ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1312–1323

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.478.546:655.733.661.682

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРЕМНЕЗЕМОВ, ДЕКОРИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ, НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ CO

© 2023 г. Т. Н. Ростовщикова[a,*], Д. А. Еуров[b], Д. А. Курдюков[b], М. В. Томкович[b], М. А. Яговкина[b], И. А. Иванин[a], К. И. Маслаков[a], О. В. Удалова[c], М. И. Шилина[a]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[b] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

[c] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

**e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.
После доработки 27.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

Два типа нанокремнеземов разной пористой структуры синтезированы и декорированы методом пропитки оксидами кобальта и церия. Использованы мезо-микропористые сферические частицы кремнезема с пониженной толщиной стенок наноканалов SiO_2 с удельной поверхностью и объемом пор до 1400 $м^2/г$ и 0.8 $см^3/г$ и макропористые трехмерно-упорядоченные структуры на основе SiO_2, так называемые, синтетические опалы, состоящие из плотноупакованных субмикронных сферических частиц кремнезема с соответствующими характеристиками пористости 11 $м^2/г$ и 0.2 $см^3/г$. Полученные материалы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции, СЭМ, РФЭС и Фурье-ИК-спектроскопии и протестированы как катализаторы селективного окисления CO в избытке H_2 (CO-PROX). Установлено влияние кремнезема, соотношения вводимых оксидов и порядка их введения на структуру и каталитические свойства Co-Ce/SiO_2. Каталитическое поведение синтезированных материалов определяется спецификой взаимодействий оксидов металлов между собой и с поверхностью кремнеземов.

Ключевые слова: нанокремнеземы, оксид кобальта, оксид церия, катализ, селективное окисление, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453723090212, **EDN:** XPMPKM

Диоксид кремния или кремнезем широко используется в составе различных материалов как в минеральной форме, так и в качестве синтезированного продукта в форме коллоидных частиц или в виде сухого порошка. На характеристики и качество кремнезема большое влияние оказывает размер гранул и его пористая структура. Проблема создания и анализа взаимосвязи структуры и свойств частиц кремнезема контролируемого размера и заданной пористости имеет научное и практическое значение [1, 2]. Существует множество применений аморфных нанокремнеземов в производстве косметических, биомедицинских, фармацевтических, полимерных, строительных и др. материалов [3]. Пористые частицы кремнезема применяются в фильтрах для очистки воды от тяжелых металлов или различных органических соединений [4, 5], в биомедицине для диагностики и доставки лекарств [6, 7], в биокатализе [8, 9], а также в качестве адсорбентов [10, 11]. Отдельно следует выделить их использование в гетерогенном катализе в качестве носителей или темплатов для синтеза катализаторов [12–15]. Наиболее значимым достоинством нанокремнеземов для применения в катализе является их высокоразвитая поверхность, способствующая наилучшему диспергированию активной фазы и ее стабилизации за счет взаимодействия с силанольными группами носителя. Помимо взаимодействия металл-носитель важное значение имеют такие параметры как химический состав поверхности, размер пор и толщина стенок носителя [16]. Варьирование условий синтеза позволяет регулировать эти характеристики, что делает нанокремнеземы привлекательными для использования в катализе.

Существуют два основных способа получения нанокремнеземов, а именно, с помощью золь-гель метода или путем осаждения с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана (ТЭОС), природного сырья или кремний-содержащих промышленных отходов [17]. Однако на сегодняшний день предпочтительным методом получения нанокремнезема остается золь-гель-синтез на основе ТЭОС в силу его простоты и высокого выхода конечного продукта. Размер и морфология синтезированных частиц определяются условиями синтеза, а полученные материалы, соответственно, характеризуются разными свойствами [18].

Недавно разработана методика повышения пористости частиц кремнезема за счет уменьшения толщины стенок, роста количества мезопор и формирования дополнительной системы микропор [19]. Использование в синтезе мезо-микропористого кремнезема двух органосиланов: диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана (ДЭГПМС) и метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМОС) позволило получить частицы кремнезема с удельной поверхностью и объемом пор до 1400 м^2/г и 0.8 см^3/г соответственно.

Помимо мезо-микропористых частиц интерес вызывают макропористые трехмерно-упорядоченные структуры на основе SiO_2, так называемые, синтетические опалы, состоящие из плотноупакованных субмикронных сферических частиц кремнезема. В опале между плотноупакованными частицами SiO_2 есть поры двух типов: октаэдрические и тетраэдрические с размерами ~0.41D и ~0.23D (D – диаметр сферической частицы SiO_2), соответственно [20]. Заполнение опаловых пор целевыми веществами позволяет получать различные нанокомпозиты с заданными свойствами, а варьирование параметров процесса заполнения позволяет управлять размером и распределением наночастиц в порах опала. Метод получения объемных синтетических опалов и их использование в качестве матрицы для стабилизации ансамблей кластеров оксидов металлов описаны в работах [20, 21].

Ранее предложено использовать декорированные оксидом кобальта опалы и нанокремнеземы в качестве катализаторов полного (ТОХ) и селективного (PROX) окисления CO в инертной атмосфере и в присутствии водорода [22, 23]. Неожиданно оказалось, что среди использованных кремнеземов разной пористой структуры наиболее активными в катализе оказались агрегаты Co_3O_4, занимающие промежутки между сферами аморфного SiO_2 в структуре синтетического опала с наименее развитой удельной поверхностью.

Окисление CO выбрано в качестве модели для установления взаимосвязи структуры и свойств Co-декорированных кремнеземов на том основании, что эта реакция имеет огромное фундаментальное значение для анализа природы активных центров и основных стадий гетерогенно-каталитических процессов [24, 25]. Кроме того, она важна с точки зрения защиты окружающей среды от вредных выбросов. В последнее время усилился интерес к созданию селективных катализаторов окисления CO в присутствии водорода, необходимых для осуществления очистки водорода для топливных элементов от примесей CO [26]. Перспективными системами, способными конкурировать с катализаторами на основе благородных металлов, являются оксиды металлов, среди которых весьма интересным представляется совместное использование оксидов кобальта и церия, а также композитов и нанесенных катализаторов на их основе [27–32].

Целью настоящей работы является синтез декорированных оксидами Co и Ce нанокремнеземов разной пористой структуры и установление взаимосвязи их строения и каталитического поведения в CO-PROX в избытке водорода. В качестве матриц выбраны два кремнезема с размером частиц около 500–800 нм: мезо-микропористый кремнезем с удельной поверхностью и объемом пор частиц 1400 м^2/г и 0.8 см^3/г и синтетический опал с низкой удельной поверхностью около 10 м^2/г и объемом пор и 0.2 см^3/г. Варьировали содержание оксидов кобальта и церия, их соотношение и порядок введения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реагенты: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, 99+% (Acros); аммиак водный NH_3, 24 мас. %, ≥99.99%; этанол C_2H_5OH, 95 мас. %; деионизованная вода H_2O, 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС) $Si(OC_2H_5)_4$, 99+% (Acros); диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилан (ДЭГПМС) $C_{11}H_{24}O_4Si$, 97% (Aldrich); метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС) $H_2C{=}C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, 98% (Aldrich); соляная кислота HCl, 37 мас. %, ≥99.99%; кобальта нитрат гексагидрат $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 98% (Aldrich); полуторный гидрат ацетата церия $Ce(CH_3COO)_3{\cdot}1.5H_2O$, 99.9% (Aldrich).

Синтез макропористых частиц SiO_2 (Si_{op}) диаметром 820 ± 30 нм проводили методом гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в смеси NH_3–H_2O–C_2H_5OH [21]. Синтезированные частицы отжигали на воздухе при 900° C, затем Si_{op} редиспергировали в деионизованной воде. Опалы выращены из водной суспензии частиц SiO_2 посредством седиментации. Полученный осадок высушивали при температуре 100°C и отжигали при 800°C. Объем пор, доступных для заполнения, со-

Таблица 1. Состав декорированных Co и Ce кремнеземов

Кремнезем	Образец	Порядок введения	[Co]*, мас. %	[Ce]*, мас. %	Атомное отношение Co : Ce
Макропористый SiO_2-опал	3Co-2Ce/Si_{op}	совместно	2.9	2.3	3 : 1
Макропористый SiO_2-опал	2Ce/3Co/Si_{op}	1–Co; 2–Ce	2.9	2.3	3 : 1
Макропористый SiO_2-опал	3Co/14Ce/Si_{op}	1–Ce; 2–Co	2.9	13.8	1 : 2
Мезо-микропористый SiO_2	3Co/Si_{mm}	–	2.9	–	–
Мезо-микропористый SiO_2	3Co/2Ce/Si_{mm}	1–Ce; 2–Co	2.9	2.3	3 : 1
Мезо-микропористый SiO_2	15Co/Si_{mm}	–	14.6	–	–
Мезо-микропористый SiO_2	9Ce/15Co/Si_{mm}	1–Co; 2–Ce	14.6	8.6	4 : 1

* По данным метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6300 Duo,"Thermo Fisher Scientific", США).

ставлял до 26% от полного объема опала, удельная поверхность (по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)) – 11 м^2/г.

Мезо-микропористые сферические частицы кремнезема (Si_{mm}) диаметром 550 ± 40 нм синтезировали согласно разработанной нами ранее методике путем основного гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров (ТЭОС, ДЭГПМС и МПТМОС) в смеси NH_3–H_2O–C_2H_5OH–ЦТАБ [19]. Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС) : NH_3 : H_2O : C_2H_5OH : ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, масса раствора 1 кг. Температура реакционной смеси составляла 40°C, продолжительность синтеза – 2 ч. Для удаления органики синтезированные частицы отмывали в спиртовом растворе HCl (0.01 M), затем отжигали в потоке O_2 при температуре 400°C в течение 5 ч. Удельные поверхность и объем пор синтезированных частиц составили 1400 м^2/г и 0.8 см^3/г соответственно.

Оксид кобальта в кремнеземы Si_{op} и Si_{mm} вводили методом капиллярной пропитки 2M водным раствором $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ при комнатной температуре и сушили при 70°C. Затем температуру повышали до 120°C и проводили термообработку при обычных условиях в течение 8 ч с последующим повышением температуры до 400°C (с шагом 10 град/мин). Термообработку при 400°C проводили в течение 2 ч.

Введение оксидов церия и кобальта проводили последовательно или одновременно. В случае, когда сначала вводили оксид церия, навеску кремнезема пропитывали 1 M водным раствором $Ce(CH_3COO)_3{\cdot}1.5H_2O$ при комнатной температуре, затем сушили при 70°C. После этого температуру повышали до 120°C и проводили термообработку при обычных условиях в течение 8 ч. На следующем этапе проводили пропитку 2M водным раствором $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Затем образец высушивали при 70°C и отжигали при 120°C в течение 8 ч при обычных условиях. На заключительном этапе температуру повышали до 400°C (с шагом 10°C/мин) и проводили термообработку в течение 2 ч. Образцы, в которые сначала вводили оксид кобальта, готовили аналогичным образом с обратным порядком введения оксидов. Состав и обозначения приготовленных образцов собраны в табл. 1. Содержание оксидов кобальта и церия пересчитано на содержание металлов.

Микрофотографии поверхности образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM 6000 NeoScope ("JEOL", Япония), образцы на опале предварительно измельчали.

Фазовый состав нанокомпозитов определяли рентгенодифракционным методом на установке D2 Phaser, Bruker, (CuKα-излучение). Расшифровка дифракционных кривых основывалась на данных базы ICDD (Release 2014, PDF2). Средние размеры области когерентного рассеяния (ОКР) отдельных фаз рассчитывали методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в рамках программного пакета Topas 5 фирмы Bruker с использованием формулы Шеррера:

$$L_{vol} = \frac{\lambda}{\beta_{IB}\cos\theta},$$

где L_{vol} – средний размер ОКР, λ – длина волны, θ – угол Брэгга, β_{IB} – интегральная ширина. Точность расчета до 1%.

Исследования пористой структуры частиц проведены на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 K с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Значение удельной поверхности рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), удельный объем пор определяли при относительном давлении $P/P_0 = 0.994$. В опале, состоящем из шаров со средним диаметром 820 нм, размеры пор между частицами составляют 100–300 нм [20]. Данные

поры невозможно детектировать методом азотной адсорбционной порометрии, поскольку капиллярная конденсация в порах указанного размера происходит при $P/P_0 \sim 0.99$. Поэтому объем пор в опале определяли гравиметрически, исходя из различия кажущихся плотностей отожженного при 500°C образца опала (в порах воздух) и образца, пропитанного водой (полагая, что поры заполняются полностью).

РФЭ-спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK) с использованием монохроматического источника излучения AlK_α ($h\nu$ = 1486.7 эВ, 150 Вт) при энергии пропускания анализатора 160 и 40 эВ. Калибровка энергетической шкалы спектрометра проведена по энергии связи внутренних уровней Au $4f_{5/2}$ (83.96 эВ), Ag $3d_{5/2}$ (368.21 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.62 эВ) чистых металлических золота, серебра и меди. Образцы в виде порошка закрепляли на держателе с помощью непроводящей двухсторонней адгезионной ленты. Использовали систему нейтрализации заряда, энергетическое положение спектров калибровали по энергии связи 103.6 эВ линии Si2p, типичной для оксида кремния. В связи с восстановлением церия на поверхности образцов под действием излучения Ce3d спектры регистрировали дважды: при малом времени накопления сигнала и при длительном накоплении. Вычитание фона неупругих потерь и разложение спектров на компоненты проводили с использованием программы CasaXPS (версия 2.3.24) как описано в работе [33] для церий-содержащих систем. Энергии связи компонент Ce^{3+} и Ce^{4+} Ce3$d_{5/2}$ спектра варьировали в диапазонах (880.9–881.2) и (882.7–882.9) эВ соответственно. При разложении дополнительно учитывали компоненту линии CeLLM Оже-спектра, которая перекрывается с Co2p-спектром. При интерпретации Co2p-спектров использовали данные работ [34–36]. Компоненты с энергиями связи в диапазонах (781.2–781.7) и (779.7–780.2) эВ Co2$p_{3/2}$ – спектра отнесены соответственно к состояниям Co^{2+} и Co^{3+}.

ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия) в диапазоне 2000–450 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$. Исследования проводили в таблетках, приготовленных путем смешения образцов с порошком KBr, используя разную степень разбавления.

Каталитическое тестирование проводили в реакционной смеси 1 об. % CO, 1 об. % O_2, 49 об. % H_2, 49 об. % He в проточном кварцевом реакторе циклами нагревания-охлаждения как описано ранее [23]. Циклические испытания повторяли многократно. Использовали смесь катализатора (250 мг) с кварцевым песком, образцы предварительно прогревали 1 ч в потоке He при 350°C. Состав газовой смеси на выходе реактора анализировали с помощью хроматографа Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности, скорость потока 10 $см^3$/мин. В выбранных условиях процесс протекает только с образованием CO_2 и H_2O, образование CH_4 не наблюдали. Для сравнения каталитических свойств образцов использовали температурные зависимости конверсии CO и полученные из них величины максимальной конверсии CO и температуры достижения 50% и максимальной конверсии монооксида углерода (T_{50} и T_{max}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология исходных и декорированных кремнеземов

Типичные СЭМ-изображения образцов на двух типах кремнеземов Si_{op} и Si_{mm} приведены на рис. 1. На изображении 2Ce/3Co/Si_{op} (рис. 1а) хорошо видны плоскости (111) ГЦК структуры опала, т.е. сформированная при медленной седиментации частиц кремнезема опалоподобная структура сохраняется при введении оксидов кобальта и церия. Подобная структура не успевает сформироваться при высушивании синтезированных мезо-микропористых частиц, фрагменты регулярной структуры на изображении 9Ce/15Co/Si_{mm} (рис. 1б) отсутствуют.

На рис. 2а представлены изотермы адсорбции азота при 77 K для обоих типов используемых нанокремнеземов до и после их декорирования кобальтом и церием. Видно, что изотермы для мезомикропористых частиц (рис. 2а, кривые *1* и *2*) имеют ступенчатую форму (тип IV [37]), что обусловлено капиллярной конденсацией азота в мезопорах. Рассчитанные значения удельной поверхности и объема пор для исходных частиц Si_{mm} составили 1400 $м^2$/г (по БЭТ) и 0.8 $см^3$/г соответственно.

Текстурные характеристики исходных и декорированных кремнеземов приведены в табл. 2 вместе со структурными данными, полученными методом рентгеновской дифракции. На распределении пор по размерам (рис. 2б, кривая *1*), рассчитанном методом НТФП, наблюдаются два ярко выраженных максимума при ~1.3 и ~2.6 нм. После декорирования частиц кобальтом и церием удельная поверхность и объем пор частиц значительно снижаются, рассчитанные значения составляют 970 $м^2$/г и 0.5 $см^3$/г. Вероятно, вводимые оксиды не только занимают некоторый объем пор внутри частиц, но и могут перекрывать доступ в часть других пор, делая их недоступными для адсорбата. Кроме того, наличие оксидов кобальта и церия увеличивает кажущуюся плотность частиц (на ~30%), что также ведет к снижению удельных

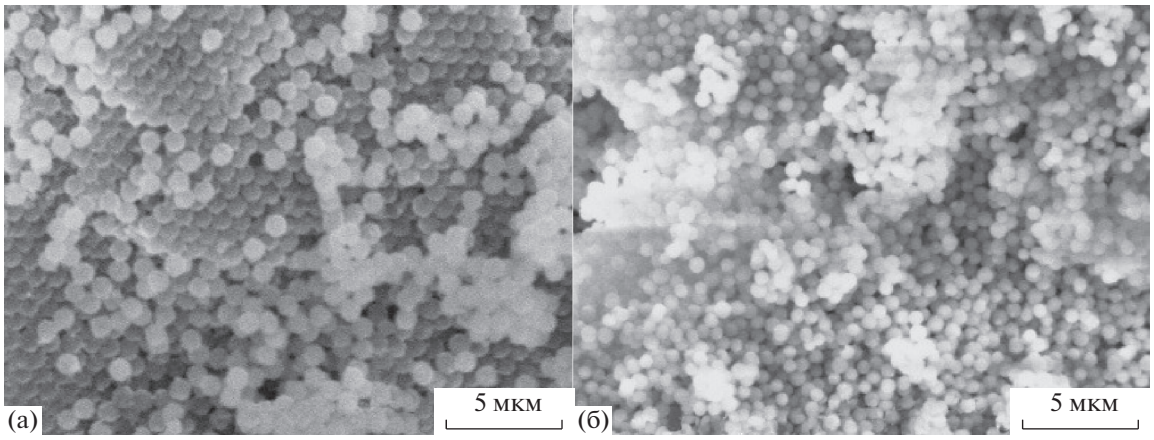

Рис. 1. СЭМ-изображения образцов (а) 2Ce/3Co/Si_{op} и (б) 9Ce/15Co/Si_{mm}.

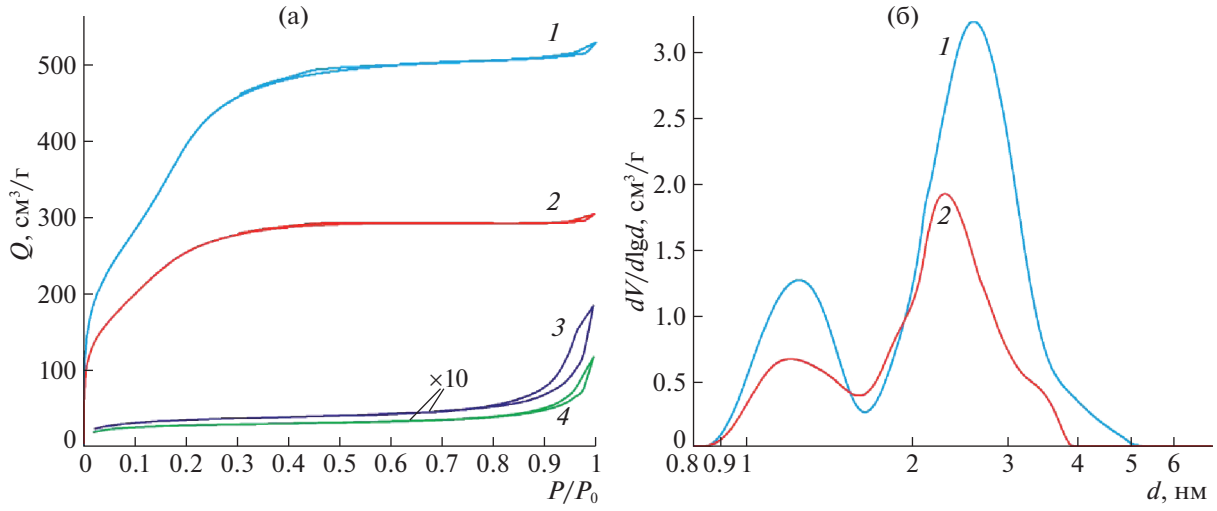

Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 K для исходных и декорированных кремнеземов (а): Si_{mm} (*1*), 15Co/Si_{mm} (*2*), Si_{op} (*3*) и 2Ce/3Co/Si_{op} (*4*); распределение пор по размерам (б) для: Si_{mm} (*1*) и 15Co/Si_{mm} (*2*).

значений поверхности и объема пор. При этом наблюдается смещение обоих максимумов, обусловленное уменьшением как микро-, так и мезопор (рис. 2б, кривая *2*). Уменьшение размеров пор в частицах после декорирования внутренней поверхности Co и Ce может происходить под влиянием нескольких факторов. Во-первых, возможна хемосорбция активными силанольными группами на поверхности кремнезема ионов Co^{2+} и Ce^{3+} из растворов при капиллярной пропитке частиц [38]. Во-вторых, возможно образование кристаллитов оксидов кобальта и церия на внутренней поверхности пор частиц после разложения соответствующих солей. Уменьшение диаметра пор также может происходить в процессе термообработки вследствие малой температурной стойкости мезо-микропористых частиц [19, 39].

Изотермы опалов (рис. 2а, кривые *3* и *4*) относятся к типу III [37] и характерны для непористых материалов. Однако, как уже отмечалось ранее, в опале имеются крупные (100–300 нм) макропоры, которые не регистрируются методом низкотемпературной адсорбции азота. Рассчитанные по методу БЭТ значения удельной поверхности Si_{op} до и после декорирования кобальтом и церием составили 11 и 8 $м^2/г$ соответственно. Объем пор, рассчитанный, исходя из кажущихся плотностей (определяли гравиметрически) сухого образца и образца, пропитанного водой, практически не отличается для исходного и заполненного опалов и составляет ~0.2 $см^3/г$.

Структуру и фазовый состав нанокремнеземов, содержащих оксиды кобальта и церия, изучали методом порошковой рентгеновской ди-

Таблица 2. Удельная поверхность ($S_{уд}$), объем ($V_{пор}$), диаметр ($D_{пор}$) декорированных кремнеземов и средние размеры ОКР (L_{vol}) для оксидов Co и Ce

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	$D_{пор}$, нм	L_{vol}, нм	
				Co_3O_4	CeO_2
Si_{op} [23]	11	0.2	100–300	–	–
$3Co/Si_{op}$ [23]	10	0.2	100–300	25	–
$2Ce/3Co/Si_{op}$	8	0.2	100–300	32	2.4
Si_{mm}	1400	0.8	0.9–5.0	–	–
$15Co/Si_{mm}$	970	0.5	0.9–4.0	–	–
$9Ce/15Co/Si_{mm}$	930	0.5	0.9–4.0	5.2	1.5

фракции. На дифракционных кривых образцов (рис. 3) наблюдается набор рефлексов, соответствующих Co_3O_4 и CeO_2, примесных кристаллических фаз не обнаружено. На кривых присутствует также широкое “гало” с максимумом в области $2\theta \sim 22$, которое обусловлено диффузным отражением от аморфного SiO_2 (материала темплата). Дифракционные пики Co_3O_4 и CeO_2 уширены, что свидетельствует о том, что оксиды в порах нанокремнеземов являются нанокристаллическими, причем в мезо-микропористых частицах наполнители кристаллизованы хуже, чем в опале. Средние размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в опале и частицах кремнезема составили, соответственно, для CeO_2 – 2.4 ± 0.1 и 1.5 ± ± 0.1 нм, для Co_3O_4 – 31.8 ± 0.7 и 5.2 ± 0.1 нм (табл. 2). Отметим, что размеры ОКР оксида церия в двух изученных образцах $2Ce/3Co/Si_{op}$ и $9Ce/15Co/Si_{mm}$ оказались близки к 2 нм, а дисперсность оксида кобальта коррелирует с размерами пор кремнезема. В мезо-микропористом образце размер частиц Co_3O_4 существенно ниже, чем в макропористом опале.

Электронное состояние металлов по данным РФЭС

В обзорных РФЭ-спектрах образцов наблюдали линии кобальта, церия, кислорода, кремния и углерода. Типичные примеры спектров высокого разрешения Co2*p* и Ce3*d* и их разложение на компоненты приведены на рис. 4.

Рассчитанные из полученных спектров атомные доли Co и Ce в разных электронных состояниях и соотношения элементов на поверхности образцов собраны в табл. 3. Видно, что кобальт во всех композитах присутствует в состояниях Co^{3+}

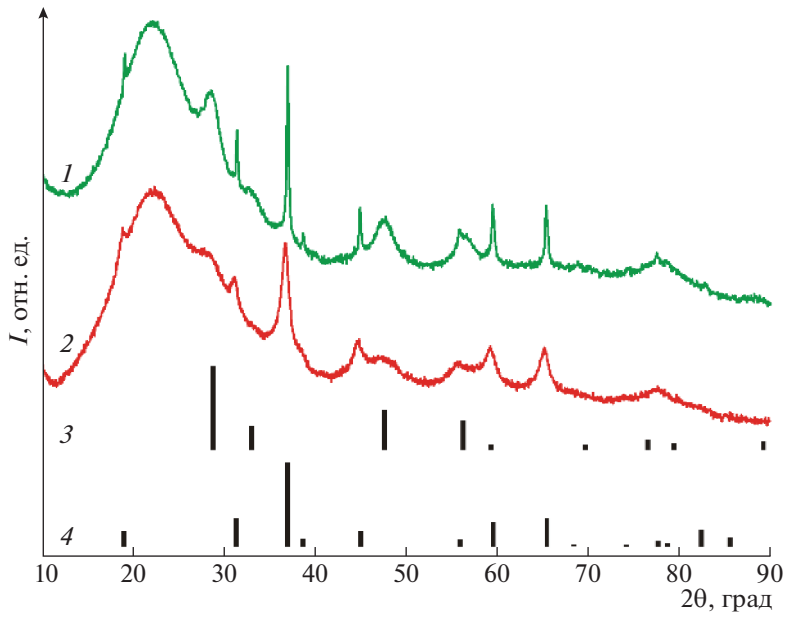

Рис. 3. Дифракционные кривые: $2Ce/3Co/Si_{op}$ (*1*); $9Ce/15Co/Si_{mm}$ (*2*); CeO_2 (PDF2 01-075-9470) (*3*); Co_3O_4 (PDF2 00-042-1467) (*4*).

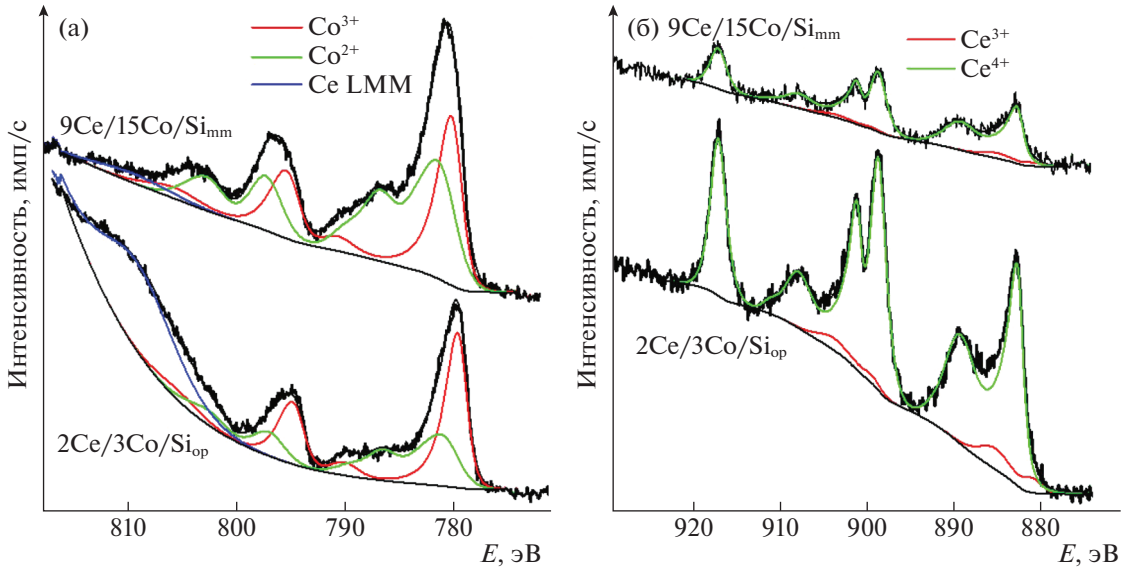

Рис. 4. Co2*p* (а) и Ce3*d* (б) РФЭ-спектры образцов 2Ce/3Co/Si_{op} и 9Ce/15Co/Si_{mm}. Ce3*d*-спектры зарегистрированы при малом времени накопления сигнала; *E* – энергия связи.

и Co^{2+}, причем доля более высоко окисленного состояния преобладает практически во всех образцах, что характерно для оксидов Co_3O_4. Введение небольшого количества церия (Co/Ce = 3) на поверхность опала приводит к повышению доли Co^{3+} на поверхности, тогда как значительное увеличение количества церия в композите 3Co/14Ce/Si_{op} сопровождается сокращением доли Co^{3+}. В этом случае церий первоначально присутствует преимущественно в виде CeO_2 и, в отличие от композитов 2Ce/3Co/Si_{op} и 3Co-2Ce/Si_{op} с низким содержанием Ce, мало меняется в условиях регистрации спектров.

Состояние металлов в биметаллическом образце 9Ce/15Co/Si_{mm} на мезо-микропористом кремнеземе выделяется в сравнении с остальными композитами. В этом случае доля менее окисленного состояния Co^{2+} оказывается выше, чем в монометаллическом аналоге 15Co/Si_{mm}. Кроме того, как видно из табл. 3, способность церия к восстановлению под действием рентгеновского излучения усиливается в этом образце по сравнению с композитами на опале, что приводит к более заметному возрастанию доли Ce^{3+}.

Наблюдаемые различия, скорее всего, связаны с особенностями структуры кремнеземов и разным характером взаимодействия оксидов Co и Ce с их поверхностными группами. Степень проникновения оксидов в пористую структуру кремнеземов можно оценить, сопоставив количественные данные по составу элементов на поверхности модифицированных носителей, и в их объеме, принимая во внимание, что метод РФЭС позволяет оценивать только поверхностный слой образца (около 5 нм). Из приведенных в табл. 3 данных следует, что в образцах 15Co/Si_{mm} и 9Ce/15Co/Si_{mm} на мезо-микропори-

Таблица 3. Атомные доли состояний Co и Ce и соотношение элементов на поверхности образцов по данным РФЭС

Образец	Co2$p_{3/2}$, ат. %		Co^{3+}/Co^{2+}	Ce3$d_{5/2}$, ат. %		Атомное отношение		
	Co^{2+}	Co^{3+}		Ce^{3+}	Ce^{4+}	Co/Si	Ce/Si	Co/Ce
3Co/Si_{op} [23]	45	55	1.22	–	–	0.09	–	–
3Co–2Ce/Si_{op}	43	57	1.33	10 (40)	90 (60)	0.15	0.10	1.6
2Ce/3Co/Si_{op}	42	58	1.38	7 (35)	93 (65)	0.04	0.16	0.26
3Co/14Ce/Si_{op}	50	50	1.0	0 (9)	100 (91)	0.21	1.14	0.18
15Co/Si_{mm}	39	61	1.56	–	–	0.05	–	–
9Ce/15Co/Si_{mm}	57	43	0.75	7 (46)	93 (54)	0.06	0.04	1.5

Примечание. В скобках приведены значения, полученные при длительном накоплении сигнала.

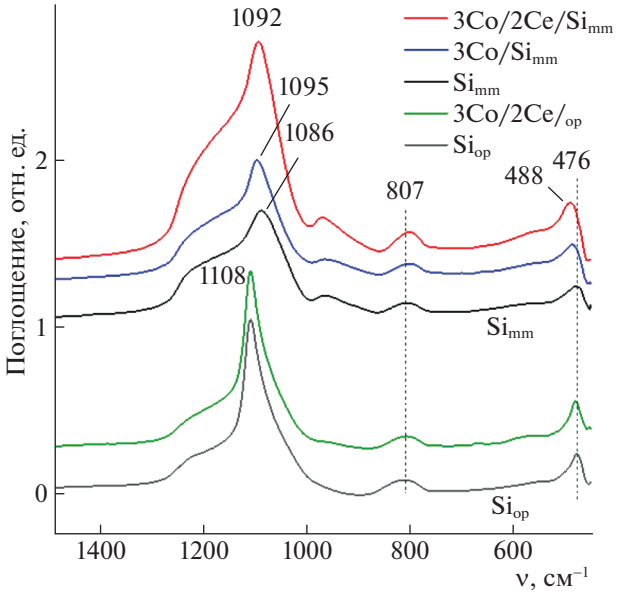

Рис. 5. ИК-спектры исходных и Co/Ce декорированных кремнеземов разного состава.

стом кремнеземе относительное количество Co и Ce на поверхности оказалось самым низким, несмотря на их высокое объемное содержание. Это согласуется с уменьшением объема пор (табл. 2) в образцах Si_{mm} после декорирования и свидетельствует о более сильном взаимодействии введенных компонентов с поверхностью мезо-микропористого кремнезема.

На опале доля кобальта на поверхности биметаллических систем зависит от порядка введения компонентов. В тех случаях, когда кобальт вводили вторым или совместно с церием, количество Co на поверхности оказывается выше, чем на монометаллическом аналоге $3Co/Si_{op}$ (отношение Co/Si увеличивается от 0.09 до 0.15–0.21 в присутствии церия). В то же время, при обратном порядке введения компонентов доля Co на поверхности значительно снижается. В результате атомное отношение Co/Ce на поверхности $2Ce/3Co/Si_{op}$ почти в 6 раз меньше, чем в образце $3Co–2Ce/Si_{op}$ аналогичного состава (0.26 и 1.6 соответственно). Соотношение Co/Ce на поверхности всех исследованных композитов ниже объемных отношений 3 : 1 и 4 : 1, наиболее близкие значения около 2 получены при совместном введении двух компонентов на опале Si_{op}, а также на образце $9Ce/15Co/Si_{mm}$ при их последовательном введении в Si_{mm}.

ИК-спектральное исследование образцов

Взаимодействие введенных оксидов кобальта и церия между собой и с поверхностью кремнеземов изучено методом просвечивающей Фурье-ИК-спектроскопии. На рис. 5 приведено сравнение спектров исходных и декорированных кремнеземов в области интенсивных полос колебаний носителей, снятых при высоком разбавлении KBr. Полосы поглощения в области 1100–1200 и 805–807 $см^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, полосы при 940 и 476 $см^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей Si–OH и Si–O–Si [40]. Из рисунка видно, что в случае макропористого опала Si_{op} введение оксидов металла мало отражается на положении полос Si–O–Si-колебаний. В то же время, для мезо-микропористого носителя Si_{mm} наблюдается смещение полос асимметричных валентных колебаний в область высоких частот (от 1086 $см^{-1}$ в исходном Si_{mm} до 1092 и 1096 $см^{-1}$ в $3Co/2Ce/Si_{mm}$ и $3Co/Si_{mm}$ соответственно). Полоса симметричных колебаний смещается при этом в сторону меньших частот. Кроме того, частота деформационных колебаний Si–O–Si при 476 $см^{-1}$ повышается до 484 или даже 488 $см^{-1}$ при введении только оксида кобальта или двух разных оксидов в $3Co/2Ce/Si_{mm}$. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о существовании взаимодействия поверхностных групп кремнезема Si_{mm} с модифицирующими добавками катионов кобальта и церия. Отметим, что взаимодействие церия с кремнеземами в большей степени отражается на спектрах кремний-кислородных носителей, чем введение кобальта.

На рис. 6 приведены ИК-спектры, полученные для более концентрированных смесей образцов с KBr. Появление двух отчетливых полос при 565–568 $см^{-1}$ (ν_1) и 661–662 $см^{-1}$ (ν_2), обусловленных валентными колебаниями связи металл–кислород, подтверждает образование шпинели оксида Co_3O_4 на поверхности модифицированных кремнеземов [23, 41, 42]. Полоса ν_1 связана с колебаниями Co^{3+} в октаэдрической позиции в решетке шпинели, а полоса ν_2 относится к колебаниям Co^{2+} в тетраэдрической дырке [41, 42]. Из рис. 6а видно, что в спектрах биметаллических композитов, полученных на опале, наблюдаются небольшие смещения полос колебаний Co_3O_4 в сторону высоких частот по сравнению с Co/Si_{op}. Наибольшие смещения (от 566 до 568 $см^{-1}$), сопровождающиеся уширением полосы, наблюдаются для ν_1 колебания $Co^{3+}–O$ в композитах, содержащих высокое количество оксида церия ($3Co/14Ce/Si_{op}$) или полученных при совместном введении двух оксидов ($3Co–2Ce/Si_{op}$). Аналогичные изменения в спектрах оксида кобальта отмечали ранее для систем $Co_3O_4–CeO_2$ [43], свиде-

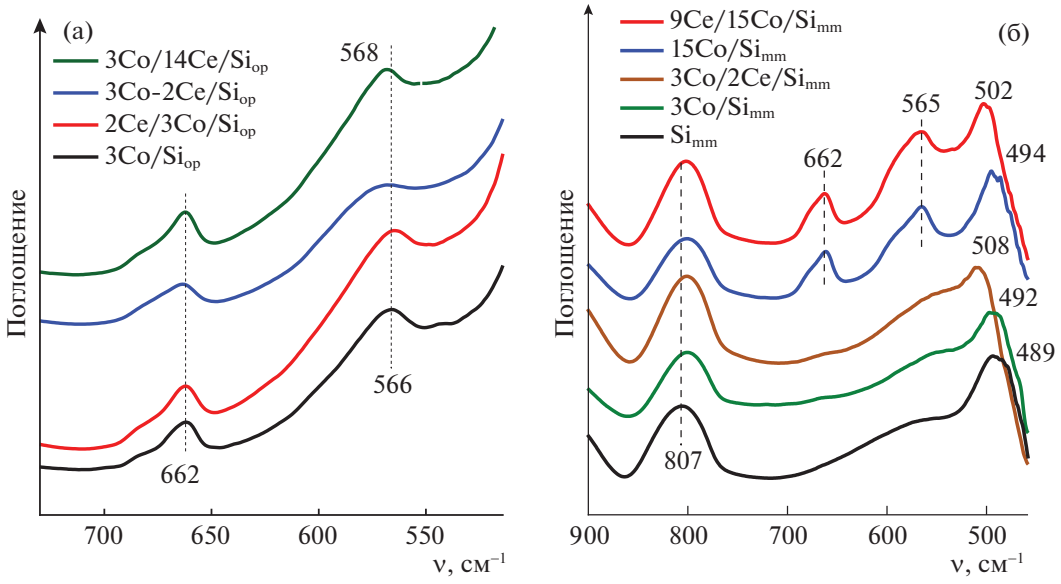

Рис. 6. ИК-спектры Co/Ce модифицированных кремнеземов Si_{op} (а) и Si_{mm} (б) разного состава.

тельствующие о взаимодействии оксидов двух металлов.

Из рис. 6б видно, что в спектрах Co- и Co/Ce-модифицированных кремнеземов Si_{mm}, содержащих 3% Co, полос поглощения, характерных для валентных колебаний ν_1 и ν_2 оксида Co_3O_4, не наблюдается, в отличие от спектров образцов такого же состава на Si_{op} (рис. 6а). Только при увеличении количества кобальта в 5 раз в спектрах композитов $15Co/Si_{mm}$ и $9Ce/15Co/Si_{mm}$ проявляются полосы шпинели оксида кобальта при 662 и 565 см$^{-1}$, положение которых мало зависит от присутствия церия. Однако, наличие последнего значительно влияет на положение полосы деформационных колебаний Si–O–Si исходного носителя Si_{mm}, наблюдаемое для больших разбавлений при 476 см$^{-1}$ (рис. 5) и при меньших разбавлениях образцов – при 489 см$^{-1}$ в виде широкого пика (рис. 6б). В модифицированных кремнеземах частота этого колебания повышается для всех образцов, а на композитах, содержащих церий, ее значение увеличивается до 502 и 508 см$^{-1}$ для $9Ce/15Co/Si_{mm}$ и $3Co/2Ce/Si_{mm}$ (рис. 6б). Наблюдаемые изменения в спектрах исходного носителя и отсутствие полос оксидов кобальта в спектрах модифицированных кремнеземов $3Co/Si_{mm}$ и $3Co/2Ce/Si_{mm}$ свидетельствуют о существенных взаимодействиях катионов кобальта и церия с поверхностными гидроксильными группами Si_{mm}. Это согласуется с данными РФЭ-спектроскопии, показывающими (табл. 3), что поверхностное содержание кобальта и церия даже в образцах с 15% Co оказывается значительно ниже их объемного содержания.

Таким образом, совокупность результатов физико-химических исследований образцов свидетельствует о том, что распределение оксидов кобальта и церия, дисперсность частиц и электронное состояние металлов в значительной степени определяются морфологией частиц SiO_2 и характером взаимодействия введенных оксидов между собой и с поверхностью кремнезема. Эти различия в строении образцов отражаются на их поведении в CO-PROX-процессе.

Катализ селективного окисления CO

Типичные температурные зависимости конверсии CO приведены на рис. 7 на примерах образцов $2Ce/3Co/Si_{op}$ и $3Co/14Ce/Si_{op}$ в сравнении с полученными ранее [23] данными для монометаллического образца $3Co/Si_{op}$. Приведенные зависимости имеют вид, типичный для конверсии CO в присутствии избытка водорода. При достижении определенной температуры (T_{max}) конверсия начинает снижаться из-за конкуренции с нежелательным процессом окисления H_2 [23, 32, 44]. Кривые, полученные в циклах нагрева и охлаждения, практически совпадают. На наиболее активном биметаллическом образце $2Ce/3Co/Si_{op}$ максимальная конверсия CO близка к 100% и лишь немного снижается при повышении температуры, в отличие от монометаллического композита $3Co/Si_{op}$, где конверсия CO при 170°C составляет менее 90% и затем резко снижается. Усиление каталитической способности оксида кобальта при введении оксида церия хорошо известно, хотя оксид церия в окислении CO не активен [28–32]. Действи-

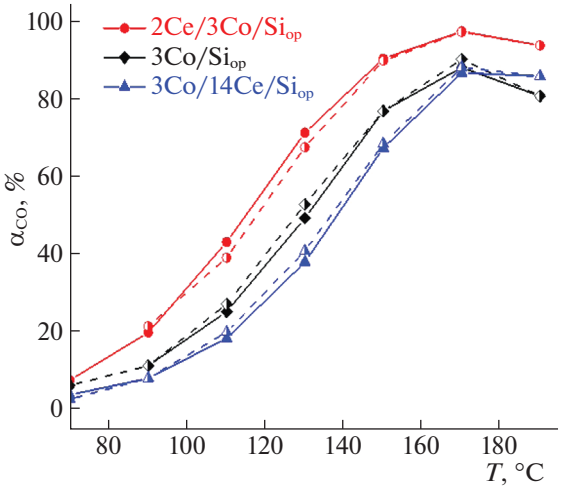

Рис. 7. Температурные зависимости конверсии CO (α_{CO}) в PROX на Co/Ce–Si$_{op}$. Показаны циклы нагревания (сплошные линии и целые символы) и охлаждения (пунктир и незаполненные символы).

тельно введение большего количества церия (Co/Ce = 0.5) привело к меньшей активности катализатора 3Co/14Ce/Si$_{op}$ при низких температурах по сравнению даже с 3Co/Si$_{op}$. При повышении температуры его активность увеличивается, максимальная конверсия CO достигает значений, полученных на монометаллическом образце, и практически не падает при повышении температуры до 190°C.

Каталитические свойства изученных образцов сопоставлены в табл. 4. Из сравнения данных для образцов оптимального состава на опале с последовательным (2Ce/3Co/Si$_{op}$) и одновременным (3Co–2Ce/Si$_{op}$) введением компонентов видно, что порядок их введения мало влияет на каталитические свойства. Существенный эффект оказывает выбор кремнезема. Как моно-, так и биметаллический образцы на Si$_{mm}$ с содержанием 3% Co оказались мало активны в окислении CO

Таблица 4. Температуры T_{50} и T_{max} и максимальные значения конверсии CO для исследованных образцов

Образец	T_{50}, °C	T_{max}, °C	CO_{max}, %
3Co/Si$_{op}$	128	170	90
3Co-2Ce/Si$_{op}$	124	170	96
2Ce/3Co/Si$_{op}$	118	170	97
3Co/14Ce/Si$_{op}$	138	170	88
3Co/Si$_{mm}$	215	230	58
3Co/2Ce/Si$_{mm}$	215	230	58
15Co/Si$_{mm}$	145	170	78
9Ce/15Co/Si$_{mm}$	155	190	75

(T_{50} > 200°C). При повышенных температурах в значительной степени протекает окисление водорода, поэтому на таких катализаторах не удается достичь высокой конверсии CO. Повышение содержания Co в образцах 15Co/Si$_{mm}$ и 9Ce/15Co/Si$_{mm}$ привело к некоторому улучшению каталитических свойств, однако даже такие образцы с пятикратно увеличенным количеством кобальта уступают по активности декорированным опалам. Кроме того, как видно из табл. 4, в случае Si$_{mm}$ введение оксида церия не только не улучшает, а даже несколько снижает каталитическую способность оксида кобальта.

Причины этих различий заключаются в разном характере распределения вводимых оксидов в структуре кремнеземов Si$_{op}$ и Si$_{mm}$. Прежде всего, в структуре опала, состоящего из плотно упакованных частиц непористого кремнезема, в промежутках между сферами формируются достаточно крупные частицы Co_3O_4. Такие частицы меньше подвержены взаимодействию с силанольными группами кремнезема, в них легче осуществляются необходимые для катализа электронные переходы в паре Co^{3+}/Co^{2+} [23]. Частицы оксида церия по данным рентгеновской дифракции, независимо от структуры кремнезема, имеют близкий размер около 2 нм (табл. 2), однако различно их распределение в Si$_{op}$ и Si$_{mm}$. В опале они, скорее всего, формируются на поверхности крупных частиц оксида кобальта в промежутках между непористыми сферами SiO_2, это обеспечивает наиболее благоприятные условия для проявления синергического эффекта Co и Ce в катализе. Его причины связаны с формированием новых активных центров Co–O–Ce, появлением дополнительного источника активного кислорода и увеличением стабильности оксида кобальта к восстановлению и отравлению продуктами окисления CO_2 и H_2O при взаимодействии с оксидом церия [28–32, 44].

Значительная поверхность, развитая тонкостенная пористая структура Si$_{mm}$ (табл. 2) приводят к появлению на поверхности большого числа реакционноспособных силанольных групп [45], с которыми и происходит, в первую очередь, взаимодействие вводимых прекурсоров. По данным ИК-спектроскопии в образцах с низким (3%) содержанием кобальта оксиды кобальта не формируются, такие образцы малоактивны в катализе.

Увеличение содержания кобальта до 15% приводит к появлению мелкодисперсных частиц Co_3O_4, размер которых около 5 нм и соизмерим с размером пор в Si$_{mm}$. Такие частицы, скорее всего, находятся в порах кремнезема, о чем свидетельствует низкая поверхностная концентрация кобальта (табл. 3). Введенный дополнительно оксид церия, обладающий склонностью к взаимо-

действию с поверхностью кремнезема, вероятно, занимает свободные участки поверхности или частично блокирует поры кремнезема, в которых расположены активные в катализе Co-содержащие частицы. Это приводит к некоторому снижению каталитической активности биметаллического образца по сравнению с Co-содержащим аналогом (табл. 4). Кроме того, как следует из данных РФЭС (табл. 3) в таком образце значительное количество кобальта сохраняется в мало активном состоянии Co^{2+}, как было в исходном нитрате кобальта. Это тоже указывает на сильное и неблагоприятное для катализа взаимодействие с силанольными группами поверхности, вероятно, даже с образованием кобальт филосиликатов [46].

Таким образом, наиболее благоприятные условия для проявления совместного действия Co и Ce обеспечиваются при их введении в крупные поры в промежутках между сферами в структуре опала. Небольшая поверхность и отсутствие системы мелких пор приводит к тому, что частицы оксида церия образуются преимущественно на поверхности оксида кобальта. Это приводит к формированию новых активных центров Co–O–Ce, в которых легко осуществляются электронные переходы в парах Co^{3+}/Co^{2+} и Ce^{3+}/Ce^{4+}, ответственные за каталитическую активность. Такие образцы сопоставимы или даже превосходят по активности катализаторы на основе массивных оксидов кобальта и церия, например, для 10% Co_3O_4/CeO_2 при 175°C достигнута 94% конверсия CO [29]. При обратном нанесении 10% CeO_2 на поверхность Co_3O_4 окисление CO преобладает при температурах до 175°C, затем начинается окисление H_2 и конверсия CO уменьшается [44]. Нанесенные катализаторы на основе модифицированных Co и Ce цеолитов в аналогичных условиях позволили достичь 95% конверсии CO при 190°C [32]. Их активность связана с формированием новых каталитических центров в порах цеолитов. В то же время декорированные оксидами Co и Ce мезо-микропористые кремнеземы Si_{mm} оказались малоактивны, в них сильное взаимодействие активных компонентов с носителем препятствует их совместному действию в катализе. Подобный эффект ослабления совместного действия Cu и Ce в CO-PROX процессе при увеличении удельной поверхности SiO_2 от 20 до 650 $м^2/г$ обнаружен в работе [47]. Сопоставляя эти данные с результатами нашей работы, можно заключить, что низкая удельная поверхность кремнезема способствует лучшему контакту между активными компонентами и повышению эффективности их совместного действия катализаторов. На этом основании представляется, что синтетический опал может быть перспективным носителем для формирования биметаллических катализаторов разных процессов. Его регулярная структура и система широких пор в промежутках между сферами кремнезема, обеспечивающие формирование и стабилизацию активной фазы и создающие благоприятные условия для диффузии реагентов и продуктов процессов, а также химическая инертность и высокая термическая устойчивость позволяют рассматривать его как нанореактор для реализации каталитических процессов.

Синтез и структурный анализ материалов проведен в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, тема № 0040-2019-0012. Спектральные исследования и каталитические испытания проведены в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7 и ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, тема 122040500058-1 “Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами”. СЭМ- и РФЭС-данные получены с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farrando-Perez J., Lopez C., Silvestre-Albero J., Gallego-Gómez F.* // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. P. 22008. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07278
2. *Meletov K.P., Efimchenko V.S., Korotkova M.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.297
3. *Deepanjali Gautam K., Ullas A.V.* // Mater. Today: Proc. 2023. V. 74. Part 4. P. 713. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.281
4. *Walcarius A., Mercier L.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4478–4511. https://doi.org/10.1039/B924316J
5. *Qiang T., Zhu R.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 819. P. 152929. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152929
6. *He Q., Shi J.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 91. https://doi.org/10.1002/adma.201303123
7. *Gisbert-Garzarán M., Lozano D., Matsumoto K. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 9656–9666.
8. *Majeed S., Nawaz R., Rasheed T., Bilal M.* Micro and nano technologies, nanomaterials for biocatalysis, Chapter 6 – Silica-based nanomaterials in biocatalysis, Elsevier, 2022. P. 171.
9. *Muñoz-Pina S., Amorós P., El Haskouri J. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1927. https://doi.org/10.3390/nano10101927

10. *Kumar A., Madden D.G., Lusi M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. P. 14372. https://doi.org/10.1002/anie.201506952
11. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* Ordered Mesoporous Materials. Wiley, 2013. P. 523.
12. *Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C.L. et al.* // Materials. 2013. V. 6. P. 4139. https://doi.org/10.3390/ma6094139
13. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 11333. https://doi.org/10.1039/D0NR00732C
14. *Ribeiro P.C., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M.* // Ceram. 2014. V. 40. P. 2035. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.115
15. *Xantini Z., Erasmus E.* // Polyhedron. 2021. V. 193 P. 114769. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114769
16. *Chong C.C., Cheng Y.W., Bahari M.B. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 24687. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.086
17. *Liu Y., Wang Z., Zhao W. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 455. P. 140622. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140622
18. *Jiang X., Tang X., Tang L. et al.* // Ceram. 2019. V 45. P. 7673. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.067
19. *Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Томкович М.В. и др.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1404. https://doi.org/10.31857/S0002337X22120077
20. *Курдюков Д.А., Певцов А.Б., Смирнов А.Н. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 6. С. 1176. https://doi.org/10.1134/S1063783416060275
21. *Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А. и др.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. № 4. С. 535. https://doi.org/10.1134/S1061933X11040156
22. *Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Томкович М.В. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 954. https://doi.org/10.31857/S0002337X21090050
23. *Eurov D.A., Rostovshchikova T.N., Shilina M.I. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579. P. 152121. https://doi.org/0.1016/j.apsusc.2021.152121
24. *Freund H.-J., Meijer G., Scheffler M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 10064. https://doi.org/10.1002/anie.201101378
25. *Royer S., Duprez D.* // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 1. P. 24. https://doi.org/10.1002/cctc.201000378
26. *Jing P., Gong X., Liu B., Zhang J.* // Catal. Sci. Technol. 2020. № 10. P. 919. https://doi.org/10.1039/C9CY02073J
27. *Marino F., Descorme C., Duprez D.* // Appl. Catal. B. 2005. V. 58. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.12.008
28. *Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Marrero-Jerez J. et al.* // Ceram. 2016. V. 46. P. 7462. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.151
29. *Gawade P., Bayram B., Alexander A.-M.C., Ozkan U.S.* // Appl. Catal. B. 2012. V. 128. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.032
30. *Zhang L., Zhang L., Xu G. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 13418. https://doi.org/10.1039/c7nj02542d
31. *Shilina M., Udalova O., Krotova I. et al.* // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 2556. https://doi.org/10.1002/cctc.201902063
32. *Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V. et al.* // Kin. Cat. 2021. V. 62. P. 798. https://doi.org/10.1134/S0023158421060082
33. *Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Maslakov K.I. et al.* // Appl. Sur. Sci. 2022. V. 594. P. 153473. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153473
34. *Тетерин Ю.А., Соболев А.В., Белик А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 6. С. 1061. https://doi.org/10.1134/S0044451019060105
35. *Medvedeva A., Makhonina E., Pechen L. et al.* // Materials. 2022. V. 15. № 22. P. 8225. https://doi.org/10.3390/ma15228225
36. *Qiao L., Xiao H.Y., Meyer H.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 31. P. 4628. https://doi.org/10.1039/C3TC30861H
37. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 310.
38. *Kurdyukov D.A., Chernova E.N., Russkikh Y.V. et al.* // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1513. P. 140. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.043
39. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 223. P. 225. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018
40. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 459.
41. *Wang Y.-Z., Zhao Y.-X., Gao C.-G., Liu D.-S.* // Catal. Lett. 2007. V. 116. P. 136. https://doi.org/10.1007/s10562-007-9099-4
42. *Tang C.-W., Wang C.-B., Chien S.-H.* // Termochim. Acta. 2008. V. 473. № 1–2. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015
43. *Hou X.-D., Wang Y.-Z., Zhao Y.-X.* // Catal. Lett. 2008. V. 123. P. 321. https://doi.org/10.1007/s10562-008-9426-4
44. *Lukashuk L., Föttinger K., Kolar E. et al.* // J. Catal. 2016. V. 344. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.09.002
45. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 49.
46. *Puskas I., Fleisch T.H., Hall J.B. et al.* // J. Catal. 1992. V. 134. № 2. P. 615. https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90347-K
47. *Tiscornia I.S., Lacoste A.M., Gomez L.E. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. № 11. P. 6636. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.126