

УДК 548.734:544.478.01:548.736.372.4

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТОВ  
ОКСИДНЫХ МЕДНО-ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ****Э.М. Мороз, В.П. Пахарукова, Д.А. Зюзин***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: emoroz@catalysis.ru

*Статья поступила 30 июня 2012 г.**С доработки — 15 марта 2013 г.*

Выполнено исследование структуры носителей (оксидов церия и циркония) для нанесенных медных катализаторов процессов получения и очистки водорода. Выявлены особенности формирования структуры оксидов циркония, прокаленных при температурах 300—1000 °С, на различных уровнях: на атомном и на уровне устройства вторичных частиц, когда происходит образование агломерированных, блочных образований с большим количеством межзеренных границ. Изучен процесс формирования оксидов меди на различных носителях.

**Ключевые слова:** структура наноматериалов, оксид церия, оксид циркония, оксид меди, катализатор.

**ВВЕДЕНИЕ**

Важным этапом при исследовании катализаторов является полный анализ особенностей структуры фаз, составляющих его, в связи с конкретными условиями приготовления и целевыми свойствами. Данная работа посвящена такому анализу на примере Cu—Ce—Zr оксидных катализаторов.

В настоящее время показана высокая эффективность оксидных медно-цериевых катализаторов для процесса селективного окисления СО в присутствии водорода [ 1, 2 ]. Особо перспективными являются многокомпонентные катализаторы, содержащие оксид меди в качестве активного компонента, диоксид церия как обратимый источник кислорода для окисления в атмосфере газа-восстановителя и диоксид циркония в качестве носителя, стабилизирующего активный компонент [ 3 ]. Основное свойство диоксидов церия и циркония, определяющее использование их в качестве носителей в составе катализаторов, — диффузионная подвижность ионов кислорода, — в большой степени зависит от дисперсности этих оксидов и дефектности их структуры. Несмотря на то что стабильные фазы диоксидов церия и циркония детально изучены [ 4—10 ], актуальной задачей является синтез высокодисперсных диоксидов церия и циркония и изучение дефектов их усредненной и локальной структуры (в области 1—3 элементарных ячеек). Дискуссионными являются вопросы об особенностях формирования высокодисперсных соединений меди на поверхности диоксидов церия и циркония, о способе закрепления оксидов меди на поверхности носителей, структуре межфазной границы и оксидных медных кластеров.

Целью работы являлось систематическое исследование структурных особенностей оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов процесса избирательного окисления СО в обогащенных водородом смесях. Исследования проводились с опорой на опыт решения сложных структурных задач с использованием комплекса методов [ 14 ].

В данной работе использованы различные физико-химические методы. Основным структурным методом был метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП). Экспериментальные данные для расчета кривых РРЭП получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре терагерцового и синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН). Эксперименты проведены с использованием излучения с  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$  в интервале углов  $3\text{--}138^\circ$  по  $2\theta$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Носители для катализаторов

**Диоксиды церия.** С целью изучения влияния дисперсности на структуру  $\text{CeO}_2$  проведено сравнение структурных и субструктурных характеристик, а также локальной структуры образцов  $\text{CeO}_2$  различной дисперсности, полученных разными способами. Исследованы оксиды, приготовленные терморазложением нитрата ЦН (I) и аммонийной соли нитрата церия ЦАН (II), с размером области когерентного рассеяния ОКР ( $D$ ) 120 и 140  $\text{\AA}$  соответственно и оксид (III) с  $D = 50 \text{ \AA}$ , синтезированный методом Пекини [11]. В качестве образца сравнения изучен крупнокристаллический образец (IV) с  $D > 1000 \text{ \AA}$  производства компании "Merck". Субструктурные характеристики (средний размер ОКР, наличие микроискажений) изучаемых образцов (табл. 1) определены из анализа уширений линий (200), (400) и (111), (222). Исходя из соотношения размеров частиц, полученных из адсорбционных и рентгенографических данных, определен коэффициент срастания  $\xi$ :

$$\xi = 1 - \frac{S_{\text{БЭТ}}}{S_{\text{рентг}}} = 1 - \frac{D_{\text{рентг}}}{D_{\text{БЭТ}}}, \quad D_{\text{БЭТ}} = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho S},$$

где  $\rho$  — пикнометрическая плотность;  $S$  — удельная поверхность.

Крупнокристаллический оксид IV с размерами кристаллитов  $> 1000 \text{ \AA}$  не имеет микроискажений, так как был прокален при высоких температурах. Образец III обладает наименьшим размером кристаллитов, однако значение его удельной поверхности маленькое, что свидетельствует о том, что кристаллиты собраны в агломераты. В случае образцов, полученных терморазложением солей, наиболее дисперсным является образец I, полученный из нитрата церия, частицы этого образца несросшиеся, тогда как оксид II, полученный из ЦАН, наряду с более низкой дисперсностью характеризуется большим коэффициентом срастания и имеет, по-видимому, межзеренные границы.

Методом ППА дифракционных картин показано, что усредненная структура образцов  $\text{CeO}_2$ , независимо от их дисперсности, с высокой степенью достоверности описывается в рамках кубической структуры флюоритного типа (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Структурные параметры, определенные методом ППА дифракционных картин, представлены в табл. 2.

Анализ таблицы показывает, что в случае образцов диоксида церия, полученных

Т а б л и ц а 1

Субструктурные характеристики образцов I, II, III

Образец	$D_{\text{рентг}}$ , $\text{\AA}$	Микроискажения решетки ( $\Delta d/d$ )	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$\xi$
I	120	0,003	81	$< 0$
II	140	0,004	26	0,56
III	50	0,002	60	0,64

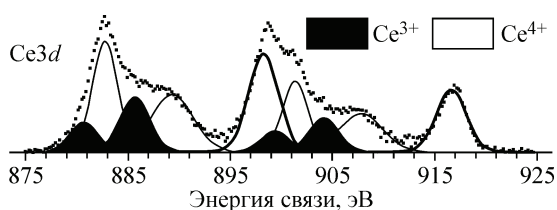
Т а б л и ц а 2

Структурные характеристики образцов  $\text{CeO}_2$ 

Образец	I	II	III
Размер ОКР	120	140	50
Параметр ячейки, $\text{\AA}$	5,411	5,415	5,420
$B^*$ (Ce)	0,0	0,0	0,3
$B^*$ (O)	0,2	0,3	0,8
Занятость позиций кислорода	1,00	0,97	1,0
$R_p$	4,82	3,87	4,32
$R_{\text{wp}}^{**}$	6,02	4,99	6,13

\*  $B$  — изотропный температурный фактор,  $\text{\AA}^{-2}$ .

\*\*  $R_p, R_{\text{wp}}$  — факторы несоответствия между расчетной и экспериментальной рентгенограммами.

Рис. 1. Спектры линии  $Ce3d$  для образца II

терморазложением солей, с размером кристаллитов  $\sim 100 \text{ \AA}$  изотропные температурные факторы для катионов имеют нулевые значения, что указывает на отсутствие разупорядочения в катионной подрешетке. Легкие ионы кислорода более подвижны и имеют отличные от нуля значения температурных факторов. В случае образца III с наименьшим размером кристаллитов ( $50 \text{ \AA}$ ) возрастают значения изотропных температурных факторов атомов металла и кислорода, что свидетельствует о сильной общей разупорядоченности структуры диоксида церия. Приведенные параметры ячеек  $a$  рассчитаны с точностью  $\Delta a = \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Для образца I  $a$  фактически совпадает с теоретическим значением  $5,411 \text{ \AA}$  (JCPDS #34-0394). Образец II, полученный из ЦАН, имеет увеличенное значение параметра ячейки, наибольшее количество микроискажений (см. табл. 1). Кроме того, структура этого оксида характеризуется неполной занятостью позиций кислорода. Это может быть обусловлено, в частности, наличием вакансий вследствие частичного восстановления ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ . Наиболее высокодисперсный оксид III также имеет увеличенное значение параметра элементарной ячейки, однако вакансии в его кислородной подрешетке методом ППА не обнаружены.

Для определения содержания ионов  $Ce^{3+}$  в объемной структуре оксидов проведено измерение магнитной восприимчивости образцов при 300 К. Присутствие ионов  $Ce^{3+}$  в структуре сопровождалось бы значительным увеличением магнитной восприимчивости, которая, согласно [12], для ионов  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  при комнатной температуре составляет  $2600 \cdot 10^{-6}$  и  $22 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  соответственно. Образцы I, II и IV имели значения магнитной восприимчивости в пределах 52,6—56,9, т.е. содержание ионов  $Ce^{3+}$  в объемной структуре образцов не превышает 1 %.

Однако согласно данным РФЭС на поверхности оксидов присутствие ионов  $Ce^{3+}$  не исключено. Анализ спектров  $Ce3d$  показывает, что на поверхности всех образцов, независимо от способа получения, присутствует около 20 % катионов церия в восстановленном состоянии  $Ce^{3+}$ . На рис. 1 приведен пример спектра для образца II. Спектр имеет сложную структуру и состоит из пяти дублетов, принадлежащих, как известно, ионам  $Ce^{4+}$  и  $Ce^{3+}$ . Два закрашенных дублета присущи церию в степени окисления 3+. Большой дублет является сигналом от ионов  $Ce^{3+}$ , меньший дублет представляет собой shake-down сателлит. Отметим, что полученная величина содержания катионов  $Ce^{3+}$  может быть завышена, поскольку нельзя полностью исключить возможность восстановления катионов в процессе измерения под действием мягкого рентгеновского излучения в вакуумированной камере. Однако при уменьшении мощности рентгеновского источника в 4 раза не происходило изменений спектральной линии до и после начала сканирования.

Следует заметить, что метод ППА основан на сравнении экспериментальной дифракционной картины с вычисленной для предполагаемой "точечной" модели и характеризует только усредненные параметры исследуемых структур. В структуре высокодисперсных образцов возможны изменения на локальном уровне. Для определения локальной структуры образцов использованы методы РРЭП и EXAFS.

Действительно, в локальной структуре оксидов различной дисперсности обнаружены особенности. Ближний порядок атомов в крупнокристаллическом диоксиде церия IV соответствует идеальной флюоритной структуре (рис. 2, а).

В самом дисперсном образце III зафиксированы наибольшие изменения ближнего порядка атомов как в катионной, так и в анионной подрешетках: понижение координационных чисел для расстояний металл—металл и их увеличение для расстояний металл—кислород (см. рис. 2, б).

На экспериментальных кривых РРЭП образцов, полученных терморазложением солей, наблюдалось совпадение пиков для расстояний  $Ce-Ce$  с пиками на модельных кривых и появление дополнительной электронной плотности в области пиков, соответствующих расстояниям

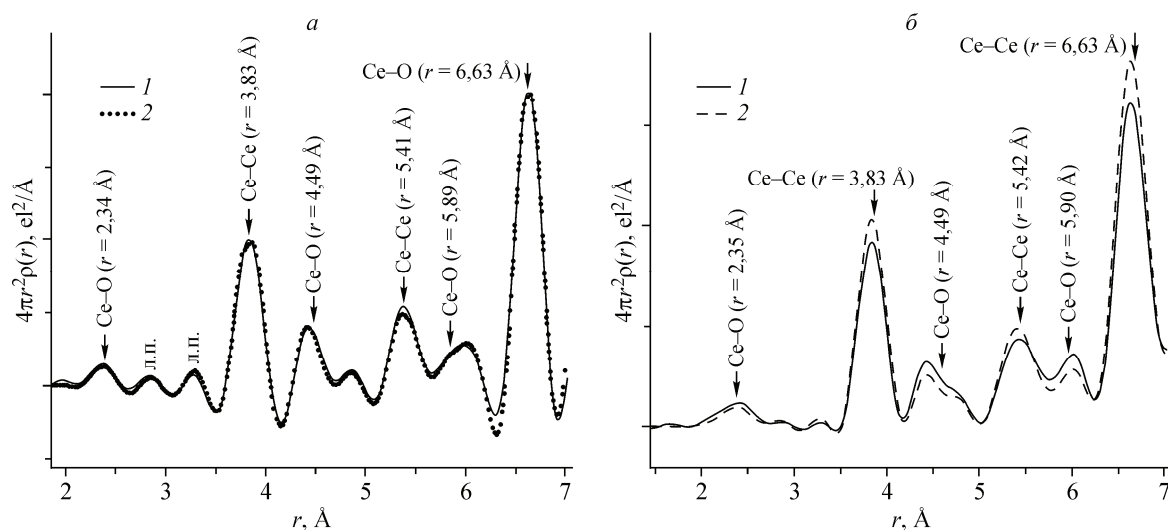


Рис. 2. Модельные (1) и экспериментальные (2) кривые РРЭП для образцов диоксида церия образца IV с  $D > 1000 \text{ \AA}$  (а) и образца III с  $D = 50 \text{ \AA}$  (б). Модельные кривые рассчитаны с включением ложных пиков по методике [13]

Ce—O, что свидетельствует об изменениях в анионной подрешетке. Рассмотрены различные возможности объяснения данных изменений [14]. Моделирование кривых РРЭП показало, что такой дефект, как смещение ионов кислорода в межузельную позицию, рассматриваемый в работах [15], не реализуется, а наблюдается дефект состава: вхождение в анионную подрешетку групп  $\text{OH}^-$  и анионов  $\text{NO}_3^-$  как остаточных анионов исходных солей. На рис. 3 показана кривая РРЭП для образца II, модельная кривая для структуры  $\text{CeO}_2$  и парциальные кривые для нитрата и гидроксида церия. Дополнительная электронная плотность в районе  $r$  около  $2,6 \text{ \AA}$  связана с наличием расстояний Ce— $\text{NO}_3$  и Ce—OH.

Рассматриваемые оксиды были исследованы методом ИК спектроскопии. В спектрах высокодисперсных образцов, полученных из нитратных солей, наблюдались линии, характерные для колебаний в нитратных группах (интенсивная полоса поглощения (п.п.)  $1385 \text{ см}^{-1}$ , а также  $855, 1055 \text{ см}^{-1}$ ) и характерные для OH-групп (п.п.  $3430$  и  $1625 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, методами РРЭП и ИК спектроскопии показано, что высокодисперсные образцы диоксида церия содержат дефекты анионной подрешетки — группы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{OH}^-$ , стабилизирующие их дисперсное состояние. Заметим, что наличие остаточных анионных групп в объемной структуре как стабилизаторов дисперсного состояния было показано ранее при исследовании низкотемпературных оксидов  $\text{ZrO}_2$  [16].

Таким образом, видно, что терморазложение разных солей-предшественников может приводить к получению образцов диоксида церия, отличающихся некоторыми структурными и субструктурными характеристиками. Образец  $\text{CeO}_2$ , полученный из аммонийной соли нитрата церия, имеет увеличенное значение параметра решетки, значительные микроискажения, неполные занятости позиций кислорода, что сви-

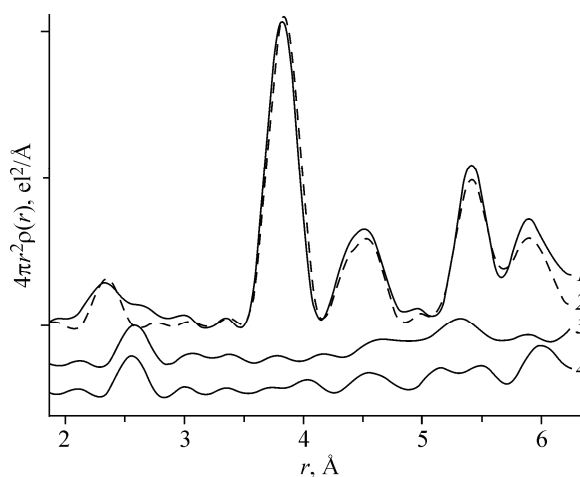


Рис. 3. Экспериментальная кривая РРЭП образца I (1) в сравнении с модельными кривыми РРЭП  $\text{CeO}_2$  (2) и парциальными для нитрата (3) и гидроксида церия (4)

Структурные и субструктурные характеристики модифицированных оксидов  $ZrO_2$ , прокаленных при разных температурах

$T, ^\circ C$	Параметры ячейки фазы $t-ZrO_2, \text{ \AA}$	Соотношение $c/\sqrt{2}a$	Размер $D$ фазы $t-ZrO_2, \text{ \AA}$	Содержание фазы $m-ZrO_2$	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	Коэффициент срастания $\xi$
300	—	—	—	—	209	—
400	$a = 3,629; c = 5,106$	0,995	105	—	160	< 0
600	$a = 3,610; c = 5,162$	1,011	135	< 2 %	75	0,1
800	$a = 3,608; c = 5,166$	1,012	220	< 5 %	38	0,26
1000	$a = 3,608; c = 5,167$	1,013	405	< 5 %	16	0,43

детельствует о наличии вакансий. Такое состояние образца определило эффективное использование аммонийной соли нитрата церия для внесения в состав медно-церий-циркониевых катализаторов диоксида церия — компонента, выполняющего функцию обратимого источника кислорода. Наличие вакансий в этом образце обеспечило улучшенные транспортные свойства ионов кислорода. Действительно, показано, что выбор соли церия для введения диоксида церия в состав тройных медно-церий-циркониевых катализаторов существенно влияет на их каталитические свойства в реакции окисления СО. Именно использование аммонийной соли нитрата церия для приготовления катализатора позволяет снизить температуру достижения 100 % конверсии СО на  $60^\circ$  в процессе окисления монооксида углерода в избытке кислорода [ 17 ].

**Диоксиды циркония.** Известно, что модифицирование диоксида циркония катионами меньшей валентности позволяет стабилизировать его метастабильные тетрагональную и кубическую фазы и улучшить ионную проводимость. Дополнительное улучшение функциональных свойств материала возможно при его переходе в наноструктурированное состояние в процессе синтеза. В нашей работе исследован процесс формирования структуры стабилизированного иттрием диоксида циркония (3,4 мол.%  $Y_2O_3/ZrO_2$ ), полученного соосаждением гидроксидов с последующей сушкой в СВЧ-печи и прокаливанием в диапазоне температур 300—1000  $^\circ C$ . По данным рентгенофазового анализа оксид, прокаленный при 300  $^\circ C$  ( $ZrO_2$ -300), рентгеноаморфный; по мере повышения температуры формируется кубическая фаза  $ZrO_2$ , а затем тетрагональная с увеличивающейся степенью тетрагональности  $c/\sqrt{2}a$  (табл. 3). Количество моноклинной фазы  $ZrO_2$ , образующейся при температурах выше 600  $^\circ C$ , не превышает 5 %.

В процессе прокаливания изменяется и реальная структура образцов. Из соотношения размеров частиц, полученных из адсорбционных и рентгенографических данных, рассчитан коэффициент срастания  $\xi$ . Для образца, прокаленного при 400  $^\circ C$ , значение коэффициента меньше 0, что свидетельствует о сильно развитой удельной поверхности ( $S_{БЭТ} > S_{рент}$ ), формировании большого числа пор в образце. При увеличении температуры прокаливания коэффициент срастания возрастает до 0,43, т.е. формируются блочные образования со значительным количеством границ раздела. Наличие межзеренных границ подтверждается и методом МУРР, и электронной микроскопии высокого разрешения [ 18 ]. Анализ рентгенограмм МУРР указал на особенности реальной структуры образцов: частицы имеют более плотное ядро и рыхлую оболочку. Межблочные границы возникают при повышении температуры в результате агломерации частиц оксида с дефектной структурой. Обнаружено, что такое специфическое строение материала обеспечивает его повышенную каталитическую активность в модельной реакции окисления СО [ 19 ].

#### Формирование активного компонента на носителях

**Медно-цериевые катализаторы** состава 5 вес.%  $Cu/CeO_2$  были приготовлены пропиткой носителя раствором нитрата меди. Обнаружено, что активный компонент в составе катализатора находится в высокодисперсном состоянии и не фиксируется методом РФА. Для идентифи-

Рис. 4. Разностная кривая РРЭП катализатора 5 вес.% Cu/CeO<sub>2</sub> (2) в сравнении с кривой носителя CeO<sub>2</sub> (3) и модельной кривой оксида CuO (1)

кации фазового состава активного компонента методом РРЭП были построены модельные кривые РРЭП для CuO, Cu<sup>0</sup>, Cu<sub>2</sub>O и разностная кривая РРЭП между экспериментальными кривыми РРЭП катализатора и носителя, содержащая информацию о межатомных расстояниях в структуре нанесенного компонента (рис. 4). На основании сопоставления разностной кривой РРЭП с модельными кривыми для различных соединений меди по присутствию пиков, соответствующих межатомным расстояниям в структуре CuO до  $r \sim 6 \text{ \AA}$ , можно фиксировать только оксид CuO.

Более дальние расстояния четко не проявляются, что свидетельствует о формировании на поверхности носителя оксидных кластеров меди, имеющих разупорядоченную структуру по сравнению с кристаллизованной фазой CuO.

Отрицательная электронная плотность на разностной кривой в месте расположения межатомного расстояния Ce—O в структуре CeO<sub>2</sub> ( $r = 2,34 \text{ \AA}$ ) свидетельствует о формировании вакансий в кислородной подрешетке носителя в результате нанесения на него меди. Это может произойти в результате встраивания катионов меди с меньшей степенью окисления в поверхностные слои структуры CeO<sub>2</sub>. В пользу этого предположения свидетельствуют присутствие на разностной кривой пиков на расстояниях  $r$  3,8 и 5,4  $\text{\AA}$ , соответствующих межатомным расстояниям Ce—Ce в структуре CeO<sub>2</sub>, и уменьшение параметра ячейки CeO<sub>2</sub> на 0,006  $\text{\AA}$  при нанесении меди, поскольку радиус катионов Cu<sup>2+</sup> (0,76  $\text{\AA}$ ) меньше радиуса катионов Ce<sup>4+</sup> (0,97  $\text{\AA}$ ).

На разностной кривой РРЭП находится максимум  $r \sim 3,3 \text{ \AA}$ , не характерный для структур CeO<sub>2</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O и Cu<sup>0</sup>. Появление такого пика может быть связано с возникновением дополнительного расстояния между катионами меди и церия при расположении оксидных кластеров меди на поверхности носителя. Известно, что растворимость ионов меди Cu<sup>2+</sup> в структуре CeO<sub>2</sub> весьма ограничена [20—22], в базах структурных данных нет сведений о смешанных оксидах Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Мы использовали данные о структуре стабильных композитных соединений состава Ln<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (где Ln = Pr, Nd, Sm, Gd) (рис. 5, а). Структура этих соединений состоит из чередующихся слоев двух типов. Один из них включает только ионы меди и кислорода, причем расстояния Cu—O в этих слоях близки к расстояниям в оксиде CuO. Другой тип слоя состоит только из ионов редкоземельных катионов, статистически распределенных по кристаллографическим позициям, и ионов кислорода. Устройство слоя, содержащего ионы (Ce<sup>3+</sup>) Ln<sup>3+</sup> и O<sup>2-</sup> и граничащего с медьсодержащим слоем, полностью совпадает со структурой диоксида церия в направлении [100] (см. рис. 5, б). Ближайшее расстояние между ионами меди и ионами Ln (Ce) составляет 3,28—3,32  $\text{\AA}$ , что совпадает с положением дополнительного пика, наблюдаемого на разностной кривой. Таким образом, связь кластеров оксида меди с поверхностью носителя может осуществляться через медно-кислородный слой, закрепленный на плоскости (100) CeO<sub>2</sub> в местах расположения ионов Ce<sup>3+</sup> способом, аналогичным расположению медно-кислородных слоев в структуре смешанных соединений Ln<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. Наличие на поверх-

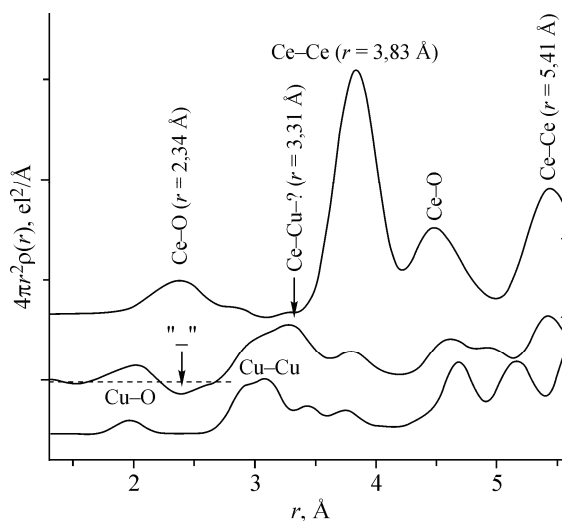
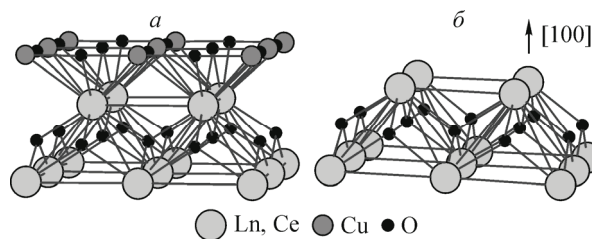


Рис. 5. Фрагменты структур Ln<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (а) и CeO<sub>2</sub> (б)



ности  $\text{CeO}_2$  катионов  $\text{Ce}^{3+}$  было зафиксировано методом РФЭС. Анализ литературных данных [23, 24] показывает, что среди различных кристаллографических плоскостей диоксида церия вероятность нахождения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  больше именно на плоскости (100), и оксид меди проявляет значительно большую каталитическую активность, находясь на этой плоскости, чем на плоскостях (111).

**Медно-циркониевые катализаторы.** Методами EXAFS, ЭСДО, РРЭП и электронной микроскопии высокого разрешения нами показано [25, 26], что соединения меди на поверхности различных модификаций диоксида циркония формируются по-разному. В случае катализаторов на основе диоксида циркония тетрагональной структуры наблюдается более сильное взаимодействие нанесенного компонента с носителем. Образованию оксида меди предшествует формирование оксидных цепочек, характерных для структуры  $\text{CuO}$ , закрепленных на поверхности путем вхождения ионов меди в поверхностные слои структуры оксида циркония. На носителе с высокой удельной поверхностью при увеличении содержания меди сначала растет длина цепи на поверхности, а потом формируется объемный оксид. В силу специфики такого формирования соединений меди при равных значениях удельной поверхности катализаторы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония по сравнению с катализаторами на основе моноклинной модификации имеют более высокодисперсное состояние активного компонента.

При исследовании состояния компонентов в трехкомпонентных медно-церий-циркониевых катализаторах обнаружено взаимодействие катионов меди с поверхностью обоих оксидов. Методами РФА и EXAFS показано, что фаза диоксида церия, входящая в состав носителя, имеет разупорядоченную структуру вследствие взаимодействия с катионами меди. При малом содержании меди ( $\leq 2\%$ ) в катализаторах формируются оксидные медные кластеры с деформированной структурой. По мере увеличения содержания от 2 до 10% из кластеров формируется объемная фаза  $\text{CuO}$ . Согласно данным метода РФЭС, поверхность катализаторов неоднородна: она содержит ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в составе модифицированного носителя. Наблюдение в спектре РФЭС сильных сигналов от восстановленных ионов меди и церия указывает на легкость протекания окислительно-восстановительных процессов в соединениях меди и церия на поверхности катализаторов, которые определяют протекание процесса селективного окисления  $\text{CO}$  в избытке водорода.

Авторы выражают благодарность А.Н. Шмакову за проведение экспериментов на синхротронном излучении, Р.В. Гуляеву за измерения, полученные методом РФЭС, и И.Г. Данилову за проведение экспериментов методом ИК спектроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avgouropoulos G, Ioannides Th., Matralis H., Batista J., Hocevar S. // Catal. Lett. – 2001. – **73**, N 1. – P. 33.
2. Avgouropoulos G, Ioannides Th. // App. Catal. A: Gen. – 2003. – **244**, N 1. – P. 155.
3. Ratnasamy P., Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Manikandan P., Senthil Kumaran R.S., Sachin M., Shetti V.N. // J. Catal. – 2004. – **221**, N 2. – P. 455.
4. PCPDFWIN. Version 1.30. JCPDS-ICDD, 1997.
5. Smith D.K., Cline C.F. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1962. – **45**. – P. 249.
6. Teufer G. // Acta Crystallogr. – 1962. – **15**, N 11. – P. 1187.
7. Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – **1**, № 9. – С. 1537.
8. Пентин И.В., Олейников Н.Н., Муравьева Г.П., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. – 2002. – **38**, № 10. – С. 1203.
9. Белов Н.В. // Кристаллография. – 1960. – **5**, № 3. – С. 460.
10. Smith D.K., Newkirk H.W. // Acta Crystallogr. – 1965. – **18**, N 6. – P. 983.
11. Pechini M.R. US Patent 3330697, 11.07.1967.
12. Селвуд П. Магнетохимия. – М.: ИЛ, 1958.
13. Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 288.  
Pakharukova V.P., Moroz E.M., Zyuzin D.A. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**. – P. 274.

14. Мороз Э.М. // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 4. – С. 315. *Moroz E.M.* // Russ. Chem. Rev. – 2011. – **80**, N 4. – P. 293.
15. *Mamontov E., Egami T.* // J. Phys. Chem. Solids. – 2000. – **61**. – P. 1345.
16. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Шмаков А.Н., Кустова Г.Н. // Кинетика и катализ. – 2004. – **45**, № 5. – С. 780.
17. Гуральский А.В., Космамбетова Г.Р., Гриценко В.И., Стрижак П.Е., Колько В.П., Мороз Э.М., Гуляев Р.В., Боронин А.И., Иващенко Т.С. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – **7**, № 1. – С. 185.
18. *Pakharukova V.P., Moroz E.M., Zyuzin D.A., Zaikovskii V.I., Tuzikov F.V., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E.* // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**. – P. 9762.
19. *Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E.* // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – **36**, N 1. – P. 1271.
20. *Lamonier C., Bennani A., D'Huysser A., Aboukais A., Wrobel G.* // J. Chem. Soc., Faraday. Trans. – 1996. – **92**, N 1. – P. 131.
21. *Fernandez-Garcia M., Rebollo G.E., Ruiz A.G., Conesa J.C., Soria J.* // J. Catal. – 1997. – **172**. – P. 146.
22. *Terrible D., Trovarelli A., Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G.* // Catal. Today. – 1999. – **47**. – P. 133.
23. *Zhou K., Xu R., Sun X., Chen H., Tian Q., Shen D., Li Y.* // Catal. Lett. – 2005. – **101**, N 3-4. – P. 169.
24. *Skårman B., Wallenberg L.R., Larsson P.O., Andersson A., Bovin J.-O., Jacobsen S.N., Helmersson U.* // J. Catal. – 1999. – **181**. – P. 6.
25. *Pakharukova V.P., Moroz E.M., Kriventsov V.V., Zyuzin D.A., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E.* // Appl. Catal. A: General. – 2009. – **365**. – P. 159 – 164.
26. *Kosmambetova G.R., Kriventsov V.V., Moroz E.M., Pakharukova V.P., Strizhak P.E., Zyuzin D.A.* // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – **603**. – P. 191 – 193.