

УДК 544.487.023.57

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ
СО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА—ТРОПША
В СРЕДЕ ВОДОРОДА И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПАНОЛА МЕТОДОМ ФМР****Н.С. Нестеров¹, И.И. Сименцова¹, В.Ф. Юданов¹, О.Н. Мартьянов^{1,2}**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nesterov@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НОЦ ЭК), Россия

Статья поступила 9 февраля 2015 г.

С доработки — 7 апреля 2015 г.

Методом ферромагнитного резонанса (ФМР) с использованием режима *in situ* проведено сравнительное исследование процесса восстановления Со-содержащих катализаторов процесса Фишера—Тропша в среде водорода и сверхкритического (СК) изопропанола. По данным ФМР, восстановление оксидных кобальтсодержащих частиц до металла в среде водорода начинается при температурах ~360 °С, что существенно ниже температуры формирования металлических частиц активной фазы по данным РФА и ДТГ ($T \sim 450$ °С). В среде СК изопропанола восстановление до металлического Со происходит при более низких температурах ($T \sim 245$ °С) по сравнению с температурой восстановления этих катализаторов в среде водорода. Показано, что восстановление в среде СК изопропанола может приводить к образованию суперпарамагнитных наночастиц Со с узким распределением частиц по размерам.

DOI: 10.15372/JSC20160110

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, ФМР, гетерогенные катализаторы процесса Фишера—Тропша, восстановление, *in situ*.**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время заметно возрос интерес к применению сверхкритических флюидов (СКФ) для синтеза наноструктурированных функциональных материалов, включая сорбенты, носители и гетерогенные катализаторы. Дополнительные преимущества сверхкритических сред при синтезе материалов с заданными характеристиками возникают благодаря возможностям тонкого регулирования физико-химических свойств растворителя и системы в целом в процессе синтеза путем изменения давления и введения соразтворителей [1, 2].

В работах [3, 4] было показано, что использование сверхкритического CO₂ (СК CO₂) позволило синтезировать гетерогенные катализаторы парциального окисления на основе фосфатов ванадила, которые демонстрировали необычно высокую активность в реакциях селективного окисления бутана в малеиновый ангидрид. Наблюдаемый эффект, как оказалось, обусловлен аморфным состоянием образующихся в СК CO₂ катализаторов, в то время как традиционный метод синтеза приводит к формированию преимущественно кристаллического пирофосфата ((VO)₂P₂O₇) и набору различных структурных полиморфов фосфата ванадила [5, 6], образующихся из VOHPO₄·0,5H₂O после стабилизации системы в реакционной воздушно-бутановой смеси.

Активно изучается возможность использования сверхкритической воды как среды для синтеза наночастиц оксидов металлов из их солей [6, 8]. В работах [9, 10] авторы использовали уникальные транспортные свойства сверхкритической воды для формирования нанесенных гетерогенных каталитических систем с достаточно узким распределением частиц по размерам. Так, авторы работы [9] впервые предложили метод нанесения оксидных частиц на оксид алюминия с развитой поверхностью в среде сверхкритической воды.

Известно, что сверхкритические среды могут быть эффективно использованы для восстановления оксидов различных металлов. Авторы работы [11] продемонстрировали возможность применения СК изопропанола для восстановления оксидов различных металлов (CuO, CdO, HgO, Co_xO_y, V₂O₃ и др.). В частности, было показано, что СК изопропанол позволяет восстановить V₂O₃ до V³⁺ в матрице опала и PbO до Pb в полиэтиленовой матрице. Также была продемонстрирована возможность проведения избирательного восстановления одного металла в составе сложного оксида (восстановление V₂Mo₃O₁₂ до V³⁺+MoO₂). Таким образом, СК изопропанол может быть использован для синтеза различных функциональных материалов на основе металлических частиц, закрепленных на различных носителях.

В настоящей работе исследована возможность использования изопропанола в сверхкритическом состоянии в качестве восстановительной среды в процессах синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов. Традиционно для восстановления активного компонента гетерогенных катализаторов применяют высокотемпературную обработку в среде водорода. Однако такой метод имеет ряд недостатков, одним из которых является высокая температура восстановления. Например, температура восстановления оксидов кобальта (II,III) в катализаторах процесса Фишера—Тропша составляет 450—700 °C [12, 13]. Высокотемпературная обработка приводит к спеканию наноразмерных металлических частиц активной фазы и уменьшению удельной поверхности активного компонента катализатора. Использование изопропанола в сверхкритическом состоянии может уменьшить температуру восстановления до ~300 °C [11], что приведет к существенному замедлению спекания образующихся металлических частиц активной фазы.

На сегодняшний день в открытой литературе практически отсутствуют результаты научных исследований, посвященных изучению процессов восстановления активной фазы нанесенных металлических катализаторов в сверхкритических средах. На наш взгляд, это связано, в первую очередь, с недостатком адекватных методов исследования и подходов, которые позволяли бы изучать процесс формирования и эволюцию наноразмерной активной фазы нанесенных катализаторов в сверхкритических средах. Ситуация дополнительно осложняется тем, что на начальных стадиях формирования активной фазы катализаторов, когда в нанесенных наночастицах отсутствует дальний порядок, рентгенофазовый анализ не позволяет однозначно определить структуру активного компонента [14, 15].

Известно, что даже сверхмалые изменения структуры наночастиц (часто за пределами чувствительности традиционных рентгеноструктурных методов исследования) могут приводить к существенным изменениям их магнитных и магниторезонансных свойств [16]. В связи с этим изучение магнитных свойств может дать уникальную информацию о строении наночастиц, недоступную другим методам исследования.

В последнее время в мире заметно возрос интерес к возможностям ферромагнитного резонанса (ФМР) для исследования физико-химических процессов, что во многом связано с развитием аппаратных возможностей применения метода ФМР в режиме *in situ*, в том числе при повышенных температурах и давлениях [17]. Высокая чувствительность метода ФМР позволяет преодолеть ограничения, обусловленные сравнительно низкой концентрацией активного компонента, и изучать в режиме *in situ* начальные стадии формирования и эволюции каталитических систем, активную фазу которых составляют металлические наночастицы с сильным электронным обменным взаимодействием [18—20]. Благодаря большой доле поверхностных атомов использование метода ферромагнитного резонанса позволяет изучать процессы адсорбции, взаимодействие нанесенных частиц с носителем, химическую модификацию частиц, которая может быть связана с гетерогенной реакцией, термическую стабильность катализаторов, а также процессы перестройки и перегруппировки атомов внутри самой частицы [21—25].

Применение метода ФМР в условиях высоких температур и давлений пока не имеет широкого распространения. Несмотря на большие возможности электронного спинового резонанса для исследования физико-химических процессов *in situ* [26, 27], применение методов ФМР и ЭПР в сверхкритических средах, как правило, ограничивается изучением поведения стабильных радикалов в СК CO_2 [28, 29], алканах [30, 31] и парамагнитных ионов VO^{2+} в водных растворах [26].

В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования процесса высокотемпературного восстановления предшественников Со-содержащих катализаторов синтеза Фишера—Тропша в среде водорода *in situ* и СК изопропанола с использованием метода ферромагнитного резонанса в сопоставлении с данными других методов. Показано, что использование изопропанола в сверхкритическом состоянии в качестве восстановительной среды при определенных условиях позволяет получать Со-содержащие нанесенные катализаторы, активный компонент которых представляет собой суперпарамагнитные наночастицы кобальта с достаточно узким распределением по размерам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании процесса восстановления в среде водорода образец помещали в проточный кварцевый реактор, через который пропускали поток водорода 0,6 л/ч. Для регистрации спектров ФМР использовали радиоспектрометр Bruker ELEXSYS 500 с частотой СВЧ излучения 9,44 ГГц (X -диапазон). Нагрев реактора проводили непосредственно в центре цилиндрического высокотемпературного резонатора типа TE_{011} , с магнитной компонентой СВЧ поля перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля (рис. 1), контроль температуры образца осуществляли с помощью W—Re термодпары, введенной непосредственно в объем образца.

При восстановлении в среде изопропанола образцы катализаторов помещали в кварцевый капилляр с наружным диаметром 1,2 мм и внутренним 0,6 мм. После удаления кислорода путем многократного повторения процедуры замораживание—вакуумирование капилляры запаивали в вакуумированном состоянии (остаточное давление $\sim 10^{-4}$ мбар) при замороженной в жидком азоте части капилляра, содержащей раствор. В работе использовали пропанол-2 (изопропанол) марка "ОП-1 ОСЧ 11-5" ЗАО "База № 1 Химреактивов". Нагрев запаянного капилляра с образцом проводили в трубчатой печи при $T_{\text{восст}} = 245$ °С. Время нагрева капилляра до критической температуры, которое определяли визуально по исчезновению мениска, составляло ~ 10 —15 с. Образцы помещали в центр прямоугольного резонатора типа TE_{102} , с магнитной компонентой СВЧ поля перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля.

Образцы готовили методом нанесения: осаждением кобальта из азотнокислого раствора на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях гидролиза мочевины. Приготовленный образец промывали дистиллированной водой и сушили в воздушной атмосфере, далее прокачивали при 250 °С в токе инертного газа, что приводило к образованию шпинели $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ [12]. Восстановлению подвергали образцы, содержащие в своем составе 24,6 (образец А) и 15,9 вес.% (образец Б) кобальта.

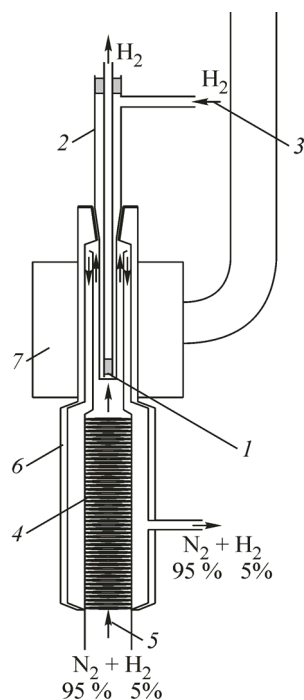


Рис. 1. Схема эксперимента по изучению процесса восстановления предшественников катализаторов методом ФМР *in situ*: образец (1), кварцевая ампула с дополнительным боковым входом (2), поток водорода (3), нагревательный элемент высокотемпературной ячейки спектрометра (4), поток смеси газов $\text{N}_2 + \text{H}_2$ для нагрева ампулы (5), Дьюар высокотемпературной ячейки спектрометра (6), высокотемпературный резонатор ER4114HT (7)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 изображены спектры ФМР, полученные *in situ* при восстановлении образца А (содержащего 24,6 % Со нанесенного на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) при различных температурах. При температурах восстановления меньше 320 °С в спектрах ферромагнитного резонанса не наблюдается заметного поглощения, что можно объяснить отсутствием фазы металлического кобальта. При $T = 320$ °С в спектре ФМР (см. рис. 2, а) появляется сигнал резонансного поглощения с шириной линии $\Delta H_{p-p} = 470 \pm 10$ Э и g -фактором $2,12 \pm 0,01$. При температурах 340 и 360 °С (см. рис. 2, б и в), наблюдается увеличение интенсивности сигнала резонансного поглощения, однако значительного изменения формы и ширины линии не происходит. При температуре 390 °С помимо линии поглощения с шириной $\Delta H_{p-p} \sim 470$ Э в спектре отчетливо наблюдается более широкое резонансное поглощение с $\Delta H_{p-p} > 1000$ Э (см. рис. 2, з). При увеличении температуры до 400 °С наблюдается рост интенсивности более широкой компоненты, при этом изменения интенсивности и формы более узкого резонансного сигнала практически не происходят (см. рис. 2, д). Дальнейшее повышение температуры восстановления до 500 °С приводит к сильному (порядка 10^3) росту интенсивности широкой составляющей, на фоне которой более узкая составляющая спектра становится практически незаметна (см. рис. 2, е).

Проведенные ранее исследования процесса образования активной фазы Со-содержащих катализаторов синтеза Фишера—Тропша методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) *in situ* показали, что восстановление оксидных предшественников Со-содержащих частиц можно условно разделить на две стадии [12, 13]: восстановление шпинельного оксида Co_3O_4 до СоО, которое протекает в температурном интервале $\sim 150\text{—}350$ °С, и восстановление СоО до Со при температурах от 450 до 700 °С.

Интенсивность резонансного поглощения с шириной линии $\Delta H_{p-p} > 1000$ Э и его резкий рост в узком интервале температур характерны для образования ферромагнитных частиц [18—20]. Таким образом, наблюдаемый в спектрах ФМР широкий сигнал резонансного поглощения можно отнести к ферромагнитным частицам металлического кобальта, образование которых начинается при температурах ~ 390 °С. Малоинтенсивное поглощение, наблюдаемое при температурах $T < 390$ °С, с характерной шириной линии $\Delta H_{p-p} = 470$ Э и $g = 2,12 \pm 0,01$, значение которого заметно отличается от g -фактора металлического Со ($g = 2,18$ [21]), по всей видимости, обусловлено присутствием Fe-содержащих примесей, восстановление которых протекает при более низких температурах. Регистрация начальной стадии образования металлических частиц кобальта при более низких температурах по сравнению с данными РФА и ДТГ [12, 13] стала возможной благодаря уникальной чувствительности метода ФМР, которая при прочих равных условиях на 3 порядка выше чувствительности метода ЭПР [32].

На рис. 3 представлены спектры ФМР образца А, восстановленного в течение различного времени в среде СК изопропанола. На рис. 3 также приведены результаты моделирования спектров ФМР наночастиц кобальта с использованием подхода, предложенного де Биаси [33] и развитого Бергером [34] для частиц, проявляющих суперпарамагнитное поведение. При расчете спектров использовали известные данные о магнитной кристаллографической анизотропии наночастиц кобальта: $K_a = 0,73 \cdot 10^6$ Дж/м³ [35]. Варьируемым параметром являлся размер частиц, форму которых описывали эллипсои-

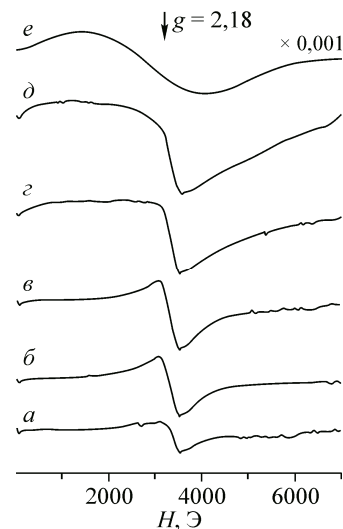


Рис. 2. Спектры ФМР, зарегистрированные *in situ* при восстановлении образца А (содержащего 24,6 % Со нанесенного на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) в токе водорода, при различных температурах, °С: 320 (а), 340 (б), 360 (в), 390 (з), 400 (д), 500 (е) (спектр уменьшен в 1000 раз). Время между регистрацией спектров составляло около 3 мин

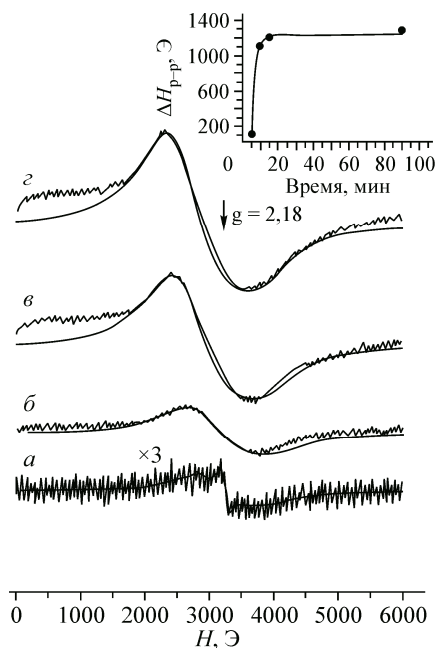


Рис. 3. Спектры ФМР, зарегистрированные при восстановлении образца А (содержащего 24,6 % Со нанесенного на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) в среде сверхкритического изопропанола ($T_{\text{восст}} = 245^\circ\text{C}$) при различном времени прогрева, мин: 5 (а) (увеличен в 3 раза), 10 (б), 15 (в), 90 (г). Толстой линией показаны расчетные спектры для частиц Со с размером, нм: 2+7 (а), 7 (б), 18 (в), 18 (г). На вставке приведена зависимость пиковой ширины наблюдаемой линии поглощения ФМР ($\Delta H_{\text{p-p}}$) от времени нагрева.

Температура регистрации спектров $T_{\text{рег}} = 25^\circ\text{C}$

дом вращения с небольшой анизотропией. Проведенное моделирование спектров позволило получить данные о характерном размере частиц Со (см. рис. 3).

Уже через 10 мин реакции в спектре ФМР образца А регистрируется широкая симметричная линия поглощения в районе g -фактора $2,18 \pm 0,01$ с шириной $\Delta H_{\text{p-p}} = 1110 \pm 10$ Э (см. рис. 3, б). Наилучшего соответствия спектра с расчетным удалось достичь, принимая средний размер частиц в образце равным ~ 7 нм. В ходе дальнейшего восстановления линия резонансного поглощения сдвигается в сторону слабых магнитных полей, становится более интенсивной, приобретает анизотропную форму, происходит рост ширины линии $\Delta H_{\text{p-p}}$ (см. рис. 3, в и г) и увеличение наблюдаемого g -фактора до значения $2,36 \pm 0,01$. Увеличение анизотропии, эффективного g -фактора и интенсивности линии поглощения ФМР, согласно литературным данным [22], свидетельствует о возрастании магнитной анизотропии ферромагнитных частиц кобальта, которая связана, в первую очередь, с увеличением их размера в процессе восстановления в среде СК изопропанола. Действительно, в этом случае моделирование указывает на образование частиц с характерным размером ~ 18 нм и более. Дополнительное поглощение, наблюдаемое в экспериментальном спектре в слабых полях, свидетельствует о дальнейшем росте размера частиц, поглощение которых уже не может быть описано в рамках классического суперпарамагнитного поведения [33, 34].

Особый интерес представляет спектр образца, наблюдающийся после взаимодействия образца с СК изопропанолом в течение 5 мин при $T = 245^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, а). В спектре наблюдается суперпозиция узкого и широкого сигналов поглощения. При моделировании использовали приближение бимодального распределения наночастиц по размерам в образце, с локальными максимумами в области 7 и 2 нм. Для дальнейшего анализа наиболее узкого сигнала из спек-

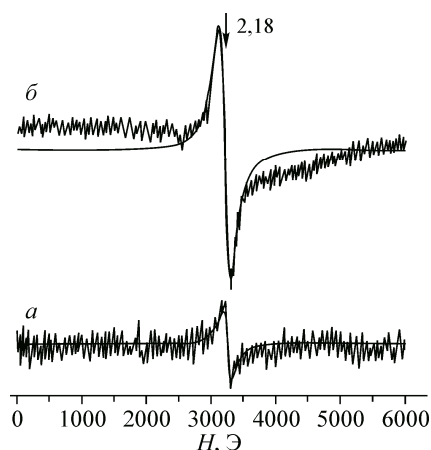


Рис. 4. Узкая компонента спектра ФМР, зарегистрированного после восстановления образца А в среде сверхкритического изопропанола (а), полученная путем вычитания спектра (б) на рис. 3 (с коэффициентом 0,5) из спектра (а) на рис. 3. Спектр ФМР, зарегистрированный после восстановления образца Б в среде сверхкритического изопропанола (б). $T_{\text{восст}} = 245^\circ\text{C}$, время восстановления составляло 5 мин. Толстой линией показаны расчетные спектры для частиц кобальта с размером, нм: 2 (а), 2,1 (б).

Температура регистрации спектров
 $T_{\text{рег}} = 25^\circ\text{C}$

ра (а) на рис. 3 удобно вычесть с соответствующим коэффициентом спектр (б), полученный после 10 мин восстановления. Результат вычитания приведен на рис. 4, а.

Ширина узкой компоненты спектра составляет $\Delta H_{p-p} = 130 \pm 10$ Э, значение g -фактора $\sim 2,17 \pm 0,01$ (см. рис. 3, а). Значение наблюдаемого g -фактора близко к величине g -фактора металлических частиц кобальта, в которых за счет флуктуации магнитного момента частицы (суперпарамагнитного поведения) усреднены анизотропные взаимодействия. Такая достаточно малая ширина линии также не характерна для образцов, содержащих ферромагнитные частицы с ненулевой остаточной намагниченностью. В то же время симметрия линии поглощения и ее форма со слабо спадающими "крыльями" типична для наноразмерных магнитоупорядоченных частиц, проявляющих суперпарамагнитное поведение [36].

Таким образом, анализ полученных и расчетных спектров ФМР и их сопоставление с известными литературными данными [21] позволяет сделать вывод, что наблюдаемый спектр ФМР на начальном этапе восстановления (см. рис. 3, а) можно отнести к суперпарамагнитным наночастицам кобальта, размер которых составляет около 2 нм [21].

Линия поглощения ФМР с близкими характеристиками наблюдается также при восстановлении в среде СК изопропанола образца Б (см. рис. 4, б), содержащего меньшее количество кобальта (15,9 % Со на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). В спектре образца Б (см. рис. 4, б) наблюдается достаточно узкий суперпарамагнитный сигнал с $\Delta H_{p-p} = 170 \pm 10$ Э и g -фактором $2,18 \pm 0,01$, который равен соответствующему значению для металлических наночастиц кобальта [21] и наилучшим образом описывается модельным спектром для частиц кобальта с размером 2,1 нм. Можно сделать вывод, что в образце Б на начальном этапе восстановления, как и в образце А, образуются суперпарамагнитные частицы кобальта. Обращает на себя внимание, что в спектре ФМР образца Б отсутствует широкая составляющая поглощения. Этот факт свидетельствует о том, что восстановление предшественников частиц кобальта в среде СК изопропанола при определенных условиях приводит к образованию металлических наночастиц с достаточно узким распределением по размерам.

Таким образом, кратковременное взаимодействие оксидных катализаторов со СК изопропанолом уже при $T_{\text{восст}} = 245$ °С приводит к формированию наноразмерных суперпарамагнитных частиц кобальта, которые при дальнейшем восстановлении формируют активную фазу катализаторов синтеза Фишера—Тропша. Восстановление в среде водорода по сравнению с восстановлением в СК изопропанолу происходит при более высоких температурах, что приводит к формированию более крупных частиц кобальта [13], в том числе за счет спекания более мелких частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ФМР с использованием режима *in situ* проведено сравнительное исследование процесса восстановления Со-содержащих катализаторов процесса Фишера—Тропша в среде водорода и сверхкритического изопропанола. По данным ФМР восстановление оксидных кобальтсодержащих частиц до металлического состояния в среде водорода в катализаторах Фишера—Тропша начинает протекать при температурах ~ 360 °С, что существенно ниже температуры формирования металлических частиц активной фазы по данным РФА и ДТГ ($T \sim 450$ °С). В среде СК изопропанола восстановление до металлического кобальта происходит при более низких температурах ($T \sim 245$ °С) по сравнению с температурой восстановления этих катализаторов в среде водорода. На начальном этапе восстановления происходит образование суперпарамагнитных наночастиц кобальта ~ 2 нм. При дальнейшем восстановлении в среде СК изопропанола размер частиц увеличивается, что приводит к их выходу из суперпарамагнитного состояния. Полученные данные указывают на возможность синтеза в сверхкритическом изопропанолу нанесенных наноразмерных частиц с достаточно узким распределением по размерам. Таким образом, с использованием метода ФМР продемонстрирована возможность использования изопропанола в качестве восстановительной среды для управляемого синтеза нанесенных металлических частиц активной фазы в гетерогенных катализаторах.

Авторы выражают благодарность Т.П. Минюковой и С.С. Якушкину за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования V.44.1.15. при финансовой поддержке Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского национального исследовательского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова (соглашение о предоставлении гранта № 3 от 25.12.2014 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zulkafli Z.D., Wang H., Miyashita F. et al. // *J. Supercrit. Fluids*. – 2014. – **94**. – P. 123.
2. Reyes F.A., Mendiola J.A., Ibanez E. et al. // *J. Supercrit. Fluids*. – 2014. – **92**. – P. 75.
3. Hutchings G.J., Bartley J.K., Webster J.M. et al. // *J. Catal.* – 2001. – **197**, N 2. – P. 232.
4. Hutchings G.J., Lopez-Sanchez J.A., Bartley J.K. et al. // *J. Catal.* – 2002. – **208**, N 1. – P. 197.
5. Kiely C.J., Burrows A., Hutchings G.J. et al. // *Faraday Discuss.* – 1996. – **105**. – P. 103.
6. Hutchings G.J., Olier R., Sananés M.T. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – **82**. – P. 213.
7. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – **39**, N 12. – P. 4901.
8. Hao Y., Teja A.S. // *J. Mater. Res.* – 2003. – **18**, N 2. – P. 415.
9. Otsua J., Oshima Y. // *J. Supercrit. Fluids*. – 2005. – **33**, N 1. – P. 61.
10. Xu C., Teja A.S. // *J. Supercrit. Fluids*. – 2006. – **39**, N 1. – P. 135.
11. Gubin S.P., Buslaeva E.Y. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. – 2009. – **3**, N 8. – P. 1172.
12. Simentsova I.I., Khassin A.A., Filonenko G.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – **60**, N 9. – P. 1827.
13. Simentsova I.I., Khassin A.A., Minyukova T.P. et al. // *Kinet. Catal.* – 2012. – **53**, N 4. – P. 497.
14. Vogel W. // *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – **33**, N 7-8. – P. 1141.
15. Мороз Э.М. // *Успехи химии*. – 2011. – **80**, № 4. – С. 315.
16. Risse T., Mozaffari-Afshar M., Hamann H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – **43**, N 4. – P. 517.
17. Brückner A. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – N 39. – P. 4673.
18. Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. // *J. Struct. Chem.* – 2013. – **54**, N 5. – P. 876.
19. Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A. et al. // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – **13**, N 10. – P. 5527.
20. Brückner A., Bentrup U., Zanthoff H. et al. // *J. Catal.* – 2009. – **266**, N 1. – P. 120.
21. Hill T., Risse T., Freund H.J. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **122**, N 16. – P. 164704.
22. Nowitzki T., Carlsson A.F., Martyanov O. et al. // *J. Phys. Chem.* – 2007. – **111**, N 24. – P. 8566.
23. Martyanov O.N., Risse T., Freund H.-J. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **129**. – P. 114703.
24. Felicissimo M.P., Martyanov O.N., Risse Th. et al. // *Surf. Sci.* – 2007. – **601**, N 24. – P. 2105.
25. Hill T., Mozaffari-Afshar M., Schmidt J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **292**, N 4-6. – P. 524.
26. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids*. – 2011. – **57**, N 3. – P. 247.
27. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Mart'yanov O.N. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. – 2013. – **7**, N 8. – P. 924.
28. deGrazia J.L., Randolph T.W., O'Brien J.A. // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – **102**, N 10. – P. 1674.
29. Tachikawa T., Akiyama K., Yokoyama C., Tero-Kubota S. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **376**, N 3-4. – P. 350.
30. Randolph T.W., Carlier C. // *J. Phys. Chem.* – 1992. – **96**, N 12. – P. 5146.
31. Batchelor S.N. // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – **102**, N 3. – P. 615.
32. Вонсовский С.В. Ферромагнитный Резонанс. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
33. de Biasi R.S., Devezas T.S. // *J. Appl. Phys.* – 1978. – N 49. – P. 2466 – 2469.
34. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000. – N 12. – P. 9347.
35. Wiedwald U., Spasova M., Farle M. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2001. – **19**, N 4. – P. 1773.
36. Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – **202**, N 2-3. – P. 535.