

на, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Установлено, что с уменьшением содержания числа атомов хлора в молекуле полихлорэтана увеличивается доля реакций замещения хлора на водород; реакционная способность продуктов при этом уменьшается.

При проведении гидрохлорирования полихлорэтанов в присутствии водного раствора гидроксида натрия преимущественно протекают реакции щелочного дегидрохлорирования с дальнейшим гидрированием продуктов до этана и этилена.

Экспериментально доказана возможность использования метода каталитического гидрохлорирования хлоруглеводородов в присутствии рас-

творов гидроксида натрия для переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый водород и полихлорэтаны.

Литература

1. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидрохлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращения четыреххлористого углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 39—47.
2. Промышленный катализ в лекциях № 2. 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005. С. 87—91.

УДК 541.128.3 + 66.048.6

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ CuMoO₄/БАЗАЛЬТОВОЕ ВОЛОКНО ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГА САЖИ

© 2013 г. **К.С. Макаревич,
Е.А. Кириченко,
Н.В. Лебухова,
Н.Ф. Карпович**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Введение

Потребность в активных катализаторах комплексной очистки выбросов дизельных двигателей автомобильного транспорта обусловила наблюдающийся в последние годы значительный рост числа исследований, направленных на разработку катализаторов окисления углеводородов, СО и сажевых частиц. Известно большое число простых и сложных оксидов переходных металлов, катализирующих горение сажи [1—7]. В наших работах [8, 9] показана перспективность использования медно-молибдат-

ных систем различного состава для снижения температуры окисления сажи.

Для очистки выбросов дизельных двигателей разработаны и введены в эксплуатацию сажевые фильтры, способные обеспечить улавливание и каталитический дожиг сажевых частиц. На поверхности или в объеме сажевых фильтров, конструкция которых, как правило, имеет сложную многоканальную форму, размещают катализатор, нанесенный на керамический материал. Носитель катализатора должен обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, позволяющей удерживать на своей поверхности активный компонент, обеспечивать доступ реагирующего вещества к его поверхности, быть термически и химически устойчивым в условиях катализа. Для широкомасштабного применения катализаторы дожига дизельной сажи должны иметь низкую себестоимость,

Макаревич К.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Тел.: (421) 222-69-56.
E-mail: makarevich7@mail.ru

Кириченко Е.А. – аспирант того же института. E-mail: himicc@mail.ru

Лебухова Н.В. – канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: lnv1@yandex.ru

Карпович Н.Ф. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: _knf@mail.ru

а технология их получения — простое аппаратурное оформление и высокую производительность. Определенные перспективы с точки зрения стоимости и доступности сырья имеет использование в качестве керамического носителя природных алюмосиликатных материалов, обладающих дисперсно-волоконистой структурой. Например, базальтовые волокна, образованные стеклообразными нитями длиной от 4,5 до 7 см и диаметром 1,5—6 мкм, отличаются термической стойкостью к плавлению до 950 °С, сохранением устойчивости к механическим деформациям до 700 °С, химической стойкостью к действию агрессивных газовых сред [10, 11]. Стекловолоконистые материалы имеют невысокую удельную поверхность, однако наличие в химическом составе базальта разнообразных катионов может обеспечить взаимодействие носителя и катализатора с образованием промежуточного слоя, обладающего достаточно высокой адгезией. Базальтовое волокно как исходный материал применяется для производства тканей, сеток с различными размерами ячеек, мягких и жестких картонов, которые успешно используют при изготовлении адсорбционно-активных фильтров очистки воздуха и отходящих газов на металлургических и химических предприятиях [12].

Целью настоящей работы является получение композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно и исследование их активности при каталитическом окислении сажи.

Экспериментальная часть

В качестве носителей катализатора использовали волокна, полученные из базальтов Марусинского месторождения Хабаровского края РФ, состав (мас. %): SiO_2 (52,67), Al_2O_3 (16,03), $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (11,47), CaO (7,19), MgO (5,63), MnO (0,14), TiO_2 (2,22), Na_2O (3,29), K_2O (0,89). Синтез массивных медно-молибдатных катализаторов проводили методом последовательного пиролиза полимерно-солевых систем [13]. Растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в 5 %-ной азотной кислоте), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, взятые в количествах, отвечающих требуемому соотношению металлов, добавляли в предварительно приготовленный раствор поливинилового спирта (марка 16/1). Использовались реактивы марок «ХЧ» и «ЧДА». Растворитель из полученного полимерно-солевого геля удаляли при температуре 80 °С до образования гомогенной пасты, которую затем нагревали в печи в атмосфере воздуха при последова-

тельном повышении температуры от 200 до 550 °С до полного разложения органических соединений и образования оксидных фаз. Для формирования композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно использовали полимерно-солевой гель с эквимолярным соотношением Cu и Mo . Базальтовую вату (1,0 г) пропитывали гелем (2,5 мл), в котором концентрация солей металлов соответствовала композициям, включающим 1, 5 и 10 % катализатора CuMoO_4 от массы носителя. Далее обработка образцов осуществлялась в том же температурном режиме, что и синтез медно-молибдатных соединений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-7 с использованием CuK_α -излучения. Поверхность каталитических композиций исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа EVO-40, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Rontec, с уточнением содержания элементов на спектрометре с волновой дисперсией типа 35-SDS JEOL. Оценка удельной поверхности катализаторов проведена на анализаторе Sorbi 4.1 по тепловой адсорбции азота, погрешность в определении не превышала 4 %.

Сажу (ГОСТ 12222–78, марка В) смешивали с синтезированными катализаторами, а также с исходным базальтовым волокном и Al_2O_3 в массовом соотношении 1 : 20. Каталитическое горение сажи исследовали методом термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 449 F3. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин, скорость подачи воздуха в реактор — 50 мл/мин. Температуру начала горения сажи (t_0) оценивали по термогравиметрическим (ТГ) кривым, максимальную скорость (v_{max}) и температуру (t_{max}) процесса — по экстремумам дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ), точность определения составляла ± 2 °С. Соотношение оксидов CO и CO_2 в продуктах сгорания сажи определяли с помощью газоанализатора Инфракар М-1 (диапазоны измерений CO — $0\text{--}7 \pm \pm 0,42$ %, CO_2 — $0\text{--}16 \pm 0,96$ %). Селективность окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ определяли из соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) \cdot 100$ %.

Результаты и обсуждение

Согласно данным СЭМ (рис. 1) морфология исходного базальтового волокна после нанесения катализатора (CuMoO_4) не претерпевает существенных изменений. Медно-молибдатная фаза пок-

рывает волокна тонкой пленкой неоднородной текстуры (рис. 1, б). На поверхности этой пленки находится слой толщиной 0,1–0,5 мкм, который состоит из скоплений мелких кристаллитов (см. рис. 1, в). В составе образца также присутствует некоторое количество агломератов частиц молибдатной фазы, расположенных вне базальтового волокна, что, по-видимому, обусловлено избыточным содержанием катализатора в составе композиции (см. рис. 1, а). По данным микроэлементного анализа катионный состав этой фазы (спектр 1) близок к CuMoO_4 (Cu — 16,68 ат.%, Mo — 16,87 ат.%, остальное — кислород). В составе тонкой пленки на поверхности волокон (спектр 2) фиксируется почти двукратный избыток молибдена по отношению к меди (Cu — 0,67 ат.%, Mo — 1,44 ат.%). Содержание других элементов (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na) соответствует составу базаль-

та. В слое покрытия, состоящем из скоплений кристаллитов, соотношение меди и молибдена (Cu — 22,95 ат.%, Mo — 17,04 ат.%), напротив, указывает на присутствие более богатого медью молибдата $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (спектр 3). Следует также отметить повышенную по отношению к другим элементам, входящим в состав базальта, концентрацию железа (2,92 ат.%) в этой части покрытия.

Согласно данным РФА в составе композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно фактически присутствует несколько молибдатных фаз. На рентгенограмме исходного базальтового волокна (рис. 2, а) в области малых углов рентгеновского спектра просматривается гало, характерное для стеклообразного состояния силикатов. В спектре образца с нанесенным катализатором (рис. 2, б) регистрируются рентгеновские линии, соответствующие молибдатам CuMoO_4 (ASTM:22-242) и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ASTM:24-55). Присутствуют также дополнительные рефлексы, отличающиеся от спектра $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ сдвигом в область больших углов на $\Delta 2\theta = 0,05 \pm 0,43^\circ$, которые по результатам микроэлементного анализа могут быть отнесены к медно-молибдатной фазе, модифицированной внедрением катионов железа в ее структуру. Для проверки этого предположения был синтезирован образец с добавкой железа, рассчитанной в соответствии с данными спектра 3 (см. рис. 1, в) на замещение 9 ат.% меди в составе $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. РФА показал идентичность спектра полученной молибдатной фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и дополнительных рефлексов, наблюдаемых на рентгенограмме композиции CuMoO_4 /базальтовое волокно (см. рис. 2, в).

Сопоставление данных РФА и элементного анализа позволяет полагать, что железо, входящее в состав базальта, участвует в формировании каталитического слоя на поверхности базальтового волокна. По-видимому, при нанесении кислого полимерного геля на поверхность волокон происходит

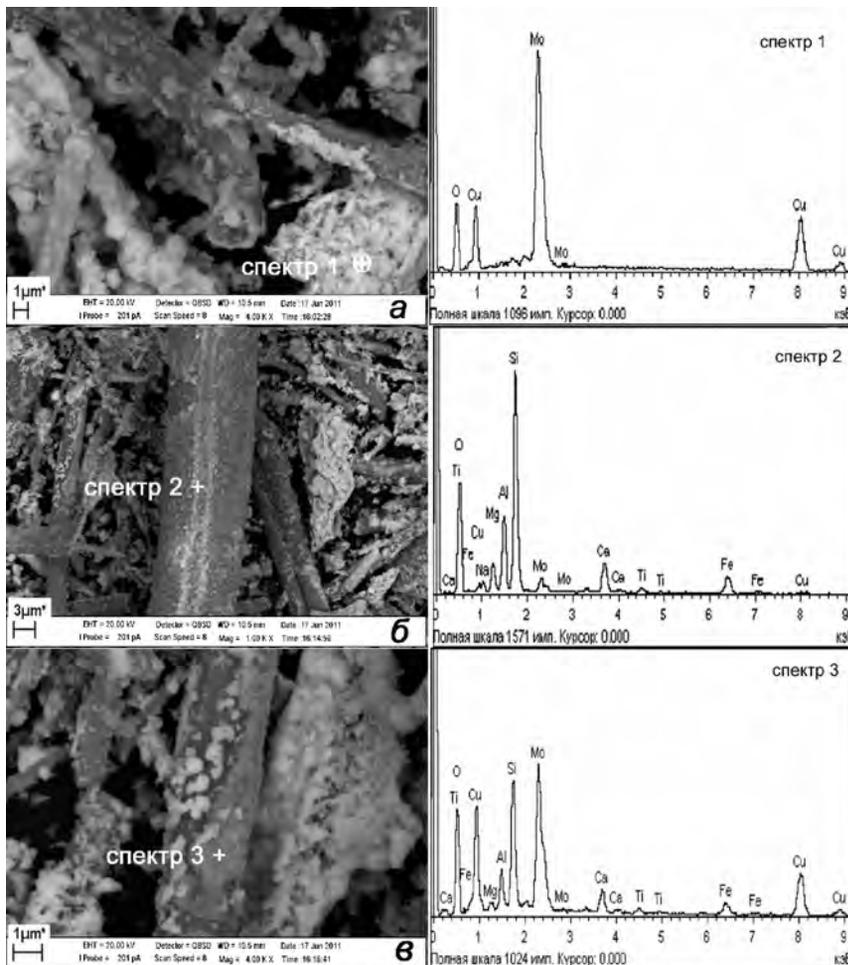


Рис. 1. СЭМ изображения композиции (10 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно (медно-молибдатная фаза – светлое поле) и микроэлементный анализ различных участков:

а – в отдельных частицах; б – в тонкой пленке на поверхности волокна; в – в кристаллитах на поверхности тонкой пленки

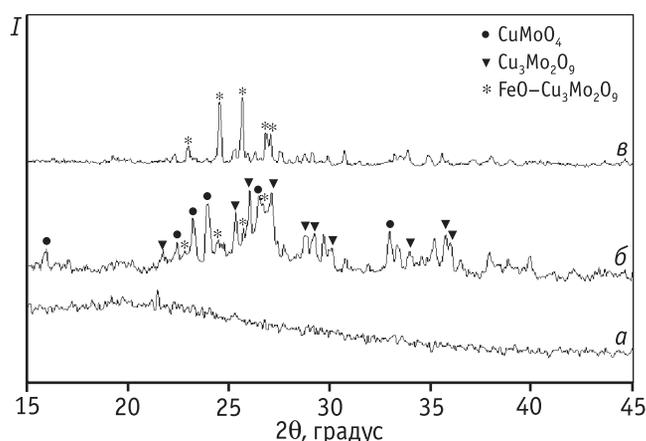


Рис. 2. Рентгенограммы базальтового волокна (а), композиции (10 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно (б), фазы (9 ат.%) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (в)

частичное выщелачивание железа из структуры базальта. Подобные процессы при обработке базальта различными реагентами описаны в ряде публикаций [13, 14]. Тогда более высокую по сравнению с медью концентрацию молибдена в составе пленки, примыкающей к поверхности волокна, можно объяснить образованием молибдатов железа. Возникающий при этом избыток меди приводит к кристаллизации $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и модифицированной катионами железа фазы $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Весьма вероятно, что формирование железо-молибдатного промежуточного слоя обеспечивает закрепление медно-молибдатных фаз на поверхности базальтоволоконного носителя. Дополнительные исследования показали, что выщелачивание железа из базальта оказывает значительное влияние на морфологию его поверхности. Удельная поверхность образцов, выдержанных в течение 0,5 ч при комнатной температуре в полимерно-солевом геле, возросла от 0,92 до 7,8 $\text{m}^2/\text{г}$, что указывает на формирование пористой структуры волокон. Таким образом, варьируя условия обработки исходных базальтовых волокон в пропиточном растворе, можно регулировать структуру их поверхности, что открывает возможности влияния на состав и адгезионные свойства нанесенного каталитического слоя.

Результаты изучения процесса каталитического горения сажи в присутствии композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно, а также медно-молибдатных соединений, обнаруженных в их составе, представлены в таблице и на рис. 3. Значения удельной поверхности для рассматриваемых катализаторов близки: 1,1–1,6 $\text{m}^2/\text{г}$. Исследование массивных ката-

лизаторов показало, что фазы с большим содержанием меди — $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ — оказывают на температурный интервал сгорания сажи и селективность процесса по CO_2 более существенное влияние, чем CuMoO_4 (см. таблицу). Кроме того, в отличие от плавного изменения скорости окисления сажи, катализируемого CuMoO_4 , в случае как с $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (см. рис. 3), так и с $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, на ДТГ-кривых наблюдается участок резкого возрастания скорости процесса. Ранее было показано [15], что горение сажи в присутствии CuMoO_4 сопровождается реакциями восстановления и реокисления катализатора. Контактное взаимодействие CuMoO_4 и сажи приводит к восстановлению Cu^{2+} до Cu^+ с образованием соединений $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$,

Параметры горения сажи в присутствии медно-молибдатных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{удр}}$ $\text{m}^2/\text{г}$	t_0 , $^{\circ}\text{C}$	t_{max} , $^{\circ}\text{C}$	V_{max} , мг/мин	$\eta(\text{CO}_2)$, %
Базальтовое волокно (БВ)	0,92	381	471	0,2	85,1
(1 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,10	376	468	1,1	94,6
(5 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,23	353	404	4,3	98,6
(10 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,18	351	400	5,3	98,7
(5 мас.%) CuMoO_4 + БВ*		370	430	0,4	96,2
(5 мас.%) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ + БВ*		348	428	0,3	98,0
CuMoO_4	1,12	340	403	0,8	97,8
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,33	346	382	9,3	99,9
(9 ат.%) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,61	340	377	7,1	99,9

* Образцы получены механическим смешением молибдатов с БВ.

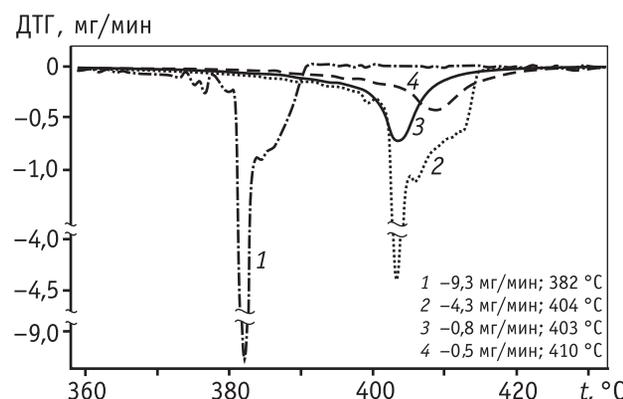


Рис. 3. ДТГ кривые каталитического горения сажи, смешанной с массивными образцами: 1 — $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 3 — CuMoO_4 , композицией (5 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно: 2 — исходной, 4 — после использования в двух циклах сгорания сажи

при окислении которых формируется активная фаза $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, инициирующая реакцию каталитического горения углерода. Вследствие большего по сравнению с CuMoO_4 содержания меди в составе фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, формирование восстановленных форм происходит более интенсивно [16], что приводит к значительному ускорению каталитического процесса уже на начальной стадии. Как следует из полученных данных, присутствие железа в составе этой фазы не оказывает существенного влияния на ее селективность.

Окисление сажи, смешанной с оксидом алюминия, протекает в интервале температур 446–630 °С, что соответствует горению сажи в отсутствие катализатора [1]. Исходное базальтовое волокно обладает собственной слабой каталитической активностью в окислении углерода. Процесс, катализируемый базальтовым волокном, отличается от горения сажи в присутствии рассмотренных медно-молибдатных соединений низкой скоростью и температурным интервалом реакции от 381 до 512 °С. При нанесении на базальтовое волокно 1 мас.% молибдата меди активность почти не изменяется, однако она заметно возрастает с увеличением массовой доли катализатора в составе композиций до 5 мас.%. Композиции CuMoO_4 /базальтовое волокно, содержащие 5 и 10 мас.% активного компонента, сопоставимы по каталитическим свойствам, что подтверждается близостью температурных интервалов выгорания сажи на этих образцах. При этом в присутствии нанесенного катализатора область протекания реакции соответствует более низким температурам, чем для образцов, полученных механическим смешением волокна с молибдатными фазами CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Наблюдаемый эффект можно объяснить различием в дисперсности каталитического покрытия: средний размер частиц фазы молибдатов достигает 3 мкм, в то время как размер кристаллитов медно-молибдатного слоя, покрывающего поверхность волокон, не превышает 0,5 мкм.

Как следует из рис. 3, интенсивное увеличение скорости на начальном этапе горения сажи в присутствии полученных композиций обусловлено наличием в их составе фаз с высоким содержанием меди: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Однако после двукратного использования композиции в условиях неизотермического протекания каталитического процесса до 420 °С форма ДТГ кривых и параметры процесса ($t_{\max} = 410$ °С, $V_{\max} = 0,5$ мг/мин, $\eta(\text{CO}_2) =$

$= 97,4$ %) становятся сопоставимыми с таковыми для массивного катализатора CuMoO_4 и далее с увеличением количества циклов сгорания сажи не изменяются. Известно, что соединение $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ разлагается в процессе каталитического горения углерода до CuMoO_4 и CuO [8]. По данным РФА, подобным образом, с образованием CuMoO_4 и оксидов CuO , Fe_2O_3 , происходит разложение фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ при протекании каталитической реакции. Известно, что оксиды меди и железа по сравнению с медно-молибдатными соединениями показывают гораздо меньшее снижение температуры окисления углерода [1, 15]. Таким образом, наблюдаемая активность композиций и стабильность параметров каталитического процесса после двух циклов каталитического сгорания сажи обусловлены образованием CuMoO_4 в составе медно-молибдатного слоя, нанесенного на поверхность базальтового волокна.

Заключение

Пиролиз полимерно-солевых систем применен для формирования медно-молибдатных покрытий на базальтовых волокнах. Методами СЭМ и РФА выявлены неоднородность фазового состава и различное распределение элементов в медно-молибдатном слое, сформированном на поверхности волокон в виде тонкой пленки, которая покрыта слоем толщиной 0,1–0,5 мкм, состоящим из мелких кристаллитов. Полученные данные позволяют полагать, что при нанесении на волокна полимерно-солевого геля с исходным эквимолярным соотношением Cu и Mo происходит частичное выщелачивание железа из структуры базальта. Железо-молибдатный промежуточный слой (тонкая пленка, примыкающая к поверхности волокна), образующийся при последующем пиролизе, обеспечивает закрепление медно-молибдатных фаз на поверхности носителя, а возникающий избыток катионов меди в составе полимерно-солевого геля приводит к кристаллизации фаз $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (кристаллиты на поверхности тонкой пленки). Фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ оказывают более существенное влияние на температурный интервал и скорость сгорания сажи, чем CuMoO_4 , однако в процессе окисления углерода они разлагаются с образованием CuMoO_4 , CuO и соответственно Fe_2O_3 . Каталитические свойства композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно, включающих 5 мас.% нанесенного катализатора, после двух циклов каталитического сго-

рания сажи становятся сопоставимы со свойствами массивного образца CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403$ °C, $V_{\text{max}} = 0,8$ мг/мин, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8$ %).

Литература

1. Stanmore B.R., Brilhas J.F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and model // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 2247.
2. Machida M., Murato Y., Kishikawa K., Ikeue K. On the reasons for high activity of CeO_2 catalyst for soot oxidation // Chem. of mater. 2008. Vol. 20. № 13. P. 4489.
3. Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D. et al. Effect of copper addition on the activity and selectivity of oxide catalysts in the combustion of carbon particulate // Stud. Surf. in Sci. and Catal. 2000. Vol. 130. P. 2159.
4. Craenenbroeck J. V., Andreeva D., Tabakova T. et al. Spectroscopic Analysis of Au—V-Based Catalysts and Their Activity in the Catalytic Removal of Diesel Soot Particulates // J. Catal. 2002. Vol. 209. P. 515.
5. Peng X., Lin H., Shanguan W., Huang Z. Physicochemical and Catalytic Properties of $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ for Simultaneous Removal of NO_x and Soot: Effect of Cu Substitution Amount and Calcination Temperature // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 26. P. 8822.
6. Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. Redox properties of a TiO_2 supported Cu-V-K-Cl catalyst in low temperature soot oxidation // J. of Mol. Catal. A: Chemical. 2003. Vol. 204—205. P. 673.
7. Milt V.G., Querini C.A., Miró. E.E. Thermal analysis of $\text{K}(x)/\text{La}_2\text{O}_3$, active catalysts for the abatement of diesel exhaust contaminants // Thermochim. Acta. 2003. Vol. 404. P. 177.
8. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г. Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 35.
9. Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Каталитические свойства CuMoO_4 , модифицированного добавками Co, Ni и Ag // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1494.
10. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002.
11. Макаревич К.С., Верхотуров А.Д., Косицына Н.П., Бруй В.Н., Лазькова И.В. Влияние минерального состава некоторых магматических пород на процесс получения из них базальтового волокна // Химическая технология. 2006. № 3. С. 8.
12. Бекман И.Н. Диагностика базальтовых волокнистых адсорбентов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. Т. 44. 2003. № 5. С. 342.
13. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1490.
14. Рабинович Ф.Н., Зуева В.Н., Макеева Л.В. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов // Стекло и керамика. 2001. № 12. С. 12.
15. Чигрин П.Г. Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно-молибдатных систем. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. РАН; ДВО; Институт химии. Владивосток, 2012. 21 с.
16. Machej T., Ziolkowski J. Phase Relations in the Cupric Molybdates-Cuprous Molybdates System // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 31. P. 145.