

УДК 54.057:54-31

## Нанокристаллические аэрогели оксидов металлов как деструктивные сорбенты и катализаторы

А. Ф. БЕДИЛО, Е. В. ИЛЬИНА, И. В. МИШАКОВ, А. А. ВЕДЯГИН

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: abedilo@bk.ru*

### Аннотация

Разработана методика синтеза аэрогелей  $Al_2O_3$  и  $VO_x/MgO$  с размером наночастиц в несколько нанометров. Удельная поверхность материалов, полученных после сушки в сверхкритических условиях, превышала  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Показана возможность управления свойствами аэрогелей путем модифицирования кислотами и  $\beta$ -дикетонами растворов алкоксидов, используемых в качестве исходных веществ. Продемонстрирована высокая активность модифицированных аэрогелей  $Al_2O_3$  в процессах деструктивной сорбции и каталитического дегидрогалогенирования. Показано, что аэрогели  $VO_x/MgO$  проявляют высокую активность в реакции разложения фреона  $CF_2Cl_2$ .

**Ключевые слова:** аэрогели,  $Al_2O_3$ ,  $VO_x/MgO$ , деструктивная сорбция, наночастицы

### ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели представляют собой материалы, получаемые сушкой гелей в сверхкритических условиях, когда поверхностное натяжение отсутствует. Подобная технология позволяет избежать разрушения структуры пор и получать материалы с малым размером наночастиц, очень развитой поверхностью, низкой плотностью и большим количеством поверхностных дефектов. Благодаря этому такие материалы можно использовать в качестве адсорбентов и катализаторов. При этом адсорбционные и химические свойства очень малых кристаллов оксидов металлов существенно зависят от их размера. Различные нанокристаллические оксиды, синтезированные по аэрогельной методике, широко исследовались в качестве деструктивных сорбентов для разложения вредных органических веществ [1–4], обезвреживания бактерий и спор [5], а также в различных каталитических процессах [6–9].

Однако до недавнего времени данных о способах контроля их свойств в ходе синтеза, особенно для двухкомпонентных систем, практически не было. В настоящей работе кратко описаны общие подходы к приготав-

лению аэрогелей оксидов металлов и рассмотрена их реакционная способность. В работе детально исследовано влияние различных органических и кислотных модифицирующих добавок, таких как кислоты,  $\beta$ -дикетонаты, ароматические спирты и др., на свойства получаемого нанокристаллического оксида алюминия, в том числе модифицированного углеродом и сульфатными группами. Результаты детального исследования влияния модификаторов и условий реакции на свойства наноразмерных оксидов позволили нам лучше контролировать эти свойства и получать материалы с большей удельной поверхностью и меньшим размером наночастиц. Также приведен пример синтеза двухкомпонентных аэрогелей  $VO_x/MgO$  и их использования для деструктивной сорбции фреона-12.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модифицированных аэрогелей  $Al_2O_3$  изопропоксид алюминия (Aldrich) растворяли в рассчитанном количестве этанола и/или другого растворителя. Модификатор для гидролиза растворяли в 10 мл

того же растворителя. Затем раствор с модификатором быстро вливали в основной сосуд с раствором изопророксида алюминия и интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Далее добавляли раствор, содержащий стехиометрическое количество воды в выбранном растворителе. Образующийся после добавления воды гель перемешивали на магнитной мешалке в течение примерно 15 ч.

Полученный гель помещали в автоклав (Parr Instruments), оборудованный мешалкой, и нагревали в атмосфере азота до 260 °С со скоростью 1.3 °С/мин. Конечные давление и температуру варьировали для исследования их влияния на текстурные свойства получаемых аэрогелей. Полученные материалы прокаливали при температуре 500 °С на воздухе или в вакууме (в случае немодифицированных аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Прокаливание модифицированных аэрогелей  $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили в вакууме при той же температуре. Образцы сульфатированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  прокаливали при температуре 600 °С.

Для синтеза оксидной системы  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  использовали аэрогельную методику, описанную в работе [10]. На первом этапе был синтезирован аэрогель совместного гидроксида  $\text{VMg}(\text{OH})_x$  гидролизом смеси V- и Mg-органических предшественников с последующей сушкой в сверхкритических условиях. Образцы нанокристаллических оксидов  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  получали путем прокаливания аэрогельных гидроксидов  $\text{VMg}(\text{OH})_x$  на воздухе в программируемом температурном режиме до  $T = 550$  °С.

Удельную поверхность образцов определяли сравнительным методом на приборе NOVA-1200 (Quantachrome) с использованием адсорбции азота при температуре 77 К. В качестве образца сравнения использовали изотерму адсорбции азота на непористом образце, приведенную ранее авторами работы [11].

Дегидрохлорирование 1-хлорбутана проводили в проточном реакторе. В экспериментах использовали 99 % 1-хлорбутан (Aldrich), который вводили в реактор путем насыщения потока аргона при комнатной температуре. Скорость потока составляла около 2 л/ч, загрузка катализатора 0.02 г. Состав продуктов после реактора анализировали методом газовой хроматографии. Перед экспериментом ка-

тализатор активировали в потоке аргона при температуре 500 °С в течение 1 ч.

Для исследования реакции деструктивной сорбции  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  были взяты образцы  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  с содержанием ванадия 2, 10, 15 и 25 % (по  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Кинетика реакции нанокристаллических оксидов  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  с фреоном  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  исследована с использованием микроанализатора ТЕОМ 1500 РМА (Tapered Element Oscillating Microbalance). В этом приборе реализован принцип измерения массы, основанный на взаимосвязи частоты осцилляции маятника-микрореактора и массы исследуемого образца. Анализ состава газов на выходе из микроанализатора ТЕОМ осуществлен с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS-200. Идентификация продуктов реакции проводилась в соответствии со справочными данными базы Национального института стандартов и технологий (NIST, США).

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ $\text{Al}_2\text{O}_3$

В самом общем понимании золь-гель процесс заключается в образовании из раствора предшественника через систему коллоидных частиц (золь) разупорядоченной, разветвленной сети (гель) [12]. Для получения аэрогелей в основном применяется методика с использованием таких металлорганических соединений, как алкоксиды (чаще всего),  $\beta$ -дикетонаты и карбоксилаты металлов. Это позволяет отказаться от использования воды в качестве растворителя, в то же время остается ряд параметров для контроля над процессом, оказывающих значительное влияние на свойства получаемых гелей.

Общая схема золь-гель процесса с использованием алкоксидов приведена на рис. 1. Первая стадия процесса включает гомогенное растворение или гетерогенное диспергирование алкоксида(ов) металла(ов) в спирте или в другом органическом растворителе. Последующая координационная стабилизация заключается в процессах олигомеризации, сольватации с замещением спиртовых групп, трансэтерификации и возможного химического модифицирования координационной сферы лигандами, изменяющими реакционную способность. Стабилизация и модификация раствора пред-

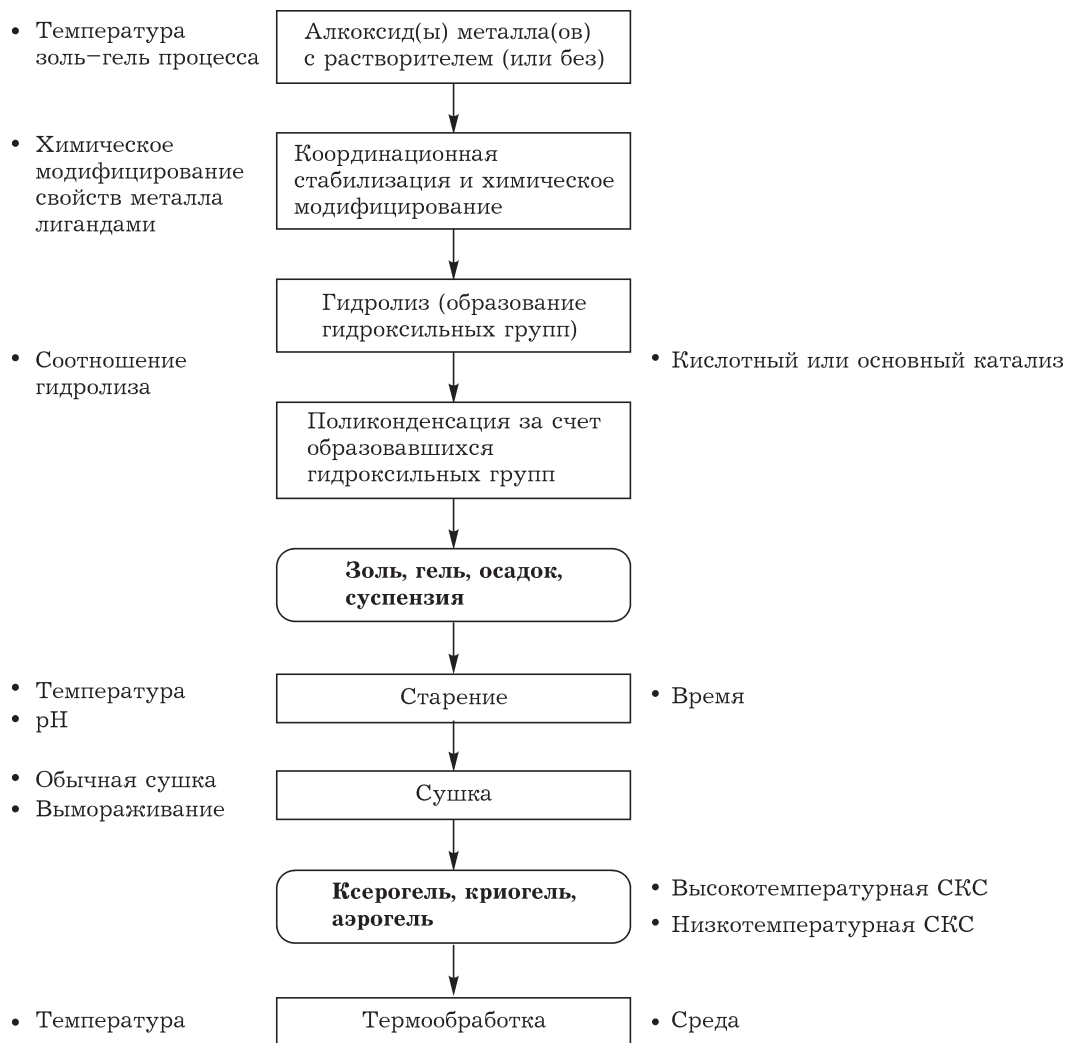


Рис. 1. Общая схема золь-гель процесса на основе алкоксидов металлов.

шественника соответствует изменениям в координационной сфере за счет реакций лигандов, способствующих изменениям функциональности и числа гидролизуемых алкоксидных групп, а также реакционной способности комплекса. Следовательно, природа раствора предшественника оказывает значительное влияние на скорости гидролиза и конденсации.

В настоящей работе в качестве исходного алкоксида использован изопроксид алюминия, а в качестве растворителя – изопропанол. Аэрогель, полученный после сверхкритической сушки такого геля (Al-12), обладал высокой удельной поверхностью – около 1000 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Данная величина значительно превышает удельную поверхность образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемых в качестве носите-

лей катализаторов, которая обычно составляет около 200–300 м<sup>2</sup>/г после прокалики. В нашем случае после прокалики при температуре 500 °С удельная поверхность этого образца превышала 600 м<sup>2</sup>/г.

Исследование образцов аэрогелей методом рентгеновской дифракции, как непосредственно после сушки в автоклаве, так и после прокалики при температуре 500–600 °С, не выявило наличия каких-либо кристаллических фаз. Только после прокалики при температуре 700 °С наблюдалось появление наночастиц γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в случае немодифицированных аэрогелей. По-видимому, до этой температуры образцы находятся в разупорядоченном рентгеноаморфном состоянии. Исследования методом термогравиметрии показали су-

ТАБЛИЦА 1

Влияние условий синтеза на текстурные свойства аэрогелей гидратированного оксида алюминия

Образец	Растворитель/модификатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Al-11	Изопропанол/толуол	1180	1.89
Al-22	Этанол/толуол	1290	1.99
Al-12	Изопропанол	980	0.88
Al-24	Этанол	1000	4.46
Al-25	Этанол/0.5 моль МАА/моль Al	1090	2.80
Al-28	Этанол/1.0 моль МАА/моль Al	1040	1.75
Al-27	Этанол/1.5 моль МАА/моль Al	990	1.08
Al-S51	Этанол/15 мас. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1050	1.58

Примечание. МАА – метакрилоксиацетилацетон.

ществленную потерю массы (преимущественно воды) в температурном диапазоне 250–350 °С, что связано с дегидратацией наночастиц аэрогеля. По этой причине материал, полученный непосредственно после сушки в автоклаве, мы будем называть гидратированным оксидом алюминия, а после прокалки – оксидом алюминия, несмотря на отсутствие определенных кристаллических фаз.

Нами исследовано влияние различных добавок на свойства получаемых аэрогелей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Замена изопропанола на этанол привела к некоторому росту удельной поверхности аэрогелей, полученных как с индивидуальным растворителем, так и при использовании смеси спирта с толуолом (см. табл. 1, образцы Al-11 и Al-22, Al-12 и Al-24). В дальнейшем в качестве растворителя мы использовали этанол.

Ранее было показано, что добавка толуола или другого ароматического растворителя приводит к существенному (в 2–2.5 раза) росту удельной поверхности аэрогелей гидроксида магния [4]. В случае аэрогелей гидратированного оксида алюминия добавка толуола к спирту также имела положительное влияние на удельную поверхность аэрогелей, но эффект был заметно меньше – всего около 15–20 % (см. табл. 1, образцы Al-11 и Al-12, Al-22 и Al-24). В целом, наиболее высокое значение удельной поверхности (около 1200 м<sup>2</sup>/г), превышающее типичную удельную поверхность образцов оксида/гидроксида алюминия в 4–5 раз, достигнуто для образца аэрогеля гидратированного оксида алюминия, приготовленного с использованием смеси этанола и толуола в соотношении 1 : 3. Скорее всего, рост

удельной поверхности аэрогелей при использовании толуола связан со значительно большей растворимостью изопропоксида алюминия в смеси спирта и толуола.

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Реагенты, используемые для модифицирования алкоксидов металлов в золь–гель процессах, могут играть двойную роль. Часто они применяются для варьирования скорости протекающих реакций, определяя тем самым степень гомогенности и микроструктуру получаемых гелей. В этом случае модификаторы полностью удаляются при последующей прокалке, что приводит к синтезу соответствующих оксидов. Однако эти же реагенты могут использоваться и для получения материалов, содержащих функциональные группы или другую фазу. Так, они могут найти применение для синтеза оксидных наночастиц с углеродным покрытием на поверхности. Преимущество такого подхода состоит в том, что органические группы уже находятся на поверхности оксидных наночастиц, а их сравнительно гомогенное распределение может способствовать большему числу зародышей в процессе пиролиза и, следовательно, образованию очень маленьких углеродных наночастиц.

Для приготовления аэрогелей оксида алюминия с углеродным покрытием в работе использовали различные органические модификаторы, такие как ацетилацетон, резорцинол, метакрилоксиацетилацетон (МАА) и др. Для примера рассмотрим влияние МАА на текстурные свойства аэрогелей. Этот модифика-

тор имеет  $\beta$ -дикетонатную группу, обеспечивающую надежное связывание с поверхностью наночастиц оксида, которое способно сохраняться после гидролиза и сушки в автоклаве. Помимо прочего, этот реагент обладает двойной связью, способной вступать в реакции полимеризации, и характеризуется большим числом атомов углерода по сравнению с ацетилацетоном. Добавляя МАА в количестве, не превышающем 1.5 моль/моль  $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ , нам удалось приготовить аэрогели гидратированного оксида алюминия, содержащие значительное количество органических групп на поверхности при сохранении высокой удельной поверхности (см. табл. 1).

После активации в вакууме при температуре 500 °С удельная поверхность аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не содержащих модификаторов, составляла 600–700 м<sup>2</sup>/г. В целом, удельная поверхность прокаленных образцов тем выше, чем выше удельная поверхность исходных гидратированных аэрогелей. Падение удельной поверхности при активации оказалось ниже, чем в случае MgO, где удельная поверхность снижалась в 2–2.5 раза [4], или ZrO<sub>2</sub>, удельная поверхность которого уменьшалась в 4–5 раз [6]. По данным электронной микроскопии (рис. 2), прокаленные аэрогели оксида алюминия состоят из тонких округлых пластин толщиной около 2 нм и диаметром около 10 нм.

Аэрогели сульфатированного оксида алюминия синтезировали аналогичным способом

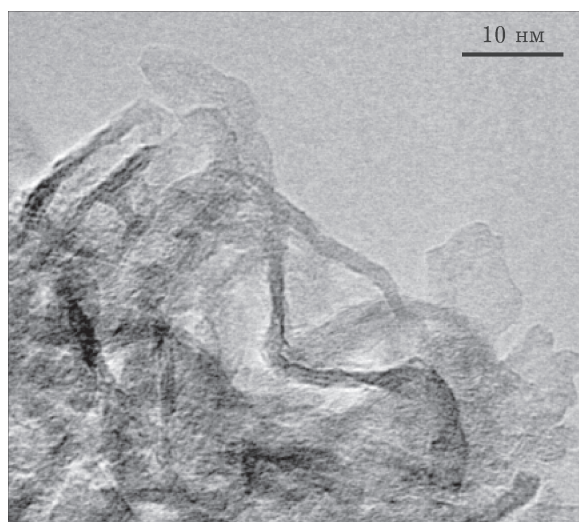


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения аэрогеля оксида алюминия.

с использованием серной кислоты в качестве модификатора. Ранее с помощью такого подхода были синтезированы аэрогели сульфатированного оксида циркония, проявляющие активность в реакции изомеризации бутана [6]. Оказалось, что добавка серной кислоты перед гидролизом изопропоксида алюминия приводит к существенному снижению объема пор аэрогелей, в то время как удельная поверхность изменяется незначительно. После прокаливания при температуре 600 °С, необходимой для формирования активных кислотных центров, удельная поверхность образцов сульфатированного оксида алюминия с исходным содержанием сульфатов 15–30 % составляет около 600 м<sup>2</sup>/г. По нашим данным, это значение в 2–3 раза превышает известные литературные данные по удельной поверхности катализаторов сульфатированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1-ХЛОРБУТАНА НА АЭРОГЕЛЯХ $\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Каталитические свойства синтезированных аэрогелей исследовали в реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана. Ранее протекание этой реакции было подробно изучено на аэрогелях MgO [8] и C/MgO [4]. Для оксида магния было показано, что реакция начинается с температуры около 350 °С и заметно ускоряется по мере превращения оксида магния в хлорид, несмотря на его невысокую удельную поверхность [8]. При этом высокая удельная поверхность и малый размер частиц аэрогелей MgO способствовали существенному ускорению процесса по сравнению с материалами, приготовленными традиционными методами.

Исследование закономерностей дегидрохлорирования 1-хлорбутана на аэрогелях оксида алюминия показало, что процесс протекает при значительно более низких температурах, чем на аэрогелях MgO. Реакция идет достаточно эффективно уже при температуре 250 °С, когда на оксиде магния реакции практически не наблюдается (рис. 3). При этом сохраняется высокая селективность по бутенам (98 %). В отличие от оксида магния, реакционная способность зауглероженного оксида алюминия оказалась несколько ниже реакционной способности чистого оксида алю-

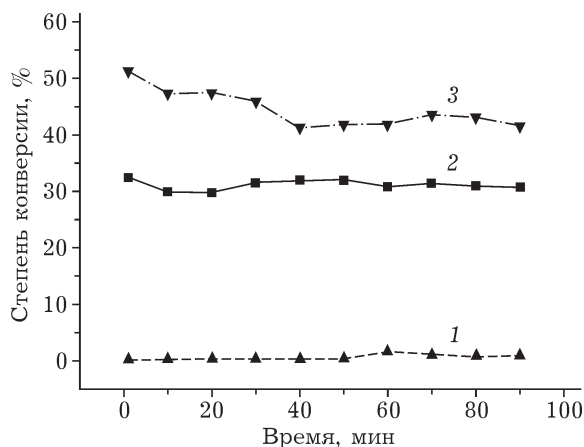


Рис. 3. Степень конверсии 1-хлорбутана на аэрогелях MgO (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) при температуре 250 °C.

миния. В основном это связано с несколько более низкой удельной поверхностью. Тем не менее, и в этой системе введение пористого углеродного покрытия не препятствовало протеканию реакции дегидрохлорирования, а поверхность оксида оказывалась доступной для молекул 1-хлорбутана.

По-видимому, значительно более высокая активность аэрогелей оксида алюминия обусловлена удачным сочетанием высокой кислотности с высокой удельной поверхностью. При этом появления других кристаллических фаз после реакции не наблюдалось. Наличие достаточно сильных кислотных центров на поверхности оксида алюминия надежно регистрируется физическими методами. Очевидно, что реакция дегидрохлорирования протекает намного более эффективно на катализаторах, обладающих кислотными центрами (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>), чем на оксиде магния, имеющем преимущественно основные центры. Еще более высокая активность наблюдалась на аэрогелях сульфатированного оксида алюминия, обладающего суперкислотными свойствами (см. рис. 3).

#### ДЕСТРУКТИВНАЯ СОРБЦИЯ CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> НА АЭРОГЕЛЯХ VO<sub>x</sub>/MgO

Применение аэрогельной методики синтеза позволяет добиться равномерного распределения ванадия в структуре MgO в широком диапазоне соотношений V/Mg. Синтезированные образцы аэрогельных гидроксидов VMg(OH)<sub>x</sub>, как и в предыдущем случае, ха-

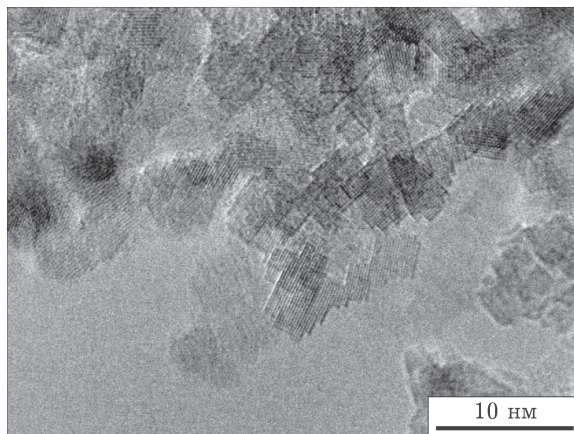


Рис. 4. Структура аэрогеля 10 % VO<sub>x</sub>/MgO по данным электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

рактеризуются очень высокой удельной поверхностью (около 1200 м<sup>2</sup>/г). После дегидратации гидроксидов получена аэрогельная оксидная система VO<sub>x</sub>/MgO в виде кубических нанокристаллов с размером около 5 нм (рис. 4).

Характерной особенностью поведения оксидных нанокристаллов в реакции с фреоном-12 является наличие ярко выраженного периода индукции (рис. 5), который впервые был обнаружен на примере аэрогеля MgO [13]. В результате взаимодействия с CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> оксид магния переходит в MgF<sub>2</sub>, вследствие чего наблюдается увеличение массы образца. Как следует из данных рис. 5, введение 2 % ванадия в структуру аэрогеля MgO зна-

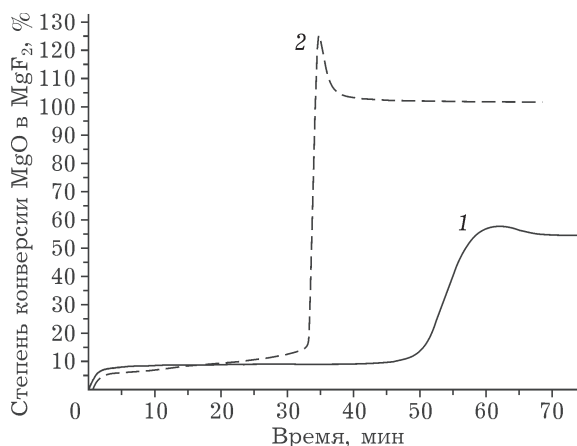


Рис. 5. Влияние добавки ванадия на кинетику взаимодействия аэрогельного оксида магния с фреоном-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) при 340 °C: 1 – аэрогель MgO, 2 – аэрогель 2 % VO<sub>x</sub>/MgO.

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации ванадия на продолжительность индукционного периода в реакции аэрогельных оксидов  $VO_x/MgO$  с  $CF_2Cl_2$

Массовая доля ванадия в образце $VO_x/MgO$ , % (по $V_2O_5$ )	Температура, °C	Продолжительность индукционного периода, мин
0	325	Не выявлен
0	340	~180
0	350	15
2	300	Не выявлен
2	320	~100
2	340	35
2	350	11
10	350	2
15	350	0,8
25	350	0,5

чительно сокращает индукционный период реакции, а также приводит к увеличению степени превращения  $MgO$  в 1.5 раза. По завершении периода индукции реакция протекает очень быстро, затем наблюдается небольшое уменьшение массы ванадий-магниевого аэрогеля (см. рис. 5, кривая 2). Наблюдаемый скачок в области максимума можно объяснить тем, что в реакции образуются летучие окси- и хлор-оксисоединения ванадия, что подтверждается данными химического анализа.

Как видно из данных табл. 2, при понижении температуры взаимодействия наблюдается существенное увеличение периода индукции. При дальнейшем понижении температуры период индукции строго выделить невозможно, масса навески постепенно увеличивается, а кривая накопления массы приобретает характерный для многих топохимических реакций S-образный вид. Для аэрогеля  $MgO$  данный переход наблюдается уже при 325 °C [14], а для образца с небольшим содержанием ванадия (2 мас. % по  $V_2O_5$ ) – при 300 °C. При дальнейшем увеличении концентрации ванадия в образце аэрогеля  $VO_x/MgO$  индукционный период реакции практически исчезает (см. табл. 2).

В работе [15] для реакции деструктивной сорбции  $CCl_4$  была выдвинута гипотеза о промотирующем действии ванадия, согласно которой  $CCl_4$  атакуется группой  $VO_x$ , образуя  $VCl_x$  и  $CO_2$ . Далее  $VCl_x$  производит обмен  $Cl^-/O^{2-}$ ,

восстанавливаясь обратно до  $VO_x$  в нанокристаллах  $MgO$ . Таким образом, оксид ванадия выступает в роли посредника в процессе твердофазного ионообмена, передавая одновременно ионы  $Cl^-$  оксиду магния и ионы  $O^{2-}$  –  $CCl_4$ , в результате чего образуется углекислый газ. Ключевым при объяснении этого эффекта является тот факт, что частицы  $VX_n$  ( $X = O^{2-}, Cl^-$ ) подвижны и позволяют быстро переносить электроны в ходе каталитического процесса.

Таким образом, модифицирование аэрогельного оксида магния ванадием позволяет значительно повысить реакционную способность  $MgO$  в реакциях деструктивной сорбции. Ванадий, равномерно распределенный в структуре оксида магния, значительно ускоряет реакцию с фреоном, а также способствует увеличению степени превращения оксида магния практически до 100 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность эффективного контроля текстурных параметров аэрогелей оксида алюминия путем подбора растворителя и модифицирующих агентов. Аэрогели оксида алюминия, содержащие пористое углеродное покрытие на поверхности наночастиц, приготовлены путем добавления модифицирующих агентов, содержащих объемные органические группы, до образования геля с по-

следующей прокалкой в вакууме. Наиболее высокое значение удельной поверхности аэрогеля гидратированного оксида алюминия (около  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), превышающее типичное значение удельной поверхности образцов оксида/гидроксида алюминия в 4–5 раз, получено для образца, приготовленного с использованием смеси этанола и толуола в соотношении 1 : 3. Типичные размеры наночастиц оксида алюминия после прокалки при температуре 500–600 °С составляли несколько нанометров. Показано, что аэрогели  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сульфатированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляют высокую активность в реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана. При этом реакция начинается при температуре примерно на 100 °С ниже, чем в случае аэрогелей оксида магния, в то время как высокая селективность к бутенам (более 98 %) сохраняется.

Аэрогельная методика показала свою эффективность в синтезе нанокристаллических систем  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ , где ванадий равномерно распределен в структуре оксида магния. Введение даже небольшого количества ванадия значительно ускоряет реакцию и способствует увеличению степени превращения оксида магния в  $\text{MgF}_2$ . Показано, что допирование аэрогелевого  $\text{MgO}$  ванадием существенно ускоряет процесс твердофазного обмена между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00806).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Klabunde K. J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D. G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., Zhang D. J. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 12142.
- 2 Khaleel A., Kapoor P. N., Klabunde K. J. // *Nanostruct. Mat.* 1999. Vol. 11. P. 459.
- 3 Richards R., Li W. F., Decker S., Davidson C., Koper O., Zaikovski V., Volodin A., Rieker T., Klabunde K. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 4921.
- 4 Bedilo A. F., Sigel M. J., Koper O. B., Melgunov M. S., Klabunde K. J. // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 3599.
- 5 Stoimenov P. K., Klinger R. L., Marchin G. L., Klabunde K. J. // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 6679.
- 6 Bedilo A. F., Klabunde K. J. // *Nanostruct. Mat.* 1997. Vol. 8. P. 119.
- 7 Chesnokov V. V., Bedilo A. F., Heroux D. S., Mishakov I. V., Klabunde K. J. // *J. Catal.* 2003. Vol. 218. P. 438.
- 8 Mishakov I. V., Bedilo A. F., Richards R. M., Chesnokov V. V., Volodin A. M., Zaikovskii V. I., Buyanov R. A., Klabunde K. J. // *J. Catal.* 2002. Vol. 206. P. 40.
- 9 Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Bedilo A. F., Zaikovskii V. I., Klabunde K. J. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 144. P. 278.
- 10 Plyina E. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. // *Inorg. Mat.* 2009. Vol. 45. P. 1267.
- 11 Karnaukhov A. P., Fenelonov V. B., Gavrilov V. Yu. // *Pure Appl. Chem.* 1989. Vol. 61. P. 1913.
- 12 Teichner S. J. // *Chemtech.* 1991. P. 372.
- 13 Mishakov I. V., Zaikovskii V. I., Heroux D. S., Bedilo A. F., Chesnokov V. V., Volodin A. M., Martyanov I. N., Filimonova S. V., Parmon V. N. and Klabunde K. J. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 6982.
- 14 Мишаков И. В., Ведягин А. А., Бедило А. Ф., Мельгунов М. С., Буянов Р. А. // *Докл. РАН.* 2006. Т. 410, № 1. С. 66–69.
- 15 Jiang Y., Decker S., Mohs C., Klabunde K. J. // *J. Catal.* 1998. Vol. 180. P. 24.