

УДК 536.42,536.45,544.47

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОПРОВОЛОК И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

© 2016 г. Е. Б. Гордон*, А. В. Карабулин**, В. И. Матюшенко***, В. Д. Сизов***, Т. Н. Ростовщикова****, С. А. Николаев****, Е. С. Локтева****, Е. В. Голубина****, К. И. Маслаков****, И. Н. Кротова****, С. А. Гуревич****, В. М. Кожевин****, Д. А. Явсин****

*Институт проблем химической физики РАН

**Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”

***Филиал Института энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе, РАН

****Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

*****Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, РАН

E-mail: gordon@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.11.2015 г.
В окончательном варианте 29.12.2015 г.

Новый метод синтеза, основанный на коагуляции введенных методом лазерной абляции в жидкий сверхтекучий гелий металлических наночастиц внутри квантованных вихрей, использован для изготовления наноплаутины, состоящей из соединенных между собой палладиевых проволок диаметром 4 нм. Обнаружено, что при температурах выше 523 К наноплаутина Pd эффективно катализирует окисление CO молекулярным кислородом. Температурное циклирование приводит к сдвигу активности наноплаутины Pd в область более низких температур. Каталитическое действие наноплаутины Pd сопоставлено с таковым для полученных лазерным электродиспергированием наночастиц Pd диаметром около 2 нм.

DOI: 10.7868/S0023119316040069

Окисление CO широко используется в качестве тестового процесса для решения фундаментальных проблем гетерогенного катализа [1, 2]. Эта реакция является эффективным инструментом изучения зависимости каталитической активности от размера, морфологии, зарядового состояния и других особенностей строения наноструктур металлов [3–5]. Исследованы закономерности окисления CO в присутствии разнообразных катализаторов – взвешенных в газе кластеров металлов, осажденных наночастиц, граней монокристаллов, тонких пленок металлов и оксидов; в том числе при повышенных давлениях и температурах [1–7]. Из анализа опубликованных работ следует, что до сих пор остаются вопросы, связанные с ролью организации наночастиц в ансамбли и характера основы, на которой закреплены частицы, в обеспечении каталитической активности. Для ответа на эти вопросы желательно использовать катализаторы, обладающие фиксированными характеристиками, такими как размер, форма и взаимное расположение наночастиц.

Важным фактором, определяющим активность нанокатализатора, является кривизна поверхности наноструктур [1–7], поэтому нанопроволоки (НП) и наночастицы (НЧ) близкого и малого диаметра должны проявлять сопоставимую и высокую ак-

тивность. Так недавно обнаружено, что тонкие НП из PtFe–FeO_x, нанесенные на TiO₂, катализируют реакцию окисления CO кислородом уже при 298 К [8]. Высокая активность НП из PtFe–FeO_x объяснялась наличием межфазных границ, на которых осуществляется активация реагентов. Стоит отметить, что авторам работы [8] пришлось использовать TiO₂ как основу, чтобы зафиксировать на нем короткие НП из PtFe–FeO_x. В результате вопрос, связанный с вкладом носителя в общую активность Pt–Fe катализатора, оставался открытым.

Использование метода лазерной абляции в сверхтекучий гелий для синтеза паутинок из связанных между собой НП позволяет устранить взаимодействие между активной фазой катализатора и собственно носителем [9–11]. В результате трактовка корреляций “структура катализатора–свойства катализатора” становится однозначной. Специфика катализа наноплаутины, состоящей из легированных медью золотых НП, выявлена в [12]. Однако оказалось, что НП диаметром менее 5 нм обладают низкой термической стабильностью и распадаются при температурах, существенно более низких, чем температура плавления металлов, из которого они изготовлены [13]. В результате синтезированные нами НП из золота

и меди распались при нагреве реактора до температур, при которых окисление СО только началась и поэтому, собственно катализатором являлись фрагменты НП и отдельные НЧ [12].

Поэтому представлялось перспективным использовать в качестве катализаторов наноплаутины, изготовленные из более тугоплавких металлов. Важным преимуществом нашей группы является возможность выращивания наноплаутины из любых металлов и сплавов в количествах, достаточных для ее использования в качестве катализатора для проточных каталитических установок. Физической основой использованного нами метода [9–13] является возможность концентрирования любых введенных в сверхтекучий гелий наночастиц в сердцевине квазиодномерных квантованных вихрей, возникающих в результате практически любых возмущений жидкости [14]. Поэтому нанопроволоки могут быть выращены из любых металлов и сплавов. Другим достоинством метода является чистота поверхности металла: НП свободны от влияния остатков прекурсоров и стабилизаторов, адсорбированных на поверхности наноструктур, получаемых методами “мокрой” химии [3, 8, 15, 16].

Для получения катализатора, имеющего структуру наноплаутины при температурах, достаточно высоких для протекания каталитической реакции, мы исследовали нанопроволоки из палладия – активного в окислении СО [1–5], но более тугоплавкого, чем золото, использованное в [12]. Температуры плавления Pd и Au равны 1827 и 1337 К, соответственно. Наноплаутина из палладиевых НП была использована для катализа реакции окисления СО молекулярным кислородом при 273–723 К. Для корректного анализа сравнивали в аналогичных условиях активности синтезированных в сверхтекучем гелии НП из Pd и НЧ из Pd, полученных методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [17–20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез НП

НП из Pd получали на экспериментальной установке (ИПХФ РАН), собранной на базе гелиевого оптического криостата [9–14]. Атомы и малые кластеры Pd вводили в сверхтекучий гелий при 1.7 К лазерной абляцией с поверхности погруженной в жидкий гелий пластины из палладия х. ч. (99.97%). Для абляции использовали твердотельный Nd:LSB микролазер с диодной накачкой STA-01 фирмы “Standa”. Основные характеристики лазера: длина волны 1.06 мкм, частота следования импульсов 1–4 кГц, энергия импульса ~100 мкДж, длительность импульса 0.4 нс. Лазерный луч фокусировали линзой на мишени в пятно диаметром около 100 мкм, средняя плотность

энергии в импульсе составляла около 1 Дж/см². По мере облучения на поверхности мишени образовывался кратер, плотность падающей световой энергии падала за счет увеличения облучаемой поверхности и, соответственно, уменьшалось количество испаренного за один импульс металла. Поэтому, как обычно при лазерной абляции, фокусное пятно перемещалось по мишени. Поскольку зависимости результатов коагуляции от частоты повторения лазерных импульсов не наблюдали, то, как правило, использовали максимальную частоту 4 кГц. Благодаря сравнительно короткому импульсу излучения лазер STA-01 позволял при малой энергии в импульсе достигать эффективной абляции даже для металлов, обладающих высокой теплопроводностью.

При синтезе НП в сверхтекучем гелии темплетом, обеспечивающим рост продукта конденсации исключительно в одном направлении, являются квазиодномерные квантованные вихри, захватывающие в свою сердцевину введенный в сверхтекучий гелий палладий. Конечный продукт конденсации – наноплаутина, состоящая из НП одинаковой (но характерной для каждого металла) толщины, соединенная между собой металлическим образом. Средняя длина каждой из входящих в наноплаутину проволок составляла в наших экспериментах около 200 нм. Образующиеся в объеме сверхтекучего гелия нанопроволоки под влиянием силы тяжести опадали на дно реактора.

Для определения морфологии нанопроволок на дно реактора помещали стандартно используемые в просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) покрытые углеродом сетки из меди, имеющие сквозные отверстия диаметром 2–3 мкм. После отогрева криостата до комнатной температуры сетки переносили в электронный микроскоп. Отметим, что до ПЭМ анализа сетки имели довольно длительный контакт с окружающим воздухом.

Для получения НП в количестве, достаточном для анализа каталитической активности, длительность лазерной абляции увеличивали до 20 мин. На дно реактора при этом помещали микропористый стеклянный фильтр диаметром 1.4 см и толщиной 0.1 см. Наноплаутина осаждалась на фильтре, покрывая его слоем 20–30 нм. За это время на фильтр попадало около 10¹⁸ атомов или немногим более 1 мкмоль Pd. Фильтр с НП из Pd использовали в дальнейшем в качестве катализатора, помещая его на пути потока реагентов.

Синтез НЧ

Для сравнительного анализа в качестве катализатора использовали НЧ из палладия. Используемый для их синтеза метод ЛЭД [17–19] также основан на абляции металлической мишени импульсно-периодическим лазером, но в газе,

когда первичные продукты – микрокапли расплавленного металла – дробятся до наночастиц и затем осаждаются на поверхность носителя под действием электрического поля. Для определения морфологии НЧ их также осаждали на сетки для ПЭМ. Для каталитических экспериментов НЧ наносили на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (180 м²/г, АОК-63–11В, ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”, размер гранул 0.4–1 мм) методом ЛЭД, как описано [17–19]. Тонкий слой гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ помещали в специальную кювету на поверхности пьезокерамического держателя. Равномерность покрытия поверхности носителя наночастицами металла обеспечивали встряхиванием пьезокерамической пластины. Содержание Pd в образце Pd/Al₂O₃ по данным ААС (Thermo iCE 3000 AAS) составило 0.005 вес. %, что сопоставимо с содержанием металла в нанопластине, нанесенной на стеклянный фильтр.

Анализ структуры катализаторов

Микрофотографии НП и НЧ получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм по методике, описанной в [21, 22]. Спектры Pd(3d) как для НП, так и для НЧ получали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием AlK_α-излучения (1486.6 эВ) по методике приведенной в [19]. РФЭС-спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 10–40 эВ с шагом 0.02–0.05 эВ. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии при этом отвечала значению пика внешнего стандарта: Au (4f_{7/2}) – 83.96 эВ.

Окисление СО

Окисление СО проводили импульсно-микроркаталитическим способом в кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 298–723 К [12, 19, 23]. В типовом эксперименте два сложенных в стопку фильтра с осажденными на них НП или 0.2 г гранул Al₂O₃ с осажденными на его поверхность НЧ помещали в реактор. Реактор нагревали до необходимой температуры и импульсно подавали в реактор смесь (2% СО + 1% O₂ + 97% He; V = 1 мл). Состав смеси на выходе из реактора определяли методом газовой хроматографии на приборе ЛХМ-8МД (набивная колонка, l = 1 м; фаза Porapak-Q; газ-носитель He; детектор катарометр). Конверсию СО рассчитывали по формуле $\alpha = S(\text{CO}_2) \cdot [S(\text{CO}_2) + S(\text{CO})]^{-1}$, где S – площадь соответствующего хроматографического пика. Для построения зависимости

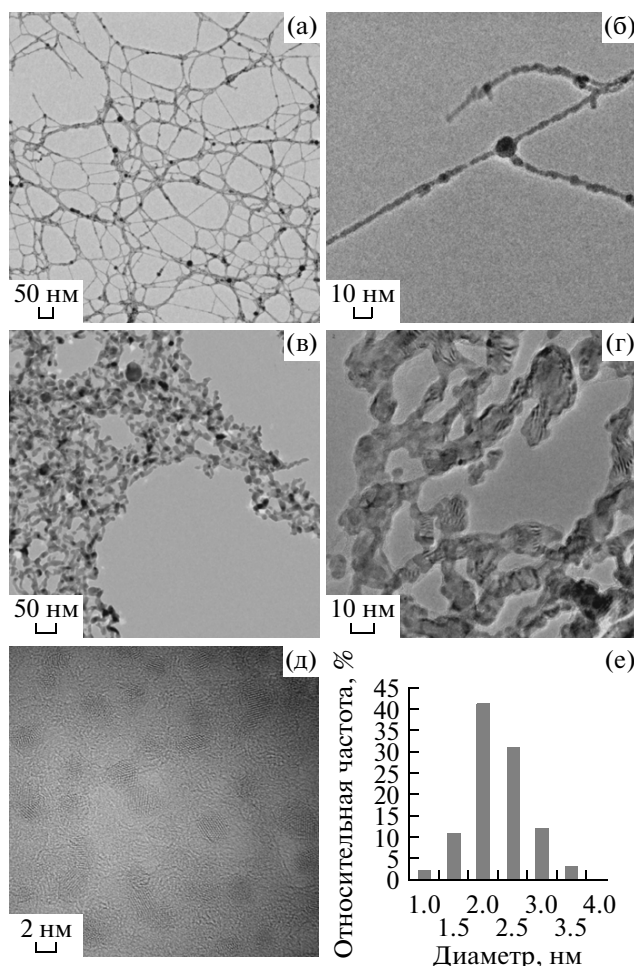


Рис. 1. Микрофотографии исходных НП (а, б); прокаленных при 623 К НП (в, г) и исходных НЧ (д). Гистограмма распределения исходных НЧ по размерам (е).

конверсии СО от температуры использовали стационарное значение конверсии СО, получаемой после 10–30 импульсов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология и химический состав НП и НЧ

На рис. 1а, рис. 1б представлены микрофотографии НП, полученных методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии. Видно, что НП имеют диаметр 4 нм и образуют связанную структуру, выходящую как единое целое в отверстиях сеток ПЭМ. Полагая, что НП являются основным продуктом конденсации, можно оценить, что их полная длина составляет около 2×10^6 м, а полная поверхность – около 0.02 м². Для анализа термической стабильности нанопластину сетку с НП нагревали на воздухе до 623 К и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Как видно из рис. 1в, рис. 1г; нагрев до температуры, почти в 3 раза меньшей

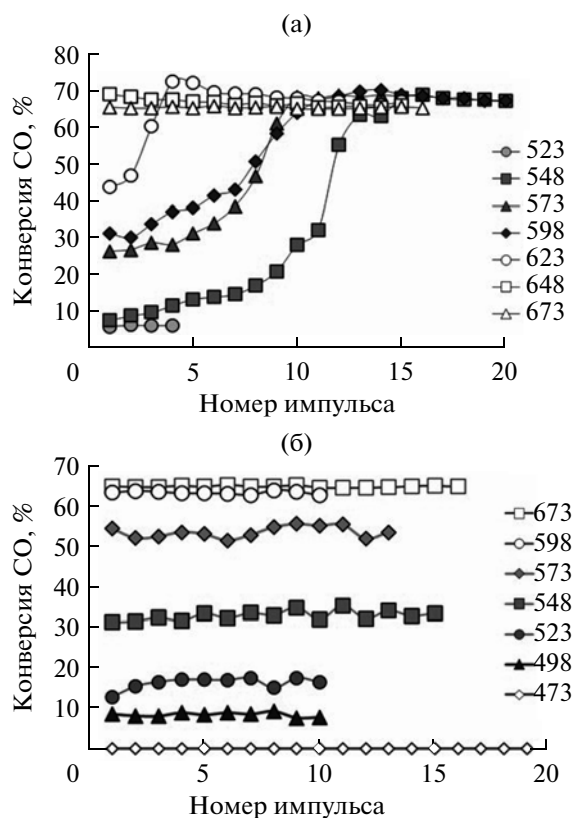


Рис. 2. Зависимости конверсии СО от номера импульса для НП при повышении (а) и снижении (б) температуры (Т, К).

температуры плавления Pd, уже приводит к распаду НП на цепочки звеньев, имеющих длину 10–40 нм и диаметр 4–5 нм. На рис. 1д, рис. 1е приведены ПЭМ микрофотографии НЧ, полученных методом ЛЭД. Видно, что НЧ равномерно распределены по поверхности сетки ПЭМ, имеют сферическую форму и средний размер около 2 нм.

РФЭ-спектры НП и НЧ содержат дублет пиков Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$ с энергией связывания электронов в области 335.0 и 340.2 эВ. Энергия связывания электронов Pd $3d_{5/2}$ для НП и НЧ равна 335.7 и 336.4 эВ, соответственно. Сопоставление полученных значений с энергиями связывания электронов Pd $3d_{5/2}$ для наночастиц Pd⁰, PdO и PdO₂, составляют 335.1–335.4, 336.8–337.2 и 337.8–339.3 эВ [24, 25], позволяет предположить, что НП и НЧ представляют собой металлический палладий, покрытый снаружи оксидной пленкой.

Закономерности каталитического действия НП и НЧ

На рис. 2а показаны зависимости конверсии СО от номера импульса при последовательном повышении температуры реактора. Видно, что каталитическая активность НП проявляется

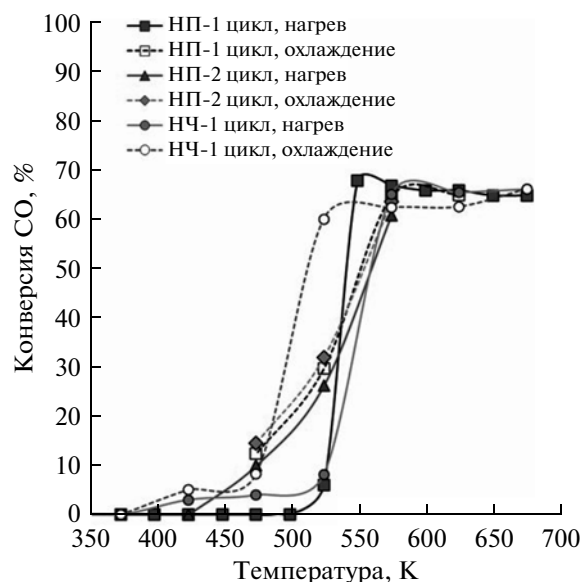


Рис. 3. Зависимости стационарных конверсий СО от температуры для НП и НЧ при последовательном повышении и снижении температуры.

только при нагреве до 523 К. В области 548–623 К при фиксированной температуре конверсия СО увеличивается от импульса к импульсу, достигая стационарного значения $67 \pm 2\%$ после 7–15 импульсов. Интересно отметить, что после продува реактора гелием для последующего перехода к более высокой температуре, начальная конверсия СО и, соответственно, активность образца уменьшается, и возрастает до более высоких стационарных значений лишь в процессе нескольких последовательных впрыскиваний реакционной смеси. И только при нагреве НП свыше 623 К конверсия СО достигает 67% сразу после 1-го импульса и дальше не зависит от температуры. Испытания НП при последовательном снижении температуры с 723 до 598 К показали, что “разработка” катализатора исчезает и теперь стационарное значение конверсии СО, равное 67%, достигается после первого же впрыскивания реагентов, рис. 2б. Дальнейшее уменьшение температуры с 598 до 498 К приводит к постепенному снижению стационарной конверсии СО с 67 до 9%. При этом стационарное значение конверсии СО также достигается при первом впрыскивании.

На рис. 3 приведены зависимости стационарных значений конверсии СО на НП от температуры. Видно, что во 2-м цикле тестирования НП температурная зависимость конверсии СО становится менее резкой, близкие значения конверсии сохраняются как в режиме нагрева, так и охлаждения. Несмотря на то, что окисление СО на НП и НЧ протекает в близком температурном интервале, их каталитическое поведение не вполне идентично. Основное различие связано с обрати-

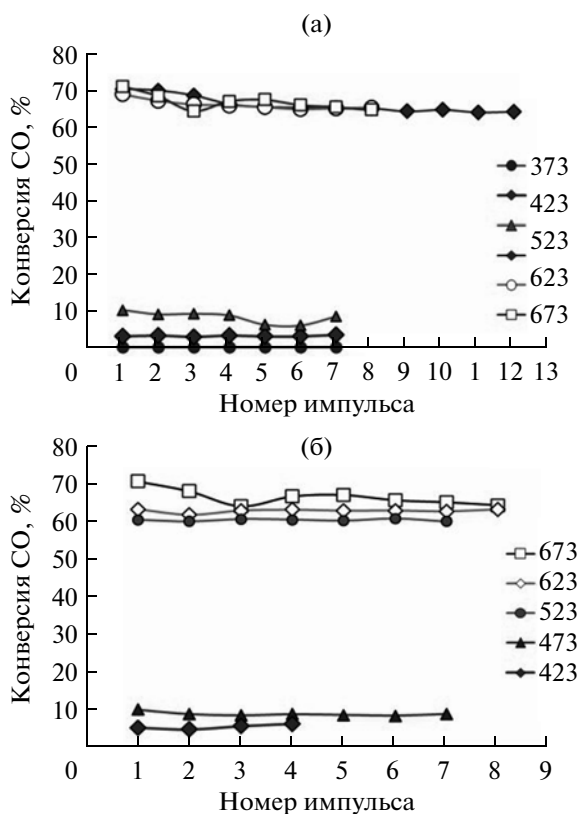


Рис. 4. Зависимости конверсии СО от номера импульса для НЧ при повышении (а) и снижении (б) температуры (Т, К).

мой “разработкой” НП, не наблюдаемой в сравнительных экспериментах с НЧ, рис. 4а, рис. 4б. Максимальные значения конверсии СО на НП и НЧ отличаются незначительно, составляя $67 \pm 2\%$ (достигается при 548 К) и $63 \pm 2\%$ (достигается при 573 К), рис. 3. Но при охлаждении для НЧ высокая конверсия СО, равная $63 \pm 2\%$, сохраняется вплоть до 523 К, в то время как для НП при этой температуре она уже падает до 17%, рис. 4б, рис. 2б.

Для детального обсуждения причин различия поведения НП и НЧ как катализаторов, прежде всего способности нанопроволок к “разработке”, необходимы более подробные исследования. Но можно уже сейчас предложить несколько вероятных причин. Прежде всего, связать разработку НП в изотермических условиях с их распадом на отдельные фрагменты, демонстрируемым рис. 1а, рис. 1в, но при этом следует учесть, что причиной распада нанопроволок является рэлеевская неустойчивость; поэтому в процессе распада суммарная поверхность металла не должна меняться [26]. Кроме того, распад нанопроволок не может объяснить изменений их активности в интервале температур 548–623 К ввиду обратимости этого эффекта. Вероятной причиной различного поведения НП и НЧ может быть различия в электрон-

ном состоянии Pd, изменяющегося в процессе реакции. По данным РФЭС на поверхности НП и НЧ Pd присутствует и в металлическом, и в окисленном состояниях и, как известно [24], отношение Pd(0)/Pd(+n) определяет активность катализатора. Это отношение, а также способность к окислению Pd под действием O_2 и восстановлению PdO_x с участием СО на поверхности НП и НЧ могут различаться. Нельзя также исключить, что набор из граней и дефектов на поверхности НП и НЧ, определяющий адсорбционные, и, следовательно, каталитические свойства, может отличаться и меняться в ходе катализа под действием, как температуры, так и адсорбированных молекул реагентов и продуктов. Такие явления активно обсуждаются в современной научной литературе [2, 27–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Основным достижением является доказательство того, что количество паутины из нанопроволок палладия, получаемой экзотическим низкотемпературным методом, достаточно для проведения анализа ее каталитической активности в стандартных каталитических установках прямым способом. При этом метод осаждения нанопутины на поверхность фильтра оказался удачным, как с точки зрения ее надежной фиксации, так и благодаря высокой эффективности диффузионной поставки реагентов из протекающей смеси на поверхность катализатора. К сожалению, наблюдаемая каталитическая активность, скорее всего, относится не к исходным нанопроволокам, а к их электрически не связанным между собой фрагментам. Таким образом, даже применение достаточно тугоплавкого палладия не позволяет сохранить нанопутину из нанопроволок как единое целое при температурах выше 623 К.

В то же время результаты настоящей работы позволяют сформулировать направление дальнейших исследований, направленных на использование нанопутин в нанокатализе:

1. Использовать нанопроволоки в каталитических процессах, протекающих при более низких температурах. В частности, можно понизить температуру окисления СО на нанопроволоках, увеличивая содержание кислорода в реакционной смеси, как это сделано с нанопроволоками PtFe–FeO_x, нанесенными на поверхность TiO₂ [8]. Кроме того, может оказаться перспективным их использование в жидкостном катализе, идущем, как правило, при температурах не превышающих 400 К;

2. Применить в качестве материала нанопроволок еще более тугоплавкие металлы, демонстрирующие хорошую активность в нанокатализе, в первую очередь, Nb;

3. Разработать способы синтеза нанопроволок со структурой сердцевина–оболочка, стабильность которых будет определяться материалом сердцевины. В качестве которого можно использовать, W, а каталитические свойства – природой оболочки, которой может быть другой, каталитически активный, но не тугоплавкий металл, например, Ag или Au.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-13-00574. Использованное для определения каталитической активности оборудование, приобретено в соответствии с Программой развития Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Freund H.-J., Meijer G., Scheffler M., Schlögl R., Wolf M. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. 50. № 43. P. 10064.
- Royer S., Duprez D. // *Chem. Cat. Chem.* 2011. V. 3. P. 24.
- Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. № 8. P. 718. [Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // *Успехи Химии*. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.]
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Kustov L.M., Tarasov A.L., Tkachenko O.P. // *Kinetics and Catalysis*. 2014. V. 55. № 3. P. 311. [Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Ткаченко О.П. // *Кинетика и Катализ*. 2014. Т. 55. № 3. С. 326.]
- McClure S.M., Goodman D.W. // *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 469. № 1–3. P. 1.
- Cuenya B.R. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 3127.
- Uzio D., Berhault G. // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2010. V. 52. № 1. P. 106.
- Zhu H., Wu Z., Su D., Veith G.M., Lu H., Zhang P., Chai S.-H., Dai S. // *J. American Chemical Society*. 2015. V. 137. № 32. P. 10156.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. № 46. P. 25229.
- Lebedev V., Moroshkin P., Grobety B., Gordon E., Weis A. // *J. Low Temperature Physics*. 2011. V. 165. № 3. P. 166.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Morozov A.A., Matyushenko V.I., Sizov V.D., Khodos I.I. // *J. Physical Chemistry Letters*. 2014. V. 5. № 7. P. 1072.
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., Golubina E.V. // *Gold Bulletin*. 2015. DOI: 10.1007/s13404-015-0168-y
- Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Khodos I.I. // *J. Physical Chemistry. Part A*. 2015. V. 119. № 11. P. 2490.
- Gordon E.B., Okuda Y. // *J. Low Temperature Physics*. 2009. V. 35. № 3. P. 209.
- Loubat A., Lacroix L.-M., Robert A., Impéror-Clerc M., Poteau R., Maron L., Arenal R., Pansu B., Viau G. // *J. Physical Chemistry. Part C*. 2015. V. 119. № 8. P. 4422.
- Guo S., Li D., Zhu H., Zhang S., Markovic N.M., Stamenkovic V.R., Sun S. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V. 52. № 12. P. 3465.
- Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Nevskay S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S. // *Catalysis Today*. 2005. V. 105. № 3–4. P. 344.
- Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. V. 84. № 3. P. 495.
- Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А. // *Известия АН Серия Химическая*. 2015. № 4. С. 812.
- Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E.V., Smirnov V.V., Stakheev A.Yu., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. // *Kinetics and Catalysis*. 2008. V. 49. № 5. P. 748. [Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевников В.М., Явсин Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 784.]
- Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F. // *Gold Bulletin*. 2012. V. 45. № 4. P. 221.
- Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. // *J. Catalysis*. 2013. V. 297. P. 296.
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 168–169. P. 303.
- Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 97. P. 57.
- Mirkelamoglu B., Karakas G. // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 299. P. 84.
- Volk A., Knez D., Thaler P., Hauser A.W., Grogger W., Hofer F., Ernst W.E. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. P. 24570.
- Small M.W., Sanchez S.I., Marincovic N.S., Frenkel A.I., Nuzzo R.G. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 6. P. 5583.
- Alia S.M., Duong K., Liu T., Jensen K., Yan Y. // *Chem. Sus. Chem*. 2012. V. 5. № 8. P. 1619.
- Zarechnaya E.Yu., Skorodumova N.V., Simak S.I., Johansson B., Isaev E.I. // *Computational Materials Science*. 2008. V. 43. № 3. P. 522.
- Hannevold L., Nilsen O., Kjekshus A., Fjellvåg H. // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 284. № 1–2. P. 185.