

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ АГЛОМЕРАТОВ

© С. А. Кузнецова, А. С. Бричков, К. В. Лисица, А. Н. Шамсутдинова, В. В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: onm@mail.tsu.ru

Поступила в Редакцию 14 августа 2018 г.

После доработки 25 октября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Термическим разложением предварительно насыщенных анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840 ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ с нанесенным золем на основе тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом получены композиты $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ со сферической формой агломератов. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа определены фазовый и химический составы композитов. Показано влияние типа анионита на морфологию поверхности композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Установлено, что для получения композита $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ со сферической формой агломератов необходимо использовать анионит ТОКЕМ-400, который характеризуется большей сорбционной емкостью по отношению к $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ за счет обмена OH^- -ионов анионита на $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Предложены температурные режимы получения сферических композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Представлены результаты определения полной и сорбционной емкости к $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ анионитов гелевой структуры ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840.

Ключевые слова: композиты $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, получение сферических композитов, ионный обмен, сорбционная емкость анионитов.

DOI: 10.1134/S0044461819020014

В настоящее время все больше внимания уделяется разработке экологически безопасных технологий, которые позволили бы перерабатывать топливо, вести борьбу с различными загрязнителями воздуха, природных и технических вод. Важными компонентами этих технологий являются каталитически активные вещества, позволяющие, например, перерабатывать углеводороды в процессе их глубокого или парциального окисления при достаточно низких температурах [1–4] или проявлять высокую фотокаталитическую активность в видимой области спектра, разлагая различные органические загрязнители [5–7], преобразовывать солнечную энергию [8, 9], а также участвовать в каталитическом процессе получения водородного топлива [10]. В качестве таких веществ перспективно использовать оксиды металлов, нанесенные на

различные носители катализаторов. К классическим способам приготовления катализаторов относятся: осаждение (соосаждение), пропитка, адсорбционное нанесение, ионный обмен, смешение, сплавление [11]. Однако при использовании вышеперечисленных способов затрудняется контроль над состоянием поверхности оксида и геометрией (формой) частиц, что важно, например, для каталитической селективности [12]. Поэтому в настоящее время проводятся исследования в направлении разработки новых способов приготовления катализаторов с заданной формой и размером частиц без применения носителя для каталитически активного вещества [13–17].

Так, например, для получения композитов MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ со сферической формой частиц стали применять способ их приго-

товления в обратной эмульсии [18], а также способ термического разложения ионитов, предварительно насыщенных ионами металлов [19, 20]. Последний способ формирования технологически прост. Синтез оксидов со сферической формой частиц происходит в результате того, что ионы, содержащие металл в ионите, расположены друг от друга на атомном расстоянии [21], что дает возможность образующимся зародышам оксидов металла за счет процессов диффузии подвергаться слиянию. Термическое разложение ионитов, предварительно насыщенных ионами, впервые было использовано для получения микросфер оксида плутония еще в 1989 г. [22]. Позже этим методом были получены сферические частицы Fe_2O_3 [23], сложные оксиды составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.02 \leq \delta \leq 0.2$) в виде порошка [21], полые гранулы Al_2O_3 [19], а также каталитически активные сферы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$) [24]. В вышеперечисленных работах применялись иониты различного состава и структуры. В настоящей работе предлагается использовать аниониты гелевой структуры для получения сферических частиц, представляющих собой композиты на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Выбор состава композита обоснован тем, что оксиды молибдена(VI) и титана(IV) находят широкое применение в качестве катализаторов, солнечных элементов, датчиков, суперконденсаторов, входят в состав литий-ионных батарей, электрохромных и фотохромных материалов [25–32]. Оксид кремния(IV) выбран как связующее вещество для формирования механически прочных сфер.

Целью настоящей работы являлось определение условий получения композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ со сферической формой частиц методом термического разложения ионитов гелевой структуры (ТОКЕМ-400, ТОКЕМ-840), предварительно насыщенных ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и выдержанных в золе на основе бутанола, тетрабутоксититана и тетраэтоксилана, а также установление влияния типа анионита на состав, морфологию оксидных композитов.

Экспериментальная часть

В качестве органических матриц для получения оксидных композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ в работе использовали сильноосновной анионит, состоящий из стирол-дивинилбензолной матрицы с четвертичными аммониевыми функциональными группами в хлоридной ионной форме (ТОКЕМ-840) и слабоосновной анионит с полиакрилатной матрицей с третичным амином в гидроксильной форме (ТОКЕМ-400). Данные аниониты имеют сферическую форму с размером гранул 0.4–1.25 мм.

Получение сферических композитов состава $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ осуществляли путем термической обработки анионитов (ТОКЕМ-840, ТОКЕМ-400), насыщенных парамолибдат-ионами с нанесенным золем на основе бутанола, тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксилана (ТЭОС). Для этого аниониты помещали в насыщенный водный раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0.24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и выдерживали в течение 1 сут в условиях постоянного перемешивания при комнатной температуре. После ионного обмена аниониты фильтровали, промывали небольшим количеством воды и сушили при температуре 60°C до постоянной массы. Далее высушенные аниониты, насыщенные ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, помещали в золь. Золь готовили путем растворения смеси ТБТ и ТЭОС в растворе, состоящем из $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, H_2O и HNO_3 . Методика приготовления золя представлена в работе [33]. Концентрации растворенных веществ составляли ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): $c_{\text{ТБТ}} = 0.1$, $c_{\text{ТЭОС}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{HNO}_3} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ (содержание исходной HNO_3 70% по массе). После нанесения золя на аниониты, насыщенные ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, образцы сушили при температуре 60°C до постоянной массы. Высушенные образцы отжигали при температуре 350°C в течение 6 ч и при 500°C в течение 5 ч. Скорость нагрева муфельной печи составляла $14 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Температурный режим отжига образцов выбирали на основе термического анализа анионитов, насыщенных ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, а также с нанесенным золем. Для сравнения проводили термический анализ чистых анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840. Синхронный термический анализ с масс-спектрами выполняли на приборе STA 449 F1 Jupiter с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Съемку осуществляли в атмосфере воздуха в температурном интервале $25\text{--}700^\circ\text{C}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α -излучения в интервале $2\text{--}90^\circ$ (2θ) с шагом 0.02° и скоростью съемки $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных JCPDS. Морфологию полученных образцов и распределение элементов по их поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Методом потенциометрического титрования определяли рабочий диапазон pH анионитов, в котором они проявляют максимальную обменную емкость [34]. Для этого серию отдельных навесок по 0.1 г анионитов в OH-форме заливали раствором HCl ($c_{\text{исх}} = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), содержание которой изменя-

ли в пределах от 0 до 12 ммоль·г⁻¹. Ионную силу раствора поддерживали постоянной 0.1 добавлением NaCl. Общий объем раствора составлял 20 мл. После установления равновесия (24 ч) измеряли pH равновесных растворов на иономере I-160 MI (электрод стеклянный комбинированный ЭСК-1062). Затем строили кривую титрования в координатах pH–количество титранта HCl (ммоль·г⁻¹ ионита).

Полную статическую обменную емкость определяли по методике [35]. Для этого навески воздушно-сухих анионитов в OH-форме массой 0.1 г помещали в конические колбы и заливали 25 мл 0.1 M раствора HCl. Затем оставляли на неделю для установления равновесия. Далее раствор отделяли от анионита и определяли убыль концентрации раствора HCl титрованием раствором NaOH $c = 0.1$ моль·л⁻¹ в присутствии смешанного индикатора до перехода зеленой окраски раствора в розовую. Полную обменную емкость (ПОЕ) (ммоль·г⁻¹ ионита) рассчитывали по формуле

$$ПОЕ = \frac{(c_0 - c_1)V \cdot 1000}{m(100 - W)},$$

где c_0 — исходная концентрация HCl (моль·л⁻¹), c_1 — концентрация HCl после установления равновесия (ммоль·л⁻¹), V — объем раствора HCl (л), m — навеска воздушно-сухого анионита (г), W — массовая доля влаги в ионите.

Влагосодержание определяли экспериментально. Для этого навеску воздушно-сухого анионита в OH-форме помещали в предварительно высушенный до постоянной массы взвешенный бюкс. Бюкс с анионитом взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г и помещали в сушильный

шкаф. В сушильном шкафу при температуре 100°C образцы сушили до постоянной массы. Затем бюкс охлаждали при комнатной температуре и снова взвешивали. Значение массовой доли влаги в анионите W (%) рассчитывали по формуле

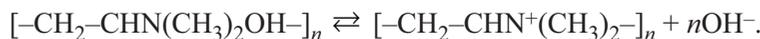
$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса набухшего ионита (г), m_2 — масса сухого ионита (г).

Сорбционную емкость анионитов по иону $Mo_7O_{24}^{6-}$ определяли в статических условиях. Навески воздушно-сухих анионитов ТОКЕМ-400, ТОКЕМ-840 в OH- и Cl-форме массой 0.100 г помещали в конические колбы на 100 мл и заливали 25 мл насыщенного раствора соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Аниониты оставляли в растворе до достижения равновесия. Время достижения равновесия определяли отдельными опытами, оно составляло не более 4 ч. Концентрацию $Mo_7O_{24}^{6-}$ в исходных и равновесных растворах после сорбции определяли методом гравиметрии [36], осаждая из раствора $Mo_7O_{24}^{6-}$ в форме $PbMoO_4$. В работе использовали все реактивы марки х.ч., кроме парамолибдата аммония (ч.д.а.).

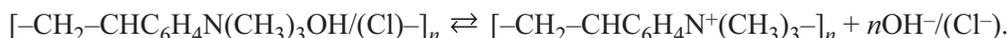
Обсуждение результатов

Анионит ТОКЕМ-400 является слабоосновным, имеет гелевую структуру с полиакрилатной матрицей, где функциональной группой является третичный амин. ТОКЕМ-400 представляет собой свободное основание, которое в водном растворе подвергается диссоциации:

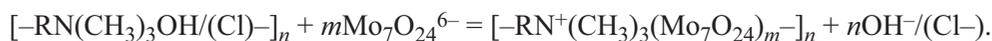


Анионит ТОКЕМ-840 является сильноосновным, имеет гелевую структуру со стирол-дивинилбензольной матрицей, где функциональной группой является

четвертично-аммониевая группа. Данный анионит получают в виде основания и хлорида. В водном растворе также диссоциирует:



Все перечисленные аниониты способны вступать в ионный обмен с $Mo_7O_{24}^{6-}$ по реакции



Рабочий диапазон pH максимальной обменной емкости каждого анионита установлен по кривым потенциометрического титрования OH-формы анионитов. На кривых титрования (рис. 1) для всех анионитов наблюдается один скачок, что свидетельствует

об их монофункциональности. Кроме того, кривые титрования не имеют подъемов во всем интервале pH, что свидетельствует об отсутствии внутримолекулярных взаимодействий функциональных групп. Точка эквивалентности для ТОКЕМ-400 соответ-

Некоторые свойства анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840

| Анионит | СЕ ± 0.06 , ммоль-экв·г ⁻¹ | ПОЕ ± 0.2 , ммоль-экв·г ⁻¹ | Влагосодержание ± 0.3 , % |
|-----------|---|---|-------------------------------|
| ТОКЕМ-400 | 6.64 | 9.2 | 29.1 |
| ТОКЕМ-840 | 6.74 | 1.6 | 21.1 |

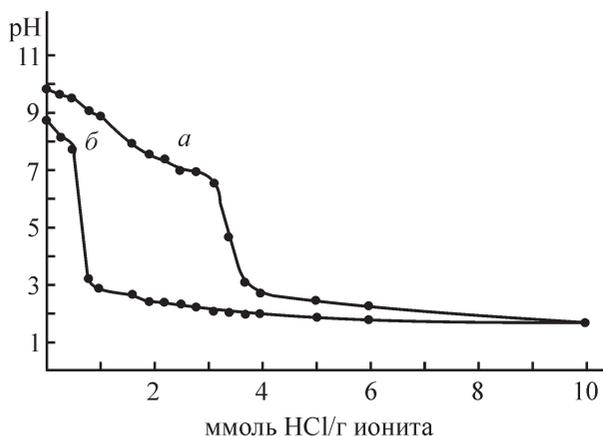
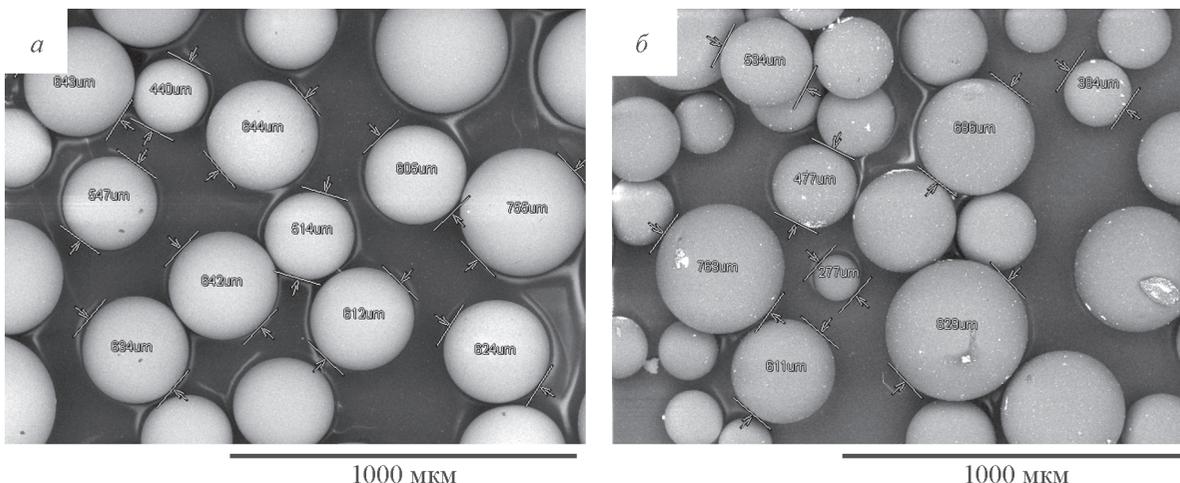


Рис. 1. Кривые титрования ОН-форм анионитов раствором HCl.

a — ТОКЕМ-400, *б* — ТОКЕМ-840.

ствует значению pH 4.6, для ТОКЕМ-840 — pH 5.3. Следовательно, максимальная обменная емкость исследуемых анионитов реализуется при близких значениях. pH насыщенного водного раствора парамолибдата аммония соответствует значению 6.79 ± 0.03 , что находится в рабочем интервале максимальной емкости анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-840.

В таблице представлены полученные количественные характеристики физико-химических свойств анионитов в ОН-форме: сорбционная емкость к $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (СЕ); полная обменная емкость (ПОЕ), влагосодержание. Как видно из данных таблицы, большей ПОЕ обладает анионит ТОКЕМ-400. Тем не менее сорбционная емкость $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ для двух анионитов близка. Сорбционная емкость по иону $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ для ТОКЕМ-400 составляет порядка 72% от ПОЕ. Это свидетельствует о том, что не все –ОН-группы анионита участвуют в сорбционном процессе. Данный факт можно объяснить возрастанием жесткости полимерного каркаса от поверхности к центру анионита при набухании в насыщенном растворе, уменьшением размера ячеек между цепями полимера (особенность процесса эмульсионной полимеризации), препятствующим проникновению крупных ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ к местам обмена [37]. Большее значение СЕ анионита ТОКЕМ-840 по сравнению с его ПОЕ связано с тем, что сорбция происходит не только за счет обмена ионами, но и физически, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии. Как видно из рис. 2, на поверхности анионита ТОКЕМ-840 наблюдается присутствие дополнительной фазы $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (частицы белого цвета).

Рис. 2. Микрофотографии анионитов с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$: ТОКЕМ-400 (*a*), ТОКЕМ-840 (*б*).

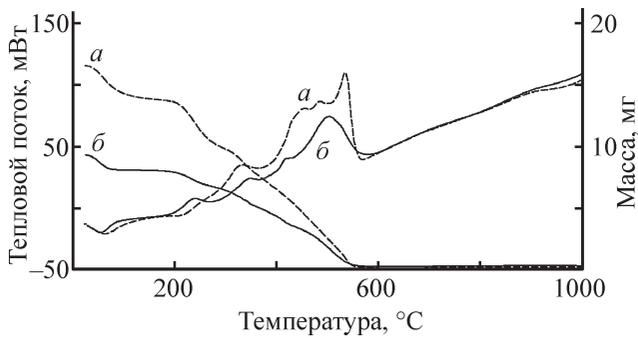


Рис. 3. Термограмма разложения анионитов: ТОКЕМ-400 (а), ТОКЕМ-840 (б).

Результаты термического анализа чистых анионитов (рис. 3), анионитов с $Mo_7O_{24}^{6-}$ (рис. 4) и золем позволяют выделить ряд процессов, протекающих в ходе термической обработки. Как видно из рис. 3, изменение массы анионитов, которое сопровождается одним эндотермическим и четырьмя экзотермическими эффектами, наблюдается до температуры 550°C.

Эндотермический эффект при $T_{max} = 55^\circ C$ соответствует удалению адсорбированной воды, а последующие экзотермические эффекты свидетельствуют о деструкции анионитов, сопровождающейся их сгоранием с образованием воды и углекислого газа.

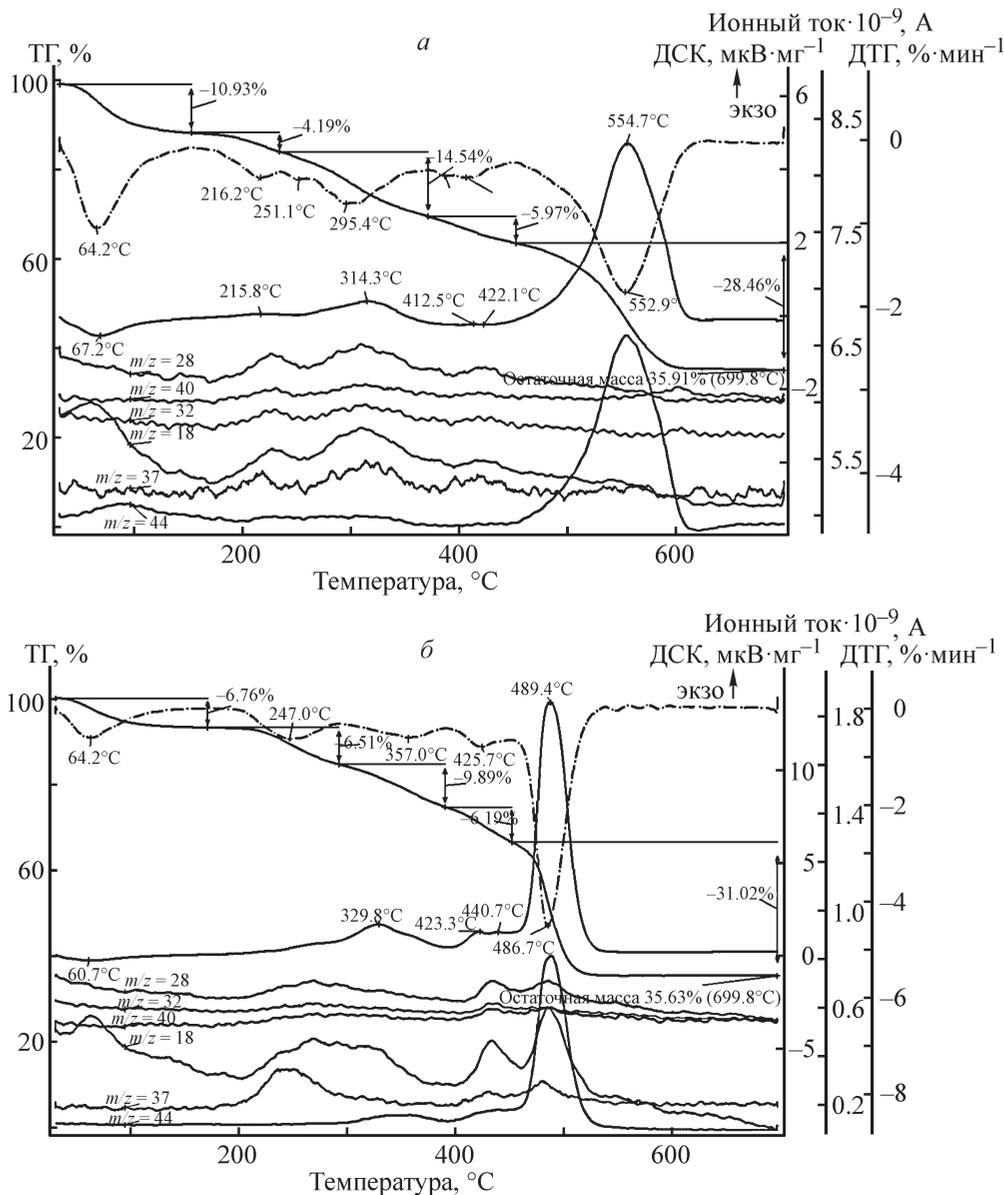


Рис. 4. Термограммы разложения анионитов с $Mo_7O_{24}^{6-}$ и данные масс-спектрометрии продуктов их разложения: ТОКЕМ-400 (а), ТОКЕМ-840 (б).

При разложении анионитов с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ наблюдается один эндотермический и пять экзотермических эффектов (рис. 4). По сравнению с термограммами анионитов без $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ добавляется еще один экзотермический эффект, который, вероятнее всего, сопровождает реакцию образования MoO_3 . Эндотермические эффекты с максимумами при температуре 67.2°C (образец ТОКЕМ-400 с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) и 60.7°C (образец ТОКЕМ-840 с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) соответствуют удалению физически адсорбированной H_2O . На масс-спектрах при данных температурах в газовой фазе присутствуют линии с $m/z = 18$.

Выше температуры 100°C в масс-спектре появляется пик с $m/z = 28$, что может свидетельствовать о присутствии в газовой фазе как молекулярного азота, так и оксида углерода(II). На масс-спектре пики с $m/z = 28$ наблюдаются в интервалах температур $220\text{--}360$ и $400\text{--}540^\circ\text{C}$. В этих же температурных областях в продуктах термоллиза образцов анионитов с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ масс-спектр регистрирует $m/z = 18$, $m/z = 40$, 37 и $m/z = 32$, что свидетельствует о наличии в газовой фазе молекул H_2O и фрагментов C_3H^{4+} и $\text{CH}_3\text{NH}^{3+}$ соответственно. Полное сгорание углеводородных фрагментов до CO_2 происходит

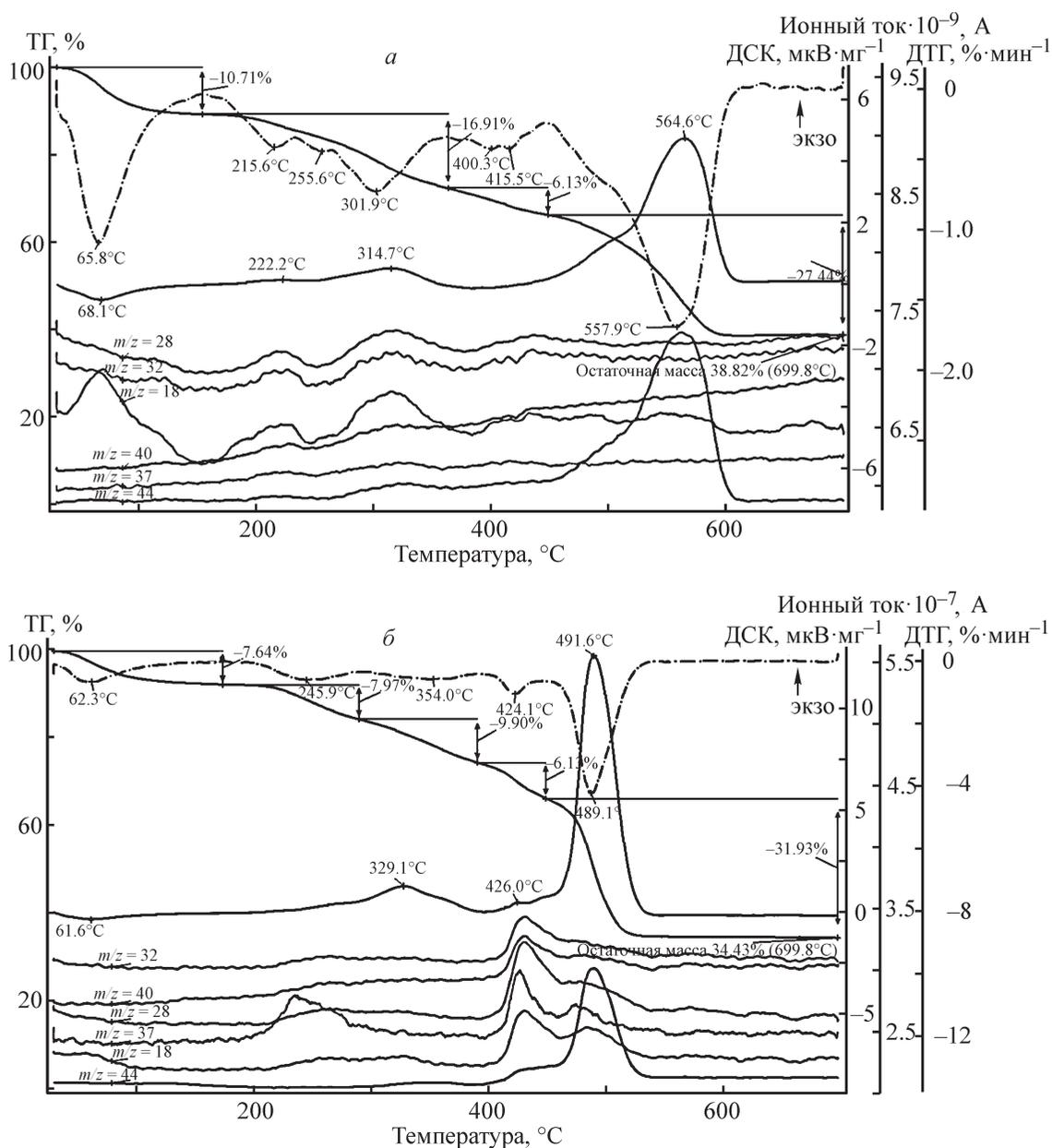


Рис. 5. Термограммы разложения анионитов, насыщенных ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ с землей, и данные масс-спектрометрии продуктов их разложения: ТОКЕМ-400 (а), ТОКЕМ-840 (б).

выше 450°C (на масс-спектре регистрируется пик с $m/z = 44$), и в конечном продукте образуется MoO_3 с выходом 35.91 (ТОКЕМ-400 с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) и 35.63% (ТОКЕМ-840 с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) относительно массы анионитов с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Для образцов анионитов с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и нанесенным золев (рис. 5) термограммы разложения и данные масс-спектрометрии практически не отличаются от термограмм разложения анионитов только с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, что, возможно, связано с незначительной массой осажденного золя. Несмотря на то что образцы ТОКЕМ-400 с $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и золев характеризуются конечной температурой разложения 600°C , нами был выбран температурный режим отжига не выше 500°C , так как согласно литературным данным [38] оксид молибдена(VI) при температуре 600°C незначительно сублимируется. Для более полного удаления углерода сначала проводили термическую обработку всех образцов при температуре 350°C в течение 6 ч и затем при 500°C в течение 5 ч.

Согласно результатам РФА после термической обработки образцов анионитов, насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, образуется оксид молибдена(VI) (рис. 6, а). Дифракционные линии образцов относятся к орторомбическому $\alpha\text{-MoO}_3$ с параметрами кристаллической решетки: $a = 1.386$ нм, $b = 0.369$ нм, $c = 0.396$ нм. Полученные образцы MoO_3 представляют собой пластинки различных размеров (рис. 7). По результатам РФА (рис. 6, б) после термической обработки анионитов, насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ с нанесенным золев, получены композиты, содержащие орторомбический $\alpha\text{-MoO}_3$ и, возможно, TiO_2 со структурой анатаза.

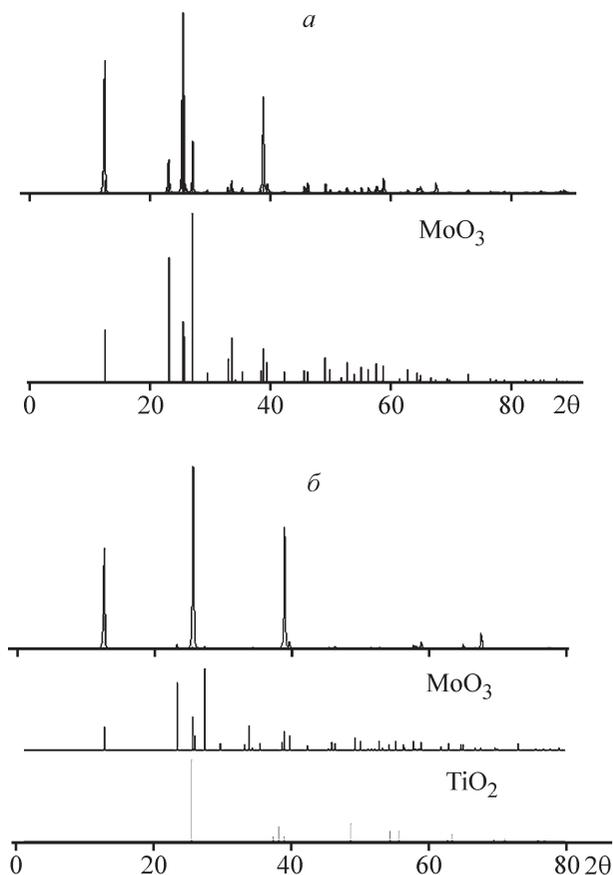


Рис. 6. Дифрактограммы образцов MoO_3 , полученных термической обработкой анионитов (ТОКЕМ-400, ТОКЕМ-840), насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (а); $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных термической обработкой анионитов (ТОКЕМ-400, ТОКЕМ-840), насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и с нанесенным золев (б).

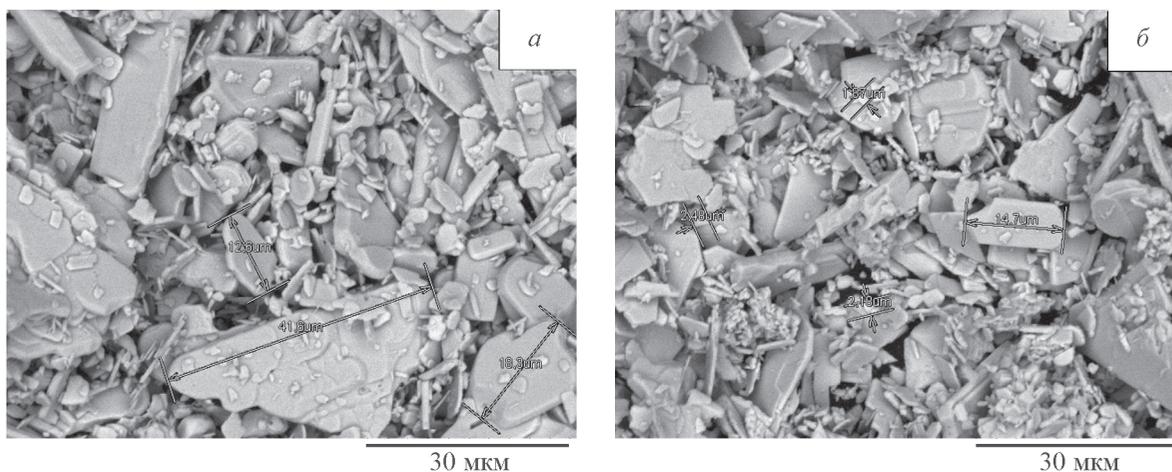


Рис. 7. Микрофотография образцов MoO_3 , полученных при температуре 500°C из анионитов, насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$: ТОКЕМ-400 (а), ТОКЕМ-840 (б).

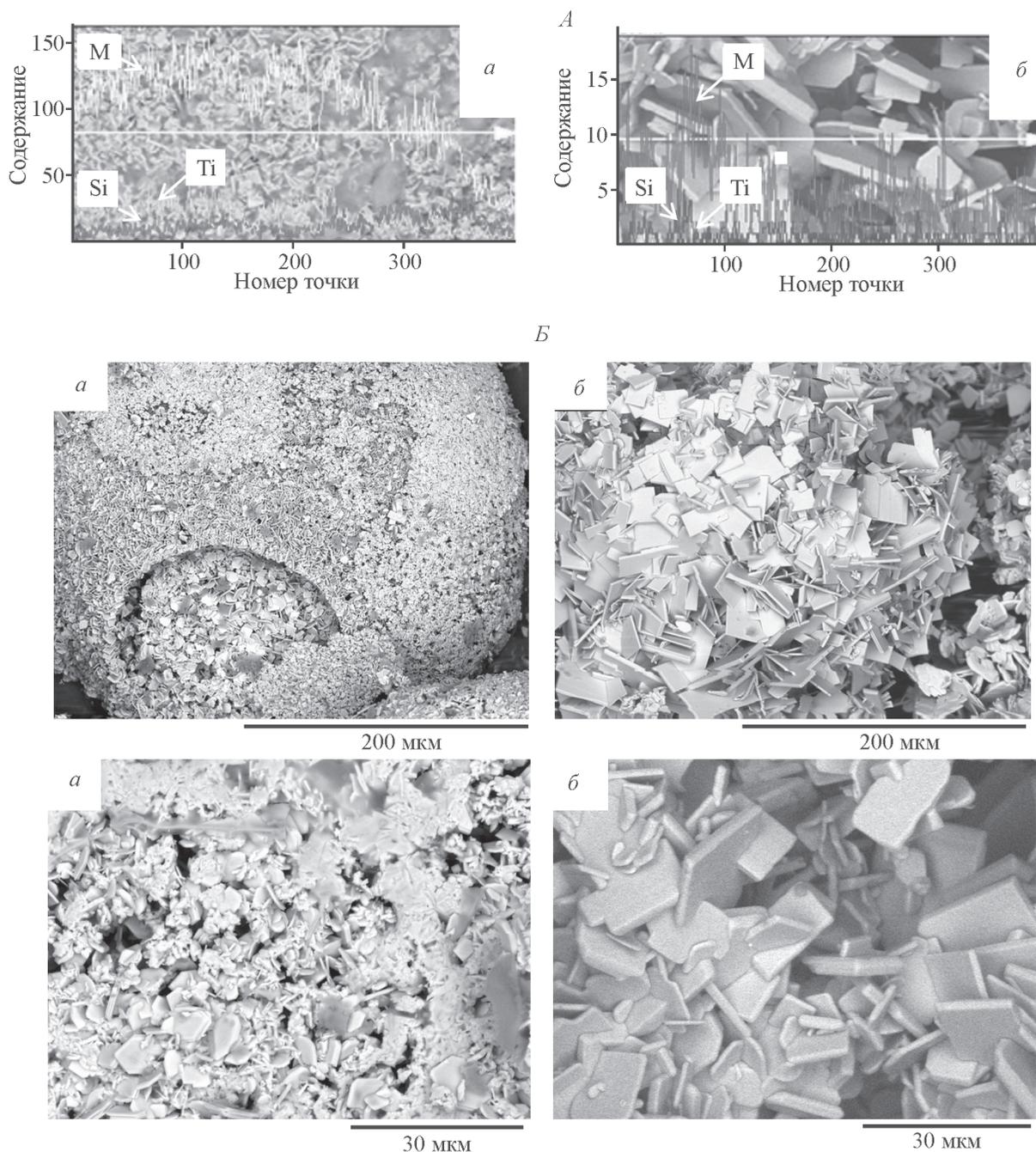


Рис. 8. Кривые распределения элементов по поверхности (А) и микрофотографии (Б) композитов $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$, полученных из анионитов, насыщенных $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и с нанесенным золам: ТОКЕМ-400 (а), ТОКЕМ-840 (б).

Наличие в образцах SiO_2 доказывається результатами микрорентгеноспектрального анализа.

Как видно из рис. 8, в образцах композитов присутствуют как O, Ti, Mo, так и Si. Согласно результатам растровой электронной микроскопии композиты сферической формы образуются только на анионите ТОКЕМ-400. Полые сферические агломераты размером порядка 200 мкм состоят из частиц неправильной формы, длина которых составляет от 1 до

9 мкм (рис. 8). Макроструктура композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием ТОКЕМ-840, представляет собой агломераты, которые состоят из пластинчатых частиц размером от 5 до 20 мкм (рис. 8). Отсутствие возможности формирования сферических композитов при использовании анионита ТОКЕМ-840 можно объяснить его малой сорбционной емкостью, осуществляемой за счет обмена ионов OH^- (Cl^-) на $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Выводы

Установлено, что анионит ТОКЕМ-400 с полиакрилатной матрицей имеет преимущество перед анионитом ТОКЕМ-840 со стирол-дивинилбензольной матрицей по сорбционной емкости $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, которая осуществляется только за счет обмена ионов OH^- (Cl^-) на $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Максимальная обменная емкость анионита ТОКЕМ-400 реализуется при значениях $\text{pH} > 4.6$, а анионита ТОКЕМ-840 — $\text{pH} > 5.3$.

Тип анионита оказывает влияние на морфологию поверхности образующихся композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Для формирования композиционных материалов со сферической формой агломератов необходимо использовать анионит ТОКЕМ-400, который характеризуется большей полной обменной емкостью.

Предложен способ получения сферической формы композита $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, состоящего из TiO_2 со структурой анатаза, орторомбического $\alpha\text{-MoO}_3$ и рентгеноаморфного SiO_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 10.2281.2017/4.6.

Список литературы

- [1] Брыкин А. В., Артемов А. В., Колегов К. А. // Катализ в пром-сти. 2013. № 4. С. 7–15.
- [2] Shamsutdinova A. N., Brichkov A. S., Paukshtis E. A., Kozik V. V., Larina T. V., Cherepanova S. V., Glazneva T. S. // Catal. Commun. 2017. V. 89. P. 64–68.
- [3] Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Старостина Т. С., Круковский И. М. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 22–31.
- [4] Dossunov K., Yergazieva G. Y., Myltykbaieva L. K., Asanov N. A. // Theoret. Experim. Chem. 2016. V. 52. N 2. P. 119–122.
- [5] Kuznetsova S. A., Pichugina A. A., Kozik V. V. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. N 4. P. 387–391.
- [6] Yan X.-M., Kang J., Gao L., Xiong L., Mei P. // Appl. Surface Sci. 2013. V. 265. P. 778–783.
- [7] Быканова В. В., Козуб П. А., Булавин В. И., Козуб С. Н. // Интегровані технології та енергозбереження. 2012. Т. 4. С. 151–157.
- [8] Козюхин С. А., Шерченков А. А., Гринберг В. А., Иванов В. К. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А. Б. Ярославцев. М.: Науч. мир, 2014. С. 240–265.
- [9] Козюхин С. А., Иванов В. К., Козик В. В., Борило Л. П. // Материалы Междунар. науч. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». 21–22 мая 2015 г. Томск: Изд. Дом Томского гос. ун-та, 2015. Т. 1. С. 95–96.
- [10] Hao Tanga, Ning Lia, Shanshan Li, Fang Chena, Guangyi Li, Aiqin Wang, Yu Cong, Xiaodong Wang, Tao Zhang // Catal. Today. 2017. V. 298. P. 16–20.
- [11] Пахомов Н. А., Буянов П. А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 711–727.
- [12] Lee I., Delbecq F., Morales R., Albiter M. A., Zaera F. // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 132–138.
- [13] Christensen S. T., Feng H., Libera J. L., Guo N., Miller J. T., Stair P. C., Elam J. W. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3047–3051.
- [14] Biradar A. V., Biradar A. A., Asefa T. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 14408–14418.
- [15] Gonzalez R. D., Lopez T., Gomez R. // Catal. Today. 1997. V. 35. P. 293–317.
- [16] Wang Y., Biradar A. V., Duncan C. T., Asefa T. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 7834–7841.
- [17] Wang J., Li X., Zhang S., Lu R. // Nanoscale. 2013. N 5. P. 4823–4828.
- [18] Prakash Chandra, Dhananjay S. Doke, Shubhangi B. Umbarkara, Ankush V. Birada // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 19060–19066.
- [19] Вербовенко И. М., Рычков В. Н., Карташов В. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2014. № 2. С. 30–34.
- [20] Wen-Zhuo Li, Cheng-Gang Qin, Wen-Ming Xiao, Jie-Sheng Chen // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 390–394.
- [21] Пимнева Л. А. // Материалы конференций: современные наукоемкие технологии. 2006. № 2. С. 52–53.
- [22] Pat. 3438749 USA (publ. 1989). Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres.
- [23] Apblett A. W., Kuriyavar S. I., Kiran B. P. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. N 5. P. 983–985.
- [24] Rogacheva A., Shamsutdinova, A., Brichkov A. Larina T., Paukshtis E., Kozik V. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1899. 020007.
- [25] Isabela Alves de Castro, Robi Shankar Datta, Jian Zhen Ou, Andres Castellanos-Gomez, Sharath Sriram, Torben Daeneke, and Kourosh Kalantar-zadeh // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1701619.
- [26] Santos-Beltra'n M., Paraguay-Delgado F., Garci'a R., Antu'nez-Flores W. C., Ornelas-Gutierrez A. Santos-Beltra'n // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2935–2948.
- [27] Liu K., Huang X., Pidko E. A., Emiel J. M. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3014–3022.
- [28] Chia-Jui Li, Chuan-Ming Tseng, Sz-Nian Lai, Chin-Ru Yang, Wei-Hsuan Hung // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 560–566.
- [29] Xuzhe Wang, Weili Cui, Meng Chen, Qun Xu // Mater. Lett. 2017. V. 201. P. 129–132.
- [30] Biana L., Wanga S. P., Maa X. B. // Kinet. Catal. 2014. V. 55. N 6. P. 763–769.
- [31] Козик В. В., Бричков А. С., Шамсутдинова А. Н., Паукитис Е. А., Иванов В. К., Бричкова В. Ю., Пармон В. Н. // ДАН. 2016. Т. 470. № 5. С. 545–549.

- [Kozik V. V., Brichkov A. S., Shamsutdinova A. N., Paukshtis E. A., Brichkova V. Y., Parmon V. N., Ivanov V. K. // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 470. N 2. P. 154–157].
- [32] Yanping Lia, Huangzhong Yua, Xinxin Huanga, Zuping Wua, Haihong Xua // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2017. V. 171. P. 72–84.
- [33] Шамсутдинова А. Н., Козик В. В. // Химия в интересах устойчив. развития. 2016. Т. 24. № 5. С. 699–704.
- [34] Салдадзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
- [35] Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
- [36] Бусеев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 160–161.
- [37] Жаркова В. В., Бобкова Л. А., Бектимирова К. А., Козик В. В. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. С. 46–52.
- [38] Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
-