

## ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pt В ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА

© Е. А. Мартыненко<sup>1</sup>, С. В. Востриков<sup>1</sup>, А. В. Буланова<sup>2</sup>, Р. В. Шафигулин<sup>2</sup>,  
А. А. Пимерзин

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

<sup>2</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева,  
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34  
E-mail: martynenko.ea@samgtu.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2020 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 25 декабря 2020 г.

*Синтезированы мезоструктурированные силикаты MCM-48, SBA-15 и MCM-41 и на их основе — соответствующие упорядоченные мезопористые углероды CMK-1, CMK-3 и CS41. Неупорядоченный мезопористый углерод WMC был синтезирован на основе аморфного SiO<sub>2</sub>. Полученные углеродные материалы использовались в качестве носителей для Pt-электрокатализаторов, которые испытывались в модельной реакции восстановления кислорода. Носители и катализаторы исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Катализатор на основе упорядоченного углеродного материала CMK-1 проявляет более высокую активность по сравнению с катализаторами на основе CMK-3, CS41 и WMC. Полученные результаты показывают, что морфология пор углеродных носителей играет важную роль в электрокаталитической активности частиц Pt и правильный выбор углеродных носителей может обеспечить значительную экономию затрат за счет снижения содержания металла в катализаторе.*

Ключевые слова: мезопористые силикаты; мезопористый углерод; восстановление кислорода; Pt-катализаторы

DOI: 10.31857/S0044461821030130

Водородно-кислородные топливные элементы находятся в центре внимания научных исследований вследствие их высокой экологичности и низких рабочих температур. Основными препятствиями на пути к повсеместному применению таких топливных элементов являются их стоимость и надежность работы электродных материалов. В таких ячейках катодные

катализаторы обычно содержат частицы платины, нанесенные на углеродные материалы. Главными недостатками платиновых катализаторов являются высокая стоимость, ограниченность запасов, деградация под действием CO и (или) других примесей, нестабильная работа в кислых средах. Для решения перечисленных проблем ученые по всему миру

пытаются минимизировать количество платины в электродных материалах за счет модификации катализаторов восстановления кислорода.

Выбор углеродных материалов в качестве носителей обусловлен их высокой электропроводностью, химической стабильностью как в кислой, так и в щелочной среде и низкой стоимостью. Наиболее часто применяется мезопористый углерод, в котором преобладают мезопоры размером 2–50 нм, поскольку микропоры затрудняют диффузию молекул и ионов, а макропоры не дают высокой площади поверхности. Традиционным методом синтеза мезопористых углеродных материалов является карбонизация сахарозы или других органических прекурсоров внутри пор силикатных материалов с последующим удалением силикатной матрицы раствором HF или NaOH. Применение в качестве темплата структурированных силикатных материалов позволяет получить мезопористый углерод с упорядоченной структурой пор. Высокая удельная поверхность этих материалов позволяет повысить дисперсность нанесенного металла, а единая система взаимосвязанных мезопор способствует эффективной диффузии реагентов к активным центрам [1–3]. Такие материалы в последнее время активно исследуются в качестве электродных материалов с точки зрения увеличения производительности катализаторов и, следовательно, их конечного применения.

Большинство исследований сосредоточено на изучении влияния удельной площади поверхности, размера пор и химического состава поверхности углеродных носителей на активность и стабильность катализаторов [4]. В работе [5] показано влияние морфологии пор углеродных носителей на электрокаталитическую активность частиц Pt при примерно одинаковых характеристиках пор носителя (объем пор, площадь поверхности, размер мезопор). Основываясь на этих данных, можно сделать вывод, что текстурные характеристики являются очень важными свойствами углеродных материалов с точки зрения каталитической активности.

Цель работы — изучение влияния морфологии мезопористого углерода на активность Pt-содержащих катализаторов в реакции электровосстановления кислорода.

### Экспериментальная часть

Синтезированы четыре вида мезопористых углеродных материалов — WMC (wormhole-like mesoporous carbon), CMK-1, CMK-3 и CS41, для которых в качестве темплатов использовали коммерче-

ский оксид кремния SiO<sub>2</sub> (99.8%, CAS 112945-52-5, Sigma-Aldrich), и мезопористые силикаты, синтезированные нами по известным методикам: SBA-15 [6], MCM-48 [7], MCM-41 [8].

Для получения мезопористых углеродов синтезированные образцы силикатных материалов дважды пропитывали водным раствором сахарозы, содержащим серную кислоту, аналогично методике [3]. Карбонизацию завершали пиролизом с нагревом до 600°C в атмосфере азота. Полученный углерод-силикатный композит обрабатывали раствором HF при температуре 50°C в течение 3 ч для удаления силикатного темплата. Полученный таким образом углеродный материал фильтровали, промывали этанолом и сушили при температуре 120°C. Полученные углеродные материалы обозначали с использованием международной номенклатуры: образец на основе MCM-48 — CMK-1, SBA-15 — CMK-3, MCM-41 — CS41, SiO<sub>2</sub> — WMC.

Для приготовления катализаторов на углеродные носители наносили активный компонент (5 мас%) методом однократной пропитки по влагоемкости. В качестве прекурсора использовали раствор хлороплатиновой кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (199.9 мг·мл<sup>-1</sup>, CAS 18497-13-7, Sigma-Aldrich). Пропитанные образцы выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре, а затем сушили при 60°C в течение 6 ч и прокаливали при 200°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода (марка А, 99.99%, АО ЛГР) при 350°C в течение 2 ч.

С использованием вышеописанной методики нами дополнительно был синтезирован образец, нанесенный на широко распространенный углеродный носитель Vulcan XC-72.

Текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 (Quantochrome instruments). Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Восстановленные образцы катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью микроскопа Tecnai G2 20 (FEI) с LaB<sub>6</sub> катодом, разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы помещали на перфорированную углеродную пленку на медной сетке, затем для каждого образца получали 10–15 микрофотографий. С целью определения средних размеров частиц металла на поверхности снимки с высоким разрешением анализировали с помощью метода Фурье.

Термогравиметрические анализы были выполнены на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в интервале температур 35–800°C при скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> в потоке воздуха с расходом 200 мл·мин<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ на малых углах проводили на дифрактометре MiniFlex 300/600 + (Rigaku), излучение CuK $\alpha$  в диапазоне 2 $\theta$  1°–80°.

Исследование электрохимического поведения полученных материалов проводили с использованием потенциостата-гальваностата ИПС-15-1 и установки ВЭД-06М (ООО «НТФ «Вольта») в стеклянной трехэлектродной ячейке с вращающимся дисковым электродом, площадь которого составляла 0.07 см<sup>2</sup> (диаметр ~3 мм). В качестве электролита использовали 0.1 М раствор КОН, насыщенный кислородом (99.99%, АО ЛГР) при атмосферном давлении (через рабочий раствор не менее 30 мин пропускали ток кислорода). Потенциодинамические исследования проводили при скорости вращения дискового электрода 1500 об·мин<sup>-1</sup>. Рабочий диапазон потенциалов рабочего электрода составлял  $-1.2 \pm 0.5$  В, скорость развертки потенциала — 20 мВ·с<sup>-1</sup>. Исследуемый образец катализатора диспергировался в изопропиловом спирте с помощью ультразвука не менее 60 мин. Полученные таким образом каталитические чернила наносили на торец обезжиренного стеклоглеродного электрода. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (SCE, Ag/AgCl). Оценку электрохимически активной площади поверхности определяли путем измерения заряда, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода в процессе регистрации циклической вольтамперограммы.

## Обсуждение результатов

Кривые адсорбции–десорбции азота, зарегистрированные для синтезированных силикатных материалов (рис. 1, *a*), относятся к типу IV (классификация IUPAC) и хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе для данных мезопористых материалов [9].

Для изотермы адсорбции SiO<sub>2</sub> характерна петля гистерезиса в области высоких парциальных давлений азота (0.65–0.9), что свидетельствует о наличии крупных пор с широким распределением по размерам с пиком около 9 нм (рис. 2, *a*). Изотерма образца SBA-15 характеризуется четкой петлей гистерезиса в области парциальных давлений  $P/P_0 = 0.6–0.7$ , что, согласно литературным данным, соответствует капиллярной конденсации и десорбции в открытых цилиндрических порах [10, 11].

Для мезопористых силикатов MCM-48 и MCM-41 наблюдается типичная изотерма адсорбции без петли гистерезиса с резким перегибом при относительных давлениях  $P/P_0$  между 0.2 и 0.4, что обусловлено капиллярной конденсацией внутри пор [12, 13].

Для коммерческого SiO<sub>2</sub> характерны малая площадь поверхности и широкое распределение пор по размерам (рис. 2) по сравнению с мезоструктурированными силикатами MCM-41, MCM-48 и SBA-15 (табл. 1), для которых характерны высокие значения площади поверхности и узкое распределение пор по размерам.

Для синтезированных углеродных материалов характерны изотермы IV типа с четкой петлей гистерезиса (рис. 1, *b*), что свидетельствует о мезопористой природе подготовленных образцов. Изотерма адсорбции–десорбции для угля Vulcan XC-72 относится

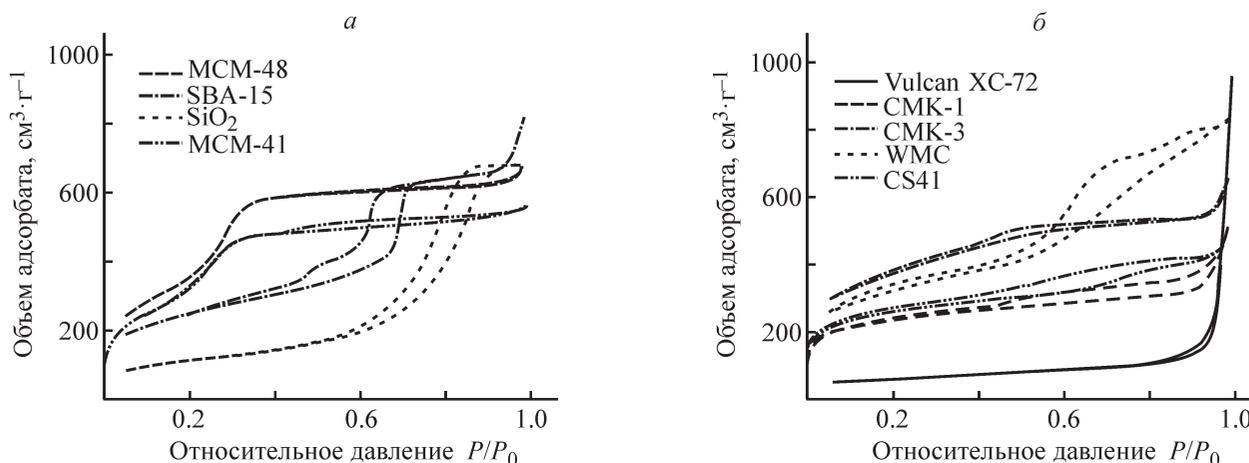


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота синтезированных силикатных (*a*) и углеродных материалов (*b*).

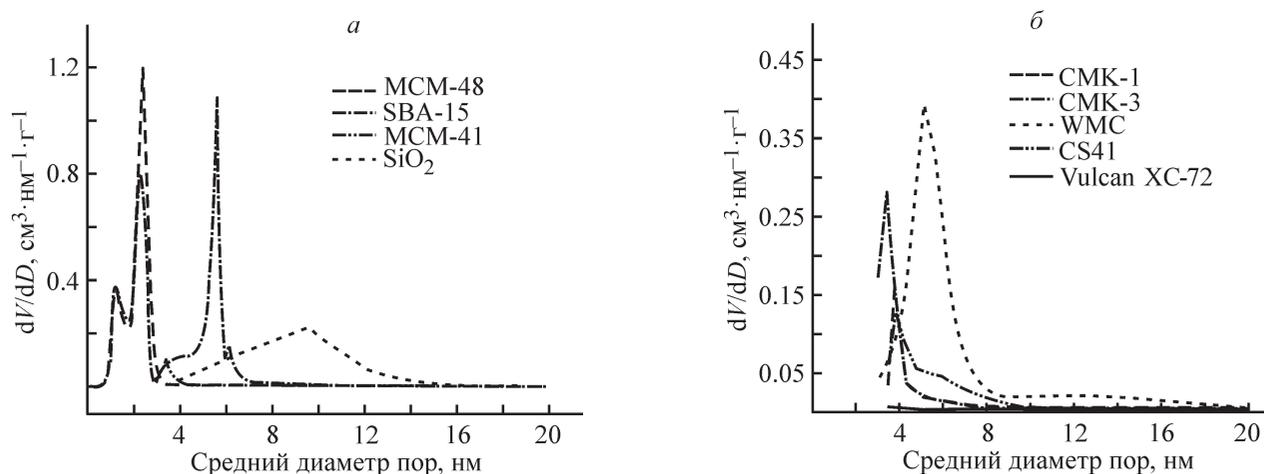


Рис. 2. Распределение пор по диаметру в силикатных (а) и углеродных материалах (б).

к типу II в соответствии с классификацией IUPAC. Это говорит о том, что этот материал обладает малой пористостью и низкой площадью поверхности  $\sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Площадь поверхности углеродных материалов WMC ( $1082 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и CMK-3 ( $1279 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) превосходит площадь поверхности исходных силикатных темплатов ( $\text{SiO}_2$  и SBA-15 соответственно). Однако углеродный материал WMC имеет примерно такой же объем пор, как и исходный аморфный  $\text{SiO}_2$ , в то время как для CMK-3 (SBA-15) объем пор уменьшился почти в 2 раза. Для образцов WMC ( $\text{SiO}_2$ ) и CMK-3 (SBA-15) характерно узкое распределение пор по размерам со средним размером 5 и 3 нм соот-

ветственно (рис. 2, б). У обоих образцов увеличился объем микропор, которые образовались в результате карбонизации углеродного прекурсора [14]: для WMC ( $\text{SiO}_2$ ) объем микропор составляет около 9% от общего объема пор, а для образца CMK-3 (SBA-15) — около 70%.

Для образцов CS41 (MCM-41) и CMK-1 (MCM-48) общий объем пор (мезо- и микропоры) возрос по сравнению с исходными силикатными темплатами. При этом объем микропор углеродных материалов снизился примерно в 2 раза (в сравнении с силикатами), что, видимо, связано с частичной закупоркой микропор углеродным прекурсором.

Таблица 1

Текстуальные характеристики синтезированных силикатных, углеродных материалов и катализаторов

Образец	Площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор $V_{\text{P}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$			Диаметр пор $D_{\text{P}}$ , нм
		общий	микропоры	мезопоры	
$\text{SiO}_2$	360	0.99	0	0.99	9.5
SBA-15	849	0.86	0.11	0.75	5.6
MCM-41	1334	0.83	0.64	0.19	3.4
MCM-48	1561	1.01	0.79	0.22	2.7
Vulcan XC-72	209	1.43	0.05	1.38	—
WMC ( $\text{SiO}_2$ )	1082	1.02	0.09	0.93	5.1
CMK-3 (SBA-15)	1137	0.50	0.36	0.14	3.4
CS41 (MCM-41)	883	0.46	0.31	0.15	3.8
CMK-1 (MCM-48)	802	0.48	0.31	0.17	3.8
Pt/WMC	725	1.03	0.07	0.96	5.1
Pt/CMK-3	834	0.42	0.23	0.19	3.8
Pt/CS41	618	0.46	0.23	0.23	3.8
Pt/CMK-1	532	0.49	0.21	0.27	3.8

При нанесении металла значения  $S_{БЭТ}$  для всех образцов снижались на 25–30%. В случае упорядоченных углеродов СМК-1, СМК-3, СС41 объем микропор также немного снижался, а объем мезопор соответственно возрастал, что, возможно, связано с условиями термообработки при приготовлении катализаторов и частичной утратой упорядоченной структуры [15].

Наличие упорядоченной структуры у синтезированных мезопористых силикатов устанавливали методом дифракции рентгеновских лучей (дифрактограммы не приведены). На дифрактограммах образца МСМ-48 наблюдалось наличие трех пиков при  $2\theta = 2.5^\circ$ ,  $3.1^\circ$  и  $4.9^\circ$ , что соответствует (211), (220) и (332) кристаллическим граням, которые принадлежат кубической пространственной группе  $Ia3d$  [8]. Рентгеновская дифрактограмма МСМ-41 показала характерные пики, а именно интенсивный пик (100) и два небольших пика (110) и (200), свидетельствующие о регулярной структуре МСМ-41, которая соответствует пространственной группе  $rbm$ . На дифрактограммах образца SBA-15 наблюдались интенсивный пик  $2\theta = 0.8^\circ$  и два небольших пика в диапазоне  $1.6^\circ$ – $2^\circ$ , которые индексируются как (100),

(110), и (200) и соответствуют двумерной гексагональной структуре.

Также наличие упорядоченной пористой структуры у синтезированных материалов подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На микрофотографиях (рис. 3) видна система пор, что согласуется с ранее опубликованными данными для этой серии материалов [16, 17]. В образце Pt/WMC ( $\text{SiO}_2$ ) частицы платины равномерно распределены по поверхности углерода и представляют собой мелкие кристаллиты с узким распределением частиц по размерам (рис. 3).

Термическое разложение синтезированных углеродных материалов и Pt-содержащих катализаторов исследовали методом совмещенного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. На кривых (рис. 4, а) можно выделить две хорошо различимые области потери массы этих материалов: в интервале температур 100–120 и 350–620°C. Незначительная потеря массы, наблюдаемая при 100–120°C, в основном связана с десорбцией воды с поверхности и пор носителя. Основная потеря массы из-за окисления углерода наблюдалась в интервале температур 350–620°C (рис. 4, а).

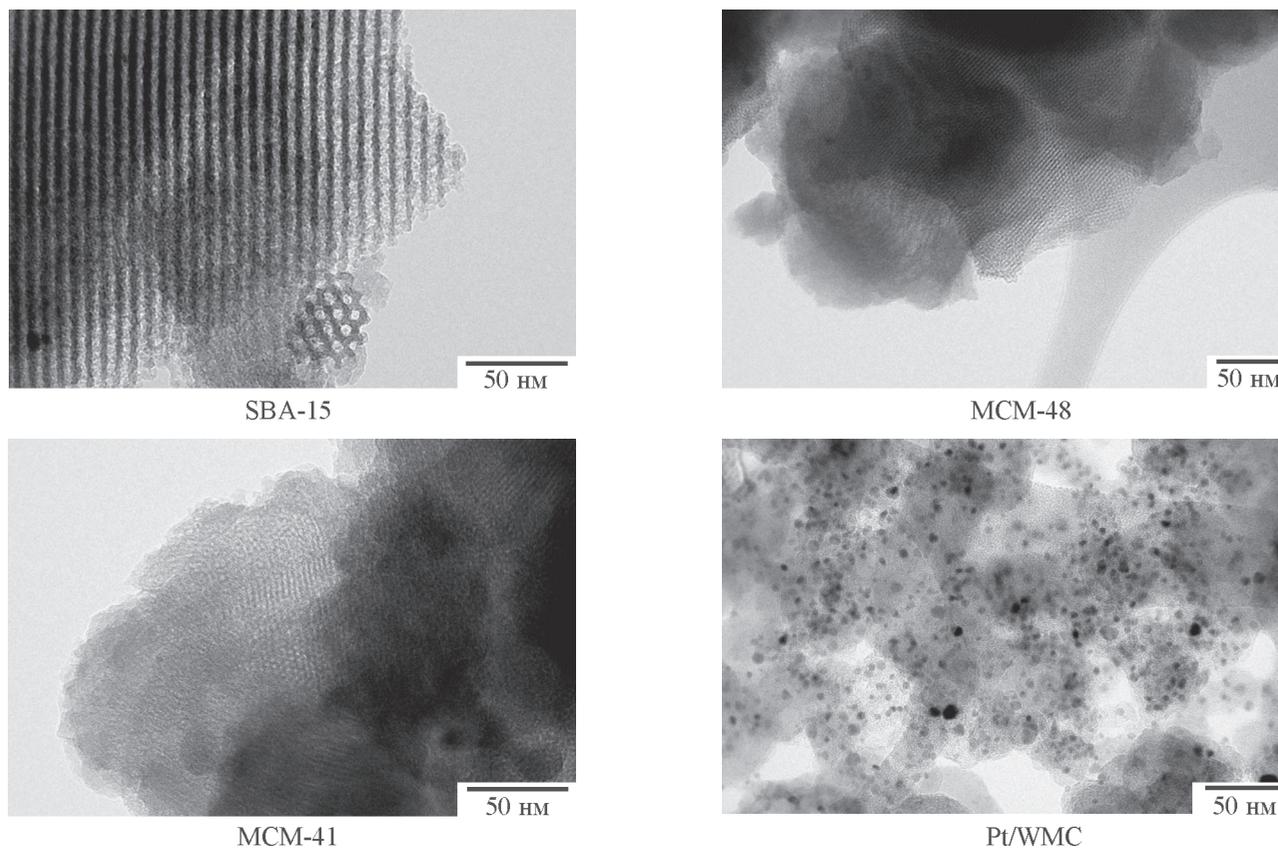


Рис. 3. Изображения образцов синтезированных мезопористых силикатов и нанесенного катализатора Pt/WMC, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

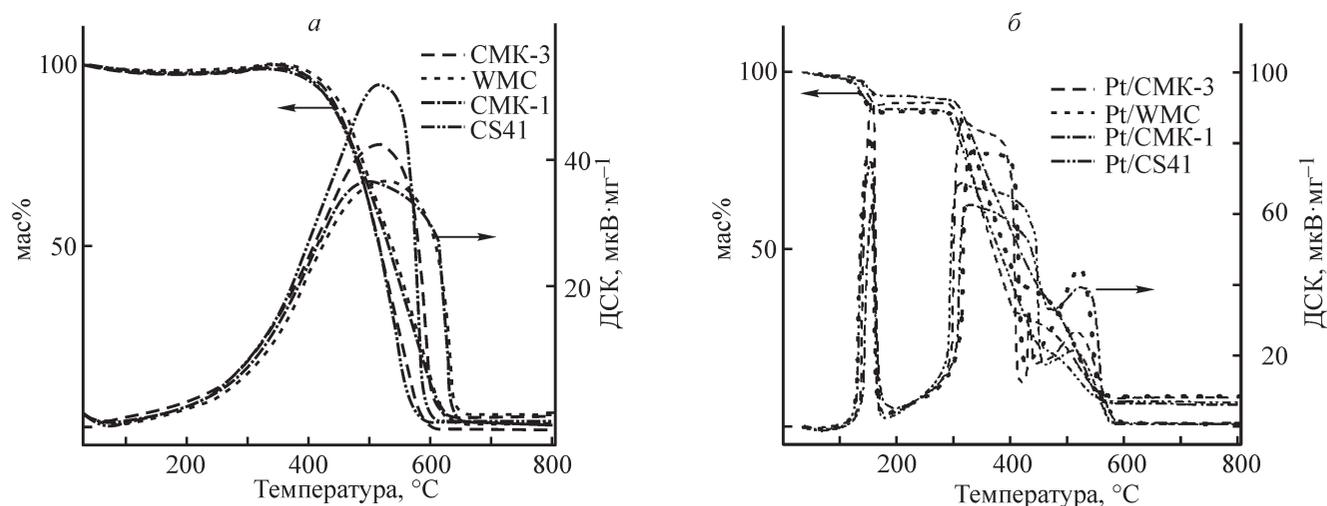


Рис. 4. Кривые совмещенного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа углеродных материалов (а) и Pt-содержащих катализаторов (б).

Поведение образцов с нанесенным металлом (рис. 4, б) в условиях термогравиметрического анализа было примерно одинаковым — незначительная потеря массы в интервале 120–150°C, что связано с десорбцией воды, и значительная потеря массы за счет окисления углерода наблюдалась в интервале температур 300–550°C. При температуре выше 600°C никакой дальнейшей потери массы у образцов не наблюдалось, а металлический остаток составлял 6–8 мас%.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в атмосфере воздуха для всех образцов наблюдались экзотермические реакции, обусловленные окислением углерода. Для углеродных материалов пиковые температуры ДСК наблюдаются при ~500°C, а для платиновых катализаторов — при ~300°C. Более низкая температура окисления для образцов, содержащих Pt, объясняется мелкодисперсными частицами Pt, которые катализируют реакцию окисления [18].

Для оценки влияния структурной морфологии синтезированных углеродных материалов-носителей

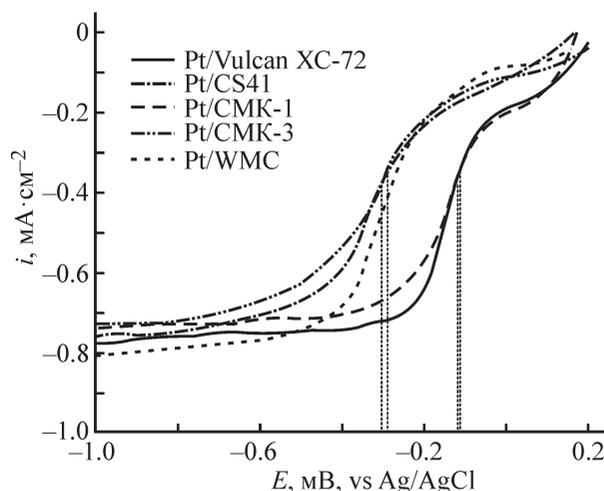


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенным Pt-катализатором в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН.

лей на электрохимическую активность платины в реакции восстановления кислорода были определены линейные вольт-амперные характеристики всех

**Таблица 2**  
Характеристики нанесенных Pt-катализаторов

Образец	Электрохимически активная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup> Pt	Начальный потенциал $E_{\text{onset}}$ , В	Потенциал полувольты $E_{1/2}$ , В	Предельная плотность тока $i$ , mA·cm <sup>-2</sup>
Pt /Vulcan XC-72	7	-0.066	-0.118	-0.76
Pt/WMC	2	-0.040	-0.287	-0.80
Pt/CMK-3	10	-0.018	-0.291	-0.73
Pt/CS41	3	-0.178	-0.304	-0.75
Pt/CMK-1	19	-0.055	-0.112	-0.73

образцов. Кривые поляризации для указанной окислительно-восстановительной реакции фиксировались в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при температуре 25°C. Значения предельного тока для всех образцов примерно одинаковы (табл. 2), поэтому начальный потенциал  $E_{\text{onset}}$  и потенциал полуволны  $E_{1/2}$  являются основными параметрами для сопоставления каталитических характеристик материалов (рис. 5). Среди синтезированных образцов самую высокую активность продемонстрировал образец, нанесенный на СМК-1 (углеродный материал на основе МСМ-48). Значение  $E_{1/2}$  для Pt/СМК-1 и Pt/Vulcan XC-72 составило  $-0.11$  В, а для образцов Pt/СМК-3, Pt/CS41 и Pt/WMC потенциал полуволны определен как  $-0.3$  В. Таким образом, из синтезированных нами образцов только СМК-1 может сравниться по активности с Pt/Vulcan XC-72, активность остальных образцов по сравнению с ним довольно низка. Полученные данные свидетельствуют о том, что при нанесении одного и того же количества Pt можно получить высокоактивный электрокатализатор в случае использования в качестве носителя углерода с упорядоченной структурой. Это подтверждается высоким значением электрохимически активной площади поверхности для образца Pt/СМК-1 (табл. 2).

Следует отметить, что образцы на основе СМК-3 (SBA-15) и CS41 (МСМ-41), для которых характерна упорядоченная структура с прямыми каналами, проявили более низкую активность по сравнению с образцом СМК-1 (МСМ-48) с извилистыми мезопорами. Видимо, упорядоченная структура с высокой связностью мезопор в образце Pt/СМК-1 позволяет обеспечить более легкий массоперенос и, следовательно, более легкий доступ реагентов к Pt-активным центрам [5]. Согласно литературным данным, высокая удельная поверхность упорядоченных мезопористых углеродов позволяет повысить дисперсность нанесенного металла, что положительно сказывается на каталитической активности образцов [19]. При этом образцы катализаторов на основе СМК-3 (SBA-15), CS41 (МСМ-41) и WMC ( $\text{SiO}_2$ ), несмотря на высокие значения площади поверхности (табл. 2), видимо, обладают относительно низкой связностью мезопор, что неблагоприятно сказывается на массопереносе и доступности наночастиц Pt.

### Выводы

Синтезированные в работе образцы Pt-катализаторов, нанесенных на мезопористые углероды СМК-1, СМК-3, CS41 и WMC, имели одинаковый химический состав, схожие текстурные характери-

ки и разную морфологию пор. Среди всех изученных в работе катализаторов Pt/СМК-1 проявляет самую высокую каталитическую активность для реакции электровосстановления кислорода благодаря более высокой величине электрохимически активной площади поверхности и высокой связности мезопор. Полученные результаты показывают, что большая площадь поверхности носителя не всегда обеспечивает лучшую каталитическую активность, морфология пор углеродных материалов тоже играет важную роль.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта БРИКС № 19-53-80033.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информации о вкладе авторов

Е. А. Мартыненко — синтез и изучение физико-химических свойств образцов мезопористых силикатов, катализаторов, изучение активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода; С. В. Востриков — синтез образцов мезопористых углеродов, изучение активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода; Р. В. Шафигулин — постановка электрохимического эксперимента, обзор публикаций по теме статьи; А. В. Буланова — интерпретация и обсуждение результатов электрохимического эксперимента; А. А. Пимерзин — интерпретация и обсуждение результатов синтеза и характеристики мезопористых материалов, корректирование хода исследований, выстраивание логики подачи результатов синтеза и определения физико-химических свойств мезопористых силикатов и углеродных материалов.

### Информация об авторах

Мартыненко Евгения Андреевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6327-6571>  
Востриков Сергей Владимирович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1102-473X>  
Шафигулин Роман Владимирович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>

Буланова Анджела Владимировна, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Пимерзин Андрей Алексеевич, д.х.н., проф.  
(04.10.1956–17.07.2020),  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8988-4652>

### Список литературы

- [1] Viva F. A., Bruno M. M., Franceschini E. A., Thomas Y. R. J., Sanchez G. R., Solorza-Feria O., Corti H. R. Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. N 39. P. 8821–8826. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.027>
- [2] Banham D., Feng F., Fürstenthaupt T., Pei K., Ye S., Birss V. Novel mesoporous carbon supports for PEMFC catalysts // *Catalysts*. 2015. N 5. P. 1046–1067. <https://doi.org/10.3390/catal5031046>
- [3] Xu W., Wu Z., Tao S. Recent progress in electrocatalysts with mesoporous structures for application in polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2016. N 4. P. 16272–16287. <https://doi.org/10.1039/C6TA05304A>
- [4] Eftekhari A., Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion // *Mater. Chem. Frontiers*. 2017. N 1. P. 1001–1027. <https://doi.org/10.1039/C6QM00298F>
- [5] Song S., Liang Y., Li Z., Wang Y., Fu R., Wu D., Tsiakaras P. Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions // *Appl. Catal. B*. 2010. N 98. P. 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.021>
- [6] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. N 120. P. 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
- [7] Schumacher K., Ravikovitch P. I., Du Chesne A., Neimark A. V., Unger K. K. Characterization of MCM-48 // *Langmuir*. 2000. N 16. P. 4648–4654. <https://doi.org/10.1021/la991595i>
- [8] Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. N 125. P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
- [9] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. N 114. P. 10834–10843. [https://doi.org/10.1007/0-306-47066-7\\_1](https://doi.org/10.1007/0-306-47066-7_1)
- [10] Wang H., Liu C.-J. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation // *Appl. Catal. B*. 2011. N 106 (3–4) P. 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.034>
- [11] Kruk M., Jaroniec M., Ko C., Ryoo R. Characterization of the porous structure of SBA-15 supporting information // *Chem. Mater.* 2000. N 12. P. 1961–1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>
- [12] Wei F. Y., Liu Z. W., Lu J., Liu Z. T. Synthesis of mesoporous MCM-48 using fumed silica and mixed surfactants // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. N 131 (1–3). P. 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.12.027>
- [13] Taralkar U. S., Kasture M. W., Joshi P. N. Influence of synthesis conditions on structural properties of MCM-48 // *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. N 69. P. 2075–2081. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.004>
- [14] Liu Y., Li Z., Yang X. Performance of mesoporous silicas (MCM-41 and SBA-15) and carbon (CMK-3) in the removal of gas-phase naphthalene: Adsorption capacity, rate and regenerability // *RSC Adv*. 2016. N 6. P. 21193–21203. <https://doi.org/10.1039/C5RA27289K>
- [15] Calvillo L., Gangeri M., Perathoner S., Centi G., Moliner R., Lázaro M. J. Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: Effect of the surface chemistry of the support // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 9805–9814. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.023>
- [16] Flodström K., Alfredsson V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. N 59. P. 167–176. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00308-1)
- [17] Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Pawelec B., Rivera-Muñoz E. M. SBA-15 Mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts review // *Materials*. 2013. N 6. P. 4139–4167. <https://doi.org/10.3390/ma6094139>
- [18] Aly Aboud M. F., Alothman Z. A., Habila M. A., Zlotea C., Latroche M., Cuevas F. Hydrogen storage in pristine and d10-block metal-anchored activated carbon made from local wastes // *Energies*. 2015. N 8. P. 3578–3590. <https://doi.org/10.3390/en8053578>
- [19] Kuppam B., Selvam P. Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods // *Prog. Nat. Sci.* 2012. N 22. P. 616–623. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.005>