

УДК 546.713'712–31'713–31'714–31:544.3.032.2:543.428.4

Исследование поверхности механоактивированных оксидов марганца

А. В. ФЕТИСОВ¹, Г. А. КОЖИНА², В. Б. ФЕТИСОВ³, Э. А. ПАСТУХОВ¹¹Институт металлургии Уральского отделения РАН,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 620016 (Россия)

E-mail: fetisovav@mail.ru

²Уральский государственный экономический университет,
ул. 8 Марта, 62, Екатеринбург 620218 (Россия)³Уральская государственная сельскохозяйственная академия,
ул. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург 620075 (Россия)

(Поступила 01.02.11; после доработки 01.03.11)

Аннотация

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована поверхность оксидов Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 , подвергнутых механоактивации с помощью высокоинтенсивного помола. Обнаружено, что поверхностный слой всех трех оксидов в результате механоактивации трансформировался в Mn_2O_3 , обладающий повышенной химической устойчивостью к воздействию окружающей среды. Полученные результаты обусловлены термическим эффектом и каталитическим действием примесного железа в поверхностном слое частиц Mn_mO_n .

Ключевые слова: механоактивация, оксиды марганца, поверхность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведется интенсивный поиск катализаторов глубокого окисления с целью поддержать приемлемый уровень загрязненности атмосферы. Один из претендентов на роль такого катализатора – оксид Mn_2O_3 [1]. Тесты показали, что данный оксид способен работать в качестве катализатора для ряда технологически и промышленно важных окислительных реакций [2–5]. Наряду с этим он обладает высокой термической стабильностью (вплоть до 1223 К) [6], а состав его поверхности близок к составу объема [7]. Важнейшей характеристикой каталитической поверхности является наличие на ней электрофильных форм кислорода (O_2^{x-} , O^-) – наиболее реакционноспособных форм в глубоких окислительных процессах [8, 9]. Предполагается, что эти формы существуют и на поверхности Mn_2O_3 [10].

Для целенаправленного воздействия на свойства оксидных материалов перспективны способы обработки их различными полями. Ранее на примере соединений марганца нами было показано [11], что модифицирование структуры и свойств поверхности этих материалов может быть достигнуто методом механоактивации. В частности, поверхность всех механоактивированных соединений характеризуется повышенными диффузионными характеристиками. Механоактивированные порошки $LaMnO_3$ обладают высокой стабильностью при воздействии атмосферной влаги. Вместе с тем, для оценки последствий такой обработки в случае конкретных технических приложений требуется больше информации систематического характера.

Цель настоящей работы – исследование поверхности механоактивированных оксидов Mn_mO_n методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для выяснения

природы эффектов, сопутствующих механической обработке оксидов, и определение эффективности механообработки для использования оксидов марганца в катализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

Исходные порошки оксидов Mn получены из MnO_2 квалификации “х. ч.” в результате отжига при температурах 823 (MnO_2), 1173 (Mn_2O_3) и 1523 К (Mn_3O_4) в течение 24 ч. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, Германия) подтвердил однофазность соответствующих оксидов. Размер их кристаллитов, измеренный с помощью лазерного анализатора DelsaNanoC (Beckman Coulter, Германия), составил в среднем 1 мкм.

Механоактивацию исходных порошков проводили методом сухого помола в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при нагрузке 60g. Мелющие тела – стальные шары. Помол каждого порошка осуществляли в два этапа продолжительностью 30 с каждый. Дополнительную порцию материала Mn_2O_3 подвергали помолу 20 раз по 30 с. Средний размер частиц полученных порошков составил 0.3–0.5 мкм. Для оценки химической стабильности в естественных условиях все порошки (исходные и активированные) перед исследованиями выдерживали на воздухе при температуре (298 ± 2) К и относительной влажности 30–35 % в течение 2 мес.

Методы исследования

Электронные фотоэмиссионные исследования оксидов Mn_nO_m проведены на спектрометрическом комплексе Multiprob (фирма Omicron, Германия) с использованием возбуждающего рентгеновского излучения MgK_{α} (в отдельных случаях – AlK_{α}). Точность определения энергии связи в РФЭС-экспериментах составляла 0.1 эВ. Для построения профиля концентраций элементов по глубине исследуемого материала использовали травление поверхности пучком ионов Ar^+ с энергией 5 кэВ, сила ионного тока составляла 5 мкА, длительность травления – 70 мин (за это время с поверхности оксида удалялся слой толщиной около 10 нм).

Исследование оксидов марганца с помощью метода РФЭС, в первую очередь, позволяет получить данные о химическом состоянии ионов Mn, и с этой целью апробирован ряд подходов. В работе [12] на примере множества соединений и твердых растворов марганца показано наличие практически линейной связи между валентным состоянием марганца и обменным расщеплением его уровня $3s$, $\Delta(3s)$. В других работах [13–16] для определения валентности марганца в простых оксидах опирались на положение уровня $Mn 2p_{3/2}$ в энергетическом спектре, а также форму $2p$ -линий [13], отражающую их сложную мультиплетную и сателлитную структуру. В настоящей работе для исследования состояния катионов в механоактивированных оксидах марганца предпринята попытка объединить несколько подходов. Это связано с тем, что

ТАБЛИЦА 1

Средние значения спектральных параметров, вычисленные по данным различных авторов для оксидов марганца

Оксиды	$E_{св}$, эВ			$\Delta(3s)$, эВ	Лит. ссылка
	Mn $2p_{3/2}$	O 1s	Mn 3s		
MnO	640.7	529.4	нет св.	6.2	[12, 13, 17]
Mn_3O_4	641.4	529.4	83.6	5.7	[13–16]
Mn_2O_3	641.9	530.1	83.8	5.4	[10, 13, 15, 18]
MnO_2	642.3	529.6	84.5	4.6	[13, 15, 19, 20]

Примечание. Если в приведенных данных для линии C 1s принималось значение, отличное от 285.0 эВ, нами были сделаны соответствующие поправки.

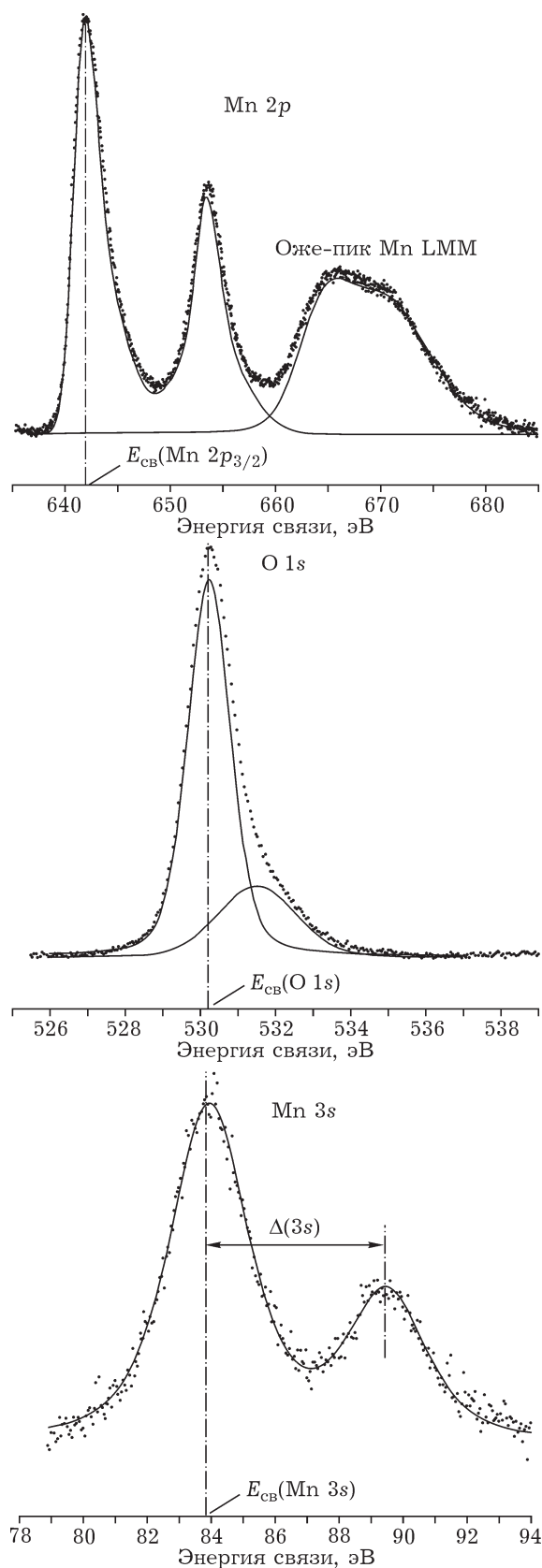


Рис. 1. РФЭС-спектры, полученные в качестве “эталонных” на керамическом оксиде Mn_2O_3 после вычитания фона (метод Ширли) и рентгеновских спутников.

в силу высокой дефектности обработанного материала спектры могут быть искажены, и необходим их более тщательный анализ. Мы учитывали тот факт, что установленная авторами [12] связь валентного состояния Mn с параметром $\Delta(3s)$ не зависит от природы соединения (твердого раствора) марганца, в отличие от энергий связи электронных уровней. В этой связи при определении валентного состояния катиона в модифицированных напряженным помолом оксидах марганца за основу принята величина обменного расщепления $\Delta(3s)$. Дополнительные параметры (энергия связи, ширина, асимметрия электронных уровней Mn 2p, O 1s и Mn 3s) использованы в качестве индикаторов степени отклонения исследуемых оксидов от стехиометрии.

В табл. 1 приведены литературные данные о спектральных параметрах, соответствующих различным валентным состояниям марганца в его оксидах. С ними в дальнейшем сопоставлялись наши экспериментальные результаты. На рис. 1 приведены экспериментальные спектры Mn 2p, O 1s и Mn 3s, полученные нами на свежепрокаленном керамическом образце Mn_2O_3 , поверхность которого была очищена в вакууме спектрометра с помощью механического скребка. Данный образец выбран нами в качестве “эталонного” Mn_2O_3 . Из анализа спектров этого образца следует, что полученные нами результаты не противоречат данным большинства авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен “обзорный” спектр, который можно считать представительным для всех исследованных нами оксидных порошков. Съемка таких спектров проводится в режиме высокой чувствительности (при высокой энергии пропускания энергоанализатора), что позволяет рассмотреть основные линии всех элементов, представленных в поверхностном слое материала в количестве более 0.5 ат. %. Видно, что в спектре преимущественно представлены пики электронных уровней марганца и кислорода, а отчетливый сигнал при 711 эВ свидетельствует о наличии в материале (как исходном, так и механоактивированном) небольшого количества железа. Линия C 1s

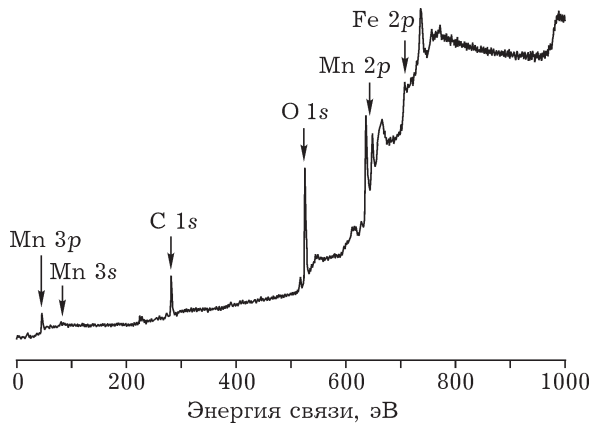


Рис. 2. Обзорный спектр механоактивированного Mn_2O_3 .

представляет углеродсодержащие примеси случайного характера, привнесенные из атмосферы. По максимуму этой линии (285.0 эВ) сделана поправка для энергетической шкалы спектрометра, учитывающая эффект “зарядки” образца в процессе электронной эмиссии.

Полученные в работе спектры основных электронных уровней O 1s, C 1s и Mn 2p приведены на рис. 3–5.

Порошки MnO_2

Спектральные параметры, характеризующие состояние марганца в порошках MnO_2 , приведены в табл. 2. Сопоставляя эти результаты с данными табл. 1, можно утверждать, что на поверхности исходного диоксида марганца преобладают ионы Mn^{4+} , принадлежащие основной фазе. Судя по структуре спектров C 1s и O 1s (см. рис. 3, а), на поверхности в небольшом количестве имеются также примесные фазы. В результате травления ионным пучком пики $Mn 2p_{3/2}$ уширяются и смещаются в область более низких значений

ТАБЛИЦА 2

Спектральные параметры исследованных порошков MnO_2

Образцы	$E_{св}$, эВ			$\Delta(3s)$, эВ
	Mn $2p_{3/2}$	O 1s	Mn 3s	
Исходный	642.2 (2.1)	529.6 (1.2)	84.4	4.5
То же после травления	641.8 (2.7)	529.8 (1.5)	83.8	5.2
Механоактивированный (60 с)	642.3 (2.4)	529.8 (1.3)	84.4	5.6
То же после травления	641.7 (2.6)	529.7 (1.5)	83.8	5.2

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4: в скобках приведена ширина (FWHM) спектральной линии.

энергии связи, что указывает на снижение валентности ионов Mn. Аналогичное поведение наблюдали авторы [21]. Сравнительный анализ данных табл. 2 и 1 позволяет сделать вывод о том, что в результате воздействия ионным пучком валентность марганца становится смешанной: Mn(III)–Mn(IV).

Механоактивация приводит к изменению химического состояния поверхности оксида. Так, для образца MnO_2 параметр $\Delta(3s)$, чувствительный к валентности марганца, по величине соответствует состоянию Mn(III) (см. табл. 2). При этом наблюдаются более высокие относительно нового состояния Mn энергии связи уровней Mn 2p и Mn 3s.

В результате травления электронная структура механоактивированного порошка MnO_2 практически совпадает со структурой подвергнутого травлению исходного MnO_2 (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что поверхностный слой механоактивированных частиц с измененным химическим состоянием марганца полностью стравлен, т. е. его толщина не превышала 10 нм.

Порошки Mn_2O_3

Параметры спектров, полученных при исследовании различных образцов Mn_2O_3 , приведены в табл. 3. Видно, что поверхность исходного порошка была частично деградирована, по-видимому, за счет воздействия окружающей среды при хранении материала в течение 2 мес. На это также указывает спектр кислорода (см. рис. 3, б): дополнительные O 1s-пики, расположенные при высоких энергиях связи, для этого образца заметно больше по сравнению с исходным MnO_2 (см. рис. 3, а) и “эталонным” Mn_2O_3 (см. рис. 1).

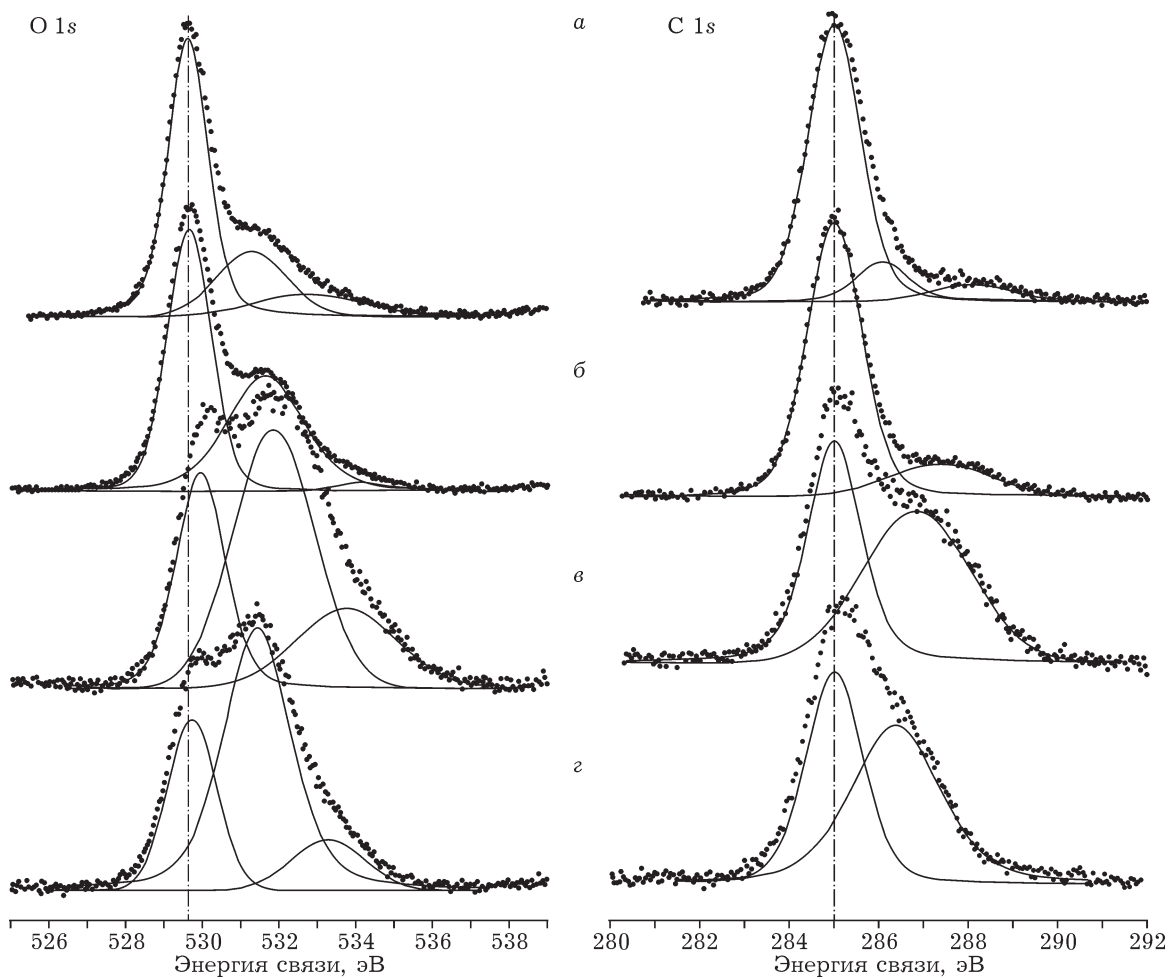


Рис. 3. Спектры O 1s и C 1s, полученные для исходных образцов MnO_2 (а), Mn_2O_3 (б), Mn_3O_4 (в) и образца Mn_3O_4 после травления (г).

ТАБЛИЦА 3

Спектральные параметры исследованных образцов Mn_2O_3

Образцы	$E_{\text{св}}$, эВ			$\Delta(3s)$, эВ
	Mn $2p_{3/2}$	O 1s	Mn 3s	
Керамический (эталонный)	641.9 (2.6)	530.2 (1.4)	83.9	5.5
То же после травления	641.2 (2.8)	529.7 (1.4)	83.1	5.6
Исходный порошок	641.2 (2.3)	529.6 (1.4)	83.4	5.4
То же после травления	640.9 (2.8)	529.7 (1.4)	82.8	6.0
Механоактивированный (60 с)	641.9 (2.6)	530.0 (1.4)	83.6	5.5
То же после травления	641.1 (2.7)	529.7 (1.4)	82.9	5.9
Механоактивированный (10 мин)	641.9 (2.5)	530.2 (1.4)	83.9	5.5
То же после травления	641.2 (2.7)	529.7 (1.4)	83.0	5.8

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

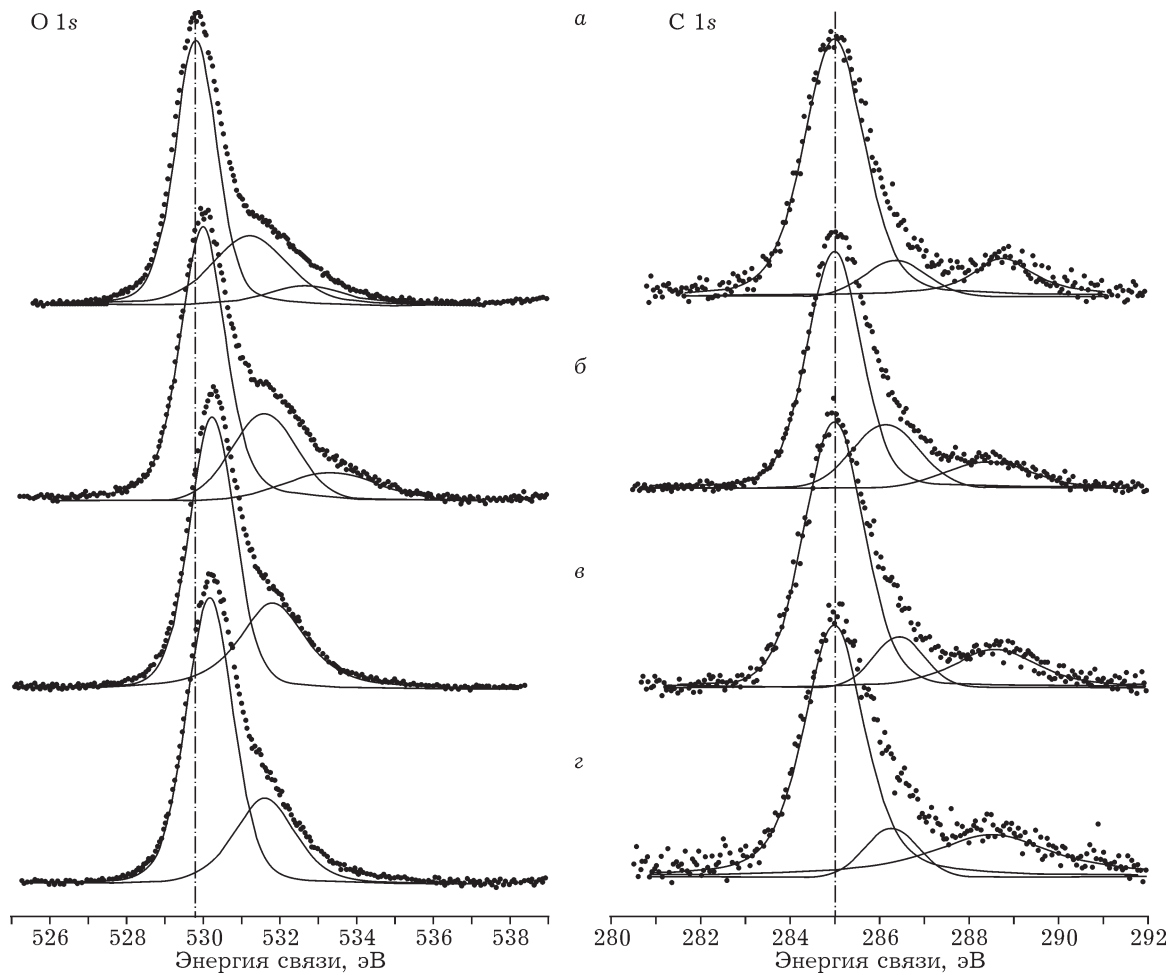


Рис. 4. Спектры O 1s и C 1s, полученные для механоактивированных образцов: а – MnO_2 ; б – Mn_2O_3 (1 мин); в – Mn_2O_3 (10 мин); г – Mn_3O_4 .

Учитывая, что в спектре углерода почти нет вклада от группировки CO_3^{2-} (~286.5 эВ), один из кислородных пиков (при $E_{\text{св}} = 531.5$ эВ) с большой вероятностью соответствует группам OH^- [7, 22], а другой (при $E_{\text{св}} \geq 533$ эВ) – адсорбированным парам воды [23–25]. Все это свидетельствует о химической нестабильности исходного Mn_2O_3 по отношению к атмосферной влаге.

Механоактивированный образец проявляет большую устойчивость к воздействию внешнего фактора по сравнению с исходным порошком: поверхность образца, активированного в течение 1 мин, близка по параметрам к “эталонной” (см. табл. 3), а в случае активации в течение 10 мин идентична “эталонной”. Анализ кислородного спектра O 1s (см. рис. 4, б) показывает, что доля примесных компонентов на поверхности этих порош-

ков уменьшается с увеличением длительности механоактивации. Таким образом, можно говорить об особом состоянии поверхностного слоя механоактивированного оксида, способствующем повышению его химической стабильности.

Травление поверхности “эталонного” образца ионным пучком привело к изменению валентного состояния ионов Mn. Судя по данным табл. 3, произошло восстановление поверхности образца до Mn_3O_4 . Некоторые параметры, однако, отличаются от характерных для “чистого” гаусманита, что можно объяснить большой дефектностью решетки в результате бомбардировки материала ионами Ar^+ [21].

В результате травления исходного и механоактивированного (1 и 10 мин) оксидов их спектральные параметры становятся близки. Электронная структура марганца отвечает окисленному состоянию Mn(II) с небольшим

вкладом состояния Mn(III) (см. табл. 3 и 1). Кроме того, необходимо отметить, что у исходного и механоактивированного образцов Mn_2O_3 после травления зафиксированы специфические изменения формы пика Mn $2p_{3/2}$, в частности заметно увеличилась интенсивность при 646–647 эВ (см. рис. 5). В работе [13] с помощью техники высокого разрешения выявлены особенности мультиплетной структуры линий Mn $2p_{3/2}$, полученных в результате исследований различных оксидов Mn. Для всех этих оксидов, кроме MnO, установлена компактная мультиплетная структура с энергией расщепления мультиплетов, примерно равной 1 эВ. Данная структура по форме огибающей линии совпадала с рассчитанной теоретически. Для MnO наряду с четырьмя главными мультиплетами, расположенными компактно, наблюдаются отдельные мало-

интенсивные пики сателлита (645.5 эВ) и мультиплета (647.5 эВ), образующие низкое “плечо” на высокоэнергетической стороне $2p_{3/2}$ -линии. Сопоставление наших результатов с данными [13] подтверждает предположение, что в результате травления исходного и механоактивированного образцов Mn_2O_3 фактически образуется низший оксид марганца.

Глубокое восстановление исходного Mn_2O_3 , подвергнутого травлению, объясняется тем, что этот порошок уже был частично восстановлен в процессе химической деградации. Между тем, такое же глубокое восстановление механоактивированных порошков может свидетельствовать о том, что под травленным слоем их частиц, характеризующимся “особым состоянием”, скрывается материал, деградированный подобно исходному Mn_2O_3 . Таким образом, защитный эффект для меха-

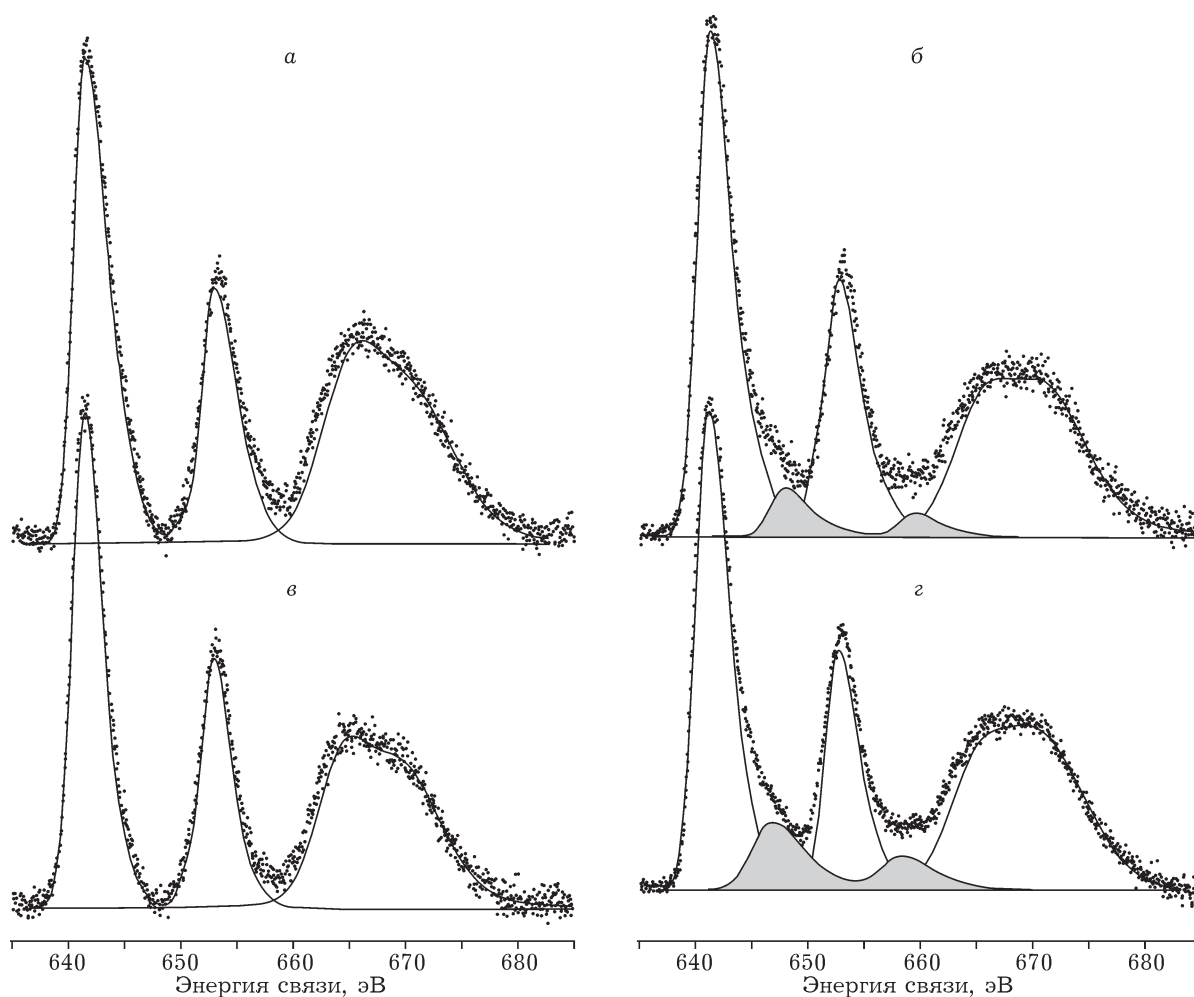


Рис. 5. Спектры Mn $2p$, полученные для образцов Mn_2O_3 : а – исходный, б – исходный после травления, в – механоактивированный, г – механоактивированный после травления.

ТАБЛИЦА 4

Спектральные параметры исследованных образцов Mn_3O_4

Образцы	$E_{св}$, эВ			$\Delta(3s)$, эВ
	Mn $2p_{3/2}$	O $1s$	Mn $3s$	
Исходный	642.5 (3.8)	529.9 (1.5)	84.3	5.5
То же после травления	641.8 (3.4)	529.7 (1.5)	83.6	5.9
Механоактивированный (60 с)	641.9 (3.0)	530.2 (1.5)	83.7	5.4
То же после травления	641.2 (2.9)	529.8 (1.5)	83.1	5.8

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ноактивированных порошков проявился как сугубо локальный. Природа этой локальности пока не совсем понятна и требует дальнейших исследований.

Порошок Mn_3O_4

Характеристические параметры РФЭС-линий, полученные для исследуемых образцов Mn_3O_4 , приведены в табл. 4. Необходимо отметить, что по спектральным характеристикам исходный порошок Mn_3O_4 не соответствует ни одному из оксидов марганца, а все РФЭС-линии уширены, что указывает на значительную неоднородность материала. Кроме того, состав порошка характеризуется значительной долей углерода и “неструктурного” кислорода (см. рис. 3, в). Следовательно, можно сделать вывод о том, что его поверхность представляет собой устойчивые продукты химического взаимодействия исходного оксида с компонентами атмосферы: карбонат $MnCO_3$ и гидрат $MnO_2 \cdot xH_2O$.

В результате травления образца параметр $\Delta(3s)$ принимает значение, соответствующее Mn_3O_4 . Хотя пик Mn $2p_{3/2}$ сместился в область более низких значений $E_{св}$, низшим оксидам образец Mn_3O_4 все равно не соответствует. Высокие значения интенсивности сигналов C $1s$ и O $1s$ (см. рис. 3, г) указывают на то, что неоднородность поверхности порошка Mn_3O_4 сохраняется и, по-видимому, служит объемной характеристикой данного оксидного материала.

Непосредственно поверхность механоактивированного материала представляет собой оксид Mn_2O_3 , который после травления переходит в Mn_3O_4 (как и рассмотренный выше порошок номинального состава Mn_2O_3). При этом количество примесных фаз у этого ма-

териала существенно меньше по сравнению с исходным Mn_3O_4 (см. рис. 4, г).

Таким образом, порошок Mn_3O_4 оказался химически неустойчивым на воздухе. Поверхность исходного материала полностью деградирована, а поверхность механоактивированного образца окислена до Mn_2O_3 .

Железо на поверхности оксидных порошков

В приведенном на рис. 2 обзорном спектре имеется сигнал при 711 эВ, соответствующий железу в форме Fe_3O_4 . Он зафиксирован как на излучении MgK_{α} , так и на AlK_{α} (в последнем случае в область 711 эВ не попадают Оже-пики марганца $L_2M_{23}M_{23}$ и $L_3M_{23}M_{23}$, которые можно ошибочно принять за дублет Fe $2p$). Во всех исходных порошках содержание железа на поверхности не превышало 0.5 ат. % (на границе чувствительности метода), а после травления оно не определялось вовсе. После механоактивации (60 с) содержание железа возросло до (2.5 ± 0.3) ат. % и практически не изменялось в результате стравливания поверхности ионным пучком (даже после двукратного травления длительностью 70 мин каждая концентрация железа оставалась на уровне 2.1 ат. %). Механоактивация проводилась с использованием стальных шаров, поэтому повышенное содержание железа в подвергнутых данной процедуре порошках вполне закономерно. При этом атомы Fe успели продифундировать в частицы материала на глубину, существенно превышающую 20 нм.

По результатам проведенных исследований исходные оксиды образуют следующий ряд по убыванию их устойчивости на возду-

хе: $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4$, – что согласуется с существующими представлениями [26]. В результате механоактивации наиболее устойчивым становится Mn_2O_3 : электронная структура поверхности всех трех исследованных оксидов [Mn(II), Mn(III), Mn(IV)] после указанной процедуры соответствует или близка структуре Mn_2O_3 .

Устойчивость оксида Mn_2O_3 , по-видимому, обусловлена тепловыми эффектами, сопутствующими процессу механоактивации. Известно [27], что при измельчении в шаровых мельницах на поверхности частиц материала развиваются довольно высокие температуры (до 1000 К). В то же время начало диссоциации MnO_2 на воздухе, по данным различных авторов, приходится на диапазон температур 503–923 К [28]. Это объясняет наличие на поверхности диоксида марганца, подвергнутого механическому воздействию, слоя со стехиометрией Mn_2O_3 . Толщина этого слоя не превышает 10 нм.

С точки зрения существующих представлений окисление поверхности зерен гаусманита до Mn_2O_3 при механическом воздействии кажется маловероятным. Хорошо известно [26], что превращение $4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Mn}_2\text{O}_3$ требует выдержки при температурах ниже 1123 К в десятки и даже сотни часов, тогда как механоактивацию осуществляли в течение 60 с. В работе [29] мы подтвердили, что даже при наличии в реакционной зоне зародышевых центров в виде $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ реакция превращения гаусманита в курнакит практически не реализуется. Вместе с тем, было установлено, что за счет небольшого количества примесей, поступающих в материал из гарнитуры мельниц (WC или Fe), скорость реакции окисления Mn_3O_4 возрастает на несколько порядков. В случае примеси железа окислительный процесс осуществляется через образование ограниченного твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3$ при температурах 473–973 К.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что выбранные в нашей работе режимные параметры механоактивации оксидов марганца отвечают области стабильности Mn_2O_3 ; диоксид марганца и гаусманит в этих условиях превращаются в оксид марганца (III) (см. табл. 2 и 4). По-види-

мому, за время механической обработки (60 с) реакция не доходит до конца, на что указывает заметное отклонение энергии связи различных энергетических уровней от “эталонных” значений. На примере восстановления деградированного слоя на поверхности исходного Mn_2O_3 (см. табл. 3) видно, что измененные энергии связи при увеличении продолжительности механоактивации в конце концов достигают своих “эталонных” значений.

В предложенной нами трактовке экспериментальных результатов не учитывается непосредственное влияние механохимического эффекта на фазовый состав поверхностного слоя оксидов марганца. Это противоречит ряду работ (см., например, [30, 31]), авторы которых показывают, что под влиянием механической обработки реализуются процессы механохимической диссоциации оксидов. При этом считается, что влияние тепловых эффектов на такие процессы минимально. Однако мы руководствуемся тем фактом, что фазовый состав механоактивированной поверхности для различных по номинальному составу образцов оксида марганца оказался однотипным. Скорее всего, это предполагает возникновение при механической обработке одинаковых термодинамических условий (температуры, p_{O_2}). Существенных нарушений термодинамического равновесия в сторону неравновесности (вызываемых “закачиваемой” в систему механической энергией) в условиях нашего эксперимента не происходило, на что указывают данные о химической стабильности образовавшейся фазы Mn_2O_3 . Для того чтобы вызвать существенную неравновесность в системе Mn–O, необходимы, по-видимому, более интенсивные и длительные механические нагрузки.

ВЫВОДЫ

1. Стехиометрический состав поверхностного слоя отличается от такового для объемной части механоактивированных порошков оксидов марганца; поверхностная зона простирается на глубину не более 10 нм.

2. Заданные режимные параметры механохимической обработки отвечают области стабильности Mn_2O_3 , так как диоксид марганца и гаусманит в этих условиях превращаются в курнакит, а чистый курнакит остается

неизменным. Это явление объясняется термическим эффектом и каталитическим действием примесного железа в поверхностном слое частиц Mn_mO_n .

3. Благодаря механохимической обработке, возрастает устойчивость Mn_2O_3 к деградации, вызванной действием компонентов атмосферы (H_2O , CO_2).

4. Облучение поверхности оксидов марганца ионным пучком Ag^+ приводит к понижению валентного состояния Mn на единицу.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИМЕТ УрО РАН С. А. Петровой и Р. Г. Захарову за предоставленные аттестованные образцы оксидов марганца.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Урал-М" при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-03-00536 и 10-03-96016-р-урал), Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (контракт № 02,740.11.0641), а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 2 "Разработка методов получения материалов с повышенными функциональными свойствами".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gellings P. J., Bouwmeester H. J. M. // *Catal. Today*. 1992. Vol. 12, No. 1. P. 1–101.
- Yamashita T., Vannice A. // *J. Catal.* 1996. Vol. 163, No. 1. P. 158–168.
- Hirao Y., Yokoyama C., Misono M. // *Chem. Commun.* 1996. Vol. 5. P. 597–598.
- Wu J. G., Li S. B., Niu J. Z., Fang X. P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. Vol. 124, No. 1. P. 9–18.
- Kapteijn F., Singoredjo L., Dekker N. J. J., Moulijn J. A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. P. 445.
- Nohman A. K. H., Zaki M. I., Mansour S. A. A., Fahim R. B., Kappenstein C. // *Thermochim. Acta*. 1992. Vol. 210. P. 103–121.
- Zaki M. I., Kappenstein C. // *Z. Phys. Chem.* 1992. Vol. 176, Nu. 1. P. 97–116.
- Bielanski A., Haber J. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1979. Vol. 19, No. 1. P. 1–41.
- Bielanski A., Haber J. *Oxygen in Catalysis*. NY: Marcel Dekker Inc., 1991.
- Zaki M. I., Hasan M. A., Pasupulety L., Kumari K. // *New J. Chem.* 1998. P. 875–882.
- Анчаров А. И., Аульченко В. М., Баринаева А. П., Бодрова Л. Е., Ватолин Н. А., Витязь П. А., Ворсина И. А., Выходец В. Б., Гижевский Б. А., Григорьева Т. Ф., Долматов А. В., Елсуков Е. П., Жорник В. И., Захаров Р. Г., Ильющенко А. Ф., Игнатъев И. Э., Игнатъева Е. В., Каминский Ю. Д., Киселева Т. Ю., Кулипанов Г. Н., Ковалева С. А., Концевой Ю. В., Куренных Т. Е., Леонтьев Л. И., Лецко А. И., Ломаева С. Ф., Ляхов Н. З., Мосунов Е. В., Новакова А. А., Пармон В. Н., Пастухов Э. А., Петрова С. А., Попова Э. А., Симакова И. Л., Симонов М. Н., Талако Т. Л., Толочко Б. П., Фетисов А. В., Фишман А. Я., Цыбуля С. В., Шарафутдинов М. Р., Becker K. D., Šepelák V. *Механокомпози́ты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами* / отв. ред. О. И. Ломовский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
- Galakhov V. R., Demeter M., Bartkowski S., Neumann M., Ovechkina N. A., Kurmaev E. Z., Lobachevskaya N. I., Mukovskii Ya. M., Mitchell J., Ederer D. L. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. P. 113102 (1–4).
- Nesbitt H. W., Banerjee D. // *Am. Mineral.* 1998. Vol. 83. P. 305–315.
- Allen G. C., Harris S. J., Jutson J. A., Dyke J. M. // *Appl. Surf. Sci.* 1989. Vol. 37, No. 1. P. 111–134.
- Tan B. J., Klabunde K. J., Sherwood P. M. A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, No. 3. P. 855–861.
- Strohmeier B. R., Hercules D. M. // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88, No. 21. P. 4922–4929.
- Иванов-Эмин Б. Н., Невская Н. А., Зайцев Б. Е., Иванова Т. М. // *Журн. неорган. химии*. 1982. Т. 27, № 12. С. 3101–3104.
- Stranick M. A. // *Surf. Sci. Spectra*. 1999. Vol. 6, No. 1. P. 39–46.
- Militello M. C., Gaarenstroom S. W. // *Surf. Sci. Spectra*. 2001. Vol. 8, No. 3. P. 200–206.
- Stranick M. A. // *Surf. Sci. Spectra*. 1999. Vol. 6, No. 1. P. 31–38.
- Chaika A. N., Ionov A. M., Tulina N. A., Shulyatev D. A., Mukovskii Y. M. // *J. Electron Spec. Rel. Phen.* 2005. Vol. 148, No. 2. P. 101–106.
- Wagner C. D., Riggs N. M., Davis L. E., Moulder J. J. // *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* / G. E. Mullenberg (Ed.). Minnesota: Perkin-Elmer, 1979.
- Wagner C. D., Zatko D. A., Raymond R. H. // *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52, No. 9. P. 1445–1451.
- Martensson N., Malmquist P. A., Svensson S., Basilier E., Pireaux J. J., Gelius U., Siegbahn K. // *Nouveau J. Chim.* 1977. Vol. 1, No. 3. P. 191–195.
- Нефедов В. И., Гати Д., Джурицкий Б. Ф., Сергушин Н. П., Сальнь Я. В. // *Журн. неорган. химии*. 1975. Т. 20, № 9. С. 2307–2314.
- Балакирев В. Ф., Бархатов В. П., Голиков Ю. В., Майзель С. Г. *Манганиты: равновесные и нестабильные состояния*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000.
- Аввакумов Е. Г. *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1988.
- Третьяков Ю. Д. *Термодинамика ферритов*. Л.: Химия, 1967.
- Фетисов В. Б., Корчемкина Н. В., Кожина Г. А., Петрова С. А., Захаров Р. Г., Пастухов Э. А., Фетисов А. В., Ермаков А. Н., Митрофанов К. С. // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42, № 4. С. 427–429.