

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА БОРГИДРИДА НАТРИЯ

*О.В. Нецкина, *В.И. Симагина, *О.В. Комова

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

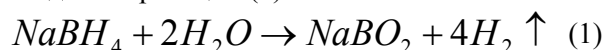
Разработаны научные основы направленного синтеза активных и стабильных катализаторов для портативных генераторов водорода. Выполнены исследования Rh/TiO_2 катализаторов и испытания их в реакции гидролиза боргидрида натрия.

В настоящее время одной из динамично развивающихся областей, где широко используют функциональные наноструктурированные материалы, является катализ. Снижение размера каталитически активных частиц позволяет не только увеличить площадь рабочей поверхности катализатора, но и проводить процессы в более мягких условиях [1, 2]. Кроме того, разработка нанодисперсных каталитических систем обеспечивает расширение направлений применения катализа, например, для решения задач водородной энергетики.

Успехи по созданию катализаторов электрохимического окисления водорода [3] и получения чистого водорода [4] обусловили возможность разработки автономных и экологически безопасных источников энергии на основе топливных элементов [5]. Использование топливных элементов в качестве альтернативы существующим энергоустановкам и двигателям внутреннего сгорания, работающим на традиционных видах топлива, привело к необходимости получения водорода в значительных количествах. Различные сферы применения энергоустановок предъявляют разные требования к системам генерации водорода, как по условиям эксплуатации, так и по массогабаритным характеристикам. Так, для обеспечения работы переносного электронного оборудования необходимы компактные источники водорода с длительным периодом работы при температурах окружающей среды.

На сегодняшний день предложено несколько вариантов портативных генераторов водорода, в том числе и на основе каталитического гидролиза

боргидрида натрия $NaBH_4$ [6, 7]. Указанное соединение является компактной формой хранения водорода – плотность водорода в нем составляет 0.112 г/см^3 , что превышает плотность жидкого водорода (0.07 г/см^3). К тому же в случае взаимодействия $NaBH_4$ с водой по реакции (1):



выход водорода, рассчитанный на единицу массы гидрида, увеличивается в 2 раза за счет восстановления протонов воды.

Благодаря применению катализаторов, образование водорода происходит уже при комнатных температурах ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Следует отметить, что присутствие катализаторов не только ускоряет процесс генерации H_2 , но и предотвращает образование побочных продуктов. Получаемый водород насыщен только парами воды, поэтому его можно подавать в анодное пространство топливного элемента без дополнительной очистки и увлажнения. Самым важным аспектом использования катализаторов в реакции гидролиза боргидрида натрия является возможность легко контролировать процесс генерации водорода в зависимости от нагрузки, а также останавливать и запускать его по требованию потребителя.

Следует отметить, что в настоящее время активно ведутся работы по созданию малогабаритных энергоустановок, включающих низкотемпературные твердополимерные топливные элементы с протонообменной мембраной и портативные генераторы водорода на основе боргидрида натрия. В этом направлении работают такие компании, как «Millennium Cell» (США),

«Toyota Central Research & Development Laboratories», входящая в концерн «Toyota», а также «School of Chemical Engineering», Purdue University (США). Наибольшего успеха добилась компания «Millennium Cell», которая совместно с также американской компанией «Protonex» приступила к созданию малогабаритных энергоустановок мощностью 30 – 50 Вт по заказу армии США [8]. Система включает низкотемпературный топливный элемент с протонообменной мембраной и боргидридный картридж. Разрабатываемые системы в отличие от используемых армией США энергоустановок аналогичной мощности характеризуются уменьшением массы на 62%, габаритных размеров – на 50% и снижением стоимости на 20%. Кроме того, переход на картриджную систему позволил упростить перезарядку компактных источников энергии в полевых условиях. Дополнительными преимуществами таких малогабаритных энергоустановок являются бесшумность работы и отсутствие выделения тепла в окружающую среду.

Главным рабочим элементом водородного картриджа служит каталитический реактор, в котором находится рутениевый катализатор с массовой долей драгоценного металла 5%, нанесенный на ионообменную смолу IRA-400 [9]. Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на относительно большое количество рутения, этот катализатор имеет низкую удельную активность – $3.5 \text{ мл H}_2/\text{с} \cdot \text{г}_{\text{кат-ра}}^1$, и это обстоятельство приводит к неудовлетворительным массогабаритным характеристикам каталитического блока. По-видимому, основной причиной невысокой эффективности катализатора является грубодисперсное состояние рутения на поверхности носителя [9]. Кроме того, приготовление самой каталитической системы является трудоемким, энергоемким и многоступенчатым процессом.

Наша работа ориентирована на разработку простой методики направленного синтеза наноразмерных частиц металлов платиновой группы на поверхности носителя с целью создания катализаторов для портативных генераторов водорода на основе гидролиза боргидрида натрия.

Экспериментальная часть

Катализаторы синтезировали методом пропитки носителя водными растворами хлоридов соответствующих металлов по влагоемкости [10]. Для приготовления

катализаторов использовали водные растворы солей $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 и « $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ » производства ОАО «АУРАТ». К рассчитанной навеске носителя добавляли раствор, содержащий предшественник активного компонента. Далее катализатор сушили под ИК-лампой ($\sim 70^\circ\text{C}$) на воздухе при постоянном перемешивании, затем продолжали сушку в сушильном шкафу при $110\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Стадию восстановления нанесенного предшественника активного компонента осуществляли непосредственно в реакционной среде боргидрида натрия.

В качестве носителей использовали углеродный материал «Сибунит» (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) с $S_{\text{уд}} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером зерна $0.08\text{--}0.10 \text{ мм}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ОАО «Катализатор») с $S_{\text{уд}} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$ и таким же размером зерна и порошкообразные образцы TiO_2 , характеристики которых представлены в табл. 1. Родиевые катализаторы на образцах TiO_2 № 1, 2 и 3 обозначаются далее как $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-1}$, $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-2}$ и $\text{Rh}/\text{TiO}_2\text{-3}$.

Процесс генерации водорода изучали, используя боргидрид натрия «Sigma-Aldrich» (содержание основного вещества 98%). С целью предотвращения образования гидрата при взаимодействии с парами воды на воздухе образцы NaBH_4 хранили в эксикаторе. Реакцию гидролиза проводили при 40°C в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, при скорости перемешивания 800 об/мин. К навеске боргидрида натрия массой 0.0465 г , помещенной в реактор, приливали 10 мл дистиллированной воды. Затем туда же добавляли навеску катализатора. Реактор герметично закрывали насадкой с газоотводной трубкой, присоединенной к бюретке. Количество выделившегося водорода измеряли с помощью бюретки объемом 100 мл . Скорость генерации водорода (W^{50}) рассчитывали по уравнению:

$$W^{50} = \frac{V_{\text{H}_2}}{t_{1/2} \cdot m},$$

где: W^{50} – скорость реакции в $(\text{мл H}_2) \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, V_{H_2} – объем водорода (н.у.) в мл, выделившегося за время полупревращения $t_{1/2}$ в сек, m – масса катализатора или родия в г.

Качественный анализ образующегося газа проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000» (ОАО «Купол»).

¹ При температуре 25°C и концентрации боргидрида натрия в растворе 20% (масс.).

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов TiO_2 .

Образец	Температура прокаливания, °C	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Фазовый состав (по данным РФА)	Дисперсность, Å (по данным РФА)	Массовая доля примесей, %
1	110	243	анатаз 100%	110	– Nb – 0.04 S – 0.03
2	500	79	анатаз 96%, рутил 4%	140	Fe – 0.22 Ca – 0.58 Nb – 0.25 S – 3.92
3	500	74	анатаз 100%	150	Fe – 0.07 Ca – 0.01

Примечание. Образец 1 – продукт производства «Sigma-Aldrich» (CAS 1317-70-0), образец 2 – промышленный образец ОАО «Соликамский магниевый завод»; образец 3 – промышленный образец ОАО «Ленинабадский комбинат редких металлов» (Таджикистан).

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона.

Содержание примесей в TiO_2 находили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV (Германия). Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте. Анализ на содержание Nb, Fe и Ca выполняли после растворения навески TiO_2 в H_2SO_4 с добавлением HF.

Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера, основываясь на полуширинах наиболее сильных дифракционных пиков – (101) для фазы анатаза и (110) для фазы рутила. Погрешность определения размера ОКР составляла ~10%. При малом (менее 4%) содержании той или иной фазы надежно оценить размер ОКР не представлялось возможным. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образцах выполняли с использованием программы PowderCell for Windows [11].

Электронно-микроскопические изображения получали на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å. Периодическую картину кристаллических структур анализировали методом численного Фурье-преобразования. Частицы катализаторов наносили на медную дырчатую подложку.

Результаты и обсуждение

Варьируя условия приготовления катализаторов, можно синтезировать системы с различными каталитическими свойствами.

При сравнении полученных ранее нами данных по активности катализаторов гидролиза боргидрида натрия [12] с результатами работ [13 – 16] установлено, что найденная нами последовательность для нанесенных катализаторов $\text{Rh} > \text{Pt} \approx \text{Ru} \gg \text{Pd}$ (рис. 1) отличается приведенной в работах литовских исследователей, где активность массивных систем убывала в ряду: $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$. Отличается она и от ряда, представленного в работе [17] и полученного для диоксида титана в качестве носителя:

$$\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru} \approx \text{Pd}.$$

По-видимому, это связано с различием методик приготовления катализаторов.

Важно отметить, что полученная нами зависимость активности нанесенных каталитических систем от природы металла сохраняется для всех исследованных носителей (рис. 1). При этом самым активным катализатором является Rh/TiO_2 -1. Однако при разработке катализаторов для портативных генераторов водорода на основе боргидрида натрия необходимо учитывать доступность исходных реагентов, в дальнейших исследованиях в качестве носителя были выбраны промышленные образцы TiO_2 -2, выпускаемые в России (характеристики TiO_2 -2 приведены в табл. 1).

Особенностью предлагаемого нами способа приготовления катализаторов является возможность осуществления стадии восстановления солей платиновых металлов – предшественников активного компонента – непосредственно в реакционной среде боргидрида натрия, что упрощает методику синтеза катализаторов.

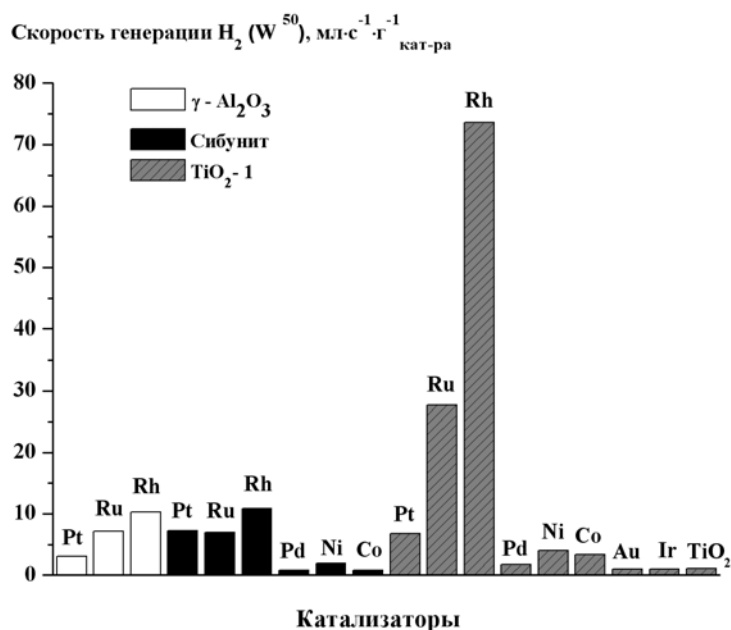


Рис. 1. Скорость генерации водорода из водных растворов NaBH₄ при 40 °С в присутствии катализаторов, нанесенных на γ-Al₂O₃, углеродный материал «Сибунит», TiO₂-1 анатазной модификации. Соотношение М : NaBH₄ = 1 : 2000, где М – Pt, Ru, Rh, Pd, Ni, Co, Au, Ir. Массовая доля металла – 1%.

Известно, что боргидрид натрия является сильным восстановителем, способным восстанавливать соединения благородных и переходных металлов до металлического состояния уже при комнатной температуре [18]. Однако при получении черней наблюдается агломерация нанодисперсных частиц металла, приводящая к снижению активности массивной каталитической системы в целом. Очевидно, что нанесение металла на поверхность носителя позволяет

стабилизировать размер металлических кластеров и получить более активные каталитические системы гидролиза боргидрида натрия. Действительно, в присутствии родия нанесенного на диоксид титана TiO₂-2 полное превращение боргидрида натрия наблюдается уже через 10 минут реакции, в случае Rh – черни конверсия NaBH₄ достигла лишь 40% за аналогичный промежуток времени.

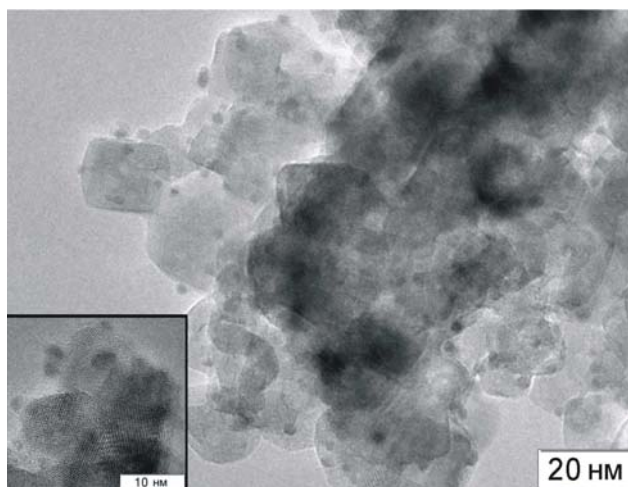


Рис. 2 а. Электронно-микроскопическое изображение 0.78% Rh/TiO₂-2 катализатора.

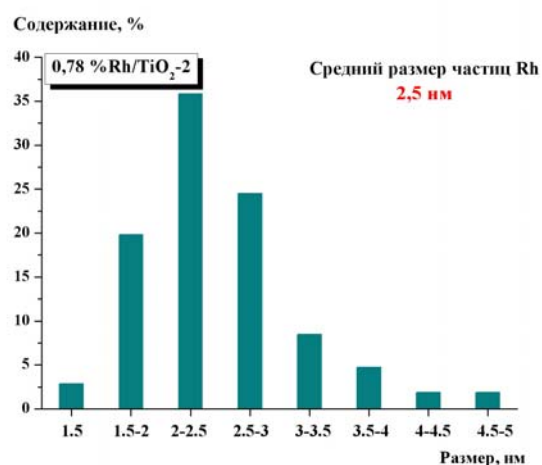


Рис. 2 б. Гистограмма распределения по размеру нанесенных родиевых частиц 0.78% Rh/TiO₂-2 катализатора.

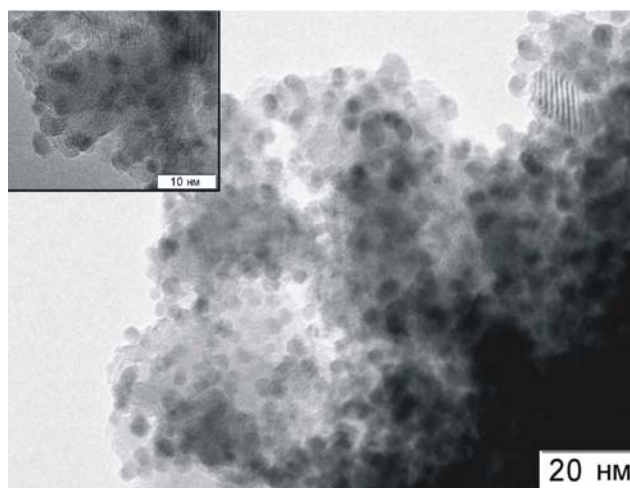


Рис. 3 а. Электронно-микроскопическое изображение 5.93% Rh/TiO₂-2 катализатора.

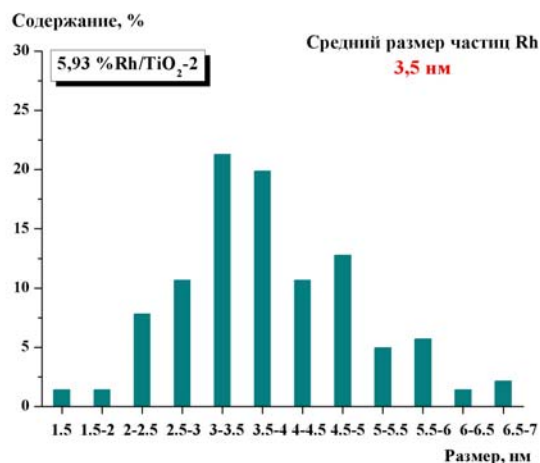


Рис. 3 б. Гистограмма распределения по размеру нанесенных родиевых частиц 5.93% Rh/TiO₂-2 катализатора.

Исследование образцов катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что предварительное нанесение хлорида родия(III) на диоксид титана позволяет предотвратить процесс агрегации частиц родия в ходе восстановления и стабилизировать на поверхности более высокодисперсные частицы металла. Заметим, что поверхность носителя достаточно равномерно покрыта наноразмерными кластерами родия и с ростом

массовой доли родия от 0.78 до 5.94% в катализаторе не происходит значительных изменений кластеров среднего размера (рис. 2, 3).

Кроме того, закрепление предшественника на поверхности диоксида титана препятствует смыву родиевых частиц в реакционную среду (табл. 2), и при повторном использовании катализаторов не наблюдается значительного снижения активности каталитических композиций.

Таблица 2. Данные химического анализа образцов катализаторов до и после реакции.

Катализатор (расчетная массовая доля родия, %)	Массовая доля родия, % (по данным атомно-эмиссионной спектроскопии)	
	Высушенные (110-130 °С)	Восстановленные NaBH ₄
1%Rh/ TiO ₂ -2	0.88	0.81
2%Rh/ TiO ₂ -2	1.95	1.9
3%Rh/ TiO ₂ -2	2.54	2.11
7%Rh/ TiO ₂ -2	5.95	5.94

Высокая реакционная способность нанодисперсных частиц родия, формирующихся в среде боргидрида натрия на поверхности диоксида титана, обусловлена их сильным взаимодействием с носителем на стадии приготовления [19]. В работе [19] методом электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО) было установлено, что хлорид родия(III) взаимодействует с поверхностью диоксида титана анатазной модификации с образованием связи Rh–O–Ti. При этом за счет взаимодействия носителя с предшественником активного компонента катализатора предотвращается процесс агрегации частиц родия в ходе восстановления, и на поверхности TiO₂ форми-

руются нанодисперсные металлические частицы, обладающие высокой активностью в реакции гидролиза боргидрида натрия.

Очевидно, с ростом температуры прокаливания катализатора перед восстановлением можно ожидать увеличения взаимодействия предшественника активного компонента с носителем. Это должно, несомненно, отразиться на каталитических свойствах родиевых систем. Как видно из рис. 4, с повышением температуры прокаливания до 300 °С наблюдается рост активности родиевых катализаторов, причем по мере увеличения содержания металла эти различия усиливаются. Чтобы объяснить причины влияния температуры прокаливания на активность катали-

тических композиций гидролиза боргидрида натрия, мы провели исследования родиевых систем, содержащих 5.93% металла и имеющих наибольшие отличия в активности, методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5, 6). Из рис. 6 видно, что в случае катализатора, предварительно высушенного при 110 – 130 °С, на поверхности диоксида титана формируются металлические

частицы со средним размером 3.3 нм. Прокаливание при 300 °С приводит к снижению среднего размера частиц родия в восстановленном образце до 2.7 нм (рис. 6). В последнем случае родиевые частицы полностью или частично декорированы диоксидом титана, что, по нашему мнению, обусловлено эффектом сильного взаимодействия носителя с активным компонентом.

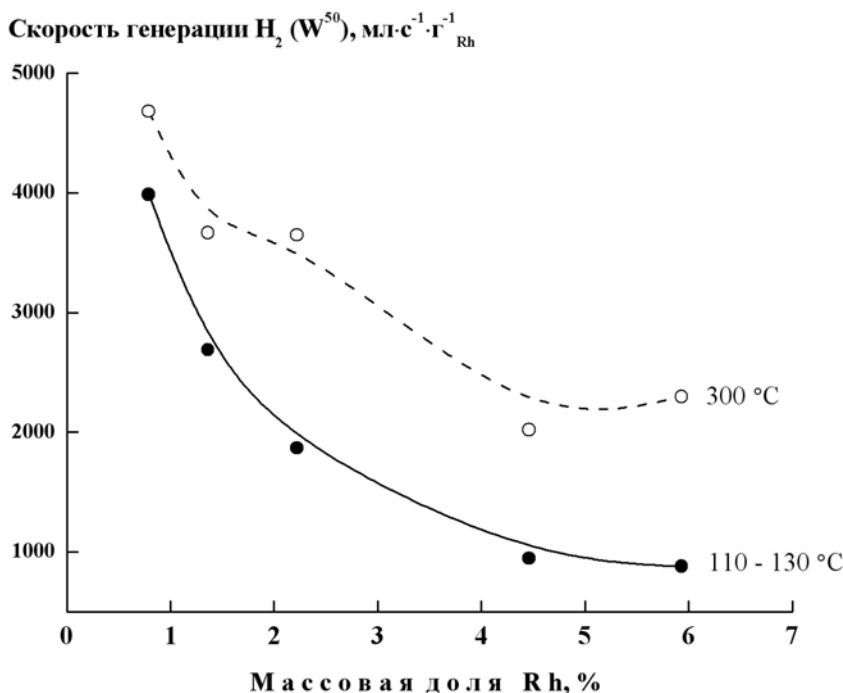


Рис. 4. Зависимость скорости образования водорода из $NaBH_4$ при 40 °С от температуры предварительного прокаливания Rh/ TiO_2 -2 катализатора. Соотношение Rh : $NaBH_4$ = 1 : 2000.

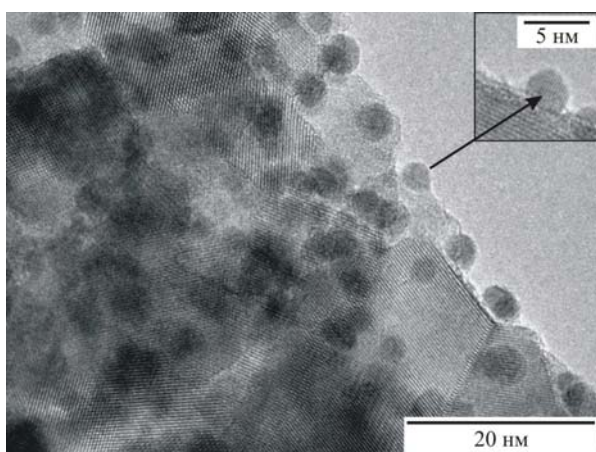


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображение 5.93% Rh/ TiO_2 катализатора, высушенного при 110 – 130 °С.

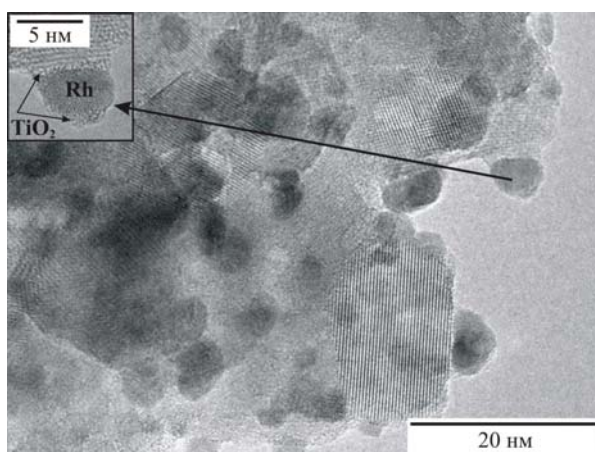


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображение 5.93% Rh/ TiO_2 катализатора, прокаленного при 300 °С.

Присутствие на поверхности диоксида титана примесей должно приводить к

снижению степени взаимодействия активного компонента с носителем. Например, если

хлорид родия(III) наносят на сульфатсодержащий диоксид титана $\text{TiO}_2\text{-3}$, то наблюдается взаимодействие его с сульфат-ионами. В результате детального исследования обнаружено [20], что наличие на поверхности сульфатсодержащего $\text{TiO}_2\text{-3}$ достаточно сильных бренстедовских кислотных центров [21], по-видимому, изменяет электронное состояние металлических кластеров родия [22, 23]. Это способствует снижению активности родиевого катализатора в реакции гидролиза боргидрида натрия (рис. 7), несмотря на близкое значение величин удельной поверхности (см. табл. 1).

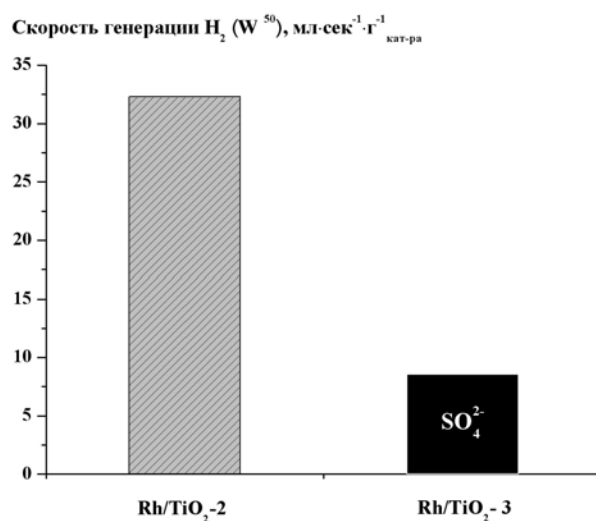


Рис. 7. Влияние примесей сульфат-ионов на скорость генерации водорода из водных растворов NaBH_4 при 40 °С. Соотношение $\text{Rh} : \text{NaBH}_4 = 1 : 2000$. Массовая доля родия – 1%. Катализаторы высушены при 110 – 130 °С.

Заключение

Таким образом, нами разработаны научные основы направленного синтеза активных и стабильных катализаторов для портативных генераторов водорода. Показано, что восстановление активного компонента каталитической композиции Rh/TiO_2 в реакционной среде боргидрида натрия не только упрощает методику синтеза, но и позволяет получать на поверхности диоксида титана нанодисперсные металлические частицы, обладающие высокой активностью в реакции гидролиза боргидрида натрия.

Установлено, что реакционные свойства нанесенных родиевых частиц зависят от степени взаимодействия RhCl_3 с носителем на стадии приготовления катализатора и определяются температурой прокаливания перед стадией восстановления NaBH_4 , а также присутствием примесей на поверхности носителя.

Согласно полученным результатам, процесс приготовления катализаторов должен включать следующие стадии: пропитка носителя раствором предшественника активного компонента по влагеомкости, прокалка при температуре 300 °С и восстановление в реакционной среде боргидрида натрия.

Авторы работы выражают искреннюю признательность Генцлер А.Г., Ищенко А.В., Зайковскому В.И., Цыбуле С.В., Кочубею Д.И., Рогову В.А., Краевской И.Л., Кузину Н.А., Окуневу А.Г., Одеговой Г.В., Ларичеву Ю.В., Воложаниной Т.Ю. и Стояновой И.В. за помощь в работе, а также фонду «Глобальная энергия» за финансовую поддержку (грант МГ-2007/04/2).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts / G. Neri [et al.] // Appl. Catal. A. – 2001. – Vol. 208. – P. 307–316.
2. Morphology and control of Pd nanoparticles / H. Choo [et al.] // J. Mol. Catal. A. – 2006. – Vol. 244. – P. 217–228.
3. Nanoimprinted electrodes for micro-fuel cell applications / A.D. Taylor [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 218–223.
4. Azad, A.-M. Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Rh-based formulations / A.-M. Azad, M. J. Duran // Appl. Catal. A. – 2007. – Vol. 330. – P. 77–88.
5. Development of a 1 kW PEM fuel cell power source / T. Susai [et al.] // Fuel Cells Bulletin. – 2001. – Vol.3, №. 29. – P. 7–11.
6. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride / Y. Kojima [et al.] // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 125. – P. 22–26.
7. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst / S. Amendola [et al.] // J. Power Sources. – 2000. – Vol. 85. – P. 186–189.

8. Millennium, Protonex demo fuel cartridge, deliver more P2 systems // Fuel Cells Bulletin. – 2007. – Vol.2007, № 2. – P. 7.
9. Пат. 6683025 США, МПК⁵ B01J21/00. Process for making a hydrogen generation catalyst / Amendola [et al.]. – № 09/999266 ; заявлено 26.10.2001; опублик. 27.01.2004.
10. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск : Наука, 1983. – 264 с.
11. Kraus, W. PowderCell for Windows/ Version 2.3. / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin : Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
12. Симагина, В. И. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия / В. И. Симагина, П. А. Стороженко, О. В. Нецкина, О. В. Комова, Г. В. Одегова, Т. Ю. Самойленко, А. Г. Генцлер // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 177–184.
13. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Pt / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, И. И. Винквичюс // Тр. АН Лит. ССР. – 1976. – Т.93, № 2. – С. 3–11.
14. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение боргидрида на Rh / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене // Тр. АН Лит. ССР. – 1974. – Т.83, № 4. – С. 11–19.
15. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Pd / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, А. С. Кашкялис // Тр. АН Лит. ССР. – 1977. – Т. 103, № 6. – С. 3–9.
16. Прокопчик, А. Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Ru / А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсунене, А. Ю. Норгайлайте // Тр. АН Лит. ССР. – 1974. – Т. 84, № 5. – С. 17–24.
17. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide / Y. Kojima [et al.] // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. – P. 1029–1034.
18. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л. : Химия, 1969. – 676 с.
19. Симагина, В. И. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия / В. И. Симагина, П. А. Стороженко, О. В. Нецкина, О. В. Комова, Г. В. Одегова, Т. Ю. Самойленко, А. Г. Генцлер // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 177–184.
20. Simagina, V. I. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds / V. I. Simagina, P. A. Storozhenko, O. V. Netskina, O. V. Komova, G. V. Odegova, D. I. Kochubey // Catalysis: fundamental and application : III Intern. Conf., Novosibirsk, Russia. July 4–8. 2007. – Novosibirsk, 2007. – P. 111–112.
21. Hess, A. Surface acidity and catalytic behavior of modified zirconium and titanium dioxides / A. Hess, E. Kemnitz // Appl. Catal. A: General. – 1997. – Vol. 149. – P. 373–389.
22. Иванов А.В. Исследование системы $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния / А.В. Иванов, Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В.Б. Казанский, П. Зойтен // Кинетика и катализ. – 1997. – Т. 38, № 3. – С. 438–445.
23. Stakheev, A. Yu. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s / A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov // Appl. Catal. A: General. – 1999. – Vol. 188. – P. 3–35.