияние наличие примесей соединений железа, кремния, марганца.

Предложена модель деструктивной адсорбции фреона 22 на оксиде магния.

Установлено, что адсорбция фреона 22 на поверхности диспергированного минерала брусита сопровождается вытеснением слабосвязанного монооксида углерода.

Для диспергированных минералов периклаза, брусита и магнезита красная граница спектральной зависимости коэффициента фотосорбции кислорода смещена в длинноволновую область видимого спектра относительно края полосы собственного поглощения оксида магния.

Фотосорбционные процессы на поверхности магнийсодержащих минералов протекают в области несобственного поглощения.

Практическая значимость полученных результатов

1. Разработана методика совместных исследований методами рН-метрии, ИК-спектроскопии, адсорбции индикаторов Гаммета, позволяющая с большей достоверностью сравнивать изученные кислородсодержащие соединения металлов по кислотно-основным свойствам их поверхности и находить корреляционные зависимости между кислотно-основными параметрами ($pH_{\text{нис}}$, $q_{\text{рКа}}$, N_0 , Q) и параметрами, характеризующими адсорбционные свойства исследованных соединений (θ , N).

2. Показано, что образцы диспергированных кристаллов диоксида титана и минералов периклаза, брусита и магнезита адсорбционно- и фотосорбционно активны в отношении фреона 22, N_2O при длинах волн 300–400 нм и поэтому, входя в состав частиц тропосферного аэрозоля, могут принимать участие в процессах вывода токсичных веществ из атмосферы.

3. Проведенные исследования могут быть полезны при использовании изученных минералов и их модификации в условиях определенной степени влажности и фотовозбуждения.

На защиту выносятся:

1. Особенности физико-химических свойств поверхности диспергированных образцов монокристалла рутила TiO_2 и кристаллов минералов периклаза MgO , брусита $Mg(OH)_2$ и магнезита $MgCO_3$.

2. Модель сорбции фреона 22 (CHF_2Cl) на поверхности оксида магния и магнийсодержащих соединений с учетом кислотно-основного состояния поверхности.

3. Результаты исследования спектральной зависимости квантового выхода фотосорбции кислорода, оксида углерода (II), фреонов 134a и 22 на поверхности изученных соединений.

Личный вклад автора

Анализ литературных данных по тематике работы. Выбор методов и условий исследования адсорбционных и фотосорбционных свойств диспергированных монокристалла оксида титана и кристаллов магнийсодержащих минералов и методов оценки кислотно-основного состояния поверхности изучаемых образцов. Проведение экспериментальной части работы: идентификация образцов, измерение удельной поверхности и дисперсности их, определение кислотно-основного состояния поверхности

оксидов цинка, олова, индия, ванадия, титана, магния, магнийсодержащих минералов различными методами, исследование сорбционной и фотосорбционной способности магнийсодержащих минералов (периклаза, брусита, магнезита), монокристалла оксида титана по отношению к кислороду, фреону 22, оксиду азота (I). Обработка, анализ и обобщение полученных данных. Подготовка публикаций по теме исследования.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на XVI, XVII, XIX рабочих группах «Аэрозоли Сибири» (Томск, 2009, 2010, 2012); Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2011); Международной конференции «Наноструктурные катализаторы и каталитические процессы для инновационной энергетики и устойчивого развития» (Новосибирск, 2011).

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проектам: № 09-03-90739-моб-ст. (научная работа в Институте катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 2009); № 11-03-90702-моб-ст. (научная работа «Фотокаталитическая активность осажденного аэрозоля, получаемого из кристаллов минералов в условиях тропосферы Земли», Новосибирск, 2011); № 12-03-90814 – мол-рф-нр. (научный проект «Исследование адсорбционных и фотосорбционных свойств частиц осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала магнезит», Новосибирск, 2012); ГК №16.740.12.0729 и №16.740.11.0689 «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы; при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1644.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 5 публикаций в материалах конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 117 наименований, приложения, содержит 9 таблиц и 31 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и основные задачи. Показана научная новизна и практическая ценность, изложены защищаемые автором положения.

В первой главе представлены литературные данные о физико-химических свойствах объектов исследования, изложены основные представления о типах и механизмах фотостимулированных процессов в гетерогенных системах «газ – твердое тело». Рассмотрены условия, при которых в тропосфере протекают индуцированные солнечным излучением процессы. Отмечена недостаточность исследований темновых и фотопроцессов, протекающих на частицах тропосферного аэрозоля природного минерального происхождения. Изложены общие представления о кислотно-основных свойствах поверхности твердых тел. Приведено обоснование выбора объектов и методов исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования и методика проведения эксперимента.

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразные оксиды металлов и диспергированные образцы природных минералов.

Оксиды: SnO₂ (ч.) ГОСТ 22516-77, S_{уд} = 2 м²/г; In₂O₃ получен из In(NO₃)₃, S_{уд}=4м²/г; ZnO (х.ч.) ГОСТ 10262-62, S_{уд} = 5 м²/г; V₂O₅ (ч.д.а.) ТУ-6-00-1098-73, S_{уд} = 5 м²/г; MgO (ч.д.а.) ГОСТ 4526-7516, S_{уд} = 16 м²/г.

Образцы оксида титана: DK TiO₂ (1) – диспергированный монокристалл оксида титана (выращенный по методу Чохральского), S_{уд} = 1,6 м²/г; TiO₂ (2), полученный из порошкообразного TiO₂ (анатаз) путем прокаливании при 1273 К в течение 2 часов на воздухе, S_{уд} = 10 м²/г; оба образца – модификации рутил.

Диспергированный образец минерала *периклаз*¹ – DM MgO, имеющий состав: Mg – 59,8 %, O – 40,0 % (примеси Fe, Zn, Mn, Ni), S_{уд}= 2 м²/г; диспергированный образец минерала *брусит* – DM Mg(OH)₂ состава 69 % MgO, 30 % H₂O (примеси Fe, Mo, Ni, Si, Co), S_{уд}= 2 м²/г; диспергированный образец минерала *магнезит* – DM MgCO₃ состава 98,8% MgCO₃ (примеси Fe, Mn, Ca, Si), S_{уд} = 2 м²/г.

Диспергирование кристаллов минералов проводили путем раскалывания и растирания образцов в корундовой ступке на воздухе до получения частиц размером 10–70 мкм. Дисперсность порошков определяли на лазерном анализаторе размеров частиц LA-950 фирмы HORIBA.

¹ Минералы периклаз, брусит и магнезит предоставлены Институтом геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. DK – диспергированный кристалл, DM – диспергированный минерал.

Для решения поставленных в работе задач был использован комплекс методов исследования и анализа.

Фазовый состав образцов SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , V_2O_5 , MgO определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) без фильтра. Анализ фазового состава был проведен с помощью баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и PDF 4+. Показано, что изучаемые образцы состоят из одной фазы: In_2O_3 -кубической, ZnO -гексагональной, MgO -кубической, минерал периклаз (MgO -кубической). Образцы, состоящие из нескольких фаз: SnO_2 – 97,3 % тетраромбической и 2,7% орторомбической; V_2O_5 – 71,6 % орторомбической и 28,4 % гаммаорторомбической; минерал магнезит: MgCO_3 – 95,5%, SiO_2 4,5 % тетрагональной; минерал брусит: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 95,8%, $\text{FeO}(\text{OH})$ – 4,2 % гетической.

Для изучения структуры монокристаллического TiO_2 (1) снимали спектры EXAFS и XANES (Ti-K) на EXAFS-спектрометре по методике на пропускание. Детально изучена локальная структура образца, рассчитаны координационные числа и межатомные расстояния (Ti-O, Ti-O-Ti). Полученные характеристики полностью соответствуют литературным данным для оксида титана – рутила.

Определение удельной поверхности материалов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II 3020 Micromeritics методом BET по низкотемпературной адсорбции азота.

Кислотно-основные свойства поверхности образцов определяли с применением методов pH-метрии, адсорбции индикаторов Гаммета, ИК-спектроскопии. Метод pH-метрии заключался в фиксировании изменения значений pH водной суспензии исследуемых образцов во времени. Для измерения pH-суспензий, приготовленных на бидистиллированной воде, использовали иономер ИПЛ-101 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами с компьютерной обработкой результатов измерений. Для дифференциации кислотно-основных центров на поверхности оксидов металлов применяли метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред. Исследования проводили на спектрофотометре UNICO 2800 и фотоколориметре КФК-2 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора. Набор индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от $-0,29$ до $+13,3 \text{ pK}_a$. Расчет концентрации активных центров данной силы, эквивалентной количеству адсорбированного красителя (q_{pKa}), проводился по формуле

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind}V_{ind}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \right],$$

где C_{ind} – концентрация индикатора (моль/л); V_{ind} – объем индикатора (мл); D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_2 – оптическая плотность индикатора в «холостом» опыте; a_1 и a_2 – навески образца соответственно в «рабочем» и «холостом» опытах (г).

Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) по кислотной силе на поверхности образцов строили в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$ [2].

О наличии льюисовских и бренстедовских кислотных центров (ЛКЦ и БКЦ) на поверхности изучаемых соединений судили также по результатам ИК-спектроскопии; в качестве молекул-зондов использованы СО и NH₃. ИК-спектры регистрировали на спектрометре FTIR-8300 в области длин волн 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 100–400 сканов. Для некоторых образцов рассчитаны сила и концентрация ЛКЦ и БКЦ. Описание методики приведено в работе [3].

Исследование адсорбционных и фотосорбционных свойств оксидов титана, магния и магнийсодержащих минералов² проводили на высоковакуумной сорбционной установке. Система откачки газов позволяла создавать и поддерживать вакуум не ниже 1·10⁻⁴ Па. Измерение рабочих давлений проводилось в области от 1·10² до 1·10⁻³ Па, использовали тепловой манометр типа Пирани. При облучении образцов применяли осветитель ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250, тепловым водяным фильтром. Для выделения определенных участков спектра излучения ртутной лампы использовали интерференционные фильтры.

В качестве адсорбатов были выбраны кислород, СО, N₂O и фреоны 134a (CF₃-CH₂F) и 22 (CHF₂Cl), ацетон (CH₃)₂СО.

Методика фотосорбционного эксперимента [4]. Диспергированные образцы монокристаллического TiO₂ и минералов периклаза, брусита, магнезита наносили в виде слоев из водной суспензии на внутреннюю стенку кварцевого реактора и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение семи суток. Затем реактор с образцом припаявали к высоковакуумной установке и откачивали при комнатной температуре для удаления поглощенных из воздуха газов. Откачку реактора проводили через ловушку с охлаждающей смесью (173 К), обеспечивая условия, при которых вода всегда присутствовала в газовой фазе объема реактора (1·10⁻² Па) и на

² Фотосорбционные исследования выполнены в Институте катализа СО РАН в лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии под руководством канд. хим. наук В.С. Захаренко.

поверхности оксида. В высоковакуумную часть установки (измерительный объем) пары воды не попадали, и это позволяло измерять малое (по сравнению с количеством паров воды) количество молекул фреонов и продуктов, десорбирующихся с поверхности образцов во время темновой или фотосорбции. В измерительный объем помещали ловушку с жидким азотом ($T=77\text{ K}$) для удаления CO_2 из газовой фазы.

При фотосорбционных исследованиях состав газов, десорбирующихся с поверхности образцов, контроль чистоты и анализ продуктов реакции проводили конденсационным и масс-спектрометрическим методами. Анализ газов (и конденсирующихся, и не конденсирующихся) выполняли с помощью масс-спектрометра АПДМ-1.

Квантовый выход ϕ рассчитывался как отношение скорости изменения количества частиц $\frac{d \cdot N_m}{d \cdot t}$ к скорости поглощения квантов $\frac{d \cdot N_{hv}}{d \cdot t}$ на данной длине волны.

Спектры диффузного отражения регистрировали относительно оксида магния (MgO без серы ч.) на спектрофотометре SPECORD M-40.

Третья глава посвящена изучению кислотно-основных свойств порошкообразных оксидов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , V_2O_5 , MgO , диспергированных образцов монокристалла TiO_2 и минералов периклаза, брусита и магнезита.

Исследование образцов методом рН-метрии позволило проследить изменение кислотности поверхности для оксидов полупроводникового типа и соединений – диэлектриков. На рисунках 1 и 2 представлены результаты рН-метрических измерений для указанных соединений в виде зависимостей $\text{pH}_{\text{сусп}} = f(\tau)$. Индивидуальность кинетических кривых $\text{pH}_{\text{сусп}} = f(\tau)$ является отражением кислотно-основных свойств поверхности твердого тела и использована нами для оценки интегральной кислотности поверхности, как по общему ходу кривых, так и по значению рН в экстремальных точках ($\text{pH}_{\text{экстр.}}$) или в момент равновесия (pH_{∞}).

Как видно из рисунка 1 оксид цинка обладает слабоосновным состоянием поверхности, а для образцов SnO_2 , In_2O_3 , V_2O_5 кривые изменения рН лежат ниже линии нейтральности, что указывает на преобладание кислотных центров на поверхности этих соединений. По изменению значений рН суспензии за 10–20 секунд контакта образца с водой ($\text{pH}_{20''}$) судили о скорости процесса и силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности исследуемого образца. Далее, с течением времени значения водородного показателя суспензий медленно изменяются (указывая на участие в процессе взаимодействия поверхности с водой других по типу центров – вторичных, бренстедовских) вплоть до установления адсорбционно–электрохимического равновесия, определяющего величину рН изоионного состояния образца ($\text{pH}_{\text{инс}}$) – параметра, характеризующего

относительное содержание кислотных и основных центров на поверхности твердого тела.

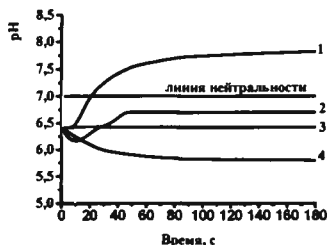


Рисунок 1 – Изменение pH водных суспензий во времени для исходных образцов ZnO (1), DK TiO₂ (2), SnO₂ (3), In₂O₃ (4), V₂O₅ (5)

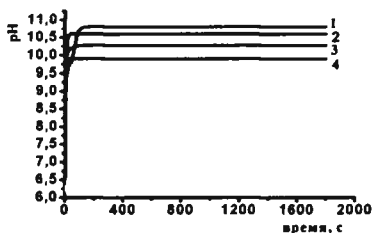


Рисунок 2 – Изменение pH водных суспензий во времени для исходных образцов DM MgO (1), MgO (2), DM (Mg(OH)₂) (3), DM (MgCO₃) (4)

Сравнивая изученные оксиды по кислотно-основным свойствам поверхности, можно по увеличению основных свойств расположить их в ряд ZnO > DK TiO₂ > SnO₂ > In₂O₃ > V₂O₅, который, в общем, соответствует химическим свойствам данных соединений. Более кислотные свойства In₂O₃ по отношению к SnO₂ можно объяснить тем, что оксид индия был получен в лабораторных условиях разложением нитрата индия. Для оксида олова изменение pH суспензии практически не наблюдается со временем, т.е. соотношение кислотных и основных центров на его поверхности отвечает величине pH воды взятой для исследований. Вакуумная обработка образцов при температуре 473 К и давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 2 часов, не оказывая существенного влияния на конечное значение pH_{инс}, несколько увеличивает скорость процесса вследствие дегидратации и возможного увеличения концентрации первичных центров. Исключение составляет образец In₂O₃, для которого после обработки наблюдается повышение pH_{инс} на 0,5 единиц pH.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые изменения pH водных суспензий оксида магния и минералов периклаза, брусита и магнезита. Отчетливо прослеживается основной характер поверхности магнийсодержащих соединений. Величина pH_{инс} для диспергированных образцов минералов брусита и магнезита имеет меньшее значение, чем для оксида магния. Это может быть связано с обнаруженной в образце брусита примесью кислородсодержащих соединений железа, имеющих pH_{инс} = 6–8, а в магнезите – примесью оксида кремния, pH_{инс} которого ~ 5–6.

На основании данных временных зависимостей $f(\text{pH}) = f(\tau)$ для водных суспензий были рассчитаны величины адсорбции ионов водорода на поверхности образцов магнийсодержащих минералов и построены

кинетические кривые $\Gamma = f(\tau)$, которые линейризуются в координатах $\ln \Gamma - \ln \tau$, что позволяет говорить о выполнимости уравнения вида $\Gamma = k \tau^{1/n}$.

Анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что оксиды металлов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , V_2O_5), обладающие полупроводниковыми свойствами, характеризуются кислотным или слабо-основным состоянием поверхности, в то время как оксид магния и образцы минералов периклаза, брусита и магнезита, являющиеся диэлектриками, имеют сильноосновную поверхность (табл).

Таблица – Кислотно-основные параметры оксидов металлов и магнийсодержащих минералов

Образец	$\text{pH}_{\text{ион}}$	q_{pK_a} при разных значениях pK_a							H_0	Свойства лььюисовских центров по данным ИК- спектроскопии $\nu_{\text{CO}} \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{NH}_3} \text{ см}^{-1}$
		-0,29	2,5	5,5	7,1	9,45	10,5	12,8		
ZnO	7,5	0,9	0,5	0,4	3,5	2,5	1,2	1,8	7,4	2190
TiO_2	6,7	0,3	2,8	2,2	3,8	2,0	2,3	–	6,3	2151; $Q=32 \text{ кДж/моль}$
SnO_2	6,4	–	11	1,6	0,3	3,0	0,8	2	6,3	1240
In_2O_3	5,7	–	0,4	10,0	0,1	–	0,1	9,0	5,7	1630
MgO	10,6	0,9	0,5	0,4	0,1	2,0	6,0	7,0	10,3	2160; $Q=19 \text{ кДж/моль}$
DM MgO (периклаз)	10,8	0,9	0,3	0,4	0,1	6,0	4,5	9,4	10,4	
DM Mg(OH)_2 (брусит)	10,3	1,1	0,5	0,4	0,1	2,2	6,0	7,0	10,6	
DM MgCO_3 (магнезит)	9,9	1,0	3,0	2,6	0,6	5	1,0	8,4	10,7	

Примечание: $\text{pH}_{\text{ион}}$ – pH изоионного состояния; H_0 – функция кислотности Гаммета, определена из спектров РЦА; ν_{CO} , ν_{NH_3} – частота колебаний из ИК-спектров

Кинетический вариант метода pH-метрии позволяет оценить среднюю кислотность поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). Для определения функционального состава поверхности исследуемых материалов был применен метод адсорбции кислотно-основных индикаторов. Применение индикаторного метода позволило рассчитать величину q_{pK_a} , которая в каждом отдельном случае отвечает кислотной или основной силе соответствующих центров на поверхности, и функцию кислотности H_0 , определяющую среднюю

кислотность и отражающую коллективные свойства поверхности. На рисунке 3 в координатах $q_{pKa} = f(pK_a)$ представлены спектры распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности диспергированных кристаллов-минералов. Они свидетельствуют, с одной стороны, о преобладании на поверхности этих образцов бренстедовских основных центров, с другой стороны, подтверждают наши предположения о влиянии слабокислотных примесей на снижение основных свойств соединений, основанные на результатах рН-метрического исследования. По характеру спектров РЦА образцы магнийсодержащих минералов можно расположить в ряд по усилению основных свойств: периклаз > брусит > магнезит.

Спектры РЦА были построены для всех изученных образцов. В таблице приведены наиболее интенсивные полосы при рКа: 2,6; 5,06; 7,1; 9,45; 10,5; 12,8, расчетные величины H_0 – функции кислотности Гаммета, а также данные метода ИК-спектроскопии по адсорбции CO и NH_3 .

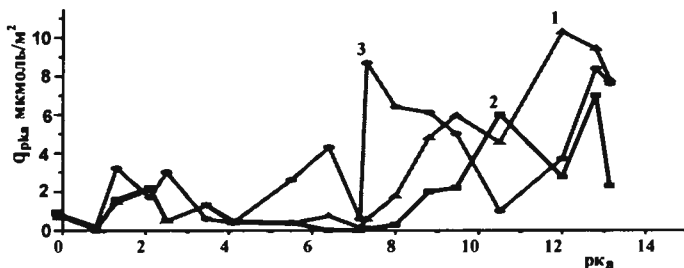


Рисунок 3 – Распределение центров адсорбции на поверхности диспергированных магнийсодержащих минералов: 1 – периклаз; 2 – брусит; 3 – магнезит

Как видно из таблицы, значения величин H_0 и $pH_{инс}$ находятся в соответствии и дают представление об общем кислотно-основном состоянии поверхности исследуемых образцов.

Присутствие на всех исследуемых образцах льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) подтверждено методом ИК-спектроскопии по адсорбции CO и NH_3 . Для образцов TiO_2 и MgO были определены их сила, равная 32 и 19 кДж/моль и концентрация 17 и 32 мкмоль/г соответственно. Выполняется закономерность: чем больше сила ЛКЦ, тем меньше их концентрация и наоборот. На поверхности ZnO присутствуют кислотные центры Бренстеда (2152 см^{-1}) и кислотные центры Льюиса (2190 см^{-1}) с концентрациями: БКЦ = 20 мкмоль/г и ЛКЦ = 40 мкмоль/г.

Таким образом, поверхность исследованных образцов оксидов и минералов характеризуется широким, но вполне определенным для каждого соединения при выбранных условиях эксперимента, набором кислотно-основных центров. Следует учитывать, что изменение в электронной системе поверхности образца под влиянием тех или иных факторов может привести

к изменению распределения поверхностных центров по кислотно-основной силе, типу и сдвигу всего спектра кислотно-основного равновесия или его фрагментов в определенном направлении.

Наличие на поверхности изучаемых оксидов и магнийсодержащих минералов центров разной природы и силы указывает на возможность участия этих материалов в различных сорбционных процессах, в том числе и в тропосферных условиях, что (в частности, для оксидов металлов) подтверждено литературными данными [1,4].

Четвертая глава посвящена изучению адсорбционных, фотосорбционных, фотодеструктивных и фотокаталитических процессов, происходящих на оксиде магния и образцах, полученных диспергированием кристаллов диоксида титана и минералов периклаза, брусита и магнезита.

Важным с точки зрения установления механизма адсорбционных и фотосорбционных процессов является исследование десорбции газов с поверхности образцов до установления стандартного состояния.

Так, для осажденного аэрозоля из ($DK TiO_2$) в темноте наблюдалась десорбция NO и CO , соотношение газов менялось со временем от 2:1 до 10:1. Для образца $DM MgO$ при десорбции NO , N_2 и CO соотношение газов NO и CO изменилось от 0,5:1 до 2:1 в течение 24 часов. С поверхности микрочастиц осажденного аэрозоля из $DM Mg(OH)_2$ в темноте десорбировались CO_2 , NO и CO , соотношение между количествами которых равнялось 10:0,1:1 и менялось со временем – 20:10:1 соответственно. Таким образом, наблюдается различие в составах десорбированных газов и их соотношениях при одних и тех же условиях вакуумирования, со временем меняется скорость десорбции и количество газов. Анализируя полученные данные можно сделать заключение, что оксид углерода (IV) является основным продуктом, который десорбируется с поверхности в газовую фазу; оксид азота (II) медленно выделяется с поверхности в результате его предварительной адсорбции; оксид углерода (II) слабо связан с поверхностью частиц. Это не противоречит экспериментальным результатам об общем кислотно-основном состоянии поверхности природных соединений (табл.).

Исследования адсорбции и фотосорбции кислорода, оксидов углерода (II и IV), фреонов 134а и 22 на оксидах титана, магния и кристаллах минералов периклаза, брусита и магнезита проводились при выбранном стандартном состоянии поверхности образцов. За *стандартное состояние поверхности* изучаемых образцов принимали состояние их поверхности, образующееся в результате длительной выдержки образца на воздухе и вакуумной обработки при комнатной температуре в течение 70–80 часов.

$DK TiO_2$ (I). На диспергированном образце монокристалла диоксида титана наблюдалась незначительная по величине (0,03% монослоя поверхности оксида при давлении 1 Па) темновая адсорбция фреона 134а (CF_3-CH_2F) и фреона 22 (CHF_2Cl). Кинетические кривые адсорбции этих газов, рассчитанные из данных изменения давления в реакционном объеме, приведены на рисунке 4.

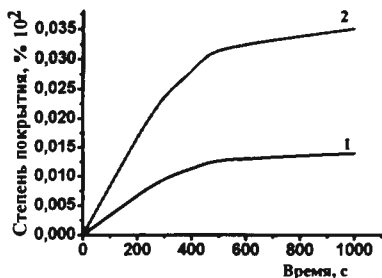


Рисунок 4 – Изменение степени покрытия Θ во времени поверхности DK TiO₂ молекулами фреона 22 (кривая 1) и фреона 134а (кривая 2)

При освещении поверхности диоксида титана через фильтр УФС в присутствии как фреона 134а, так и фреона 22 (после насыщения темновой адсорбции этих газов) происходила фотодесорбция диоксида углерода, в то время как фотoadсорбция фреонов была незначительной.

Темновая адсорбция ацетона на данном образце по величине значительно превосходит темновую адсорбцию фреонов и достигает 1% монослоя при равновесном давлении ацетона в газовой фазе реакционного объема ~1 Па. При последующем

освещении поверхности происходила незначительная его десорбция, а после выключения освещения фотодесорбированный ацетон адсорбировался в темноте на поверхности диоксида титана. Центрами для адсорбции ацетона выступают льюисовские кислотные центры.

На образце DK TiO₂ (1) наблюдалась фотосорбция кислорода, которая по своим характеристикам значительно отличалась от фотосорбции кислорода на диоксиде титана (рутите), полученном высокотемпературным прогревом диоксида титана (анатаз). На рисунке 5 показан спектр поглощения образца DK TiO₂, а из расположения кривых, представленных на рисунке 6, следует, что фотосорбционная активность в области солнечного тропосферного излучения ($\lambda > 300$ нм) диоксида титана, приготовленного разломом монокристалла на воздухе, существенно выше, чем фотоактивность диоксида титана, полученного традиционными способами.

В связи с этим можно ожидать, что фотосорбционная активность других оксидов, полученных из природных минералов, будет существенно отличаться от фотоактивности этих соединений, полученных в лабораторных или промышленных условиях

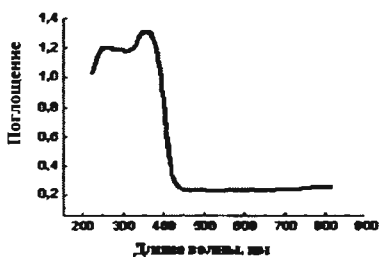


Рисунок 5 – Спектр поглощения DK TiO₂ относительно MgO

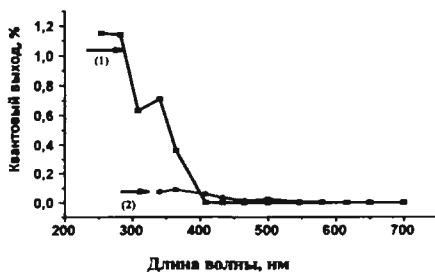


Рисунок 6 – Спектральная зависимость квантового выхода процесса фотoadсорбции кислорода 1 – DK TiO₂, 2 – TiO₂ (2)

MgO. Минералы периклаз, брусит и магнезит являются природными материалами, содержащими в своем составе основной компонент оксид магния. Поэтому целесообразно при анализе результатов, полученных для минералов, иметь данные об адсорбционной способности образца оксида магния.

Адсорбция фреона 22 на MgO (ч.д.а. ГОСТ 4526-7516) изучалась на вакуумной установке объемным методом. Давление в системе измерялось вакуумметром типа ВИТ-2 и манометром Пирани, откалиброванным по кислороду с поправочным коэффициентом для фреона. Предварительно образец оксида магния тренировался в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 20 часов при температуре 673 К. Адсорбция фреона 22 исследовалась в интервале равновесных давлений $(0,4-5) \cdot 10^{-3}$ Па. Зависимость величины адсорбции от равновесного давления имеет вид изотерм адсорбции первого типа по классификации Брунауэра, кинетика процесса свидетельствует о прочном сорбционном взаимодействии фреона 22 с поверхностью MgO.

В качестве активных центров адсорбции фреона могут выступать льюисовские основные центры типа MgO^- и кислотные центры Льюиса типа Mg^{2+} , наличие которых было показано методами адсорбции индикаторов Гаммета и ИК-спектроскопии. Для подтверждения этого были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности³. Геометрическую оптимизацию исходных молекул MgO и CHF_2Cl проводили методом V3LYP/6-31G(d). Расчеты проводили для каждой частицы раздельно, а затем при их взаимодействии. Рассчитан возможный тип взаимодействия оксида магния с фреоном 22 и установлено, что энергетически более выгодным является взаимодействие, при котором молекула фреона обращена атомом водорода к иону кислорода и одним из атомов хлора – к атому магния. Энергия Гиббса такого взаимодействия составляет – 201,6 кДж/моль.

Результаты проведенных расчетов, а также наблюдаемое в эксперименте уменьшение давления при длительном контакте фреона 22 с поверхностью MgO, необратимый характер адсорбции и отсутствие фтор и хлорсодержащих продуктов в газовой фазе свидетельствует о деструктивной адсорбции фторхлоруглеводорода на поверхности оксида магния.

DM MgO (минерал периклаз).

На диспергированном образце минерала периклаз была обнаружена темновая адсорбция кислорода. В начальный период (до 10 мин.) наблюдалась быстрая адсорбция кислорода, равная $1,8 \cdot 10^{12}$ молекул/с⁻¹. В дальнейшем скорость адсорбции уменьшалась до $6,3 \cdot 10^{11}$ молекул/с⁻¹. Покрытие адсорбированным кислородом превышало 0,05 % монослоя поверхности минерала периклаз.

³ Квантово-химические расчеты выполнены д-ром хим. наук, профессором О.Х. Полещуком.

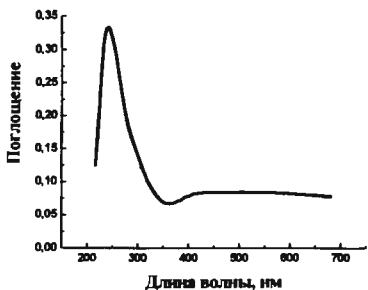


Рисунок 7 – Оптическая плотность DM MgO относительно MgO

адсорбированным кислородом. Освещение поверхности оксида проводили через фильтр УФС (400–250 нм). Начальная скорость фотоадсорбции кислорода составляла $9,8 \cdot 10^{13}$ молекул/с⁻¹, а скорость фотоадсорбции при освещении монохроматическим излучением с длиной волны 365 нм равнялась $1,2 \cdot 10^{13}$ молекул/с⁻¹.

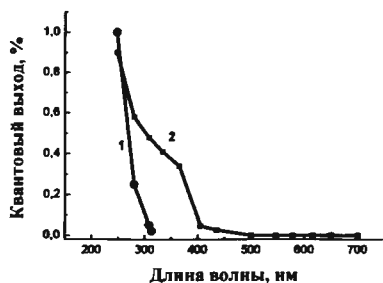


Рисунок 8 – Спектральная зависимость квантовых выходов фотоадсорбции O₂: 1– DM MgO; 2 – MgO

Оксид магния относится к диэлектрикам с краем собственного поглощения в области вакуумного ультрафиолета с $\lambda < 180$ нм. Однако эффективное поглощение света в области мягкого ультрафиолета в природном кристалле минерала периклаз может происходить на энергетических уровнях поверхностных и примесных состояний (рисунок 7).

Фотоадсорбция кислорода наблюдалась после насыщения в темноте поверхности оксида адсорбированным кислородом. Освещение поверхности оксида проводили через фильтр УФС (400–250 нм). Начальная скорость фотоадсорбции кислорода составляла $9,8 \cdot 10^{13}$ молекул/с⁻¹, а скорость фотоадсорбции при освещении монохроматическим излучением с длиной волны 365 нм равнялась $1,2 \cdot 10^{13}$ молекул/с⁻¹.

Согласно спектральной зависимости квантовых выходов (рисунок 8) фотоадсорбция кислорода на DM MgO наблюдается в области длин волн излучения меньше 300 нм, в то время, как фотоадсорбция кислорода на оксиде магния промышленного изготовления MgO наблюдалась в более широкой области длин волн, но оба образца активны в области примесного поглощения.

DM Mg(OH)₂ (минерал брусит). На поверхности диспергированного минерала брусита DM Mg(OH)₂ обнаружена темновая и фотоадсорбция фреона 22. Темновая адсорбция фреона 22 сопровождается одновременной десорбцией с поверхности монооксида углерода. При сравнении образцов промышленного оксида магния и диспергированного минерала брусита было обнаружено, что на поверхности MgO скорость темновой адсорбции фреона 22 была в 4 раза меньше скорости одновременной десорбции CO, а на DM Mg(OH)₂ скорость адсорбции фреона 22, наоборот, в 2 раза превышала скорость десорбции монооксида углерода.

С увеличением количества адсорбированного в темноте фреона 22 после откачивания образованного монооксида углерода и напуска «новой» порции фреона скорость его адсорбции падала, а постоянная времени уменьшения общего давления увеличивалась.

Масс-спектрометрические данные показывают, что после увеличения количества адсорбированного фреона 22 до 10 % монослоя поверхности гидроксида магния и напуска очередной порции фреона 22 скорость его адсорбции с одновременной десорбцией СО уменьшается в три раза по сравнению со скоростью при втором напуске фреона 22. Скорость темновой адсорбции фреона 22 превышает скорость одновременной десорбции с поверхности $Mg(OH)_2$ монооксида углерода.

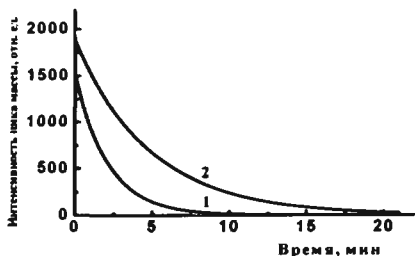


Рисунок 9 – Кинетические кривые темновой адсорбции фреона 22 (кривая 1) и одновременной десорбции СО (кривая 2) для минерала брусит

Таким образом, адсорбция фреона 22 приводит с некоторой задержкой к вытеснению слабо адсорбированного монооксида углерода (рисунок 9), часть которого десорбируется уже во время откачки образца $Mg(OH)_2$. О высокой адсорбционной способности гидроксида магния свидетельствует высокая степень заполнения поверхности микрочастиц $Mg(OH)_2$, превышающая 10 % монослоя их поверхности.

Для образцов гидроксида магния после насыщения его поверхности в темноте фреоном 22 проводили освещение через фильтр УФС, пропускающий излучение с длинами волн от 410 до 235 нм. Масс-спектрометрические данные показывают, что при таком освещении происходит фотоадсорбция фреона 22 и одновременно фотодесорбция монооксида углерода. При этом регистрировалось уменьшение общего давления со скоростью $3,4 \cdot 10^{12}$ молекул \cdot с $^{-1}$. Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что освещение поверхности частиц осажденного аэрозоля $Mg(OH)_2$ в присутствии фреона 22 дает незначительное увеличение скорости его адсорбции по сравнению с темновой адсорбцией фреона 22.

DM $MgCO_3$ (минерал магнезит). При приведении образца к стандартному состоянию с его поверхности десорбируется оксид углерода (II), скорость десорбции составляет $8 \cdot 10^{13}$ молекул/сек.

На диспергированном образце минерала магнезита обнаружена темновая и фотоадсорбция кислорода, фотоактивность наблюдается в области от 410 до 235 нм (рисунок 10).

Из сравнения спектров фотоадсорбции кислорода и фотодесорбции CO_2 (рисунок 10) следует, что оба процесса протекают в одной области спектра поглощения. Поглощение кванта излучения с переносом электронов с объемных на поверхностные уровни приводит к взаимодействию электронно-акцепторных газов кислорода, оксида азота с поверхностными уровнями аэрозольных частиц. Образующаяся при фотооблучении свободная

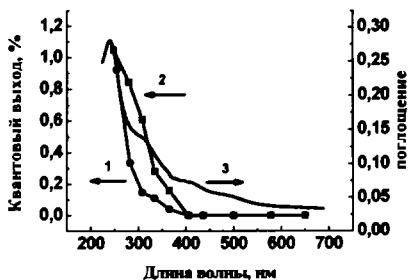


Рисунок 10 – Спектральная зависимость квантового выхода фотодесорбции CO₂ (1) и фотоадсорбции кислорода (2) и спектр поглощения Mg CO₃ (3)

«дырка» может быть причиной десорбции адсорбированного ранее оксида углерода – рекомбинационной фотодесорбции CO₂. Фоторазложение N₂O на магнезите происходит с выделением молекулярного азота в газовую фазу.

На диспергированном минерале магнезите обнаружена темновая и фотоадсорбция фреона 22, степень покрытия составляет 0,09 % монослоя.

В заключение отмечаем, что изученные образцы минералов представляют собой микрокристаллы с достаточно совершенной структурой, в отличие от порошкообразных минералов того же состава, полученных в лабораторных или промышленных условиях, и проявляют по сравнению с искусственными препаратами большую активность к темновым и фотопроцессам. Фотооблучение диспергированных образцов минералов в области несобственного поглощения приводит к разделению зарядов с образованием поверхностных центров как донорной, так и акцепторной природы. Это способствует проявлению фотосорбционной активности этих соединений, наблюдающейся в поставленных в работе экспериментах, по отношению к электронно-донорным газам – фреону 22 и монооксиду углерода, и электронно-акцепторным газам – кислороду и закиси азота. То обстоятельство, что исследуемые природные соединения, как показано в работе, сорбционно взаимодействуют с фреоном 22, CO и N₂O в особых условиях проведения эксперимента: предварительной вакуумной обработки образцов при комнатной температуре, присутствия в реакционной смеси паров воды, малом парциальном давлении фотоадсорбируемого газа (от 10⁻⁴ до 10⁻² Па) и малой интенсивности потока квантов в ближней УФ-области, является доказательством возможного участия их в сорбционных и фотоиндуцированных процессах в тропосферных условиях.

Выводы

1. Методом рентгенофазового анализа показано, что исследуемые образцы являются поликристаллическими, состоящими из одной фазы – кубической (оксиды индия, цинка, магния, периклаза) или из нескольких фаз (оксиды олова, ванадия, минералы магнезит, брусит). По данным спектров EXAFS и XANES (Ti-K) монокристалл оксида титана соответствует модификации рутил. Удельная поверхность образцов (2 – 16) м²/г.

2. Показано, что на поверхности оксида MgO и диспергированных образцах минералов периклаза, брусита и магнезита преобладают основные центры Бренстеда и Льюиса. На уменьшение основности поверхности минералов по сравнению с оксидом магния оказывает влияние наличие примесей кислородных соединений железа, кремния и марганца. Оксиды полупроводниковой природы (ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, V₂O₅) имеют кислотный или слабоосновный характер поверхности.

3. Установлено, что основным продуктом десорбции с поверхности оксида титана и магнийсодержащих минералов является диоксид углерода; монооксид азота медленно выделяется с поверхности в результате ее реконструкции; монооксид углерода слабо связан с поверхностью образцов.

4. Впервые обнаружены адсорбция и фотосорбция фреона 22 на образцах диспергированных минералов брусита и магнезита, адсорбция и фотосорбция кислорода на оксиде титана, периклазе и магнезите, фотосорбция оксида азота (I) на магнезите.

5. На основании результатов проведенных квантово-химических расчетов, наблюдаемого в эксперименте уменьшения давления при длительном контакте фреона 22 с поверхностью MgO, а также отсутствия фтор и хлорсодержащих продуктов в газовой фазе сделано заключение о деструктивной адсорбции фреона 22 на поверхности оксида магния.

6. Обнаружен эффект вытеснения слабосвязанного монооксида углерода с поверхности частиц брусита во время темновой адсорбции фреона 22 (CHF₂Cl), указывающий на то, что фреон адсорбируется на тех же активных центрах, которые ранее были заняты монооксидом углерода.

7. Установлено, что фотосорбционная активность диспергированного образца монокристалла диоксида титана (рутила) DK TiO₂ (1) по отношению к кислороду в спектре солнечного тропосферного излучения ($\lambda > 300$ нм) существенно выше, чем фотоактивность диоксида титана (рутила) TiO₂ (2), полученного при прокаливании порошкообразного анатаза.

8. На основании проведенных исследований показана возможность протекания адсорбционных и фотосорбционных процессов на поверхности диспергированных минералов периклаза, брусита и магнезита в области длин волн ближнего УФ-излучения (300–400 нм). Изученные соединения, являясь компонентами частиц тропосферного аэрозоля, могут принимать участие в процессах вывода токсичных веществ из атмосферы.

Список цитированной литературы

1. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 461–483.
2. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов : дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1995. 508 с.
3. Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
4. Zakharenko V.S. Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides Components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions // Catalysis Today. 1997. Vol. 39, No. 3. P. 243–249.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, входящих в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Минакова Т.С., Савельева Л.А., Дайбова Е.Б., Захаренко В.С. Адсорбция фреона 22 на оксиде алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов (Защита металлов). 2008. Т. 44, № 2. С. 213–216. – 3/2 п.л.
2. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотокаталитические свойства осажденного оксидно-титанового аэрозоля, получаемого из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23, № 6. С. 515–518. – 4/2,5 п.л.
3. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 516–520. – 5/4 п.л.
4. Минакова Т.С., Дайбова Е.Б. Кислотно-основное состояние поверхности порошкообразных образцов диоксида титана и оксида магния // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54, № 12/2. С. 27–30. – 4/3 п.л.
5. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала брусита $Mg(OH)_2$, в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 738–742. – 5/4 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

6. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б., Минакова Т.С. Фотокаталитические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Материалы 16-й конференции «Аэрозоли Сибири». Томск : Изд-во ИОА СО РАН, 2009. С. 17. – 1/0,7 п.л.

7. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Материалы 17-й конференции «Аэрозоли Сибири». Томск : Изд-во ИОА СО РАН, 2010. С. 15. – 1/0,7 п.л.

8. Минакова Т.С., Дайбова Е.Б., Екимова Е.А., Захаренко В.С. Кислотно-основные и фотосорбционные свойства порошкообразных образцов диоксида титана и оксида магния // Катализ: от науки к промышленности : сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых, 21–24 ноября 2011 г. Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. С. 77. – 1/0,7 п.л.

9. Zakharenko V.S., Daibova E.B. Phenomena under illumination over titana particles produced by grinding of rutile cristal under ambient air // International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development». Novosibirsk, 2011. P. 76. – 1/0,7 п.л.

10. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Влияние аэрозолей, получаемых диспергированием кристаллов минералов, на очистку тропосферы // Материалы 19-й конференции «Аэрозоли Сибири». Томск : Изд-во ИОА СО РАН, 2012. С. 7. – 1/0,7 п.л.

Список используемых сокращений

БКЦ	– бренстедовский кислотный центр
ЛКЦ	– льюисовский кислотный центр
РЦА	– распределение центров адсорбции
$q_{ржа}$	– количество адсорбированного красителя, моль/м ²
H_0	– функция кислотности Гаммета, определена из спектров РЦА
$pH_{инс}$	– pH изоионного состояния вещества
$S_{уд}$	– удельная поверхность образца, м ² /г
Q	– сила ЛКЦ, кДж/моль
θ	– степень покрытия при адсорбции
N	– число сорбированных молекул

102

Тираж 120 экз. Заказ 495.

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Тел.: 533018.