

УДК 543.429.22;543.429.23;544.723;544.478.02

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ ДЛЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. Л. Юрпалов, В. А. Дроздов, А. А. Непомнящий, Е. А. Булучевский

ВЯЧЕСЛАВ ЛЕОНИДОВИЧ ЮРПАЛОВ – младший научный сотрудник лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: магнитно-резонансная спектроскопия, физико-химические свойства поверхности гетерогенных катализаторов.

ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: строение пористых тел, физико-химия поверхности, катализ и адсорбция, аналитическое приборостроение.

АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ НЕПОМНЯЩИЙ – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: бифункциональные катализаторы, каталитические процессы переработки растительного сырья в компоненты моторных топлив.

ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БУЛУЧЕВСКИЙ – кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: кислотно-основные и бифункциональные катализаторы превращения углеводородов, каталитические процессы переработки возобновляемого углеводородного сырья в компоненты топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54, ИППУ СО РАН, тел. (3812)64-61-56

E-mail yurpalovv@mail.ru

В обзоре систематизированы работы, посвящённые применению метода спектроскопии ЭПР в варианте ароматических молекул-зондов для исследования гетерогенных алюмооксидных катализаторов, а также дополнены новыми результатами исследований, проведённых в ИППУ СО РАН. Рассмотрены перспективы метода и представления о механизме взаимодействия молекул-зондов с активными центрами поверхности и их природе. Отмечено наличие противоречий во взглядах на механизмы, а также что современная точка зрения склоняется к участию БКЦ в ионизации ароматических молекул-зондов.

Ключевые слова: катализатор, кислотность поверхности, бренстедовские кислотные центры, модифицированный оксид алюминия, ЭПР-спектроскопия молекул-зондов.

THE APPLICATION OF AROMATIC PROBE MOLECULES IN THE SURFACE ACID PROPERTIES STUDY OF MODIFIED ALUMINA CATALYSTS BY EPR SPECTROSCOPY

V.L. Yurpalov, V.A. Drozdov, A.A. Nepomnyashchy, E.A. Buluchevskiy

54, Neftezhavodskaya St., Omsk, Russia, 644040, IHP SB RAS, tel. (3812)64-61-56

E-mail yurpalovv@mail.ru

Current paper systematizes the work devoted to the application of the aromatic spin probe EPR spectroscopy for the study of heterogeneous alumina catalysts, as well as supplemented by new researches carried out in IHP SB RAS. The advances of the method and the mechanism of probe molecules interaction with active surface sites and their nature are considered. There are noted some contradictions in views on mechanisms, nevertheless the modern point of view tends to participate BAS in the ionization of aromatic probe molecules.

Keywords: catalyst, surface acidity, Bronsted Acid Sites, modified alumina, probe EPR spectroscopy.

Введение

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – физический метод анализа, позволяющий исследовать системы, содержащие неспаренные электроны (парамагнитные центры) с получением качественной и зачастую количественной информации о парамагнитных центрах различной природы и строения. Метод характеризуется высокой чувствительностью, с одной стороны, но также имеется и верхний предел содержания парамагнитных частиц, при котором информативность значительно падает. Подавляющее большинство объектов в природе является диамагнитным, и их прямое исследование методом ЭПР невозможно, однако опосредованно их можно характеризовать на основании подхода, основанного на введении парамагнитной молекулы-зонда и наблюдением за изменением её спектра ЭПР.

ЭПР-спектроскопия молекул-зондов может применяться в катализе для изучения донорных и акцепторных свойств комплексов в гомогенных средах, а также поверхности гетерогенных систем на основании данных о взаимодействии вводимых зондов с определёнными центрами исследуемого объекта. Классический подход основан на использовании спиновых зондов (стабильных радикалов) [1], которые образуют донорно-акцепторные комплексы с активными центрами, что в результате приводит к изменению их ЭПР-спектра. Так, использование, например, нитроксильных радикалов [1, 2] позволяет однозначно идентифицировать льюисовские или брэнстедовские кислотные

центры (ЛКЦ и БКЦ соответственно) и оценить силу ЛКЦ в алюмооксидных системах. Однако, несмотря на высокую чувствительность и информативность метода ЭПР, исследование реальных объектов (гетерогенных катализаторов) представляет собой чрезвычайно сложную задачу в связи с неоднородностью самих объектов изучения, а также ограниченной применимостью спиновых зондов. При этом получение достоверных и однозначных количественных данных затруднено вследствие невозможности учёта влияния большого набора внешних и внутренних факторов на ЭПР-сигнал стабильных радикалов. Использование подходов, при которых регистрируемый парамагнитный продукт образуется при взаимодействии исследуемого активного центра и диамагнитной молекулы-зонда (аналог спиновых меток), позволяет в перспективе упростить эксперимент, а также расширить границы применимости ЭПР-спектроскопии за счёт подбора молекул с определёнными свойствами. Примером таких молекул могут быть любые органические молекулы с сопряжёнными двойными связями, в том числе, ароматические: бензол, нафталин, антрацен, пирен и их производные.

В литературе имеется достаточно большое число работ, посвящённых этой тематике, однако большинство из них приходится на конец XX века, и данное направление слабо развивается в последние годы. При этом многие из известных работ противоречат друг другу, и, возможно, их систематизация в рамках текущего обзора сможет представить общую картину по данному вопросу, а также

раскрыть причины относительно низкой исследовательской активности в данном направлении.

Ароматические молекулы в качестве зондов для исследования катализаторов методом ЭПР-спектроскопии

В 1961 году Руни и Пинк [3] сообщили, что при адсорбции антрацена и перилена на алюмосиликатах появляется ЭПР-сигнал, схожий с наблюдаемым при их растворении в концентрированной серной кислоте. Несколькими годами позднее [4] аналогичное явление было обнаружено для прокалённого оксида алюминия, и даже для оксида платины [5]. Авторы связали образование парамагнитных продуктов с наличием кислотных центров во всех этих системах и предположили, что обнаруженное явление может быть использовано для исследования свойств гетерогенных катализаторов. Работы Руни и Пинка привели к бурному исследованию процессов, проходящих при адсорбции ароматических молекул на алюмосиликатах. Образование парамагнитных частиц, предположительно, катион-радикалов, объясняли одноэлектронным переносом с ароматической молекулы на акцепторный центр поверхности адсорбента. В последующие несколько лет было опубликовано большое число работ, посвящённых ароматическим ион-радикалам. Исследования преимущественно были направлены на углубление представлений о механизмах наблюдаемых явлений, и особенно – на определение природы акцепторных центров твёрдых кислот, участвующих во взаимодействии с зондом.

Вскоре, всё в том же 1961 году, Фого [6] установил важную роль молекулярного кислорода в процессах образования катион-радикалов антрацена и перилена. Предполагалось, что при адсорбции зондов образуются комплексы, которые кислород окисляет до парамагнитных, о чём свидетельствовало значительное увеличение интенсивности ЭПР-сигнала при подаче кислорода в вакуумированную систему. Другой коллектив [7] исследовал сами парамагнитные продукты антрацена и перилена методом оптической спектроскопии. На основании спектров поглощения было выдвинуто предположение об образовании катион-радикалов антрацена и перилена по наличию спектральных линий 400 нм и 550 нм соответственно. При этом почти в каждой из работ отмечено зелёное (для антрацена) или тёмно-фиолетовое (для перилена) окрашивание поверхности сорбента при их нанесении на цеолиты. Авторы подчёркивают важную роль молекул кислорода в формировании парамагнитного комплекса «[катион-радикал]⁺ · – O₂⁻», при этом впервые выдвигают идею об участии

молекул воды в разрушении таких комплексов.

Хиршлер с коллегами [8] расширил класс углеводородов, для которых характерно образование катион-радикалов, исследуя процессы адсорбции олефинов на цеолитах, наблюдая появление ЭПР-сигнала при обработке прокалённого цеолита парами окт-1-ена и пент-2-ена. Автор впервые предложил использовать потенциал ионизации (ПИ) органических молекул как возможный критерий оценки силы акцепторного (кислотного) центра. В подтверждение влияния ПИ на ЭПР-сигнал авторы приводят спектры продуктов адсорбции бензола, толуола, ксилола и пентаметилбензола на поверхности прокалённых цеолитов, которые в предыдущих работах не принимали во внимание в связи с относительно низкой интенсивностью: ПИ данных молекул достаточно высоки, и лишь наиболее сильные центры цеолитов, число которых относительно мало, способны ионизировать их – согласно версии Хиршлера.

Природа определяемых кислотных центров и механизм действия молекул-зондов

Наибольшее распространение среди исследований получила точка зрения, объясняющая образование катион-радикалов только взаимодействия зондов с ЛКЦ за счёт одноэлектронного переноса, в то время как БКЦ не задействованы [3-8]. Некоторые коллективы [9] и вовсе избегали однозначного отнесения активных в реакции центров к ЛКЦ или БКЦ, называя определяемые центры «центры окисления». Однако из текста работ было очевидно, что под этим термином они также понимали ЛКЦ, так как «центрам окисления» противопоставляли «доноры протона».

Флокхарт и Пинк позднее в работе [10] предприняли попытку установить природу активных центров цеолита, ионизирующих перилен, сопоставляя результаты титрования цеолитов *n*-бутиламиноом с индикаторами Гаммета и данные по адсорбции перилена. Несмотря на большую серию исследованных цеолитов и систематический подход к экспериментам, а также отсутствие явных противоречий в использованных методах [11], авторам не удалось доказать роль исключительно ЛКЦ в процессах окисления ароматических молекул в силу неоднозначности полученных результатов. Вероятно, все эти противоречия стали одной из причин, по которым в последующие несколько годов работы по ЭПР-исследованиям взаимодействия оксидных катализаторов и ароматических молекул практически не публиковались.

В начале 80-х годов XX века ранее выдвинутый механизм образования катион-радикалов по-

средством одноэлектронного переноса с молекулы-зонда на акцепторный центр поверхности был пересмотрен, и появилось предположение о возможности превращения зондов в анион-радикалы при наличии соответствующих донорных центров в катализаторах. На основании теоремы о схожем виде спектров анион- и катион-радикалов антрацена [12], Муха проанализировал ЭПР-спектры перилена [13], получаемые при его адсорбции на чистом оксиде алюминия и алюмосиликате, отметив, что для адсорбированных ион-радикалов невозможно судить о знаке заряда образующегося радикала, предположив формирование как анион-, так и катион-радикалов перилена на оксиде алюминия. Всё это привело к спору Муха с Флокхартом и Пинком [14-16]. Привести неопровержимые доказательства образования анион-радикалов перилена в оксиде алюминия Муха не удалось, как и не удалось Флокхарту удостовериться в их полном отсутствии – таким образом, спор имел только дискуссионный характер. Однако следует отметить, что в случае цеолитов и других кислотных систем, поверхность которых представлена в подавляющем случае акцепторными центрами, Муха, как и его оппоненты, поддерживал мнение об образовании исключительно катион-радикалов. Тем не менее, позднее Флокхарт [17] отметил, что если перилен и образует анион-радикалы, то их концентрация крайне низка в связи с низкой плотностью достаточно сильных для восстановления перилена донорных центров в сравнении с количеством акцепторных центров на поверхности Al_2O_3 .

Возниевский с коллегами [18] впервые исследовал зависимость ЭПР-сигнала перилена от соотношения Al_2O_3/SiO_2 в цеолите и предложил два различных механизма образования катион-радикалов: с участием ЛКЦ и БКЦ. Предложенные механизмы были основаны на анализе сверхтонкой структуры спектров (СТС): было обнаружено, что на прокалённом Al_2O_3 СТС имеет более низкое разрешение, чем на частично гидратированном. Уширение линий в случае прокалённого оксида алюминия объясняли понижением симметрии катион-радикала вследствие связывания с ЛКЦ, а также расщеплением сигнала на ядре ^{27}Al . Вскоре к данной работе были опубликованы замечания Муха [19], в которых он подверг сомнению формирование связанных с ЛКЦ катион-радикалов и протонирование перилена БКЦ, ещё раз подчеркнув электростатический вариант взаимодействия ион-радикалов перилена с центрами на поверхности Al_2O_3 . Позднее [20] другой коллектив применил метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) для определения константы сверхтонкого взаимодействия (КСТВ) радикалов, образующихся при адсорбции

на оксиде алюминия и цеолитах. Было установлено, что в каждом случае катион-радикалы имеют идентичные КСТВ с протонами ароматической системы перилена, таким образом, было обнаружено их одинаковое строение. Авторы, однако, не смогли определить причину наблюдаемого уширения, предположив наличие диполь-дипольного взаимодействия, КСТВ с протонами растворителя, либо с гидроксильным покровом и т.п. В заключение было отмечено, что превращение перилена на поверхности Al_2O_3 имеет крайне сложный характер и зависит от состава исследуемой поверхности, наличия тех или иных фаз, условий термической активации образцов и методики введения перилена.

Целая серия работ была посвящена изучению цеолитов (морденит, L-цеолит, ZSM-5 и др.) методом ЭПР с нафталином [21, 22], периленом [23] и бензолом [24, 25] в качестве молекул-зондов. Например, используя нанесение бензола из газовой фазы в *in situ* ЭПР-исследованиях, коллектив авторов [25] получил данные по количеству катион-радикалов бензола и димера бензола, предполагая образование катион-радикалов только при адсорбции зонда на ЛКЦ цеолита за счёт одноэлектронного переноса. Другой коллектив [21] применил нафталин для оценки «окислительной способности» цеолитов, прошедших различные варианты термической и химической обработки. В работе [22] была обнаружена корреляция концентрации образующихся катион-радикалов нафталина с содержанием примесных ионов Fe^{3+} и Cr^{5+} , в связи с чем авторы предположили влияние не только кислотных центров морденита, но и примесных катионов переходных металлов на образование ароматических катион-радикалов.

Производные ароматических молекул в качестве ЭПР-зондов

Параллельно ароматическим катион-радикалам начали активно появляться работы по исследованию ион-радикалов с гетероядрами в структуре – ароматических хинонов [26, 27]. Лунина с коллегами [27-29] методом ЭПР (в т.ч., ДЭЯР) провели изучение комплексов антрахинона с ЛКЦ в $\gamma-Al_2O_3$, установив образование двух типов парамагнитных комплексов: с одним и с двумя координационными насыщенными катионами Al^{3+} . В более поздних работах [30, 31] особое внимание было уделено механизму образования парамагнитных комплексов антрахинона, а также флуоренона с ЛКЦ поверхности чистого и модифицированного $\gamma-Al_2O_3$. Авторами был предложен механизм, включающий координацию молекулы антрахинона (или флуоренона) с ЛКЦ и последующее восстановление мо-

лекулы-зонда до анион-радикала за счёт анионов кислорода на поверхности оксида алюминия. При этом для модифицированных образцов обнаружено снижение концентрации комплексов в сравнении с чистым $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и предположено вероятное различие структуры комплексов для образцов разного химического состава, что связано с влиянием ближайших к комплексу функциональных фрагментов поверхности. Результаты исследования акцепторных центров поверхности алюмоокисдных систем с помощью нитроксильных радикалов и ароматических хинонов были систематизированы в более поздней работе [32], в которой было предложено использовать оба класса молекул-зондов для более полного определения и описания ЛКЦ.

В работах других авторов [33, 34] на основании анализа структуры спектра ион-радикалов антрахинона и квантово-механических расчётов были выделены компоненты сигналов, отвечающие комплексам с ЛКЦ различной силы: слабые, сильные и отчасти средние и «парные» средние и сильные ЛКЦ. Результаты ЭПР-исследований были сопоставлены с результатами использования классических методов определения кислотности катализаторов: ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина/оксида углерода (II) и термопрограммируемой десорбцией (ТПД) аммиака – что в целом согласуется с данными ЭПР.

Современное состояние проблемы использования метода ЭПР ароматических молекул-зондов в исследовании гетерогенных катализаторов

Среди современных учёных, развивающих тематику применения ароматических молекул в исследовании катализаторов на основе оксида алюминия методом ЭПР, в первую очередь следует выделить Бедило, Володина и коллег [35-39]. В одной из своих работ [35] ими было проведено исследование процесса формирования парамагнитных частиц на поверхности цеолитов при высокотемпературной (до 500 °С) адсорбции бензола, толуола и фенола. На основании анализа полученных результатов авторы предположили, что участие ЛКЦ в ионизации ароматических молекул менее вероятно, чем БКЦ, которые при высоких температурах могут сами по себе образовывать радикальные центры при отрыве протона, как описано в работе [40]. Далее, исследовав методом ЭПР акцепторные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как катализатора дегидратации этанола [37], авторы обнаружили связь каталитической активности с количеством «слабых» центров (определяемых с помощью антрацена),

что, по их мнению, также свидетельствует о преимущественном участии БКЦ в процессах ионизации зондов.

В одной из последних работ, посвящённой исследованию серии сульфатированного γ -оксида алюминия [39], авторы представили механизмы образования парамагнитных ароматических макромолекул с участием сильных и слабых БКЦ, проходящий за счёт олигомеризации с участием молекул-зондов антрацена и растворителя (толуола). Очевидно, что такой механизм может осуществляться только для ароматических молекул с небольшой молярной массой, в то время как в случае полиароматических молекул типа антрацена или перилена в большинстве случаев реакция заканчивается на образовании катион-радикала, что подтверждается множеством экспериментальных и расчётных данных выше рассмотренных работ.

Описанный выше подход был применён нами при исследовании ряда боратсодержащего оксида алюминия ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ВА) и нанесённых катализаторов олигомеризации бутенов [41, 42] и гидроизомеризации смеси гептан-бензол [43], полученных на их основе. С использованием классических молекул-зондов (нитроксильных радикалов), антрацена/перилена, а также метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твёрдом теле, для серии образцов было установлено изменение типа кислотных центров поверхности с лююсовских кислотных центров (ЛКЦ) на БКЦ при повышении содержания модифицирующего оксида, закономерно приводящее к улучшению их каталитических свойств в искомым реакциях.

Развивая методическую часть применения молекул-зондов в исследовании гетерогенных катализаторов, нами была предпринята попытка нивелировать влияние растворителя (толуола) на взаимодействие перилена и антрацена с акцепторными центрами поверхности, заменив растворы зонда в толуоле на растворы в гексане (концентрация $\sim 10^{-3}$ М). Так, сравнивая результаты использования гептанового и толуольного растворов молекул-зондов, полученные для серии образцов ВА (рис. 1), было обнаружено, что на начальном этапе эксперимента (кривые 3 и 4 на рис. 1) концентрации катион-радикалов для обоих растворов одинаковы, то есть растворитель не влияет на взаимодействие молекул-зондов с активными центрами поверхности ВА. При этом результаты измерения концентрации катион-радикалов, полученные через 40 часов выдерживания гексанового раствора при комнатной температуре (кривая 1) и толуольного при 80 °С (кривая 2, аналогично методике из работы [35]), хоть и имеют

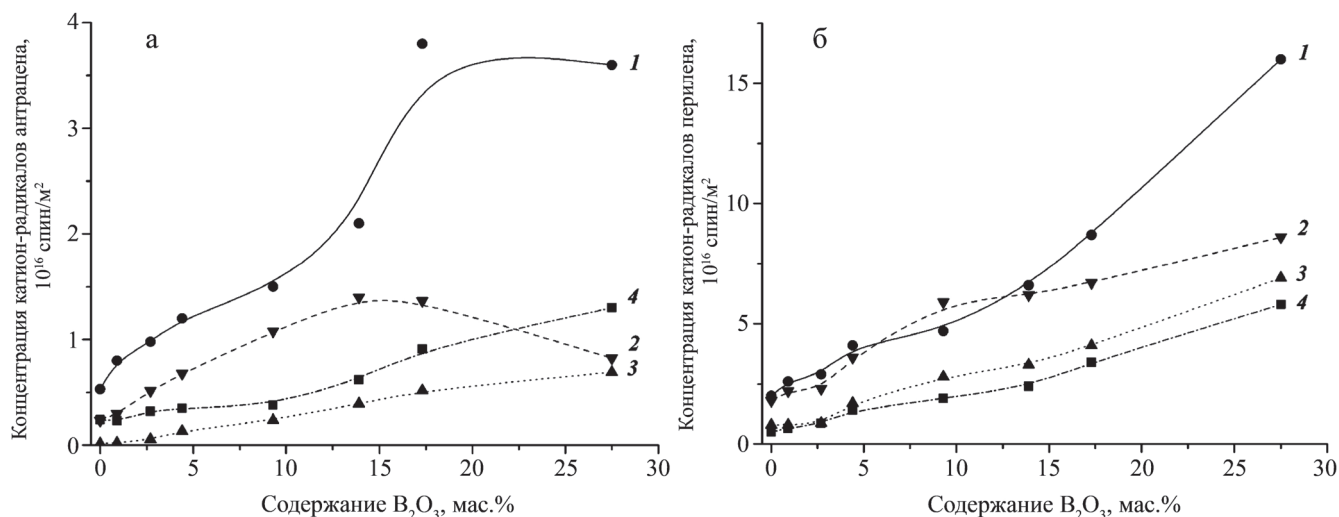


Рис. 1. Концентрация катион-радикалов антрацена (а) и перилена (б) на поверхности ВА в зависимости от содержания оксида бора:

1 – через 40 часов после адсорбции из раствора в гексане (25 °С); 2 – через 4 часа при 80 °С после адсорбции из раствора в толуоле; 3 – через 1 час после адсорбции из раствора в гексане (25 °С); 4 – через 1 час при адсорбции из раствора в толуоле (25 °С)

близкие значения, но несколько отличаются в области высоких содержаний модификатора: в гексане концентрация несколько выше. Всё это позволяет предположить, что механизм формирования парамагнитных частиц не связан с процессами поликонденсации растворителя, как предполагалось в работе [35], а обусловлен формированием катион-радикалов антрацена или перилена. Различный вид кривых 1 и 2 может быть связан с конкурентной адсорбцией толуола и молекул зондов, приводящей к несколько заниженным результатам, а также диффузией молекул в порах катализатора.

Данная модифицированная методика была применена для исследования кислотных свойств другого анион-модифицированного оксида алюминия – $WO_3-Al_2O_3$ (WA) – перспективного носителя для катализаторов гидрооксигенации растительного масла [44-46] с целью установления влияния вольфрамат-анионов на концентрацию БКЦ в рамках серии 0–30 масс. % WO_3 . Как видно из полученных зависимостей (рис. 2), кислотные свойства системы WA сходны со свойствами ВА и находятся в одной области ($1-5 \cdot 10^{16}$ спин/ m^2), а тенденция по увеличению концентрации катион-радикалов перилена и антрацена также характерна для данной серии катализаторов, соответственно, можно ожидать повышенную активность образцов с содержанием WO_3 от 15 до 25 масс. % в кислотно-катализируемых реакциях. Применительно к гидрооксигенации растительного масла можно предположить, что данный интервал содержаний

WO_3 будет обеспечивать повышенный выход изомерных продуктов в реакции.

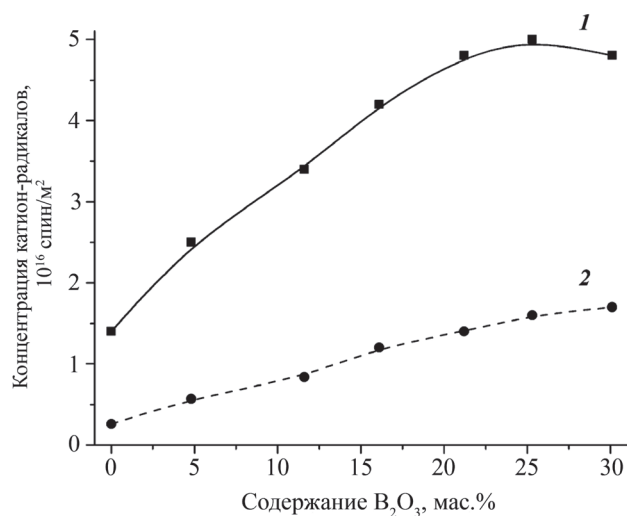


Рис. 2. Концентрация катион-радикалов перилена (1) и антрацена (2) на поверхности WA в зависимости от содержания оксида вольфрама через 40 часов после адсорбции из раствора в гексане (25 °С)

Заключение

Анализ опубликованных работ показал перспективность использования метода ЭПР-спектроскопии зондов для изучения акцепторных центров поверхности алюмооксидных катализато-

ров с применением ароматических молекул-зондов. Тем не менее, к настоящему времени число исследований в данном направлении значительно сократилось, что, вероятно, связано с противоречиями относительно природы кислотных центров, взаимодействующих с ароматическими молекулами-зондами, а также сложностями в понимании роли этих центров в каталитических процессах. Несмотря на то, что механизм формирования парамагнитных продуктов до настоящего времени однозначно не установлен, исследования последних лет (включая работы ИППУ СО РАН) демонстрируют высокую вероятность участия БКЦ в окислении молекул-зондов до соответствующих катион-радикалов, а также раскрывают важность определяемых центров в различных кислотных каталитических реакциях.

Очевидно, что дальнейшее развитие методической части ЭПР молекул-зондов позволит ликвидировать часть пробелов о механизмах и природе определяемых поверхностных центров. Расширение масштабов исследования новыми сериями реально работающих алюмооксидных катализаторов раскроет прикладные возможности метода, такие как изучение систем в условиях близких к условиям реакций и получение зависимостей между каталитическими и кислотными свойствами объектов исследования.

Литература

1. Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К. Успехи химии. 1981. т. 50. № 5. с. 797.
2. Lunina E.V., Markaryan G.L., Parenago O.O., Fionov A.V. Colloids Surf. A. 1993. v. 72. p. 333.
3. Rooney J.J., Pink R.C. Proc. Chem. Soc. 1961. p. 70–71.
4. Scott J.A.N., Flockhart B.D., Pink R.C. Proc. Chem. Soc. 1964. p. 139.
5. Ernst I.T., Garnett J.L., Sollich-Baumgartner W.A. J. Catal. 1964. v. 3. p. 568–570.
6. Fogo J.K. J. Phys. Chem. 1961. v. 65. p. 1919.
7. Hall W.K. J. Catal. 1961, v. 1. p. 53–61.
8. Hirschler A.E., Neikam W.C., Barmby D.S. e. a. J. Catal. 1965. v. 4. p. 628–634.
9. Hodgson R.L., Raley J.H. J. Catal. 1965. v. 4. p. 6–11.
10. Flockhart B.D., Pink R.C. J. Catal. 1965. v. 4. p. 90–99.
11. Flockhart B.D., Pink R.C. Talanta. 1962. v. 9. p. 931–938.
12. Boltont J.R., Fraenkel G.K. J. Chem. Phys. 1964. v. 40. p. 3307–3320.
13. Muha G.M. J. Catal. 1979. v. 58. p. 470–477.
14. Muha G.M. J. Catal. 1979. v. 58. p. 478–484.
15. Flockhart B.D., Pink R.C. J. Catal. 1980. v. 61. p. 291–292.
16. Muha G.M. J. Catal. 1980. v. 61. p. 293–295.
17. Flockhart B.D., Sesay I.M., Pink R.C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1983. v. 79. p. 1009–1015.
18. Wozniowski T., Fedorynska E., Malinowski S. J. Colloid Interface Sci. 1982. v. 87. p. 1–4.
19. Muha G.M. J. Colloid Interface Sci. 1983. v. 94. p. 286.
20. Clarkson R.B., Belford R.L., Rothenberger K.S. e. a. J. Catal. 1987. v. 106. p. 500–511.
21. Yun J.H., Lobo R.F. Microporous Mesoporous Mater. 2012. v. 115. p. 82–89.
22. Aboukais A., Zhilinskaya E.A., Filimonov I.N. e. a. Catal. Lett. 2006. v. 111. p. 97–102.
23. Su B.-L., Barthomeuf D., Che M. Microporous Mesoporous Mater. 2006. v. 90. p. 390–397.
24. Chen T., Men A., Sun P. e. a. Catal. Today. 1996. v. 30. p. 189–192.
25. Bolshov V.A., Volodin A.M. React. Kinet. Catal. Lett. 1991. v. 43. p. 87–91.
26. O'malley P.J., Babcock G.T. Biochim. Biophys. Acta. 1984. v. 765. p. 370–379.
27. Lunina E.V., Markaryan G.L., Fionov A.V. e. a. Appl. Magn. Reson. 1991. v. 2. p. 675–681.
28. Samoilova R.I., Dikanov S.A., Fionov A.V. e. a. J. Phys. Chem. 1996, v. 100. p. 17621–17629.
29. Фионов А.В., Нехаев А.И., Щапин И.Ю. и др. Ж. физ. химии, 2013. т. 87. с. 1985–1990.
30. Лунина Е.В., Лугин В.И., Музыка И.С. и др. Ж. физ. химии. 1993. т. 67. с. 561–566.
31. Fionov A.V. Surf. Sci. 2002. v. 507–510. p. 74–81.
32. Фионов А.В. Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 3. с. 526–538.
33. Mukhambetov I.N., Lamberov A.A., Yavkin B.V. e. a. J. Phys. Chem. C. 2014. v. 118. p. 14998–15003.
34. Gafurov M.R., Mukhambetov I.N., Yavkin B.V. e. a. J. Phys. Chem. C. 2015. v. 119. p. 27410–27415.
35. Бедило А.Ф., Володин А.М. Кинетика и катализ. 2009. т. 50. с. 332–343.
36. Зотов Р.А., Молчанов В.В., Гойлин В.В. и др. Кинетика и катализ. 2010. т. 51. с. 149–152.
37. Zotov R.A., Molchanov V.V., Volodin A.M. e. a. J. Catal. 2011. v. 278. p. 71–77.
38. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O. e. a. Appl. Catal. B: Environmental. 2011. v. 103. p. 397–403.
39. Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Rybinskaya A.A. e. a. J. Phys. Chem. C. 2014. v. 118. p. 15779–15794.
40. Shih S. J. Catal. 1983. v. 79. p. 390–395.
41. Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Карпова Т.Р. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2017. т. 25. с. 109–115.
42. Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Федорова Е.Д. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2015. т. 23. с. 653–660.
43. Юрпалов В.Л., Федорова Е.Д., Дроздов В.А. и др. Кинетика и катализ. 2016. т. 57. с. 548–553.
44. Чумаченко Ю.А., Лавренов А.В., Булуческий Е.А. и др. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2015. т. 15. с. 49–64.
45. Kordulis C., Bourikas K., Gousi M. Appl. Catal. B: Environmental. 2016. v. 181. p. 156–196.
46. Беренблюм А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С. и др. Нефтехимия. 2011. т. 51. с. 342–347.