

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31:544.774.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СУЛЬФАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ОЛОВА

© 2021 г. Е. А. Страумал^{а, *}, Л. Л. Юркова^а, А. Е. Баранчиков^б, В. П. Казаченко^а,
Т. Н. Фурсова^с, С. А. Лермонтов^а

^аИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^сИнститут физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: lenochka.chg@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 29.08.2020 г.

Аэрогели диоксида олова синтезированы с использованием пропиленоксида в качестве гелирующего агента с последующей сверхкритической сушкой в CO₂. Поверхность полученных аэрогелей модифицирована в газовой фазе с применением различных сульфатирующих агентов: SO₂, HSO₃F, SO₂Cl₂, SO₃. Полученные образцы обладают высокой кислотностью, функция кислотности наиболее активного образца составляет $H_0 \leq -16.04$. Каталитическая активность проверена в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Максимальная конверсия равна 100%.

Ключевые слова: суперкислоты, аэрогели

DOI: 10.31857/S0044457X21020197

ВВЕДЕНИЕ

Получение высокооктанового топлива без использования токсичных ароматических соединений в качестве добавок является одним из основных направлений современного нефтехимического синтеза. Наиболее перспективным подходом для решения этой задачи считается изомеризация и олигомеризация неразветвленных олефинов. В качестве катализаторов для проведения такой реакции традиционно используют серную и фтороводородную кислоты. Однако их применение в современной химической промышленности стараются ограничить из-за высокой токсичности и большого количества отходов. В связи с этим множество работ посвящено поиску подходящих твердых катализаторов.

Оксидные материалы, в том числе материалы на основе SnO₂, широко применяются, например, в качестве сенсоров [1, 2], а также катализаторов различных химических процессов [1, 3, 4].

Показано, что многие оксиды металлов, такие как TiO₂, ZrO₂ и SnO₂ [5–10], проявляют сильные кислотные свойства после нанесения на их поверхность сульфатных или фторидных групп. Во многих случаях подобная модификация поверхности позволяет получить так называемые твердые суперкислоты – вещества, кислотность которых выше, чем у 100%-ной серной кислоты ($H_0 \leq -11.93$)

[11]. Ранее было показано, что одной из наиболее сильных твердых суперкислот является сульфатированный диоксид олова. Его функция кислотности может достигать значения $H_0 \leq -16.04$ [12].

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора и обуславливается активацией исходного вещества за счет взаимодействия с каталитическим центром. Таким образом, для успешного протекания реакции необходимо, чтобы исходное вещество адсорбировалось на поверхности катализатора, а это, в свою очередь, означает, что увеличение удельной площади поверхности катализатора может значительно увеличить его каталитическую активность.

Одним из перспективных классов оксидных материалов с точки зрения их применения в качестве гетерогенных катализаторов и носителей для катализаторов являются аэрогели. Аэрогели – это твердые вещества, сочетающие в себе высокую пористость и удельную площадь поверхности. Получают аэрогели, как правило, золь-гель синтезом с последующей сверхкритической сушкой. Сочетание простого метода синтеза, высокой удельной поверхности и открытой пористости позволяет считать аэрогели перспективными катализаторами и носителями для катализаторов, в том числе для создания твердых суперкислот.

Однако существует всего несколько работ, посвященных получению твердых суперкислотных катализаторов на основе аэрогелей [13, 14]. Основной сложностью для получения таких катализаторов является неприменимость стандартных методов нанесения сульфат-ионов на поверхность субстрата. Обычно для сульфатирования поверхности применяется метод пропитки порошков оксидов металлов растворами серной кислоты или сульфата аммония с последующим высокотемпературным отжигом [15]. Однако данный метод неприменим к аэрогелям, так как контакт с жидкой фазой может разрушить пористую структуру аэрогеля. Ранее нами был предложен эффективный метод сульфатирования поверхности аэрогеля в газовой фазе [16, 17].

Известно, что природа сульфатирующего агента может влиять как на структуру кислотных центров, так и на активность получаемого катализатора [18, 19]. По этой причине мы решили исследовать структуру модифицированных аэрогелей диоксида олова и их каталитическую активность в реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1 в зависимости от природы сульфатирующего агента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропанол (99.5%, Acros), пропиленоксид (99%, Aldrich), пентагидрат хлорида олова(IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Fluka), фторсульфовую кислоту (HSO_3F , 97%, Aldrich), сульфурилхлорид (SO_2Cl_2 , Acros), олеум (65%, Merck), гексен-1 (97%, Acros) использовали без дополнительной очистки.

Получение лиогелей SnO_2 . Синтез лиогелей проводили по методике, аналогичной [20].

Навеску $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 1.7 г (4.9×10^{-3} моль) растворяли в 3.7 мл смеси воды и изопропанола (1 : 1 по объему), затем к полученному раствору при непрерывном перемешивании добавляли пропиленоксид (1.2 мл, 17.4×10^{-3} моль). Во избежание закипания реакционной смеси пропиленоксид добавляли порционно (по 200 мкл). Полученный золь перемещали в герметичные цилиндрические полипропиленовые контейнеры. Время гелирования составляло 1–2 мин с момента добавления всего необходимого количества пропиленоксида. Образовавшиеся гели оставляли при комнатной температуре на 7 сут для старения. Для удаления хлорид-ионов гели промывали дистиллированной водой один раз в сутки в течение 15 дней. После полного удаления Cl^- (отсутствие хлорид-ионов подтверждали методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) и качественной реакцией с нитратом серебра) гели промывали изопропанолом (один раз в сутки в течение 5 дней) и высушивали в сверхкритическом CO_2 .

Сверхкритическая сушка. Сверхкритическую сушку в CO_2 проводили на установке, состоящей из насоса высокого давления для CO_2 Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, USA). Образцы гелей промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим CO_2 в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного, автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Сульфатирование аэрогелей. Для модификации поверхности аэрогелей SnO_2 были выбраны различные соединения серы: SO_2 , SO_2Cl_2 , HSO_3F и SO_3 .

Для удаления воды с поверхности аэрогеля образец предварительно прокаливали при 400°C в течение 2 ч в атмосфере сухого воздуха, а затем охлаждали до 200°C и обрабатывали парами необходимого сульфатирующего агента. Для этого поток предварительно осушенного воздуха пропускали через барботер с сульфатирующим агентом. При использовании SO_2 его получение проводили по методике, описанной в работе [21].

Оценка каталитической активности аэрогелей. Непосредственно перед проведением каталитических экспериментов образец прокаливали при 600°C в течение 2 ч для активации кислотных центров.

В колбу, снабженную рубашкой для жидкостного охлаждения, помещали полученный катализатор (600 мг) и добавляли 2 г (3 мл, 0.024 моль) гексена-1. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой. Отбор проб осуществляли через 1 и 24 ч после начала реакции. После этого реакционную смесь нагревали до 40°C, перемешивали в течение часа и отбирали пробу. Затем смесь нагревали до 60°C, перемешивали в течение часа и снова отбирали пробу.

Определение конверсии исходного продукта реакции проводили по данным спектроскопии ЯМР ^1H путем сравнения сигналов, соответствующих группе $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ (исходного гексена-1) и группе $-\text{CH}=\text{CH}-$ (продуктов изомеризации и олигомеризации).

Методы анализа. Удельную площадь поверхности аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ 06 (Катакон, Россия) с помощью модели Брюнауэра–Эммета–Теллера по пяти точкам в интервале парциальных давлений азота 0.05–0.20. В качестве адсорбтива использовали азот (ос. ч.), в качестве газа-носителя – гелий (марка А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия (1 атм) при 200°C в течение 35 мин.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики полученных образцов

Образец*	$S_{уд}$, м ² /г	Размер ОКР, нм	H_0	$C_{кц}$, мг/экв пиридина на 1 г катализатора**
SnO ₂ (исх)	265	3	—	—
SnO ₂ (после отжига)	33–55	10	—	—
SnO ₂ /SO ₂	48	15	≤ -16.04	0.39
SnO ₂ /SO ₂ Cl ₂	48	12	≤ -16.04	0.32
SnO ₂ /HSO ₃ F	123	5	$-13.75 \leq H_0 \leq -16.04$	1.21
SnO ₂ /SO ₃	106	5	≤ -16.04	0.65

* Фазовый состав образцов – касситерит (PDF2 41-1445).

** $C_{кц}$ – концентрация кислотных центров, определенная методом ТГА образцов, предварительно насыщенных парами пиридина.

Спектры ЯМР ¹H в CDCl₃ регистрировали на спектрометре Bruker DPX 200 с рабочей частотой 200 МГц относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта.

Рентгенофазовый анализ твердофазных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) при скорости вращения гониометра 5° 2θ/мин.

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Vertex 80v в спектральном диапазоне 400–6000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Образец наносили на подложку KBr.

Элементный анализ проводили на спектрофотометре Agilent Cary 100 с использованием анализатора CarloErba 1106.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss N Vision 40, снабженного анализатором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²), при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Дополнительные тесты для подтверждения полного удаления хлорид-ионов с поверхности аэрогеля проводили с помощью раствора AgNO₃.

Термогравиметрический анализ образцов для определения концентрации кислотных центров осуществляли на термоанализаторе Pyris 6 TGA (Perkin–Elmer) в диапазоне 30–700°C.

Предварительно прокаленные образцы сульфатированных аэрогелей охлаждали до 150°C и обрабатывали парами пиридина. Полученные порошки массой от 30 до 40 мг с помещали в алунодовые тигли и нагревали в атмосфере сухого аргона (ос. ч.). Скорость нагревания образцов в диапазоне 30–700°C составляла 10 град/мин, точность измерения массы – 0.1 мг в диапазоне 30–700°C.

Определение функции кислотности (H_0) проводили методом визуальной оценки изменения окраски индикаторов Гаммета.

К предварительно прокаленному и охлажденному в сухой атмосфере образцу катализатора (0.2 г) добавляли раствор индикаторов Гаммета в сульфурилхлориде (0.2 мг индикатора на 2 мл SO₂Cl₂). Суспензию тщательно встряхивали, затем визуально оценивали изменение окраски поверхности катализатора (от белой к желтой). В качестве индикаторов использовали *n*-нитрофторбензол ($H_0 = -12.44$), 2,4-динитротолуол ($H_0 = -13.75$) и 1,3,5-тринитротолуол ($H_0 = -16.04$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При обсуждении полученных результатов обозначим образцы аэрогелей SnO₂, обработанные SO₂, SO₂Cl₂, HSO₃F и олеумом, как SnO₂/SO₂, SnO₂/SO₂Cl₂, SnO₂/HSO₃F и SnO₂/олеум соответственно.

В работе [16] нами показано, что использование хлорида олова в качестве прекурсора для приготовления гелей приводит к содержанию на поверхности аэрогеля значительного количества хлорид-ионов, которые не могут быть удалены с поверхности последующим отжигом образцов. Кроме того, известно, что хлорид-ион, являясь основанием, может в значительной мере снижать активность суперкислотного катализатора. Во избежание описанного “отравления” катализатора лиогели были дополнительно промыты дистиллированной водой. Для подтверждения полного удаления Cl⁻ использовали метод РСМА. Образцы, в которых не было найдено хлорид-ионов методом РСМА, были дополнительно проверены на присутствие Cl⁻ с помощью AgNO₃.

Одной из основных характеристик пористых материалов, в том числе аэрогелей, является величина их удельной площади поверхности. Значения удельной поверхности исходных аэрогелей, а также аэрогелей с модифицированной поверхностью представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, удельная площадь поверхности исходного аэрогеля SnO_2 составляет $265 \text{ м}^2/\text{г}$. После отжига при 600°C в течение 2 ч площадь поверхности уменьшается до $33\text{--}53.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Уменьшение удельной поверхности при высокотемпературном отжиге является хорошо известным и предсказуемым процессом [22, 23]. Оно происходит за счет укрупнения частиц геля и усадки его пористой структуры. После сульфатирования SO_2Cl_2 и SO_2 удельная площадь поверхности аэрогелей практически не меняется ($S_{\text{уд}} = 48 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако при использовании олеума и фторсульфоновой кислоты наблюдается значительное увеличение площади удельной поверхности. Она составляет 106 и $123 \text{ м}^2/\text{г}$ для образцов $\text{SnO}_2/\text{олеум}$ и $\text{SnO}_2/\text{HSO}_3\text{F}$ соответственно.

Известно, что жидкости могут конденсироваться в узких капиллярах при давлении пара, меньшем, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью данной жидкости. Иными словами, для жидкости, находящейся в капилляре, температура кипения выше, чем для этой же жидкости в свободном состоянии.

Температуры кипения SO_2 и SO_2Cl_2 составляют -10 и 69.4°C соответственно, в то время как температура кипения фторсульфоновой кислоты 163°C . Можно предположить, что при модификации поверхности выбранным методом (при 200°C) высококипящая фторсульфоновая кислота может частично конденсироваться в порах аэрогеля.

Для обработки поверхности аэрогеля парами SO_3 был использован олеум (концентрация составляла 67%). Согласно [24], его температура кипения составляет 65°C . Однако необходимо учитывать, что в парах помимо мономерной модификации SO_3 присутствует также модификация $(\text{SO}_3)_3$, а при наличии даже следовых количеств воды серный ангидрид может полимеризоваться, образуя длинные зигзагообразные цепные структуры вида $(-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-)$. Такие “полимерные” модификации, очевидно, обладают значительно более высокой температурой кипения и могут конденсироваться в порах аэрогеля.

Конденсация сульфатирующих агентов в порах (как в случае с фторсульфоновой кислотой и SO_3) может приводить к частичному растворению стенок пор геля и увеличению удельной поверхности образца.

Анализ порошковых дифрактограмм аэрогелей показал, что фазовый состав образцов не меняется в зависимости от условий их обработки.

Все полученные образцы состояли из нанокристаллического касситерита (PDF2 41-1445). Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера. Данные проведенных расчетов представлены в табл. 1. Из представленных данных видно, что при обработке аэрогеля SO_2 и SO_2Cl_2 происходит незначительное увеличение ОКР. Возможно, это связано с увеличенным временем воздействия повышенной температуры: отожженный (несульфатированный) образец был выдержан в течение 2 ч при 600°C , а сульфатированные образцы были дополнительно выдержаны 2 ч при 400°C и 1 ч при 200°C . Для образцов $\text{SnO}_2/\text{олеум}$ и $\text{SnO}_2/\text{HSO}_3\text{F}$ наблюдали значительное уменьшение размера ОКР (до 5 нм). Необходимо отметить, что этот результат хорошо согласуется с данными по удельной поверхности образцов. Уменьшение ОКР может быть связано с частичным растворением твердотельного каркаса геля за счет конденсации сульфатирующих агентов.

Одной из основных характеристик суперкислот является функция кислотности Гаммета (H_0). Величину H_0 определяли титрованием индикаторами Гаммета в хлористом сульфуриле. Значения H_0 для полученных образцов представлены в табл. 1. Необходимо отметить, что для всех полученных образцов выполнялось соотношение $H_0 \leq -11.93$, это позволяет считать их суперкислотами по определению [11].

Известно, что поверхности оксидов металлов, модифицированные фторид-анионами, также могут проявлять суперкислотные свойства [25]. Использование фторсульфоновой кислоты в качестве модификатора могло привести к образованию фторидных кислотных центров (КЦ) на поверхности аэрогеля. Для проверки данного предположения был проведен элементный анализ, показавший отсутствие анионов фтора на поверхности.

Как правило, на поверхности сульфатированных оксидов металлов присутствует два типа кислотных центров – льюисовские (Л) и бренстедовские (Б). Содержание этих центров на поверхности образца обычно определяют методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Характерный спектр представлен на рис. 1.

Установлено, что все полученные образцы содержат на поверхности оба типа кислотных центров, что соответствует данным [16, 26]. Количество льюисовских кислотных центров составило 63–68% от общего числа для SnO_2/SO_2 и $\text{SnO}_2/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ и 56–58% для $\text{SnO}_2/\text{олеум}$ и $\text{SnO}_2/\text{HSO}_3\text{F}$.

Каталитическая активность полученных образцов была протестирована в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Схема реакции приведена на рис. 2.

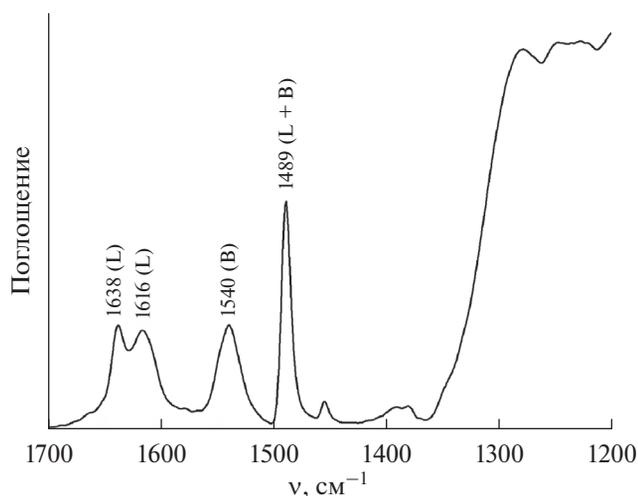


Рис. 1. Характерный ИК-спектр сульфатированного образца аэрогеля SnO₂. Буквами В и L обозначены полосы поглощения, соответствующие бренstedовским и льюисовским КЦ.

В табл. 2 собраны наиболее значимые результаты каталитических экспериментов (конверсия гексена-1 в зависимости от типа используемого катализатора при различных температурно-временных условиях проведения реакции).

Необходимо отметить, что несulfатированные образцы также были проверены с точки зрения их каталитической активности. Однако при использовании таких образцов конверсии гексена-1 не наблюдалось. Из представленных в табл. 2 данных видно, что каталитическая активность образца сильно зависит от природы использованного сульфатирующего агента. Применение оксидов серы(IV) и серы(VI), а также сульфурилхлорида приводит к образованию высокоактивных катализаторов: конверсия исходного гексена-1 достигает 100% при комнатной температуре за 1 ч. Катализатор SnO₂/HSO₃F обладает несколько

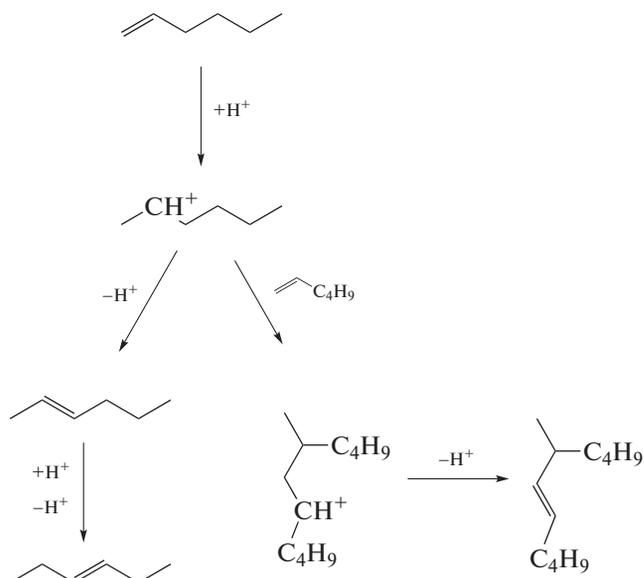


Рис. 2. Схема реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1.

меньшей активностью: максимальная степень конверсии составила 88% при 60°C за 1 ч.

Различия в активности полученных катализаторов могут быть обусловлены двумя факторами: различной силой кислотных центров и их различной концентрацией на поверхности образца. Значения функций кислотности Гаммета для каждого образца представлены в табл. 1. Видно, что SnO₂/HSO₃F демонстрирует наиболее низкую силу КЦ ($13.75 \leq H_0 \leq -16.04$), в то время как для остальных образцов $H_0 \leq -16.04$.

Данные о концентрации КЦ на поверхности аэрогелей представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что SnO₂/HSO₃F и SnO₂/SO₃ демонстрируют повышенное содержание кислотных центров (1.21 и 0.65 мг/экв пиридина на 1 г катализатора соответственно) по сравнению с образ-

Таблица 2. Степень конверсии гексена-1 в зависимости от условий проведения реакции

Тип катализатора	Степень конверсии гексена-1			
	1 ч при комнатной температуре	24 ч при комнатной температуре	1 ч при 40°C	1 ч при 60 °C
SnO ₂ /SO ₂	100	—	—	—
SnO ₂ /SO ₃	100	—	—	—
SnO ₂ /SO ₂ Cl ₂	100	—	—	—
SnO ₂ /HSO ₃ F	12	34	52	88

цами SnO_2/SO_2 и $\text{SnO}_2/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (0.39 и 0.32 мг/экв пиридина на 1 г катализатора соответственно). В настоящее время невозможно однозначно ответить на вопрос, почему использование олеума и фторсульфоновой кислоты приводит к значительному увеличению концентрации КЦ по сравнению с другими сульфатирующими агентами. Тем не менее можно предположить две причины наблюдаемого эффекта. Как уже было упомянуто ранее, при использовании олеума и фторсульфоновой кислоты на поверхности образца осаждаются высококипящие вещества, которые могут конденсироваться в порах аэрогеля при выбранных условиях модификации поверхности. Таким образом, можно предположить, что повышенная концентрация кислотных центров при использовании HSO_3F и олеума связана с 1) неполным удалением свободного сульфатирующего агента из пор образца при отжиге и 2) более эффективным взаимодействием жидкого сульфатирующего агента с поверхностью SnO_2 .

Тем не менее следует отметить, что значительное количество КЦ на поверхности образца $\text{SnO}_2/\text{HSO}_3\text{F}$ не приводит к его высокой каталитической активности.

Таким образом, можно заключить, что на активность катализаторов в большей мере влияет сила кислотных центров, чем их поверхностная концентрация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы аэрогели SnO_2 . Поверхность полученных аэрогелей модифицирована сульфатными группами с применением сульфатирующих агентов различной природы: SO_2 , SO_3 , HSO_3F , SO_2Cl_2 . Показано, что основные характеристики (удельная площадь поверхности, размер кристаллитов, N_0) зависят от природы сульфатирующего агента. Полученные катализаторы протестированы в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Установлено, что каталитическая активность также напрямую зависит от выбора сульфатирующего агента.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ЦКП Института физики твердого тела РАН за исследование образцов методом ИК-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06014). Часть работы выполнена в

рамках государственного задания ИФВ РАН (тема № 0090-2019-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 431. <https://doi.org/10.1134/S003602361904017x>
2. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>
3. Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1419. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110098>
4. Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088. <https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
5. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. P. 1148. <https://doi.org/10.1039/C39790001148>
6. Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1979. V. 8. № 10. P. 1259. <https://doi.org/10.1246/cl.1979.1259>
7. Hino M., Kobayashi S., Arata K. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 21. P. 6439. <https://doi.org/10.1021/ja00515a051>
8. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980. P. 851. <https://doi.org/10.1039/C39800000851>
9. Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1980. V. 9. № 8. P. 963. <https://doi.org/10.1246/cl.1980.963>
10. Yamaguchi T., Jin T., Tanabe K. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 14. P. 3148. <https://doi.org/10.1021/j100405a022>
11. Olah G.A., Prakash G.K., Sommer J. // J. Sci. 1979. V. 206. № 4414. P. 13. <https://doi.org/10.1126/science.206.4414.13>
12. Matsuhashi H., Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1988. V. 17. № 6. P. 1027. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.1027>
13. Younes M.K., Ghorbel A., Rives A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 32. P. 349. <https://doi.org/10.1007/s10971-004-5815-3>
14. Ward D.A., Ko E.I. // J. Catal. 1994. V. 150. № 1. P. 18. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1319>
15. Corma A., Martínez A., Martínez C. // Appl. Catal., A. Gen. 1996. V. 144. № 1–2. P. 249. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00111-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00111-1)
16. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
17. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010137>

18. *Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 20. P. 4794.
<https://doi.org/10.1021/j100411a017>
19. *Baumann T.F., Kucheyev S.O., Gash A.E. et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 12. P. 1546.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500074>
20. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 56–57
21. *Torres-Rodríguez J., Kalmár J., Menelaou M. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 149. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.011>
22. *Keysar S., Shter G.E., Hazan de Y. et al.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2464.
<https://doi.org/10.1021/cm970208s>
23. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. 326 с. ISBN 5-85270-008-8
24. *Yurkova L.L., Lermontov S.A., Malkova A.N. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 5. P. 479.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514050215>
25. *Dalai A.K., Sethuraman R., Katikaneni S.P.R. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 10. P. 3869.
<https://doi.org/10.1021/ie980091x>
26. *Gomez R., Lopez T., Ortiz-Islas E. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 193. № 1–2. P. 217.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00473-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00473-9)