

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.344.01

$\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg},\text{Ni})_{0.1}\text{O}_2$: КОМПОЗИТ ИЛИ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР?

© 2023 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, Г. Д. Нипан^а, М. А. Копьева^а, Г. Е. Никифорова^а, Г. А. Бузанов^а,
Е. И. Кожухова^б, И. В. Козерожец^а, А. Д. Япрынцев^а, А. А. Архипенко^а, М. С. Доронина^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНИИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА, ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Методом сжигания геля с последующей гидротермальной обработкой получены образцы состава $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$). Рентгенофазовый анализ показал, что после сгорания геля и отжига при 1100°C образуется композит CeO_2 (структура флюорита)/твердый раствор $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (структура галита), а дополнительная гидротермальная обработка с последующим отжигом способствует образованию ограниченного твердого раствора $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$. Согласно результатам ИК-спектроскопии, композит CeO_2 – $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ не адсорбирует CO_2 даже в присутствии паров воды, что также подтверждается спектрами диффузного отражения в УФ-видимой области. Напротив, твердый раствор $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$ поглощает CO_2 , о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: оксид церия, метод сжигания геля, поливиниловый спирт, гидротермальная обработка, сорбция CO_2

DOI: 10.31857/S0044457X23600159, **EDN:** RIKAIU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно увеличилось число публикаций, посвященных исследованию сорбционных свойств оксида церия, в которых показано, что материалы на основе CeO_2 могут быть использованы как для адсорбции углекислого газа (CO_2) [1–3], так и в качестве сенсоров для определения концентрации угарного газа (CO) в атмосфере [4]. Поглощение CO_2 (~5 вес. %) кристаллическим CeO_2 со структурой флюорита [2, 3] увеличивается после введения катионов Cu или La в кристаллическую решетку [5]. Для композита 4 мол. % Mg – CeO_2 адсорбция CO_2 ниже, чем для CeO_2 [5], однако с ростом концентрации Mg поглощение увеличивается и достигает 10.4 вес. % CO_2 ($\text{Ce}/\text{Mg} = 0.05$, 30°C) [6]. Технологические процессы часто сопровождаются выделением угарного газа наряду с CO_2 . Диспропорционирование CO с образованием C и CO_2 осуществляет композит Ni – MgO , адсорбирующий C на частицах Ni и CO_2 в матрице MgO [7]. Создание материала, способного эффективно поглощать оба углеродных оксида (CO_2 и CO), представляет особый интерес для экологии. В качестве такого адсорбента может выступать композит Ni – MgO – CeO_2 – катализатор сухого риформинга метана

($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) [8]. В зависимости от способа получения Ni – MgO – CeO_2 (подобно тому, как это происходит в системе CoO – CeO_2 , где образуется многофазный композит (Co/CeO_2 – метод пропитки) или ограниченный твердый раствор ($\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ – соосаждение) [9]) адсорбция CO_2 может значительно варьироваться. Сведения о твердых растворах в системе MgO – CeO_2 противоречивы. Незначительная растворимость CeO_2 в MgO отмечается при твердофазном синтезе [10, 11] или соосаждении с последующим отжигом [12, 13]. При использовании органических гелей в процессе синтеза ($\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 1$ [14], $\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 3$, $1 : 1$, $3 : 1$ [15]) и ионных жидкостей ($\text{Mg} : \text{Ce} = 4 : 1$ [16]) после отжига при 500°C MgO не обнаруживается. В результате применения макромолекулярной поверхностно-активной методики синтеза ($\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 9$, $1 : 1$, $9 : 1$) и отжига при 650°C , по мнению авторов [17, 18], образуется протяженный твердый раствор на основе CeO_2 . Твердофазный синтез приводит к образованию ограниченного твердого раствора, в котором растворимость MgO достигает 8 мол. % [10]. Сведения о взаимодействии оксидов в системе NiO – CeO_2 , как и в системе MgO – CeO_2 , неоднозначны. Отсутствие растворимости CeO_2 в NiO со структурой галита доказано в работах [19, 20], а вопрос

о существовании ограниченного твердого раствора на основе CeO₂ вызвал разногласия [21–23]. При твердофазном синтезе [19, 24] возможность образования Ce_{1-x}Ni_xO₂ опровергается, однако применение микроволнового безводного золь-гель метода синтеза позволяет ввести 5 мол. % NiO в оксид церия CeO₂ с кристаллической структурой флюорита [25], а после сжигания геля [26, 27] или гидроксидного золь-геля [28] образуется твердый раствор Ce_{1-x}Ni_xO₂ для составов $x < 0.1$ [26], $x \leq 0.15$ [27] и $x \leq 0.20$ [28]. В отличие от метастабильных ограниченных твердых растворов Ce_{1-x}Mg_xO₂ и Ce_{1-x}Ni_xO₂, неограниченный твердый раствор Mg_{1-x}Ni_xO ($0 \leq x \leq 1$) существует стабильно в широком интервале температур [29, 30].

В настоящей работе исследовано фазовое состояние образцов, принадлежащих разрезу Ce_{0,9}Mg_{0,1}O₂–Ce_{0,9}Ni_{0,1}O₂ и полученных методом сжигания геля, а также влияние гидротермальной обработки на сорбционную способность изучаемых образцов. Для поликристаллов Ce_{0,9}Mg_{0,05}Ni_{0,05}O₂ определена возможность адсорбции CO₂ при разной влажности и проанализировано поглощение в УФ-видимой части спектра излучений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава Ce_{0,9}(Mg_{1-x}Ni_x)_{0,1}O₂ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) получали методом сжигания геля [31, 32]. Прекурсоры Mg (металл, стружка, “тех.”), оксид никеля Ni₂O₃ (ч.) и кристаллогидрат нитрата церия Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (ч. д. а.), взятые в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте (ч. д. а.). Полученный раствор упаривали в конической колбе, переносили в керамическую чашку и добавляли поливиниловый спирт (C₂H₄O)_x (ПВС) в виде порошка.

Упаривание проводили до образования геля, превращающегося постепенно, без возгорания в порошок, который дополнительно гомогенизировали, переносили в керамический тигель и отжигали при 600 и 1100°C не менее 4 ч с последующим охлаждением печи в инерционно-термическом режиме.

Синтезированные образцы после отжига при 600°C подвергали гидротермальной обработке в контейнерах из нержавеющей стали в кислотной (1.5 мас. % HCl), щелочной (1.5 мас. % NaOH) и нейтральной среде: к порошку Ce_{0,9}Mg_{0,05}Ni_{0,05}O₂ (0.15, 0.12 и 0.1 г) добавляли 2.9 мл раствора HCl (коэффициент заполнения автоклава КЗА – 20%), 3.2 мл раствора NaOH (КЗА – 14%) и 3.4 мл дистиллированной воды (КЗА – 13%). Для предотвращения испарения воды из суспензии Ce_{0,9}Mg_{0,05}Ni_{0,05}O₂ в автоклав вне тефлонового контейнера заливали 0.5 мл дистиллированной воды. Герметизированный автоклав помещали в

разогретую электрическую печь при температуре 400°C и выдерживали в течение 7 сут при постоянной температуре. Автоклавы охлаждали проточной водой, образцы промывали дистиллированной водой до pH 7 и выдерживали 24 ч в сушильном шкафу при температуре 80 ± 5°C.

Насыщение исследуемых образцов проводили как осушенным, так и содержащим пары воды углекислым газом (доля CO₂ 99.8 об. %, содержание H₂O < 0.1%). В последнем случае CO₂ барботировали через дистиллированную воду в склянке Дрекселя со стеклянным пористым дном и каплеуловителем, заполненным минеральной ватой, до стационарного содержания паров H₂O при 25°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α-излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133°. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA и базы данных ICDD PDF2.

Содержание Ni и Ce в образцах контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре Спектроскан Макс-GVM (Россия). Из-за физических особенностей метода определение магния представляло значительные трудности, поэтому использовали дуговую атомно-эмиссионную спектроскопию (ДАЭС) в соответствии с разработанной методикой [33].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена. Ширину запрещенной зоны рассчитывали из данных диффузного отражения (R) через построение Таука в координатах:

$$(F(R)hv)^2 - hv,$$

где $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка, равная $(1 - R^2)/2R$, R – диффузное отражение, h – постоянная Планка, ν – частота падающего излучения.

Термический анализ проводили в атмосфере воздуха (газовый поток 150 мл/мин) в алундовых тиглях на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе образцов методом сжигания геля с поливиниловым спиртом и отжиге при 1100°C ограниченные твердые растворы состава Ce_{0,9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂

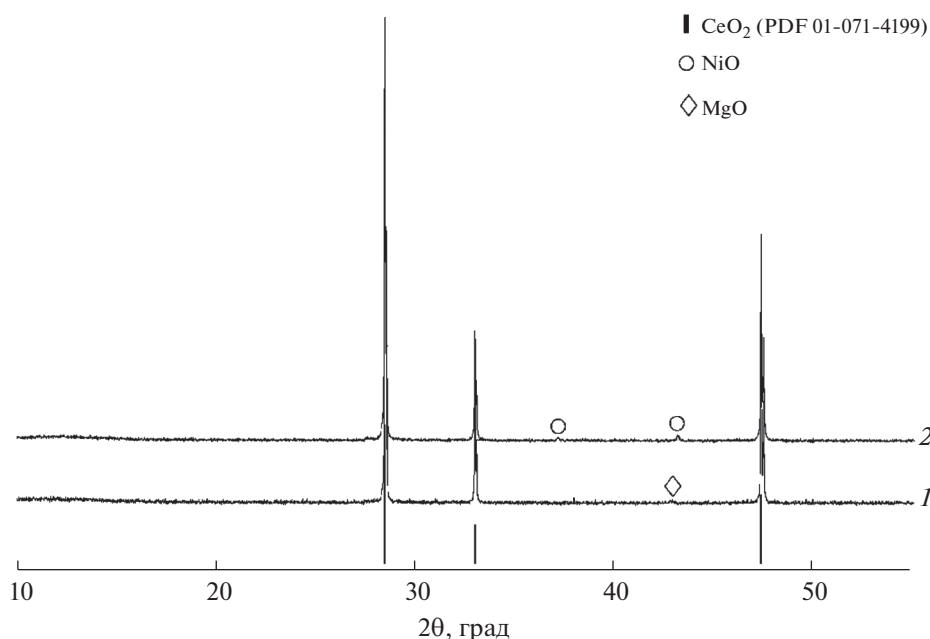


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ (1) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ (2) (синтез методом сжигания геля с ПВС и отжиг при 1100°C). Внизу представлена штрих-диаграмма CeO_2 (ICDD PDF2#01-071-4199).

($0 \leq x \leq 1$) не образуются. На рис. 1 приведены результаты рентгеновской дифракции образцов граничных составов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, где наряду с CeO_2 со структурой флюорита присутствуют рефлексы, относящиеся к структурам периклаза MgO и бурсенита NiO . По данным полнопрофильного анализа дифрактограмм, процентное содержание этих оксидов соответствует исходным количествам Mg и Ni в образцах.

Аналогичная ситуация наблюдается для всех остальных образцов в системе $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), в которых CeO_2 образуется совместно с твердым раствором $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, обладающим структурой галита.

Для исследования способности сорбции углекислого газа образцы $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, отожженные при 1100°C , охлаждали в атмосфере сухого или влажного CO_2 . Насыщение образцов углекислым газом не привело к изменению фазового состава (рис. 2).

В ИК-спектрах образцов $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, отожженных как на воздухе, так и в атмосфере углекислого газа, присутствуют только полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\text{Ce}-\text{O}$ при 420 [34, 35], 720 [35] и 1010 cm^{-1} [35] (рис. 3). Насыщение потока CO_2 парами воды не привело к активации адсорбции CO_2 композициями $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, в отличие, например, от оксида магния, для которого повышение относительной влажности до 50% повышает адсорбцию CO_2 в пять раз [36].

Отсутствие растворимости MgO и NiO в кубическом CeO_2 подтверждает анализ спектров диффузного отражения в УФ-видимой области (рис. 4), согласно которому ширина запрещенной зоны (3.15 эВ) образца $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2) соответствует ширине запрещенной зоны для кристаллического CeO_2 , варьирующей в интервале $3.1-3.35$ эВ [37–40].

Для образца состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, полученного методом сжигания геля ПВС и отожженного при 600°C , была проведена дополнительная гидротермальная обработка в щелочной, кислотной или нейтральной среде с последующим отжигом при 1100°C . Гидротермальная обработка в щелочной и нейтральной среде приводит к аморфизации оксида церия, которая проявляется значительным уширением дифракционных рефлексов на рентгенограмме (рис. 5, кривые 1 и 5). В кислой среде происходит химическое взаимодействие оксида церия с соляной кислотой с образованием целого ряда кристаллогидратов хлорида церия (рис. 5, кривая 3). На дифрактограммах образцов после конечного отжига при 1000°C присутствуют только рефлексы, относящиеся к кристаллической структуре CeO_2 . Никакого присутствия $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ с кристаллической структурой галита в пределах чувствительности метода РФА не обнаружено (рис. 5, кривые 2, 4 и 6).

С помощью элементного анализа (РФС и ДАЭС) было показано, что молярное соотношение

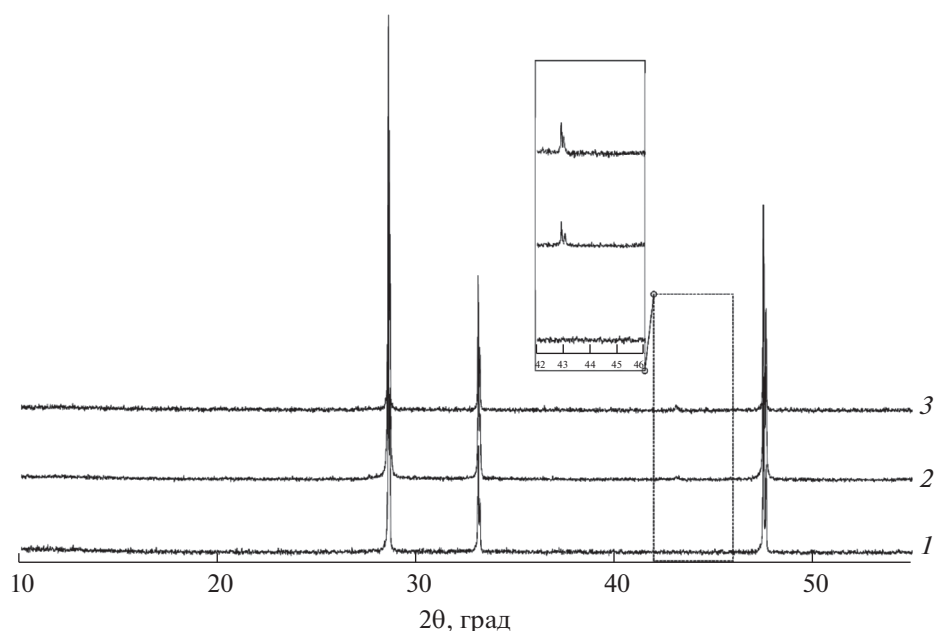


Рис. 2. Дифрактограммы образцов CeO₂ (1) и Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ (2) (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C, охлаждение в атмосфере влажного CO₂), а также образца Mg_{0.05}Ni_{0.05}Ce_{0.9}O₂, охлажденного в атмосфере сухого CO₂ (3).

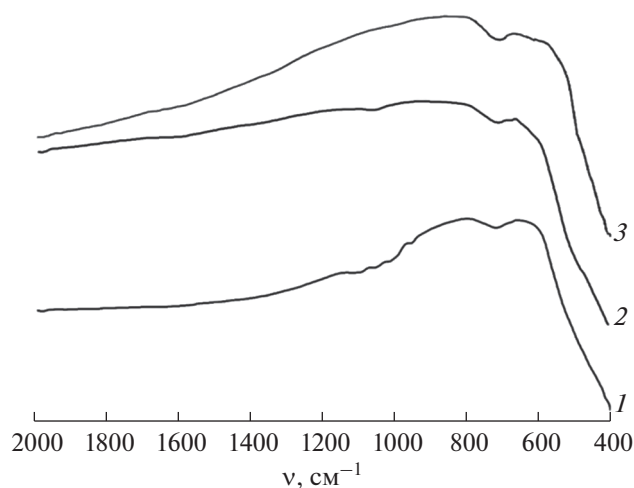


Рис. 3. ИК-спектры образцов CeO₂ (1) и Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ (2, 3); синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C, охлаждение в атмосфере сухого CO₂ (1, 2) и влажного CO₂ (3).

металлов (Ni, Ce и Mg) в процессе гидротермальной обработки осталось неизменным в пределах погрешности определения (рис. 6).

По данным количественного анализа (РФС), массовое соотношение Ce : Ni составило 43 : 1, что соответствует стехиометрическому составу. Результаты ДАЭС подтвердили ожидаемое содержание магния, которое составило 0.75 мас. %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что

для образца Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ после его гидротермальной обработки и дополнительного отжига сохранился исходный состав.

В ИК-спектрах образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в водной среде и отжига при 1100°C с охлаждением в атмосфере влажного CO₂, появляются две дополнительные полосы поглощения в диапазонах частот 880–900 и 1020–1050 см⁻¹ (рис. 7), которые могут

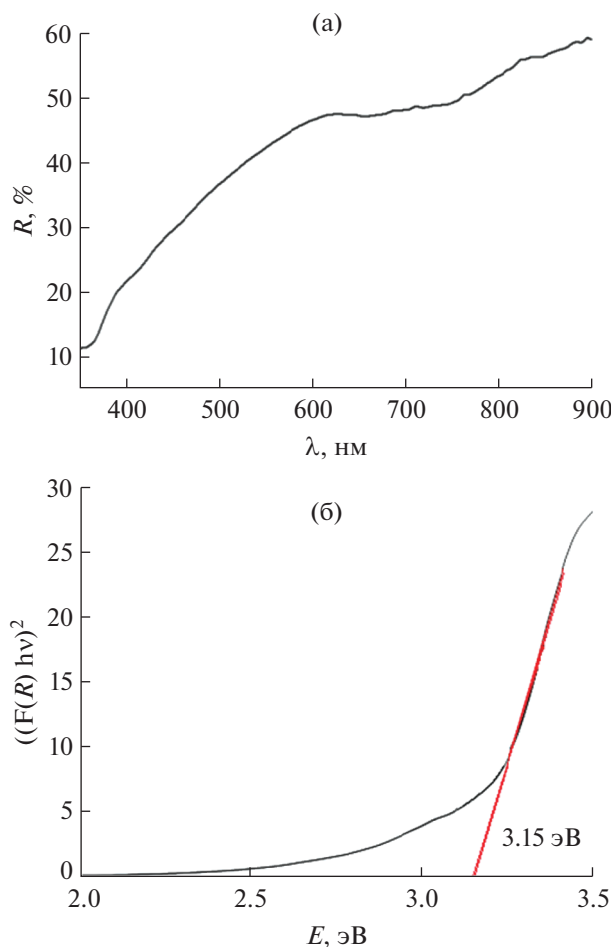


Рис. 4. Спектр диффузного отражения $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2) (а) и построение Таука для определения величины ширины запрещенной зоны CeO_2 (б).

быть отнесены к колебаниям С–ОН-группы [41], в частности, к валентным-колебаниям $\nu_1(\text{C}=\text{O})$.

Вода играет определяющую роль в механизме адсорбции углекислого газа на поверхности оксидов металлов. В отсутствие воды CO_2 адсорбируется, как правило, в виде бикарбоната и/или карбоната [42]. Увеличение влажности повышает вероятность взаимодействия воды с поверхностью оксида и образования барьера для прямой адсорбции CO_2 , поэтому во влажной среде углекислый газ сорбируется преимущественно в виде сольватированного карбоната [43].

На рис. 8 представлены результаты анализа ДСК-ТГ двух образцов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, отожженных при 1100°C и охлажденных в атмосфере влажного CO_2 , при этом второй образец (нижний рисунок) перед отжигом подвергался дополнительной гидротермальной обработке. В обоих

случаях на кривой ДСК в интервале $50\text{--}200^\circ\text{C}$ наблюдается размытый эндоэффект, по-видимому, связанный с основной десорбцией CO_2 с поверхности образца. В этом температурном интервале потеря массы составляет 0.1 мас. % для первого образца и 0.23 мас. % для образца после гидротермальной обработки. Дальнейшее повышение температуры до 800°C сопровождается монотонным уменьшением массы образцов, суммарно на 0.38 и 0.82 мас. %. Вероятно, это связано с характерной для $\text{CeO}_{2-\delta}$ кислородной нестехиометрией [44], которая возможна у композита $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ и особенно у дефектного твердого раствора $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Таким образом, сравнительный анализ ДСК-ТГ показал, что в результате гидротермальной обработки образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ его адсорбционная способность по углекислому газу возросла в два раза.

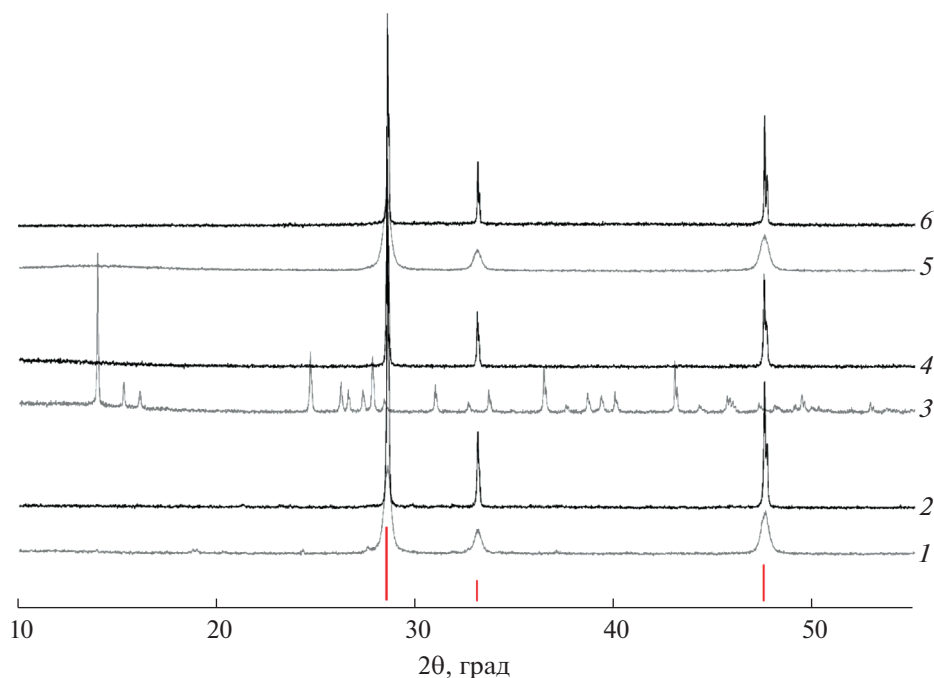


Рис. 5. Дифрактограммы образцов Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂; синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 600°C, гидротермальная обработка при 400°C с NaOH (1), HCl (3) и H₂O (5); отжиг при 1100°C (2, 4, 6 соответственно). Внизу представлена штрих-диаграмма CeO₂ (ICDD PDF2#01-071-4199).

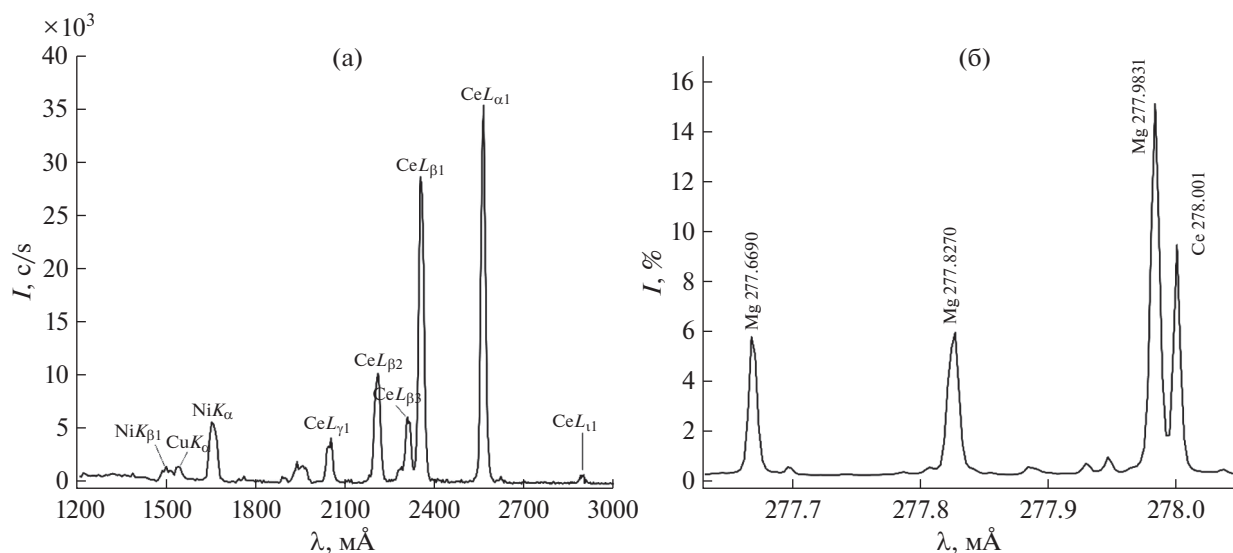


Рис. 6. Спектры РФС (а) и ДАЭС (б) образца Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂; синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 600°C, гидротермальная обработка с H₂O при 400°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при получении однофазных твердых растворов Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂, способных поглощать CO₂, более эффективным интенсивным параметром оказывается давление водяного пара, который, кроме того, катализирует поглощение углекислого газа кубическим Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂. В фундамен-

тальном плане представлена возможность получения ограниченных твердых растворов при вариации температуры и давления.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

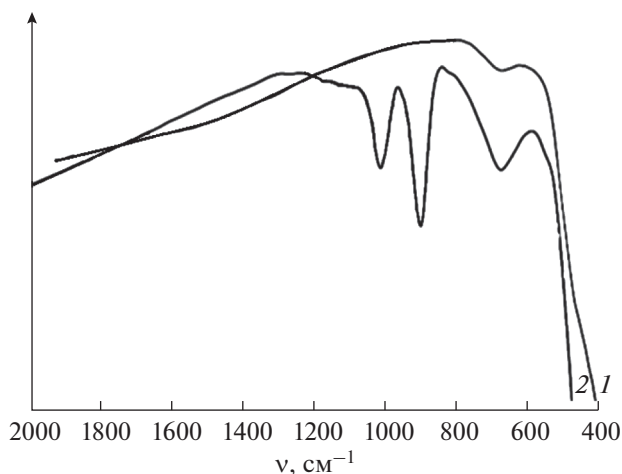


Рис. 7. ИК-спектры образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, синтезированного методом сжигания геля с ПВС с последующей обработкой: отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (1); отжиг при 600°C , гидротермальная обработка с H_2O при 400°C ; отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (2).

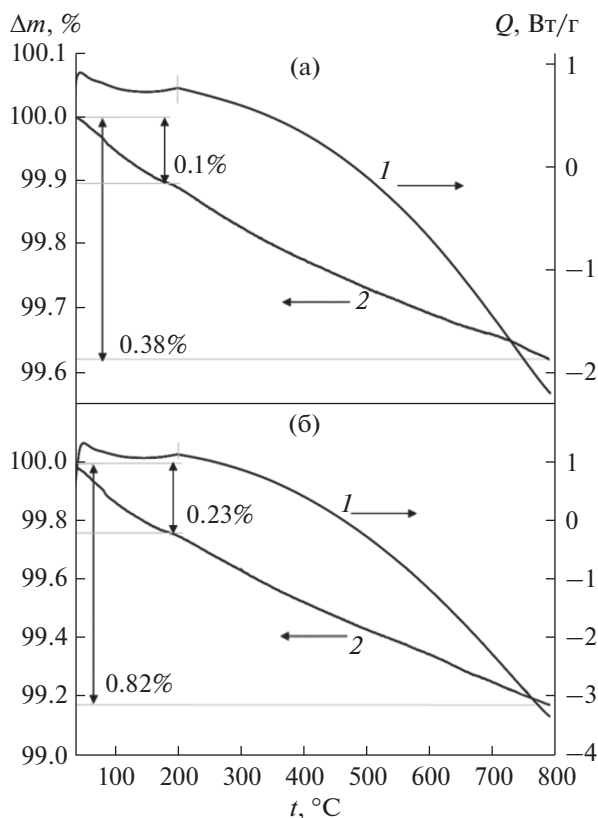


Рис. 8. Результаты ДСК-ТГА образца $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$, синтезированного методом сжигания геля с ПВС с последующей обработкой: отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (а); отжиг при 600°C , гидротермальная обработка с H_2O при 400°C ; отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (б). 1 – дифференциальная кривая, 2 – кривая потери массы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K.* // Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications. 2020. P. 279. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00008-6>
2. *Slostowski C., Marre S., Dagault P. et al.* // J. CO_2 Util. 2017. V. 20. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.023>
3. *Kanahara K., Matsushima Y.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 12. B978. <https://doi.org/10.1149/2.0691912jes>
4. *Izu N., Matsubara I., Itoh T. et al.* // J. As. Ceram. Soc. 2016. V. 4. № 2. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2016.04.001>
5. *Li M., Tumuluri U., Wu Z., Dai S.* // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. 3651. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500899>
6. *Jin S., Bang G., Liu L. et al.* // Microporous and Mesoporous Mater. 2019. V. 288. P. 109587. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109587>
7. *Martra G., Marchese L., Arena F. et al.* // Top. Catal. 1994. V. 1. № 1–2. P. 63. <https://doi.org/10.1007/BF01379576>
8. *Jang W.-J., Kim H.-M., Shiem J.-O. et al.* // Green Chem. 2018. V. 20. № 7. P. 1621. <https://doi.org/10.1039/C7GC03605A>
9. *Nguyen T.H., Kim H.B., Park E.D.* // Catalysts. 2022. V. 12. № 2. P. 212. <https://doi.org/10.3390/catal12020212>
10. *Preda M., Dinescu R.* // Rev. Roum. Chim. 1976. V. 21. № 7. P. 1023.
11. *Longo V., Meriani S., Ricciardiello F. et al.* // Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 2. P. 38. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09574.x>
12. *Ivanova A.S., Moroz B.L., Moroz E.M. et al.* // J. Solid. State Chem. 2005. V. 178. № 11. P. 3265. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.001>
13. *Manriquez-Ramirez M.E., Elizalde I. et al.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 131. № 2. P. 769. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01868-8>
14. *Shafiqhi S., Mohammad Shafiee R.M., Ghashang M. et al.* // J. Sulfur Chem. 2018. V. 39. № 4. P. 402. <https://doi.org/10.1080/17415993.2018.1436710>
15. *Saito M., Itoh M., Iwamoto J. et al.* // Catal. Lett. 2006. V. 106. № 3–4. P. 107. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-9615-3>
16. *Abimanyu H., Ahn B.S., Kim C.S. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 24. P. 7936. <https://doi.org/10.1021/ie070528d>

17. *Chen M., Fang W.-M., Zheng X.-M.* // Acta Chim. Sinica. 2004. V. 62. № 20. P. 2051.
18. *Chen M., Zheng H., Shi C. et al.* // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 237. № 1–2. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.04.038>
19. *Hrovat M., Hole J., Bernic S. et al.* // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. № 8. P. 1175.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00103-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00103-2)
20. *Wang C.-C., Li J.-H., Sun Y.-F. et al.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2011. V. 27. № 10. P. 2421.
<http://www.whxb.pku.edu.cn/EN/Y2011/V27/I10/2421>
21. *Pound B.G.* // Solid State Ionics. 1992. V. 52. № 1–3. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90104-W](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90104-W)
22. *Ranlov J., Poulsen F.W., Mogensen M.* // Solid State Ionics. 1993. V. 61. № 4. P. 277.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90392-G](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90392-G)
23. *Pound B.G.* // Solid State Ionics. 1993. V. 61. № 4. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90393-H](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90393-H)
24. *Lu B., Kawamoto K.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.043>
25. *Hilaire S., Luo L., Rechberger F. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 5. P. 733.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201300567>
26. *Huang Z., Zhao Z., Qi H. et al.* // J. Energy Chem. 2020. V. 40. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.007>
27. *Keneko H., Tamaura Y.* // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 6. P. 1008.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.015>
28. *Thurber A., Reddy K.M., Shutthanandan V. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 165206.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165206>
29. *Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F.* // J. Alloys. Compd. 2005. V. 293. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069>
30. *Prostakova V., Chen J., Jak E. et al.* // Calphad. 2012. V. 37. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
31. *Smirnova M.N., Kop'ev M.A., Nipan G.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 978.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070221>
32. *Smirnova M.N., Kop'ev M.A., Nipan G.D. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1823.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600824>
33. *Arkhpenko A.A., Koshel E.S., Baranovskaya V.B.* // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2021. V. 87. № 11. P. 19.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-19-25>
34. *Miri A., Sarani M.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 11. P. 12642.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.063>
35. *Binet C., Daturi M., Lavalley J.-K.* // Catal. Today. 1999. V. 50. № 2. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00504-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5)
36. *Ding Y.D., Song G., Liao Q. et al.* // Energy. 2016. V. 112. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.064>
37. *Sandhya K.L., Prabhakar R.P., Lakshmi pathy R.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 461. № 1–2. P. 509.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.055>
38. *Brito P.C.A., Santos D.A.A., Duque J.G.S. et al.* // Phys. B. Condens. Mater. 2010. V. 405. № 7. P. 1821.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.054>
39. *Zhang G., Li L., Li G. et al.* // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 671.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.01>
40. *Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., Ivanov V.K.* // J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 1184.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607080049>
41. *Köck E.-M., Bernard J., Podewit M. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26 P. 285.
<https://doi.org/10.1002/chem.201904142>
42. *Kolle J.M., Fayaz M., Sayari A.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 13. P. 7280.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00762>
43. *Baltrusaitis J., Schuttelfield J., Zeitler E. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 170. P. 471.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.041>
44. *Knoblauch N., Simon H., Schmäcker M.* // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.003>