

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+544.023.57

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ НИЗКОГО И ВЫСОКОГО НАСЫЩЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Фадеев^{а, *}, А. П. Тронов^а, А. В. Толчев^а, Д. М. Галимов^б,
В. Е. Живулин^б, Р. С. Морозов^б, В. В. Авдин^б

^аЧелябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70Б, Челябинск, 454136 Россия

^бЮжно-Уральский государственный университет, Ленинский пр-т, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: vladislav_fadeev98@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Методами высокого и низкого насыщения синтезированы и проанализированы слоистые двойные гидроксиды магния-алюминия и смешанные оксиды на их основе. Показано, что существенное влияние на фазовый состав и формирование наноразмерных частиц с большой площадью поверхности оказывает скорость введения магний-алюминиевых систем в среду осаждаемого вещества. Все полученные образцы исследованы методами термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, рентгеновской дифрактометрии, электронно-растровой микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской и инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: слоистый двойной гидроксид, смешанный оксид, магний, алюминий, наночастицы, активная площадь поверхности

DOI: 10.31857/S0044457X22602036, EDN: SNEVVM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время смешанные оксиды магния-алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов привлекают все большее внимание исследователей с целью создания экологически безопасных катализаторов вследствие их большой площади поверхности [1, 2], кислотно-основных свойств [3–5], структурной стойкости, простоте и дешевизне синтеза и способности к легкой регенерации после эксплуатации [6]. Эти материалы содержат высокодисперсные компоненты, способствующие проведению сложных бифункциональных реакций. Существует множество источников, в которых сообщалось, что смешанные оксиды Mg–Al способны катализировать различные органические реакции с высокой селективностью и выходом продукта. К таким превращениям можно отнести конденсацию Клайзена–Шмидта [7], конденсацию Кнёвенагеля [8], альдольную конденсацию [9], различные процессы изомеризации олефинов [10], алкилирование [11] и реакцию Мервейна–Пондорфа–Верлея, в которой происходит восстановление альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов [12–14]. Кислотно-основные свойства смешанных оксидов Mg–Al, которые, как известно, важны для каталитической активности и селективности, сильно зависят от их химического состава и способов получения. На дан-

ный момент изучено множество механизмов синтеза смешанных оксидов из слоистых двойных гидроксидов (СДГ) соответствующих металлов, но одними из перспективных за счет простоты и дешевизны получения являются методы низкого (НН) и высокого насыщения (ВН) смеси [15]. Эти методы отличаются друг от друга мольными соотношениями добавляемых реагентов, концентрацией и природой щелочного агента, в котором происходит осаждение, временем полного осаждения и “старения”, температурой прокаливания и др.

Цель настоящей работы – сравнение и анализ полученных соединений на всех этапах синтеза смешанных оксидных систем магния-алюминия методами высокого и низкого насыщения с целью получения высокопористых материалов с большой площадью поверхности как перспективных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования проводили по двум методикам. По методу ВН готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в мольных соотношениях 3 : 1. Для этого в мерной колбе на 25 мл растворяли $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ массой 7.692 г (0.03 моль) и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

массой 3.751 г (0.01 моль). Далее раствор солей прибавляли по каплям к 75 мл раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 1.5 моль/л со скоростью 5.0 мл/мин. В ходе добавления раствора солей происходило изменение pH. Для поддержания pH системы в диапазоне 9.5–10.0 использовали раствор NaOH с концентрацией 1.6 моль/л. Процесс осаждения осуществляли при перемешивании со скоростью 400 об/мин и температуре 60°C. После внесения раствора солей полученную суспензию выдерживали при 80°C в течение 4 ч при постоянном перемешивании. После выдержки суспензию разделяли центрифугированием со скоростью 3500 об/мин, промывая осадок теплой дистиллированной водой до достижения нейтральной среды (pH 7.0–7.5) маточного раствора. Осадки сушили при пониженной влажности воздуха (в эксикаторе с CaCl_2) в течение 96 ч (образец ВН), а затем подвергали прокаливанию в муфельной печи в течение 4 ч при 500°C (образец ВН-500).

По методу НН готовили раствор, содержащий соли магния и алюминия, взятые в тех же мольных соотношениях 3 : 1. В данном случае в мерной колбе на 75 мл растворяли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 19.2 г (0.075 моль) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 9.4 г (0.025 моль). Раствор солей прибавляли по каплям со скоростью 0.5 мл/мин в колбу, наполненную 50 мл $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0.2 моль/л. Условия поддержания pH, промывания осадка, сушки и прокалывания образцов проводили по аналогии с предыдущей методикой. Полученные образцы обозначили как НН – осадок после сушки и НН-500 – после прокалывания при 500°C.

Рентгенофазовый анализ слоистых двойных гидроксидов и продуктов их прокалывания проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение). Средний размер кристаллитов и величину микронапряжений вычисляли по стандартным методикам [16]. Удельную площадь поверхности и поровые характеристики образцов измеряли методом капиллярной конденсации азота на приборе ASAP-2020. Морфологию поверхности и элементный состав образцов изучали с помощью электронно-растрового микроскопа высокого разрешения Jeol JSM-7001F, снабженного рентгеновским флуоресцентным анализатором EDS Oxford INCA X-max 80. Термический анализ образцов проводили с предварительным двукратным предвакуумированием в атмосфере воздуха (30 мл/мин) в корундовых микротиглях (85 мкл) с держателем для ТГ/ДСК типа S на синхронном термическом анализаторе Netzsch Jupiter STA 449 F3. Газообразные продукты термолита анализировали в квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos. ИК-спектроскопию проводили на аппарате Shimadzu IRAffinity-1S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение массы образцов ВН и НН при термической обработке и анализ газообразных продуктов термолита регистрировали при скорости нагрева 1 град/мин в диапазоне температур от 30 до 950°C. Полученные кривые ТГ–ДСК–МС изображены на рис. 1. По ним видно, что у образцов имеются три последовательных этапа разложения, на которых происходит потеря массы. Первый этап наблюдается в интервале 80–220°C, он соответствует удалению воды, адсорбированной на поверхности вещества, а также находящейся в межслоевом пространстве СДГ. Потеря массы составляет 13.04% для образца ВН и 12.58% для образца НН. Вторым этапом является удаление гидроксильных групп, координированных с катионами металлов Mg^{2+} и Al^{3+} в межслоевом пространстве. Также на этом этапе образовывались газообразные продукты термолита – CO_2 и NO_2 . Это позволяет предположить, что СДГ в своей структуре имел смешанные анионы как карбонатов, так и нитратов, находящихся в межслоевом пространстве молекулы. Количество нитратных групп по сравнению с остальными группами существенно мало. Можно заметить, что удаление в образце НН карбонат- и нитрат-анионов проходит в две стадии. Первая стадия фиксируется при температуре 260°C, а вторая, наибольшая по количеству удаляемых анионов, – при 325°C. Потеря массы образцами на втором этапе составляет 22.81 и 21.96% соответственно. Третий этап, протекающий при температурах выше 460°C, характеризуется фазовыми переходами в образцах, в ходе которых образуются смешанные оксидные системы [3]. Следует отметить, что у образца ВН при 580°C наблюдается второй этап удаления карбонатов и нитратов в небольших количествах. Потеря массы на этом этапе составляет 2.77 и 2.41% для образцов ВН и НН соответственно. Суммарная потеря массы в ходе термолита образцов ВН и НН составила 38.62 и 36.95%.

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН. На них можно наблюдать набор дифракционных максимумов, которые соответствуют фазе слоистого двойного гидроксида магния-алюминия (СДГ Mg–Al) [17, 18]. Для рефлексов фазы СДГ Mg–Al приведены индексы Миллера. Образец НН, в отличие от образца ВН, имеет острые симметричные максимумы. Образец, полученный методом ВН, является двухфазным и содержит фазу СДГ Mg–Al, а также фазу минерала шелковита, имеющего формулу $\text{Mg}_7(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ICCD card № 47-1880) [19].

На рис. 3 представлены фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН, прокаленных при 500°C, на которых наблюдается только набор

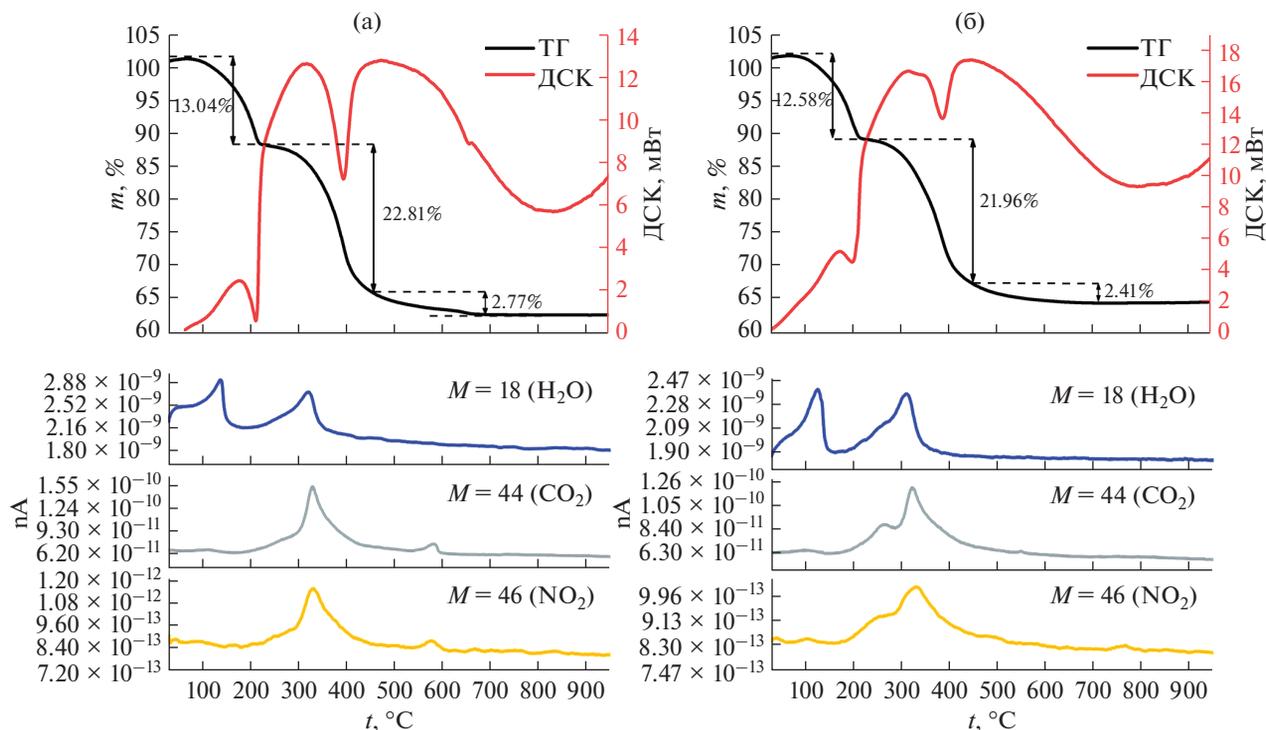


Рис. 1. Кривые ТГ–ДСК–МС образцов ВН (а) и НН (б).

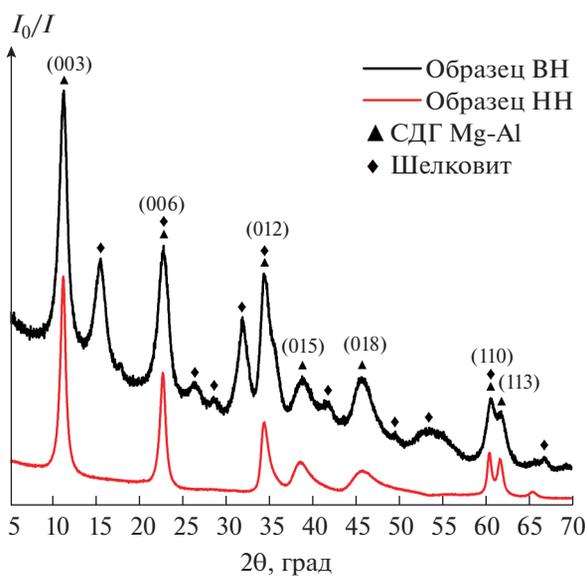


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов ВН и НН.

уширенных дифракционных максимумов, характерных для фазы минерала периклаза MgO [20] со средним размером кристаллов $D_{(200)} = 33 \pm 3 \text{ \AA}$. Рефлексы, относящиеся к оксидным соединениям Al_2O_3 , не наблюдаются, что свидетельствует об их рентгеноаморфном состоянии. В литературе

[21, 22] указывается на возможность образования твердого раствора, в котором катионы Al^{3+} находятся в кристаллической решетке MgO . Нами по рефлексу (220) был рассчитан параметр кубической элементарной ячейки MgO для образцов НН-500 и ВН-500, который в обоих случаях со-

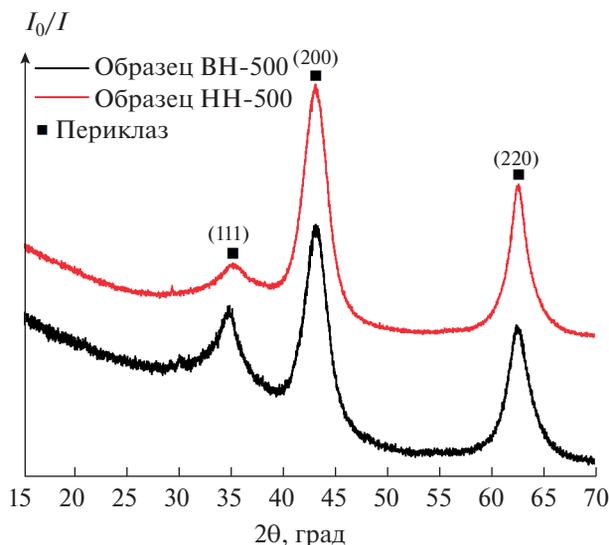


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм образцов ВН-500 и НН-500.

ставил $a = 4.18 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Следует отметить, что полученное значение отличается от такового для чистого MgO , которое составляет $a = 4.21 \text{ \AA}$ (ICCD card № 45-946). Таким образом, изменение параметров элементарной ячейки MgO в образцах НН-500 и ВН-500 свидетельствует в пользу образования твердого раствора, о котором упоминается в литературе [21, 22].

В табл. 1 представлены результаты рентгенографических исследований образцов, средний размер кристаллитов и величина микронапряжений. Проведена оценка среднего размера кристаллитов этих фаз, откуда следует, что эти фазы близки к нанокристаллическим.

Морфологию частиц полученных образцов изучали с помощью электронно-растровой микроскопии. На рис. 4 представлены электронные изображения исходных образцов ВН и НН и прокаленных при 500°C . Так, у образца ВН наблюдаются крупные агрегаты различной формы, размер которых варьируется от 0.5 до 5 мкм. Те, в свою очередь, состоят из более мелких частиц, размер которых изменяется в диапазоне от 150 до 800 нм.

В случае образца НН также наблюдаются крупные агрегаты различной формы, размер которых варьируется от 1 до 15 мкм. Они состоят из более мелких чешуйчатых частиц, имеющих тенденцию к гексагональной огранке. Их размер изменяется от 500 до 700 нм в поперечнике, толщина варьируется в интервале 50–100 нм.

По данным электронной микроскопии, существенных изменений в морфологии и размерах частиц в результате прокалывания образцов ВН и НН при 500°C не наблюдается. Стоит отметить, что в работе [23] прокалывание СДГ Mg-Al при 500°C в течение 3 ч приводило к заметным изме-

нениям в морфологии — полному исчезновению чешуйчатых частиц в образце.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав прокаленных образцов. Результаты приведены в табл. 2, из которой можно сделать вывод, что образец ВН-500 имеет состав $\text{Mg}_{1.82}\text{AlO}_{4.71}$, а образец НН-500 — $\text{Mg}_{2.56}\text{AlO}_{5.71}$. Отношение элементов $\text{Mg} : \text{Al}$ для образца ВН-500 изменилось до 2 : 1, а для НН-500 осталось неизменным — 3 : 1. Избыточную атомную массу кислорода можно объяснить большим количеством поверхностных дефектов, на что указывается в работе [19].

Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов представлены на рис. 5, 6. Так, в спектрах образцов ВН и НН наблюдается широкая полоса с максимумом при 3450 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей O-H , которые можно отнести как к гидроксильным группам, так и к молекулам воды, адсорбированным на поверхности, а также находящимся в межслоевом пространстве СДГ. Интенсивные полосы поглощения в области $1370\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих образцов относятся к валентным симметричным колебаниям связей C-O и N-O , которые характеризуют карбонат- и нитрат-анионы в межслоевом пространстве [24–27]. Полоса поглощения при 1096 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи C-O [25, 28, 29]. Соседний максимум в интервале $1560\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания связи O-H [30–32]. Предположительно, он перекрывается полосой поглощения валентной асимметричной связи C-O [25, 26]. Максимумы в области низких частот ($550\text{--}960 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о наличии колебаний в решетках октаэдрических про-

Таблица 1. Рентгенографические данные образцов

Образец	2θ, град	d, Å	hkl	I/I ₀ , %	Кристаллическая фаза. Средний размер кристаллитов D, Å. Величина микронапряжений ε, %
ВН	11.4	7.80	003	100	[Mg ²⁺] _{1-x} [Al ³⁺] _x (OH) ₂ (An) _{x/n} ⁻ · nH ₂ O (СДГ Mg-Al) D ₍₀₀₃₎ = 85 ± 5 ε = 3.44 * Mg ₇ (CO ₃) ₅ (OH) ₄ · 24H ₂ O (Шелковит)
	15.5	5.72*	100	58	
	22.8	3.90	006	61	
	26.2	3.39*	041	28	
	28.8	3.10*	131	25	
	32.1	2.77*	013	44	
	34.6	2.59	012	55	
	35.5	2.52*	233	40	
	38.8	2.32	015	30	
	42.5	2.12*	123	25	
	46.1	1.97	018	31	
	53.4	1.71*	145	18	
	60.8	1.52	110	25	
	61.7	1.50	113	21	
НН	11.4	7.80	003	100	[Mg ²⁺] _{1-x} [Al ³⁺] _x (OH) ₂ (An) _{x/n} ⁻ · nH ₂ O (СДГ Mg-Al) D ₍₀₀₃₎ = 85 ± 5 ε = 3.44
	22.8	3.90	006	58	
	34.6	2.59	012	36	
	38.9	2.32	015	18	
	45.5	1.99	018	15	
	60.4	1.53	110	22	
	61.8	1.50	113	19	
ВН-500	34.7	2.58	111	72	MgO (Периклаз) D ₍₂₀₀₎ = 33 ± 3 ε = 3.00
	43.0	2.10	200	100	
	62.6	1.48	220	64	
НН-500	35.1	2.56	111	37	MgO (Периклаз) D ₍₂₀₀₎ = 33 ± 3 ε = 2.98
	43.2	2.09	200	100	
	62.6	1.48	220	65	

странств СДГ. К ним относятся различные колебания связей Mg–O и Al–O.

ИК-спектры прокаленных при 500°C образцов (рис. 6) фиксируют ослабление максимумов при 1430 см⁻¹, все еще указывающих на наличие нитратов и карбонатов в молекуле смешанного оксида. Учитывая данные масс-спектрометрии при термоллизе (рис. 1), следует отметить, что полное удаление анионов возможно лишь при более высоких температурах (~600°C). Похожий вывод сформулирован в работе [33]. Максимумы в областях 3450 и 1630 см⁻¹, характеризующие колебания связи O–H, также заметно ослабевают, что объясняется частичным удалением молекул воды в ходе прокаливания.

На рис. 7 приведены кривые изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение мезопор и микропор для всех полученных образцов. По классификации ИЮПАК, изотермы можно отнести к кривым физической сорбции типа IV(a) с петлей гистерезиса типа H3, что свидетельствует о наличии в структуре пластинчатых слоев, сеть

Таблица 2. Элементный состав образцов

Образец	Атомная масса, %			
	Mg	Al	O	сумма
ВН-500	24.1(8)	13.2(7)	62.5(5)	100
НН-500	27.6(2)	10.7(8)	61.6(0)	100

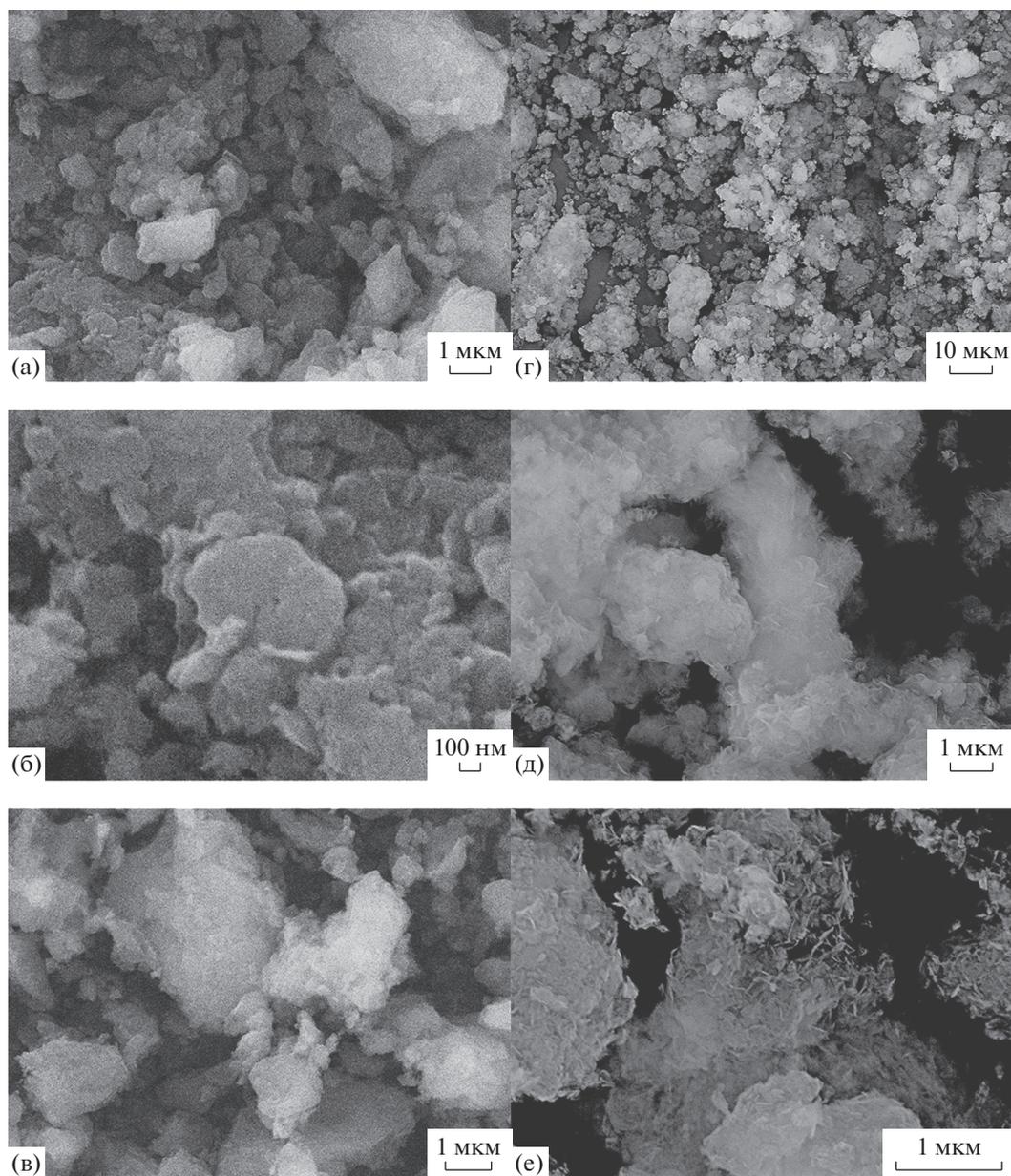


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов при различных увеличениях: (а, б) ВН; (в) ВН-500; (г, д) НН; (е) НН-500.

пор которых составляют макропоры, не полностью заполненные поровым конденсатом [34]. Результаты анализов методом БЭТ приведены в табл. 3.

Кривая распределения пор по размерам для всех образцов характеризуется наличием мезопор (рис. 7б) с диаметром пор от 5 до 45 нм и микропор (рис. 7в) диаметром от 0.9 до 2.2 нм. Для образца ВН удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили $22.8 \text{ м}^2/\text{г}$, 0.0710 и $0.0049 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Образец ВН-500 обладает лучшими поровыми характеристиками,

чем его предшественник, что указывает на благоприятное влияние термической обработки на формирование пористой структуры. Так, площадь поверхности увеличилась и составила $41.57 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезо- и микропор составил 0.1481 и $0.0118 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Преобладают мезопоры диаметром 5–20 нм, наибольшее количество мезопор имеет диаметр 9 нм. Что касается микропор, то наблюдается преобладание пор диаметром от 0.9 до 1.5 нм. Наибольшее количество микропор составили поры диаметром 0.94 нм. Образцы, синтезированные по методу низкого насыщения, ха-

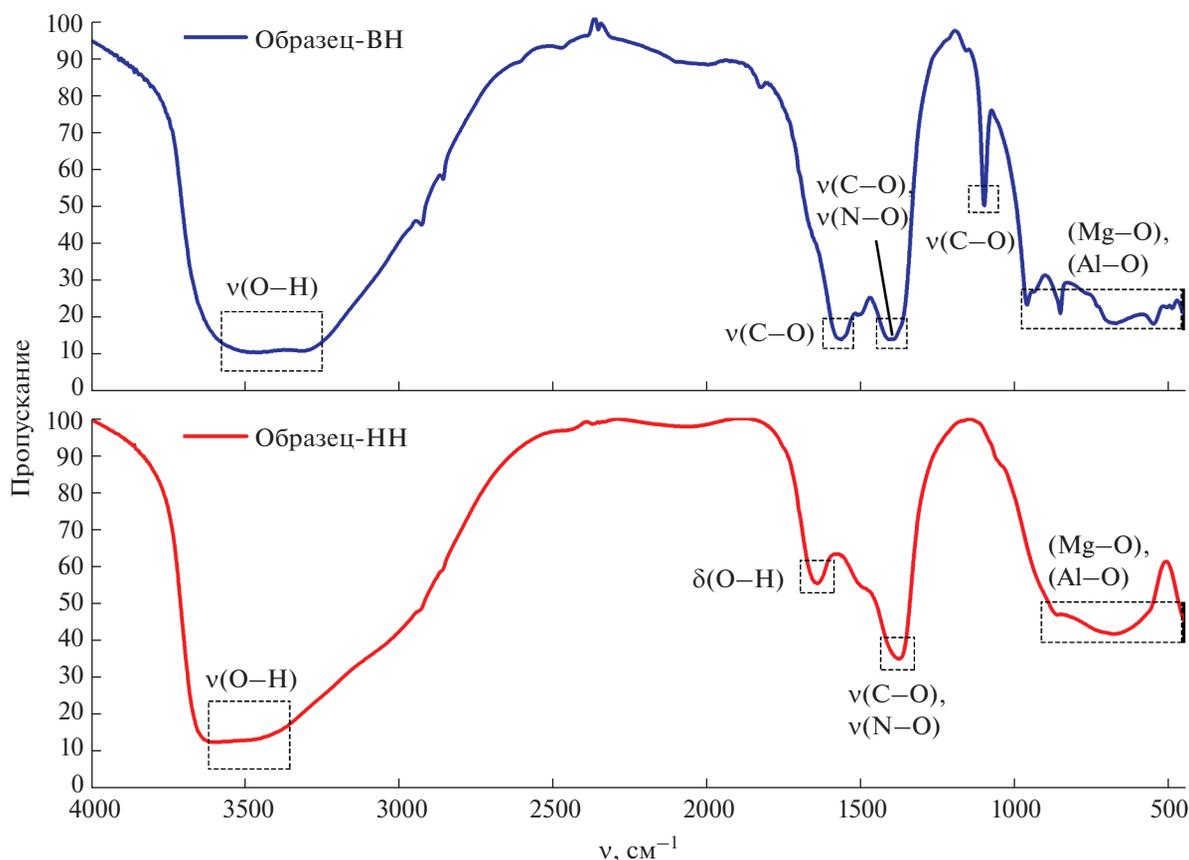


Рис. 5. ИК-спектры образцов ВН и НН.

рактируются более высокими значениями поровых характеристик. Так, для образца НН удельная площадь поверхности, объем мезопор и микропор составили 197 м²/г, 0.9322 и 0.0630 см³/г соответственно. Кривая распределения пор по размерам характеризуется наличием мезопор с диаметром пор от 5 до 45 нм и микропор диаметром от 0.9 до 2.2 нм. Наибольшее количество мезопор имеет диаметр 9 нм, микропор – 1.4 нм. После прокаливании при 500°С поровые характеристики, в отличие от образцов, синтезированных по методу высокого насыщения, уменьшились. Так, площадь поверхности образца НН-500 со-

ставила 153.46 м²/г, объем мезопор и микропор – 0.6494 и 0.0474 см³/г соответственно. Наибольшее количество мезопор составили поры с диаметром 11 нм, микропор – с диаметром 1.1 нм.

Наименьшие результаты поровых характеристик в методике высокого насыщения связаны, по-видимому, с большой скоростью зародышеобразования, при которой первичные частицы не успевают полностью сформироваться, а на их поверхности уже образуются новые продукты реакции. Это отчетливо видно из результатов исследований морфологии образцов, полученных методом электронно-растровой микроскопии.

Таблица 3. Удельная поверхность и поровые характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
ВН	22.80	0.0710	0.0049
ВН-500	41.57	0.1481	0.0118
НН	197.74	0.9322	0.0630
НН-500	153.46	0.6494	0.0474

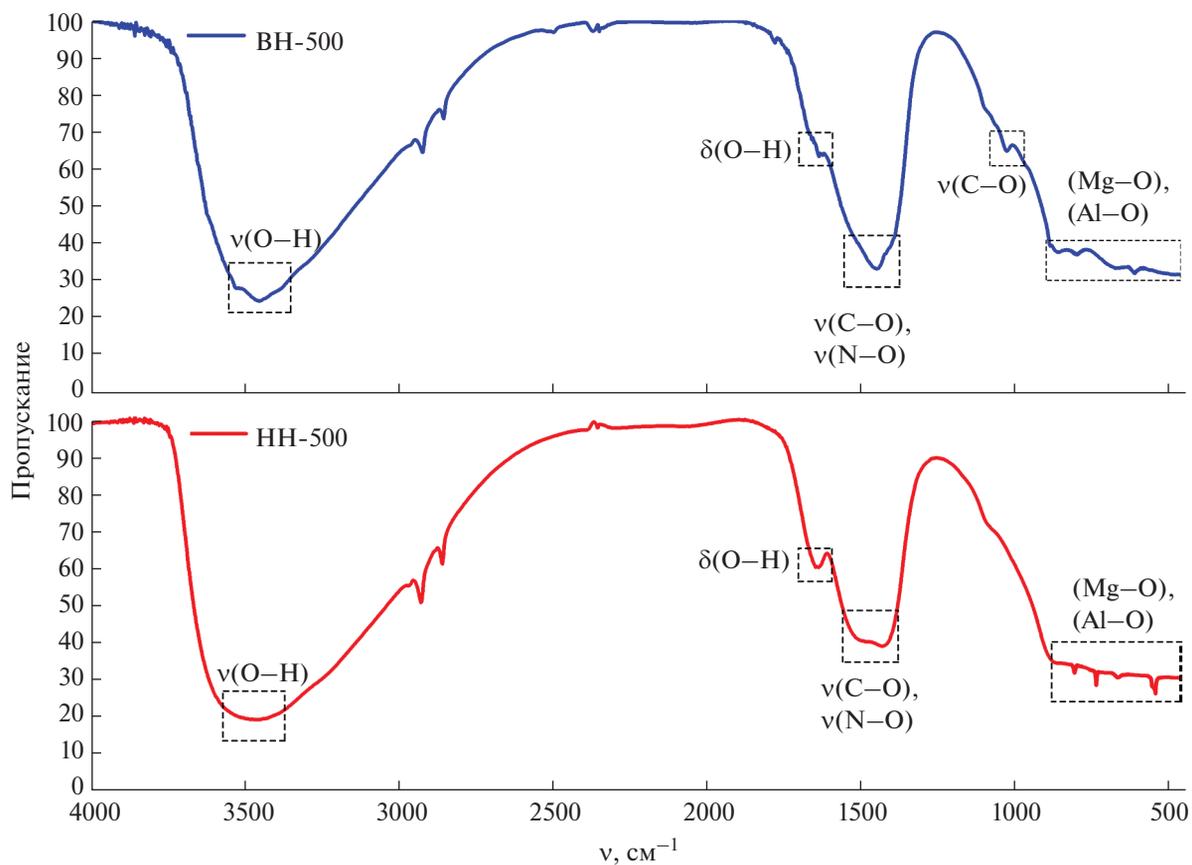


Рис. 6. ИК-спектроскопия образцов ВН-500 и НН-500.

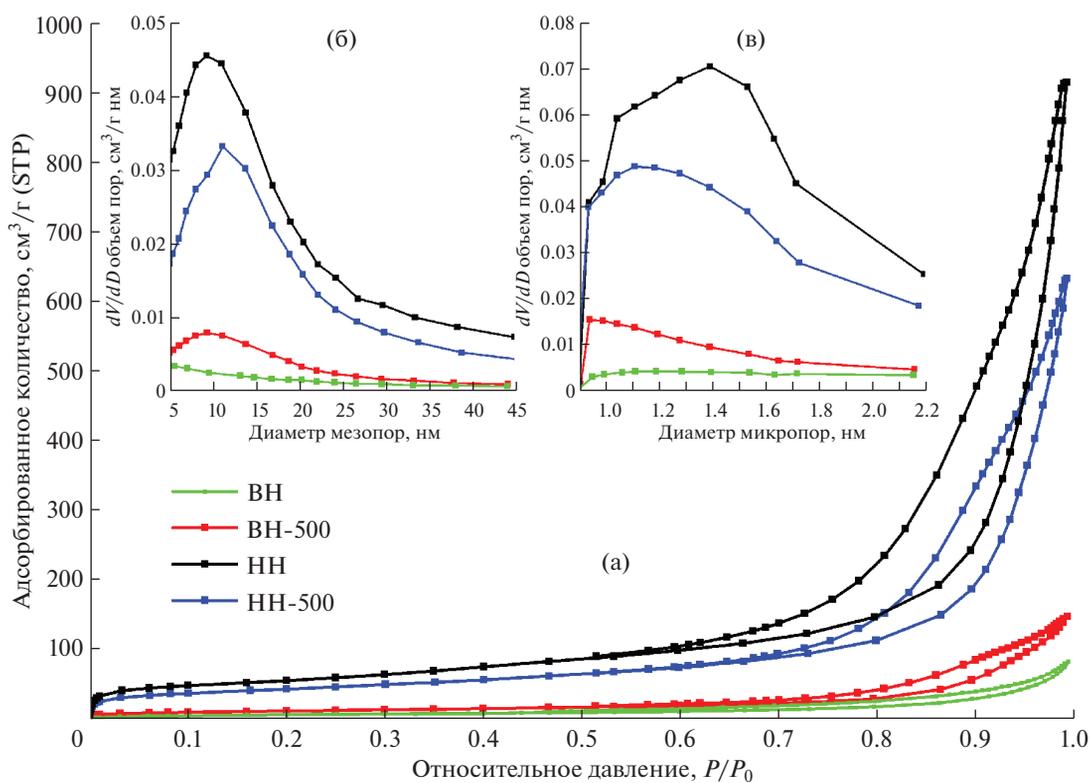


Рис. 7. Кривые изотермы адсорбции-десорбции азота (а), распределения мезопор (б) и микропор по размерам (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования проведено сравнение и выполнен анализ методов получения смешанных оксидов магния-алюминия на основе слоистых двойных гидроксидов соответствующих металлов. Обнаружено, что существенное влияние на поровые характеристики и формирование большей удельной поверхности оказывает скорость подачи раствора-осадителя.

Показано, что в случае высокого насыщения происходит образование смеси фаз слоистого двойного гидроксида Mg–Al и шелковита, что снижает сорбционные характеристики материала. Однако последующая термическая обработка при 500°C оказывает благоприятное воздействие на формирование пористой структуры.

Образец, синтезированный по методу низкого насыщения, представляет собой однофазный слоистый двойной гидроксид магния-алюминия, который характеризуется большей площадью поверхности по сравнению с двухфазным образцом, полученным методом высокого насыщения.

Установлено, что дальнейшее прокаливание при 500°C ведет к снижению пористости образца, полученного методом низкого насыщения, в то время как для образца, полученного методом высокого насыщения, пористость после прокаливания возрастает.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hájek M.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 263. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.006>
2. *Tanaka R., Ogino I., Mukai S.R.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 12. P. 16916. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02557>
3. *Kuljiraseth J.* // Appl. Catal. B. 2019. V. 243. P. 415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.073>
4. *Kocík J.* // J. Mol. Catal. 2021. V. 516. P. 111946. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111946>
5. *Octavian D.P., Didier Tichit I.C.M.* // Appl. Clay Sci. 2012. V. 61. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.03.006>
6. *Dixit M., Manish D., Manish M. et al.* // Chem. Eng. Ind. J. 2013. V. 19. № 2. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.028>
7. *Climent M.J., Corma A., Iborra S., Primo J.* // J. Catal. 1994. V. 151. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1008>
8. *Pérez C.N.* // Química Nova. 2009. V. 32. № 9. P. 2341. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900020>
9. *Hora L.* // Catalysis Today. 2014. V. 223. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.022>
10. *Jorge P., Joseph L., François F.* // Catalysis J. 2002. V. 211. № 1. P. 150. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3706>
11. *Bolognini M.* // Catal. Today. 2002. V. 75. № 1–4. P. 103. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00050-0)
12. *Xiao Z.* // Mol. Catal. 2017. V. 436. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.016>
13. *Cosano D., Hidalgo-Carrillo J., Esquivel D. et al.* // J. Porous Mater. 2020. V. 27. № 2. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00825-8>
14. *Quesada J., Faba L., Diaz E., Ordonez S.* // Appl. Catal. A. 2017. V. 542. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.001>
15. *He J., Wei M., Li B. et al.* // Structure and Bonding Layered Double Hydroxides. 2006. V. 89–119. <https://doi.org/10.1007/430/006>
16. *Горелук С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
17. *Kong L.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 371. P. 893. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.116>
18. *Leont'eva N.N., Drozdov V.D., Bel'skaya O.B., Cherepanova S.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.1134/S1070363220030275>
19. *Nguyễn K.D.H., Hoàng N.D.* // Vietnam J. Sci. Technol. 2015. V. 52. № 6. P. 755. <https://doi.org/10.15625/0866-708X/52/6/3636>
20. *Libor Č., Petr K., Lucie S., Martin H.* // Top. Catal. 2013. V. 56. № 9–10. P. 586. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0008-3>
21. *Débora L.C., Roberto R.A., Michelly T.R. et al.* // Appl. Catal. A. 2012. V. 415–416. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.009>
22. *Kikhtyanin O., Capek L., Smoláková L. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
23. *Masoud S., Afshin T.M., Seyed A.H., Sakineh M.* // J. Water Environ. Nanotechnol. 2021. V. 6. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.22090/jwent.2021.01.007>
24. *Huang P.P.* // RSC. Adv. 2015. V. 5. № 14. P. 10412. <https://doi.org/10.1039/C4RA15160G>
25. *Varga G., Szabados M., Kukovecz Á. et al.* // Mater. Res. Lett. 2020. V. 8. № 2. P. 68. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1700199>
26. *Abniki M., Moghimi A., Azizinejad F.* // JSCS. 2020. V. 85. № 9. P. 1223. <https://doi.org/10.2298/JSC191011004A>

27. *Chen L., Sun B., Wang X. et al.* // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. № 17. P. 2268.
<https://doi.org/10.1039/C3TB00044C>
28. *Huang P.-P., Cao C.-Y., Wei F. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 14. P. 10412.
<https://doi.org/10.1039/C4RA15160G>
29. *Cardinale A.M., Carbone C., Consani S. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/cryst10060443>
30. *Hag-Soo K., Yohtaro Y., Je-Deok K. et al.* // *Solid State Ionics.* 2010. V. 181. № 19–20. P. 883.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.037>
31. *Wang X., Zhu X., Meng X.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 56. P. 34984.
<https://doi.org/10.1039/c7ra04646d>
32. *Aisawa S., Nakada C., Hirahara H. et al.* // *Appl. Clay Science.* 2019. V. 180. P. 105205.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105205>
33. *Zaghouane-Boudiaf H., Boutahala M., Arab L.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 187. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.112>
34. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>