

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE ZEOLITA Co-ZSM-5

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF Co-ZSM-5 ZEOLITES

Clara Saux^{1,2}, María S. Renzini^{1,2}, Paula G. Bercoff^{2,3}, Héctor R. Bertorello^{2,3} y Liliana B. Pierella*^{1,2}

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación y Tecnología Química, Grupo Zeolitas, Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba - Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

(3) FAMAFA, Universidad Nacional de Córdoba e IFEG, Conicet, Argentina

*autor de contacto (e-mail: lpierella@scdt.frc.utn.edu.ar)

Recibido: 03/02/2011 - Evaluado: 08/04/2011 - Aceptado: 25/04/2011

RESUMEN

Se preparó una zeolita con estructura MFI a la cual se le incorporó cobalto por el método de impregnación. Se realizaron post-tratamientos térmicos sobre la muestra Co-ZSM-5: oxidación y reducción. Se analizaron por XRD, Raman y TPR, a efectos de determinar la naturaleza de las especies activas presentes. Se evaluaron propiedades catalíticas para la reacción de oxidación de estireno, logrando mayor conversión para la muestra oxidada, donde se observó la presencia de pequeños clusters de Co_3O_4 extra-red y Co interactuando fuertemente con la matriz. Se estudió el comportamiento magnético de las muestras variando la magnetización M en función de la temperatura T y de M en función del campo aplicado, a distintas T. Se observó que el comportamiento de la muestra oxidada es puramente superparamagnético, mientras que en la muestra reducida aparecen varios tipos de clusters que se evidencian en distintos picos que aparecen en la correspondiente curva M(T).

ABSTRACT

A zeolite with MFI structure was prepared and cobalt was incorporated using the wet impregnation method. Thermal post-treatments were done to Co-ZSM-5: oxidation and reduction. Both samples were evaluated by XRD, Raman Spectroscopy and TPR techniques in order to determine the nature of the active species present. Catalytic activity of the materials was evaluated for styrene oxidation. The oxidized sample showed the highest conversion values, where small clusters of extra-framework Co_3O_4 species and cobalt strongly interacting with the framework were found on it. The magnetic behavior of the samples was evaluated by magnetization M variation with temperature T and M with applied magnetic field at different T's. Superparamagnetic behavior was observed for oxidized sample, while different kinds of clusters were found for the reduced one as showed by the appearance of different peaks on the M(T) curve.

Palabras clave: zeolita Co-ZSM-5; oxidación de estireno; tratamientos térmicos; propiedades magnéticas

Keywords: Co-ZSM-5 zeolite; styrene oxidation; thermal treatments; magnetic properties

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas ofrecen y presentan propiedades que difieren de sus correspondientes componentes en el estado másico. Las nanopartículas a su vez pueden ser adaptadas o modificadas para diversas aplicaciones mediante el agregado de dopantes a la red de las mismas o bien agregar clusters de nanopartículas de elementos y óxidos de elementos sobre determinado tipo de matrices.

El magnetismo a nanoescala provee de una riqueza tanto a nivel científico, como tecnológico (Kumar et al., 2001). Cuando el tamaño de las partículas magnéticas se reduce a unas pocas decenas de nanómetros, ellas exhiben un número de prominentes propiedades físicas tales como: superparamagnetismo, grandes coercitividads, magnetoresistencia gigante (GMR), elevadas temperaturas de Curie y bajas magnetizaciones de saturación comparadas con los valores encontrados en sus equivalentes másicos (El-Okr et al., 2011; Mørup et al., 2011). La síntesis de sistemas magnéticos con características dimensionales a nanoescala ha provocado la atención de un gran número de investigaciones. La producción de materiales magnéticos heterogéneos de composición y estructura controlada y reproducible, es un gran desafío. Depositar, anclar o dopar materiales magnéticos a escala nano o sub-nano, ya sea en forma de agregados aislados, sobre nanotubos, nanocajas, membranas, films, matrices, etc., es motivo de numerosos estudios (Park et al., 2003; Bansmann et al., 2005).

La literatura sobre el dopaje de dióxido de titanio con metales de transición (Co, Fe, Mn, Ni) le confieren al material elaborado una variedad de aplicaciones (desarrollos en el campo de la óptica, opto-electrónica, magnetismo, etc.) (Glaspell y Manivannan, 2005; Gurunathan y Trivedi, 2000), además de las ya conocidas en el campo de la catálisis (fotocatálisis) (Sakhivel et al., 2006; Mahmoodi et al., 2006).

Por otra parte es interesante contar con las ventajas que ofrecen matrices con elevada cristalinidad, pureza, elevado grado de estabilidad y pequeño tamaño de partículas, para ser utilizadas como soporte y anclaje de metales de transición.

Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y/o cavidades de tamaño bien definidos, son bien conocidas por sus propiedades de selectividad, de forma, como por sus propiedades catalíticas y elevada resistencia a la desactivación. Las zeolitas han sido y siguen siendo utilizadas en numerosos procesos tecnológicos como catalizadores o soportes de catalizadores. Debido a la forma y tamaño de sus poros, canales, cavidades y nidos en la superficie externa de los cristales, es posible llevar a cabo numerosas reacciones catalizadas por funciones ácidas o redox.

Las zeolitas ZSM-5 (estructura MFI: Mirror Framework Inversion) de diámetro de poros entre 5-6 Å (clasificadas como microporosas) de canales tubulares bien definidos que se entrecruzan entre sí, ofrecen espacios dentro de los canales y en la superficie externa de los cristales para la incorporación de cationes en diversos estados, de acuerdo al método de incorporación en el proceso de dopaje de la matriz, de acuerdo a post-tratamientos térmicos a la que la misma puede ser sometida, de acuerdo a la cantidad de elemento incorporada, etc.

Zeolitas Co-ZSM-5 y Cu-ZSM-5 han sido efectivas para la reducción selectiva (SCR) de NO_x en presencia de O₂ con CH₄ (Corbos et al., 2009) y otros hidrocarburos (Erkfeldt et al., 2011). La zeolita Co-MFI presentó una mejor estabilidad hidrotérmica que la Cu-MFI (Parvulescu et al., 1998), por lo que la Co-zeolita ha sido motivo de estudio de numerosos grupos de investigación y desarrollo (Lukatskaya et al., 2009). Se han informado aplicaciones de Co-MFI en la autooxidación de alcanos y alquil aromáticos (Arends y Sheldon, 2001).

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de cobalto y óxido de cobalto incorporados, mediante la técnica de impregnación por vía húmeda, a la matriz de aluminio-silicato MFI. Las propiedades catalíticas de estos materiales fueron evaluadas mediante la reacción de oxidación de estireno. También se evaluó el comportamiento magnético de las muestras.

EXPERIMENTAL

Preparación de Materiales

La zeolita ZSM-5 con relación molar Si/Al=17 se obtuvo por el método hidrotérmico. Una solución acuosa de aluminato de sodio (Jonson Matthey Electronics, grado técnico) se agregó a una solución de sílice (anhidra, Fluka, pura), que previamente se disolvió en forma parcial en una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (Fluka, puro). El gel obtenido alcanzó un pH>9 y se mantuvo a 393-433 K durante 12-16 días en autoclave a presión autogenerada. Posteriormente los productos de la reacción fueron extraídos, lavados y secados a 383 K durante 12h. El agente plantilla se desorbió bajo atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min desde 383 K a 793 K a temperatura programada (10 K/min) y luego se calcinó en aire a 793 K durante 12h para obtener la forma Na-ZSM-5.

La forma amónica del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con cloruro de amonio 1M a 353 K a partir de la forma sódica.

La incorporación de las especies Co en la matriz zeolítica se realizó a través de la técnica de impregnación por vía húmeda, donde las NH₄-zeolitas estuvieron en contacto con una solución acuosa de la sal de Co (CoCl₂.6H₂O) hasta lograr la incorporación deseada del catión mencionado.

Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente en atmósfera de N₂ (10 ml/min) desde 383 K a 773 K a temperatura programada (10 K/min) y luego calcinaron en aire a 773 K durante 12 h. Al producto final se lo denominó zeolita Co-ZSM-5 oxidada.

Por otra parte, las muestras de Co calcinadas fueron reducidas desde temperatura ambiente hasta 773 K a 5 K/min y permaneciendo a 773 K durante 5 h, en un flujo de H₂ (10 ml/min). Al producto final se lo denominó zeolita Co-ZSM-5 reducida.

Caracterización de los catalizadores

El material zeolítico con estructura MFI modificado con cationes Co, fue caracterizado a través de diversas técnicas: Absorción Atómica (AA) en un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 800, previa digestión de las muestras por microondas en un digestor Milestone ETHOS 900; Difracción de Rayos X (XRD) en un difractor Philips PW 3020 usando radiación Cu K α de 0,15418 nm de longitud de onda, tomando los datos desde $2\theta = 5$ hasta 60 grados, en pasos de 0,05°; espectroscopía Raman con un sistema Renishaw Dispersive 1000 equipado con TCD y filtro Notch; Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un Okhura TP 2002 S equipado con un detector TCD, el gas reductor usado fue 5% H₂ en Ar, con un flujo de 30 ml/min y la velocidad de calentamiento fue de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1173 K; análisis infrarrojo en un espectrómetro JASCO 5300 FTIR y Área superficial por método BET llevada a cabo en un instrumento Micromeritics ASAP 2000.

Determinación de actividad catalítica

La oxidación catalítica de estireno (Fluka, 99,5%) se llevó a cabo en un microreactor de vidrio pirex tipo batch (capacidad 25 ml), sumergido en un baño termostatzado, equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa hasta 7 h de reacción. Se trabajó con 0,2 g de catalizador (Co-ZSM-5 2,8 %p/p de Co impregnado), con acetonitrilo (Cicarelli, 99,5%) como disolvente, a 333 K y relación molar estireno/H₂O₂ (R=3). Se empleó H₂O₂ diluido (Cicarelli, 30 % p/p) como agente oxidante. Los productos orgánicos fueron analizados y cuantificados por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard HP-5890, equipado con una columna capilar de Metil Silicona de 30 m de longitud y un detector

FID y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A), con una columna capilar HP-5 (25 m x 0,2 mmd). La conversión del sustrato se midió como función del tiempo de reacción y los valores observados se reportaron como mol %.

Mediciones de magnetismo

M(T): Se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura M(T) en un SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) en modo ZFC (Zero Field Cooling, es decir, enfriando sin campo magnético aplicado) y FC (Field Cooling, o sea, enfriando con un pequeño campo magnético aplicado, de 100 Oe). El rango de temperaturas se varió entre 5 K y 300 K.

M(H/T): Se realizaron medidas de magnetización en función de H/T (campo magnético sobre temperatura) SQUID Quantum Design.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las muestras

La muestra Co-ZSM-5 oxidada, presenta por absorción atómica un valor de 2,8 % p/p de incorporación de cobalto. Por el método BET se obtuvo un área superficial de 388 m²/g. Por XRD y FTIR (correspondiente a la zona de huella dactilar), se alcanzaron valores superiores a 98 y 97 % de cristalinidad respectivamente, además de verificar estructura y simetría ortorrómbica.

Los diagramas de difracción de rayos X además de presentar los picos correspondientes a la matriz ZSM-5 ($2\theta = 7-9$ y $22-24$) en los espectros de ambas muestras (oxidada y reducida), se observa en la muestra sin reducir la presencia de CoO y Co₃O₄ (Figura 1). En la muestra reducida disminuye notablemente la presencia de los óxidos y se detecta Co metálico en una fase cúbica y trazas de Co hexagonal.

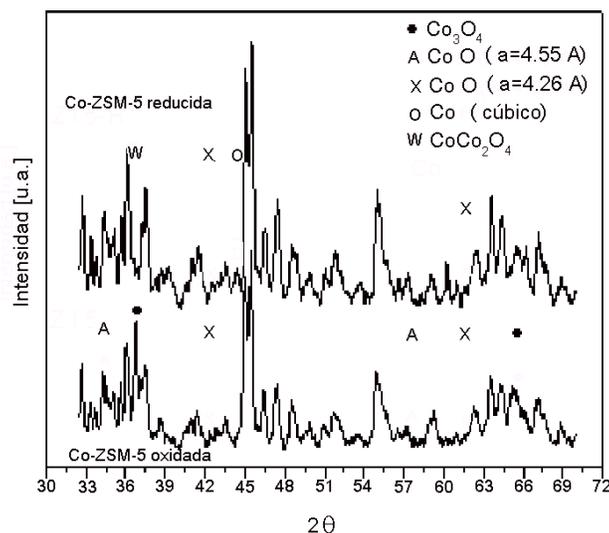


Fig. 1: Patrones de difracción de rayos X para las muestras oxidada y reducida.

En la Figura 2 se observan los perfiles de TPR de las muestras Co-ZSM-5 oxidada y reducida. Para la muestra oxidada, la reducción inducida en el ensayo de TPR ocurre en dos zonas. La señal que aparece a bajas

temperaturas (aproximadamente entre 573-773 K) estaría relacionada a la reducción de Co_3O_4 (con escasa o nula interacción con el soporte) a CoO y Co^0 ; y la segunda señal (aproximadamente entre 773-1073 K) se relacionaría con la reducción de las especies cobalto que interactuarían fuertemente con el soporte a CoO y Co^0 (Jongsomjit y Goodwin, 2002).

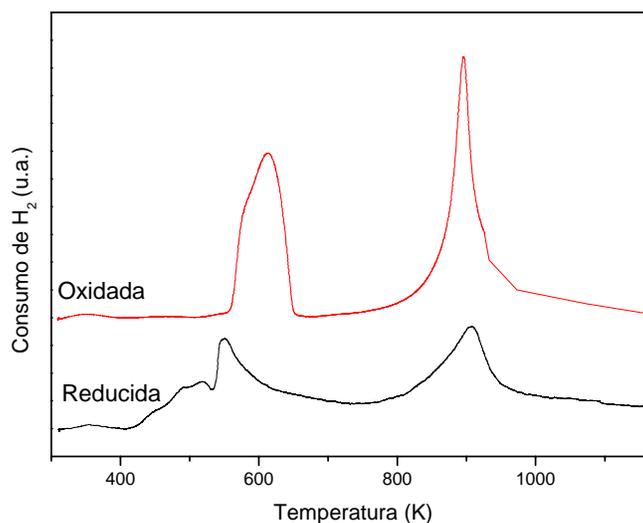


Fig. 2: Reducción a temperatura programada hasta 1173 K de las muestras oxidada y reducida.

El gráfico de TPR de la muestra que fue sometida al pre-tratamiento de reducción luego del tratamiento de oxidación, también presenta dos importantes señales de consumo de H_2 . La primera banda observada a bajas temperaturas (423-653 K), pero de menor intensidad que la banda correspondiente en la muestra oxidada, revela que aún luego del pre-tratamiento de reducción que se realizara sobre el material, quedan algunas especies de Co en su forma oxidada que siguen presentes y que pueden seguir reduciéndose. Este comportamiento estaría relacionado a que el tratamiento de reducción efectuado (caudal de H_2 , tiempo, temperatura, etc) no fue lo suficientemente efectivo como para llegar a reducir completamente la fase Co_3O_4 , presente mayoritariamente, y la fase CoO , encontrada en menor proporción, de acuerdo a los datos encontrados por XRD (Figura 1) en la muestra oxidada. El patrón de XRD perteneciente a la muestra reducida, presenta una clara disminución en la intensidad de las señales debidas a la presencia de los óxidos de Co, mientras que por otra parte se detecta Co metálico en una fase cúbica y trazas de Co hexagonal. En la segunda gran banda de consumo de H_2 en el ensayo de TPR (Figura 2) para la muestra pre-reducida, se puede observar que el pre-tratamiento de reducción afectó en menor medida a las especies que se reducen a altas temperaturas (773-973 K). Tanto en la muestra oxidada como en la reducida, la magnitud y posición de los picos no sufren grandes alteraciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopía Raman de la muestra oxidada (Figura 3) se observa la presencia de picos relativos a la presencia de cobalto en el intervalo de $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (Boix et al., 2003; Ohtsuka et al., 1997) y una banda ancha alrededor de los 375 cm^{-1} característica de la estructura de la zeolita ZSM-5 (Knops-Gerrits et al., 1997). Las bandas a $675\text{-}690$, $510\text{-}520$ y $450\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ son típicas de Co_3O_4 (fase espinela del óxido de cobalto) microcristalino. Dicha fase coexiste con los iones Co intercambiados que son responsables del pico visible en el intervalo $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, debe resaltarse que la espectroscopía Raman no brinda suficiente información sobre las especies Co^{2+} en posiciones de intercambio.

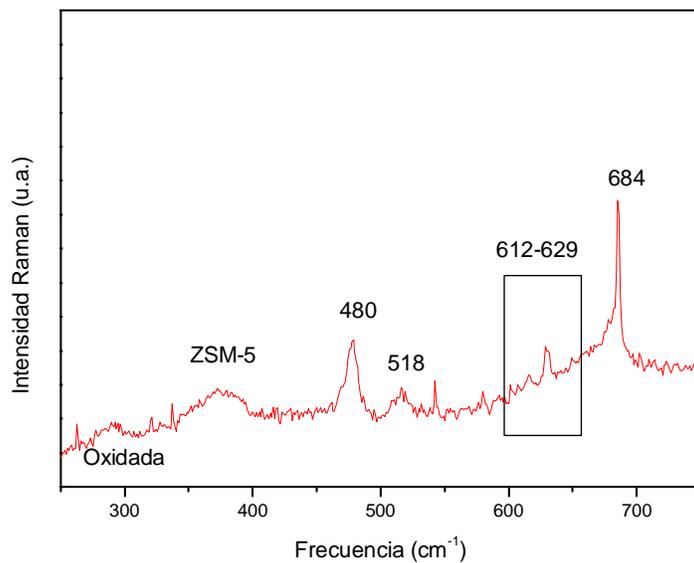


Fig.3: Espectro Raman de la muestra oxidada.

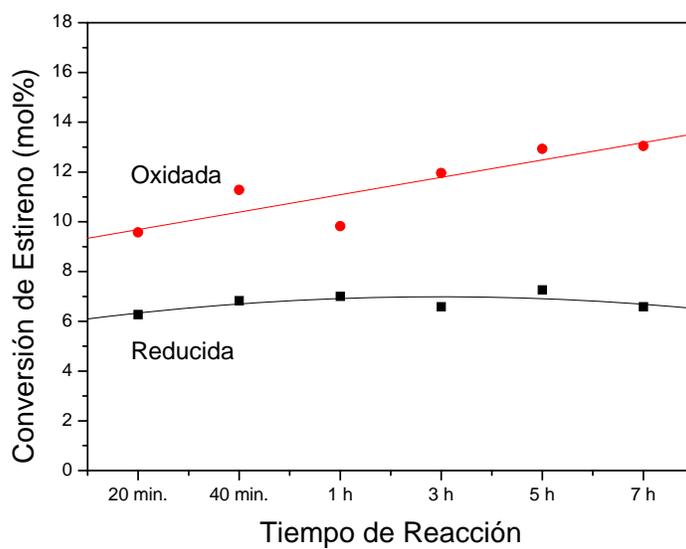


Fig. 4: Efecto del tratamiento térmico del catalizador en la conversión de estireno con R= 3; Co-HZSM-5 (Co 2,8% p/p) impregnada.

Evaluación de propiedades catalíticas

La Figura 4 presenta resultados de actividad catalítica para la reacción de oxidación de estireno, empleando zeolitas Co-ZSM-5 con diferentes pre-tratamientos térmicos: oxidada y reducida.

El producto principal de la oxidación de estireno fue el benzaldehído, obteniéndose en menores proporciones óxido de estireno, fenil acetaldehído, 1-fenil-1, 2-etanodiol y ácido benzoico.

La muestra oxidada presenta mayores índices de actividad que la reducida, asignando este comportamiento a la presencia de especies activas relacionadas a las fases óxidos detectadas por XRD, TPR y Raman.

Mientras tanto, de acuerdo a los resultados experimentales, en el caso de la muestra reducida la actividad se asignaría fundamentalmente a las especies cobalto que estarían interactuando fuertemente con el soporte, las cuales no fueron alteradas por el post-tratamiento de reducción. Este aporte también se presenta en el caso de trabajar con la muestra oxidada.

Evaluación de propiedades magnéticas

M(T): La curva FC de la muestra oxidada se superpone con la curva ZFC en todo el rango de temperaturas y se ajusta con la función de Brillouin, como puede verse en la Figura 5.

Tanto el comportamiento observado en la curva M(T) como el ajuste por una función de Brillouin permiten establecer un comportamiento de tipo superparamagnético para esta muestra, con temperatura de bloqueo por debajo de los 5K. Esto indica que el tamaño de los clusters responsables del superparamagnetismo observado es del orden de los nanómetros. Los parámetros del ajuste dan $\mu \sim 18 \mu\text{B}$ y $N = 3,7 \times 10^{17}$, donde μ es el momento magnético por cluster, N es el número total de clusters y μB es el magnetón de Bohr. Teniendo en cuenta que el momento magnético del ión Co^{2+} es de $4,7 \mu\text{B}$, los resultados obtenidos del ajuste implican que los clusters están formados por unos 3 ó 4 átomos.

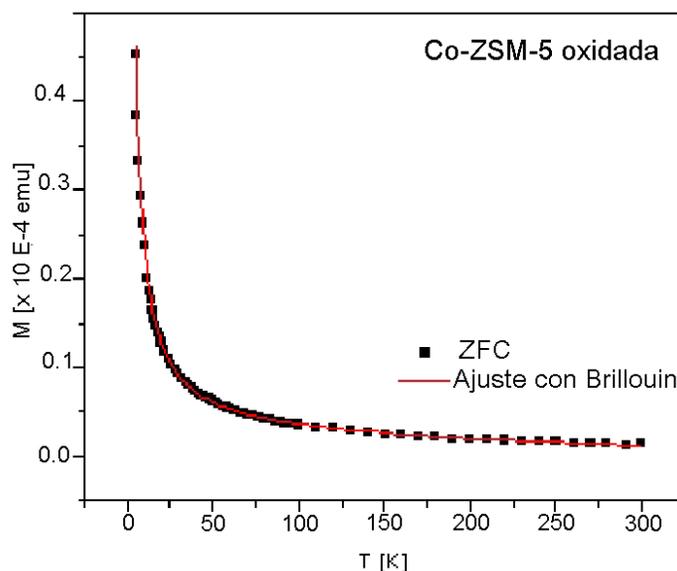


Fig. 5: Magnetización en función de la temperatura para la muestra Co-ZSM-5 oxidada.

En el caso de la muestra reducida las curvas FC y ZFC no se superponen antes de los 300 K, como se puede ver en la Figura 6.

En la curva ZFC se observa un máximo muy marcado en $T=7$ K y dos máximos más suaves y de menor intensidad alrededor de los 160 y 285 K. La caída correspondiente al pico inicial (ver ampliación en el inset de la Figura 6) no se puede ajustar con funciones de Brillouin, ni Langevin; es del tipo $e^{-\alpha T}$, por lo cual no queda bien claro qué tipo de proceso se está produciendo. Sin embargo, un salto tan abrupto en el comportamiento de $M(T)$ sólo puede explicarse en términos de un reordenamiento de spines, es decir, a temperaturas por debajo de los 7 K existe algún tipo de interacción magnética y por encima de esta temperatura el acople se rompe colectivamente, originando la abrupta caída observada en la curva $M(T)$. Este comportamiento puede ser debido a la presencia de átomos de Co en los canales de la zeolita, formando pequeñas "cadenas" que interactúan entre sí por súper-súperintercambio (a través de dos oxígenos) hasta los 7 K y para temperaturas más altas se rompe el acople, o bien estamos en presencia de efecto túnel entre estados de spin total $S>0$ al estado fundamental con $S=0$. En esta muestra, la contribución mayoritaria es un fondo alto ferromagnético, que se observa también a temperatura ambiente, a la cual se suma la contribución de dos tipos de clusters, con temperaturas de bloqueo de 160 y 285 K, correspondientes a los máximos de $M(T)$ observados a estas temperaturas.

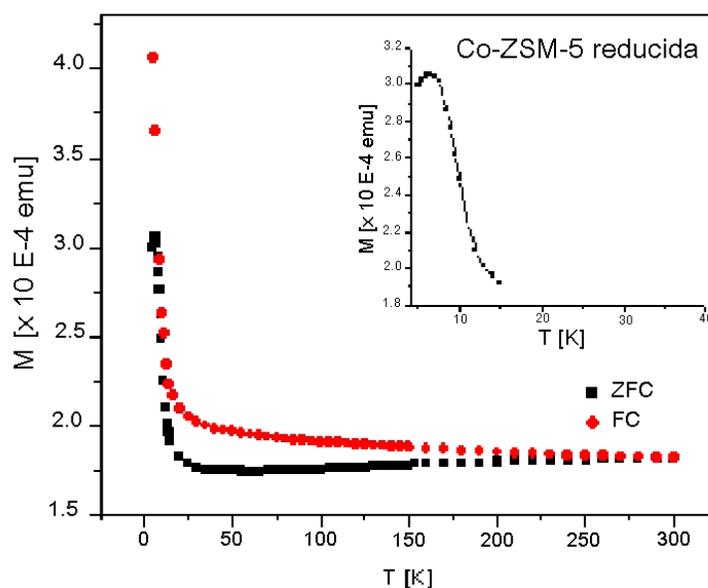


Fig. 6: Magnetización en función de la temperatura para la muestra Co-ZSM-5 reducida.

$M(H/T)$: Las curvas de magnetización en función de H/T (campo magnético sobre temperatura) para distintas temperaturas se muestran en las Figuras 7 y 8 para las muestras oxidada y reducida, respectivamente. Puede observarse que los datos experimentales de la muestra oxidada se pueden graficar en una sola curva universal, lo que está de acuerdo con el comportamiento superparamagnético observado en las curvas FC y ZFC de $M(T)$.

En la muestra reducida las diferencias observadas se pueden asociar a contribuciones de distintos grupos de clusters que se van sumando a medida que la temperatura aumenta.

Según los resultados obtenidos por XRD y por TPR, el Co cúbico sería el responsable de la alta magnetización obtenida en la muestra reducida (44 emu/gCo para la muestra reducida a 15 kOe y T ambiente). Este valor de M es una fracción apreciable de la magnetización de saturación del Co a T ambiente (165 emu/g).

El valor de la temperatura de bloqueo de la muestra reducida ($T_B \sim 7$ K) es consistente con la presencia de clusters encapsulados dentro de los canales de la zeolita, con una anisotropía proveniente posiblemente de interacciones de tipo dipolar y/o anisotropía de forma dada por la misma estructura de los canales.

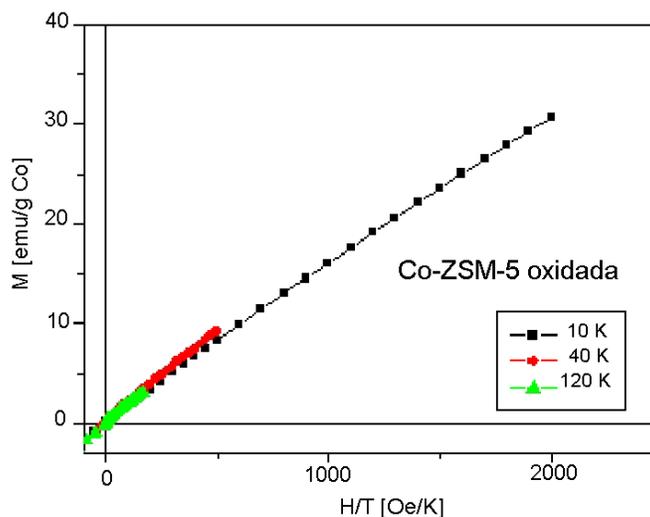


Fig. 7: Magnetización en función de H/T para la muestra Co-ZSM-5 oxidada.

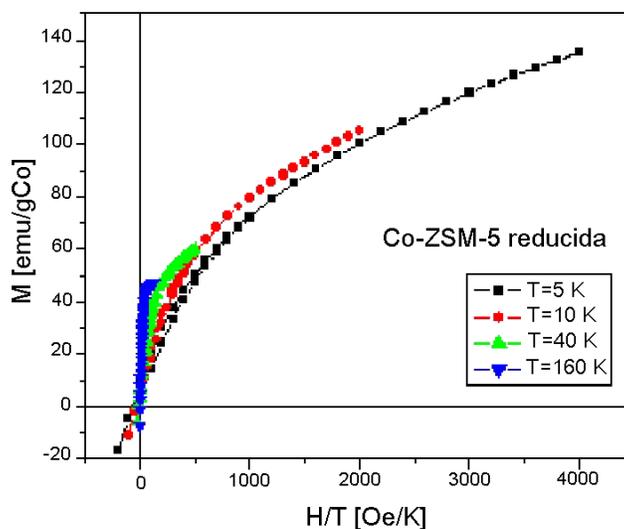


Fig. 8: Magnetización en función de H/T para la muestra Co-ZSM-5 reducida.

Los clusters que están presentes en la muestra oxidada serían de muy pocos átomos, según los valores de μ obtenidos de los ajustes de las curvas $M(T)$, y sin interacción entre sí, y distintos a los que dan el comportamiento observado en la muestra reducida.

Se continúa el estudio para determinar qué tipo de proceso está ocurriendo en esta última muestra.

CONCLUSIONES

Este estudio preliminar indica que sobre la muestra Co-ZSM-5 oxidada se encontrarían las especies que favorecen la actividad catalítica para la reacción de oxidación de estireno (preferentemente pequeños clusters de fases óxidos de cobalto de escala nanométrica). Estas especies están notablemente disminuídas en la muestra reducida, además de aparecer nuevos clusters, entre otros, formados por Co^0 . Así, los clusters formados mayoritariamente por óxidos de cobalto no son los que aportan la elevada magnetización en las muestras Co-ZSM-5 (muestra oxidada). Por otra parte, en la muestra reducida, las fases de óxidos de cobalto remanentes luego del post-tratamiento de reducción, las especies cobalto interactuando de diferentes maneras con la matriz zeolítica (sea como átomos de Co en los canales de la zeolita formando pequeñas "cadenas" que interactúan entre sí, como Co cúbico, etc.), también tienen su aporte en la actividad catalítica, aunque en menor grado. En cambio, estas especies de cobalto, particularmente el cobalto cúbico, están generando una elevada magnetización en las muestras reducidas. Se continuará con el estudio de varias muestras de zeolitas con diferentes contenidos de cobalto, ambos tratamientos térmicos tendientes a una completa evaluación-correlación de sus propiedades catalíticas y magnéticas.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET-PIP-6313/05, FONCYT PICT 2007-00303, UTN-PID-25E129 y Secyt-UNC 05/B400. A CONICET: L. Pierella, C. Saux, M. Renzini, H. Bertorello y P. Bercoff; a UTN: L. Pierella, M. Renzini y C. Saux.

REFERENCIAS

1. Arends, I.; Sheldon, R. (2001); *Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments*. Applied Catalysis A: General: 212, 175-187.
2. Bansmann, J.; Baker, S.; Binns, C.; Blackman, J.; Bucher, J.; Dorantes-Dávila, V.; Dupuis, V.; Favre, L.; Kechrakos, D.; Kleibert, A.; Meiwes-Broer, K.; Pastor, G.; Perez, A.; Toulemonde, O.; Trohidou, K.; Tuillon, J.; Xie, Y. (2005); *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*. Surface Science Reports: 56, 189-275.
3. Boix, A.; Miro, E.; Lombardo, E.; Bañanes, M.; Mariscal, R.; Fierro, J. (2003); *The nature of cobalt species in Co and PtCoZSM5 used for the SCR of NO_x with CH_4* . Journal of Catalysis: 217, 186-194.
4. Corbos, E.; Haneda, M.; Courtois, X.; Marecot, P.; Duprez, D.; Hamada H.(2009); *NO_x abatement for lean-burn engines under lean-rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions*. Applied Catalysis A: General: 365(2), 187-193.
5. El-Okr, M.; Salem, M.; Salim, M.; El-Okr, R.; Ashoush, V.; Talaat, H. (2011); *Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and their magnetic characterization*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 323, 920-92.
6. Erkfeldt, S.; Palmqvist, A.; Petersson M. (2011); *Influence of the reducing agent for lean NO_x reduction over Cu-ZSM-5*. Applied Catalysis B: Environmental: 102, 547-554.
7. Glaspell, G.; Manivannan, A. (2005); *Sol-Gel Synthesis and Magnetic Studies of Titanium Dioxide Doped with 10% M (M=Fe, Mn and Ni)*. Journal of Cluster Science: 16, 501-513.
8. Gurunathan, K.; Trivedi, D. (2000); *Studies on polyaniline and colloidal TiO_2 composites*. Materials Letters: 45, 262-268.
9. Jongsomjit, B.; Goodwin J. (2002); *Co-support compound formation in Co/ Al_2O_3 catalysts: effect of reduction gas containing CO*. Catalysis Today: 77, 191-204.

10. Knops-Gerrits, P.; De Vos, D.; Feijen, J.E. (1997); *Raman spectroscopy on zeolites*. Microporous Materials: 8, 3-17.
11. Kumar, D.; Narayan, J.; Kvit, A.; Sharma, A.; Sankar, J. (2001); *High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 232, 161-167.
12. Lukatskaya, M.; Vyacheslavov, A.; Lukashin, A.; Tretyakov, Yu.; Zhigalina, O.; Eliseev A. (2009); *Cobalt-containing nanocomposites based on zeolites of MFI framework type*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 321, 3866-3869.
13. Mahmoodi, N.; Arami, M.; Limaee, N.; Tabrizi, N. (2006); *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*. Journal of Colloid and Interface Science: 295, 159-164.
14. Mørup, S.; Hansen, M.; Frandsen, C. (2011); *Magnetic Nanoparticles*. Comprehensive Nanoscience and Technology: 1, 437-491
15. Ohtsuka, H.; Tabata, T.; Okada, O.; Sabatino, L.; Bellussi, G. (1997); *A study on selective reduction of NO_x by propane on Co-Beta*. Catalysis Letters: 44, 265-270.
16. Park, I.; Yoon, M.; Kim, Y.M.; Yoon, H.; Song, H.; Volkov, V.; Avilov, A.; Park, Y. (2003); *Magnetic properties and microstructure of cobalt nanoparticles in a polymer film*. Solid State Communications: 44, 385-386.
17. Parvulescu, V.; Grange, P.; Delmon, B. (1998); *Catalytic removal of NO*. Catalysis Today: 46, 233-316.
18. Sakthivel, S.; Hidalgo, M.; Bahnemann, D.; Geissen, S.; Murugesan, V.; Vogelpohl, A. (2006); *A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental: 63, 31-40.

