

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ La—Al-ОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ В СРЕДЕ ВОДНОГО ФЛЮИДА И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

П.Р. Васютин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8898-3317. Эл. почта: vasytinpavel@yandex.ru

М.Ю. Синёв — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru (*для переписки*)

Ю.Д. Ивакин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8416-3071. Эл. почта: ivakin@kge.msu.ru

Ю.А. Гордиенко — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5345-9208. Эл. почта: yurik-gordienko@yandex.ru

Е.А. Лагунова — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2282-0080. Эл. почта: katerinaii@inbox.ru

©2023 г. Поступила в редакцию 17.08.2023 г. Прошла рецензирование 28.08.2023 г.
Принята к публикации: 28.08.2023 г.

Исследован синтез смешанных La-Al-оксидных систем с атомным соотношением La : Al = 1 : 1. На первом этапе проводилось сжигание высушенной массы, содержащей крахмал и нитраты La и Al. Термообработка образующегося аморфного продукта при температуре ≥ 700 °C приводит к образованию алюмината LaAlO_3 со структурой кубического перовскита. Состав и морфология продукта, образующегося при последующей обработке в среде водного флюида (ВФ, плотность 0,2 г/см³, 415 °C), зависит от степени упорядоченности предшественника. Кристаллический LaAlO_3 (куб.) в среде ВФ претерпевает дополнительное упорядочивание со снижением величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) при сохранении кристаллической структуры; дальнейшее прокаливании при 900 °C не приводит к изменению величины $S_{\text{уд}}$ и структуры. При обработке в среде ВФ аморфного предшественника величина $S_{\text{уд}}$ возрастает и образуется смесь алюминатов LaAlO_3 кубической и орторомбической структуры и гидроксидов La и Al. Дальнейшее прокаливании при 900 °C приводит к образованию смеси LaAlO_3 (куб.), La_2O_3 (гекс.) и, возможно, рентгеноаморфного Al_2O_3 . Синтезированные системы исследованы в качестве катализаторов окисления метана. Отмечено отсутствие корреляции активности и селективности по продуктам окислительной конденсации (этан + этилен) с величиной $S_{\text{уд}}$, и их зависимость от фазового состава смешанного La-Al-оксида. Наиболее эффективными оказались системы, прошедшие промежуточную обработку в среде ВФ и содержащие фазы LaAlO_3 (куб.) и La_2O_3 (гекс.). Полученные результаты свидетельствуют о высокой структурной чувствительности показателей процесса.

Ключевые слова: смешанные оксиды, синтез, алюминат лантана, оксид лантана, структура, водный флюид, катализаторы, окисление метана.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминаты редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита (общей формулы LnAlO_3) находят применение в различных областях техники, включая электронику, оптику, энергетику, медицину, а также обладают каталитическими свойствами, в том числе проявляют достаточно высокую активность и умеренную селективность в химически родственных процессах высокотемпературного селективного окисления (ВСО) — окислительной конденсации метана (ОКМ) и окислительного дегидрирования этана. Перовскиты представляют собой стехиометрические соединения общей формулы ABO_3 , где А и В — катионы металлов. В простейшем случае они имеют кристаллическую структуру кубического типа, а катионы А и В — кубооктаэдрическую и октаэдрическую координации и координационные числа 12 и 6, соответственно. В ряде случаев (например, при определенном соотношении ионных радиусов катионов А и В) возникают искажения кубической структуры. В связи с высокой устойчивостью перовскитной структуры эти соединения легко модифицируются путем замещения в одном или обоих катионных центрах А и В другими ионами с отличающимися размерами и/или степенью окисления. В этом случае возникает образование структурных дефектов, таких как локальные или протяженные искажения решетки, анионные или катионные вакансии, что сильно влияет на электрофизические свойства, а также — на подвижность ионов кислорода, окислительно-восстановительные и каталитические свойства [1—9].

Наиболее широко применяемые методы приготовления каталитических материалов являются механическое смешение, осаждение, золь-гель синтез, а для нанесенных систем — пропитка по влагоемкости [10]. В ряде случаев они позволяют получать катализаторы с определенными характеристиками, необходимыми для достижения высокой эффективности в том или ином процессе. При этом важную роль играют детали синтеза [3—5, 10—11]. Так, например, условия сушки или прокаливания могут оказывать ключевое влияние на формирование текстуры (например, в золь-гель синтезе) или распределение активного компонента (например, в методе пропитки). При получении катализаторов высокотемпературных процессов необходимой стадией является прокаливание, при котором формируется окончательная структура, которая должна быть максимально стабильной в условиях катализа. Однако возможности влиять на свойства систем при термической обработке ограничены, так как варьируемыми параметрами могут быть зачастую лишь время и температура, а также — состав газовой фазы.

В качестве одного из методов получения перспективных сложных оксидных систем, в том числе гетерогенных катализаторов, рассматривается обработка предшественников материалов в среде водных флюидов (ВФ) [12—19]. Скорость и направление превращений компонентов системы в таких средах иные, чем в условиях термического нагрева. Кроме того, возможность «тонкой настройки» комплекса свойств среды путем независимого варьирования нескольких параметров — состава, температуры, давления — без изменения ее фазового состояния непосредственно в ходе того или иного процесса, дает возможность получения материалов с варьируемыми характеристиками и оптимизации их свойств.

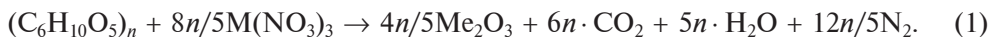
Цель исследований, в рамках которых проводилась данная работа, — оптимизация состава и структуры систем на основе алюминатов РЗЭ общей формулы LnAlO_3 со структурой перовскита, которые обеспечивали бы высокую эффективность и стабильность работы в качестве катализатора реакций ВСО.

В работе рассмотрено влияние метода синтеза на фазовый состав и морфологию смешанного La–Al-оксида и, как следствие, на каталитические свойства в процессе ОКМ. Помимо высокотемпературной обработки предшественников, использована обработка материалов на разных этапах в среде водных флюидов. Одна из задач работы — определение влияния ВФ на превращения в La–Al-оксидных системах различной степени упорядоченности.

Процесс первичной термообработки проводили путем сжигания массы на основе крахмала с добавкой нитратов лантана и алюминия. Ее получали высушиванием водного раствора — крахмального клейстера с добавкой указанных солей в стехиометрическом соотношении La : Al = 1 : 1. Этот метод представляет собой сочетание «темплатного» и золь-гель синтеза смешанных оксидов [3–6, 20–29]. Он позволяет добиться максимальной равномерности перемешивания компонентов еще на стадии сушки и придания продукту морфологических особенностей органического материала, использованного в качестве матрицы («темплата»), что в ряде случаев способствует стабилизации оксидной системы и улучшению ее каталитических свойств в процессах, протекающих при повышенных температурах [20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержащую нитраты лантана и алюминия массу на основе крахмала получали следующим образом. Взвесы крахмала в воде (1 : 10 по массе) нагревали при постоянном перемешивании до образования гелеобразного клейстера; к нему по каплям добавляли при перемешивании раствор, содержащий нитраты лантана (х.ч., производство «Реахим», Россия) и алюминия (ч.д.а., «Реахим») в атомном соотношении La : Al = 1 : 1. Количество крахмала составляло двойной избыток от количества, необходимого для восстановления нитратов металлов в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Полученный гель переносили в чашки Петри и сушили на воздухе при комнатной температуре до застывания в стекловидную массу, которую затем досушивали в сушильном шкафу в течение 20–30 мин при 80 °С. В результате получали хрупкую пористую массу, которую сжигали на воздухе, перетирали до однородного порошка, разделяли на порции и подвергали дальнейшей обработке.

Порции образца после сжигания на воздухе помещали в алундовые тигли и прокаливали 2 ч при 600, 700 и 900 °С (скорость нагрева 5 °С/мин). Часть полученных образцов отбирали и обрабатывали в среде ВФ. Для этого навеску образца (около 1 г) загружали в контейнер из нержавеющей стали, который помещали в автоклав (емкость 15–17 мл), заполненный водой, в ряде экспериментов — с добавлением водного раствора аммиака (№ 1, табл. 2). Таким образом, до прогрева образцы не имели контакта с водой. Степень заполнения свободного объема автоклава водой составляла 20 %, что обеспечивало плотность ВФ (при температуре выше критической), равную 0,2 г/см³. При добавлении водного раствора аммиака суммарное количество водной фазы также составляло 20 % свободного объема автоклава. Подробно методика обработки образцов в среде ВФ описана ранее [30–32].

Герметизированный автоклав помещали в холодную печь «СНОЛ» и нагревали. Все образцы проходили обработку в течение 60 ч при 415 °С (скорость

нагрева 10 °С/мин). Часть образцов, прошедших обработку в среде ВФ, дополнительно прокаливали при 900 °С.

Также обработку в ВФ проходили образцы, отобранные из общей массы на основе крахмала до и после сжигания на воздухе без дополнительной термообработки.

Кроме того, был приготовлен образец на основе смеси La_2O_3 и AlOOH с атомным соотношением $\text{La} : \text{Al} = 1 : 1$. Образец подвергали обработке в среде ВФ и последующему прокаливанию.

С целью термической стабилизации перед проведением каталитических экспериментов все образцы прокаливали при 900 °С — при температуре, превышающей температуру проведения реакции ОКМ.

Для определения влияния обработки в среде ВФ на структуру и каталитические свойства термически стабилизированной $\text{La}-\text{Al}$ -оксидной системы, в общем рассмотрении включен образец, полученный сжиганием крахмалсодержащей массы, прокаленный при 900 °С и не подвергавшийся обработке в среде ВФ.

Величину удельной площади поверхности образцов определяли методом тепловой десорбции аргона по ранее описанной методике [33]. Фазовый состав полученных систем исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab SE (Япония). Идентификацию фаз, присутствующих в образцах, проводили с использованием прилагаемого к дифрактометру программного обеспечения Smartlab Studio II (Rigaku, Япония) и встроенной базы данных COD (Crystallography Open Data). Дополнительно использовали базу данных проекта The Material Project (URL: <https://next-gen.materialsproject.org/>). За исключением относительно небольшого числа структур, которые определены экспериментально и имеются в литературе, в этой базе данных доступны, в основном, дифрактограммы, получаемые расчетом на основе модельных структур. Номера референсных дифрактограмм из обеих баз данных для изучаемых соединений и фаз приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединения и фазы с номерами соответствующих референсных дифрактограмм из баз данных Crystallography Open Data (COD) и Material Project (MP)

Соединение / фаза	Сингония	Пространственная группа (ПГ)	Номер в базе данных	База данных
LaAlO_3	Кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{-m}$	5910090	COD
LaAlO_3	Орторомбическая	Cmcm	mp768518	MP
$\text{La}(\text{OH})_3$	Гексагональная	P63-m	4031381	COD
$\text{AlO}(\text{OH})$	Орторомбическая	Cmcm	9012252	COD
La_2O_3	Кубическая	Ia-3	1531467	COD
La_2O_3	Гексагональная	P321	1010278	COD
La_2O_3	Гексагональная	P63/mmc	2002286	COD
La_2O_3	Гексагональная	P-3m1	1531452	COD
La_2O_3	Гексагональная	—	83-1355	COD
Al_2O_3	Кубическая	Fd-3m:2	1101168	COD

Каталитические свойства образцов в окислении метана изучали в реакторе проточного типа при атмосферном давлении, варьируя температуру в слое катализатора в диапазоне 620–860 °С и скорость подачи газовой смеси (CH₄:O₂=4:1) от 25 до 200 мл/мин. Методика проведения эксперимента и определения состава реакционной смеси подробно описана ранее [30–32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о фазовом составе и величинах удельной площади поверхности образцов на каждом этапе обработки представлены в табл. 2, где также приведены данные для образца, не прошедшего предварительную термическую обработку.

Сжигание предшественников на воздухе не приводит к образованию кристаллических структур (рис. 1, дифрактограмма 2). После прогрева предшественников при 600 °С образец также остается аморфным, однако начинают происходить процессы структурообразования, о чем свидетельствуют более выраженные гало (рис. 1, дифрактограмма 3) по сравнению с дифрактограммой образца, сожженного на воздухе. Образование алюмината лантана со структурой перовскита наблюдается в образцах, прошедших обработку при температурах выше 700 °С (рис. 1, дифрактограммы 4, 5). Кроме того, с ростом температуры обработки образцов наблюдается увеличение степени кристалличности; на

Таблица 2

Величины площади удельной поверхности и фазовый состав образцов на различных этапах обработки

№	Этапы обработки						
	Термообработка после сжигания			Обработка в среде ВФ 60 ч. при 415°С, плотность ВФ 0,2 г/см ³		Термообработка на воздухе при 900 °С	
	T, °С	S _{уд.} , м ² /г	фазовый состав	S _{уд.} , м ² /г	фазовый состав	S _{уд.} , м ² /г	фазовый состав
1*	—	—	—	47,3	LaAlO ₃ ***, AlO(OH) (бёмит)	11,9	LaAlO ₃ (куб.), La ₂ O ₃ (гекс., ПГ P63/mmc)
2	—	9,7	Аморфный	40,5	LaAlO ₃ ***, AlO(OH) (бёмит), La ₂ O ₃ (гекс.), неидентифицированные фазы	8,1	La ₂ O ₃ (смесь куб. и гекс. фаз), следы LaAlO ₃ (куб.)
3	600	10,9	Аморфный	16,6	LaAlO ₃ ***, AlO(OH) (бёмит)	5,6	La ₂ O ₃ (гекс., ПГ P-3m1), LaAlO ₃ (куб.)
4	700	16,1	LaAlO ₃ (куб.)	5,5	LaAlO ₃ (куб.)	5,2	LaAlO ₃ (куб.)
5	900	10,4	LaAlO ₃ (куб.)	5,9	LaAlO ₃ (куб.)	4,3	LaAlO ₃ (куб.)
6**	—	—	—	3,1	LaAlO ₃ (куб.), La(OH) ₃	3,8	LaAlO ₃ (куб.), La ₂ O ₃ (гекс., ПГ P-3m1)

* Получен из нитратов La и Al; при обработке в ВФ использовался 25%-ный водный раствор аммиака.

** Получен из La₂O₃ и AlO(OH).

*** Тип структуры LaAlO₃ — см. текст.

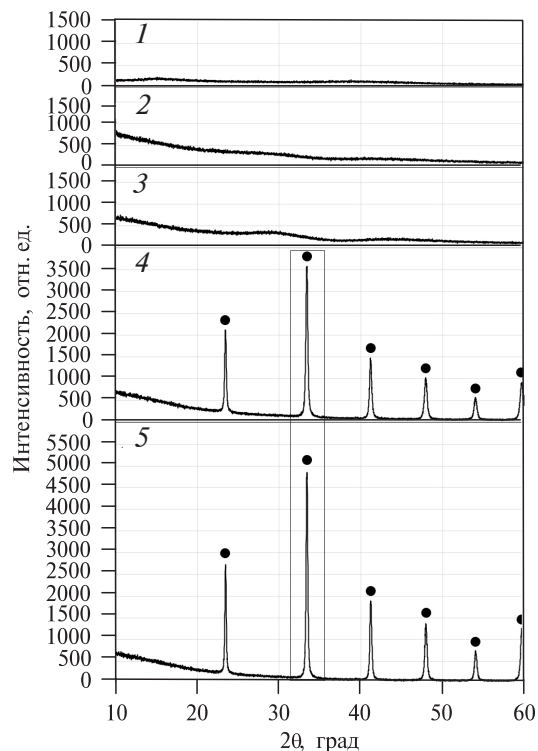


Рис. 1. Дифрактограммы образцов смешанных оксидов La—Al, прошедших различную предварительную термообработку:

1 — до сжигания крахмалсодержащей массы; 2 — непосредственно после ее сжигания; дополнительно прокаленные: 3 — при 600 °С; 4 — при 700 °С; 5 — при 900 °С. Символ • — рефлекс кубической фазы LaAlO₃; прямоугольная рамка — наиболее интенсивный рефлекс

это указывает увеличение интенсивности рефлексов на дифрактограмме при одновременном некотором (на 16 %) снижении их ширины (рис. 2). Рефлексов иных кристаллических фаз не наблюдается. Таким образом, алюминат лан-

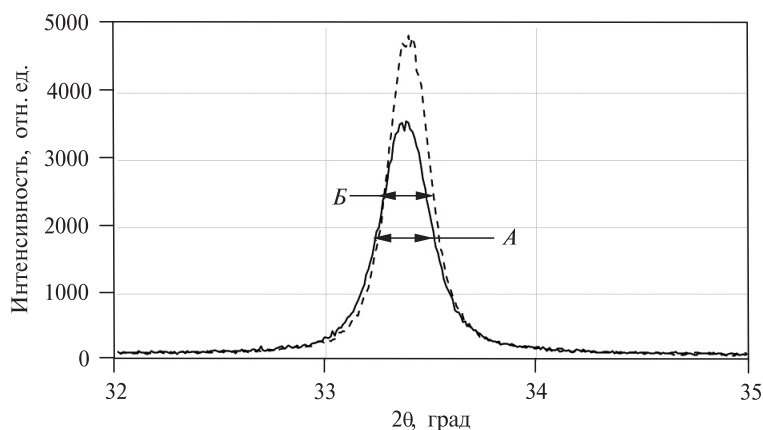


Рис. 2. Форма наиболее интенсивного рефлекса LaAlO₃ на дифрактограммах образцов, прошедших обработку при прокаливании, °С:

A — 700 (сплошная линия); B — 900 (пунктир)

тана состава LaAlO_3 со структурой кубического перовскита является единственным продуктом взаимодействия предшественников смешанных оксидов La–Al в результате такой термообработки.

Последующая обработка в среде ВФ привела к изменению величин площади удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$) всех образцов и фазового состава тех из них, которые не были хорошо окристаллизованы после термообработки на предыдущем этапе. При этом величина $S_{\text{уд.}}$ у образцов, прошедших предварительную обработку при температуре $\geq 700^\circ\text{C}$, после обработки в среде ВФ снизилась в 2–2,5 раза, что связано, по-видимому, с дальнейшим ростом размеров кристаллитов фазы LaAlO_3 (куб.). На основании величины средней ширины дифракционной линии наиболее интенсивного рефлекса, размер кристаллитов увеличился с 40 до 48 нм для образца 5 и с 32 до 50 нм для образца 4 (здесь и далее — нумерация дана в соответствии с табл. 2).

В образце, приготовленном смешением оксида лантана и бёмита, под действием ВФ образуются преимущественно две фазы алюмината лантана — с кубической и орторомбической структурой, а также гексагональная фаза гидроксида лантана.

Существенные изменения фазового состава после обработки ВФ произошли в образцах 2 и 3, которые после сжигания на воздухе не были прогреты выше 600°C и оставались аморфными. По данным РФА, под действием ВФ в них преимущественно образуются фазы $\text{AlO}(\text{OH})$ (бёмит) и LaAlO_3 (куб.) в различных соотношениях. Аналогичный фазовый состав после обработки в среде ВФ с добавлением аммиака имеет образец 1, который перед обработкой в автоклаве не подвергался предварительному температурному воздействию.

Представляет интерес анализ степени кристалличности и зависимости интенсивности рефлексов отдельных фаз от условий обработки исходных аморфных предшественников La–Al-оксидных систем после воздействия ВФ. Речь идет о ряде образцов: 1 (смесь нитратов La и Al без предварительной температурной обработки) → 2 (сжигание крахмалсодержащего предшественника на воздухе) → 3 (сжигание на воздухе + прогрев при 600°C) (см. рис. 3).

(1) Степень кристалличности. Интенсивность всех рефлексов кристаллических фаз минимальна на дифрактограмме образца 2, который подвергся воздействию ВФ после сжигания крахмалсодержащего предшественника без последующей термообработки. Это может быть следствием того, что в двух других образцах образование зародышей кристаллических фаз либо произошло на предварительном этапе (образец 3), либо было более интенсивным в среде ВФ, содержащего аммиак (см. далее).

(2) Алюминат лантана состава LaAlO_3 со структурой перовскита. В образце 3 присутствуют две фазы алюмината лантана с различной кристаллической структурой: элементарная ячейка кристаллической решетки одной структуры относится к кубической сингонии, а решетка другой структуры — к орторомбической. При этом в образцах 1 и 2 присутствует только алюминат лантана с орторомбической структурой. Следует отметить, что в большинстве работ, посвященных синтезу и применению алюмината лантана [34–38], в которых представлены данные рентгенофазового анализа, фиксируется образование кубической и реже гексагональной фазы. Более того, в некоторых базах данных, в том числе, в базе данных, применяемого в данной работе дифрактомера (COD), отсутствует дифрактограмма орторомбической формы

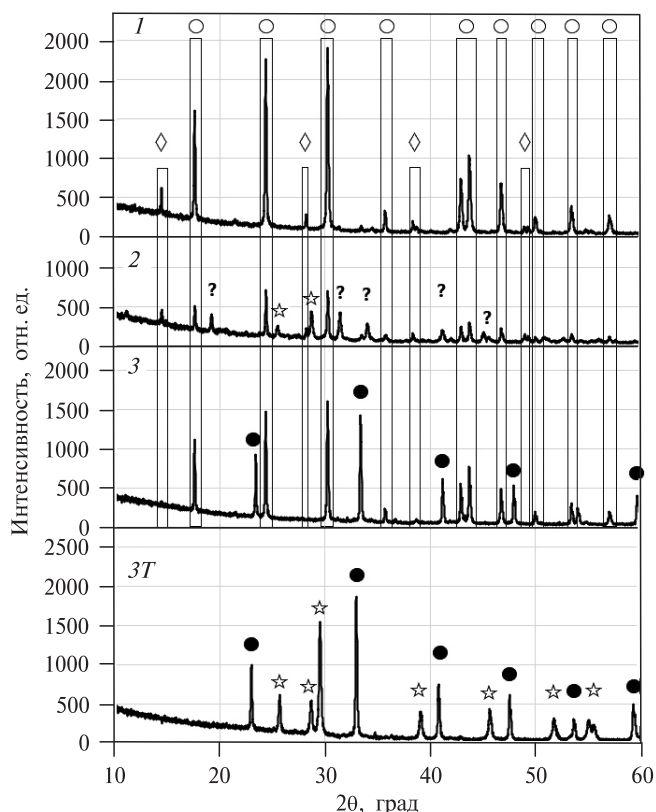


Рис. 3. Дифрактограммы образцов La—Al после обработки в среде ВФ:

1— до сжигания крахмалсодержащей массы; 2 — непосредственно после сжигания крахмалсодержащей массы; 3 — дополнительно прокалённые при 600 °С; 3Т — образец 3 после обработки в ВФ и последующего прогрева при 900 °С; ○ — LaAlO_3 (орторомбическая фаза); ● — LaAlO_3 (кубическая фаза); ◇ — AlOOH (бёмит); ☆ — La_2O_3 (гексагональная фаза, ПГ Р-3m1); ? — неидентифицированные фазы

LaAlO_3 . Рентгенофазовый анализ такой структуры приводится в базе данных проекта The Material Project (URL: <https://next-gen.materialsproject.org/>), где дифрактограмма этой фазы, очевидно, является результатом компьютерного моделирования. Этим можно объяснить смещение некоторых рефлексов в полученной нами дифрактограмме относительно референсной. Тем не менее, положение и соотношение интенсивностей наиболее характерных рефлексов позволяет однозначно отнести полученные данные для образцов 1—3 к орторомбической форме алюмината лантана. Также важным фактором, указывающим на возможность формирования этой фазы, является то, что она обнаруживается в образцах 1 и 2 после воздействия ВФ, но еще не подвергавшихся высокотемпературной обработке, в отличие от образцов, описанных в литературе.

(3) Бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$. Интенсивность рефлексов этой фазы низка во всех трех образцах и снижается в ряду образцов 1 → 2 → 3.

(4) Оксид лантана La_2O_3 . Это соединение фиксируется в свободном виде только в образце 2 в гексагональной модификации.

(5) Неидентифицированные фазы в образце 2. Рефлексы при $2\theta = 19,2; 31,4$ с некоторой долей вероятности можно отнести к Al_2O_3 (куб.). Вместе с этим, рефлекс при $2\theta = 19,2$ также является самой сильной линией в дифрактограмме орторомбической фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Остальные рефлексы, возможно, относятся к алюминатам лантана с иной стехиометрией: так линия $2\theta = 34,0$ является самой интенсивной в дифрактограмме фазы $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

На основании приведенного анализа можно предположить, что при обработке аморфных систем в среде ВФ происходит гидратация оксидных соединений, которые, в свою очередь, образуются в результате разложения нитратов под воздействием восстановителя (крахмала) и температуры (образцы 2–3) или гидролиза и восстановления аммиаком в ВФ (образец 1), с образованием как смешанных, так и индивидуальных гидроксидов, из которых в дальнейшем формируются оксидные фазы такого же элементного состава. Следует подчеркнуть еще раз, что два вида обработки — в среде ВФ и прокаливании при $900\text{ }^\circ\text{C}$ — приводят к образованию перовскитных фаз LaAlO_3 различной модификации: в первом случае возможно образование орторомбической фазы, а во втором — исключительно кубической. При этом прокаливании образцов 1 и 3, содержащих после обработки в среде ВФ фазу LaAlO_3 (орторомб.), приводит к ее исчезновению. Это наглядно иллюстрирует приведенная на рис. 3 дифрактограмма образца 3, прошедшего после воздействия ВФ термообработку при $900\text{ }^\circ\text{C}$: фаза LaAlO_3 (орторомб.) исчезает, несколько возрастает интенсивность рефлексов фазы LaAlO_3 (куб.) и появляются рефлексы, относящиеся к фазе La_2O_3 (гекс., ПГ P-3m1).

В случае же образца 2 наблюдается формирование оксида лантана как в кубической, так и в гексагональной (ПГ P321 и P63/mmc — см. табл. 1) модификации; в образце также обнаружена примесь кубической формы LaAlO_3 (см. рис. 4). Кроме того, величина $S_{\text{уд}}$ образцов 1–3 существенно снижается при прокаливании.

Что же касается образцов 4 и 5, в которых на предварительном этапе уже сформировалась фаза алюмината LaAlO_3 (куб.), то их фазовый состав в среде

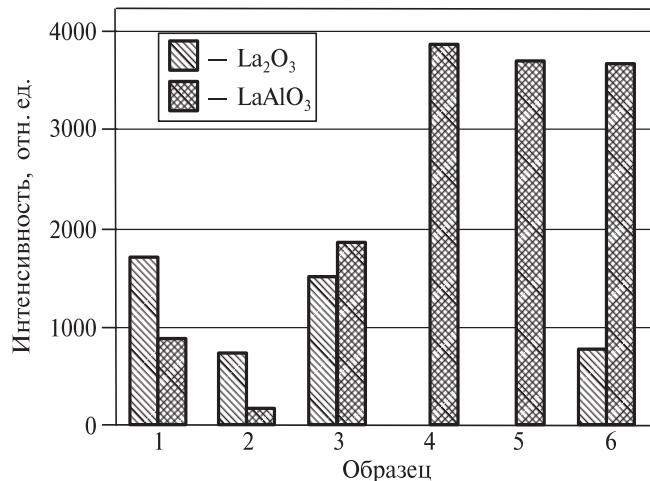


Рис. 4. Соотношение интенсивностей рефлексов основных фаз после прокаливании при $900\text{ }^\circ\text{C}$ образцов, прошедших различную предварительную обработку; номера образцов соответствуют табл. 2

Вкладка к статье П.Р. Васютина, М.Ю. Синёва, Ю.Д. Ивакина,
 Ю.А. Гордиенко, Е.А. Лагуновой «Синтез смешанных La–Al-оксидов
 с использованием обработки в среде водного флюида и их каталитические
 свойства в процессе окисления метана»

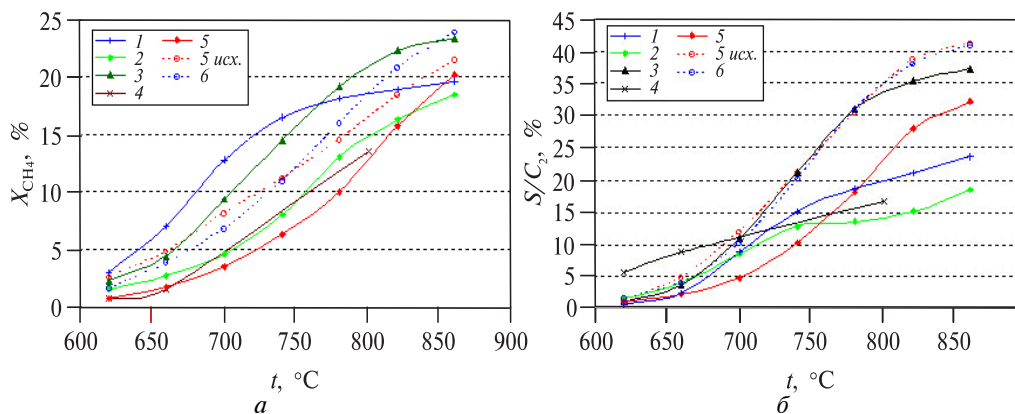


Рис. 5. Зависимости параметров процесса окисления метана от температуры при постоянной скорости подачи реакционной смеси метан-кислород (4 : 1):
 а — конверсия метана (X_{CH_4}); б — селективности по C_2 -углеводородам (S_{C_2})

ВФ не изменяется (табл. 2). Но при этом происходит двукратное снижение величины площади удельной поверхности, которая практически не изменяется при последующем прогреве при 900 °С. Это может говорить о стабилизации ранее сформированной структуры образца в среде ВФ.

Результаты исследования каталитических свойств полученных систем в процессе окисления метана представлены на рис. 5 (см. цветную вкладку). Здесь же приводятся данные для образца 5, т.е. прокаленного при 900 °С после сжигания крахмального предшественника на воздухе, но не прошедшего обработку в среде ВФ (далее обозначен как «5 исх.»).

На рис. 5 приведены зависимости конверсии метана и селективности по C_2 -углеводородам от температуры при постоянной скорости подачи смеси метан—кислород. Во всех случаях оба показателя возрастают с ростом температуры. Наилучшие результаты по выходу целевых продуктов ОКМ в области температур 750—860 °С достигаются в присутствии трех образцов:

- полученного термическим синтезом (5 исх.);
- прошедшего обработку при 600 °С после сжигания предшественника на основе крахмала ВФ (образец 3);
- полученного обработкой смеси оксида лантана и бёмита в ВФ (образец 6).

Более отчетливое представление об эффективности синтезированных образцов в процессе ОКМ дают данные, полученные при постоянной температуре (800 °С) и варьировании расхода реакционной смеси (в диапазоне 25—200 мл/мин). Результаты этих экспериментов представлены на рис. 6, где приведены данные о производительности по C_2 -углеводородам (количество этана и этилена, образующихся на единицу массы образца в единицу времени) и селективности по этим продуктам при 15 %-ной конверсии метана, а также о величинах удельной площади поверхности образцов.

Приведенные на рис. 6 данные показывают отсутствие корреляции величин степени превращения и производительности с $S_{уд.}$ даже в случае

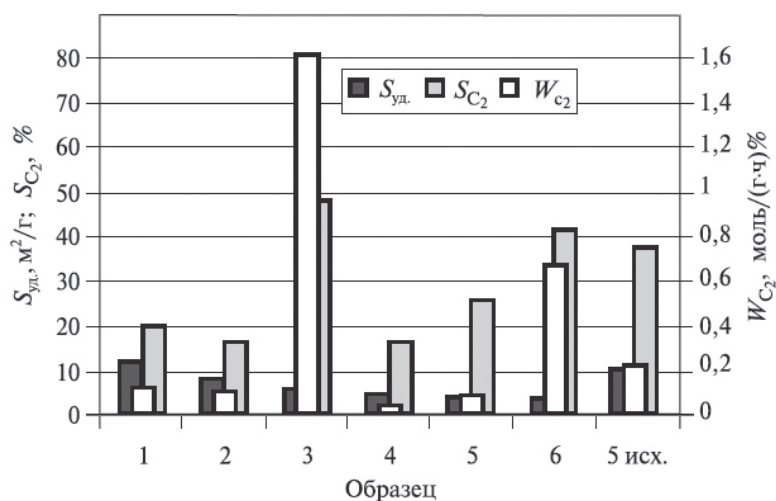


Рис. 6. Величины удельной поверхности ($S_{уд.}$) образцов La—Al-оксидов и данные о селективности (S_{C_2}) и производительности (W_{C_2}) по C_2 -углеводородам в их присутствии при 800 °С и 15%-ной конверсии метана

однофазных образцов 4 и 5, а также — селективности с производительностью. Отдельно отметим, что обработка в водном флюиде приводит к различным последствиям для каталитических свойств образцов 3 и 5: если исходно аморфный образец 3 оказался наиболее эффективным после обработки в среде ВФ и последующего прокаливания при 900 °С, то активность и селективность исходно кристаллического образца 5 со структурой кубического перовскита существенно снизились. Таким образом, все полученные данные указывают на высокую структурную чувствительность исследуемого каталитического процесса.

Наиболее селективными и одновременно производительными оказались образцы 3 и 6, прошедшие обработку в среде ВФ и содержащие после прокаливания при 900 °С две фазы — LaAlO_3 (куб.) и La_2O_3 (гекс., ПГ Р-3m1). Эти два образца резко выделяются по каталитическим свойствам в ряду синтезированных в данной работе систем. Можно считать, что наличие в смешанном La–Al-оксиде свободного La_2O_3 повышает его эффективность в процессе ОКМ вне зависимости от того, каким путем оксид лантана образуется — в результате распада орторомбической формы LaAlO_3 (образец 3) или разложения $\text{La}(\text{OH})_3$ (образец 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, можно считать установленным факт сильного влияния способа синтеза на структуру и каталитические свойства смешанных оксидов лантана и алюминия при постоянстве химического брутто-состава. При этом вся совокупность полученных данных не позволяет сделать однозначного вывода о соотношении между фазовым составом и удельной площадью поверхности La–Al-оксидных систем — с одной стороны и их каталитическими свойствами в процессе ОКМ — с другой. Тем не менее, можно констатировать, что наиболее эффективным в катализе оказался образец, полученный на основе крахмалсодержащего предшественника, прошедшего после сжигания термообработку при умеренной температуре (600 °С) без образования хорошо окристаллизованных фаз и последующую обработку в среде водного флюида. Такая процедура синтеза привела к формированию системы, содержащей кристаллические фазы алюмината и индивидуального оксида лантана, а также, по-видимому, свободного оксида алюминия, не образующего хорошо окристаллизованной отдельной фазы. Потребуется более детальное изучение формирования La–Al-оксидных систем с привлечением структурно чувствительных методов исследования и выяснения соотношений «состав — структура — каталитические свойства» для них.

Что касается воздействия водных флюидов на образцы смешанного La–Al-оксида, полученного сжиганием крахмалсодержащего предшественника, то его результат в значительной степени зависит от исходной степени упорядоченности (кристалличности) образца, которая, в свою очередь, определяется условиями предварительной термообработки.

Если до помещения в ВФ в системе уже сформировался хорошо окристаллизованный кубический алюминат лантана, то в среде ВФ происходит его дальнейшее упорядочение, которое сопровождается укрупнением частиц и снижением величины удельной площади поверхности. Возможно, при этом реализуется механизм, который ранее был выявлен при рекристаллизации

корунда в среде водного флюида [39]. Примечательно, что в случае корунда речь идет о простом оксиде. Позднее аналогичные изменения были зафиксированы при обработке титаната бария (имеющего, также как и алюминат лантана, структуру перовскита) [40]. По-видимому, в среде водного флюида поведенческие стабильных кристаллических форм аналогично: как правило, происходит их дополнительное упорядочение.

В отличие от этого, в не- (или слабо) окристаллизованной системе в среде ВФ возможна сегрегация компонентов с образованием индивидуальных оксидов и гидроксидов La и Al. Кроме того, зафиксировано образование при воздействии ВФ на аморфный предшественник орторомбической перовскитной фазы LaAlO_3 , дифрактограмма которой ранее была получена расчетным путем. Эти фазы при последующем прогреве превращаются (по крайней мере, частично) в соответствующие индивидуальные оксиды.

Вопрос об образовании при обработке в среде ВФ орторомбической формы алюмината лантана заслуживает отдельного рассмотрения. Можно было бы полагать, что в присутствии воды эта фаза каким-то образом стабилизируется гидроксильными группами. При дегидратации, вызванной последующим нагревом, она становится нестабильной, и происходит частичный переход в LaAlO_3 (куб.) и выделение фаз оксидов La и Al. Однако, как уже сказано выше, ранее дифрактограмма этой фазы была получена при моделировании структуры в рамках The Material Project. Указаний на экспериментальное ее получение авторам найти не удалось. И при моделировании никак не учитывалось возможное вхождение атомов водорода (в виде OH-групп) в структуру. При этом полученные экспериментально в нашей работе положения рефлексов на дифрактограмме и соотношения их интенсивностей хорошо совпадают с расчетными для системы, в которой атомы водорода (гидроксильные группы) заведомо отсутствуют. Введение же гидроксильных групп в эту систему должно резко менять баланс зарядов и неизбежно приводить к изменению стехиометрии по катионам, даже если все ионы кислорода не меняют своих позиций в структуре. Восстановление баланса заряда в таком случае облегчается в системе, содержащей катионы, способные менять степень окисления. Но ни La, ни Al таковыми не являются. В соответствии со сказанным, на данном этапе вопрос о том, что собой представляет фаза LaAlO_3 (орторомб.) и каким образом она превращается в кубическую и свободные оксиды при нагревании, остается открытым. Пока можно считать установленным лишь факт ее образования при обработке смешанной LaAl-оксидной системы в среде ВФ. В дальнейшем можно было бы сосредоточить усилия на получении однофазного образца, содержащего эту форму LaAlO_3 , и более тонкими методами исследовать ее состав и структуру.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.

2. Sim Y., Kwon D., An S., Ha J.-M., Oh T.-S., Jung J.C. // *Molecular Catalysis*. 2020. Vol. 489. P. 110925.
3. Lee G., Kim I., Yang I., Ha J.-M., Bin Na H., Jung J.C. // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 429. P. 55.
4. Sim Y., Yo J., Ha J.-M., Jung J.C. // *J. Energy Chemistry*. 2019. Vol. 35. P. 1.
5. Sim Y., Yang In., Kwon D., Ha J.-M., Jung J.C. // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 352. P. 134.
6. Schucker R.C., Derrickson K., Ali A.K., Caton N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 18434.
7. Kim I., Lee G., Na H.B., Ha J.-M., Jung J.C. // *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 435. P. 13.
8. Lim S., Choi J.-W., Suh D.J., Lee U., Song K.H., Ha J.-M. // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 352. P. 127.
9. Sato A., Ogo S., Takeno Yu., Takise K., Seo J.G., Sekine Y. // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. P. 10438.
10. Промышленный катализ в лекциях / Под ред. А.С. Носкова. Вып.1. М.: Калвис Пресс, 2005. 136 с.
11. Иванова Ю.А., Петров П.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 8. С. 38.
12. Reverchon E., Della Porta G., Sannino D., Lisi L., Ciambelli P. // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier. 1998. Vol. 118. P. 349.
13. Галкин А.А., Лунин В.В. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
14. Hutchings G.J., Bartley J.K., Webster J.M., Lopez-Sanchez J.A., Gilbert D.J., Kiely Ch.J., Carley A.F., Howdle S.M., Sajip S., Caldarelli S., Rhodes C., Volta J.C., Poliakoff M. // *J. Catalysis*. 2001, Vol. 197. Is. 2. P. 232.
15. Noyori R. // *Chem. Commun.* 2005/ Vol.14. P. 1807.
16. Tang Z.-R., Jones C.D., Aldridge J.K.W., Davies T.E., Bartley J.K., Carley A.F., Taylor S.H., Allix M., Dickinson C., Rosseinsky M.J., Claridge J.B., Xu Z., Crudace M.J., Hutchings G.J. // *ChemCatChem*. 2009. Vol. 1. P. 247.
17. Marin R.P., Ishikawa S., Bahruji H., Shaw G., Kondrat S.A., Miedziak P.J., Morgan D.J., Taylor S.H., Bartley J.K., Edwards J.K., Bowker M., Ueda W., Hutchings G.J. // *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 504. P. 62.
18. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. Vol. 130. P. 133.
19. Helir Joseph Muñoz, Sophia A. Korili, Antonio Gil. // *Materials*. 2022. Vol. 15. No 9. P. 3288.
20. Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer Jr H.K. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 210. Is. 1–2. P. 287.
21. Shigapov A.N., Jen H.-W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. Vol. 130. P. 1373.
22. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Chernyak S.A., Levanov A.V., Strokova N.E., Lunin V.V. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 90. P. 2157.
23. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Strokova N.E., Chernyak S.A., Lunin V.V. // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 51359.
24. Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Ya., Lunin V.V. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 485. P. 432.
25. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Lunin V.V. // *Molecules*. 2020. Vol. 25. No 18. P. 4242.
26. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Zhilyaev K.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya. // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 86.
27. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Maslakov K.I., Isaikina O.Ya., Golubina E.V. // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. No 12. P. 1575.
28. Golubina E.V., Kaplin I.Yu., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. No 18. P. 6095.
29. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O. Ya., Maksimov S.V., Golubina E.V. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 594. P. 153473.
30. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.
31. Васютин П.П., Лагунова Е.А., Синев М.Ю., Ивакин Ю.Д., Гордиенко Ю.А., Шашкин Д.П. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т. 16. № 3. С. 73.
32. Васютин П.П., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю., Ивакин Ю.Д., Лагунова Е.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т.16. № 4. С.14.

33. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. // Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36.
34. Zhang Q., Saito F. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 439.
35. Dhahri A., Horchani-Naifer K., Benedetti A., Enrichi F., Ferid M. // Opt. Mater. (Amst). 2012. Vol. 34 P. 1742.
36. Brylewski T., Bucko M.M. // Ceram. Int. 2013. Vol. 39. P. 5667.
37. Mendoza-Mendoza E., Montemayor S.M., Escalante-García J.I., Fuentes A.F. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95. P. 1276.
38. Li S., Bergman B., Zhao Z. // Mater. Chem. Phys. 2012. Vol. 132. P. 309.
39. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 4.
40. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V. // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 159. I. 104771.

SYNTHESIS OF MIXED La—Al-OXIDES USING TREATMENT IN WATER FLUID AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN METHANE OXIDATION

P.R. Vasyutin — Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8898-3317. E-mail: vasytinpavel@yandex.ru

M.Yu. Sinev — Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: mysinev@yandex.ru (for correspondence).

Yu.D. Ivakin — Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8416-3071. E-mail: ivakin@kge.msu.ru

Yu.A. Gordienko — Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5345-9208. E-mail: yurik-gordienko@yandex.ru

E.A. Lagunova — Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-2282-0080. E-mail: katerinaii@inbox.ru

The synthesis of mixed La—Al-oxide systems with the atomic ratio La : Al = 1 : 1 was studied. At the first stage, the dried mass containing La and Al nitrates and starch was burned. Heat treatment of the resulting amorphous product at a temperature of ≥ 700 °C leads to the formation of LaAlO₃ aluminate with a cubic perovskite structure. The composition and morphology of the product formed during subsequent processing in a water fluid (WF, density 0.2 g/cm³, 415 °C) medium depends on the degree of ordering of the precursor. Crystalline LaAlO₃ (cubic) in a WF medium undergoes additional ordering with a decrease in the specific surface area (S_{sp}) while maintaining the crystalline structure; further calcination at 900 °C does not lead to a change in the value of S_{sp} and structure. When processing an amorphous precursor in a WF medium, the value of S_{sp} increases and a mixture of LaAlO₃ aluminates of cubic and orthorhombic structure and La and Al hydroxides is formed. Further calcination at 900 °C leads to the formation of a mixture of LaAlO₃ (cub.), La₂O₃ (hex.) and, possibly, X-ray amorphous Al₂O₃. The synthesized systems were studied as catalysts for methane oxidation. There was no correlation between activity and selectivity for oxidative coupling products (ethane + ethylene) with the value of S_{sp} , but their dependence on the phase composition of the mixed La—Al-oxide was established. The systems that underwent intermediate treatment in a WF environment and contained the LaAlO₃ (cub.) and La₂O₃ (hex.) phases turned out to be the most efficient. The results obtained indicate the high structural sensitivity of the catalytic process parameters.

Key words: mixed oxides, synthesis, lanthanum aluminate, lanthanum oxide, structure, water fluid, catalysts, methane oxidation.

REFERENCES

1. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.
2. Sim Y., Kwon D., An S., Ha J.-M., Oh T.-S., Jung J.C. // Molecular Catalysis. 2020. Vol. 489. 110925.
3. Lee G., Kim I., Yang I., Ha J.-M., Bin Na H., Jung J.C. // Applied Surface Science. 2018. Vol. 429. P. 55.
4. Sim Y., Yo J., Ha J.-M., Jung J.C. // J. Energy Chemistry. 2019. Vol. 35. P. 1.
5. Sim Y., Yang In., Kwon D., Ha J.-M., Jung J.C. // Catalysis Today. 2020. Vol. 352. P. 134.
6. Schucker R.C., Derrickson K., Ali A.K., Caton N. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59 P. 18434.
7. Kim I., Lee G., Na H.B., Ha J.-M., Jung J.C. // Molecular Catalysis. 2017. Vol. 435. P. 13.
8. Lim S., Choi J.-W., Suh D.J., Lee U., Song K.H., Ha J.-M. // Catalysis Today. 2019. Vol. 352. P. 127.
9. Sato A., Ogo S., Takeno Yu., Takise K., Seo J.G., Sekine Y. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. P. 10438.
10. Promyshlennyj kataliz v lekciyah / Pod red. A.S. Noskova. Vyp.1. M.: Kalvis Press, 2005. 136 p. (in Russ.)
11. Ivanova Yu.A., Petrov R.V., Reshetnikov S.I., Isupova L.A. // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya. 2017. № 8. P. 38 (in Russ.).
12. Reverchon E., Della Porta G., Sannino D., Lisi L., Ciambelli P. // Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier. 1998. Vol. 118. P. 349.
13. Galkin A.A., Lunin V.V. // Uspekhi himii. 2005. Vol. 74. No 1. P. 24 (in Russ.).
14. Hutchings G.J., Bartley J.K., Webster J.M., Lopez-Sanchez J.A., Gilbert D.J., Kiely Ch.J., Carley A.F., Howdle S.M., Sajip S., Caldarelli S., Rhodes C., Volta J.C., Poliakov M. // J. Catalysis. 2001, Vol. 197. Issue 2. P. 232.
15. Noyori R. // Chem. Commun. 2005. Vol. 14. P. 1807.
16. Tang Z.-R., Jones C.D., Aldridge J.K.W., Davies T.E., Bartley J.K., Carley A.F., Taylor S.H., Allix M., Dickinson C., Rosseinsky M.J., Claridge J.B., Xu Z., Crudace M.J., Hutchings G.J. // ChemCatChem. 2009. Vol. 1. P. 247.
17. Marin R.P., Ishikawa S., Bahruji H., Shaw G., Kondrat S.A., Miedziak P.J., Morgan D.J., Taylor S.H., Bartley J.K., Edwards J.K., Bowker M., Ueda W., Hutchings G.J. // Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 504. P. 62.
18. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 130. P. 133.
19. Helir Joseph Muñoz, Sophia A. Korili, Antonio Gil. // Materials. 2022. Vol.15 (9). P. 3288.
20. Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer Jr H.K. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 210. Issues 1–2. P. 287.
21. Shigapov A.N., Jen H.-W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. Vol. 130. P. 1373.
22. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Chernyak S.A., Levanov A.V., Strokova N.E., Lunin V.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 90. P. 2157.
23. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Strokova N.E., Chernyak S.A., Lunin V.V. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 51359.
24. Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Ya., Lunin V.V. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 485. P. 432.
25. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Lunin V.V. // Molecules. 2020. Vol. 25. No 18. P. 4242.
26. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Zhilyaev K.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya. // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. P. 86.
27. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Maslakov K.I., Isaikina O.Ya., Golubina E.V. // Catalysts. 2022. Vol. 12. No 12. P. 1575.
28. Golubina E.V., Kaplin I.Yu., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I. // Molecules. 2022. Vol. 27. No 18. P. 6095.
29. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O. Ya., Maksimov S.V., Golubina E.V. // Appl. Surf. Sci. 2022. Vol. 594. P. 153473.

30. *Lagunova E.A., Ivakin Y.D., Sinev M.Y., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Gordienko Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 1163. DOI: 10.1134/S199079312007009X.
 31. *Vasyutin P.R., Lagunova E.A., Sinev M.Y., Ivakin Yu.D., Gordienko Yu.A., Shashkin D.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 1231. DOI: 10.1134/S1990793122070168.
 32. *Vasyutin P.R., Gordienko Y.A., Sinev M.Y., Ivakin Yu.D., Lagunova E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 1259. DOI: 10.1134/S199079312207017X.
 33. *Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D.* // Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36 (in Russ.).
 34. *Zhang Q., Saito F.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 439.
 35. *Dhahri A., Horchani-Naifer K., Benedetti A., Enrichi F., Ferid M.* // Opt. Mater. (Amst). 2012. Vol. 34 P. 1742.
 36. *Brylewski T., Bucko M.M.* // Ceram. Int. 2013. Vol. 39. P. 5667.
 37. *Mendoza-Mendoza E., Montemayor S.M., Escalante-García J.I., Fuentes A.F.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95. P. 1276.
 38. *Li S., Bergman B., Zhao Z.* // Mater. Chem. Phys. 2012. Vol. 132. P. 309.
 39. *Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 1205. DOI: 10.1134/S1990793118080055.
 40. *Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kholodkova A.A., Muravieva G.P., Rybalchenko V.V.* // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 159. I. 104771.
-
-