

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 6 (72). 2020. № 1. С. 251–261.

УДК 544.77.022.822:661.883.1

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ZrO_2 ИЗ АЗОТНОКИСЛОГО ЦИРКОНИЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

*Веляев Ю. О.¹, Илюхина Е. М.², Кометиани И. Б.³, Покинтелица Н. И.¹,
Графова А. Е.¹*

¹ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия

²ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Курской области», Курск, Россия

³ФГБОУ ВО «Курский государственный университет», Курск, Россия

E-mail: velyaevuo@yandex.ru

В статье приведены результаты исследований по получению аморфного диоксида циркония из азотнокислого цирконила с помощью процесса его гидролиза в присутствии мочевины. Определено оптимальное соотношение реагентов, взятых для синтеза, а также установлена оптимальная температура сушки полученного хлопьеобразного осадка. Исследована морфология полученных образцов. Проведена модификация поверхности синтезированного диоксида циркония с помощью его кипячения в перекиси водорода и последующим выдерживанием в олеате натрия. Показано распределение удельного поверхностного заряда для модифицированного и немодифицированного образца диоксида циркония.

Ключевые слова: диоксид циркония, золь-гель метод, модификация поверхности, поверхностный заряд.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день диоксид циркония широко применяется в качестве катализатора [1–4] в процессах изомеризации лёгких бензиновых фракций. Актуальность этого процесса велика, поскольку он позволяет получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов [5–7], не содержащих ароматические углеводороды, что значительно повышает качество моторных топлив. В данном процессе в качестве катализатора используется сульфатированный диоксид циркония [8], эффективность которого значительно повышается, если его наносить на подложку из оксидов кремния или алюминия [9–11], обладающих развитой удельной поверхностью. Получают такие композиции с помощью применения золь-гель технологии.

В качестве исходного реагента для получения сульфатированного диоксида циркония может выступать азотнокислый цирконил (ТУ 6-09-1406-76), из которого возможно получить диоксид циркония. Такой ZrO_2 в присутствии аморфного

диоксида кремния, алюминия или их композиции, может быть стабилизирован в виде структуры, с тетрагональной кристаллической решёткой, которая, в свою очередь, обладает наилучшей каталитической активностью в реакциях изомеризации лёгких бензиновых фракций.

Цель данной работы заключалась в получении диоксида циркония из азотнокислого цирконила, определении оптимальных параметров этого процесса, а также изучении особенностей строения, некоторых кислотно-основных свойств и возможности последующей модификации его поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения ZrO_2 был проведён гидролиз раствора азотнокислого цирконила в присутствии мочевины [12, 13], взятых в разных стехиометрических соотношениях. Для этого растворы азотнокислого цирконила и мочевины смешивались в разных стехиометрических соотношениях и нагревались в течение 40 минут при постоянном перемешивании на водяной бане при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Затем реакцию массу охлаждали до комнатной температуры в течение 1 часа. При этом по достижении необходимой температуры наблюдалась легкая опалесценция раствора. Образовавшийся гель центрифугировался в течение 5 минут. Полученный осадок высушивался на алюминиевой подложке в течение 1 часа. Сушка образцов, полученных смешением растворов при разном стехиометрическом соотношении проводилась при температуре $230\text{ }^\circ\text{C}$. Данная температура была определена как наилучшая, с точки зрения полного удаления остатков мочевины. Для определения оптимальной температуры сушки образцы, полученные при смешении исходных реагентов в соотношении 2 мл $0,025\text{ моль/л } ZrO(NO_3)_2$: 2 мл H_2O : 3 мл $4\text{ моль/л } (NH_2)_2CO$, сушились при разных температурах, а именно при $120, 230, 250, 300$ и $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Была проведена модификация поверхности диоксида циркония в растворе олеата натрия способом, известным из литературных данных [15–17]. Для этого навеску ZrO_2 массой $0,5\text{ г}$ кипятили в $200\text{ мл } H_2O_2$ (35%) в течение 4 часов при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$. Затем осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и добавили его к $25\text{ мл } 0,5\%$ раствора олеата натрия. Полученную взвесь перемешивали в течении 3 часов при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. После этого мелкодисперсную взвесь отфильтровали на бумажном фильтре (ГОСТ 12026-76). Полученный осадок высушили на воздухе.

Изучение распределения поверхностного заряда проводилось согласно методике Паркса [14], для чего в идентичных условиях проводилось потенциометрическое титрование одинаковой навески ($0,5\text{ г}$) каждого из образцов (немодифицированного и модифицированного диоксида циркония). Также, отдельно титровали раствор электролита, которым являлся $0,1\text{ н}$ свежеприготовленный $NaCl$. Перед началом титрования раствор подщелачивался в целях создания щелочной среды, для чего во всех случаях добавляли $5\text{ мл } 0,1\text{ н } NaOH$. Титрантом выступал $0,1\text{ н}$ раствор соляной кислоты, который при титровании добавляли строго по $0,2\text{ мл}$ раз в 2 минуты. Далее, сравнивали данные рН, полученные в результате потенциометрического титрования чистого раствора $NaCl$ указанной выше концентрации, и значения рН, полученные в результате титрования такого же раствора хлорида натрия, в который предварительно

была добавлена навеска одного из полученных образцов. На основании этих данных получали зависимость удельного поверхностного заряда от pH среды. Такие зависимости были получены для обоих образцов. Измерение активности ионов водорода проводили на ионметре И-160МИ со стеклянным электродом ЭС-10603 и электродом сравнения, погруженными в титруемый раствор.

Исследования морфологии и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) полученных образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG, оснащённого приставкой рентгеновского микроанализа EDAX, на базе ООО «МНТЦ» (г. Курск).

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного соединения проводили на дифрактометре Rigaku «MiniFlex II». Фазовый состав образцов идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных ICDD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимальной температуры сушки осадков, полученных после центрифугирования, проводилось исследование высушенных при 120, 230, 250, 300 и 350 °С продуктов методом РСМА. Из представленных данных (рисунок 1 а) видно, что после сушки при 120 °С мочевины удаляется не полностью, а продолжает оставаться на полученных агломератах, о чём свидетельствуют интенсивные пики азота и углерода на спектре, характерные для функциональных групп мочевины. Это означает, что температура сушки 120 °С является недостаточной для удаления мочевины с поверхности полученного образца диоксида циркония. Появление небольшого пика алюминия на обоих спектрах рисунка 1 объясняется тем, что образцы сушились на алюминиевых подложках, и на них же проводилось их изучение на электронном микроскопе. Такие подложки применялись с целью исключения появления фонового пика от углеродного скотча, которым образцы крепились к предметному столику в вакуумной камере электронного микроскопа.

На рисунке 1 б приведены результаты рентгеновского микроанализа того же образца, но прокалённого при 230 °С. По представленным данным видно полное отсутствие азота и углерода в изучаемой точке образца, что говорит о полном удалении мочевины с поверхности ZrO_2 . Таким образом, температура 230 °С является оптимальной для получения ZrO_2 из азотнокислого циркония по предложенной методике, с точки зрения полного удаления следов мочевины. Спектры образцов, высушенных при более высоких температурах, показали их идентичность с данными, характерными для 230 °С, а так как более высокотемпературная сушка является более энергозатратной, то авторы статьи в дальнейших исследованиях применяли сушку именно при температуре 230 °С.

Морфология образцов диоксида циркония, полученного при разных температурах, показана на рисунке 2. По приведённым данным можно сделать вывод о том, что размеры и форма полученных агломератов не значительно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что температура прокаливания полученного геля не влияет на эти свойства формирующихся агломератов. Кроме того, на рисунке 2 а видна неоднородность поверхности полученного образца, которая исчезает с повышением температуры. В частности, в

левом нижнем углу заметен объект, отличный от остальных по своим крупный размер и вытянутой неправильной форме. Под ним располагается такая же структура, но меньшего размера. По-видимому, это крупные агломераты мочевины.

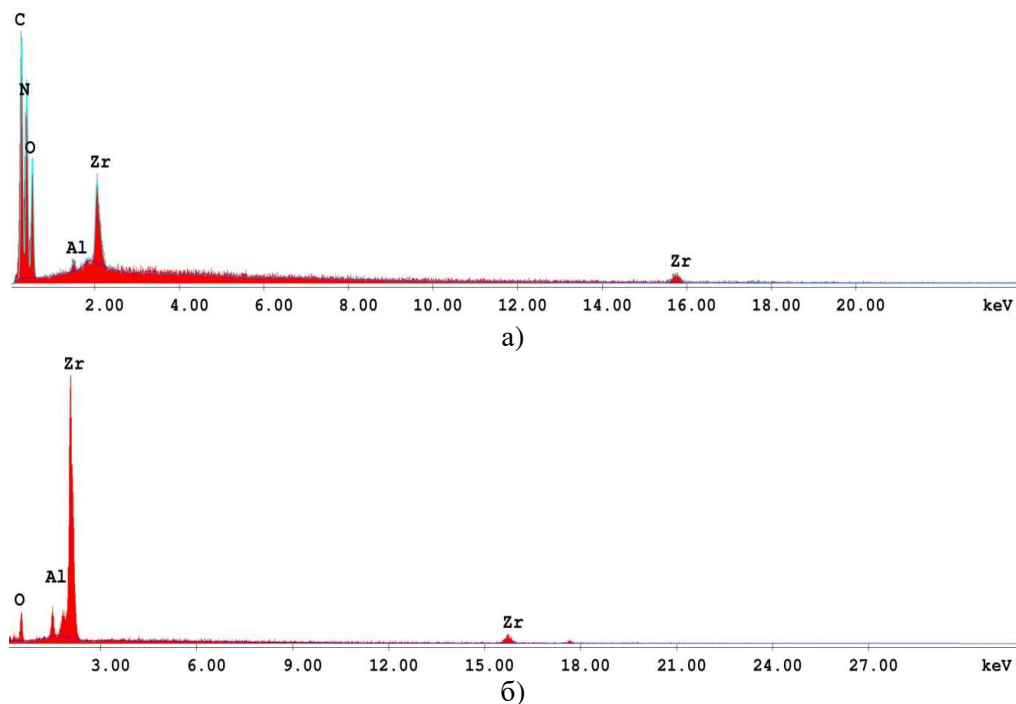


Рис. 1. Результаты РСМА диоксида циркония, полученного при температуре прокаливании, °С: а – 120; б – 230.

Для изучения влияния разного стехиометрического соотношения исходных реагентов на размер и морфологию образующихся агломератов диоксида циркония, проводили серию экспериментов по получению образцов с помощью смешивания исходных компонентов в разных количествах, а именно:

- 1) 0,2 мл 0,025 М $ZrO(NO_3)_2$: 2 мл H_2O : 2 мл 4 М $(NH_2)_2CO$;
- 2) 1,2 мл 0,025 М $ZrO(NO_3)_2$: 2 мл H_2O : 2 мл 4 М $(NH_2)_2CO$;
- 3) 2 мл 0,025 М $ZrO(NO_3)_2$: 2 мл H_2O : 2 мл 4 М $(NH_2)_2CO$;
- 4) 2 мл 0,025 М $ZrO(NO_3)_2$: 2 мл H_2O : 3 мл 4 М $(NH_2)_2CO$.

Морфология полученных образцов представлена на рисунке 3. Из приведённых данных видно, что после сушки частицы диоксида циркония во всех случаях слипаются в крупные агломераты, состоящие из более мелких частиц. С помощью измерительного средства, встроенного в программное обеспечение к микроскопу, были измерены размеры минимальных различимых частиц, находящихся как на поверхности, так и на боковых гранях крупных агломератов. Их диаметр, как показал прибор, варьировался в интервале от 50 до 200 нм. Разные соотношения реагентов, при этом, на размер и форму получающихся частиц не влияли.

В данном случае основной интерес представляло получение частиц наименьшего размера, так как каталитические свойства циркониевых катализаторов зависят от размера их частиц. Как показал эксперимент, размер частиц получаемого ZrO_2 не зависит от соотношений исходных компонентов, следовательно, оптимальным можно считать соотношение 3, так как именно при нём наблюдался максимальный выход образующегося геля.

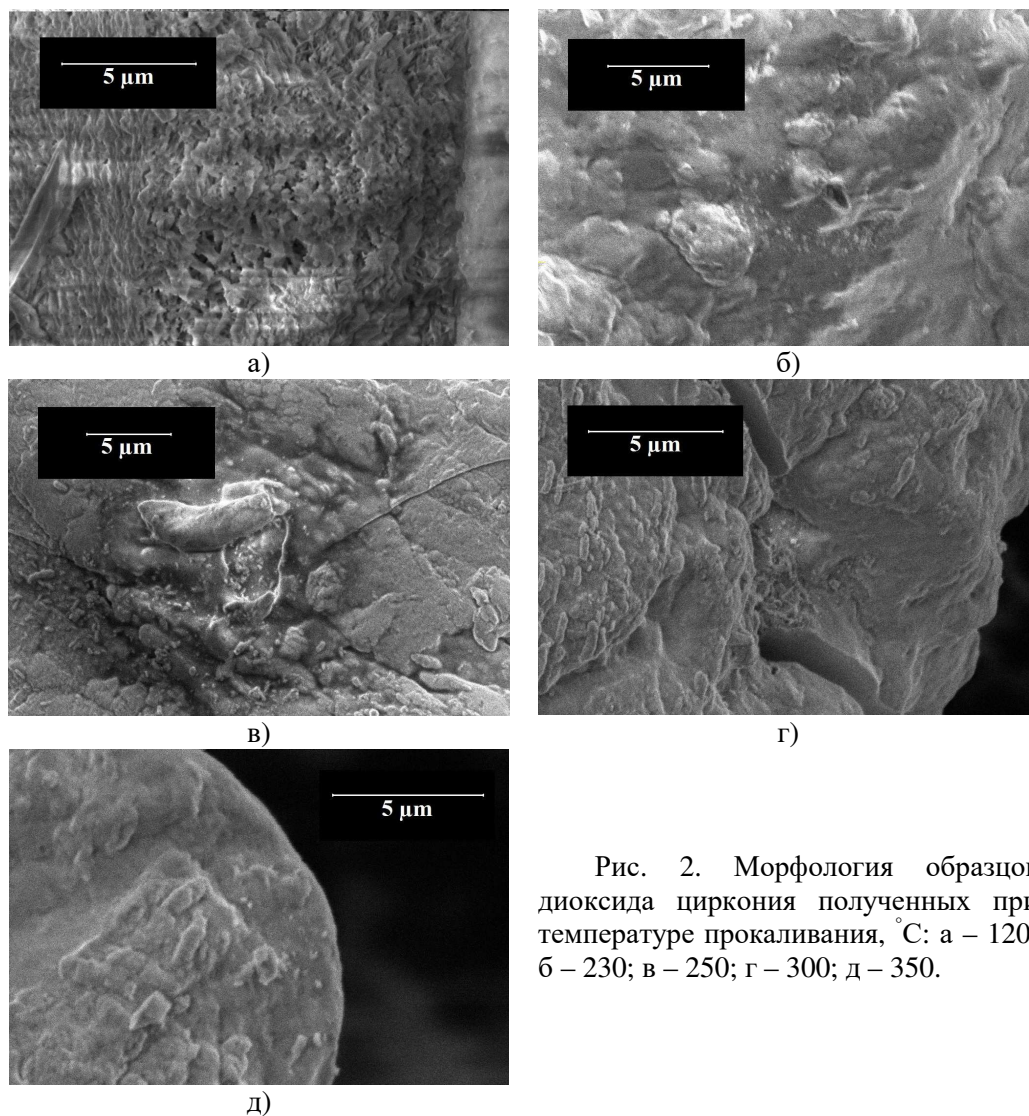


Рис. 2. Морфология образцов диоксида циркония полученных при температуре прокаливания, °С: а – 120; б – 230; в – 250; г – 300; д – 350.

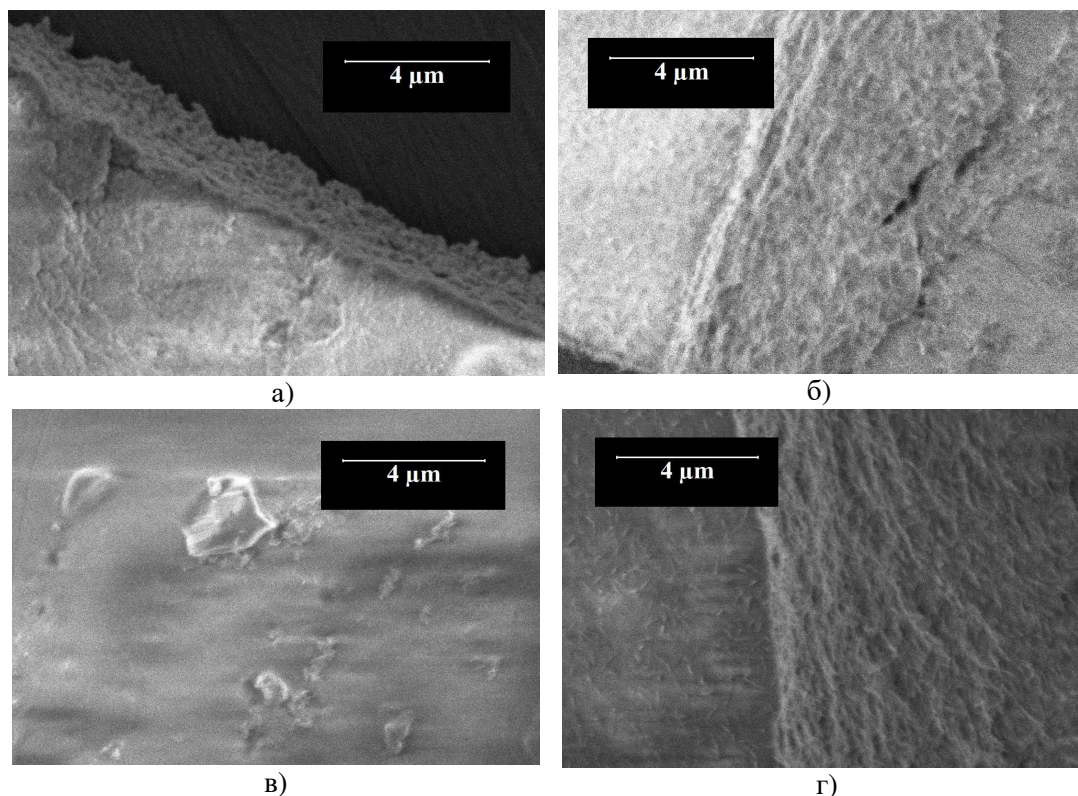


Рис. 3. Морфология образцов диоксида циркония, полученных из водных растворов при следующих соотношениях объемов растворов $0,025 \text{ M ZrO}(\text{NO}_3)_2$: H_2O : $4 \text{ M } (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, мл: а – 0,2:2:2; б – 1,2:2:2; в – 2:2:2; г – 2:2:3.

Рентгенограмма полученного образца приведена на рисунке 4. Из представленных данных видно, что выделить явные рефлексы в полученном спектре нельзя, что говорит о крайне низкой степени кристалличности вещества. Тем не менее, под две имеющиеся пиковые области на данном спектре можно подобрать сигнатуры из базы данных ICDD, характерные для нанокристаллического и моноклинного диоксида циркония. В свою очередь, моноклинный ZrO_2 при дальнейшем прокаливании в температурном интервале от 1160 до 2370 °С стабилизируется в виде целевого тетрагонального диоксида циркония. Таким образом, из полученной рентгенограммы можно сделать вывод о том, что полученный порошок представляет собой аморфный диоксид циркония, а также вполне вероятным является его переход в моноклинное, и, далее, тетрагональное состояние после соответствующей термообработки.

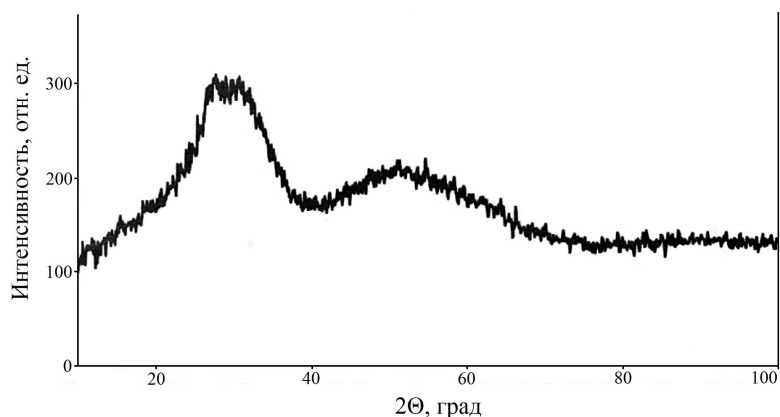


Рис. 4. Рентгенограмма полученного образца диоксида циркония.

Для изучения возможности модификации поверхности полученного образца, что будет необходимо осуществить для синтеза на основе синтезированного аморфного диоксида циркония, его сульфатированного производного, нами была произведена модификация поверхности полученного ZrO_2 по методике, описанной выше. Для того, чтобы подтвердить факт прикрепления к поверхности образца олеатных групп, был выбран метод Паркса, позволяющий оценить удельный поверхностный заряд полученного образца. Данные, полученные этим методом для модифицированного образца, сравнивали с аналогичными данными, полученными для немодифицированного образца, что отражено на рисунке 5.

Как правило, поверхностная модификация является результатом взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с присоединёнными структурными элементами [17]. Соответственно, именно поверхностные $-OH$ группы будут производить основное влияние на распределение удельного поверхностного заряда, который исследовался для данных образцов методом Паркса [14]. В нашем случае, с целью получения электронейтральной поверхности, образец диоксида циркония, после предварительной активации его поверхности в растворе перекиси водорода, модифицировался олеатными группами, что обусловлено, вероятно, межмолекулярным электростатическим взаимодействием. Из приведённой на рисунке 4 зависимости видно, что модифицированный ZrO_2 отличается от немодифицированного почти полным отсутствием удельного заряда на поверхности в интервале pH от 4 до 11, при этом положительный поверхностный заряд становится заметным только в кислотной области при низких значениях pH. Это косвенно подтверждает успешную модификацию поверхности олеатными группами, которые и снижают удельный поверхностный заряд полученного образца.

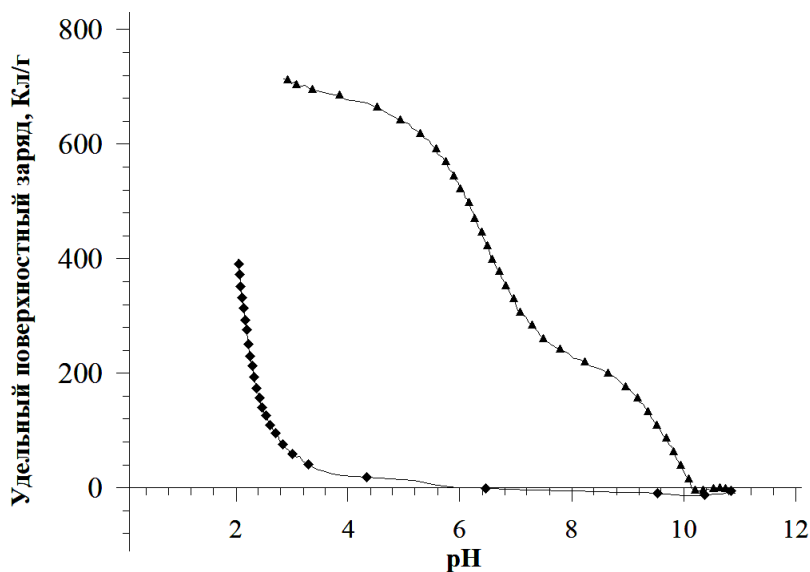


Рис. 5 График зависимости удельного поверхностного заряда от pH: 1 – немодифицированный ZrO₂; 2 – модифицированный ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность получения аморфного диоксида циркония из азотнокислого цирконила с помощью его гидролиза в присутствии мочевины.
2. Установлено, что образцы полученного ZrO₂ представляют собой агломераты неправильной формы, состоящие из сферических частиц диаметром от 50 до 200 нм.
3. Определены оптимальные параметры процесса получения аморфного диоксида циркония из азотнокислого цирконила, которыми являются: соотношение реагентов – 2 мл 0,025 М ZrO(NO₃)₂ : 2 мл H₂O : 2 мл 4 М (NH₂)₂CO и температура сушки полученного геля – 230 °С.
4. Показана возможность модификации поверхности полученного образца ZrO₂ олеатными группами. В свою очередь это позволяет предположить высокую вероятность получения сульфатированного диоксида циркония на основе рассматриваемого образца.

Список литературы

1. Mongkolbovornkij P. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃⁻, SO₄⁻ and TiO₂⁻): Effects of co-solvent adding and water removal / P. Mongkolbovornkij, V. Champreda, W. Sutthisripok, N. Laosiripojana // Fuel Processing Technology. – 2010. – 91. – P. 1510–1516.
2. Negron-Silva G. Comparative study of the regioselective synthesis of β-aminoalcohols under solventless conditions catalyzed by sulfated zirconia and SZ/MCM-41 / G. Negron-Silva, C. X. Hernandez-Reyes, D. Angeles-Beltran, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, J. Méndez-Vivar, // Molecules. – 2007. – 12. – P. 2515–2532.

3. Vlasov E. A. On synthesis and characterization of sulfated alumina–zirconia catalysts for isobutene alkylation / E. A. Vlasov, S. V. Myakin, M. M. Sychov, A. Aho, A. Yu. Postnov, N. V. Mal'tseva, A. O. Dolgashev, Sh. O. Omarov, D. Yu. Murzin // *Catal Lett.* – 2015. – 145. – P.1651–1659.
4. Yuferova E. A. Hybrid catalysts based on sulfated zirconium dioxide and H-beta zeolite for alkylation of isobutane with isobutylene / E. A. Yuferova, S. Yu. Devyatkov, S. P. Fedorov, K. V. Semikin, D. A. Sladkovskii, N. V. Kuzichkin // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2017. – Vol. 90, №. 10. – P. 1605–1613.
5. Smolikov M. D. Study of n-hexane isomerization on $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$ catalysts: effect of the state of platinum on catalytic and adsorption properties / M. D. Smolikov, K. V. Kazantsev, E. V. Zatolokina, D. I. Kir'yanov, E. A. Paukshtis, A. S. Belyi // *Kinetics and Catalysis.* – 2010. – Vol. 51, №. 4. – P. 584–594.
6. Lavrenov A. V. Hydroisomerization of reformed gasoline on the $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$ Catalyst / A. V. Lavrenov, M. O. Kazakov, V. K. Duplyakin, V. A. Likholobov // *Neftekhimiya.* – 2009. – Vol. 49, №. 3. – P. 236–242.
7. Tagiev D. B. Isomerization of n-butane on dealuminated mordenite promoted with zirconium dioxide / D. B. Tagiev, R. V. Starikov, A. A. Imanova, M. I. Rustamov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2007. – Vol. 80, №. 2. – P. 268–271.
8. Ramadan A. R. Surface and acidic properties of mixed titanium and zirconium sulfated oxides / A. R. Ramadan, N. Yacoub, S. Bahgat, J. Ragai // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – 302. – P. 36–43.
9. Shi X. Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid $SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3/SBA-15$ catalysts / X. Shi, Y. Wu, P. Li, H. Yi, M. Yang, G. Wang // *Carbohydrate Research.* – 2011. – 346. – P. 480–487.
10. Reddy B. M. Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia: Beckmann rearrangement / B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, L. Katta // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2009. – 306. – P. 62–68.
11. Смоликов М. Д. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония нанесённого на $\gamma-Al_2O_3$ / М. Д. Смоликов, Л. И. Бикметова, Д. И. Кирьяева, Е. В. Затолокина, К. В. Казанцев, И. В. Муромцев, А. С. Белый // *Катализ в промышленности.* – 2014. – №5. – С. 44–48.
12. Мищикина Е. А. Синтез наночастиц $Y(OH)CO_3$ и Y_2O_3 при использовании жидких межфазных границ и дальнейшая модификация их поверхности палладием / Е. А. Мищикина, Э. А. Христинич, Е. В. Проскуракова, В. И. Попенко, Л. И. Богуславский, В. В. Фомичев, Т. М. Буслаева // *Химия и технология неорганических материалов.* – 2011. – Т.6, № 6. – С. 93–97.
13. Sohn S. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method / S. Sohn, Y. Kwon, Y. Kim, D. Kim // *Powder Technology.* – 2004. – V.142. – P. 136–153.
14. Parks G. A. The zero point of charge of oxides / G. A. Parks, P. L. de Bruyn // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66. – P. 967–973.
15. Pfaff G. Peroxide route to synthesize calcium titanate powders of different composition / Pfaff G. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 1992. – Vol. 9, Issue 4. – P. 293–299.
16. Pfaff G., Peroxide route to synthesize strontium titanate powders of different composition / Pfaff G. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 1992. – Vol. 9, Issue 2. – P. 121–125.
17. Chang S. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability / S. Chang, W. Liao, C. Ciou, J. Lee, C. Li // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2009. – 329. – P. 300–305.

OBTAINING OF AMORPHOUS ZrO₂ FROM ZIRCONYL NITRATE AND STUDYING ITS STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES

Velyaev Yu. O.¹, Ilyuhina E. M.², Kometiani I. B.³, Pokintelitsa N. I.¹, Grafova A. E.¹

¹*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

²*Center of hygiene and epidemiology in Kursk region, Kursk, Russia*

³*Kursk State University, Kursk, Russia*

E-mail: velyaevyo@yandex.ru

Today, zirconium dioxide is widely used as a catalyst in the isomerization of light gasoline fractions. In sulfated form, it allows to obtain high-octane components of automobile gasoline that do not contain aromatic hydrocarbons, which significantly improves the quality of motor fuels. The effectiveness of the zirconium catalyst is significantly increased if it is applied to a substrate of silicon or aluminum oxides with a developed specific surface area. Such compositions are obtained by using sol-gel technology. As the initial reagent for the production of sulfated zirconium dioxide, zirconium nitric acid can be used, on the basis of which an amorphous zirconium dioxide can be obtained. Such ZrO₂ is further stabilized at elevated temperature in the tetragonal phase in the presence of amorphous silicon dioxide, aluminum or their composition. After that, the resulting composition is sulfated and the desired catalyst is obtained.

The article presents the results of research on the production of amorphous zirconium dioxide from zirconyl nitrate, using the process of its hydrolysis in the presence of urea. The optimal ratios of the reagents taken for synthesis were determined, which were: 2 ml 0.025 m ZrO(NO₃)₂: 2 ml H₂O: 2 ml 4 M (NH₂)₂CO. The optimal drying temperature of the resulting sediment was identified, which was 230 °C. At a lower drying temperature, incomplete removal of residual urea is observed. This is evidenced by the peaks of nitrogen and carbon in the spectra obtained by x-ray spectral microanalysis. The presence of these elements on the spectrum indicates incomplete removal of urea from the surface of the resulting zirconium dioxide, while when the temperature rises to 230 °C, they are already absent in view of its complete removal. The appearance of a small peak of aluminum on both spectra is explained by the fact that the samples were dried and studied in a microscope on aluminum substrates. This was necessary in order to avoid the appearance of a background peak from the carbon tape that attached the samples to the object table in the vacuum chamber.

The morphology of the obtained samples was investigated. It was found that the samples of the resulting ZrO₂ are formless agglomerates consisting of spherical particles with a diameter of 50 to 200 nm. The surface of the obtaining zirconium dioxide was modified with oleate groups. The distribution of the specific surface charge for the modified and unmodified sample of zirconium dioxide was studied, which showed almost complete inactivation of the surface charge in the modified ZrO₂ at pH<4, which indicates a modification of the surface due to the electrostatic interaction of the active surface centers and oleate groups.

Keywords: zirconium dioxide, sol-gel method, surface modification, surface charge.

References

1. Mongkolbovornkij P., Champreda V., Sutthisripok W., Laosiripojana N. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃⁻, SO₄⁻ and TiO₂⁻): Effects of co-solvent adding and water removal, *Fuel Processing Technology*, **91**, 1510, (2010).
2. Negron-Silva G., Hernandez-Reyes C. X., Angeles-Beltran D., Lomas-Romero L., González-Zamora E., Méndez-Vivar J. Comparative study of the regioselective synthesis of β-aminoalcohols under solventless conditions catalyzed by sulfated zirconia and SZ/MCM-41, *Molecules*, **12**, 2515, (2007).
3. Vlasov E. A., Myakin S. V., Sychoy M. M., Aho A., Postnov A. Yu., Mal'tseva N. V., Dolgashev A. O., Omarov Sh. O., Murzin D. Yu. On synthesis and characterization of sulfated alumina–zirconia catalysts for isobutene alkylation, *Catal. Lett.*, **145**, 1651, (2015). (in Russ.)
4. Yuferova E. A., Devyatkov S. Yu., Fedorov S. P., Semikin K. V., Sladkovskii D. A., Kuzichkin N. V. Hybrid catalysts based on sulfated zirconium dioxide and H-beta zeolite for alkylation of isobutane with isobutylene, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **90(10)**, 1605, (2017). (in Russ.)
5. Smolikov M. D., Kazantsev K. V., Zatolokina E. V., Kir'yanov D. I., Paukshtis E. A., Belyi A. S. Study of n-hexane isomerization on Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts: effect of the state of platinum on catalytic and adsorption properties, *Kinetics and Catalysis*, **51(4)**, 584, (2010). (in Russ.)
6. Lavrenov A. V., Kazakov M. O., Duplyakin V. K., Likholobov V. A. Hydroisomerization of reformed gasoline on the Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ catalyst, *Neftekhimiya*, **49(3)**, 236, (2009). (in Russ.)
7. Tagiev D. B., Starikov R. V., Imanova A. A., Rustamov M. I. Isomerization of n-butane on dealuminated mordenite promoted with zirconium dioxide, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **80(2)**, 268, (2007). (in Russ.)
8. Ramadan A. R., Yacoub N., Bahgat S., Ragai J. Surface and acidic properties of mixed titanium and zirconium sulfated oxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **302**, 36, (2007).
9. Shi X., Wu Y., Li P., Yi H., Yang M., Wang G. Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃/SBA-15 catalysts, *Carbohydrate Research*, **346**, 480, (2011).
10. Reddy B. M., Reddy G. K., Rao K. N., Katta L. Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia: Beckmann rearrangement, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **306**, 62, (2009).
11. Smolikov M. D., Bikmetova L. I., Kir'yaeva D. I., Zatolokina E. V., Kazancev K. V., Muromcev I. V., Belyj A. S. Catalysts for isomerization of gasoline fractions based on sulfated zirconium dioxide deposited on γ-Al₂O₃, *Catalysis in industry*, **5**, 44, (2014). (in Russ.)
12. Mishchihina E. A., Hristich E. A., Proskuryakova E. V., Popenko V. I., Boguslavskij L. I., Fomichev V. V., Buslaeva T. M. Synthesis of Y(OH)CO₃ и Y₂O₃ nanoparticles using liquid interphase boundaries and further modification of their surface with paladium, *Chemistry and technology of inorganic materials*, **6(6)**, 93, (2011). (in Russ.)
13. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method, *Powder Technology*, **142**, 136, (2004).
14. Parks G. A., de Bruyn P. L. The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem.*, **66**, 967, (1962).
15. Pfaff G. Peroxide route to synthesize calcium titanate powders of different composition, *Journal of the European Ceramic Society*, **9(4)**, 293, (1992).
16. Pfaff G. Peroxide route to synthesize strontium titanate powders of different composition, *Journal of the European Ceramic Society*, **9(2)**, 121, (1992).
17. Chang S., Liao W., Ciou C., Lee J., Li C. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability, *Journal of Colloid and Interface Science*, **329**, 300, (2009).