

УДК 532.135:531.212

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2014 г. А. Н. Мурашкевич*, О. А. Алисиенок*, И. М. Жарский*, Е. В. Коробко**,
Н. А. Журавский**, З. А. Новикова**

*Белорусский государственный технологический университет
220006 Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а

**Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси
220072 Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 15
e-mail: man@bstu.unibel.by

Поступила в редакцию 06.11.2013 г.

Изучены свойства электрореологических жидкостей, в которых дисперсной фазой служили частицы нанодисперсного диоксида титана, полученного золь-гель методом, модифицированного оксидами металлов. Диоксид титана имеет структуру анатаза с размером кристаллитов 8–10 нм и удельной поверхностью, равной 90–140 м²/г. Установлено, что величина электрореологического отклика наполнителя определяется величиной удельной поверхности и количеством модифицирующего компонента. Максимальный электрореологический отклик установлен для диоксида титана, модифицированного оксидом алюминия, при содержании Al = 6.5–7 мол. % по отношению к TiO₂.

DOI: 10.7868/S0023291214040119

ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к диоксиду титана постоянно растет. Наряду с давно известными областями применения (пигмент, наполнитель эластомеров) появляются и новые: диоксид титана стали использовать в качестве наполнителя электрореологических жидкостей (ЭРЖ) [1–4], фотокатализатора [5–10]. Эффективность применения диоксида титана зависит от таких характеристик, как дисперсность, состояние поверхности, а также электрофизических свойств: проводимости, наличия носителей заряда, их подвижности и т.д.

ЭРЖ относятся к числу материалов нового поколения, реологические свойства которых (вязкость, предел текучести, модуль сдвига) можно изменить воздействием внешнего электрического поля. При включении электрического поля ЭРЖ быстро (в течение доли секунды) переходят от жидкотекучего состояния к вязкопластичному, вследствие чего их можно использовать в качестве рабочих сред электрически управляемых механизмов в некоторых отраслях машиностроения, робототехники, смарт-технологий [11, 12]. ЭРЖ – это дисперсная система с поляризующейся в электрическом поле дисперсной фазой. В качестве дисперсионной среды используют жидкости, обладающие низкой диэлектрической про-

ницаемостью (трансформаторные масла, нафтен, циклогексан и др.).

В качестве дисперсной фазы ЭРЖ используются микро- и наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические материалы органоминеральной природы. Часто в качестве активатора электрореологического эффекта (ЭРЭ) выступает вода, адсорбированная или межслоевая (5–15 мас. %) [13–15]. Предполагается, что наличие воды в наполнителе приводит к появлению мобильных поверхностных носителей заряда, миграция которых при воздействии электрического поля создает межфазную поляризацию на границе раздела между частицами наполнителя и дисперсионной средой, что вызывает структурирование частиц. Однако высокая плотность тока и ограниченность температурного диапазона использования снижает эффективность ЭРЭ и возможности применения ЭРЖ, содержащих воду в наполнителе. Поэтому в последнее время все большее внимание уделяется разработке и исследованию безводных ЭРЖ.

Для создания эффективных наполнителей ЭРЖ перспективным направлением представляется структурная и поверхностная модификация нанодисперсных неорганических оксидов с использованием воспроизводимых методов синтеза. Переход к наноразмерным компонентам дисперсной фазы позволяет решить ряд задач, связанных с повышением устойчивости коллоидной

системы, ослаблением эффектов расслоения при воздействии электрического поля.

Среди многочисленных известных методов получения диоксида титана [16–18] золь–гель метод приобретает все большее значение, поскольку позволяет получать наноразмерные частицы заданной структуры и свойств, контролировать состояние системы на промежуточных этапах синтеза.

Титансодержащими предшественниками в золь–гель методе наряду с алкоксидами титана могут успешно выступать и неорганические производные: хлориды титана в виде индивидуальных соединений (TiCl_4) или их растворы, например, TiCl_3 в HCl . TiCl_3 получают растворением титанового порошка в HCl при температуре 70–80°C. Существует промышленное производство данных продуктов, что позволяет оценивать их как реальный потенциальный источник сырья для создания крупномасштабного производства диоксида титана.

Ранее [4, 19–24] было показано, что модифицирование диоксида титана оксидами некоторых металлов, формирование нанокристаллической структуры анатаза в присутствии темплатов и структурообразователей позволяет перевести его в разряд термостабильных структурно-чувствительных материалов. Их электрореологическая активность (ЭРА) обусловлена в меньшей степени эффектами поляризации молекул воды и гидроксильных ионов, а в большей – формированием дефектов структуры.

Целью настоящей работы являлось изучение условий и разработка метода получения диоксида титана с развитой удельной поверхностью, модифицированного катионами некоторых металлов, с использованием тетрахлорида титана в качестве прекурсора и исследование его физико-химических свойств и ЭРА в составе ЭРЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным компонентом для получения наноразмерного диоксида титана являлся золь TiO_2 , получаемый пептизацией предварительно осажденного гидратированного диоксида титана. Осаждение TiO_2 проводили 20%-ным водным раствором карбоната аммония из раствора TiCl_4 в изопропиловом спирте (ИПС) до pH 4.5–5.5. Раствор TiCl_4 в ИПС более удобен для применения, чем водный раствор, поскольку может храниться длительное время без видимых признаков протекания процесса гидролиза. Осадок тщательно промывали водой до отсутствия анионов хлора. Пептизацию осадка проводили преимущественно при массовой концентрации TiO_2 в образующемся золе $\approx 3\%$. В качестве стабилизатора частиц золя TiO_2 использовали азотную кислоту, анион

которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью по отношению к титану. Мольное отношение водорода к титану (H/Ti) поддерживали равным примерно 0.6–0.8. Эффективный размер частиц в золе оценивали турбидиметрическим методом Релея. После окончания процесса пептизации эффективный диаметр частиц золей составлял 10–20 нм. Далее продукт сушили при 150°C и отжигали при 600°C в течение 3 ч.

Модифицированный диоксид титана получали введением соответствующего компонента в готовый золь TiO_2 . Водные растворы нитратов или хлоридов элементов вводили в золь диоксида титана при ультразвуковом диспергировании. Одновременно с введением модифицирующего компонента для улучшения структурно-адсорбционных характеристик добавляли различные структурообразующие компоненты (СОК): додециламин (ДДА), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), гексаметилентетрамин (ГМТА), полиэтиленгликоль (ПЭГ) при массовом отношении $\text{СОК/TiO}_2 = 1.5$. Проводили серию экспериментов по изучению влияния количества и природы вводимых модифицирующих компонентов и СОК, температурных и временных условий обработки на структурно-сорбционные характеристики наполнителя и его ЭРА. Учитывая высокую гидрофильность нанодисперсного диоксида титана, образцы хранили в условиях, исключающих контакт с атмосферной влагой.

Удельную поверхность наполнителей определяли по адсорбции фенола из раствора в *n*-гептане. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11^\circ\text{--}70^\circ$ со скоростью сканирования 2 град/мин. Размер кристаллитов D (нм) оценивали, используя известное уравнение Шеррера.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометре ЭС 2402 с использованием рентгеновского излучения K_α -линии Mg ($h\nu = 1253.6$ эВ), для калибровки использована линия C1s от поверхностных углеводородных загрязнений, для которой энергия связи принята равной 284.6 эВ.

Для определения ЭРА образцов готовили ЭРЖ на основе полученных порошков с массовой концентрацией 5, 30 и 60% в трансформаторном масле. Реологические измерения были выполнены на вискозиметре Rheotest 2.1 и на реометре Physica MCR 301. В обоих случаях использовали измерительные ячейки, состоящие из двух коаксиальных цилиндров. Задавалась скорость вращения внутреннего цилиндра, определяющая величину скорость сдвига жидкости. Измерялся момент сил, действующий на цилиндр, по которому рассчитывали величину напряжения сдвига. Напря-

Таблица 1. Влияние природы модифицирующего компонента на удельную поверхность наполнителя и ЭРО суспензии, полученной при использовании в качестве СОК ДДА и содержащей 5 мас. % наполнителя. Температура сушки 150°C, температура отжига 600°C, время отжига 3 ч; скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ с}^{-1}$, $E = 3 \text{ кВ/мм}$

№ образца	Модификатор	Мольное отношение Ме/Тi	Радиус катиона, нм	$S_{уд}$, м ² /г	ЭРО	
					τ , Па	J , мкА/см ²
1*	—	—	0.0610	37	5	0.02
2	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	7.0	0.1030	94	81	12.3
3	Ga(NO ₃) ₃ · 8H ₂ O	6.0	0.0062	91	39	1.3
4	Y(NO ₃) ₃	6.0	0.0890	142	59	5.5
5	La(NO ₃) ₃	6.0	0.1016	112	67	3.9
6**	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	6.0	0.0540	130	84	8.9
7***	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	5.7	0.0540	43	24	0.3
8	ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	10	0.0720	39	31	0.7
9	SnCl ₂ · 2H ₂ O	6	0.0690	42	39	3.5

* Образец, полученный в присутствии ЦТАБ, отмытый от СОК и отожженный при 450°C в течение 3 ч;

** Al(NO₃)₃ · 9H₂O вводили перед пептизацией осажденного TiO₂;

*** СОК не вводили.

женность прикладываемого электрического поля E изменяли в интервале 0–4 кВ/мм, скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ с}^{-1}$. Одновременно фиксировали плотность тока J в ЭРЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы диоксида титана, полученного золь–гель методом в присутствии ДДА. Известно, что гидратированный диоксид титана, полученный осаждением из растворов тетраоксида титана при комнатной температуре, является аморфной фазой. При пептизации он превращается в коллоидный раствор с частицами размером 10–20 нм, при этом оставаясь также аморфной фазой. В процессе дальнейшей термической обработки он частично теряет

воду (химически и координационно связанную), при этом происходит упорядочение расположения частиц и переход аморфной фазы в кристаллическую (со структурой анатаза).

Размер кристаллитов анатаза зависит не только от условий формирования частиц на начальной стадии, степени их гидратации, режима сушки и прокаливания продукта, но и, как это показано на рис. 1, от количества введенных структурообразующего и модифицирующего компонентов. Введение модифицирующего компонента и ДДА позволяет уменьшить размер образующихся кристаллитов в 3–4 раза и увеличить удельную поверхность продукта по сравнению с диоксидом титана, полученным без таковых, в два–три раза (табл. 1).

В ряду исследованных модифицирующих компонентов наибольшие удельная поверхность и ЭРА получены для Ce, Y, La, Al. В этой группе катионов только катионы Al³⁺ сопоставимы по величине ионного радиуса с катионами Ti⁴⁺ (0.054 и 0.061 нм соответственно), что позволяет предположить возможность частичного замещения катиона Ti⁴⁺ на Al³⁺ в узлах кристаллической решетки. Поскольку при этом учитывается возможность гетеровалентного модифицирования, следует ожидать изменения концентрации свободных носителей заряда. Ионные радиусы других исследованных элементов заметно больше, чем у титана (0.07–0.11 нм), что может являться причиной пространственных затруднений и невозможности замещения ими катиона Ti⁴⁺. Ранее было показано [25, 26], что введение Al в количествах менее 1.5 мол. % по отношению к TiO₂ приводит к снижению электропроводности диоксида титана.

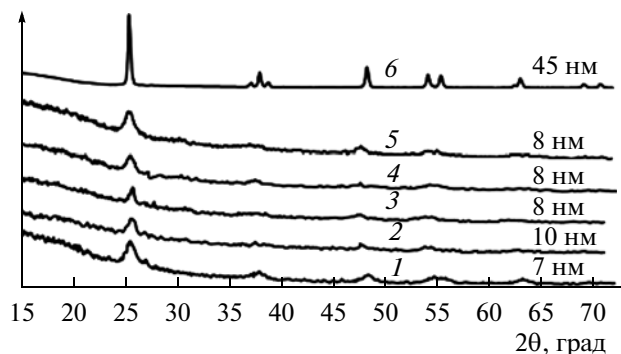


Рис. 1. Рентгенограммы диоксида титана после прокаливания при $T = 600^\circ\text{C}$ при различном содержании модифицирующего Al: 1 – 15, 2 – 12.5, 3 – 7.5, 4 – 10, 5 – 6 мол. % Al; 6 – без алюминия. СОК – ДДА.

Согласно [27], при расположении Al в узлах решетки диоксида титана концентрация свободных электронов уменьшается, если же примесь находится в междоузлиях, то их концентрация растет. Следует также учитывать, что при нахождении примеси в междоузлиях она может быть рассеивающим центром и снижать подвижность носителей тока. Результаты для чистого TiO_2 , приведенные для сравнения, показали, что индивидуальный TiO_2 , прокаленный при 450°C , хотя и обладает сравнительно развитой поверхностью, однако практически не дает прироста напряжения сдвига ЭРЖ при воздействии электрического поля. Следовательно, для эффективного проявления ЭРЭ необходима не только развитая удельная поверхность наполнителя, но и наличие компонентов, способных участвовать в поляризационных процессах. Сравнение результатов для систем 6 и 7 (табл. 1) свидетельствует об эффективности влияния СОК (ДДА) не только на структурные характеристики диоксида титана, но и на его ЭРА. При практически равном содержании алюминия удельная поверхность диоксида титана увеличилась в три раза, а напряжение сдвига возросло в 3.5 раза по сравнению с наполнителем, при синтезе которого СОК не вводили.

На рис. 2 приведен обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) образца наполнителя, полученного с использованием в качестве СОК ДДА, (образец № 6, табл. 1). Согласно РФЭС в образце присутствуют титан, алюминий, кислород и следы углерода. Отсутствие в спектре образца азота свидетельствует о полном удалении СОК при термообработке. Энергии связи электронов для титана, кислорода и алюминия равны 458.2, 531.0, 71.9 эВ соответственно. Максимум пика $\text{Ti}2p_{3/2}$, находящийся в области 458.3 ± 0.1 эВ, свидетельствует о том, что титан присутствует в образце только в четырехвалентном состоянии. Спектр линии $\text{Al}2p$ – нечеткий, что значительно затрудняет его интерпретацию. Атомное отношение Al/Ti приблизительно равно 7%, что соответствует содержанию алюминия в объеме образца по данным химического анализа.

Поскольку введение алюминия в ряду исследованных элементов позволило наиболее существенно увеличить ЭРА наполнителя, то далее предпринята попытка оптимизации соотношения Al/Ti при подобных условиях термообработки и количестве вводимого СОК.

Согласно данным, приведенным на рис. 3, максимальный электрореологический отклик (ЭРО) дает наполнитель, в котором содержание $\text{Al} = 6.5\text{--}7$ мол. %. Согласно [28], в системе $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ возможно образование одного стехиометрического соединения (Al_2TiO_5 – тилита) при температуре выше 1000°C . При более низких температурах ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) в данной системе об-

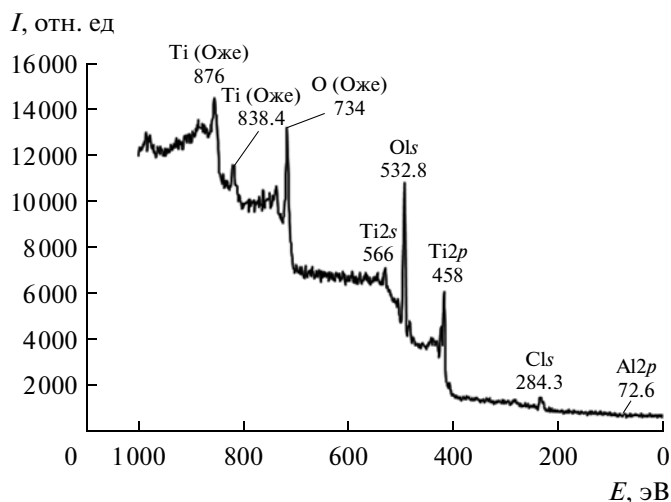


Рис. 2. Обзорный спектр РФЭС для образца наполнителя на основе диоксида титана, содержащего 6 мол. % Al (образец № 6, табл. 1).

разует только одна кристаллическая фаза анатаза, Al_2O_3 же не формирует кристаллов до 1000°C [29]. Учитывая изложенное выше, в данном случае маловероятно образование стехиометрического соединения. Более реальным представляется существование оксида алюминия в качестве самостоятельной аморфной фазы, либо возможно частичное замещение титана алюминием в решетке анатаза. В этой связи, эффект увеличения удельной поверхности диоксида титана обусловлен не только введением СОК, но и влиянием алюминия на процессы кристаллизации диоксида титана и, соответственно, изменение его структурно-адсорбционных характеристик. Наличие оптимума по содержанию алюминия в системе позволяет предположить существенное влияние не только структурно-адсорбционных, но и электрофизических характеристик наполнителя на его ЭРА.

СОК, в качестве которого использованы несколько соединений (ДДА, СТАБ, ГМТА, ПЭГ), вводили для сохранения развитой удельной поверхности наполнителя при прокаливании, обеспечивающем протекание процессов дегидратации, удаления различных видов структурной и неструктурной воды и кристаллизации основного компонента.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2–4, все использованные нами СОК способствуют сохранению развитой удельной поверхности наполнителя после отжига. Полученные результаты позволяют рекомендовать оптимальные условия обработки наполнителя: прокаливание при 600°C в течение 3 ч, хотя нельзя до конца исключить влияние масштабного фактора.

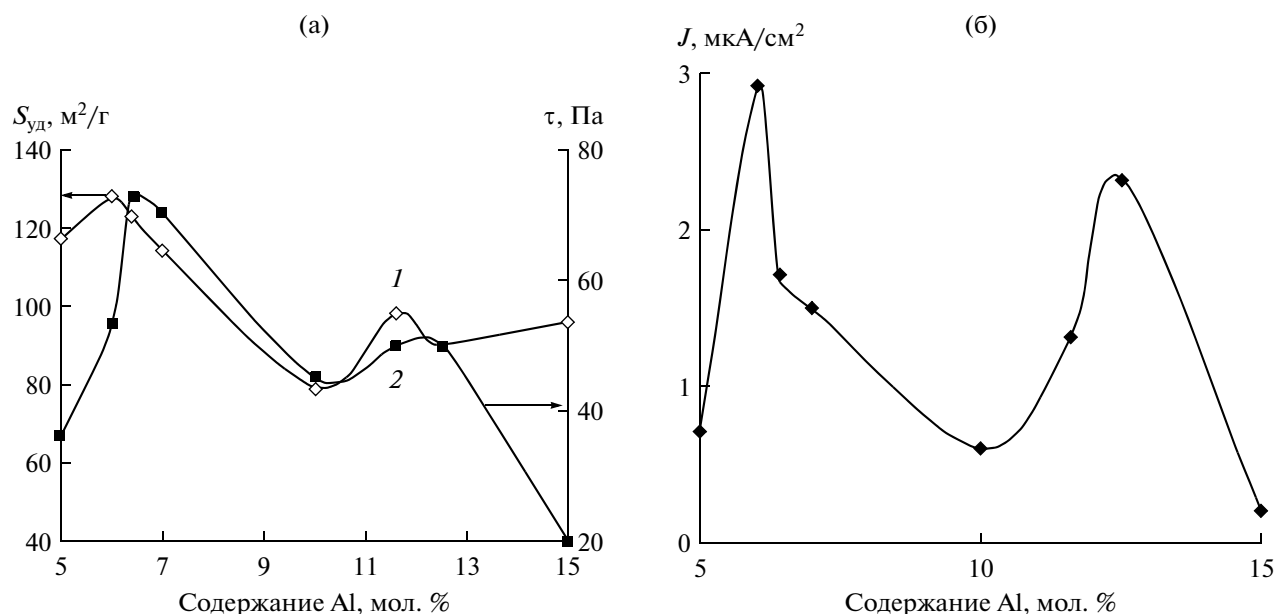


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности ($S_{уд}$) наполнителя, напряжения сдвига в ЭРЖ (а) и плотности тока проводимости в ЭРЖ (б) от содержания алюминия в наполнителе, в котором в качестве структурообразователя использован ДДА; содержание наполнителя в ЭРЖ – 5 мас. %.

Максимальные значения величины напряжения сдвига установлены для образцов нанодисперсного, модифицированного алюминием диоксида титана, полученного в присутствии полиэтиленгликоля, выполняющего роль СОК. Поскольку введение раствора ПЭГ не сопровождается изменением рН золя диоксида титана, в отличие от других использованных СОК (ДДА,

ЦТАБ, ГМТА), то вместе с раствором ПЭГ вводили раствор карбоната аммония в разных количествах для целенаправленного изменения рН среды. Согласно данным табл. 3, это не привело к существенному изменению удельной поверхности наполнителя, но позволило увеличить ЭРА. Однако при этом наблюдались и максимальные по величине значения плотности тока в ЭРЖ, что

Таблица 2. Влияние количества модифицирующего компонента и СОК (ЦТАБ) на удельную поверхность наполнителя и ЭРО суспензии, содержащей 5 мас. % наполнителя. Температура сушки $150^\circ C$, время отжига 3 ч; скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ c}^{-1}$, $E = 3 \text{ кВ/мм}$

№ образца	Массовое отношение ЦТАБ : TiO_2	Содержание Al, мол. %	Температура отжига, $^\circ C$	$S_{уд}$, m^2/g	ЭРО	
					τ , Па	J , $\mu A/cm^2$
1	0.17 : 1	7.0	600	75	59	2.5
2	0.5 : 1	7.0	600	77	50	2.5
3	1 : 1	7.0	600	77	78	2.5
4	1.5 : 1	6.5	600	90	84	4.2
5	1.5 : 1	7.0	450	130	56	0.6
6	1.5 : 1	7.0	500	120	56	0.8
7	1.5 : 1	7.0	600	85	64	1.2
8*	1.5 : 1	7.0	600	126	98	8.3

* СОК – ПЭГ + ЦТАБ.

Таблица 3. Влияние изменения pH золь–гель перехода на удельную поверхность диоксида титана, получаемого в присутствии ПЭГ, и ЭРО суспензии, содержащей 5 мас. % наполнителя. Массовое отношение ПЭГ : TiO₂ = 1.5 : 1; 7 мол. % Al, температура сушки 150°C, отжига 600°C, продолжительность отжига 3 ч; скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ c}^{-1}$, $E = 3 \text{ кВ/мм}$

№ образца	pH	$S_{уд}$, м ² /г	ЭРО	
			τ , Па	J , мкА/см ²
1	<1	104	64	6.8
2	3.5	96	56	8.9
3	6	110	117	2.8
4	8	124	78	17
5	9	63	92	23

нежелательно, поскольку с ростом концентрации наполнителя будет, соответственно, увеличиваться и плотность тока.

Как видно на рис. 4, в составе концентрированных ЭРЖ наполнитель на основе нанодисперсного диоксида титана, в котором содержание Al = 6.5–7 мол. %, обеспечивает прирост вязкости в 40–215 раз при воздействии электрического поля напряженностью 3.0–4.0 кВ/мм, что сравнимо с ЭРА лучших известных неорганических наполнителей [4]. В различных видах устройств, использующих в качестве рабочих ЭРЖ, концен-

Таблица 4. Удельная поверхность диоксида титана, полученного в присутствии ГМТА, и ЭРО суспензии, содержащей 5 мас. % наполнителя. Температура сушки 150°C, отжига 600°C; массовое отношение ГМТА : TiO₂ = 1.5 : 1; скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ c}^{-1}$, $E = 3 \text{ кВ/мм}$

№ образца	Количество модификатора, мол. %	Время отжига, ч	$S_{уд}$, м ² /г	ЭРО	
				τ , Па	J , мкА/см ²
1*	6	3	103	70	5.9
2*	7	2	110	34	0.3
3*	7	3	64	78	2.2
4*	7	4	53	67	0.7
5**	7	3	94	81	12
6**	10	3	97	64	9.9
7**	12	3	92	50	8.6

* Модифицирующий компонент Al,
** Модифицирующий компонент Се.

трация наполнителя варьируется в достаточно широком интервале: от 5 до 50–60 мас. %. Анализируя приведенные величины ЭРО жидкостей с изменяющейся концентрацией наполнителя, можно отметить, что при равных значениях скорости сдвига зависимость величины напряжения сдвига от концентрации наполнителя является нелинейной, особенно это характерно для интервала концен-

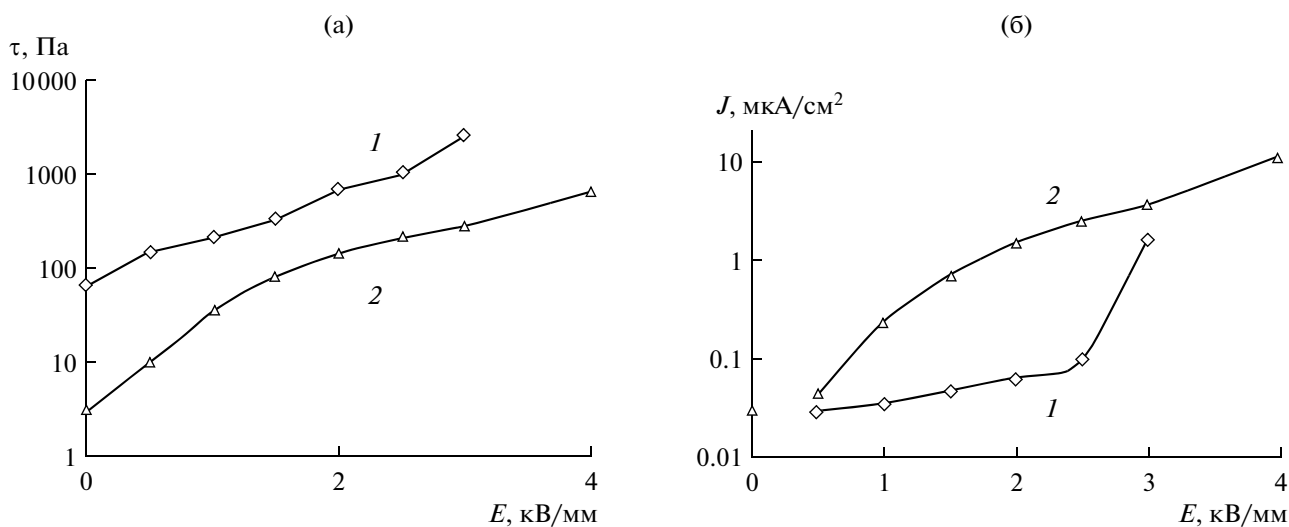


Рис. 4. Зависимости напряжения сдвига (а) и плотности тока проводимости (б) от напряженности электрического поля для ЭРЖ, содержащих: 1 – 60, 2 – 30 мас. % наполнителя и 1 – 10, 2 – 7 мол. % Al. Скорость сдвига $\gamma = 17.2 \text{ c}^{-1}$.

траций 30–50%, что типично для поведения неньютоновских жидкостей.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволили на основе разработанного метода синтеза нанодисперсного диоксида титана, модифицированного оксидами металлов, создать суспензии, проявляющие заметный структурный отклик на внешнее электрическое поле. Максимальный прирост сопротивления внешнему сдвигу при напряженности электрического поля, равной 3 кВ/мм, проявляли суспензии на основе диоксида титана, модифицированного оксидом алюминия, при содержании Al = 6.5–7 мол. %. Показано, что величина ЭРА наполнителя зависит как от величины удельной поверхности частиц, так и количества модифицирующего компонента.

Авторы благодарят сотрудника ФТИ НАН РБ Тявловскую Е.А. за съемку рентгеновских фотоэлектронных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X.P., Yin J.B., Xiang L.Q., Zhao Q. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 2569.
2. Wang B.X., Zhao X.P., Zhao Y., Ding Ch.L. // Composite Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 3031.
3. Краев А.С., Агафонов А.В., Давыдова О.И. и др. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 661.
4. Tang H., He J., Persello J. // Particuology. 2010. V. 8. P. 442.
5. Strengl V., Bakardjieva S., Murafa N. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 217.
6. Чубуков П.А., Денисов Н.Н., Горенберг А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1765.
7. Ши Д., Женг Д., Ху Я., Жао Ю. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 293.
8. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. // ДАН. 2012. Т. 443. С. 195.
9. Bouslama M., Atamra M.C., Jia Z. et al. // ACS Catalysis. 2012. V. 2. P. 1884.
10. Jung K.Y., Park S.B. // Korean J. Chem. Eng. 2010. V. 41. P. 520.
11. Qiao Y., Yin J., Zhao X. // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 332.
12. Liu X., Guo J., Cheng Y. et al. // Rheol. Acta. 2010. V. 49. P. 837.
13. Korobko E.V., Eschenko L.S., Bedik N.A., Zhuk G.M. // Int. J. Mod. Phys. B. 2007. V. 21. P. 3841.
14. Агафонов А.В., Нефедова Т.А., Давыдова О.И. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 581.
15. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А. и др. // Изв. ВУЗов. Химия хим. технол. 2007. Т. 50. № 6. С. 35.
16. Малых Т.Г., Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я. и др. // Неорг. материалы. 1980. Т. 16. С. 1857.
17. Kim D.S., Kwak S.Y. // J. Appl. Catal. A. 2007. V. 323. P. 110.
18. Mehrizad A., Gharbani P., Tabatabaie S.M. // J. Iranian Chem. Res. 2009. № 2. P. 145.
19. Shang Y.L., Jia Y.L., Liao F.H. et al. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2586.
20. Wu Q., Zhao B.Y., Fang C., Hu K.A. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 63.
21. Yin J., Zhao X. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 689.
22. Yin J.B., Zhao X.P. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12916.
23. Shang Y.L., Jia Y.L., Liao F.H. et al. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2586.
24. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Корбко Е.В. // Неорг. материалы. 2013. Т. 49. С. 158.
25. Лимарь Т.Ф., Савоськина А.И., Андреева В.И., Манк В.В. // Журн. неорг. химии. 1969. Т. 14. С. 2307.
26. Козуб Г.М., Зарко В.И., Антонова Л.С., Павлов В.В. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. С. 827.
27. Кафстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975.
28. Sataratta R., Wilson A., Bergmann C.P. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 27. P. 64.
29. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Князева А.И. // Неорг. материалы 2013. Т. 49. С. 844.