

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

©2015 Л. А. Селюнина, Л. Н. Мишенина, Т. С. Минакова, Ю. Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050 Томск, Россия  
e-mail: lnm@chem.tsu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2015 г.

**Аннотация.** С использованием золь-гель технологии, включающей охлаждение продукта синтеза дистиллированной водой при 0 °С, получены образцы моноклинного алюмината кальция со значением площади удельной поверхности 80—140 м<sup>2</sup>/г. Исследованы структурные и кислотно-основные свойства их поверхности: суммарный объем и средний размер пор составляют 0.21—0.35 см<sup>3</sup>/г и 6—9 нм соответственно. Поверхность алюмината кальция представлена преимущественно основными центрами Бренстеда и Льюиса. Сделан вывод о возможности использования моноалюмината кальция, синтезированного по предложенной технологии, в качестве сорбционного материала.

**Ключевые слова:** алюминат кальция, золь-гель метод, поверхность.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение новых функциональных материалов с заданными характеристиками требует детального изучения связи условий синтеза со структурой и свойствами получаемого вещества. Алюминаты щелочно-земельных металлов, благодаря таким ценным качествам, как высокая термическая устойчивость, механическая прочность, химическая инертность, являются перспективными объектами для решения современных задач материаловедения [1—3]. Значительный интерес к алюминатам щелочно-земельных металлов вызван их полифункциональностью. Имеющиеся в литературе многочисленные работы, посвященные синтезу и исследованию свойств моноалюмината кальция, относятся, в основном, к получению люминесцентных материалов [4—6], катализаторов [7], огнеупоров [8]. Проведенные нами предварительные исследования [9] показали возможность получения алюмината кальция с использованием золь-гель технологии с развитой поверхностью, что позволяет расширить круг его практического применения и предложить использование в качестве сорбционных материалов.

Отсутствие систематизированной информации о составах, физико-химических свойствах алюминатов, недостаточность данных об их сорбционных

свойствах затрудняют процесс создания материалов на их основе. Поскольку сорбционная способность твердого тела обусловлена наличием центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в процессе синтеза соединений важным является формирование поверхности с необходимой силой кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, которая позволяет прогнозировать реакционную способность и сорбционные свойства материала [10].

В связи с этим, целью данной работы является исследование структурных и кислотно-основных свойств поверхности алюмината кальция, полученного золь-гель методом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение состава CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтезировали золь-гель методом с использованием в качестве исходных компонентов нонагидрата нитрата алюминия (Al<sup>3+</sup>), тетрагидрата нитрата кальция (Ca<sup>2+</sup>), количество которых рассчитывали, исходя из стехиометрического состава, а также моногидрата лимонной кислоты (H<sub>4</sub>Cit) и этиленгликоля (Eg) в качестве комплексообразующего и полимеризующего агента соответственно, все реактивы марки «ч». Зависимость параметров синтеза и морфологии поверхности конечного продукта от состава исходных растворов исследовали путем введения

двукратного, по сравнению со стехиометрическим, избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси. Реагенты растворяли в минимальном количестве бидистиллированной воды, образовавшийся желтоватый раствор для завершения реакции комплексообразования перемешивали в течение 1.5 часов. Полученный раствор нагревали до образования геля, который подвергли термической обработке при 130 °С (сушильный шкаф «SNOL 58/350») с целью удаления жидкой фазы и формирования ксерогеля с последующим прокаливанием полученного прекурсора в муфельной печи «SNOL 6/1300» при 1000 °С в течение 3 часов [11].

Изучение влияния условий охлаждения получаемого вещества, проведенное нами ранее [9], показало, что использование в качестве охлаждающего агента дистиллированной воды при 0 °С приводит к организации более развитой поверхности образцов, увеличению их площади удельной поверхности до 120 м<sup>2</sup>/г по сравнению с 1 м<sup>2</sup>/г, для образцов, полученных при медленном охлаждении в муфельной печи до 25 °С. В связи с этим завершающей стадией процесса синтеза была обработка поверхности готового продукта посредством изъятия его из муфельной печи при 1000 °С и помещения в бидистиллированную воду при 0 °С с последующим фильтрованием полученного соединения.

Качественный и количественный фазовый состав полученных соединений определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  — излучения, для интерпретации результатов применяли базу данных JSPDS.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе «Hitachi TM-3000» при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \times 10^{-2}$  Па; камера для образца: 30—50 Па).

Определение удельной поверхности синтезированных образцов алюмината кальция проводили многоточечным методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$  с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора «Tristar 3020».

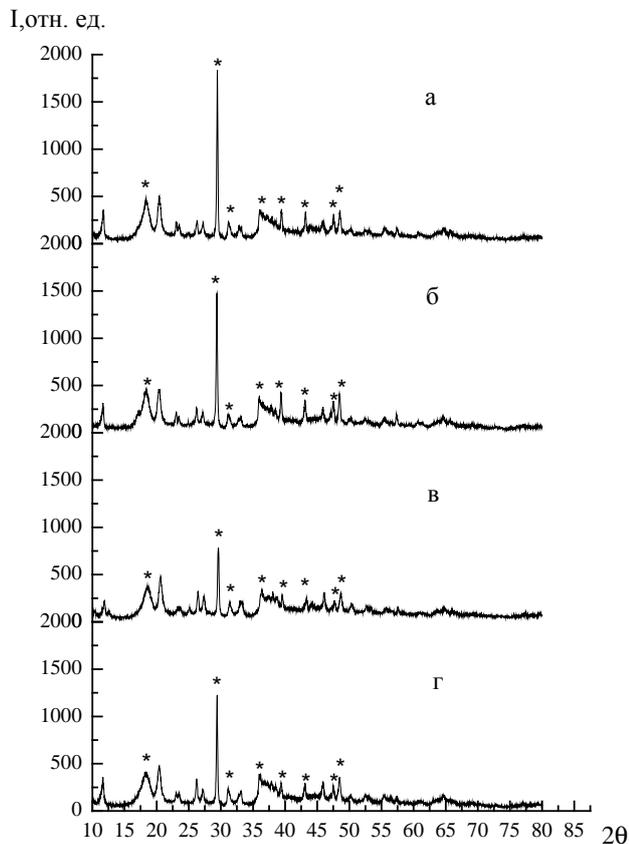
Кислотно-основные свойства поверхности полученных соединений изучали методом рН-метрии и индикаторным методом. Методически в первом случае регистрировалось изменение рН суспензии образцов во времени [12, 13]. Индивидуальность кинетических кривых  $\text{pH}_{\text{сусп}} = f(\tau)$  является отражением кислотно-основных свойств по-

верхности твердого тела и используется для приближенной оценки интегральной кислотности поверхности, указывающей на преобладание кислотных либо основных центров на поверхности исследуемых соединений. Параметром, характеризующим кислотно-основное состояние твердой поверхности, является величина рН изоионного состояния ( $\text{pH}_{\text{инс}}$ ) — значение рН, при котором устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела. [10, 12, 13]. Для измерения рН суспензий, приготовленных на бидистиллированной воде, использовали мультитест с комбинированным электродом ЭСК — 10601/7. Методика исследования описана в работе [14, 15]. Заключение о природе и силе кислотно-основных центров делали на основании данных метода адсорбции индикаторов Гаммета из водной среды. Сила кислотно-основных центров поверхности определяется  $\text{pK}_a$  индикатора, адсорбирующегося в сопряженной форме, а количество индикатора отражает содержание на поверхности центров данной силы. Набор индикаторов позволил регистрировать кислотно-основные центры поверхности в диапазоне от  $-0.29$  до  $+16.8 \text{ pK}_a$ . Для определения оптической плотности растворов индикаторов до и после адсорбции использовали спектрофлуориметр «СМ 2203». Расчет концентрации активных центров, эквивалентной количеству адсорбированного красителя ( $\text{pK}_a$ ), осуществляли по методике, представленной в [10, 14, 16]. Распределение адсорбционных центров на поверхности изучаемых соединений представлено в координатах  $\text{pK}_a$  —  $f(\text{pK}_a)$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование фазового состава методом РФА показало, что основной фазой всех синтезированных соединений является моноклинный моноалюминат кальция (рис. 1). Идентификация проведена на основании соответствия общей дифракционной картины синтезированного алюмината и эталонного соединения (JSPDS 00-023-1036), совпадения дифракционного максимума с величиной межплоскостного расстояния равного 2.95 Å, а также по значениям рассчитанных параметров элементарной ячейки:  $a = 8.66 \text{ Å}$ ;  $b = 8.06 \text{ Å}$ ;  $c = 15.14 \text{ Å}$ ;  $\beta = 90.14^\circ$ . Во всех образцах, помимо целевого продукта, присутствует небольшое количество примесных фаз:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и др., доля которых составляет 5—10% (масс.). Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в со-

вокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта.



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных реагентов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$ : Eg: а — 1:2:3:0; б — 1:2:3:1.5; в — 1:2:6:0; г — 1:2:6:1.5 (\* обозначены пики, относящиеся к основной фазе  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )

На микрофотографиях поверхности полученных образцов, представленных на рис. 2, видно, что гранулы имеют округлую форму и представляют собой агломераты мелких частиц с большим разбросом по размерам зерна. Во всех образцах присутствуют пластинчатые частицы, относящиеся к примесным фазам, доля которых в образцах, синтезированных при использовании растворов с избытком лимонной кислоты, несколько выше.

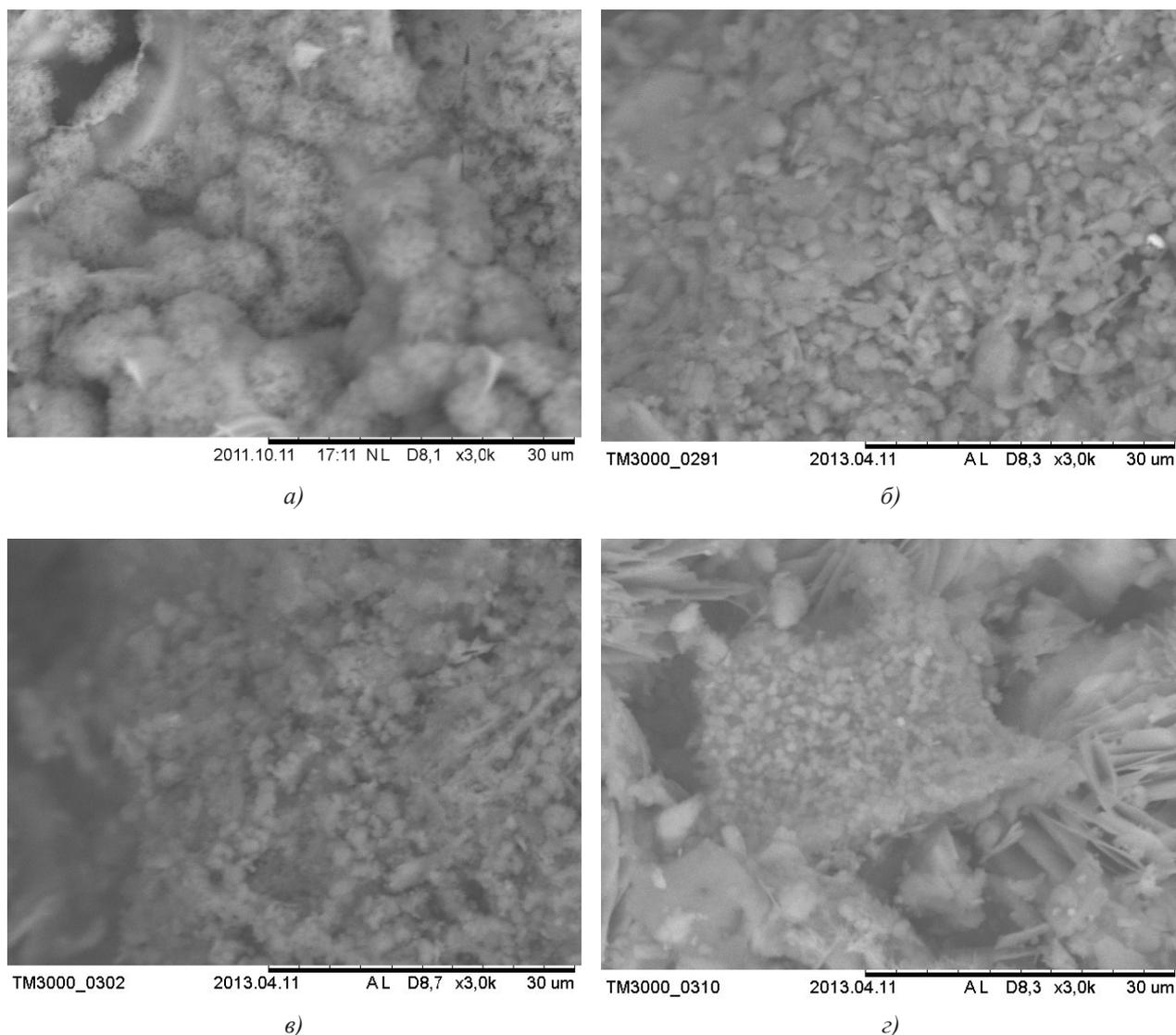
Результаты рН-метрии по исследованию кислотно-основных свойств поверхности полученных сложных оксидов приведены на рис. 3. Кинетические кривые изменения  $\Delta\text{pH}$  водной суспензии образцов алюмината кальция ( $\Delta\text{pH}_{\text{сусп}} = \text{pH}_{\text{равн.}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), свидетельствуют о том, что время достижения адсорбционно-электрохимического равновесия

и установление постоянного значения параметра рН изоионного состояния ( $\text{pH}_{\text{инс}}$ ) составляет от 100 до 400 с. Величины  $\text{pH}_{\text{инс}}$  для полученных образцов варьируются в пределах (8.5—9) ед. рН. Этот факт, а также вид и расположение кривых в координатах  $\Delta\text{pH}_{\text{сусп}} = f(\tau)$ , позволяет сделать вывод об основном характере состояния поверхности алюмината кальция. Характер изменения  $\Delta\text{pH}_{\text{сусп}}$  за первые 5—10 секунд контакта твердого тела с водой дает информацию о воздушно-сухом состоянии поверхности, при котором взаимодействие в системе твердое вещество — вода выражается в диссоциации поверхностных групп по основному или кислотному типу в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает. Резкое увеличение значения  $\Delta\text{pH}_{\text{сусп}}$  в первые секунды свидетельствует о преимущественном вкладе в функцию кислотности сильных Льюисовских основных центров. За основные центры Льюиса отвечают атомы или группы атомов, обладающие избытком электронной плотности. В алюминате кальция эту функцию выполняют центры  $\text{O}^{\delta-}$ , которые способны прочно удерживать протоны, в то время как группы  $\text{OH}$  десорбируются и переходят в раствор, увеличивая тем самым значение рН.

Из хода кинетических кривых (рис. 3) в начальный момент времени видно, что сила основных центров Льюиса уменьшается в ряду образцов алюмината кальция, синтезированных с мольным соотношением исходных реагентов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$ : Eg равном 1:2:6:0 > 1:2:3:1.5 > 1:2:6:1.5 > 1:2:3:0. Наиболее высокое значение  $\Delta\text{pH}_{\text{сусп}}$  у образца, полученного при мольном соотношении  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$ : Eg равном 1:2:6:0, можно объяснить присутствием в составе конечного продукта, помимо моноалюмината кальция, наибольшего количества примесных фаз  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образование которых свидетельствует о дефиците по алюминию, что приводит к возникновению дополнительных дефектных центров  $\text{O}^{\delta-}$ . Дальнейшее изменение вида кинетических кривых указывает на участие в процессе взаимодействия поверхности алюмината кальция с водой других по типу центров — протонных кислот и оснований Бренстеда.

Судя по величинам  $\Delta\text{pH}_{\text{инс}}$ , учитывая, что  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 6.8$ , предпочтительными для исследованных образцов являются основные центры Бренстеда.

Наличие небольшого перегиба на кривой изменения кислотности суспензии алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных компонентов 1:2:6:0, связано с наличием



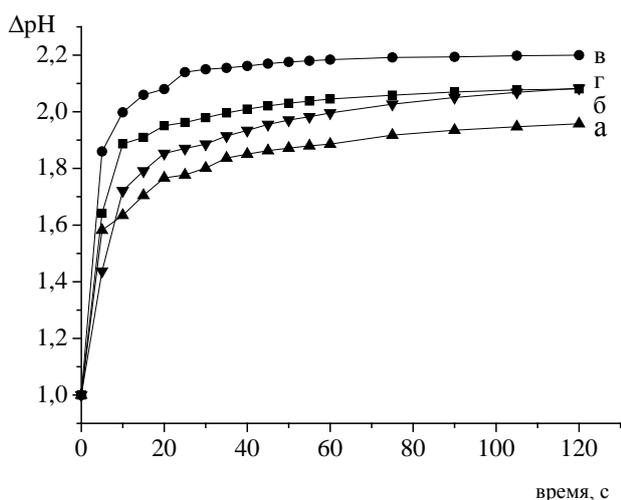
**Рис. 2.** Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных реагентов  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ :  $\text{H}_4\text{Cit}$ : Eg: *a* — 1:2:3:0; *б* — 1:2:3:1.5; *в* — 1:2:6:0; *г* — 1:2:6:1.5

относительно сильных кислотных центров Бренстеда на поверхности. Также можно полагать, что менее основные свойства поверхности образца, синтезированного при мольном соотношении исходных компонентов 1:2:3:0, по сравнению с другими определяются тем, что фазовый состав этого соединения представлен моноалюминатом кальция моноклинной модификации с небольшими примесями гидрата трикальция алюмината. В остальных образцах присутствует  $\text{Al}(\text{OH})_3$  со структурой нордстрандита — байерит с неупорядоченной структурой.

Следует отметить, что кинетический вариант метода рН-метрии, несмотря на его информативность, позволяет оценить изменение средней кислотности поверхности, как проявление суммарно-

го эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров — кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда) [17]. Наиболее достоверную информацию о реальной ситуации на поверхности твердого тела дает использование индикаторного метода, позволяющего оценить распределение активных центров в широком энергетическом интервале и констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции [13].

На рис. 4 приведены спектры распределения центров адсорбции индикаторов Гаммета —  $pK_a$  —  $f(pK_a)$  — на поверхности исследуемых образцов, представляющие собой ряд полос с максимумами различной интенсивности. Наличие интенсивных полос при  $pK_a = -0.29$ ; 9.45; 12; 12.8 свидетельствуют о преобладании на поверхности синтезирован-



**Рис. 3.** Кинетические кривые изменения  $\Delta pH$  суспензии алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных реагентов  $Ca^{2+}: Al^{3+}: H_4Cit: Eg$ : а — 1:2:3:0; б — 1:2:3:1.5; в — 1:2:6:0; г — 1:2:6:1.5

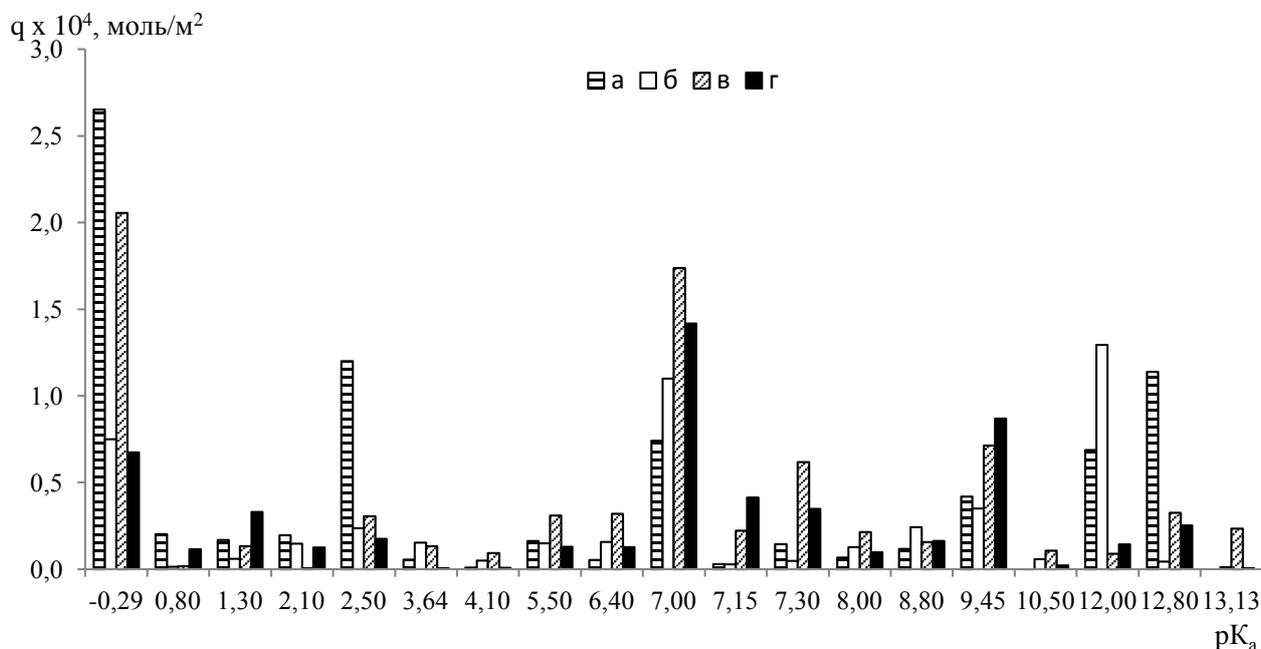
ных сложных оксидов льюисовских ( $-0.29$ ) и бренстедовских основных центров, что вполне согласуется с данными рН-метрических исследований. Рассчитанные значения функции кислотности Гаммета ( $H_0$ ) позволяют сравнивать по кислотно-основным свойствам исследуемые образцы. Так, для менее основного алюмината кальция, полу-

ченного при мольном соотношении  $Ca^{2+}: Al^{3+}: H_4Cit: Eg$ , равном 1:2:3:0, значение функции кислотности Гаммета составляет 4.89. Наличие относительно сильных кислотных центров Льюиса и Бренстеда у образца, полученного при мольном соотношении 1:2:6:0, приводит к снижению значения функции Гаммета до значения 5.46, по сравнению с образцами, при мольном соотношении реагентов 1:2:6:1.5 ( $H_0 = 6.22$ ) и 1:2:3:1.5 ( $H_0 = 6.96$ ), несмотря на большую силу основных центров.

Определение удельной поверхности синтезированных образцов алюмината кальция проводили по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. Результаты определения приведены в таблице.

По данным проведенных исследований изотермы адсорбции азота на всех исследованных образцах можно отнести к изотермам IV типа по классификации Брунауэра [10]. В интервале относительных давлений 0.05—0.35 изотермы адсорбции описываются уравнением БЭТ. В начальной части изотермы имеют выпуклую форму, указывая на достаточно сильное адсорбционное взаимодействие адсорбата с адсорбентом, что подтверждают также значения констант уравнения БЭТ ( $C_{БЭТ}$ ), представленные в таблице.

Наличие гистерезиса на кривых изотерм адсорбции-десорбции при относительном давлении  $p/p_s \sim (0.35—0.4)$  свидетельствуют о мезопористом



**Рис. 4.** Распределение центров адсорбции индикаторов Гаммета на поверхности алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных реагентов  $Ca^{2+}: Al^{3+}: H_4Cit: Eg$ : а — 1:2:3:0; б — 1:2:3:1.5; в — 1:2:6:0; г — 1:2:6:1.5

**Таблица.** Параметры пористой структуры и удельной поверхности алюмината кальция

Мольное соотношение исходных реагентов Ca <sup>2+</sup> : Al <sup>3+</sup> : H <sub>4</sub> Cit: Eg	Площадь удельной поверхности, $S_{уд(ВЕТ)}$ , м <sup>2</sup> /г (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$ )	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм	Константа уравнения БЭТ, $C_{БЭТ}$
1:2:3:0	116	0.25	6	129
1:2:3:1.5	120	0.25	6	171
1:2:6:0	140	0.35	9	174
1:2:6:1.5	80	0.21	7	114

характере поверхности синтезированных соединений. Расчетами с привлечением уравнения Томсона-Кельвина [10, 12] показано, что данные образцы характеризуются широким спектром мезопор от 3 до 15 нм.

Таким образом, с использованием золь-гель метода, включающего охлаждение продукта синтеза дистиллированной водой при 0 °С, получены образцы алюмината кальция со значением площади удельной поверхности 80—140 м<sup>2</sup>/г; методом рН — метрии определено, что поверхность сложного оксида представлена преимущественно основными центрами Бренстеда и Льюиса. Результаты растровой электронной микроскопии свидетельствуют о развитой поверхности алюмината кальция и в совокупности с данными по исследованию удельной поверхности и кислотно-основных свойств позволяют сделать вывод о возможности использования моноалюмината кальция, синтезированного по предложенной технологии, в качестве сорбционного материала.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shiri S., Abbasi M. H., Monshi A., Karimzadeh F. // *Advanced Powder Technology*, 2014, vol. 25, № 1, pp. 338—341.
- Van den Eeckhout K., Smet P. F., Poelman D. // *Materials*, 2010, vol. 3, iss. 4, pp. 2536—2566.
- Choi S. W., Hong S. H. // *Materials Science and Engineering: B*, 2010, vol. 171, iss. 1—3, pp. 69—72.
- Hari Krishna R., Nagabhushana B. M., Nagabhushana H., Chakradhar R. P.S., Suriya Murthy N., Sivaramakrishna R., Shivakumara C., Rao J. L., Thomas Tiju. // *J. of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 589, pp. 596—603.
- Mothudi B. M., Ntwaeaborwa O. M., Botha J. R., Swart H. C. // *Physica B*, 2009, vol. 404, pp. 4440—4444.
- Jumpei Ueda, Tatsuaki Shinoda, Setsuhisa Tanabe. // *Optical Materials*, 2015, vol. 41, pp. 84—89.
- Pant K. K., Kunzru D. // *Chemical Engineering Journal*, 2002, vol. 87, pp. 219—225.
- Соколов В. А., Гаспарян М. Д. // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2008, № 7, с. 26—30.
- Селюнина Л. А., Наливайко Т. М., Машкова К. П. // *Известия ТПУ*, 2012, т. 321, № 3, с. 63—67.
- Минакова Т. С. *Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел*. Томск, Изд-во Том. ун-та, 2007, 284 с.
- Selyunina L. A., Mishenina L. N., Slizhov Yu.G., Kozik V.V // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, is 4, pp. 450—455.
- Моррисон С. *Химическая физика поверхности твердого тела*. Москва, Мир, 1980, 488 с.
- Нечипоренко А. П. Дисс. докт. хим. наук. Санкт-Петербург, 1995, 464 с.
- Slizhov Yu.G., Matveeva T. N., Minakova T. S. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, is. 3, pp. 463—467.
- Нечипоренко А. П., Кудряшова А. И. // *Журнал прикладной химии*. 1987, т. 60, № 9, с. 1957—1961.
- Нечипоренко А. П., Буренина Т. А., Кольцов С. И. // *Журнал общей химии*. 1984, т. 35, № 9, с. 1907—1912.
- Захарова Н. В., Сычев М. М., Корсаков В. Г., Мякин С. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011, т. 13, № 1, с. 56—62.

## INVESTIGATION OF ACID-BASE SURFACE PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

© 2015 L. A. Selyunina, L. N. Mishenina, T. S. Minakova, Y. G. Slizhov

National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050 Russia

e-mail: lnm@chem.tsu.ru

Received 18.03.2015

**Abstract.** Relevance of work is connected with study of the properties of the surface of sorbent materials based on calcium aluminate. Information about acid-base properties of the surface allows to predict reactivity and chromatographic properties of the material.

The aim of the study was to investigate the specific surface area of the substance, acid-base state of the surface, content of active centers on the surface of calcium aluminate.

The methods used in the study: the final composition of the products was estimated using Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (CuK $\alpha$  radiation). The surface morphology of the end compound was investigated by scanning electron microscopy (SEM) on a Hitachi TM 3000 instrument. The Brunauer-Emmett-Teller surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of the powders was analyzed by nitrogen adsorption in a Micromeritics TriStar II (3020) nitrogen adsorption apparatus. Conclusion of the power of the acid-base centers made using the results of adsorption of Hammett's indicators. Absorbance of the solution was measured using a spectrofluorometer 2203CM.

The results: we have synthesized a calcium aluminate with a value of specific surface area of 80—140m<sup>2</sup>/g. Dependence of the parameters and the surface morphology of the end product on the composition of the primary solution was tested by adding a twofold excess of citric acid and removing ethylene glycol from the reaction mixture. We have used distilled water at 0 °C for cooling the synthesis product. Granules have a roundish form and represent agglomerates of small particles with a large dispersion of grain size. There are Bronsted base centers and Lewis base centers dominate on the surface of calcium aluminate.

The conclusions: the results led to the conclusion about the possibility of using calcium aluminate as sorption material.

**Keywords:** calcium aluminate, sol-gel method, surface.

### REFERENCES

1. Shiri S., Abbasi M. H., Monshi A., Karimzadeh F. *Advanced Powder Technology*, 2014, vol. 25, no. 1, pp. 338—341. DOI: 10.1016/j.apt.2013.05.012. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883113001271#>.
2. Van den Eeckhout K., Smet P. F., Poelman D. *Materials*, 2010, vol. 3, iss. 4, pp. 2536—2566. DOI:10.3390/ma3042536. Available at: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/4/2536>.
3. Choi S. W., Hong S. H. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, vol. 171, iss. 1—3, pp. 69—72. DOI:10.1016/j.mseb.2010.03.071. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510710002400>.
4. Hari Krishna R., Nagabhushana B. M., Nagabhushana H., Chakradhar R. P.S., Suriya Murthy N., Sivaramakrishna R., Shivakumara C., Rao J. L., Thomas Tiju. *J. of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 589, pp. 596—603. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.11.221. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813029654>.
5. Mothudi B. M., Ntwaeaborwa O. M., Botha J. R., Swart H. C. *Physica B*, 2009, vol. 404, pp. 4440—4444. DOI:10.1016/j.physb.2009.09.047. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609011065>.
6. Jumpei Ueda, Tatsuki Shinoda, Setsuhisa Tanabe. *Optical Materials*, 2015, vol. 41, pp. 84—89. DOI:10.1016/j.optmat.2014.12.010. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346714006156>.
7. Pant K. K., Kunzru D. *Chemical Engineering Journal*, 2002, vol. 87, pp. 219—225. DOI:10.1016/S1385-8947(01)00231-5. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894701002315>.
8. Sokolov V. A., Gasparyan M. D. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2008, no. 7, pp. 26—30.
9. Selyunina L. A., Nalivayko T. M., Mashkova K. P. *Izvestiya TPU*, 2012, vol. 321, no 3. pp. 63—67.
10. Minakova T. S. *Adsorbtsionnye protsessy na povorkhnost itverdykh tel*. Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ., 2007, 284 p.
11. Selyunina L. A., Mishenina L. N., Slizhov Yu.G., Kozik V.V // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013,

vol. 58, is. 4, pp. 450—455. DOI: 10.1134/S0036023613040165. Available at: <http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0—84879873290&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sid=1CEDD866ACCE9CED28B2C9A5D6712C80.aqHV0EoE4x1IF3hgVWgA%3a360&sot=autdocs&sdt=autdocs&sl=18&s=AU-ID%2815731330000%29&relpos=0&relpos=0&citeCnt=0&searchTerm=>

12. Morrison S. *Chimicheskaya fizika poverkhnosti tverdogo tela*. Moskva, Mir Publ., 1980, 488 p.

13. Nechiporenko A. P. Diss. dokt.. chem. nauk. Sankt-Peterburg, 1995, 464 p.

14. Slizhov Yu.G., Matveeva T. N., Minakova T. S. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, is. 3, pp. 463—467. DOI:10.1134/S0036024412030272. Available at: <http://www.scopus.com/record/display>.

[url?eid=2-s2.0—84862224342&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sid=1CEDD866ACCE9CED28B2C9A5D6712C80.aqHV0EoE4x1IF3hgVWgA%3a360&sot=autdocs&sdt=autdocs&sl=17&s=AU-ID%287004935414%29&relpos=8&relpos=8&citeCnt=1&searchTerm=](http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0—84862224342&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sid=1CEDD866ACCE9CED28B2C9A5D6712C80.aqHV0EoE4x1IF3hgVWgA%3a360&sot=autdocs&sdt=autdocs&sl=17&s=AU-ID%287004935414%29&relpos=8&relpos=8&citeCnt=1&searchTerm=)

15. Nechiporenko A. P., Kudryashova A. I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1987, vol. 60, no. 9, pp. 1957—1961.

16. Nechiporenko A. P., Burenina T. A., Koltsov S. I. *Zhurnal obshchey khimii*, 1984, vol. 35, no. 9, pp. 1907—1912.

17. Zakharova N. V., Sychev M. M., Korsakov V. G., Myakin S. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 56—62. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_1\\_2011\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_1_2011_009.pdf)

---

*Селюнина Лилия Александровна* — к. х. н., старший преподаватель кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета; тел.: +7 (3822) 420802, тел. сот.: +7(923) 4079112, e-mail: SeluninaL@sibmail.com

*Selyunina Liliya A.* — Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of the Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University; ph.: +7 (3822) 420802, +7(923) 4079112, e-mail: SeluninaL@sibmail.com

*Мишенина Людмила Николаевна* — к. х. н., доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета; тел.: +7 (3822) 423944, тел. сот.: +7(903) 9149477, e-mail: lnm@chem.tsu.ru

*Mishenina Lyudmila N.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University; ph.: +7 (3822) 423944; +7(903)9149477, e-mail: lnm@chem.tsu.ru

*Минакова Тамара Сергеевна* — к. х. н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета; тел.: +7(3822) 420780, тел. сот.: +7(913) 8544653, e-mail: tminakova@mail.tomcknet.ru

*Minakova Tamara S.* — Cand. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University; ph.: +7(3822) 420780, +7(913) 8544653, e-mail: tminakova@mail.tomcknet.ru

*Слижов Юрий Геннадьевич* — к. х. н., декан химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета; тел.: +7(3822) 423944, тел. сот.: +7(903) 9540037, e-mail: decan@chem.tsu.ru

*Slizhov Yuriy G.* — Cand. Sci. (Chem.), dean of the Chemistry Department of the National Research Tomsk State University; ph.: +7(3822) 423944, +7(903) 9540037, e-mail: decan@chem.tsu.ru