

ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Г. Л. ГРИГОРЯН

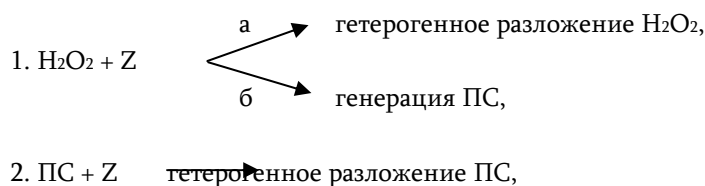
Ереванский государственный университет

Изучены закономерности химического переноса твердых соединений (оксиды и соли) пероксидом водорода. Показано, что перенос вещества наблюдается начиная с 273 К и осуществляется промежуточным соединением, которое в случае ZnO является пероксосольватом оксида. Рассмотрена схема образования пероксосольватов. Отмечены возможные области применения этих процессов.

Рис. 5, библи. ссылок 31.

Известно, что пары пероксида водорода легко разлагаются при соприкосновении с твердыми веществами [1]. Механизм распада H_2O_2 зависит от природы твердого контакта. Изучение процесса на радикальном уровне показало, что распад H_2O_2 на поверхности химически устойчивых соединений (стекла, благородные металлы, оксиды алюминия и кремния, карбиды и др.) протекает по механизму, где определяющими являются радикальные реакции [2,3]. Распад пероксида на оксидах-полупроводниках протекает по ион-радикальному механизму [4,5].

При взаимодействии паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами, помимо обычного разложения пероксида на воду и кислород, образуется также промежуточное соединение (ПС), которое переходит в газовую фазу [6-8]. В газе ПС проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается при соприкосновении с твердыми контактами и в водном растворе пероксида. ПС потоком газа или диффузией может перемещаться на большие расстояния и во втором реакторе подвергаться разложению с выделением исходного твердого соединения. Процесс схематически можно представить следующим образом:



где Z – активный центр поверхности. В реакции (1б) в качестве Z выступает молекула переносимого твердого вещества. Она входит в прямую реакцию с налетающей из газа молекулой H_2O_2 .

В сущности эти процессы являются химическими транспортными реакциями (ХТР) [9]. Они имеют ряд преимуществ перед существующими и, будучи новыми в химии пероксида водорода, требуют детального изучения. В настоящей работе представлены некоторые основные результаты по изучению кинетики и механизма этих процессов, полученные в последние годы.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на стеклянной вакуумно-проточной установке по методике, описанной в работах [10,11]. Использованы реакторы двух типов – реактор, предназначенный для проведения реакции с образцами, нанесенными на поверхность реактора (рис.1а), и реактор с таблетированными образцами (рис. 1б). Конструкция первого реактора позволяет проводить реакцию в широком диапазоне температур, начиная с 250 K и выше. В этом случае температура в реакторе поддерживается постоянной посредством термостатированной жидкости (<360 K) или электрической печью (>360).

Реактор с таблетированным образцом (рис. 1б) представляет собой пирексовую трубку диаметром 1,5 см и длиной 2 см, в центре которой коаксиально вставлена другая пирексовая трубка диаметром 1 см. В ложкообразном кончике 3 трубки 2 помещается таблетированный образец с величиной внешней поверхности $\sim 2 \text{ см}^2$. Реактор такой конструкции позволяет проводить не только кинетические исследования, но и получать данные о состоянии образца до и после реакции с помощью физико-химических методов анализа (электронная и оптическая микроскопии, рентгенодифрактометрия, дериватография, и т.д.). Объем реакционной зоны обоих реакторов составляет $\sim 1 \text{ см}^3$.

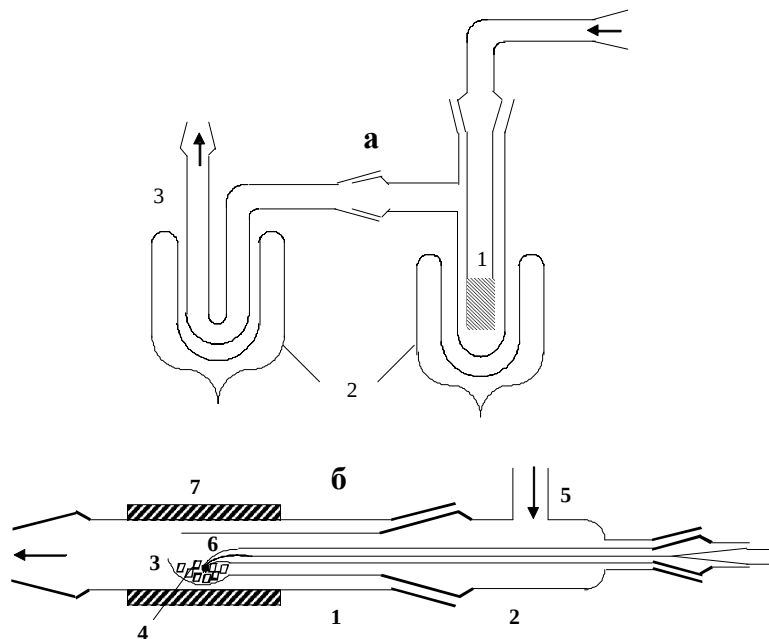


Рис. 1. Схемы реакторов: а) реактор с нанесенными на поверхность образцами: 1 – твердый образец, 2 – сосуд Дьюара, 3 – накопитель продуктов; б) реактор с таблетированными образцами: 1, 2 – пирексовые трубки, 3 – ложкообразный кончик, 4 – таблетированный образец, 5 – вход смеси паров пероксида и воды, 6 – термопара, 7 – электрическая печь. Стрелками обозначены пути прохождения потока газов.

При осуществлении экспериментов учтены некоторые характерные свойства процесса и, в первую очередь, легкость гетерогенного разложения H_2O_2 и ПС. По этой причине кинетические закономерности расходования пероксида и накопления ПС изучены в области коротких времен контакта ($<0,1$ с) и малых давлений пероксида (<80 Па). Источником паров H_2O_2 служил водный раствор пероксида марки «ос.ч.», который в ходе эксперимента термостатировался при 273 К.

Пары H_2O_2 , проходя через реактор, взаимодействуют с твердым веществом, образуется ПС, которое потоком выводится из реактора и накапливается в накопителе при температуре жидкого азота. Непосредственное измерение концентрации ПС в газе затруднено ввиду его небольших количеств ($\sim 10^{11} \div 10^{12}$ *част/см³*). Возникшую трудность удалось преодолеть с помощью накопления продуктов при 77 К.

Анализ ПС осуществлялся следующим образом. Прореагировавшая газовая смесь в течение определенного промежутка времени (обычно 1 ч) вымораживалась в накопителе 3. После прекращения процесса температура вымороженного конденсата поднималась до комнатной. Конденсат превращался в жидкость, где ПС легко разлагался с выделением

исходного соединения. За час конденсации газового потока накапливалось достаточное для анализа количество ПС (порядка 10^{-9} моля). Анализ осуществляли на атомно-адсорбционном спектрометре „ААС-30”. Подробное описание метода анализа дано в [10]. Зная количество накопленного ПС, скорость и давление потока, рассчитывали концентрацию ПС в газе.

Исследование реакции на радикальном уровне осуществляли с помощью кинетического метода вымораживания и накопления радикалов [12], используя с этой целью подвижный вариант узла накопления [13].

Результаты и их обсуждение

Закономерности химического переноса различных оксидов (ZnO, CdO, MgO, CuO, MoO₃, NiO, WO₃ и т.д.) пероксидом водорода [6-8,10,11,14,15] сильно не отличаются друг от друга. Поэтому в данной работе в качестве примера представим некоторые результаты по переносу ZnO. Был использован оксид цинка 99,999% чистоты (Aldrich).

В работе [10] показано, что кинетическая кривая накопления ПС отражает результат конкуренции процессов генерации и дальнейшего разложения ПС. Следовательно, скорость накопления ПС в газовой фазе (W) в этом случае будет:

$$W = \frac{d[ПС]}{dt} = W_{ген} - W_{разл}, \quad (1)$$

где $W_{ген}$ – скорость генерации ПС, $W_{разл}$ – скорость гетерогенного разложения ПС.

Согласно данным работ [2,10,11], $W_{ген}$, $W_{разл}$ и текущая концентрация H₂O₂ определяются выражениями:

$$W_{ген} = K_{ген} [H_2O_2] \quad [11]; \quad W_{разл} = K_{разл} [ПС] \quad [10]; \quad [H_2O_2] = [H_2O_2]_0 e^{-K \cdot t} \quad [2].$$

С учетом этих соотношений для текущей концентрации ПС и W получаются:

$$[ПС] = \frac{K_{ген}}{K_{разл}} [H_2O_2]_0 e^{-K \cdot t} \left(1 - e^{-K_{разл} \cdot t} \right), \quad (2)$$

$$W = \frac{d[ПС]}{dt} = [H_2O_2]_0 \frac{K_{ген}}{K_{разл}} \left[(K + K_{разл}) e^{-(K+K_{разл})t} - K e^{-K \cdot t} \right]. \quad (3)$$

Кривая температурной зависимости максимальной скорости ($W_{макс}$), рассчитанная из начальных участков кинетических кривых, представлена на рис.2. Она имеет максимум. Любопытно, что скорость накопления ПС в газе, рассчитанная из выражения (3) при $t=1 \cdot 10^{-2}$ с (реализуемое в эксперименте наименьшее значение времени контакта, соответствующее значению $W_{макс}$), по мере повышения температуры неуклонно растет.

Такое несовпадение расчета с экспериментом, по-видимому, связано с тем, что значения кинетических констант, входящие в выражение (3), меняются при изменении температуры. Это может иметь место в том случае, если состояние поверхности будет разным при различных температурах. В пользу такого предположения свидетельствует плохая воспроизводимость экспериментальных данных, которая наблюдается при более высоких температурах ($\sim 283\text{ K}$).

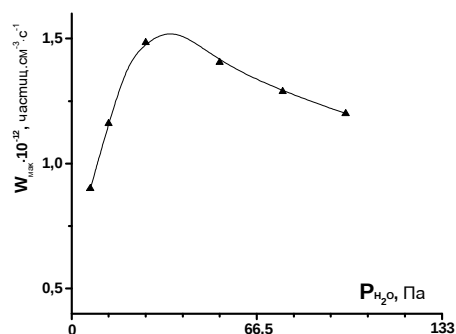
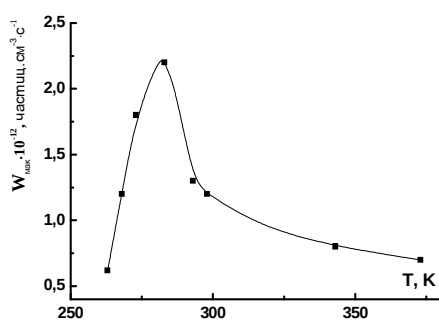


Рис. 2. Температурная зависимость W_{max} . Рис. 3. Зависимость W_{max} от давления H_2O .

Другим любопытным фактом является то, что пары воды играют определяющую роль в процессе переноса соединений. Влияние воды на скорость процесса изучали при различных соотношениях паров воды и пероксида ($\alpha = \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$). На рис.3 представлена кривая зависимости W_{max} от давления паров воды, полученная при 283 K и постоянном общем давлении смеси $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 27 Па . Она проходит через максимум. Повышение давления паров воды сначала приводит к увеличению скорости переноса до некоторого максимального значения, а затем к ее уменьшению. С увеличением концентрации пероксида максимум смещается в сторону малых значений α . Так, при давлении пероксида $4,0\text{ Па}$ максимум на кривой соответствует значению $\alpha \sim 5$, а при $13,3\text{ Па}$ – $\alpha \sim 2,5$. Полученные результаты показывают, что вода действительно принимает непосредственное участие в процессе химического переноса.

Роль воды попытались объяснить с точки зрения свойств наноструктурной пленки воды, образующейся на поверхности оксида цинка в ходе процесса [16]. Одним из проявлений взаимодействия воды с твердым оксидом является сольватация поверхностных молекул ZnO молекулами воды. Можно полагать, что в ходе такого взаимодействия происходит структуризация воды и, как следствие, усиление взаимодействия такой водной пленки с поверхностными частицами кристаллической решетки. Структурирование воды в данном случае подразумевает образование пентагональных ячеек с длиной трансляции $\sim 0,26\text{ нм}$ [16], свойственной структуре льда I рода.

Как утверждается в работе [17], пленка образует градиенты напряжения в горизонтальном (x,y) и вертикальном (z) направлениях, приводящие к разрыхлению кристаллической решетки. Вследствие этого происходит образование комплекса ZnO с молекулами воды и пероксида водорода. Однако нахождение этого комплекса в пентагональных нанопустотах пленки воды энергетически не выгодно, что можно объяснить особенностью энергетической неустойчивости частиц у стенок нанопустот [18]. Вследствие этого комплекс выталкивается на поверхность водного слоя. Структурирование воды происходит только у поверхности кристалла ZnO. Каждый следующий слой воды менее структурирован, чем предыдущий и, начиная с толщины $5 \div 10$ нм, можно считать, что структурирование воды больше не происходит. В результате увеличение толщины водного слоя с некоторого значения будет препятствовать выходу комплекса.

Так как структурирование воды происходит у поверхности кристалла ZnO только в тонком слое, где молекулы воды находятся под влиянием энергетического поля кристаллической решетки, то можно полагать, что в нашем случае присутствие малых количеств воды в смеси приводит к образованию такой структурированной пленки. При конкретных значениях параметров процесса оптимальное количество паров воды в смеси для образования эффективно действующей структурированной пленки, способствующей максимальной скорости переноса, будет разным. Дальнейшее увеличение количества воды приведет к увеличению толщины слоя «чистой» воды и, как следствие, ограничению выхода молекул ZnO на поверхность пленки. Рассмотренная модель в общих чертах удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные по химическому переносу соединений смесью паров пероксида и воды.

Необходимо отметить, что предполагаемая модель отрыва ZnO от кристаллической решетки и его дальнейшего перемещения в водном слое не является единственно возможной. Приведенные выше рассуждения относятся только к роли водной пленки. В нашем случае не исключена возможность образования также водно-пероксидной пленки, влияние которой, по нашему мнению, будет не менее эффективно, чем пленки воды. Как бы то ни было, с помощью модели нанопленки можно объяснить многие аспекты гетерогенного превращения паров H_2O_2 на поверхности твердых соединений, особенно в тех случаях, когда происходит химический перенос кристаллических соединений.

В результате каких элементарных актов происходит образование молекулы ПС после выхода ZnO на внешнюю поверхность структурированной пленки воды и какова его природа? Эти вопросы рассмотрены на фоне некоторых характерных свойств гетерогенного разложения паров пероксида водорода.

В зависимости от природы твердого контакта в ходе гетерогенного разложения паров пероксида водорода на его поверхности образуются ионы и радикалы [2-6]. Во всех случаях с поверхности в газовую фазу переходят радикалы HO_2 . Принимая во внимание

тот факт, что ПС переходит в газовую фазу симбатно с радикалами HO_2 [6,11,19], можно полагать, что образующиеся ионы и радикалы входят в состав ПС, придавая ему ионную или радикальную природу. Для проверки такой возможности были изучены электрические и парамагнитные свойства газовой смеси в условиях химического переноса после ее выхода из реактора. В работе [20] показано, что ПС не проявляет ионные свойства.

Измерения показали, что в вымороженном при температуре жидкого азота конденсате прореагировавшей газовой смеси присутствуют радикалы, количество которых существенно не отличается от количества ПС ($\sim 10^{11} \div 10^{12} \text{ част} \cdot \text{см}^3$). Спектр ЭПР этих радикалов представлен на рис.4. Такой сложный сигнал получен впервые в реакциях химического переноса соединений. Центральная часть спектра соответствует сигналу ЭПР радикалов HO_2 , находящихся в полярной матрице [21] (рис. 5а). Согласно данным работы [19], боковые расщепления сигнала (рис. 4) можно отнести к радикальным ассоциатам с молекулярными соединениями (вода, пероксид водорода и т.д.). Такая возможность на примере радикалов HO_2 и воды показана в работах [22,23].

Для выяснения природы парамагнитных частиц, имеющих представленный на рис. 4 спектр, была исследована химическая активность конденсата при различных температурах. В первой серии опытов после регистрации сигнала ЭПР температуру конденсата поднимали до 100 K и через (3 мин, понижая температуру до прежнего значения (77 K), снова производили измерение. После такой процедуры никакой сигнал ЭПР не был записан, т.е. зарегистрированные при 77 K парамагнитные частицы обладают определенной лабильностью и уже при 100 K рекомбинируют полностью. Что касается ПС, то оно сохраняет свою индивидуальность не только при 100 K, но и при гораздо высоких (до 300 K) температурах, т.е. наблюдаемое изменение радикальных свойств конденсата не связано с ПС. В работе [20] методом радикальных ловушек [24] показано, что ПС не является также радикальной парой.

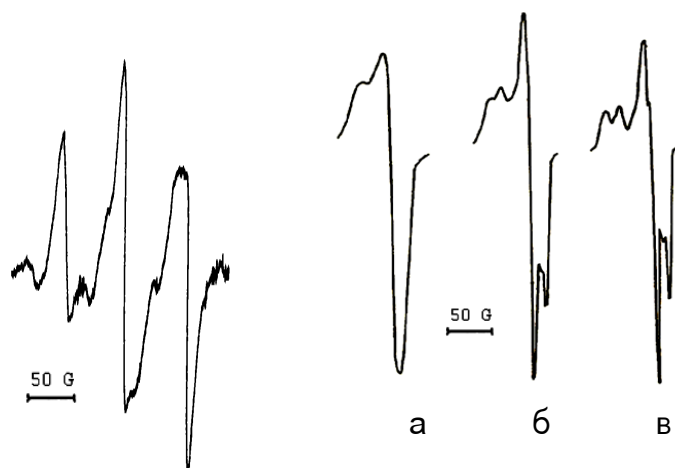


Рис. 4. Спектр ЭПР вымороженных при 77 K радикалов, образовавшихся в условиях химического переноса ZnO при комнатной температуре. Матрицей радикалов является реакционная смесь (пероксид водорода, вода и ПС).

Рис. 5. Влияние матрицы на форму спектра вымороженных радикалов: а) радикалы HO_2 , полученные при разложении H_2O_2 на стекле в условиях $T > 473$ K, матрицей является вода; б) то же самое, матрицей является реакционная смесь (пероксид и вода); в) радикалы HO_2 получены при окислении водорода, матрица - CO_2 .

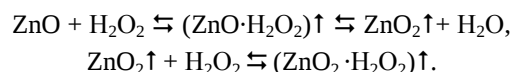
Таким образом, эксперименты по изучению ионных и радикальных свойств показали, что ПС не проявляет ни ионные, ни радикальные свойства, частицы или молекулы, входящие в состав ПС, связаны между собой обычной химической связью.

Гетерогенное разложение ПС при комнатной температуре с выделением ZnO свидетельствует о том, что в ПС связи атомов цинка и кислорода с другими частицами или молекулами не отличаются высокой прочностью. Анализ данных относительно индивидуальных свойств соединений цинка [25,26] показал, что такую слабую связь с ZnO в состоянии образовывать как молекулы пероксида, так и воды. Атом кислорода в молекуле ZnO своими спаренными валентными электронами с H_2O_2 и H_2O может образовывать слабую донорно-акцепторную связь, а атом цинка с этими соединениями такую связь может образовать за счет своих свободных орбиталей. Если это так, то оксид цинка с H_2O_2 и H_2O может образовать как гидрат, так и пероксосолеват. Имеющиеся в литературе данные о возможности образования сольватов различных соединений с пероксидом и водой в жидкой фазе [27] говорят в пользу такого предположения. В ходе гетерогенного взаимодействия смеси паров пероксида водорода и воды с твердым оксидом

цинка на границе раздела фаз, по-видимому, могут образоваться такие соединения, которые, возможно, и являются переносчиками ZnO.

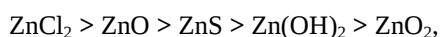
Из-за низкого выхода ПС сильно затруднено выделение и изучение его свойств. Поэтому возможность образования сольватов в ходе исследуемой реакции и их роль в процессе химического переноса соединений были изучены косвенно [28]. С этой целью реакцию оксида цинка с пероксидом водорода проводили в жидкой фазе, затем изучали природу и свойства образовавшихся соединений и в условиях наших экспериментов проверяли возможность их химического переноса. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термохимического анализов показано, что в реакции образуются по крайней мере два соединения – пероксид цинка и его пероксосолеват. На основании кинетических исследований показано [28], что они могут быть переносчиками вещества в системе $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$. Не исключена также возможность участия в процессе переноса соединения $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и гидратов цинксодержащих соединений.

Образование на твердой поверхности переносчиков соединений с последующим частичным переходом их в объем в общих чертах можно представить следующими реакциями:

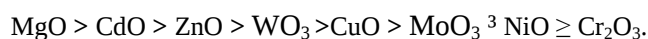


Среди возможных путей появления цинксодержащих соединений в газовой фазе, являющихся причиной химического переноса, наиболее вероятным можно считать их отрыв от поверхности в момент образования, до того как они успеют рассеять свою избыточную энергию. Эти процессы в схеме обозначены стрелками $\uparrow$.

Не останавливаясь на подробностях всех аспектов процесса, отметим, что среди соединений цинка в одинаковых условиях реакции химическому переносу пероксидом водорода наиболее эффективно подвергается ZnCl_2 , а наименее – ZnO_2 . На основании полученных результатов по эффективности переноса цинксодержащие соединения стоят в ряду:



а изученные нами оксиды – в следующем ряду:



В заключение отметим, что с помощью пероксида водорода химическому переносу подвергаются почти все галогениды щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов [6-8].

Таким образом, обобщая имеющиеся данные по химическому переносу соединений, можно отметить следующие основные характеристики процесса: перенос осуществляется при низких температурах, в некоторых случаях начиная с 273 К; перенос вещества

происходит симбатно с генерацией радикалов HO_2 ; ПС является молекулярным соединением, а при разложении его выделяется исходное соединение; в случае оксида цинка ПС может быть пероксольватом оксида или пероксида цинка.

Перечисленные характеристики химического переноса соединений пероксидом водорода позволяют использовать его для получения тонких пленок соединений с опτικο-электрическими свойствами [29], многокомпонентных каталитических систем [30], модифицирования поверхности пористых веществ и исследования их сорбционных и каталитических свойств [31].

ՊԻՆԴ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋՈՅՈՎ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրածնի պերօքսիդի միջոցով պինդ միացությունների (աղեր և օքսիդներ) քիմիական տեղափոխության օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ նյութի տեղափոխություն տեղի ունի սկսած 273 K ջերմաստիճանից և իրականացվում է միջանկյալ միացության միջոցով, որը ZnO -ի դեպքում հանդիսանում է օքսիդի պերօքսոսոլվատը: Քննարկված է պերօքսոսոլվատների առաջացման սխեմա: Նշված են այդ պրոցեսի կիրառության հնարավոր բնագավառները:

CHEMICAL TRANSPORT OF SOLID COMPOUNDS BY MEANS OF HYDROGEN PEROXIDE

G. L. GRIGORYAN

Regularities of solid compounds (salt and oxides) reactions with gaseous hydrogen peroxide have been studied. These processes are new types of chemical transport reactions and have definite advantages over the existing ones. Transport is carried out by means of intermediate compound (IC). In the structure of IC a molecule of source material is wholly included. Particles or molecules included in IC structure are connected within each other by usual chemical bonds. In case of ZnO , IC is peroxosolvate of oxide. Although IC is sufficiently stable in gas phase it is readily decomposed upon contact with solids and in solutions to yield the initial compound, water and oxygen. It is worth mentioning that irrespective of the nature and structure of initial solid compound the process of formation and decomposition of IC proceeds almost identically in all cases. For that reason characteristic data of these processes here are mainly presented on ZnO example.

The process was investigated within the range of 269÷423 K at 26,7 Pa pressure of $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ mixture. The contact time varied from $1\cdot 10^{-2}$ to $1\cdot 10^{-1}$ s.

Temperature dependence curve of transportation rate passes through maximum. Maximum value of material transportation rate is observed at 283 K. It is explained by different temperature dependences of kinetic parameters of IC formation and its heterogeneous decomposition processes. An important peculiarity of the process is the participation of H_2O in formation and transportation of IC.

ESR measurements have shown that parallel to material transportation HO_2 radicals' escape from the surface into gas phase is also observed. It has been shown that paramagnetic particles are partially associated with molecules in reaction medium.

According to the obtained data zinc compounds regarding the transport efficiency are in the following sequence: $\text{ZnCl}_2 > \text{ZnO} > \text{ZnS} > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnO}_2$, and oxides in the following: $\text{MgO} > \text{CdO} > \text{ZnO} > \text{WO}_3 > \text{CuO} > \text{MoO}_3 > \text{NiO} \geq \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Thus, the following properties of the process can be mentioned:

- transport is carried out at low temperatures, in some cases beginning from 273 K;
- material transport occurs parallel to HO_2 radicals generation;
- IC is a molecular compound. Its decomposition results in allocation of initial compound.

By means of these chemical transport processes it is possible to:

- prepare catalysts, which demonstrate great activity and efficiency;
- modify the same surface with unlimited number of compounds with their required ratio, both in needed sequence and in parallel;
- cover the surfaces of both non-porous and porous materials with chemically active compounds;
- obtain thin films with useful properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958, 578 с.
- [2] Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.118.
- [3] Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т. 29, №4, с. 880.
- [4] Hart A.B., Mcfadyen J., Ross R.A. // Trans. Far. Soc., 1963, т. 59, p. 1458.
- [5] Murphy B.J., Ross R.A. // J. Chem. Soc., 1968, A, p.2044.
- [6] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т. 289, №4, с. 896.
- [7] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.
- [8] Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.240.
- [9] Шефер Г. Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
- [10] Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. // Информационные технологии и управление, 2006, №1, с. 152.
- [11] Григорян Г.Л., Тадевосян Л.Г., Гукасян П.С. // ЖФХ, 2006, №8, с. 2241.
- [12] Налбандян А.Б., Мантасян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
- [13] Grigoryan G.L. // React. Kinet. Catal. Lett., 1984, v.24, №3-4, p.301.
- [14] Тадевосян Л.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2007, № 1, с.63.
- [15] Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л. // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 375.
- [16] Бадалян Г.Г., Григорян Г.Л. // Химическая физика, 2006, т. 25, с. 27.
- [17] Русанов А.И. // ЖОХ, 2002, т.12, вып.4, с. 532.
- [18] Высоцкий В.И., Корнилова А.А. // Вестник Московского университета, сер.3, Физика, Астрономия, 2004, №3, с. 58.
- [19] Бегларян А.А. // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с. 149.
- [20] Мартирян А.И. // Информационные технологии и управление, 2006, №2, с. 118.

- [21] *Вартикян Л.А., Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1980, т.21, с. 1385.
- [22] *Aloisio S., Francisco J.S.* // J.Phys. Chem., 1998, A 102, p. 1899.
- [23] *Belair S.D., Kais S., Francisco J.S.* // Molecular Physics, 2002, 100, p. 247.
- [24] *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И.* // ЖФХ, 1984, т.58, №10, с. 2358.
- [25] *Кузмина И.П., Никитина В.А.* Окись цинка. М., Наука, 1984, 166 с.
- [26] *Вольнов И.И.* Перекисные соединения щелочно-земельных металлов. М., Наука, 1983, 135 с.
- [27] *Титова К.В., Никольская В.П., Буянов В.В.* Координационные соединения пероксида водорода. Черноголовка, 2000, 148 с.
- [28] *Григорян Г.Л., Гукасян П.С., Мартирян А.И., Бегларян А.А., Григорян Г.С.* // ЖФХ, 2007, №8, с. 1379.
- [29] *Григорян Г.Л., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.М.* // Сб. материалов годовой научной конференции ГИУА, Ереван, 2002, т. 1, с. 51.
- [30] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, с. 1205.
- [31] *Григорян Г.Л., Камалян О.А., Камалян Т.О., Гукасян П.С.* // ЖФХ, 2005, т. 79, №10, с. 1906.