

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.473+544.227

СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА МАГНИЯ
В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА

© 2022 г. Т. В. Богдан^{a,b,*}, А. Е. Коклин^a, Н. В. Машенко^a, В. И. Богдан^a

^aИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119991, Россия

*e-mail: chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

В реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях (при 400°C и давлении 12.0 МПа) исследованы катализаторы MgSnO₃-450 и MgSnO₃-750 различной морфологии, синтезированные прокаливанием гидроксиданната магния MgSn(OH)₆ при 450 и 750°C, соответственно. Структура катализаторов охарактеризована методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ДСК, БЭТ. Рентгеноаморфный образец MgSnO₃-450 обладает высокой активностью (0.42 моль ч⁻¹ г_{кат}⁻¹) в реакции и селективностью по изомерным формонам (40%). Катализатор MgSnO₃-750, с более высокой степенью кристалличности, обладает меньшей активностью (0.33 моль ч⁻¹ г_{кат}⁻¹) и высокой селективностью по изомерным окисям мезитила (до 70%). Сопоставляя данные о фазовом составе катализаторов с результатами реакции, можно предположить, что фазой, ответственной за селективную конденсацию двух молекул ацетона в окись мезитила на катализаторе MgSnO₃-750, является ортостаннат магния Mg₂SnO₄. А формирование фазы метастанната магния MgSnO₃ в рентгеноаморфном катализаторе MgSnO₃-450 способствует образованию формонов – продуктов конденсации трех молекул ацетона. Обнаружено, что в ходе реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях происходит перестройка структуры катализатора MgSnO₃-450.

Ключевые слова: альдольная конденсация ацетона, метастаннат магния MgSnO₃, ортостаннат магния Mg₂SnO₄, структура поверхности, ДСК, ПЭМ, БЭТ

DOI: 10.31857/S0044453722110048

Реакцию альдольно-кетоновой конденсации ацетона используют для синтеза таких важных химических продуктов, как окисей мезитила, изоформонов и других (рис. 1). В качестве катализаторов конденсации ацетона предлагаются оксиды щелочноземельных металлов и магния, смешанные оксиды Mg–Al и Mg–Zr [1, 2]. Основная проблема использования таких катализаторов – это образование продуктов уплотнения в ходе реакции, приводящее к их дезактивации. Большие успехи в преодолении проблемы дезактивации гетерогенных катализаторов были достигнуты путем проведения реакций в сверхкритических условиях [3–5].

В настоящей работе показано, что использование станната магния MgSnO₃, обладающего основными свойствами, в качестве гетерогенного катализатора альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии реагента позволяет преодолеть проблему закоксо-

вывания поверхности катализатора и получать ценные химические продукты с высокой селективностью. Другой важный аспект настоящей работы связан с изучением фазового состава используемого катализатора. Методам синтеза станнатов щелочноземельных металлов и магния и чистоте их фазового состава в последнее время в литературе уделяется много внимания – в связи с их уникальными электрическими, оптическими и фотокаталитическими свойствами [6–12]. Кроме того, композитные материалы на основе станнатов могут применяться при производстве электронной керамики, ферроэлектриков, газовых и жидкостных датчиков, а также в качестве анодных материалов для Li-ионных батарей [6–8].

Станнат магния MgSnO₃ обычно получают прокаливанием предшественника: гидроксиданната магния MgSn(OH)₆, – при температурах до 700°C. Образующаяся кристаллическая модифи-

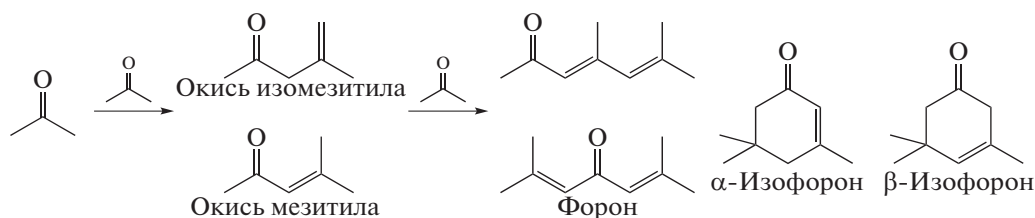


Рис. 1. Схема реакции альдольно-котоновой конденсации ацетона с образованием продуктов димеризации и тримеризации ацетона.

кация MgSnO_3 имеет centrosymmetric пространственную группу $R\bar{3}$. Прокаливание при более высоких температурах приводит к разложению MgSnO_3 на Mg_2SnO_4 и SnO_2 . В зависимости от условий синтеза получают моно- или полифазные образцы с разной морфологией и размером частиц, состоящие из MgSnO_3 , Mg_2SnO_4 , SnO_2 и исходного $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ [9–11]. Простой и эффективный метод синтеза частиц SnO_2 , MgSnO_3 и Mg_2SnO_4 с регулируемыми размерами зерен в диапазоне от 3 до 44 нм и высоким выходом был предложен в работе [10]. Синтез осуществляли из водных хлоридов олова и магния. Разные по размеру частицы получали варьированием температуры отжига (от 200 до 1000°C) и соотношения Sn : Mg в исходных соединениях. В работе [11] образцы MgSnO_3 были синтезированы методом совместного осаждения в присутствии бис(2-этилгексилсульфосукцината натрия) и поверхностно-активного вещества. При прокаливании образцов при 800°C был получен однофазный катализатор, а при повышении температуры до 1200°C метастаннат MgSnO_3 разлагался с образованием фазы ортостанната Mg_2SnO_4 и оксида олова SnO_2 . Было установлено, что на размер частиц станната магния влияют время и температура прокаливания, а также концентрация поверхностно-активного вещества.

Большой интерес вызывает получение полярной кристаллической модификации станната магния MgSnO_3 с пространственной группой $R3c$, поскольку уникальные электрические и оптические свойства проявляются именно в полярном кристаллическом классе. Сообщается о получении кристаллической пленки MgSnO_3 с пространственной группой $R3c$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии [12].

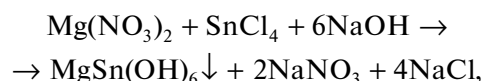
Таким образом, от способа синтеза MgSnO_3 зависит фазовый и химический состав получаемых образцов, их морфология, и, как следствие, функциональные свойства. В настоящей работе станнат магния был синтезирован прокаливанием $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ при двух температурах: 450 и 750°C (далее эти образцы обозначены как MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 соответственно), и был использован

как катализатор в реакции альдольно-котоновой конденсации ацетона. Было обнаружено, что каталитические свойства MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 отличаются. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование структуры катализаторов методами БЭТ, РФА, СЭМ, ПЭМ, и ДСК до и после реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Катализатор MgSnO_3 был приготовлен в две стадии согласно уравнениям:



На первой стадии к водному раствору солей $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (эквимолярное количество солей олова и кальция) с общей концентрацией 1.1 М медленно прикапывали 3.4 М раствор NaOH при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Полученный осадок перемешивали в течение 60 мин и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Затем осадок 3 раза промывали ресуспендированием в большом количестве дистиллированной воды. Через 24 ч полученный осадок $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ сушили на воздухе при 120°C в течение 8 ч.

На второй стадии для получения метастанната кальция образец $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ прокалывали на воздухе в течение 4 ч при температурах 450 и 750°C.

Каталитический эксперимент

Реакцию конденсации ацетона (“х.ч.”, очищенный перегонкой) проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при температуре 400°C и давлении 12.0 МПа. Катализатор массой 0.20 г помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.20 мл мин⁻¹, что соответствует массовой объемной скорости (V_W) 47 г ч⁻¹ г⁻¹_{кат.}. Нагрев реактора

Таблица 1. Результаты анализа продуктов конденсации ацетона на катализаторах MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 при 400°C и 12.0 МПа, время реакции – 180 мин

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %		
		окись изомезитила/окись мезитила (суммарная)	форон/ α -изофорон/ β -изофорон (суммарная)	другие
MgSnO_3 -450	51	8/20 (28)	1/37/3 (41)	31
MgSnO_3 -750	40	13/55 (68)	2/1/15 (18)	14

осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии.

Физико-химический анализ катализатора

Анализ образцов MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Измерения проводили при режиме линейного нагрева от 40 до 1200°C со скоростью 10 К/мин.

Рентгенофазовый анализ $\text{MgSn}(\text{OH})_6$, MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, скорость вращения гониометра 2 К/мин, диапазон съемки по 2θ от 10 до 60 град.

Микрофотографии поверхности образцов MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–30 кВ и рабочем расстоянии 4–9 мм.

Текстурные характеристики образцов исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе газовой сорбции Autosorb iQ (Quantachrome inst., США). Предварительно образцы подвергались дегазации в среде вакуума при 50 Торр в течение 4 часов при температуре 300°C. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Общий объем пор рассчитывали из количества газообразного азота, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице. Средний размер пор определяли из соотношения объема пор и площади их поверхности.

Микроструктуру поверхности катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL-2100F (Japan) в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Идентификация фазового состава поверхности осуществлялась путем анализа дифракционной картины и сопоставления экспериментальных межплоскостных расстояний со справочными кристаллографическими данными [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты каталитического эксперимента

Каталитический эксперимент был проведен при 400°C и давлении 12.0 МПа. Данные по конверсии ацетона и селективности образования основных продуктов альдольно-кетоновой конденсации ацетона на катализаторах MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 приведены в табл. 1. Показано, что катализатор MgSnO_3 -450 проявляет большую активность в условиях реакции, но при этом меньшую селективность. При меньшей активности образец MgSnO_3 -750 показывает высокую селективность по окиси мезитила и изомезитила. Для интерпретации экспериментальных данных проведен анализ структуры катализаторов.

Данные исследований катализатора станната магния физико-химическими методами

Образцы до реакции. Данные РФА исходного гидроксидстанната магния $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ и метастанната магния MgSnO_3 , прокаленного при 450 и 750°C, приведены на рис. 2. Исходный $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ является кристаллическим. Образец MgSnO_3 -450 является рентгенаморфным. В образце MgSnO_3 -750 присутствует кристаллическая фаза, максимумы на дифрактограмме соотносятся с метастаннатом магния MgSnO_3 ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$ (PDF 00-030-0798). Кроме того, в образце MgSnO_3 -750 присутствует фаза SnO_2 , что указывает на протекание реакции в ходе приготовления катализатора: $2\text{MgSnO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Mg}_2\text{SnO}_4$. Хотя рефлексы от фазы Mg_2SnO_4 на дифрактограмме образца MgSnO_3 -750 не представлены, уширение линий указывает, что образец содержит аморфную фазу и, возможно, другой структуры, чем MgSnO_3 .

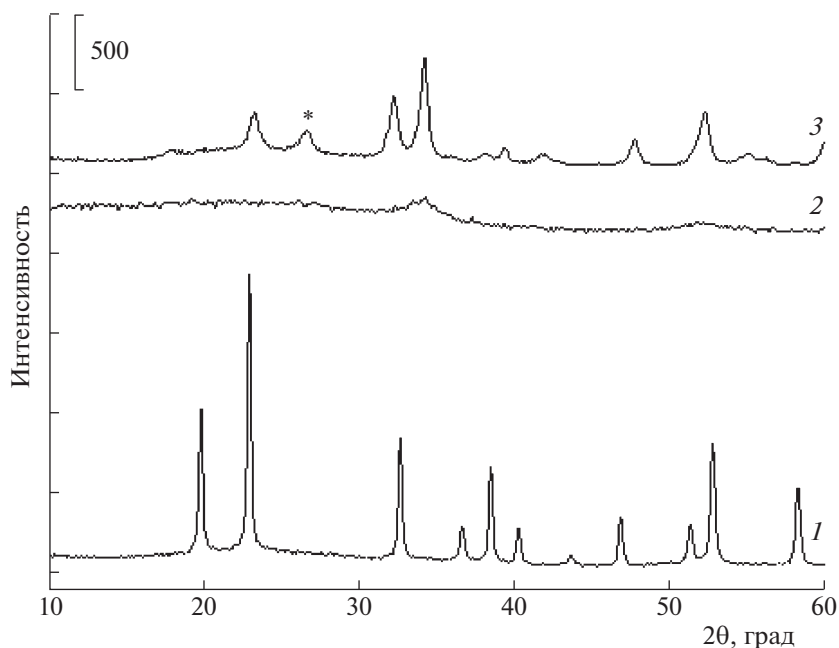


Рис. 2. Рентгенограмма образцов: 1 – $\text{MgSn}(\text{OH})_6$, 2 – $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ и 3 – $\text{MgSnO}_3\text{-750}$. Для образца 3: * – SnO_2 , все остальные рефлексы – MgSnO_3 .

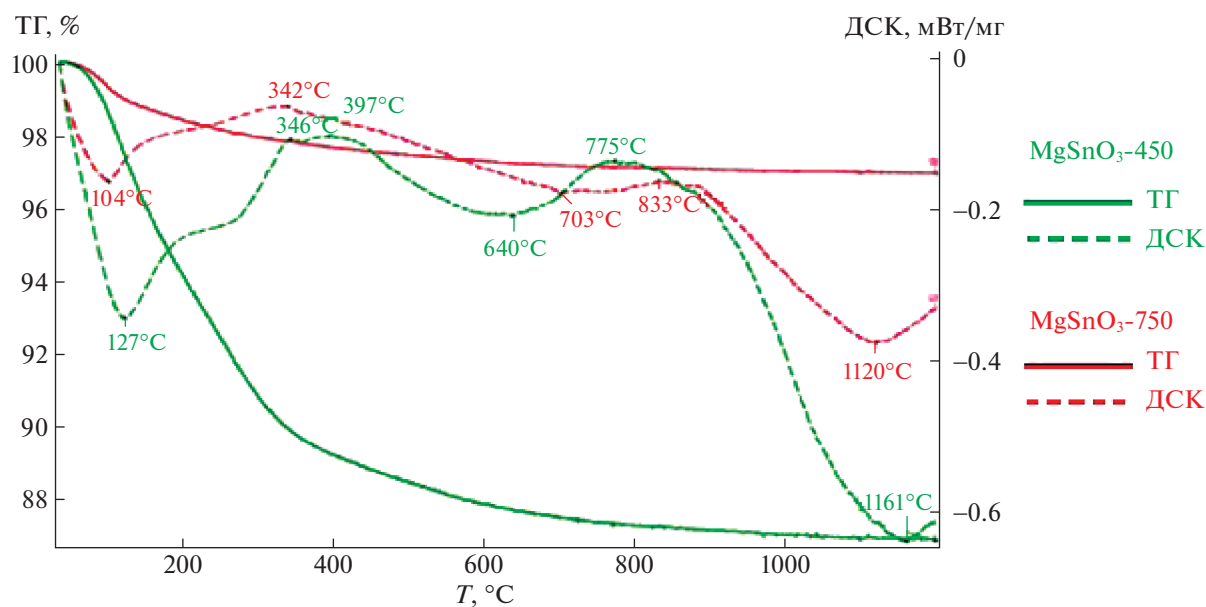


Рис. 3. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для образцов $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ (зеленый) и $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ (красный).

Образцы $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ и $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ до реакции были проанализированы методами ДСК и ТГ (рис. 3). В их поведении есть сходство: первый минимум соответствующий испарению остаточной воды (104°C для $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ и 127°C для $\text{MgSnO}_3\text{-450}$); максимумы в области $342\text{--}346^\circ\text{C}$ и

$775\text{--}832^\circ\text{C}$, пик окончания кристаллизации при $1120\text{--}1160^\circ\text{C}$. Разница в поведении образцов $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ и $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ заметна на кривой термогравиметрии: если для $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ потеря массы на протяжении нагрева составляет 6%, то для $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ – 16%. Эти данные говорят о

присутствии фазы исходного гидроксидстанната магния в образцах.

В работе [11] было показано, что при синтезе станната магния до 800°C образуется устойчивая фаза метастанната магния MgSnO_3 , которая в интервале 1000–1200°C переходит в фазу ортостанната Mg_2SnO_4 . Таким образом, можно сделать вывод, что образование фазы метастанната магния MgSnO_3 начинается при 342–346°C, а его распад на Mg_2SnO_4 и SnO_2 происходит в интервале 640–830°C. Сопоставляя кривые ДСК для MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750, видно, что пики в интервале 342–346°C и 775–832°C более выражены для образца MgSnO_3 -450. Следовательно, можно сделать вывод, что в приготовленном образце MgSnO_3 -750 фазы метастанната MgSnO_3 и ортостанната Mg_2SnO_4 уже образовались в процессе прокаливания.

Таким образом, на основе данных РФА (см. рис. 2) и ТГ-ДСК мы можем заключить, что образец MgSnO_3 -750 представляет собой метастаннат MgSnO_3 с примесями фазы Mg_2SnO_4 . А образец MgSnO_3 -450 представляет собой аморфную фазу метастанната магния MgSnO_3 .

Для катализаторов MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 были получены СЭМ-изображения (рис. 4). Катализатор представляет собой мелкозернистый образец со средним линейным размером зерна порядка 50 нм, при этом поверхность образца MgSnO_3 -450 более развита и дефектна по сравнению с MgSnO_3 -750.

Площадь поверхности катализаторов и размеры пор образцов представлены в табл. 2. Получено, что рентгенаморфный катализатор MgSnO_3 -450 имеет площадь поверхности в 4 раза больше, чем MgSnO_3 -750, которые имеет большую степень кристалличности. Общий объем пор для MgSnO_3 -450 на 25% превышает значение для MgSnO_3 -750. При этом средний размер пор в случае рентгенаморфного катализатора меньше, чем для обладающего кристаллической поверхностью MgSnO_3 -750. Сопоставляя полученные данные с результатами каталитической реакции, мы видим, что большая площадь поверхности и объем пор для MgSnO_3 -450 обеспечивают более высокую степень конверсии, тогда как кристаллическая поверхность катализатора MgSnO_3 -750 обеспечивает более высокую селективность по изомерным окисям мезитила.

Несмотря на то, что, по данным РФА, образец MgSnO_3 -450 является рентгенаморфной фазой, на микрофотографиях поверхности, полученных методом ПЭМ высокого разрешения, можно увидеть отдельные микрокристаллические области (рис. 5). Межплоскостные расстояния, определенные из дифракционной картины отдельных

Таблица 2. Текстульные характеристики катализаторов: площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), общий объем пор ($V_{\text{общ}}$) и средний размер пор ($D_{\text{ср}}$)

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ (м ² /г)	$V_{\text{общ}}$ (см ³ /г)	$D_{\text{ср}}$ (нм)
MgSnO_3 -450	158	0.405	10
MgSnO_3 -750	39	0.331	34

фрагментов поверхности, соответствуют наиболее интенсивным отражениям для $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ (PDF 01-074-0366, $Pn-3m$, $d_{002} = 0.389$ нм) и метастанната магния MgSnO_3 (PDF 00-030-0798, $R-3m$, $d_{110} = 0.262$ нм).

В отличие от образца MgSnO_3 -450 образец MgSnO_3 -750 содержит протяженные кристаллические области на поверхности катализатора (рис. 6). Кристаллиты столбчатой формы соответствуют метастаннату магния MgSnO_3 . Анализ дифракционной картины поверхности указывает также на присутствие фаз Mg_2SnO_4 (PDF 01-074-2152, $Fd-3m$) и SnO_2 (PDF 00-041-1445, $P4_2/mnm$).

Образцы после реакции. Был проведен анализ структуры катализатора MgSnO_3 -450 после проведения реакции альдольно-кетоновой конденсации, которую проводили в течение пяти часов при температуре 400°C. Данные ДСК приведены на рис. 7.

Принципиальное отличие данных ДСК до и после реакции для MgSnO_3 -450 — это наличие пика при 455–458°C. Появление этого пика сопровождается потерей массы на 14% и соответствует удалению с поверхности катализатора летучих продуктов уплотнения. Первый пик при 103°C соответствует потере воды. Пик при 678°C, соответствующий переходу MgSnO_3 в Mg_2SnO_4 и SnO_2 , выражен слабо, что позволяет предположить образование фазы Mg_2SnO_4 уже в ходе протекания реакции. Уширенный пик при температурах 1117–1168°C отвечает завершению кристаллизации образца.

Структура и фазовый состав катализаторов MgSnO_3 -450 и MgSnO_3 -750 после реакции изучали методом ПЭМ, микрофотографии поверхности приведены на рис. 8. На фотографиях заметны темные области, отвечающие продуктам уплотнения на поверхности катализаторов. Для MgSnO_3 -450 после реакции получено, что поверхность катализатора стала кристаллической, в отличие от образца до реакции. Можно отметить, что в случае MgSnO_3 -450 кристаллиты имеют столбчатую форму, а в случае MgSnO_3 -750 — изометрические. Путем анализа дифракционной картины и сопоставления экспериментальных и справочных межплоскостных расстояний установлено, что имеются кристаллиты MgSnO_3 ,

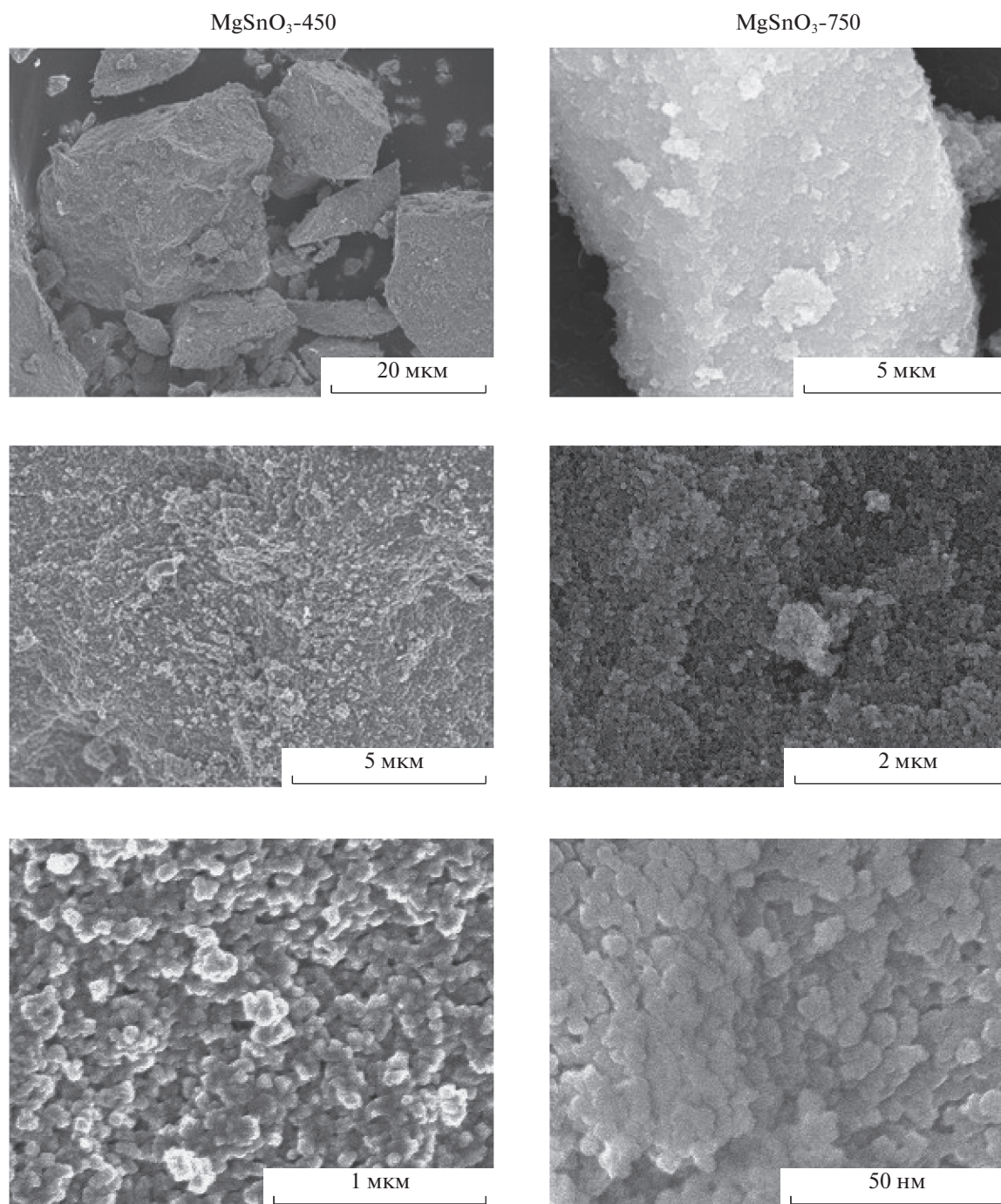


Рис. 4. СЭМ-изображения MgSnO₃-450 (слева) и MgSnO₃-750 (справа).

SnO₂ и MgSn₂O₄. При этом в образце MgSnO₃-450 больше представлена фаза MgSnO₃, а в образце MgSnO₃-750 – фазы SnO₂ и Mg₂SnO₄.

Таким образом, прокаливанием гидроксидов магния при 450 и 750°C получены образцы оксида магния MgSnO₃-450 и MgSnO₃-750, соответственно, – гетерогенного катализатора, обладающего основными свойствами. Катализа-

торы MgSnO₃-450 и MgSnO₃-750 исследованы в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона при 400°C и давлении 12.0 МПа. Рентгеноаморфный образец MgSnO₃-450 обладает большей активностью и при этом невысокой селективностью: происходит образование продуктов димеризации ацетона (изомерных окисей мезитила) до 30%, а также продуктов тримеризации

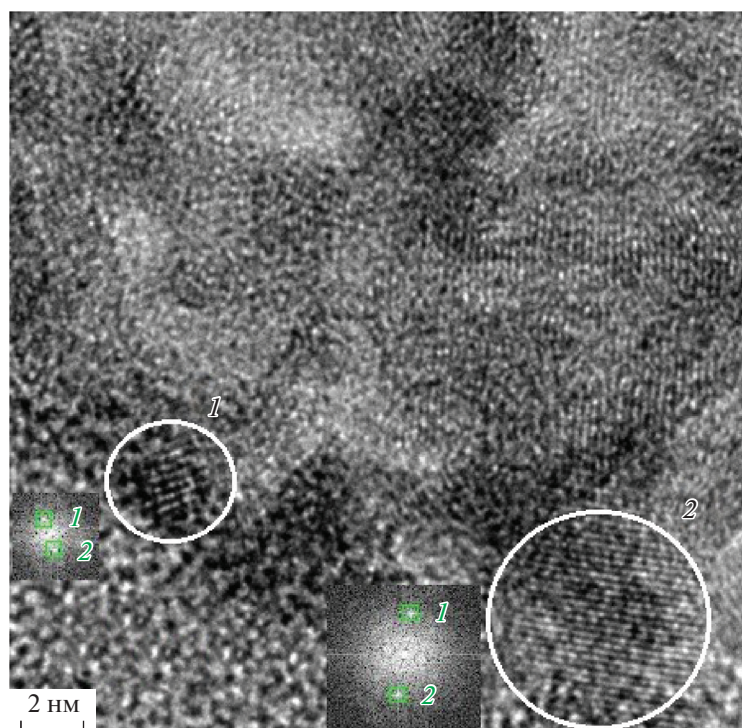


Рис. 5. Микрофотография поверхности MgSnO_3 -450 до реакции и дифракционная картина для областей 1 и 2. По межплоскостным расстояниям область 1 отвечает $\text{MgSn}(\text{OH})_6$, область 2 – MgSnO_3 .

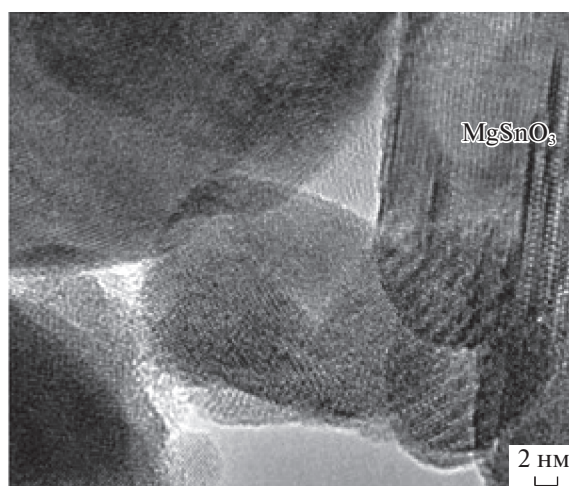
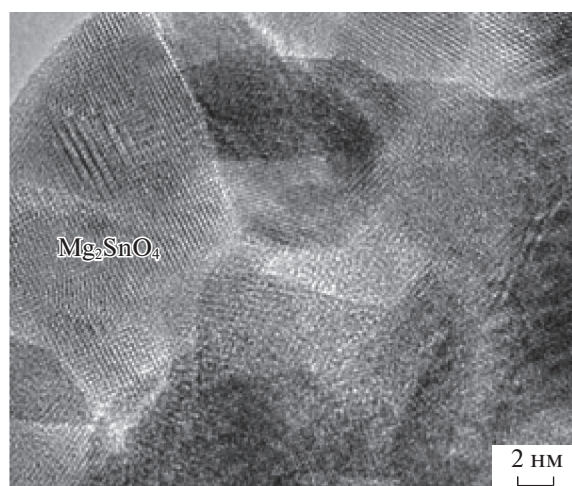


Рис. 6. Микрофотографии поверхности катализатора MgSnO_3 -750 до реакции.

(форон, изофороны), и иных продуктов конденсации ацетона. Имеющий более высокую степень кристалличности образец MgSnO_3 -750 в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона обладает меньшей активностью, по сравнению с MgSnO_3 -450, но при этом более высокой селективностью: образуются в основном продукты

димеризации ацетона – изомерные окиси мезитила – до 70%. После реакции на катализаторе имеются продукты уплотнения.

До реакции фазовый состав поверхности катализатора MgSnO_3 -450 представлен исходным гидроксидом $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ и метастаннатом MgSnO_3 , тогда как для MgSnO_3 -750 на поверхно-

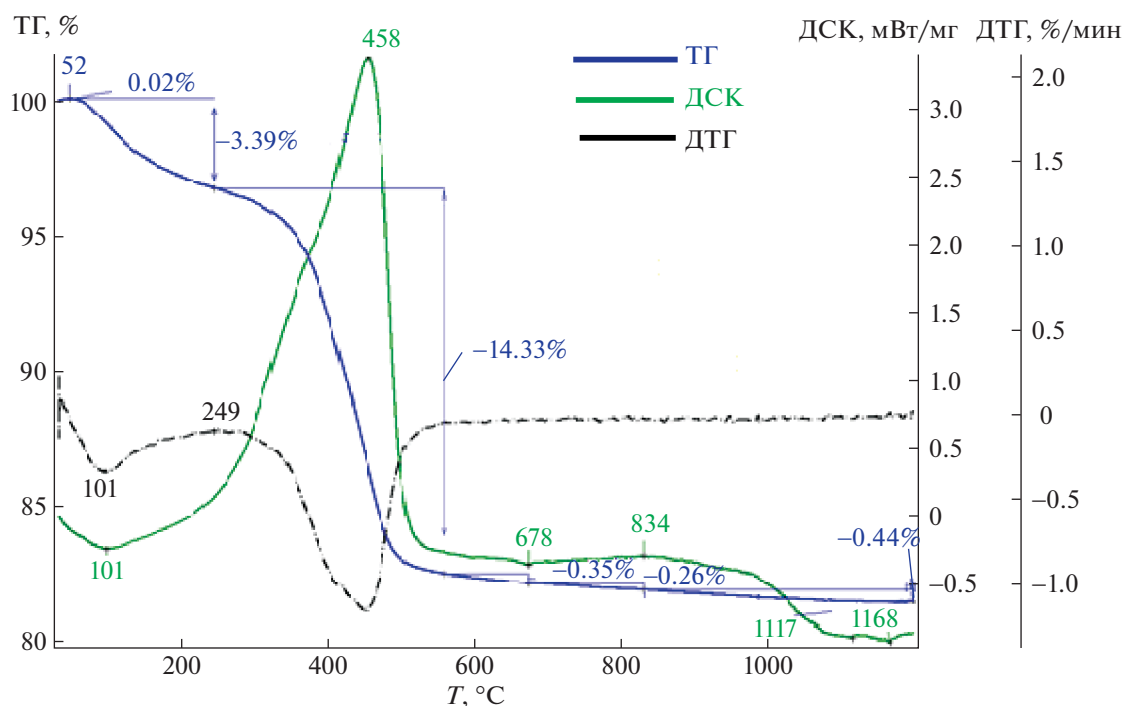


Рис. 7. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для образца MgSnO_3 -450 после реакции.

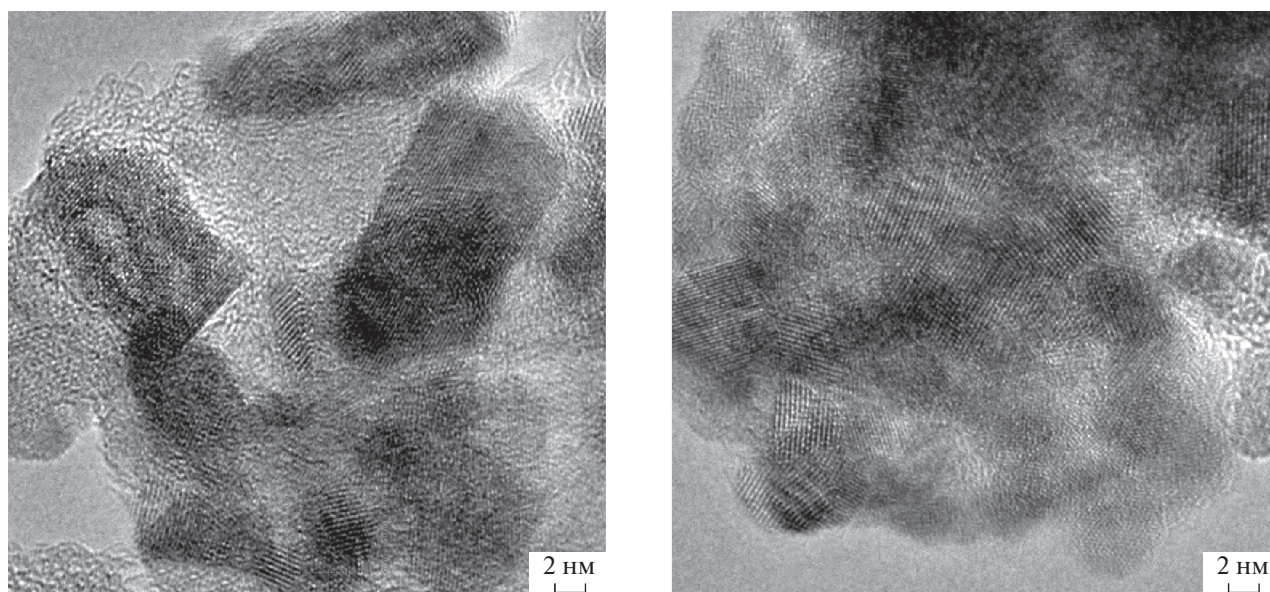


Рис. 8. Микрофотографии поверхности катализаторов MgSnO_3 -450 (слева) и MgSnO_3 -750 (справа) после реакции. Кристаллиты столбчатой формы – MgSnO_3 , изометрические – Mg_2SnO_4 .

сти обнаружены, кроме MgSnO_3 , фазы SnO_2 и Mg_2SnO_4 , образующиеся в процессе приготовления катализатора. Рентгенаморфный до реакции MgSnO_3 -450 ходе реакции становится кристаллическим, на поверхности обнаружены кристаллиты MgSnO_3 , SnO_2 и Mg_2SnO_4 . Катализатор

MgSnO_3 -750 в ходе реакции претерпевает фазовую перестройку из-за реакции разложения: $2\text{MgSnO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Mg}_2\text{SnO}_4$.

Таким образом, в процессе реакции при 400°C на катализаторах MgSnO_3 наблюдается образование кристаллической фазы ортостанната магния

Mg₂SnO₄. Данная фаза по литературным данным получается синтезом при 1000–1200°C. Таким образом, процесс образования фазы Mg₂SnO₄ в ходе реакции происходит при значительно более низкой температуре (400°C). Как видно из данных ДСК, не наблюдается пиков, соответствующих фазовым переходам при температуре проведения реакции. Таким образом, можно предположить, что перестройка поверхности катализатора и образование новой фазы происходит в результате самой реакции.

Сопоставляя данные о фазовом составе катализаторов с данными о продуктах реакции, можно предположить, что фазой, ответственной за селективное образование окиси мезитила и ее изомерной формы, является ортостаннат магния Mg₂SnO₄. А присутствие рентгенаморфной фазы метастанната магния MgSnO₃ способствует образованию форонов и других продуктов конденсации. Также можно предположить, что начавшаяся в ходе реакции фазовая перестройка катализатора MgSnO₃-450 завершится образованием преобладающей фазы ортостанната магния Mg₂SnO₄. Следует заметить, что эффекты влияния структуры станнатов на их каталитические свойства в реакции конденсации ацетона мы также наблюдали для станната кальция [14].

Авторы благодарны С.В. Савилову и С.В. Максимова (химический факультет МГУ) за исследование образцов методами ТГ-ДСК и ПЭМ в центре коллективного пользования МГУ “Нанохимия и наноматериалы”, действующем в рамках Программы развития МГУ. Авторы признательны отделу структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) за исследование образцов методом СЭМ и Центру перспективных каталитических технологий ИОХ РАН за исследование текстурных характеристик образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono Y.* // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 406. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00120-3)
2. *Hattori H.* // Appl. Catal. A.: Gen. 2001. V. 222. № 1–2. P. 247. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00839-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00839-0)
3. *Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 3. С. 488.
4. *Веицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В. и др.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2021. № 2. С. 57. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.007>
5. *Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С. и др.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
6. *Lu Z., Liu J., Tang Y., Li Y.* // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. № 6. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.03.030>
7. *Huang F., Yuan Z., Zhan H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.07.016>
8. *Aparnev A.I., Afonina L.I., Loginov A.V., Uvarov N.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S1070427216020087>
9. *Pfaff G.* // Thermochim. Acta. 1994. V. 237. № 1. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)85186-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85186-7)
10. *Taherkhani A., Asghari A.T.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 403. P. 640. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.403-408.640>
11. *Rashad M.M., El-Shall H.* // Powder Technol. 2008. V. 183. № 2. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.019>
12. *Fujiwara K., Minato H., Shiogai J. et al.* // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022505. <https://doi.org/10.1063/1.5054289>
13. ICDD (2018). The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
14. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2022. №9, в печати.