

УДК 54.057

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР

© 2016 г. Е. В. Пархомчук^{1,2,3}, К. А. Сашкина^{1,2,3}, В. Н. Пармон^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа

E-mail: ekaterina@catalysis.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Представлены результаты работы по синтезу и упаковке окристаллизованных железосодержащих наноцеолитов со структурным типом MFI в плотную и рыхлую структуры, имеющих различные текстурные свойства, а также по формированию дополнительных мезо- и макропор непосредственно во время кристаллизации цеолита с помощью полистирольных микросфер в виде водной суспензии (латекса) и в виде сухого темплата из плотноупакованных частиц. Проведено сравнение преимуществ и недостатков перечисленных методов получения иерархических железосодержащих цеолитов со структурным типом MFI. Величины площади внешней поверхности и общего объема пор в случае иерархических Fe-силикалитов значительно выше по сравнению со сравнительным образцом. Использование полимерного темплата для синтеза иерархического материала, состоящего из нанокристаллов цеолита, позволяет значительно сократить время и упростить процедуру приготовления.

Ключевые слова: железосодержащие цеолиты, гидротермальный синтез, иерархическая система пор, полимерные микросферы, микро-мезо-макро-поры.

DOI: 10.7868/S0028242116030102

Развитая система микропор большинства цеолитов накладывает существенные диффузионные ограничения на скорость катализируемых цеолитами реакций с участием высокомолекулярных органических реагентов [1]. Для более эффективного использования активной поверхности цеолитного катализатора в нем создают дополнительную систему более крупных пор заданного размера – так называемую иерархическую систему микро-мезо-макропор [2]. Согласно данным исследований последних 10–15 лет иерархические цеолиты значительно активнее традиционных микропористых катализаторов в нефтехимических реакциях алкилирования, изомеризации, этерификации [2, 3, 4], а также в реакциях полного окисления органических веществ [5].

Известно множество способов создания иерархической структуры пор цеолитов, которые условно можно отнести к двум различным направлениям, называемым в англоязычной литературе “top-down” и “bottom-up” [6, 7]. Первый путь “top-down” заключается в различных типах обработки уже окристаллизованного цеолита, например паром, кислотой, щелочью, и в частичной аморфизации кристаллической решетки цеолита [8]. Такие типы обработки приводят к получению материала

с нерегулярной пористостью с широким распределением мезопор по размерам. Также существуют способы создания иерархической структуры методом “top-down”, позволяющие более точно контролировать текстурные характеристики материала. Например, методы перестройки цеолитов со слоистой структурой, которые заключаются в разделении цеолитов на слои с последующей случайной упаковкой слоев – “delamination”, либо в раздвижении слоев неорганическими частицами – “pillaring” [9]. Второй путь “bottom-up” подразумевает модифицирование условий гидротермальной (ГТ) кристаллизации цеолита. Так, кардинально изменяя параметры ГТ синтеза (температуру, время, содержание поверхностно-активных веществ в геле) можно получать нанокристаллы цеолита и затем формировать на их основе ту или иную форму с требуемыми текстурными характеристиками [10]. Введение супрамолекулярных темплатов, например полистирольных (ПС) микросфер, во время гидротермальной кристаллизации цеолитов также приводит к возникновению дополнительной системы транспортных пор в материале после удаления органических компонентов [11].

В реакциях полного окисления органических веществ высокой активностью обладают Fe-со-

Таблица 1. Условия гидротермального синтеза образцов Fe-силикалита

Образец	Мольное соотношение компонентов	Температура, °С	Время, сут
mFS1	1.00 SiO ₂ : 0.1 Na ₂ O : 0.11 ТРАBr : 0.01 Fe ₂ O ₃ : 25 H ₂ O	160	3
nFS2	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.005 Fe ₂ O ₃ : 7.72 EtOH : 23 H ₂ O	90	7
nFS3			
nFS3-1	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.006 Fe ₂ O ₃ : 11 H ₂ O	90	8
nFS3-2	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.006 Fe ₂ O ₃ : 20 H ₂ O	90	8
nFS3-3	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.006 Fe ₂ O ₃ : 36 H ₂ O	90	8
nFS3-4	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.006 Fe ₂ O ₃ : 61 H ₂ O	90	8
tFS4	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.005 Fe ₂ O ₃ : 7.72 EtOH : 23 H ₂ O*	90	7
tFS5	1.00 SiO ₂ : 0.28 ТРАОН : 0.005 Fe ₂ O ₃ : 7.72 EtOH : 23 H ₂ O**	90	7

* В гель добавляли полистирольный латекс при массовом соотношении SiO₂/ПС = 5.

** В гель добавляли сухой ПС темплат при соотношении SiO₂/ПС = 0.13.

держателем цеолиты, однако первые попытки создания иерархических Fe-содержащих цеолитов с помощью полистирольных микросфер приводили к получению композитных цеолитных материалов, содержащих большую долю аморфной фазы [12]. Несмотря на то, что такие материалы показали высокую эффективность в реакциях полного каталитического окисления крупных органических молекул пероксидом водорода, наличие аморфной фазы делает такие катализаторы менее стабильными в сравнении с хорошо окристаллизованными аналогами [13].

Цель данной работы – разработка методов синтеза некомпозитных иерархических Fe-содержащих цеолитов. Представлены результаты по синтезу и упаковке окристаллизованных наноцеолитов в плотную и рыхлую структуры, имеющих различные текстурные свойства, а также по формированию дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита с помощью ПС микросфер в виде водной суспензии (латекса) и в виде сухого темплата из плотноупакованных частиц. Проведено сравнение преимуществ и недостатков перечисленных методов получения иерархических железосодержащих цеолитов со структурным типом MFI.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: тетраэтилорганосиликат (ТЭОС, Ангара-реактив), диоксид кремния (пыль SiO₂, 99 мас. %, Aldrich), тетрапропиламмония гидроксид (ТРАОН, 25 мас. % водный раствор, Acros), тетрапропиламмония бромид (ТРАBr, Acros), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (> 99 мас. %, Merck), NaOH (98 мас. %, Теллура), этанол (95 %, Фармацея), стирол (стабилизированный 1 мас. % гидрохинона, Ангара-реактив) и персульфат калия (K₂S₂O₈, Acros).

Полистирольный (ПС) латекс получали методом эмульсионной полимеризации по методике, описанной в [12]. Для получения сухого темплата ПС латекс центрифугировали 12 часов при относительном центробежном ускорении 1500 g и сушили на воздухе. Полистирольные частицы, полученные в процессе эмульсионной полимеризации стирола, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам [12].

Составы гелей для синтеза цеолитных образцов указаны в табл. 1. Гель для синтеза микропористого Fe-силикалита (образец mFS1) получали при комнатной температуре следующим образом: 5 г SiO₂ постепенно добавляли в водный раствор 0.67 г NaOH и 2.44 г ТРАBr при перемешивании и оставляли на 15 мин; после этого прикапывали раствор 0.65 г Fe(NO₃)₃ · 9H₂O в 1 мл дистиллированной воды; затем гель перемешивали 10 мин.

Гель для синтеза образцов иерархических Fe-силикалитов (образцы nFS2, nFS3) готовили при комнатной температуре по следующей методике: раствор 10 мл ТЭОС и 10 мл этанола, добавляли тонкой струйкой в раствор 10 мл этанола и 100 мл ТРАОН и оставляли смесь при сильном перемешивании на 20 мин; затем в смесь прикапывали раствор 0.2 г Fe(NO₃)₃ · 9H₂O в 1 мл дистиллированной воды и перемешивали еще 20 мин.

Приготовление гелей для ряда Fe-силикалитов с варьированием соотношения H₂O/Si (образцы nFS3-1, nFS3-2, nFS3-3, nFS3-4) при комнатной температуре проводили согласно следующей методике: 10 мл ТЭОС по каплям прибавляли к 10 мл ТРАОН и перемешивали в течение 10 мин, затем при сильном перемешивании прикапывали раствор 0.212 г Fe(NO₃)₃ · 9H₂O в 0.6 мл дистиллированной воды и перемешивали смесь 20 мин. Выпаривали из смеси весь этанол при 85°C, дожидались

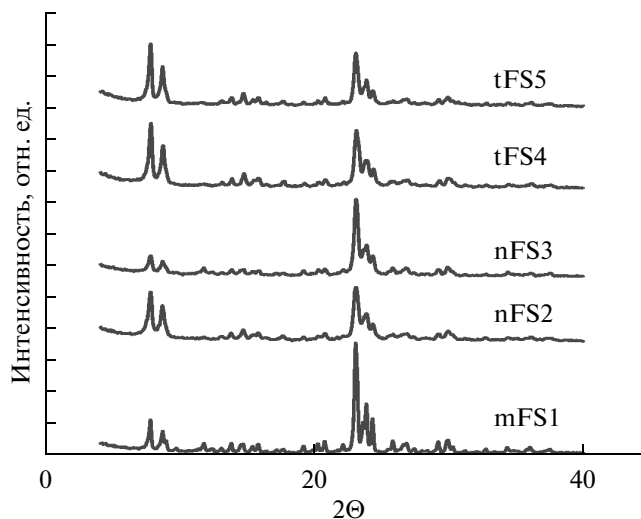


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Fe-силикалитов.

охлаждения геля и добавляли дистиллированную воду в требуемом количестве (табл. 1).

Приготовление геля для синтеза иерархического Fe-силикалита (образец tFS4) было модифицировано добавлением 5 мас. % полистирольного латекса ПС-1 в качестве супрамолекулярного темплата. Раствор 10 мл ТЭОС и 10 мл этанола, добавляли тонкой струйкой в раствор 10 мл этанола и 10 мл ТРАОН и оставляли смесь при сильном перемешивании на 20 мин. Затем в смесь прикапывали раствор 0.2 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл дистиллированной воды и перемешивали еще 20 мин. 10 мл ПС-1 добавляли в смесь предшественников и интенсивно перемешивали в течение часа. Для синтеза образца tFS5 40 г сухого темплата ПС-1 пропитывали последовательно 20 мл этанола и 20 мл ТЭОС, к пасте добавляли 20 мл ТРАОН и перемешивали 10 мин, затем к смеси прикапывали раствор 0.4 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл H_2O и перемешивали еще 10 мин.

Полученные гели помещали в автоклавах с тefлоновыми вкладышами в печь и оставляли в гидротермальных условиях, указанных в табл. 1. После синтеза твердые продукты отделяли от маточных растворов с помощью центрифугирования, и затем проводили три серии очистки, состоящих из добавления воды, диспергирования в ультразвуковой ванне, центрифугирования и отделения жидкости. Затем продукты синтеза высушивали при 100°C в течение 12 ч. Образец nFS2 получали путем сушки монолитов, полученных после центрифугирования, образец nFS3 — путем сушки суспензии нанокристаллов, для формирования плотной и рыхлой упаковок нанокристаллов, соответственно. Все высушенные образцы прокаливали при 500°C в течение 5 ч, до температуры прокаливания нагревали линейно в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Siemens D500 (Германия). Съемки выполняли с шагом по $2\theta = 0.05^\circ$ и временем накопления сигнала 1–3 с в каждой точке. Для записи спектров использовали монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Фазовый анализ проведен при использовании порошковой базы данных ICSD (2009).

Гидродинамический диаметр частиц цеолита в суспензиях определяли с помощью Malvern Zetasizer Nano. Элементный состав образцов измеряли с использованием атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли на приборе JEOL JSM-6460LV с ускоряющим напряжением 15–20 кВ. Снимки просвечивающей электронной микроскопии сделаны на приборе JEOL JEM-2010 при 200 кВ.

Текстурные характеристики образцов изучали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при температуре жидкого азота -196°C на приборе ASAP-2400 (Micromeritics). Перед тестированием образцы подвергались тренировке путем откачивания воздуха до давления 6 Торр при 250°C. Расчет удельной площади поверхности осуществляли из анализа адсорбционной ветви изотермы по методу БЭТ в области относительных давлений 0.05–0.20 при относительной погрешности не более 1%. Объем микропор и площадь мезопор (внешнюю поверхность) вычисляли согласно α_s -методу. Распределение мезопор по размерам вычисляли с помощью метода ВJН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РФА (рис. 1), полученные образцы Fe-силикалита представляют собой хорошо окристаллизованную фазу с характерными рефлексами при 7.8° , 8.7° , 23.0° , 23.6° , 25.5° , соответствующими литературным рентгеновским данным по цеолиту со структурой пентасила MFI [13]. Относительную кристалличность образцов рассчитывали по площади рефлексов в диапазоне 22.5° – 25° , полученные данные приведены в табл. 2. Рентгенограммы получали при одинаковых условиях съемки, с одной и той же массой образцов 0.17 г, однако сравнение кристалличности образца mFS1 и образцов иерархических силикалитов, имеющих различный химический состав исходных гелей (табл. 1), нельзя считать полностью правомерным. С другой стороны, меньшая кристалличность иерархических образцов по сравнению с mFS1 весьма закономерна и объясняется сниженным выходом силикалита из-за значительно более низкой температуры гидротермального синтеза.

Таблица 2. Физико-химические свойства Fe-силикалитов

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$S_{внешняя}, м^2/г$	$V_{общий}, см^3/г$	$V_{микро}, см^3/г$	Содержание Fe, мас. %	Кристалличность, %
mFS1	419	72	0.21	0.14	1.95	100
nFS2	551	204	0.75	0.13	1.28	92
nFS3	518	86	0.63	0.20	1.28	92
tFS4	545	224	0.59	0.14	1.06	95
tFS5	485	219	0.78	0.12	н.д.	70

Кроме того, снижение интенсивности рефлексов иерархических цеолитов в сравнении с образцом mFS1 может быть связано со значительно меньшими размерами кристаллов, которые имеют бóльшую дефектность кристаллической решетки (рис. 2). В работе получены образцы Fe-силикалита с узким распределением частиц по размерам (рис. 3а), причем наблюдается рост среднего размера кристаллов при увеличении соотношения H_2O/Si в синтез-геле при прочих равных условиях (рис. 3б). Следует отметить, что монолиты образцов с плотной упаковкой кристаллов цеолита, имеющих размер меньше длины волны видимого света, прозрачны и слегка опалесцируют на свету (рис. 2, вставка).

На рис. 4 приведены СЭМ-изображения иерархически пористых образцов Fe-силикалита и реперного микропористого образца (рис. 4а, б). Реперный образец Fe-силикалита mFS1 представляет собой крупные кристаллы различной

морфологии размером 2–10 мкм в виде отдельных частиц и крупных агрегатов. Иерархически пористые монолиты размером 0.2–0.5 см, построенные из плотноупакованных кристаллов Fe-силикалитов размером около 180 нм, были получены путем центрифугирования суспензии Fe-силикалитов с последующей сушкой и прокаливанием (рис. 4в, г). Частицы размером 10–50 мкм, построенные из рыхло упакованных нанокристаллов образовались в результате сушки суспензии кристаллов с последующим прокаливанием (рис. 4д, е). Присутствие полимерных микросфер в геле, низкая температура и высокое значение рН при ГТ синтезе также приводит к формированию кристаллов цеолита со значительно меньшими размерами, чем в традиционном синтезе.

Иерархические Fe-силикалиты с губчатой текстурой в виде макропористых частиц размером 100–200 мкм, стенки которых построены из плотно упакованных кристаллов небольшого размера,

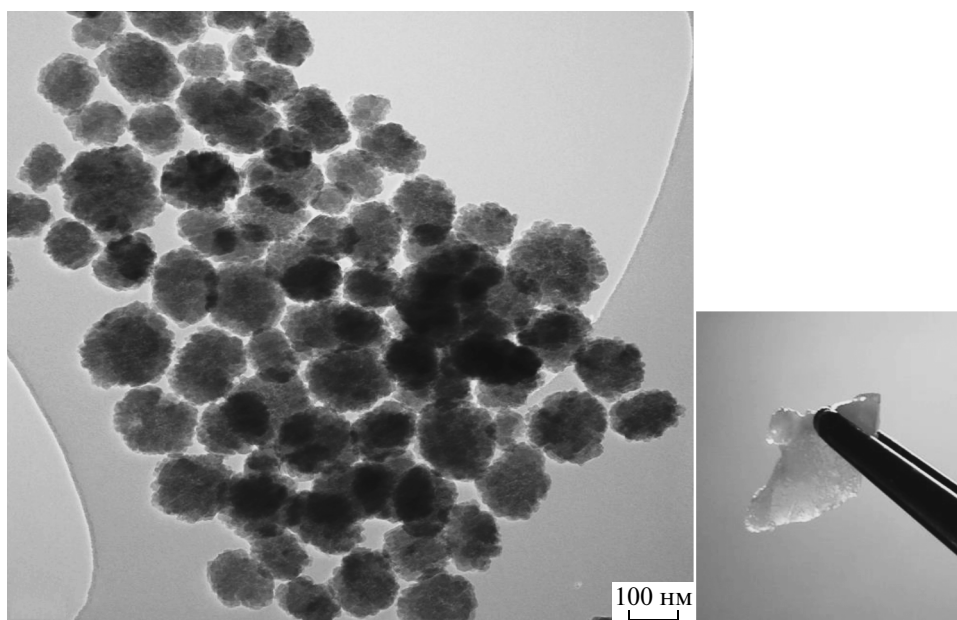


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца nFS3. Во вставке – фотография фрагмента образца nFS2 размером около 0.5 см × 0.2 см × 0.2 см, состоящего из плотноупакованных нанокристаллов Fe-силикалита.

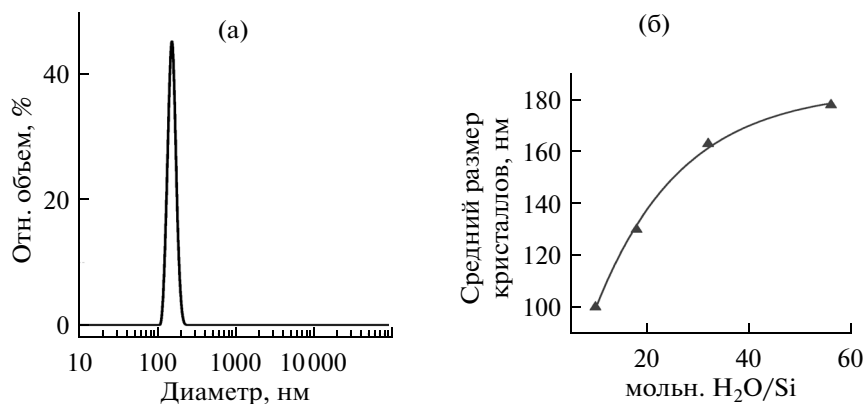


Рис. 3. Распределение по размерам кристаллов в образце nFS3 (а) и зависимость среднего размера кристалла Fe-силикатита от мольного соотношения H₂O/Si в исходном геле.

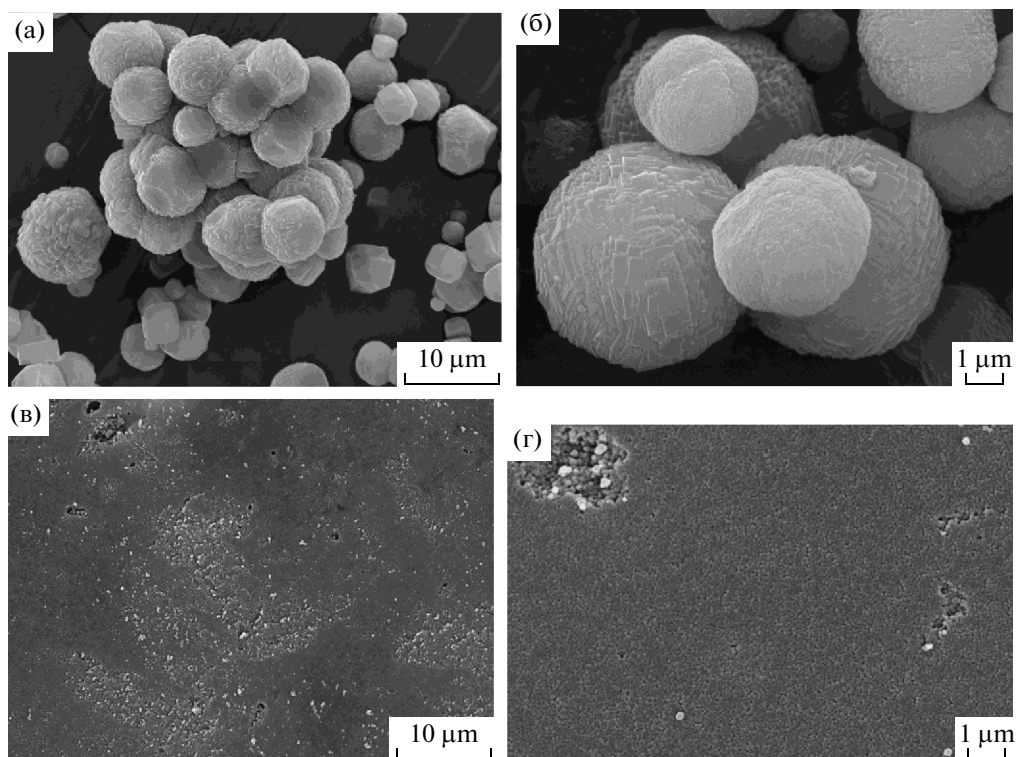


Рис. 4. СЭМ-изображение образцов Fe-силикатита: микропористого mFS1 (а, б) и иерархически пористых, полученных структурированием наноцеолитов с плотной упаковкой – nFS2 (в, г) и рыхлой упаковкой nFS3 (д, е), а также с использованием ПС латекса tFS4 (ж, з) и ПС порошка tFS5 (и, к).

были получены с использованием монодисперсных полистирольных сфер в качестве темплатов. Темплат вводили в синтез-гель в виде латекса (образец tFS4, рис. 4ж, з), либо заполняли сухой темплат гелем предшественника (образец tFS5, рис. 4и, к). Формирование губчатой текстуры связано с ростом кристаллов в промежутках между агрегатами из полистирольных сфер. Макропористая структура с тонкими стенками, состоя-

щими из плотно упакованных нанокристаллов, образуется после выжигания темплатов.

Несмотря на то, что в обоих методах получают нанокристаллы цеолита, имеется одно очень существенное отличие в процедурах получения темплатных образцов tFS4, tFS5 и нанокристаллических Fe-силикатитов nFS2, nFS3. В темплатном методе формирование крупных микронных частиц происходит на стадии ГТ синтеза, для ко-

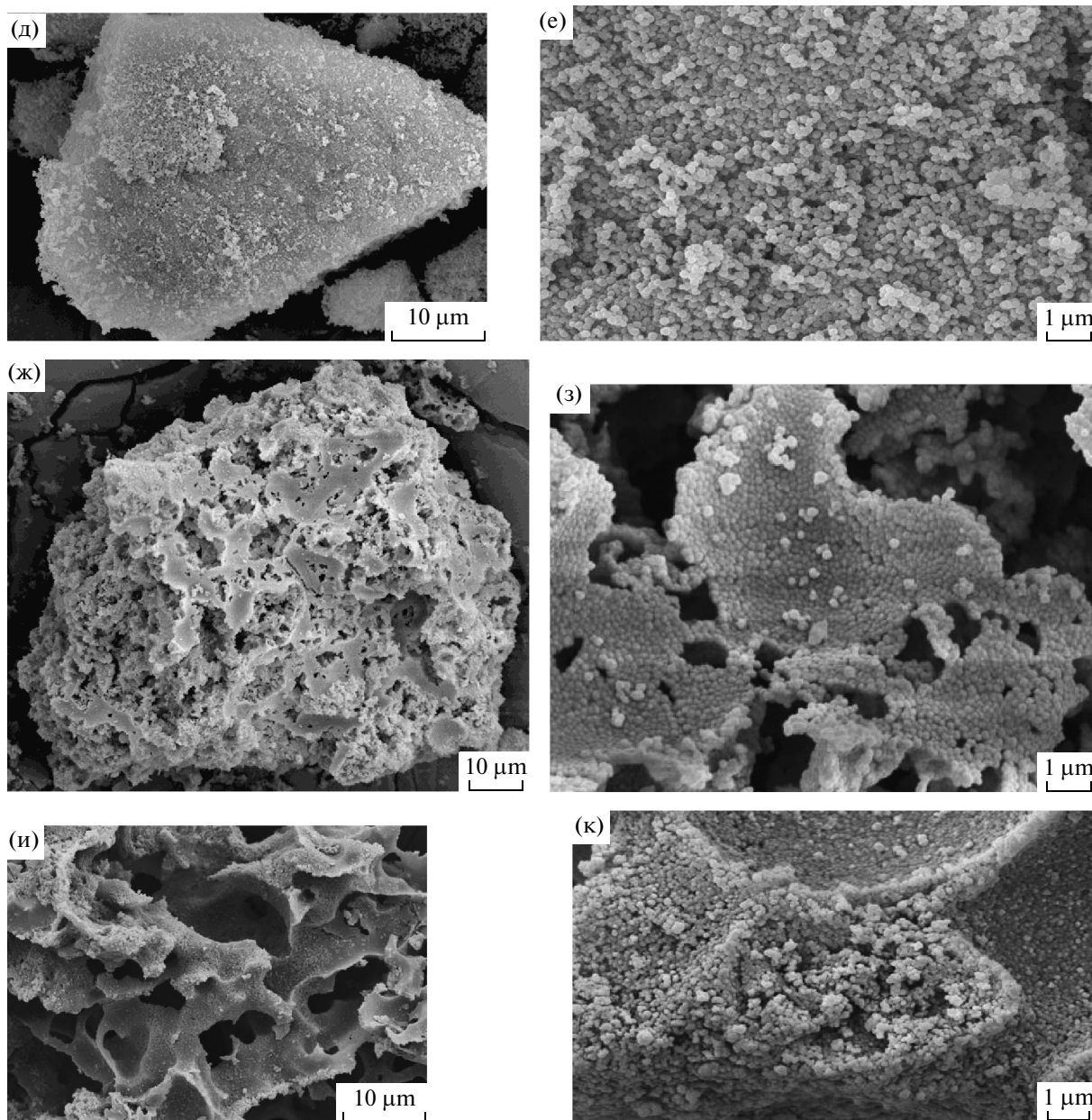


Рис. 4. Окончание.

торых дальнейшие обработки (водой, аммиаком, органическими кислотами) просты и непродолжительны и могут производиться с использованием фильтров. Формирование иерархической пористости частиц, состоящих из нанокристаллов цеолита, представляет собой значительно более сложную процедуру. Например, для того, чтобы отделить частицы от маточного раствора и довести рН раствора до нейтральных значений, необходимо многократно провести центрифугирование, которое длится для наночастиц в указанных условиях не менее 12 ч, и последующее диспергирование частиц путем длительной ультразвуковой обработки

осадка в свежей порции растворителя. В лабораторных условиях данная процедура занимает не менее одной недели. С другой стороны, существуют другие способы отделения наночастиц от растворителя (высаливание, вымораживание и т.д.), практическое применение которых может быть целесообразным.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и распределение мезопор по размерам для полученных образцов Fe-силикалитов представлены на рис. 5. Все изотермы имеют характерный подъем в области низких давлений, соответствующий заполнению микропор азотом. При увели-

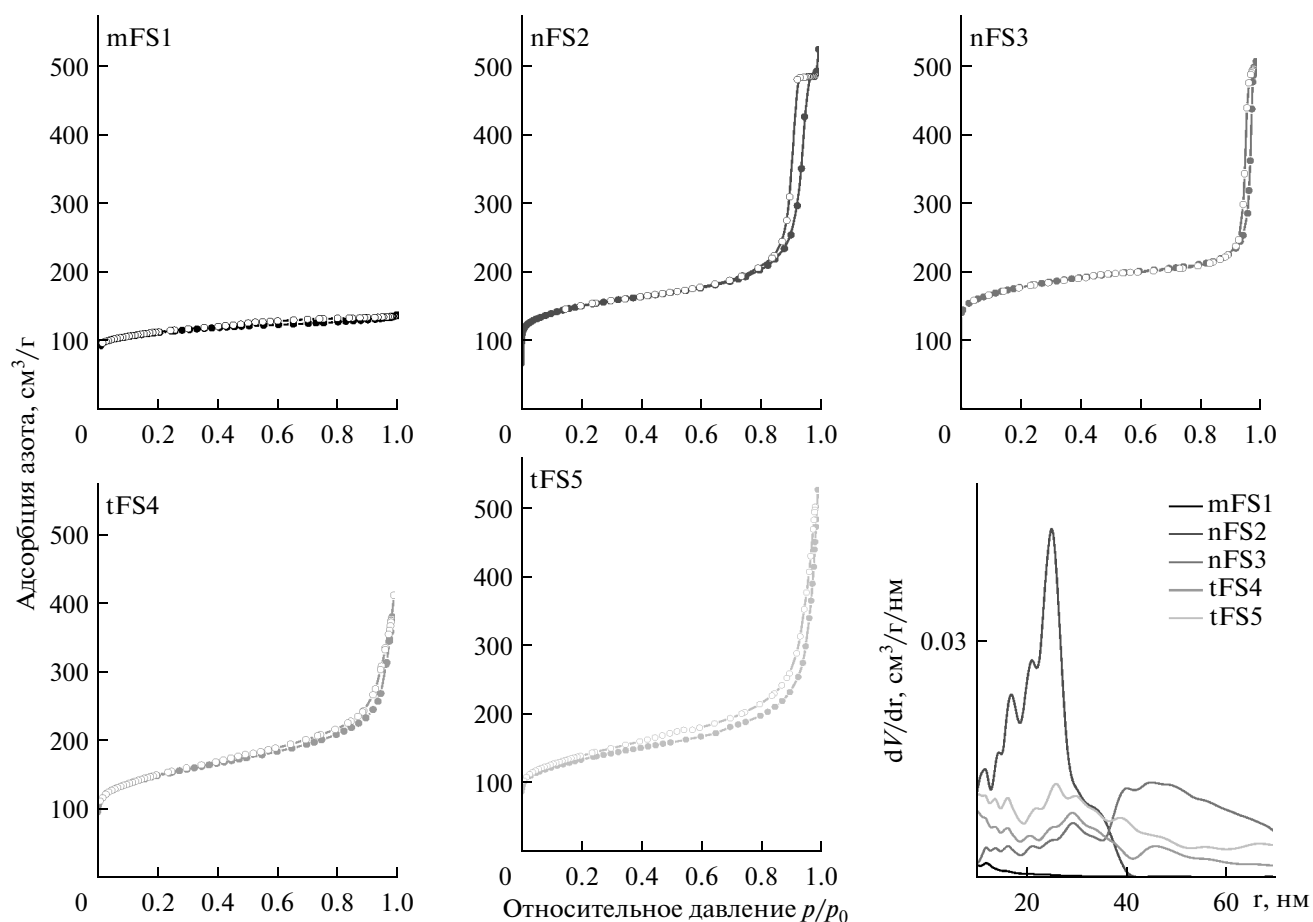


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота и распределение мезопор по размерам для образцов Fe-силикалита.

чении относительного давления азота наблюдаются горизонтальные адсорбционные и десорбционные ветви, характерные для микропористых материалов. Для иерархических Fe-силикалитов изотермы имеют гистерезис при высоких относительных давлениях, указывающих на наличие мезопористой структуры, причем видно, что образцы имеют различные типы мезопор.

Распределение мезопор по размерам также приведено на рис. 5. Для иерархических Fe-силикалитов с рыхлой упаковкой нанокристаллов наблюдается широкое распределение мезопор по размерам от 10 до 80 нм, основная часть мезопор находится в диапазоне 40–70 нм и 10–40 нм для рыхлой и губчатой упаковки нанокристаллов, соответственно. Наноцеолитные монолиты имеют узкое распределение по размерам с максимумом при 25 нм, что подтверждает наличие плотной упаковки нанокристаллов в объеме образца. Микрокристаллы Fe-силикалитов имеют небольшое количество мезопор размером 10–20 нм, которые, по-видимому, являются дефектами структуры.

Количественные текстурные характеристики вышеописанных Fe-силикалитов приведены в табл. 2. Все образцы имеют большую площадь поверхности, рассчитанную по уравнению БЭТ (369–550 м²/г) и объем микропор (0.11–0.20 см³/г), что хорошо согласуется с высокой степенью кристалличности (рис. 1, табл. 2). Величины площади внешней поверхности и общего объема пор в случае иерархических Fe-силикалитов значительно выше по сравнению со сравнительным образцом микрокристаллов (табл. 2). Таким образом, описанные методы синтеза иерархических цеолитов предоставляют возможность выбора метода в зависимости от требуемых текстурных свойств материала.

Полученные образцы показали высокую эффективность и стабильность в реакциях каталитического полного окисления крупных органических субстратов (ЭДТА, кларитромицин) пероксидом водорода [16, 17]. Указанный процесс перспективен для использования в системе очистки сточной воды атомных станций от радионуклидов, а также в линии пробоподготовки биомедицинских

образцов для анализа изотопного состава углерода в ускорительной масс-спектрометрии, и защищены патентами РФ [18, 19, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Иерархические материалы, состоящие из нанокристаллов железосодержащего цеолита со структурным типом MFI, были получены двумя концептуально разными методами: 1) путем скрепления окристаллизованных наноцеолитов в рыхлую и плотную формы; 2) путем кристаллизации цеолита в присутствии супрамолекулярного темплата на основе полистирольных микросфер (в виде латекса или сухого порошка). Все образцы имеют высокие величины площади поверхности (369–550 м²/г) и объема микропор (0.11–0.20 см³/г). Величины площади внешней поверхности и общего объема пор в случае иерархических Fe-силикалитов значительно выше по сравнению со сравнительным образцом. Метод приготовления микро-мезо-макропористого цеолита с помощью полимерных темплатов требует меньших временных и ресурсных затрат, значительно упрощает и сокращает время получения материала. Однако метод, оперирующий с кристаллами цеолита контролируемого размера, дает лучшую возможность приготовления цеолита с заданным распределением мезопор по размерам. Описанные новые материалы, имеющие развитую систему транспортных пор, могут быть перспективны в качестве адсорбентов и катализаторов в процессах с участием крупных органических субстратов.

Авторы выражают большую благодарность Н.А. Рудиной, С.В. Богданову, А.Б. Аюпову и Е.Ю. Герасимову за проведение физико-химической характеристики образцов. Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова, испытания катализаторов проводились при частичной поддержке гранта РНФ 15-53-16013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kärger J., Freude D.* // Chem. Eng. Technol. 2002. V. 25. № 8. P.769.
2. *Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 11. P. 2530.
3. *Davis M.E.* // Nature. 2002. 417. P. 813.
4. *Verboekend D., Pérez-Ramírez J.* // Catal. Sci. Technol. 2011. № 1. P. 879.
5. *Sashkina K.A., Labko V.S., Rudina N.A., Parmon V.N., Parkhomchuk E.V.* // J. Catal. 2013. V. 299. P. 44.
6. *Möller K., Bein T.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3689.
7. *Serrano D.P., Escola J.M., Pizarro P.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4004.
8. *Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K.* // Chem. Rev. 2006. V. 37. № 21. P. 896.
9. *Corma A., Fornés V., Martínez-Triguero J., Pergher S.B.* // J. Catal. 1999. V. 186. P. 57.
10. *Valtchev V., Tosheva L.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 6734.
11. *Holland B.T., Abrams L., Stein A.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. № 121. P. 4308.
12. *Сашкина К.А., Семейкина В.С., Лабко В.С., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 1.
13. *Sashkina K.A., Parkhomchuk E.V., Rudina N.A., Parmon V.N.* // Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 189. P. 181.
14. *Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Куликовская Н.А., Пармон В.Н.* // Катализ в пром-сти. 2012. Т. 4. С. 23.
15. *Treacy M.M.J., Higgins J.B., Ballmoos R.* // Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Third revised edition, published by The Commission of the International Zeolite Association. 1996.
16. *Sashkina K.A., Rudina N.A., Lysikov A.I., Аюпов А.В., Parkhomchuk E.V.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 16061.
17. *Sashkina K.A., Polukhin A.V., Labko V.S., Аюпов А.В., Lysikov A.I., Parkhomchuk E.V.* // Appl. Catal. B. 2016. V. 185. P. 353.
18. *Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Овчинников Д.А., Семейкина В.С.* // Патент РФ № 2570510. Опубл. 10.12.2015.
19. *Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Овчинников Д.А., Сашкина К.А.* // Патент РФ № 2560066. Опубл. 20.08.2015. Бюл. № 23.
20. *Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Лысыков А.И., Овчинников Д.А., Сашкина К.А., Калинин П.Н.* // Заявка на патент № 2014120119. Приоритет 19.05.2014. Решение о выдаче 30.09.2015.