



УДК 541.64

Синтез и свойства нанокompозитов серебро-кремнезем концентрационный фактор

Котельникова Т.А., Зубарева Н.А., Кузнецов Б.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 28.06.2015 г.

Синтезирован и изучен с помощью методов нелинейной газовой хроматографии, рентгенофазового анализа, потенциометрии, ИК спектроскопии, а также объемным адсорбционным и оптическим методами ряд серебросодержащих композитов на основе гидроксильированного кремнезема С-120 с содержанием металла 0.001-6.8 мас.%. Показана возможность стабилизации наноразмерных частиц металла полем адсорбента. Обнаружено резкое увеличение гидрофильности поверхности кремнезема за счет поляризации структурной и сорбированной воды кремнезема наночастицами металла и появления сильных кислотных протонодонорных центров, что вызывает многократный рост специфической адсорбции, каталитическую активность. Для модифицированных серебром кремнеземов отмечен эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Наиболее сильное проявление наноэффектов имеет место для композитов с содержанием металла ~3мас.%.
Ключевые слова: кремнезем, наночастицы серебра, нелинейная газовая хроматография.

Synthesis and properties of silver-silica nanocomposites concentration factor

Kotel'nikova T.A, Zubareva N.A, Kuznetsov B.V.

Moscow State University M.V.Lomonosov. Moscow

It was synthesized and studied by nonlinear gas chromatography, X-ray analysis, potentiometry, IR spectroscopy, and optical volumetric adsorption methods of several silver-based composites hydroxylated silica C-120 metal content 0.001-6.8% by weight. The possibility of stabilization of nanoscale metal particles on the surface of the adsorbent was shown. A sharp increase of the hydrophilicity of silica surface appears due to the polarization of the structured and adsorbed water of silica by nanoparticles of the metal and the emergence of strong acid proton donor centers. As a result specific adsorption increases many times, the catalytic activity appears. Composites with metal content ~ 3% by weight have the strongest manifestation of nano. The manifestation of the effect of surface plasmon resonance (SPR), was noted.

Keywords: silica, silver nanoparticles, nonlinear gas chromatography

Введение

Создание новых и возрождение древних нанотехнологий с использованием серебросодержащих композитов требует детального рассмотрения всех факторов, определяющих свойства целевого материала. Многие эффекты наносистем, например, такие как резонансное поглощение и рассеяние света - поверхностный плазмонный резонанс, [1], электропроводность [2], – эффекты коллективные и коллигативные, они обусловлены не только размером и формой частиц, природой окружения, но и их концентрацией, способом пространственной организации.

Изучение концентрационного фактора особенно важно для описания адсорбционных свойств композитов, так как со стадии адсорбции начинается взаимодействие композита с окружающей средой, кроме того, адсорбционные характеристики наиболее точно отражают природу поверхности адсорбента и его структуру.

Эксперимент

Объекты исследования – кремнеземы, модифицированные металлическим серебром, были приготовлены на основе химически чистого однородно широкопористого промышленного силохрома марки С-120, полученного агрегированием аэросила – продукта пиролиза силана [3]. Удельная поверхность исходного силохрома С-120, $S_{уд}$, составляла $158\text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор – 20-30 нм, размер гранул – 0.16-0.20 мм. Силохромы – аморфные структуры, однако при длительном хранении возможны структурные перестройки и образование непористых кристаллических областей. Гранулы силохромов – неправильной формы с острыми сколами, характерными для слоистой кристаллической надмолекулярной структуры (рис. 1).

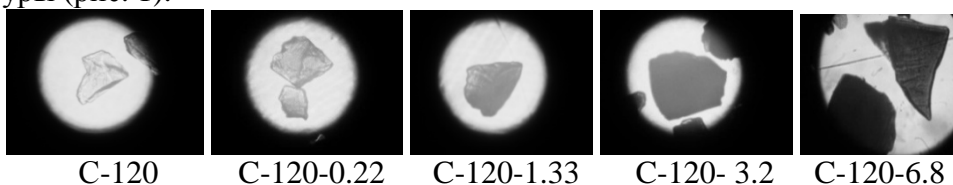


Рис.1. Микрофотографии гранул серебросодержащих композитов, увеличение в ~200 раз

Серебро наносили пропиткой силохрома раствором гидроксида диамминсеребра (I), $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, последующей сушкой и термолизом при 200°C в течение 2-х часов, в процессе которых происходит разложение реактива до оксида серебра (I) и далее – до металла [4]. В процессе сушки с увеличением концентрации $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ в порах матрицы возможно образование "гемучего серебра", Ag_3N , которое при нагревании также разлагается до нульвалентного металла. Концентрацию серебра в композите, ω , задавали концентрацией пропитывающего раствора. Так были приготовлены образцы №№2-7 с ω равной 0.22 – 6.8 мас.%. Композит №1, С-120-0.001, содержащий следовые количества серебра (Таблица), приготовлен пропиткой силохрома насыщенным раствором AgOH и последующим термолизом при 200°C . Концентрацию этого раствора оценивали из растворимости Ag_2O [5]. Уже при сушке при температурах значительно ниже 100°C , температуры разложения Ag_2O [5], серебросодержащие композиты №№2-7 приобретали черное окрашивание, что характерно для мелкодисперсного металла и указывает на то, что в поле адсорбента разложение оксида происходит раньше. Распределение металла по поверхности матрицы, как это видно на микрофотографиях гранул, сделанных с увеличением в ~200 раз (рис.1), достаточно равномерно, причем с ростом содержания серебра окрашивание становится более интенсивным.

Размер наночастиц (НЧ) металла определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре Stoe Stad P в геометрии θ/θ_1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для определения среднего размера ОКР (Области Когерентного Рассеяния) или диаметра наночастиц, D , использовали метод аппроксимаций, основанный на анализе интегральной ширины дифракционных максимумов. Для оценки размеров ОКР серебра анализировали дифракционный максимум (111),

используя в качестве аппроксимационной функцию Лоренца, при этом в качестве аналитического пика использовали рефлекс (111). Средний размер ОКР рассчитывали по формуле Селякова-Шерера $D = \lambda/\beta \cos \theta$, где λ - длина волны рентгеновского излучения (нм), β - физическое уширение (рад), θ - угол Вульфа-Брегга. погрешность оценки величины ОКР составляла 5-7%.

Для свежеприготовленных образцов отмечен рост размера НЧ с увеличением концентрации пропитывающего раствора, и следовательно с увеличением ω . Однако, в условиях хроматографического опыта при прокаливании в токе газа-носителя при 100-200⁰С в течение ~20час или длительного, несколько месяцев, хранения, (образец С-120-6.8*), происходит процесс укрупнения частиц металла до более близких по величине устойчивых размеров (Таблица). В данном случае роль стабилизатора НЧ серебра выполняет силохром, который адсорбируя частицы металла препятствует их дальнейшей агломерации [6]. Возможно также, что дальнейший рост частиц ограничен размером пор. Обсуждаемые в статье результаты относятся к образцам со средним диаметром D_2 .

На композитах с ω от 0.22 до 6.8мас.% наблюдали проявление ППР: в отраженном свете гранулы нанокompозитов имели серо-зеленое окрашивание, а в проникающем поляризованном – красное. Изменение окрашивания в проникающем и отраженном свете подобное наблюдаемому нами дает кварцевое стекло с наночастицами серебра и золота в форме призмы, размером 50-100нм (Чаша Ликурга [7], Кремлевские звезды). Максимальная интенсивность окрашивания имела место у композита с содержанием серебра 6.8мас.%, а на образце С-120-0.001 эффект ППР не проявился.

Удельную поверхность, $S_{уд}$, образцов рассчитывали из низкотемпературных изотерм адсорбции азота, измеренных на адсорбционной вакуумной объемной установке [8].

Для контроля химического состояния серебра в композитах применяли прямую потенциометрию [4]: образцы, содержащие на поверхности металл в окисленной форме, дают щелочную реакцию контактного раствора за счет гидролиза Ag_2O [5]. Результаты потенциометрии позволили также оценить кислотность поверхности исходного и модифицированных кремнезёмов.

Для изучения сорбционных свойств силохромов использовали предложенный авторами вариант газовой хроматографии, позволяющий получать изостерические, отнесенные к определенной степени заполнения поверхности сорбента сорбатом, характеристики удерживания низкомолекулярных тестовых веществ, дающих характерный хроматографический отклик на сорбционные центры определенной природы [9-11]. В качестве молекулярных зондов использовали н.алканы, воду, предельные одноатомные первичные и вторичные спирты, простые эфиры. Из опыта извлекали основные характеристики сорбции: концентрацию сорбата в сорбенте, a , и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе, p , и изостерического удельного, отнесенного к 1 г образца, удерживаемого объема V_{is} . Из них были рассчитаны: изотермы сорбции, $a=f(p)$, зависимость $V_{is}=f(a)$, зависимость удерживания от концентрации металла в композите для фиксированной величины a , здесь - для 20мкмоль/г, $\ln V_{20}=f(\omega)$. Кривые $V_{is}=f(a)$ с высокой точностью, (коэффициент корреляции $R \rightarrow 1$), описывают полиномы 2-ой и 3-ей степени. Из них рассчитывали V_{is} для фиксированных значений a . Вид полинома соответствует определенному сценарию заполнения сорбатом поверхности сорбента [9-11]. Описываемый полиномом 3-ей степени S-образный вид зависимости $V_{is}=f(a)$ указывает на неравномерное заполнение сорбатом неоднородной поверхности сорбента с образованием изолированных многослойных кластеров в месте первичной

сорбции на наиболее активных центрах. По равенству нулю второй производной определяли точку перегиба, которая соответствует концентрации первичных сорбционных центров, N_z .

Для оценки вклада специфических взаимодействий сорбатов с поверхностью, меру которого определяет степень гидрофильности поверхности, использовали отношение удерживаемого объема воды и спиртов к удерживаемому объему неспецифически сорбирующегося н.гептана, $\beta = V_{is}/V_{C7}$, для равной степени заполнения a . Наиболее наглядно изменение гидрофильности поверхности кремнезема при модифицировании ее серебром иллюстрирует отношение значений этой характеристики «серебряных» образцов к исходному С-120: β_{Ag}/β_{C-120} .

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности, ток моста – 100ма, колонки стальные U-образные размером 100×0.3см, размер гранул сорбентов 0.25-0.50мм. Скорость газа-носителя - гелия поддерживали в интервале 20-60мл/мин, в котором характеристики удерживания не зависели от расхода газа-носителя, что соответствует равновесной области процесса. Опыты проводили в температурном интервале 100-200°C. Все образцы перед измерениями кондиционировали в колонке в токе гелия при 200°C в течение не менее 20-ти часов. Такая обработка была применена, чтобы удалить воду, сорбированную на центрах исходного силохрома, сохраняя при этом его гидроксильный покров [12], и перевести в серебро возможную примесь оксида металла [4и5], ИК спектры получены на Фурье спектрометре Prestige 21 с приставкой диффузного отражения DRS-8000.

Обсуждение результатов

В структуре кремнезема С-120 нанесение серебра на поверхность силохрома из $Ag(NH_3)_2OH$ вызывало незначительное изменение: величина $S_{уд}$ для силохрома С-0.001 составила 158.0, а для образцов №№3-7 – $160.6 \pm 3.8 \text{ м}^2/\text{г}$, причем отмечена устойчивая монотонная, в пределах доверительного интервала, но очевидная, тенденция к увеличению $S_{уд}$ с ростом ω .

Силохромы – гидрофильные сорбенты, так как несут на своей поверхности силанольные группы $\equiv Si-OH$: основные изолированные и кислотные парные вицинальные, связанные водородной связью. Эти кислотные группы являются центрами специфической адсорбции [напр.,12]. В спектрах поглощения им соответствуют полосы 3744 см^{-1} для свободных и 3685 и 3496 см^{-1} для связанных гидроксидов [13].

Для неспецифически сорбирующихся н.алканов, (данные приведены для н.гептана), у всех модифицированных серебром кремнезёмов по сравнению с исходным, полностью гидроксильрованным силохромом, наблюдали отмеченные ранее [4] закономерности: как результат роста неоднородности сорбционного поля с нанесением на него частиц серебра увеличивается асимметрия элюативных кривых, становится более выраженным S-образный вид зависимости $V_{is}=f(a)$, при этом наблюдается заметное снижение сорбционной емкости кремнезёмов (рис. 2а) и удерживания ими н.алканов (рис. 2б).

Изменение содержания серебра, ω , на сорбционную емкость и удерживание неполярных молекулярных зондов заметно не влияет: для, например, н.гептана, изотермы $a=f(p)$ и зависимости $V_{is}=f(a)$ очень близки (Рис.2), и величина $\ln V_{20}$ и число N_z изменяются незначительно, хотя некоторый экстремум падения в области $\omega=1.33-3.2 \text{ мас.}\%$, все-таки, очевиден (рис. 3а и 3б). Те же закономерности отмечены

и для других неспецифически сорбирующихся молекулярных зондов: для гомологов н.гептана, диизопропилового эфира (дипэ) и др.

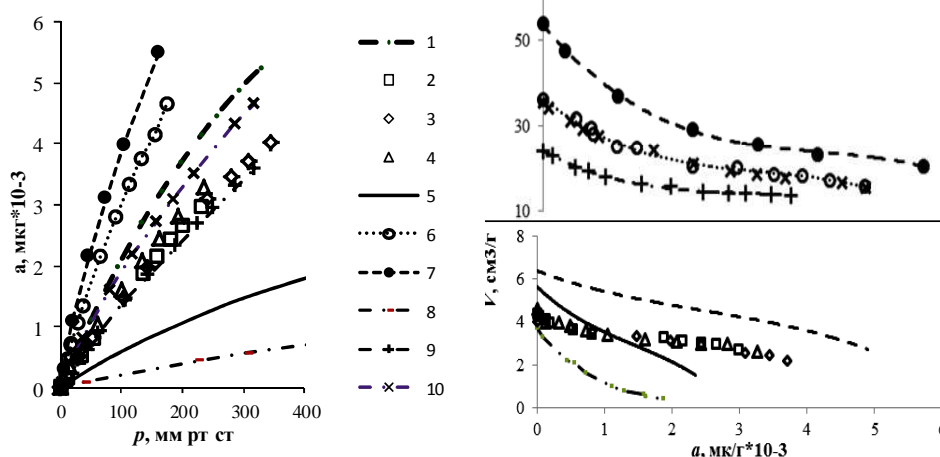


Рис. 2. а-Изотермы адсорбции и б - зависимость $V_{is}=f(a)$ н.гептана (1, 2, 3 и 4), метанола (5,6 и 7) и воды (8, 9 и 10) на кремнеземах С-120 (1,5 и 8), С-120-1,33 (2,6 и 9), С-120-6,8 (4,9 и 10) при 140°С

На адсорбцию специфически сорбирующихся веществ появление на полностью гидроксильированной поверхности кремнезема наночастиц металлического серебра влияет очень сильно: значения величин удерживания V_{is} и $\ln V_{20}$ полярных спиртов и воды для серебросодержащих кремнезёмов во всем интервале a лежат выше соответствующих величин для исходного С-120 (рис. 2б и 3а). Сорбционная емкость «серебряных» композитов для спиртов и воды значительно выше таковой для исходного кремнезема: на это указывает подъем изотерм и рост числа первичных активных центров N_z (рис. 2а и 3б). Многократно увеличивается сравнительная характеристика гидрофильности - критерий $\beta_{Ag} / \beta_{C-120}$, (рис. 3в). Все эти эффекты сильнее выражены для зондов с наибольшей полярностью: воды и метанола (рис. 3). Согласно этим данным наночастицы серебра вызывают появление на поверхности полностью гидроксильированного кремнезема еще более сильных специфически сорбирующих центров, почему и происходит сильное усиление гидрофильности его поверхности. Наиболее быстрый рост всех этих характеристик проявляется с увеличением концентрации металла в композите, ω , до 1.33мас.%. по воде критерий $\beta_{Ag} / \beta_{C-120}$ для образца С-1.33 увеличивается в ~17 раз, по метанолу – в 11 раз и т.д. (рис. 3в). Далее с повышением концентрации металла рост гидрофильности замедляется, а для менее полярных гомологов метанола - этанола, пропанола-1 и пропанола-2 с превышением ω более 3-хмас.% имеет место некоторое падение значений характеристик удерживания и гидрофильности (рис.3).

Все модифицированные серебром кремнезёмы, даже образец С-120-0.001, содержащий следовые количества серебра, проявляли каталитическую активность в реакции межмолекулярной дегидратации первичных и вторичных одноатомных спиртов. Если хроматограммы спиртов на исходном С-120 содержали одну элюативную кривую, то для «серебряных» образцов – три: воды – простого эфира - спирта. Для проб объемом до 1 мкл степень превращения достигала 80%. Известно, что катализаторы этой реакции – сильные протонодонорные кислоты Бренстеда.

По данным потенциметрического титрования pK поверхностных гидроксильных кремнезёмов составляет 6.9 [11]. Концентрация –ОН групп на поверхности полностью гидроксильированного аморфного кремнезема независимо от

способа получения составляет ~ 8 мкмоль/м² [12]. Нанесение частиц серебра на поверхность кремнезема вызывает увеличение её кислотности: если по данным прямой потенциометрии pH контактного раствора для исходного силохрома составляло 6.7, то для всех модифицированных образцов, свежеприготовленных и прошедших термолиз в условиях хроматографического опыта, pH было в интервале 5.8-6.0. Это – прямое указание на то, в результате модифицирования металлическим серебром на поверхности силохрома появились сильные протондонорные группы.

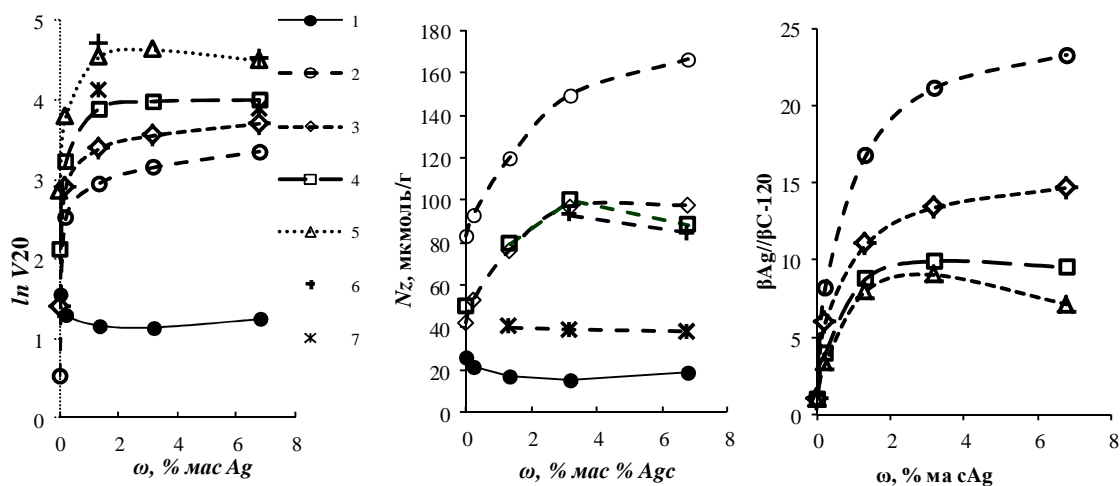


Рис. 3. Зависимости: а - $\ln V_{20}=f(\omega, Ag)$, б - $N_z=f(\omega, Ag)$ и в - $(\beta_{Ag}/\beta_{C-120})=f(\omega, Ag)$. н.гептана (1), воды (2), метанола (3), этанола (4), пропанола-1 (5), пропанола-2 (6) и диизопропилового эфира (7) для С-120 и серебросодержащих силохромов при 140⁰С.

Анализ спектров диффузного рассеяния показал, что физически сорбированная вода с исходного С-120 удалена, практически, полностью. Это установлено, в том числе, по отсутствию полос поглощения деформационных колебаний, δ , H₂O, в области 1640 см⁻¹, в то время как в спектрах модифицированных образцов они есть (табл.), что указывает на наличие в серебросодержащих композитах воды, сорбированной на наночастицах металла.

Таблица. Образцы серебросодержащих композитов, концентрация металла, ω , средний диаметр НЧ серебра свежеприготовленных образцов, D_1 , и после эксплуатации и хранения, D_2 , максимум полосы поглощения деформационных, δ , и валентных, ν , колебаний, разность п.п. валентных колебаний свободных и возмущенных гидроксидов, $\Delta\nu$.

№ образца	Образец	ω , мас.%	D_1 , нм	D_2 , нм	δ H ₂ O, см ⁻¹	ν H ₂ O, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹
1	С-120	---	---	---	1606	---	---
2	С-120-0.001	$1.4 \cdot 10^{-3}$	---	---	1646	3309	433
3	С-120-0.22	0.22	3	15.6	1632	3237	502
4	С-120-1.33	1.33	4	17.6	1614	3370	370
5	С-120-3.2	3.2	6	17.9	1618	3414	324
6	С-120-6.8	6.8	12	17.4	1620	3416	323
7	С-120-6.8*	6.8	12	16.5	1620	3415	320

Максимум полосы поглощения валентных колебаний, ν , свободных силанольных групп для «серебряных» силохромов по сравнению с исходным несколько смещается от 3744 до 3740 см^{-1} . Максимумы полос поглощения, наблюдаемые в спектре исходного образца, 3685 и 3496 см^{-1} , соответствующие возмущенным взаимной водородной связью -ОН группам поверхности, в процессе модифицирования изменяются незначительно. Соотношение интенсивностей этих полос также практически не меняется. Но в области валентных колебаний помимо этих полос в спектрах всех модифицированных силохромов, даже в спектре образца композита со следовым количеством серебра, С-120-0.001, появляется полоса, соответствующая сильно возмущенным гидроксильным группам (рис. 4, табл.). Таким образом, появление на поверхности силохрома при нанесении на нее наночастиц серебра сильных протондонорных кислот Бренстеда – результат поляризации наночастицами металла структурной и сорбированной воды.

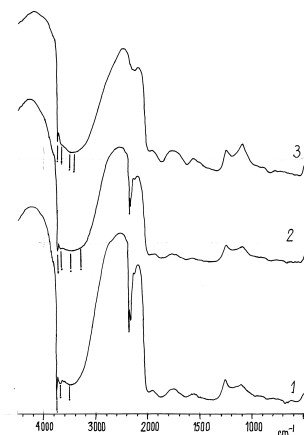


Рис. 4. Спектры диффузного рассеяния: 1- С-120, 2- С-120-0.001, 3-С-120-6.8

Схематически это представлено на рис.5. Чем сильнее возмущение гидроксила, тем в большей мере смещен максимум в сторону меньших значений волнового числа, ν , и мерой степени возмущения может служить разность значений волнового числа полос поглощения свободных и возмущенных гидроксидов, $\Delta\nu$. Наиболее сильное возмущение имеет место для первых минимальных количеств металла, для частиц с наименьшим ОКР (табл.). Следует отметить значительное уширение области энергетической неоднородности гидроксидов с ростом содержания Ag для серебросодержащих кремнеземов.

Поверхность гидроксильированного кремнезема (до 200С, $c=8$ мкмоль/м²)

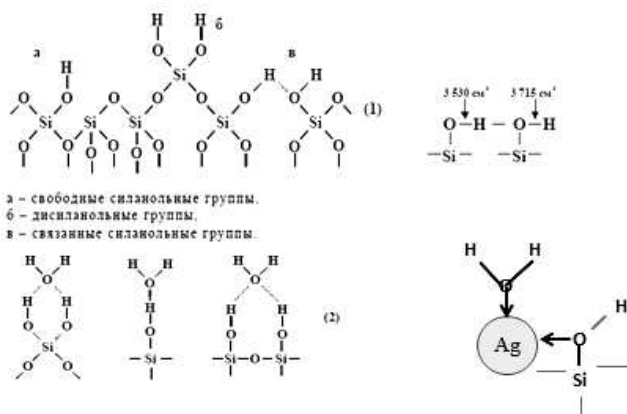


Рис. 5. Схема образования протондонорных кислотных центров на поверхности силохрома

Заключение

Нанесение наночастиц серебра на однородно широкопористый химически чистый силохром из раствора гидроксида диамминсеребра (1) позволяет получать композиты со средним размером НЧ~16-17нм, сорбционное поле кремнезема стабилизирует частицы, и размер стабильных частиц не зависит от концентрации металла.

Наночастицы серебра, поляризуя структурную и сорбированную воду силохрома, создают сильные протонодонорные кислотные центры, в результате чего появляется каталитическая активность в реакции межмолекулярной дегидратации спиртов, резко увеличивается гидрофильность поверхности, сорбционная емкость и удерживание полярных сорбатов.

Наиболее быстрый рост этих характеристик происходит с увеличением концентрации металла до 1.33мас.%, что соответствует концентрации наночастиц $0.8 \cdot 10^{-3}$ мкмоль НЧ/г.

Для композитов с содержанием серебра 0.22-6.8мас.% наблюдали появление эффекта поверхностного плазмонного резонанса, который усиливался с повышением концентрации металла.

Список литературы

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. //Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С.242-269.
2. Горшков В.С., Захаров П.Н., Полянский Л.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 4. С.601-613.
3. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия. 1978. С. 75.
4. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П.// ЖФХ. 2013. Т. 87. № 8. С. 1379-1384.
5. Химическая энциклопедия. Научное изд-во: «Большая химическая энциклопедия». Москва, 1995. Т. 4. С. 323.
6. Ramnani S.P., Biswal J., Sabharwal S. // Radiat.Phys.Chem. 2007. Vol. 76. pp. 1290-1294.
7. Barber D.J., Freestone I.C. // Archaeometry. 1990. Vol. 32. No 1. pp. 33-45.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В.Киселева и В.П.Древинга. М.: Издательство МГУ, 1973. 448 с.
9. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып. 2. С. 295-303.
- 10.Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 147-153.
11. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В.. Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Сб. Материалы конференции «ФАГРАН-2012». Воронеж,15-19 октября 2012 года. С. 201-203.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука. 1972. 403с.
13. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2008. 172 с.

References

- 1.Krutjakov Ju.A., Kudrinskij A.A., Olenin A.Ju., Lisichkin G.V., *Uspehi himii*, 2008, Vol. 77, No 3, pp. 242-269.
- 2.Gorshkov V.S., Zaharov P.N., Poljanskij L.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 601-613.

3. Lur'e A.A. *Hromatograficheskie materialy*. M.: Himija. 1978. 75 p.
4. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Moreva A.A., Murav'eva G.P., *ZhFH*, 2013, Vol. 87, No 8, pp. 1379-1384.
5. Himicheskaja jenciklopedija. Nauchnoe izdvo: «Bol'shajja himicheskaja jenciklopedija», M., 1995, Vol. 4, pp. 323.
6. Ramnani S.P., Biswal J., Sabharwal S., *Radiat. Phys. Chem.*, 2007, Vol. 76, pp. 1290-1294.
7. Barber D.J., Freestone I.C., *Archaeometry*, 1990, Vol. 32, No 1, pp. 33-45.
8. Jeksperimental'nye metody v adsorbicii i molekularnoj hromatografii. Pod red. A.V. Kiseleva i V.P. Drevinga. M.: Izdatel'stvo MGU, 1973. 448 p.
9. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Moreva A.A., Murav'eva G.P., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 2, pp. 295-303.
10. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Murav'eva G.P., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 1, pp. 147-153.
11. Kotel'nikova T.A., Kuznecov B.V., Vserossijskaja konferencija «Fiziko-himicheskie processy v kondensirovannom sostojanii i na mezhfaznyh granicah». Sb. Materialy konferencii «FAGRAN-2012». Voronezh, 15-19 oktjabrja 2012 g. pp. 201-203.
12. Kiselev A.V., Lygin V.I. *Infrakrasnye spektry poverhnostnyh soedinenij*. M.: Nauka. 1972. 403 p.
13. Chukin G.D., Himija poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezjoma. M.: Tipografija Paladin, OOO «Printa». 2008. 172 p

Котельникова Татьяна Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Зубарева Нина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Кузнецов Борис Васильевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

Kotel'nikova Tat'yana Aleksandrovna, Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosova, Moscow, *E * mail: takotelnikova@mail.ru*

Zubareva Nina Anatol'evna. Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosova, Moscow

Kuznetsov Boris Vasil'evich, Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow