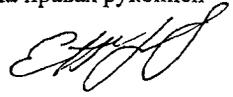


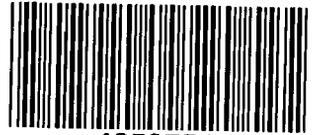
На правах рукописи



ПАРШИНА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ  
ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV  
ГРУППЫ: ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ, КОМПЛЕКСООБРА-  
ЗУЮЩИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.21 – Химия твердого тела



**4852754**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

8 СЕН 2011

Челябинск - 2011

Работа выполнена на кафедре Общей и неорганической химии  
ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический универси-  
тет» (г. Екатеринбург)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Молочников Леонид Самуилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Балькин Владимир Петрович  
доктор химических наук, доцент  
Ятлук Юрий Григорьевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет им. Первого президен-  
та России Б.Н.Ельцина» г. Екате-  
ринбург

Защита диссертации состоится «23» сентября 2011 г. в 14<sup>00</sup> часов, на заседании объединенного диссертационного совета ДМ 212.295.06 при ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет» и ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет», по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69, ауд. 116.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»

Автореферат разослан «19» августа 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических  
наук, доцент



Свирская Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время приоритетное направление современной науки и техники связано с нанотехнологиями. Одним из наноструктурированных материалов является порошковая целлюлоза (ПЦ). В свою очередь ксерогели диоксидов элементов IV группы ( $\text{ЭО}_2$ ) Периодической системы находят широкое применение в качестве катализаторов, сорбентов, покрытий с различными свойствами. Допирование их ионами металлов или введение в состав твердофазных композиций (ТК) сильно изменяют свойства чистых диоксидов и, тем самым, существенно расширяют возможности и области их использования. Причиной изменения свойств  $\text{ЭО}_2$  в результате таких воздействий является изменение кислотно-основных свойств функциональных групп и электрохимических характеристик активных центров на поверхности частиц и материалов. В настоящее время не существует универсального метода измерения кислотно-основных и электрических характеристик поверхности таких материалов в гидратированном состоянии (воде или водных растворах электролитов).

**Цель диссертационной работы.** Разработка метода измерения кислотности среды вблизи гидратированной поверхности ксерогелей  $\text{ЭО}_2$  и оценки электрического потенциала их поверхности с помощью спиновых зондов, а также применение разработанного метода для аттестации и исследования свойств ТК на основе этих ксерогелей и порошковой целлюлозы (ПЦ).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- 1) установить возможность и разработать технику применения спиновых рН чувствительных зондов для таких неорганических объектов, как ксерогели;
- 2) исследовать влияние введения различных количеств ПЦ на кислотно-основные и электрические характеристики поверхности ТК;
- 3) установить взаимосвязь природы ксерогеля и электрического потенциала поверхности ТК с сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , а также составом комплексов и характером распределения меди в ТК;
- 4) исследовать влияние заряженности поверхности на каталитическую активность исходных ТК и медь(II)-содержащих образцов.

**Научная новизна.** Впервые:

1. рН чувствительные нитрокислые радикалы (НР) использованы для оценки заряженности поверхности ТК на основе ксерогелей  $\text{ЭО}_2$  и варьируемого количества ПЦ и ее влияния на сорбционные и каталитические свойства этих материалов.

2. установлена возможность применения ЭПР спектроскопии и метода спинового зонда, использовавшегося ранее для неорганических мезопористых молекулярных сит и органических синтетических ионообменных смол, для исследования ксерогелей ЭО<sub>2</sub> и ТК на их основе;
3. доказано отличие рН вблизи гидратированной поверхности ТК ( $pH_{\text{внут}}$ ) от рН омывающего внешнего раствора ( $pH_{\text{вн}}$ );
4. проведена оценка изменения заряженности поверхности ксерогелей ЭО<sub>2</sub> с ростом содержания ПЦ в ТК и доказана возможность варьирования заряженности в широких пределах вплоть до смены знака заряда с отрицательного на положительный;
5. показана непосредственная взаимосвязь между заряженностью поверхности и сорбционными (по отношению к ионам  $Cu^{2+}$ ) и каталитическими (разложение  $H_2O_2$ , окислительное дегидрирование триметилгидрохинона (ТМГХ)) свойствами ТК.

**Научно-практическая значимость работы.** Разработан принципиально новый метод, который позволяет экспериментально определять  $pH_{\text{внут}}$  вблизи поверхности и оценивать ее заряженность для ТК на основе ЭО<sub>2</sub>. Варьирование ПЦ в ТК дает возможность изменять заряженность поверхности и  $pH_{\text{внут}}$  в широких пределах. Экспериментально установлено, что обе эти величины оказывают непосредственное влияние на сорбционные свойства и каталитическую активность изученных материалов. Следовательно, при использовании ТК в водных средах с помощью разработанного метода можно подобрать оптимальные условия проведения сорбции или катализа, например, гидроксидаренов.

**Личный вклад автора.** Синтез ксерогелей ЭО<sub>2</sub> и ТК на их основе с использованием ПЦ. Насыщение образцов медью. Регистрация спектров ЭПР радикала R в растворах и вблизи поверхности исследуемых материалов, а также ионов  $Cu^{2+}$ , сорбированных поверхностью ТК. Построение и обработка кривых титрования R в растворах и в ТК. Оценка величины электрического потенциала поверхности по разработанной в диссертации методике. Анализ ЭПР спектров меди(II), сорбированной ТК, с целью определения состава и характера распределения медных комплексов на поверхности ТК. Исследование каталитической активности ксерогелей, ТК на их основе и медь(II)-содержащих образцов. Активное участие в обсуждении полученных результатов.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. Методика оценки электрического потенциала поверхности в водных средах, адаптированная к ТК.
2. Роль подложки (ПЦ) в изменении заряженности поверхности ТК.
3. Влияние электрического потенциала поверхности на строение, доли различных комплексов меди(II) и характер их распределения в ТК.
4. Влияние заряженности поверхности ТК на их каталитическую активность в водных средах.

**Достоверность результатов** подтверждается применением в работе современных методов исследования, многократным повторением экспериментов и высокой степенью воспроизводимости полученных результатов.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертации изложены в 12 публикациях, в том числе 4-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 8 материалах и тезисах докладов, которые были представлены на Международных и Всероссийских научных конференциях. Материалы диссертационной работы были представлены на: XVIII Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2008), III Региональной конференции молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” (Крестовские чтения) (Иваново, 2008), IV, VI, VII Всероссийских научно-технических конференциях студентов и аспирантов (Екатеринбург, 2008, 2010, 2011), VII Международной научно-технической конференции “Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса в рамках концепции 2020” (Екатеринбург, 2009),

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы. Материал изложен на 120 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и схем, 7 таблиц. Список использованных источников включает 103 наименования.

**Благодарности.** Автор глубоко благодарен профессору Л.С. Молочникову (проф., д.х.н.) за руководство и помощь при выполнении работы. Автор выражает признательность Е.Г. Ковалевой (доц., к.х.н.) за помощь в проведении экспериментов, а также И.А. Григорьеву (проф., д.х.н.) и И.А. Кирилюку (с.н.с., к.х.н.) за синтез нитрокислых радикалов. Особую благодарность автор выражает коллективам кафедр ОиНХ и ФХТЗБ УГЛТУ и лаборатории катализа ИОС им. Постовского, в которых проводились эксперименты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (2008 – 2011 гг., № гос. регистрации темы 01.2.007 06425) и стипендии губернатора Свердловской области (2010 г.).

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы основная цель и задачи работы, перечислены новые результаты, полученные автором.

**Первая глава** посвящена обзору литературных источников. В ней содержатся общие сведения о ксерогелях диоксидов элементов: их структуре, свойствах и областях применения. Ксерогель диоксида титана(IV) представляет значительный самостоятельный интерес, а также в случае допирования его ионами переходных металлов, как уникальный сорбент и

эффективный катализатор процессов дегидрирования гидроксиренов. Результаты исследования свидетельствуют об ориентирующем действии поверхности  $\text{SiO}_2$  на полярные молекулы, приводящем к анизотропии их вращательной подвижности. Силанольные группы формируют за счет водородных связей гидратные оболочки, обуславливающие, как правило, высокую устойчивость золей  $\text{SiO}_2$  даже в отсутствие электростатической стабилизации. Ксерогели  $\text{ZrO}_2$  проявляют значительную каталитическую и сорбционную активность. В частности,  $\text{ZrO}_2$ -содержащие системы являются перспективными катализаторами для селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода.

Эффективность катализатора определяется электрохимическими свойствами каталитических центров и их организованностью в матрице катализатора. Корреляция каталитической активности с различными свойствами катализаторов (зарядом каталитического центра, его кислотностью, параметром кристаллической решетки, энергией связи металл-кислород в оксиде и др.) часто позволяет предсказывать эффективность их работы в новых, еще не изученных ранее реакциях. Носитель в ТК может изменять выше перечисленные свойства осажденного на нем катализатора за счет химического взаимодействия с осаждаемыми диоксидами или электростатического влияния поверхности носителя на распределение электронной плотности в каталитических центрах. С целью оценки влияния подложки в ТК на свойства нанесенного катализатора может быть использован метод спиновых зондов.

Представлены данные о методе спинового зонда, pH-чувствительных НР и возможности их применения для исследования неорганических соединений. В конце главы конкретизируются цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены методики синтеза исследуемых образцов и их структурные характеристики, а также методики каталитических исследований, ЭПР измерений и сорбции меди на ксерогелях  $\text{EO}_2$  и ТК на их основе.

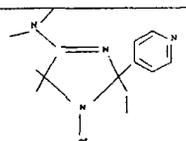
Удельную поверхность синтезированных образцов ТК определяли с помощью прибора СОРБИ-MS, выпускаемого фирмой ЗАО «МЕТА» (г. Новосибирск). Расчет удельной поверхности проводился методом БЭТ.

Для исследований методом спинового зонда навеску образца заливали заранее приготовленным раствором НР с определенным значением pH, создаваемым буферным раствором (БР) и ионной силой 0,1, создаваемой с помощью  $\text{KCl}$ . Соотношение твердая фаза : жидкая = 1:100. В данной работе использовали стабильный НР R: 4 - диметиламин - 2-этил - 5,5 - диметил - 2 - пиридин - 4 - ил - 2,5 - дигидро- 1H - имидазол - 1 - оксил (табл. 1), который был синтезирован в Институте органической химии СО РАН (г. Новосибирск).

После установления равновесия pH раствора над образцом ТК измеряли с помощью pH-метра ( $\text{pH}_{\text{вн}}$ ). Далее образцы переносили в специаль-

ные ампулы для снятия спектров ЭПР. После регистрации спектра исследуемый образец заливали раствором НР с новым значением  $pH_{\text{вн}}$ . Этим достигались различные значения pH раствора в диапазоне от 2,2 до 8,8 единиц pH. Измерение pH растворов НР и растворов, омывающих образцы, проводили с помощью pH метра фирмы Mettler Toledo (Швейцария) с точностью определения  $\pm 0,01$  единицы pH. Для исследований использовали растворы R с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Таблица 1. Характеристика нитроксильного радикала R

Обозначение	Формула	$pK_a$	Размеры, $A^\circ$ $d \times b \times g$	$a_N \pm 0,005,$ мТл	
				$RH_2^{2+}$	R
R		$pK_{a1}=3,04$ $pK_{a2}=5,14$	7,1×6,7×7,1	1,394	1,52

Регистрацию спектров ЭПР НР в растворах и в ТК проводили на ЭПР-спектрометре ADANI ПС-100.X (Беларусь) в трехсантиметровом диапазоне длин волн при температуре 293 К. Для записи спектров ЭПР были выбраны оптимальные условия СВЧ мощности и амплитуды модуляции магнитного поля. Регистрацию спектров ЭПР радикала в растворе проводили в специальной ампуле с капилляром, а в ТК – в не запаянных тонкостенных кварцевых ампулах с внутренним диаметром 4 мм.

**Третья глава** содержит описание снятых экспериментально спектров ЭПР НР в растворе, кривых титрования НР в исследуемых ТК. Представлены полученные данные по характеру заряженности поверхности и ее зависимости от содержания ПЦ.

Спектры ЭПР НР вблизи поверхности ТК представляли собой наложение двух сигналов изотропного и анизотропного. Доля анизотропного сигнала не контролируемо менялась по мере высыхания образца в резонаторе. Поэтому в нашей работе вся информация получена из анализа изотропного сигнала, т.е. триплета в виде трех узких линий. Выводы о величине электрического потенциала поверхности делались качественно на основании сдвига кривых титрования, построенных в результате анализа изотропных сигналов.

Изотропный сигнал дают быстро движущиеся молекулы НР (время корреляции  $10^{-10}$ с и меньше). В результате титрования раствора R и изменения расстояния между первой и второй компонентами триплета “а”, бы-

ла построена градуировочная кривая (ГК). Она отражает зависимость константы сверхтонкого взаимодействия  $a_N$  изотропного сигнала НР от рН ( $a = f(\text{pH})$ ). Результаты титрования R в присутствии ПЦ, порошков исходных  $\text{ЭО}_2$  и ТК на их основе представлялись кривыми, аналогичными ГК, но сдвинутыми относительно нее влево или вправо (рис.1-3). Величина сдвига характеризует изменения в величине электрического потенциала, возникающие вблизи поверхности в результате варьирования ее заряженности.

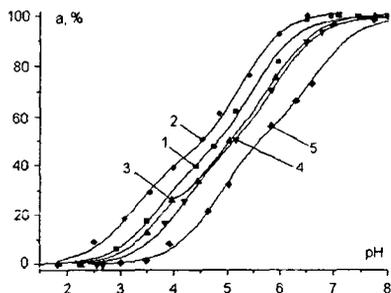


Рис. 1. Кривые титрования НР в БР (1), ПЦ(2), ксерогелях  $\text{SiO}_2$ (3),  $\text{TiO}_2$ (4),  $\text{ZrO}_2$ (5)

На кривой титрования R вблизи  $\text{SiO}_2$  (рис. 1) обнаружили ступеньку в диапазоне  $\text{pH}_{\text{вн}}$  от 3,75 до 4,25, отражающую процесс титрования силанольных групп поверхности ксерогеля. При меньших значениях рН кривая титрования идет вблизи (но правее) ГК. Этот участок кривой титрования R отражает относительно небольшой отрицательный заряд поверхности  $\text{SiO}_2$ , существующий до начала титрования силанольных групп. Отсутствие ступенек на кривых титрования R вблизи поверхности ксерогелей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  указывает, что их функциональные группы титруются при рН выше 7. Это связано с тем, что в  $\text{TiO}_2$  и в  $\text{ZrO}_2$  преобладают в основном терминальные ОН группировки, обладающие основными свойствами. А их область титрования лежит выше диапазона чувствительности используемого в работе рН-чувствительного R. Отрицательный электрический потенциал поверхности исследованных ксерогелей в протонированной форме, до начала диссоциации их функциональных групп, возрастает по абсолютной величине в ряду  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$ . Поскольку поверхность ПЦ во всем диапазоне чувствительности НР заряжена положительно, то осажая ксерогели  $\text{ЭО}_2$  на ПЦ и варьируя соотношение  $\text{ЭО}_2$ :ПЦ, ожидали изменения электрического потенциала поверхности полученных ТК в широких пределах. Эти изменения заряженности поверхности ТК, наряду с их природой, должны сказываться на их сорбционных и каталитических свойствах.

Исследования показали, что кривые титрования НР в фазе чистого ксерогеля  $\text{ZrO}_2$  и ТК  $\text{ZrO}_2(82\%):\text{ПЦ}$  и  $\text{ZrO}_2(60\%):\text{ПЦ}$  расположены правее

Из рис. 1. видно, что кривые титрования R вблизи поверхности исследованных чистых ксерогелей расположены правее ГК НР, а ПЦ - левее. При этом поверхность ПЦ приобретает положительный заряд из-за связывания поверхностью ПЦ ионов  $\text{H}^+$ , что делает рН раствора в непосредственной близости от поверхности образца ( $\text{pH}_{\text{внут}}$ ) выше  $\text{pH}_{\text{вн}}$ . Из трех представленных ксерогелей наибольший отрицательный электрический потенциал поверхности имеет  $\text{ZrO}_2$ .

ГК НР (рис. 2), причем с увеличением доли ПЦ происходит приближение к ГК. Следовательно, величина отрицательного заряда поверхности ТК с ростом доли ПЦ убывает. Для ТК  $ZrO_2(48\%):ПЦ$  кривая титрования R расползается левее ГК и поверхность этого ТК приобрела положительный заряд. Такой же ход кривых титрования НР наблюдался в случае ТК на основе  $TiO_2$ .

В фазе ТК на основе  $ZrO_2$  обнаружены большие  $pH_{внут}$ , чем в чистых ксерогелях  $ZrO_2$ . Уменьшение содержания  $ZrO_2$  в ТК от 82% до 48% приводило к возрастанию  $pH_{внут}$  (рис. 2) и, в конечном итоге, обеспечивало значения  $pH_{внут} > pH_{вн}$ . Изменения в  $pH_{внут}$  и заряженности поверхности проявляются в достигнутой сорбируемости меди(II) из растворов с одинаковой ее концентрацией. С ростом доли ПЦ в ТК отрицательная заряженность поверхности ТК снижается и сорбируемость меди(II) убывает вопреки росту их  $S_{уд}$ . Для образца ТК  $ZrO_2(48\%):ПЦ$  поверхность заряжена положительно, отталкивает ионы  $Cu^{2+}$  и сорбируемость меди резко падает. Основные закономерности изменения заряженности поверхности в результате введения ПЦ, установленные для  $ZrO_2$  ( $TiO_2$ )-содержащего ТК сохраняются и для  $SiO_2$ -содержащих образцов (рис. 3).

В отличие от ТК на основе  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , рост содержания ПЦ в образцах на основе  $SiO_2$  не обеспечивал положительной заряженности поверхности образцов с диссоциированными функциональными группами.

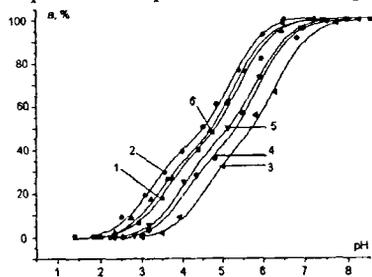


Рис. 2. Кривые титрования НР в БР (1), ПЦ(2), ксерогеле  $ZrO_2$ (3) и ТК  $ZrO_2(82\%):ПЦ$ (4),  $ZrO_2(60\%):ПЦ$ (5),  $ZrO_2(48\%):ПЦ$ (6)

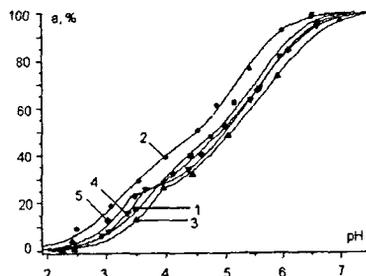


Рис. 3 Кривые титрования НР в БР(1), ПЦ(2), ксерогеле  $SiO_2$ (3) и ТК  $SiO_2(58\%):ПЦ$ (4),  $SiO_2(35\%):ПЦ$ (5)

Для протонированной формы силанольных групп все изученные ТК на основе  $SiO_2$  демонстрируют возрастающий с ростом доли ПЦ положительный заряд поверхности. Следовательно, в процессе роста  $pH_{вн}$  заряд поверхности и электрический потенциал вблизи нее меняют знак с положительного на отрицательный для ТК на основе  $SiO_2$ . Из горизонтальных участков на кривых титрования НР в ксерогеле  $SiO_2$  и в ТК на его основе

были определены значения  $pK_a$  силанольных групп, равные  $3.95 \pm 0,07$ . Введение ПЦ не изменяет кислотности силанольных групп, не оказывает никакого поляризующего влияния на связь SiO-H. С ростом содержания ПЦ в образцах ТК на основе SiO<sub>2</sub> несколько возрастает длина горизонтального участка, отражающая увеличение количества силанольных групп. Последнее может быть связано с ростом степени дисперсности SiO<sub>2</sub>. Действительно, с ростом доли ПЦ в ТК растет удельная поверхность образцов. С учетом того, что удельная поверхность ПЦ не превышала 1 м<sup>2</sup>/г, рост  $S_{уд}$  связан с дроблением частиц ЭО<sub>2</sub>, осаждающихся при синтезе ТК на поверхности ПЦ.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния условий насыщения медью(II) исследуемых образцов и заряда их поверхности, изменяемого соотношением ЭО<sub>2</sub>:ПЦ, на состав, строение и характер распределения соединений меди в ТК. Для этой цели использовали два основных способа насыщения образцов медью. Первый способ насыщения - при естественном pH водного раствора CuCl<sub>2</sub>, в который загружаются различные навески ТК. Второй способ насыщения - навески ТК, к которым приливается CuCl<sub>2</sub> в фосфатно-цитратном или цитратно-соляном БР с pH 4,1 ÷ 4,2. Недостатком первой методики насыщения всех изученных ТК оказалось неконтролируемое и достаточно высокое значение pH медьсодержащего раствора над образцами ТК. В результате, как в дальнейшем показали ЭПР исследования, ионы меди выпадали в осадок в виде Cu(OH)<sub>2</sub>. Поэтому процесс сорбции меди ксерогелями диоксидов элементов, размещенными на поверхности ПЦ, происходил путем перераспределения меди между первоначально образовавшимся осадком гидроксида Cu(OH)<sub>2</sub> и функциональными группами гелей, образующими комплексные соединения с ионами меди. Значительная часть меди всегда оставалась в виде осадка гидроксида на поверхности исследуемых образцов. Задачей при проведении сорбции меди вторым методом являлось исключение образования гидроксида меди или аналогичных структур. Варьированием содержания сорбированной меди ( $C_{Cu}$ ) были достигнуты различные количественные соотношения между различными соединениями меди в исследуемых ксерогелях и ТК. При насыщении образцов ионами меди по первому способу сорбция меди(II) сопровождается изменением pH вблизи поверхности ТК. Например, для оксида TiO<sub>2</sub> и ТК на его основе, с ростом  $C_{Cu}$  во всех исследованных образцах убывает как pH<sub>вн</sub>, так и pH<sub>внут</sub> (рис. 4). Рост кислотности среды обусловлен, в первую очередь, гидролизом меди при исходном pH раствора 6 ÷ 7, сопровождающимся выделением ионов H<sup>+</sup>. Кислотность вблизи поверхности образцов ксерогеля и ТК ниже, чем в равновесном растворе, контактирующем с ним. Это связано с тем, что поверхность заряжена отрицательно и для компенсации этого заряда она притягивает в двойной электрический слой ионы H<sup>+</sup> из раствора. Кроме того, сорбция

ионов  $\text{Cu}^{2+}$  функциональными группами сопровождается выделением ионов  $\text{H}^+$  в приповерхностный раствор, а, следовательно, и увеличением кислотности среды. Отмеченное повышение кислотности среды, в свою очередь, вызывает прекращение процесса сорбции. Для всех нами исследованных образцов обнаружен участок постоянства  $\text{pH}_{\text{внут}}$  при относительно малых ( $C_{\text{Cu}} = 0,3 - 0,2$  ммоль/г.  $\text{TiO}_2$ ) количествах сорбированной меди. Причем, протяженность этого участка тем меньше, чем больше ПЦ использовано при синтезе ТК, т.е. чем меньше отрицательный заряд поверхности. Обеспечивать появление ступеньки (препятствовать понижению  $\text{pH}$  с ростом  $C_{\text{Cu}}$ ) может высвобождение гидроксильных групп в результате диссоциации молекул гидроксида меди, поставляющей ионы  $\text{Cu}^{2+}$  для комплексобразования с активными центрами поверхности ксерогеля.

При насыщении образцов ионами меди первым способом методом ЭПР обнаружено, что во всех исследованных ксерогелях и ТК на их основе формируются три типа медных структур: моноядерные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  (А), магнитные ассоциаты с повышенной локальной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (В) и соединения  $\text{Cu}^{2+}$  (С), не дающие при используемых частоте (9,3 ГГц) и температуре наблюдаемого спектра ЭПР. На образование соединений С, доля которых в образцах возрастает с ростом  $C_{\text{Cu}}$ , указывает несоответствие спектроскопических и сорбционных данных во всем диапазоне  $C_{\text{Cu}}$ . Такими соединениями могут быть отдельная фаза  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  или полиядерные соединения  $\text{Cu}^{2+}$  с мостиковыми  $\text{OH}^-$  группами. Параметры ЭПР сигналов соединений А и В различались в зависимости от природы использованного ксерогеля. Параметры спектров ЭПР соединений А в ТК свидетельствуют о ближайшем окружении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , составленном из атомов кислорода гидроксогрупп матрицы ксерогелей и молекул воды (рис. 5).

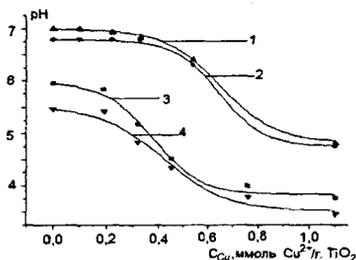


Рис. 4 Зависимость в ксерогеле  $\text{TiO}_2$  (1,2) и в ТК  $\text{TiO}_2(47\%):\text{ПЦ}$  (3,4)  $\text{pH}_{\text{вн}}$  (1,3) и  $\text{pH}_{\text{внут}}$  (2,4) от  $C_{\text{Cu}}$

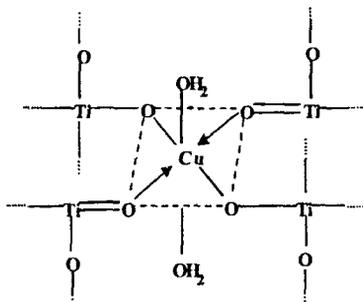


Рис. 5. Строение комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  в ксерогелях  $\text{TiO}_2$  и их ТК с ПЦ

С ростом величины  $S_{Cu}$  наряду с анизотропным спектром появляется ЭПР сигнал в виде почти симметричной линии. Ее  $g$ -фактор, равный  $g_{ср}$  анизотропного сигнала, и ее появление свидетельствуют об образовании на поверхности ксерогеля магнитных ассоциатов **В** моноядерных комплексов  $Cu^{2+}$ , дававших анизотропный сигнал, с повышенной локальной концентрацией ионов металла.

Варьированием содержания сорбированной меди были достигнуты различные количественные соотношения между соединениями **А**, **В** и **С** в исследуемых ксерогелях и ТК. Их доли в общем содержании сорбированной меди в образцах определялись путем компьютерного разделения сигналов ЭПР. Анализ спектров ЭПР исследуемых материалов показал, что с увеличением содержания  $Cu^{2+}$  в изучаемых ТК до момента исчерпания их обменной емкости доля комплексов **А** убывает, а комплексов **В** возрастает (рис. 6 и 7), т.е. в их фазе происходит постепенное превращение комплексов **А** в соединения **В**. Также увеличение  $S_{Cu}$ , сопровождается ростом доли соединений **С** (рис. 8). В ТК при первом способе насыщения медью было обнаружено большее долевое содержание соединений **С** по сравнению с соединениями **А** и **В**. Рост содержания ПЦ в ТК ведет к симбатному уменьшению долей соединений **А** и **В**, и росту доли соединений **С**. Мы считаем, что при росте удельной поверхности ТК и ожидаемым в связи с этим возрастанием числа функциональных групп на поверхности, отмеченная выше закономерность обусловлена уменьшением отрицательной заряженности поверхности образцов и, соответственно, меньшим электростатическим притяжением положительно заряженных ионов  $Cu^{2+}$ .

Из-за подобия в поведении меди при насыщении ею всех исследованных ТК (вне зависимости от природы ксерогеля) первым способом, второй способ насыщения был применен только к ТК на основе  $ZrO_2$ . При втором способе насыщения формирование  $Cu(OH)_2$  исключено, и вся сорбированная медь(II) существует на поверхности диоксидов в виде соединений типа **А** или магнитных кластеров **В**. Второй способ насыщения обеспечивает принципиально большие количества медных каталитических центров, образованных с участием функциональных групп ТК и в силу этого испытывающих на себе влияние поверхности ТК (ее заряженности и электрического потенциала). Так, при насыщении медью(II) из цитратно-соляного буферного раствора и  $S_{Cu} = 0,57$  ммоль/г.  $ZrO_2$  в ТК  $ZrO_2(60\%):ПЦ$  практически вся медь формирует комплекс **А**. ЭПР сигнала от кластеров **В** менее 6%. В то же время, при таком же насыщении образца  $ZrO_2$  по первому способу, комплексов **А** образовалось всего 0,038 ммоль/г., а соединений **В** – 0,085 ммоль/г., то есть в сумме почти в пять раз меньше.

В зависимости от состава БР, использованного при насыщении медью ТК вторым способом, строение комплексов и доли различным образом взаимодействующих с поверхностью образцов ионов меди существенно разнились. Из цитратно-соляного БР поверхностью ТК на основе  $ZrO_2$  сор-

бируются аквакомплексы меди. Они в процессе взаимодействия с поверхностными активными центрами перестраиваются в комплексы (соединения А), аналогичные показанным на рис. 5. Доля изотропного сигнала (кластеров меди В) возрастает с увеличением степени насыщения образцов медью и ростом содержания ПЦ, но остается небольшой. Даже при максимальной степени насыщения медью и высоких содержаниях ПЦ доля соединений В составляет не более 20%.

Из фосфатно-цитратного БР сорбируются два типа цитратных комплексов меди (соединения А1 и А2), в формировании которых, судя по параметрам ЭПР спектров, участвуют дважды ионизированные цитрат-ионы. Их соотношение примерно 1,2 к 1 и отличие заключается в различном образе координированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  карбоксильных группах молекулы трехосновной лимонной кислоты. Косвенным подтверждением сформулированных предположений является активное формирование кластерных структур В на поверхности ТК в фосфатно-цитратном БР в отличие от цитратно-соляного. Изотропный ЭПР сигнал, соответствующий формированию соединений В, возникает при меньших насыщениях медью (0,35 – 0,24 ммоль/г.  $\text{ZrO}_2$ ), причем значения убывают с ростом содержания ПЦ. Доля этого сигнала быстро нарастает, и при  $C_{\text{Cu}}$  около 1 ммоль/г.  $\text{ZrO}_2$  она составляет 30–45% в сравнении с 10–13% в случае цитратно-соляного БР.

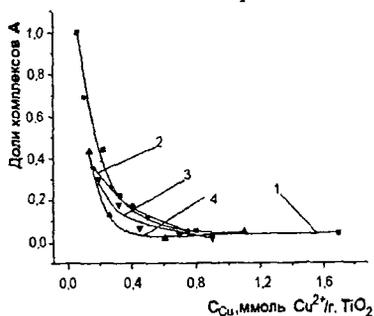


Рис. 6. Зависимость доли моноядерных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  (А) в фазе ксерогеля  $\text{TiO}_2$  и ТК на его основе от  $C_{\text{Cu}}$ :  $\text{TiO}_2$ (1),  $\text{TiO}_2$ (70%): ПЦ (2),  $\text{TiO}_2$ (53%): ПЦ(3),  $\text{TiO}_2$ (43%): ПЦ(4)

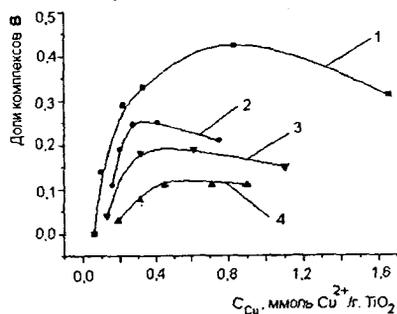


Рис. 7. Зависимость доли магнитных ассоциатов (В) в фазе ксерогеля  $\text{TiO}_2$  и ТК на его основе от  $C_{\text{Cu}}$ :  $\text{TiO}_2$ (1),  $\text{TiO}_2$ (70%): ПЦ(2),  $\text{TiO}_2$ (53%): ПЦ(3),  $\text{TiO}_2$ (43%): ПЦ(4)

Существование дионизированных цитрат-анионов в фосфатно-цитратном БР может обеспечивать их мостиковое взаимодействие с ионами меди. В этом случае возникают структуры В, в которых значительное число ионов меди сближены друг с другом за счет цитратных мостиков и друг

результате диполь-дипольных или обменных взаимодействий дают ЭПР сигнал в виде «неразрешенной» почти симметричной линии. Измеренное значение усредненного g-фактора этой линии соответствует обменному усреднению параметров анизотропных спектров комплексов А1 и А2 в областях с повышенной локальной концентрацией парамагнетика.

Заряженность поверхности ТК оказывает сильное влияние на характер распределения и состав сорбированных соединений меди(II). С ростом содержания ПЦ в ТК уменьшается отрицательная заряженность поверхности, и снижается сорбируемость меди, т.е. число ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , формирующих комплексы с активными центрами поверхности (соединений А и В).

Пятая глава посвящена установлению взаимосвязи каталитической активности ТК с заряженностью поверхности и характером организации медных структур. В качестве тестовых реакций были изучены гетерогенные каталитические процессы окислительного гидрирования триметилгидрохинона (ТМГХ) и разложения пероксида водорода.

Реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает в водном растворе, кислотность которого вблизи поверхности ТК мы, используя технику рН чувствительного зонда, мерили непосредственно. Были проведены исследования при рН водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  4,5 – 4,7 (табл. 2), а также в условиях кислотной рН 2,6 и щелочной рН 9,5 среды (рис. 9). Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют об увеличении каталитической активности  $\text{ZrO}_2$  с ростом соотношения ПЦ: $\text{ZrO}_2$  в образце.

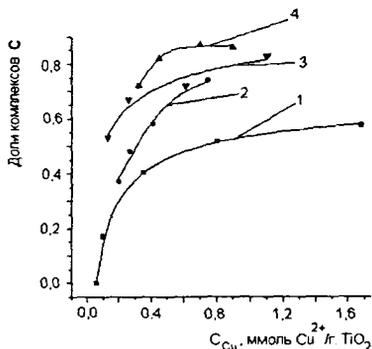


Рис. 8. Зависимость доли несигнальных соединений  $\text{Cu}^{2+}$  (С) в фазе ксерогеля  $\text{TiO}_2$  и ТК на его основе от  $C_{\text{Cu}}$ :  $\text{TiO}_2$ (1),  $\text{TiO}_2$ (70%):ПЦ(2),  $\text{TiO}_2$ (53%):ПЦ(3),  $\text{TiO}_2$ (43%):ПЦ(4)

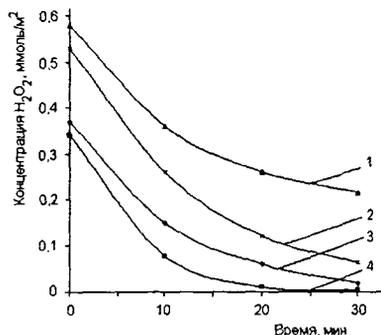


Рис.9. Кинетические кривые гетерогенной реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  с участием ТК на основе  $\text{ZrO}_2$ :  $\text{ZrO}_2$  (48%): ПЦ при рН 2,6(1);  $\text{ZrO}_2$  (48%): ПЦ при рН 9,5(2);  $\text{ZrO}_2$  при рН 2,6(3);  $\text{ZrO}_2$  при рН 9,5(4)

Таблица 2. Кинетические характеристики распада  $H_2O_2$  на  $ZrO_2$  – содержащих ТК

Образец	Конверсия $H_2O_2$ за 30 минут, %	$W_0$ , ммоль $H_2O_2/m^2 \cdot ч$
$ZrO_2$ ксерогель	57	1,73
$ZrO_2(82\%):ПЦ$	75	1,82
$ZrO_2(60\%):ПЦ$	76	1,91
$ZrO_2(48\%):ПЦ$	84	2,05
$ZrO_2(30\%):ПЦ$	91	2,09
$ZrO_2$ гидрогель	100	-

Очевидно, присутствие ПЦ препятствует агрегации частиц  $ZrO_2$  в процессе высушивания, что позволяет сохранить высокую удельную поверхность присущую гелям. Так, конверсия  $H_2O_2$  в присутствии ТК  $ZrO_2$  (30%):ПЦ приближается к активности исходного гидрогеля. Учет фактора протекания гетерогенной реакции

и отнесение начальной скорости реакции ( $W_0$ ) разложения  $H_2O_2$  к  $S_{уд}$  осадочного на ПЦ  $ZrO_2$  должно было нивелировать влияние изменения величины  $S_{уд}$  образцов. Однако ясная тенденция увеличения  $W_0$  с ростом содержания ПЦ в ТК сохранилась. Из графиков на рис. 9 видно, что более крутой спад кинетических кривых наблюдается в щелочной среде. По кинетическим кривым были рассчитаны  $W_0$  разложения  $H_2O_2$ . Они укладываются в закономерность, представленную в табл. 2. Как и следовало ожидать, в щелочной среде реакция распада протекает быстрее, чем в кислой среде. Таким образом, установленные закономерности изменения  $W_0$  и конверсии  $H_2O_2$  напрямую обусловлены убыванием отрицательного электрического потенциала поверхности ТК, т.е. уменьшением ее заряженности.

Окислительное дегидрирование 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона с образованием 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона с участием медь(II)-содержащих ТК исследовано в водно-метанольном растворителе. Каталитическое ускорение процесса в присутствии меди обусловлено протеканием на поверхности ТК обратимой реакции восстановления  $Cu^{2+}$  с активацией кислорода и последующим ее окислением в результате участия этого кислорода в реакции с ТМГХ. Зависимости начальной скорости реакции каталитического окисления ТМГХ от содержания меди в образце носят пропорциональный характер для всех изученных ТК вне зависимости от использованного способа насыщения образцов медью (рис. 10 и 11).

Появление меди(II) на поверхности  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  – содержащих образцов обеспечивает высокую скорость окисления ТМГХ, а в случае  $SiO_2$  – содержащих образцов – скорость окисления оказалась в разы ниже. Эта закономерность в случае изученных нами ТК не отличается от установленной ранее для гидрогелей  $ZnO$ , где было показано ингибирующее действие  $SiO_2$  на этот процесс. Принципиально меньшие значения  $W_0$  при одинаковых  $S_{уд}$

<sup>1</sup>Шишмаков, А.Б. Жур. физ. хим. – 2003. – Т. 77, №4. – С. 623 – 628.

в случае насыщения образцов вторым способом (рис. 10 и 11) объясняются отсутствием соединений С и ограниченным содержанием магнитных кластеров (соединений В). В системах связанных друг с другом ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , соединения В и С, существует большая подвижность электронов и возможность переноса в них электронной плотности, что и обеспечивает значительно более высокую каталитическую активность ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в этих соединениях. Доля соединений С (рис. 8) и их абсолютное содержание в образцах растет пропорционально увеличению  $C_{\text{Cu}}$  и именно этим объясняется соответствующий пропорциональный рост  $W_0$  на рис. 10. Преимущественное же формирование формы С в этих образцах обусловлено, как это показано выше, уменьшением по абсолютной величине отрицательного электрического потенциала поверхности ТК. При всех величинах  $C_{\text{Cu}}$  и содержаниях ПЦ наибольшую начальную скорость окисления ТМГХ показали ТК на основе  $\text{ZrO}_2$  (рис. 12). Причем ее величина в два и более раз превышает  $W_0$  для образцов на основе  $\text{TiO}_2$ . Это отличает ТК от чистых ксерогелей  $\text{ЭО}_2$ , для которых  $W_0$  примерно одинаковы для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Использование ТК на основе  $\text{ЭО}_2$  во всех случаях приводит к изменениям значений  $W_0$  по сравнению с ксерогелями  $\text{ЭО}_2$ .

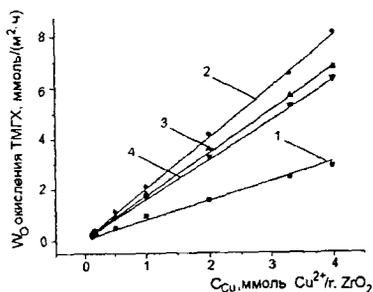


Рис. 10. Зависимость  $W_0$  окисления ТМГХ от соотношения  $\text{Cu(II)}-\text{ZrO}_2$  в сфере реакции (сорбция меди по первому способу):  $\text{ZrO}_2(1)$ ;  $\text{ZrO}_2(82\%):\text{ПЦ}(2)$ ;  $\text{ZrO}_2(60\%):\text{ПЦ}(3)$ ;  $\text{ZrO}_2(48\%):\text{ПЦ}(4)$

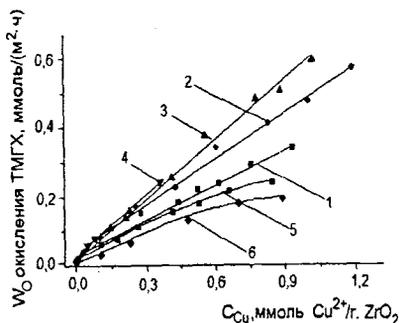


Рис. 11 Зависимость  $W_0$  окисления ТМГХ от соотношения  $\text{Cu(II)}-\text{ZrO}_2$  в сфере реакции (сорбция меди по второму способу) в фосфатном БР:  $\text{ZrO}_2(1)$ ;  $\text{ZrO}_2(82\%):\text{ПЦ}(2)$ ;  $\text{ZrO}_2(60\%):\text{ПЦ}(3)$ ;  $\text{ZrO}_2(48\%):\text{ПЦ}(4)$ ; и в цитратно - солянном БР:  $\text{ZrO}_2(5)$ ; ТК  $\text{ZrO}_2(60\%):\text{ПЦ}(6)$

Для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  – содержащих ТК с ростом доли ПЦ каталитическая активность сначала возрастает, а пройдя через максимум снижается. В

случае  $\text{SiO}_2$  – содержащих ТК рост доли ПЦ приводит к снижению их каталитической активности (росту ингибирующей способности ТК).

Факторами, способными влиять на каталитическую активность исследуемых ТК помимо очевидных – природы диоксида и величины  $S_{уд}$  образцов, зависящей от дисперсности осаждаемых  $\text{ЭO}_2$ , являются также содержание меди(II) в образцах (рис. 10) и доля использованной при синтезе образцов ПЦ (рис. 12).  $S_{сн}$  влияет с одной стороны потому, что именно ионы меди являются участниками окислительно-восстановительной реакции превращения ТМГХ в ТМБХ, а с другой – из-за разных величин  $W_0$ , характерных для различных соединений меди на поверхности ТК. Доля же ПЦ помимо влияния на  $S_{уд}$  и соотношение различных форм существования меди(II) в образцах (рис. 6–8) оказывает еще и влияние на заряд поверхности ТК, который, как мы предполагаем, существенно изменяет условия протекания реакции окисления ТМГХ. Относя начальную скорость гетерогенной реакции окисления ТМГХ к единице площади поверхности образцов, мы исключаем влияние размеров поверхности на величину  $W_0$ . Строя зависимости  $W_0$  от доли ПЦ при различных заданных значениях  $S_{сн}$ , мы имеем возможность в какой-то мере исключить влияние на  $W_0$  различных форм существования меди(II) в образцах. Поэтому, на наш взгляд, рис. 12 демонстрирует влияние на  $W_0$  природы диоксидов и изменений в зарядности поверхности ТК.

Следовательно, несмотря на то, что в водно-метанольном растворе абсолютные значения зарядности поверхности ТК меньше, чем в чисто водном, в нем сохраняется общая тенденция уменьшения отрицательного заряда поверхности с ростом ПЦ. Немонотонный, а куполообразный характер зависимостей  $W_0$  от доли ПЦ в ТК в пределах, когда поверхность остается отрицательно заряженной (рис. 2-3), может объясняться действием двух оказывающих противоположное влияние на  $W_0$  факторов. Одним из них является уменьшение по абсолютной величине отрицательного заряда поверхности образцов, что, по-видимому, для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  – содержащих ТК увеличивает  $W_0$ . Что является другим фактором, ответственным за уменьшение  $W_0$ , мы с полной определенностью не установили. Возможной причиной являются кинетические затруднения, препятствующие молекулам ТМГХ или кислорода быстро достигать зоны реакции. С ростом содержания ПЦ из-за ее относительно малой плотности существенно увеличивается объем, занимаемый навеской образца ТК в реакторе. Это затрудняет перемешивание реакционной массы в реакторе путем барботирования воздуха и может быть ответственным за регистрируемое в наших экспериментах снижение  $W_0$ . Независимо от достигнутого содержания меди(II) в образцах, насыщенных из фосфатно-цитратного буферного раствора,  $W_0$  относительно мала и незначительно увеличивается пропорционально росту доли ПЦ в ТК (рис. 13).

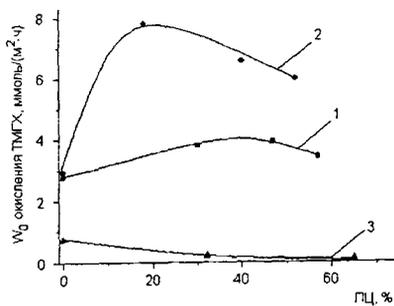


Рис. 12 Зависимость  $W_0$  окисления ТМГХ от доли ПЦ в образцах ТК, содержащих 4 ммоль  $\text{Cu}^{2+}$  /г.  $\text{ЭО}_2$  (сорбция меди по первому способу):  $\text{TiO}_2$  и ТК на его основе (1);  $\text{ZrO}_2$  и его ТК (2);  $\text{SiO}_2$  и его ТК (3)

Это отличает данную зависимость от куполообразной при первом способе насыщения (рис. 12). Можно предположить, что куполообразный характер зависимости присутствует и в этом случае, но из-за незначительности общих изменений  $W_0$  он оказался слабо выраженным в сравнении с погрешностью измерения  $W_0$ .

В выводах подытожены результаты работы и сделаны следующие основные выводы.

1. Метод спинового рН зонда адаптирован для исследования ксерогелей  $\text{ЭО}_2$  и ТК на их основе. Впервые рН чувствительные нитроксильные радикалы использованы для оценки заряженности поверхности ТК и ее влияния на сорбционные и каталитические свойства этих материалов.

2. Осаждение ксерогелей  $\text{ЭО}_2$  на поверхности ПЦ и возрастание доли ПЦ в ТК увеличивает дисперсность частиц ксерогелей.

3. В случае протонированной формы изученных ксерогелей отрицательный заряд поверхности и, соответственно, создаваемый им отрицательный электрический потенциал возрастают (по абсолютной величине) в ряду  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$ . С ростом доли ПЦ для ТК на основе всех изученных ксерогелей наблюдается тенденция уменьшения отрицательной заряженности поверхности вплоть до нуля и даже смены заряда поверхности на положительный.

4. В работе экспериментально установлена непосредственная взаимосвязь между заряженностью поверхности и сорбционными (по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ) и каталитическими свойствами ТК.

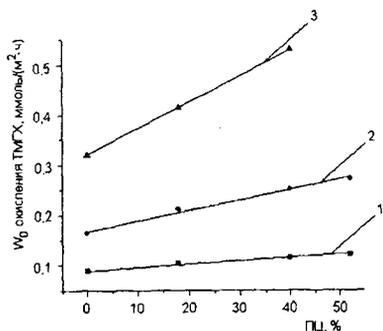


Рис. 13 Зависимость  $W_0$  окисления ТМГХ от доли ПЦ в образцах ТК на основе  $\text{ZrO}_2$ , содержащих: 0,15(1); 0,4(2); 0,9(3) ммоль  $\text{Cu}^{2+}$  /г.  $\text{ZrO}_2$  (образцы приготовлены по второму способу из фосфатно-цитратного БР)

5. Сорбируемость ионов меди зависит от заряженности поверхности ТК и снижается по мере уменьшения отрицательного заряда поверхности. Заряженность поверхности ТК оказывает сильное влияние на характер распределения и состав сорбированных соединений меди(II).

6. На основании совокупности полученных данных предложен механизм взаимодействия меди(II) с ксерогелями.

7. Величина электрического потенциала поверхности наряду с природой диоксида оказывают определяющее влияние на каталитическую активность ТК в реакциях разложения  $H_2O_2$  и окислительного дегидрирования ТМГХ. Каталитическая активность в реакции окисления ТМГХ у  $ZrO_2$  – содержащих ТК в присутствии  $Cu^{2+}$  в два и более раз выше, чем у  $TiO_2$  – содержащих ТК. Уменьшение отрицательного заряда поверхности Cu-содержащих ТК (увеличение содержания ПЦ) приводит к росту  $W_0$  в случае образцов на основе  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  и убыванию этой величины для образцов на основе  $SiO_2$ .

8. Компоненты буферной смеси сорбируются вместе с медью(II) на поверхности ТК либо, входя в первую координационную сферу иона  $Cu^{2+}$ , либо просто нейтрализуя его заряд, и оказывают сильное влияние на каталитическую активность образцов.

9. При использовании ТК на основе  $ZrO_2$  и ПЦ в водных средах с помощью разработанного метода можно подобрать оптимальные условия проведения сорбции или катализа.

### **Основные результаты диссертации изложены в работах:**

#### *Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Шишмаков, А.Б. Влияние модифицирующей добавки порошковой целлюлозы на свойства ксерогеля диоксида титана в реакции окисления триметилгидрохинона / А.Б. Шишмаков, Е.В. Паршина, М.А. Агеев, Ю.В. Микушина, М.С.Валова, О.В. Корякова, Л.А. Петров // Химия растительного сырья. – 2008. – № 3. – С. 157–161.
2. Шишмаков, А.Б. Ксерогель диоксида циркония, модифицированный порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, М.С.Валова, О.В. Корякова, Е.В. Паршина, Л.А. Петров // Журн. прикл. хим. - 2009. - Т. 82, Вып.12. - С. 1971-1975.
3. Шишмаков, А.Б. ЭПР-спектроскопическое исследование комплексов меди(II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров // Журн. неорган. хим. – 2010. - Т.55, № 6. - С. 1004-1008.

4. Паршина Е.В. Композиционные материалы на основе диоксидов элементов и порошковой целлюлозы: кислотность среды и каталитические свойства полученных образцов в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  / Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Е.Г. Ковалева, А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, И.А. Кирилук, И.А. Григорьев // Журн. физ. химии – 2011. - Т.85, №3. - С. 520 – 525.

*Материалы и тезисы докладов*

5. Тукмачева Т.А. Исследование кислотности в фазе природного полимера целлюлозы разной степени помола методом спинового рН-зонда / Т.А.Тукмачева, Л.М. Едугина, Е.В. Паршина, Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов / УГЛТУ. – Екатеринбург, 2008. – Ч. 2. - С. 296 – 298.
6. Шишмаков, А.Б. Особенности комплексообразования ионов меди(II) с поверхностью геля диоксида титана при его модификации порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров // Тез. докладов III Региональной конференции молодых ученых. Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Крестовские чтения. - Иваново, 2008. - С. 111-112.
7. Шишмаков, А.Б. Исследование комплексообразования ионов меди(II) в композитах на основе геля диоксида кремния и порошковой целлюлозы / А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров / Тез. докладов III Региональной конференции молодых ученых. Теорет. и эксперим. химия жидкофазных систем. Крестовские чтения. - Иваново, 2008. - С.111.
8. Тукмачева Т.А. Кислотные свойства композитов на основе гелей оксидов элементов и целлюлозы по данным метода спинового рН –зонда/ Т.А.Тукмачева, Л.М. Едугина, Е.В. Паршина, Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докладов XVIII Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова. УрГУ. – Екатеринбург, 2008. - С.173-174.
9. Микушина, Ю.В. Особенности формирования наноструктур меди(II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмаков, Л.А.Петров, Е.Г. Ковалева, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников // Международный форум по нанотехнологиям. Сборник тез. докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. – Москва, 3-5.12. 2008. - С.343-344.
10. Тукмачева, Т.А. ЭПР исследование медьсодержащего ксерогеля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / Т.А. Тукмачева, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников // Социально-эконом. и эколог. про-

блемы лесного комплекса в рамках концепции 2020: матер. VII Межд. науч.-техн. конф. УГЛТУ. – Екатеринбург, 2009. - Ч.2. - С.54-56.

11. Паршина Е.В. ЭПР-исследование медь содержащего ксерогеля диоксида циркония, модифицированного порошковой целлюлозой / Е.В. Паршина, А.Б. Шишмаков, Л.С. Молочников // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. УГЛТУ. – Екатеринбург, 2010. – Ч. 2. С.216-219.

12. Паршина Е.В. Влияние изменения заряда поверхности композиционных материалов на основе  $ZrO_2$  на их каталитическую активность в реакции разложения  $H_2O_2$  / Е.В. Паршина, Ю.В. Микушина, Л.С. Молочников // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. УГЛТУ. – Екатеринбург, 2011. – Ч. 1. С.192-194.

Подписано в печать 30. 06. 2011 г. Объем 1 п.л. Заказ № 313. Тираж 100 экз.  
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37  
Уральский государственный лесотехнический университет  
Отдел оперативной полиграфии