

УДК 546.05:54.057

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В СМЕСИ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ ПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА: СТРУКТУРА, ЗАПОЛНЕНИЕ ОКСИДОМ КОБАЛЬТА И АКТИВНОСТЬ В КОНВЕРСИИ СО

© 2021 г. Д. А. Еуров¹, *, Д. А. Кириленко¹, М. В. Томкович¹, Т. Н. Ростовщикова²,
М. И. Шилина², О. В. Удалова³, Д. А. Курдюков¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

³ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, пр. Косыгина, 4, к. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: edan@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Методом химического травления сферических микро-мезопористых частиц кремнезема в смеси аммиак + вода + пероксид водорода получены частицы, содержащие крупные мезопоры (5–25 нм) и микропоры (0.6–2 нм). Удельные поверхность и объем пор частиц составляют $510 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. С использованием метода капиллярной пропитки в порах частиц синтезирован Co_3O_4 (2–4 мас. %). Исследованы состав и структура полученных материалов. Продемонстрирована каталитическая активность и стабильность композитных частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в процессе окисления СО.

Ключевые слова: сферические частицы, нанопористый кремнезем, оксид кобальта, катализ, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0002337X21090050

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мезопористый кремнезем благодаря таким характеристикам, как: большие удельная поверхность и объем пор, варьируемые морфология и размер пор, химическая и температурная стойкость, биосовместимость, находит применение в катализе [1], адсорбции [2], молекулярной сепарации [3], биомедицине [4], оптоэлектронике [5] и других областях. Особый интерес представляют сферические частицы мезопористого кремнезема одинакового размера. Такие частицы при использовании, например, в катализе или хроматографии могут формировать плотнейшую упаковку, что, в свою очередь, обуславливает одинаковую скорость массопереноса веществ (внутри пор и вне частиц) [6]. Монодисперсные сферические частицы мезопористого кремнезема перспективны также для применения в биомедицине в качестве носителей в системах доставки лекарств [7–9].

Как правило, сферические частицы мезопористого кремнезема синтезируют посредством гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров на поверхности мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ). Длина

молекул используемого ПАВ определяет размер пор в синтезируемых частицах. В большинстве случаев в качестве порообразующего вещества используют цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) или децилтриметиламмоний бромид (ДТАБ), в результате чего получаемые частицы кремнезема обладают мезопорами со средним размером не более 3 нм.

Для различных технических и медицинских применений требуется получать частицы с порами большего размера. В частности, в работе [5] продемонстрирована возможность применения частиц кремнезема, обладающих мезопорами до 15 нм, в качестве матрицы для диспергирования углеродных квантовых точек, перспективных в качестве люминофоров для белых светодиодов. Для высокоэффективной жидкостной хроматографии оптимальными являются частицы, имеющие сквозные поры размером более 8 нм, которые обеспечивают быстрый массоперенос веществ [10]. В работе [9] показано, что при использовании частиц кремнезема для доставки лекарств больший размер мезопор обеспечивает большее количество загружаемого и доставляемого препарата на единицу поверхности носителя, а также большую скорость высвобождения препарата.

Как правило, для увеличения мезопор в частицах кремнезема применяют два подхода. Первый основан на добавлении в реакционную смесь органического соединения (например, триметилбензола), молекулы которого встраиваются внутрь мицелл ПАВ [11, 12]. Второй заключается в использовании ПАВ с более длинной гидрофобной частью [12, 13]. Описанные подходы влияют на процесс синтеза частиц и, вследствие этого, на их параметры (размер и форму). Избежать этого позволяет постсинтетическая обработка частиц, например, травление монодисперсных сферических мезопористых (диаметр пор 3 нм) частиц кремнезема в спирто-водно-аммиачной среде в автоклаве при 120°C [14]. После обработки размер и форма частиц сохраняются, при этом они обладают крупными мезопорами размером более 10 нм и макропорами до 100 нм.

В данном исследовании разработан подход к получению сферических частиц кремнезема, обладающих крупными (до 25 нм) мезопорами. Частицы получены методом жидкостного химического травления микро-мезопористых частиц SiO_2 в смеси аммиак + вода + пероксид водорода при обычных условиях. Разработанный метод позволил увеличить средний диаметр мезопор с 2.5 до ~20 нм и сохранить большие удельную поверхность и объем пор в частицах. В поры полученных частиц введен оксид кобальта Co_3O_4 . Известно, что оксиды кобальта являются эффективными катализаторами окисления монооксида углерода кислородом [15], способными конкурировать с благородными металлами. Однако их использование ограничено недостаточно высокой стабильностью в условиях катализа. Стабилизация оксида кобальта в порах синтезированного мезопористого кремнезема обеспечила его устойчивость в каталитическом окислении СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие вещества и реагенты: ЦТАБ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (99+%, Acros); аммиак водный NH_3 (24 мас. % NH_3 , $\geq 99.99\%$); этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95 мас. %); деионизованная вода H_2O (10 МОм); тетраэтоксисилан (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (99+%, Acros); метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (98%, Aldrich); соляная кислота HCl (37 мас. %, $\geq 99.99\%$); пероксид водорода H_2O_2 (30–35 мас. %, $\geq 99.99\%$); гексагидрат нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich).

Микро-мезопористые сферические частицы кремнезема с размером пор 0.6–4 нм синтезировали согласно разработанной ранее методике путем основного гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров (ТЭОС и МПТМОС) в смеси NH_3 +

$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ЦТАБ}$ [16, 17]. Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + 20 мол. % МПТМОС) : NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0.2, масса раствора 1 кг. Температура реакционной смеси составляла 60°C, продолжительность синтеза — 2 ч. Для удаления органики синтезированные частицы отмывали в спиртовом растворе HCl (0.01 М), затем отжигали в потоке O_2 при температуре 400°C в течение 5 ч. Удельные поверхность и объем пор синтезированных частиц составили 1600 м²/г и 0.55 см³/г соответственно [16].

Для модификации пористой структуры (увеличения размера мезопор) в стеклянный стакан, содержащий навеску частиц кремнезема (0.5 г), вливали свежеприготовленный водный раствор H_2O_2 (3 М) и NH_3 (10 М) объемом 50 мл. Полученную суспензию нагревали при перемешивании до температуры 65°C и выдерживали в течение 1 ч, после чего охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Обработанные таким образом частицы три раза промывали в деионизованной воде и высушивали при температуре 100°C.

Введение Co_3O_4 в поры частиц включало несколько этапов. На первом этапе навеску частиц кремнезема пропитывали 2М водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при обычных условиях, затем смесь высушивали при 70°C. После этого температуру образца повышали до 300°C с шагом 10°C/мин. Далее проводили термообработку при 300°C при обычных условиях в течение 3 ч. Были изготовлены 2 образца с содержанием Co_3O_4 2 и 4 мас. % исходя из массового соотношения частиц кремнезема и нитрата кобальта.

Исследования пористой структуры частиц проводили на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Значение удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ, удельный объем пор определяли при относительном давлении $p/p_0 = 0.994$. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (использующее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром.

Исследование каталитической активности частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в реакции каталитического окисления монооксида углерода проводили в проточном режиме при температурах 50–250°C, циклами нагревания–охлаждения (2–4 цикла). Перед тестированием образцы прогревали в токе He при 370°C в течение 30 мин. Регулировку температуры

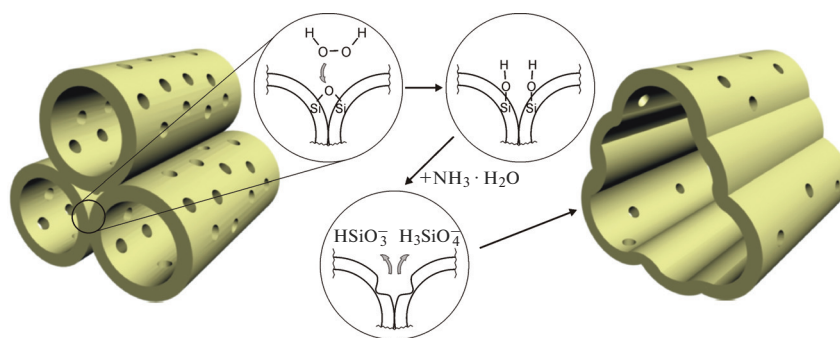


Рис. 1. Схематичное изображение процесса образования крупных мезопор в процессе травления микро-мезопористых частиц кремнезема SiO_2 .

осуществляли с помощью программатора Ursa-tag-RK42 (Германия). Состав исходной смеси (об. %): 1CO , 1O_2 , 98He . Анализ содержания CO и CO_2 в реакционной смеси проводили с помощью хроматографа “Кристалл 2000”. Условия хроматографического анализа: детектор по теплопроводности, колонка с неподвижной фазой Porapak-Q длиной 1 м, температура колонки 30°C , скорость потока газа-носителя (He) $10\text{ см}^3/\text{мин}$, для обработки данных использовался программный комплекс “Экохром”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим возможный механизм формирования крупных мезопор (размером $10\text{--}25\text{ нм}$) при травлении микро-мезопористых частиц кремнезема в смеси $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$. Частицы изначально состоят из кластеров плотноупакованных трубок SiO_2 , в стенках которых и между которыми имеются микропоры размером $0.6\text{--}2\text{ нм}$ [16, 17]. Средний внутренний диаметр трубок равен $\sim 2.5\text{ нм}$, толщина их стенок $\sim 0.5\text{ нм}$, размер кластера, равный длине трубок, составляет $10\text{--}15\text{ нм}$ [16]. По-видимому, образование крупных мезопор происходит посредством объединения соседних мезопор внутри кластера, т.е. за счет удаления стенок между соседними трубками SiO_2 (рис. 1). Ранее подобный процесс реализован при травлении мезопористых частиц кремнезема в аммиаке при 120°C в автоклаве [14]. Растворение кремнезема начинается с мест с наибольшей химической активностью, а именно, с силанольных групп. Фактически из-за очень высокой удельной поверхности ($1600\text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ [16]) микро-мезопористый кремнезем ближе по составу к поликремниевой кислоте, чем к диоксиду кремния. Наибольшее количество силанолов, очевидно, находится на стенках микропор, поскольку они имеют наибольшую кривизну и в этих местах наиболее вероятно (из-за пространственных ограничений) возникновение оборванных связей в кремнекислородном каркасе и образование одиночных

силанолов. Наличие пероксида водорода в травителе дополнительно повышает поверхностную концентрацию силанолов. В работе [18] показано, что молекулы H_2O_2 адсорбируются как силанольными группами, так и силоксановыми связями на поверхности кремнезема [18]. При взаимодействии продуктов разложения H_2O_2 с $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ возможно образование двух групп $-\text{Si}-\text{OH}$ (рис. 1).

При взаимодействии OH^- , H_2O , NH_4^+ с кремнеземом происходит образование ионов HSiO_3^- и H_3SiO_4^- . По-видимому, далее гидратированные гидросиликат-ионы диффундируют к внешним границам кластера (рис. 1), где вновь образуется гидратированный аморфный SiO_2 . Стенки формирующихся более крупных пор имеют большую толщину и меньшую кривизну, поэтому их поверхность менее химически активна.

Обнаружено, что частицы после травления сохраняют сферическую форму (рис. 2). На изображениях, полученных методом ПЭМ, видны поры (области светлого контраста) размером $\sim 10\text{--}20\text{ нм}$. На ПЭМ-изображении поверхности частиц наблюдается шероховатость ($\sim 20\text{--}30\text{ нм}$), сравнимая с размером крупных пор. На рис. 3 представлена изотерма адсорбции азота при 77 К для частиц после травления (рис. 3а, кривая 1). Результаты ПЭМ коррелируют с данными азотной адсорбционной порометрии. На изотерме адсорбции наблюдается гистерезис в диапазоне относительных давлений $0.5 \leq p/p_0 \leq 1.0$, что обусловлено капиллярной конденсацией в крупных мезопорах. Расчет методом НТФП показывает широкое распределение пор по размерам, от долей до нескольких десятков нанометров. Вероятно, поры размерами $0.6\text{--}2\text{ нм}$ сохранились от исходной структуры частиц до травления и находятся в стенках крупных пор (рис. 1). Рассчитанные значения удельной поверхности и объема пор составили $513\text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ) и $0.79\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. По-видимому, именно благодаря более активной поверхности микро-мезопористого

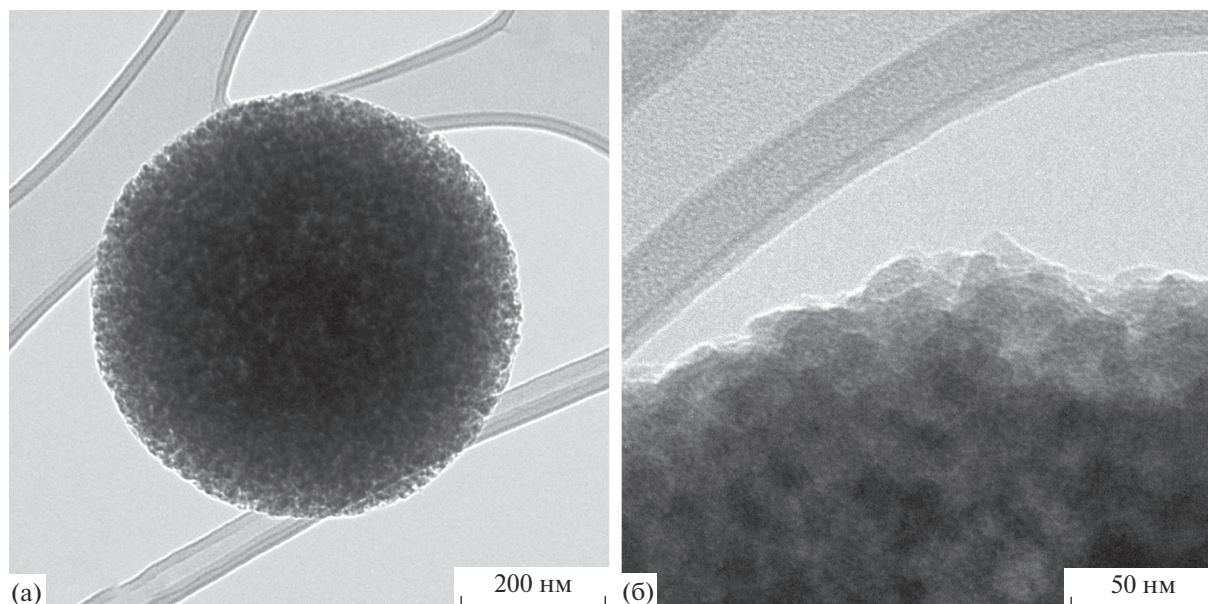


Рис. 2. ПЭМ-изображения частицы SiO_2 (а) и ее поверхности (б) после обработки смесью $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$.

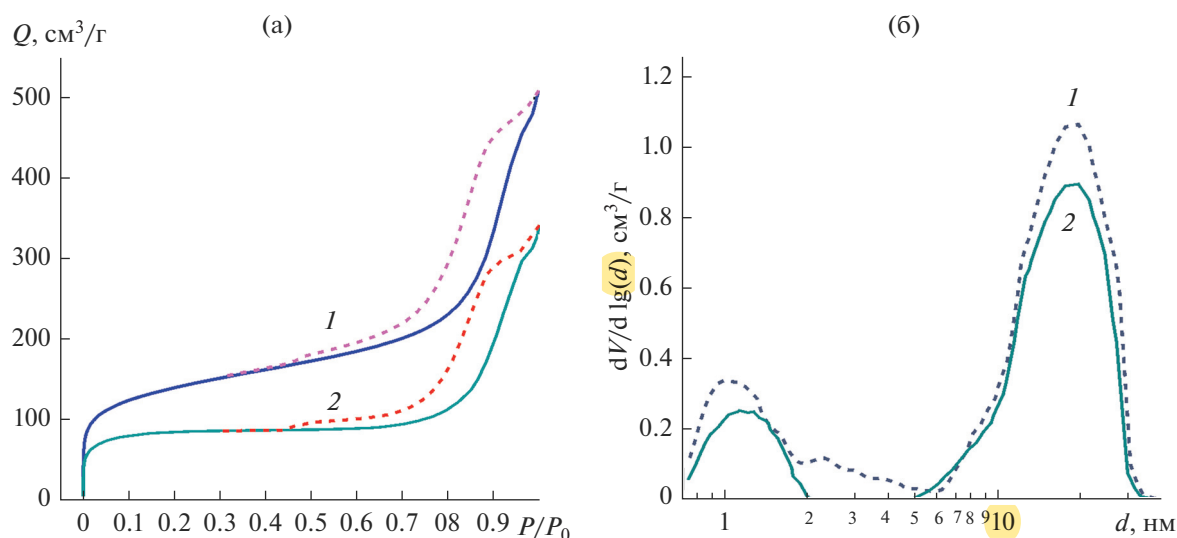


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при 77 К (а) и распределение пор по размерам, рассчитанное методом НТПФ (б), частиц SiO_2 (1) и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (2).

кремнезема его травление протекает в существенно более “мягких” условиях по сравнению с работой [14] (120°C в автоклаве), что приводит к формированию материала с большей пористостью. Так, объем пор частиц после травления составляет $\sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, что на $\sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ больше, чем объем пор исходных микро-мезопористых частиц. Повидимому, часть гидросиликат-ионов выходит из пор в раствор и не образует снова $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4а представлено ПЭМ-изображение частиц после введения Co_3O_4 с использованием мето-

да капиллярной пропитки. Здесь и далее приведены результаты структурных исследований образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с 4% оксида кобальта. На изображении видно, что полученные композитные частицы имеют более темный контраст по сравнению с исходными частицами (рис. 2а), вероятно, вследствие наличия в них более тяжелого элемента Co , обуславливающего большее поглощение электронов. На увеличенном изображении приповерхностной области (рис. 4б) виден кристаллит (темная область), наблюдаемое в нем межплос-

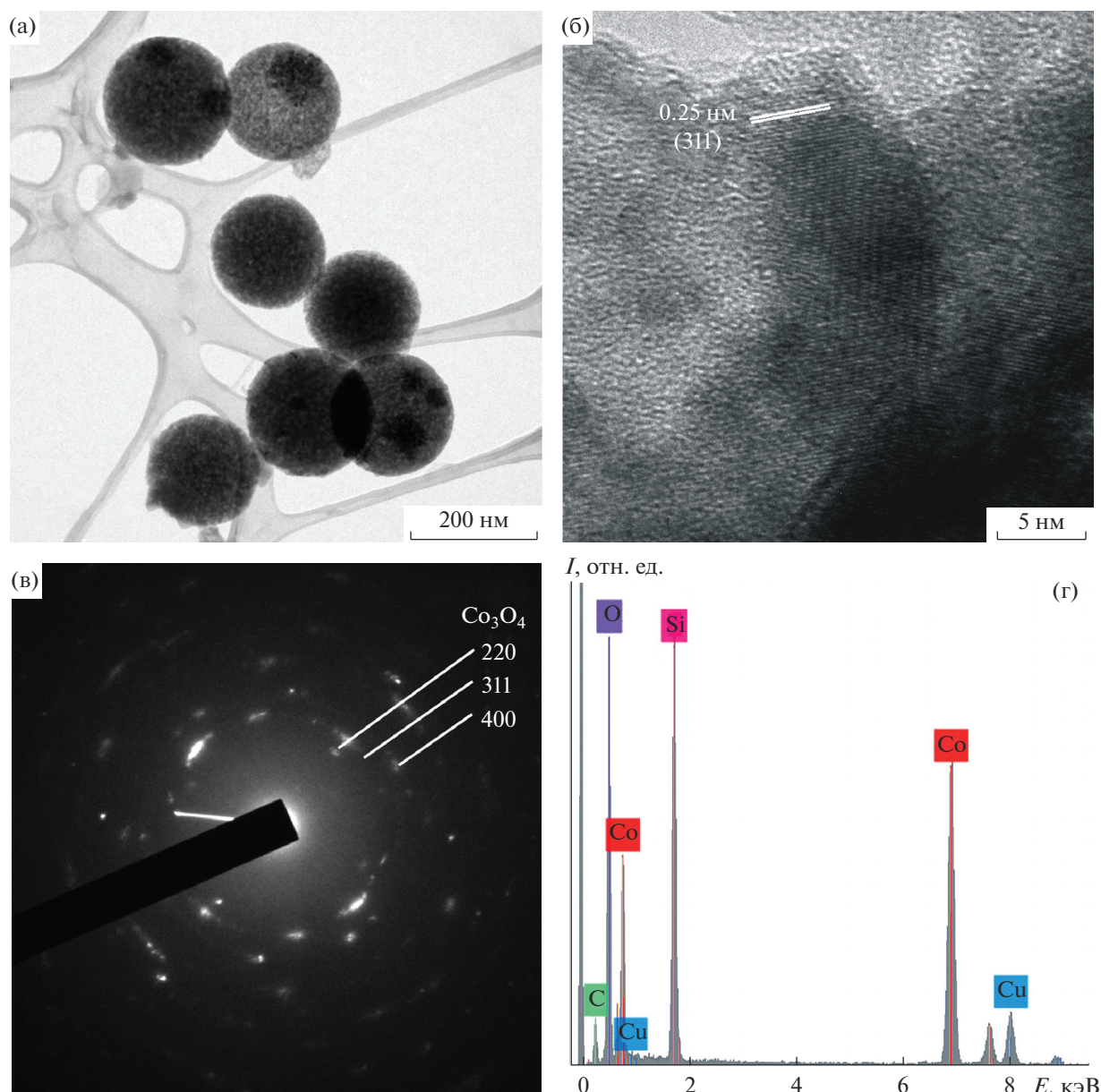


Рис. 4. ПЭМ- (а) и ВРПЭМ-изображения (б), микродифракционная картина (в) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (г) частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (на рис. (б), (в) приведены характерное межплоскостное расстояние и положения дифракционных рефлексов Co_3O_4 соответственно).

костное расстояние соответствует $d_{311} = 0.25$ нм в Co_3O_4 . На ПЭМ-изображениях наблюдаются кристаллиты Co_3O_4 размерами от единиц до десятков нанометров. На электронной микродифракционной картине от композитных частиц (рис. 4в) наблюдаются дифракционные рефлексы Co_3O_4 (JCPDS 00-042-1467). Можно сделать вывод, что основной кристаллической фазой является Co_3O_4 . При этом нельзя полностью исключить возможность формирования аморфных оксида или силиката кобальта, особенно в микропорах частиц кремнезема. Результаты элементного ана-

лиза подтверждают наличие кобальта и отсутствие примесей других элементов в составе частиц (рис. 4г). Сигнал меди в рентгеновском спектре возникает от медной сетки, поддерживающей ПЭМ-образец. По результатам азотной адсорбционной порометрии (рис. 3), значения удельной поверхности и объема пор составили $410 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.61 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Каталитическая активность композитных частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с содержанием Co_3O_4 2 и 4 мас. % исследована на примере каталитического окисления монооксида углерода в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{He}$.

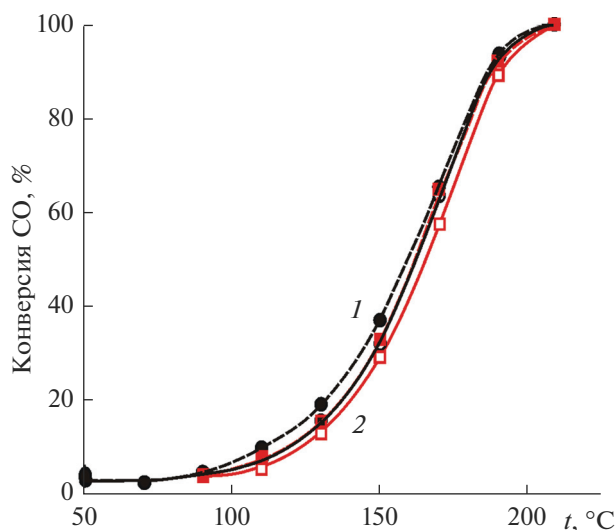


Рис. 5. Зависимости конверсии СО от температуры реакции для частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с массовым содержанием оксида кобальта 4 мас. % (сплошные линии, светлые символы — нагрев, пунктирные линии, темные символы — охлаждение) для первого (1) и второго (2) циклов нагрева–охлаждения.

На рис. 5 приведены данные по температурной зависимости конверсии СО, полученной с использованием частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (4 мас. % Co_3O_4) в двух последовательных циклах нагрева и охлаждения. Видно, что 50%-ная конверсия СО достигается при температуре около 160°C , а 100%-ная — 210°C , характерные значения t_{50} и t_{100} лишь незначительно меняются при многократных испытаниях образцов. Как видно из табл. 1, для образца с меньшим содержанием Co_3O_4 (2 мас. %) получены близкие и даже чуть меньшие значения температур 50%- и 90%-ной конверсии СО. Это может быть связано с более узким распределением частиц Co_3O_4 по размерам в образце с его меньшим содержанием.

Для оксидов кобальта, нанесенных на γ - или α - Al_2O_3 , 100%-ная конверсия СО в избытке кислорода достигается при температурах выше 200 и 300°C соответственно [19, 20]. Для катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$ с 6% Co_3O_4 , более близкого со-

става с синтезированными нами образцами, величины 50%- и 100%-ной конверсии в зависимости от условий синтеза лежат в интервалах 180 – 152 и 285 – 222°C [21]. Отметим, что приведенные значения конверсии СО также получены для реакционной смеси с большим содержанием СО и избытком кислорода (4% СО, 20% O_2 , He), что должно способствовать более эффективному окислению. Данных о возможности повторного использования образцов в указанных работах не приведено. Поскольку окисление СО весьма чувствительно к условиям проведения процесса (концентрация и соотношение компонентов в реакционной смеси, скорость потока газа-носителя, конструкция реактора и др.), корректное сопоставление данных возможно только для катализаторов, протестированных в одинаковых условиях. Для одной из перспективных каталитических систем на основе Со-модифицированных цеолитов с содержанием оксида кобальта 2.8 мас. % температура t_{50} в условиях, аналогичных нашей работе, составила 190°C в режиме нагрева и лишь затем понизилась до 170°C при повторном использовании катализатора в режиме охлаждения [22]. Использование синтезированных в работе частиц $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ обеспечивает значение t_{50} в интервале 165 – 160°C . Эффективное действие катализаторов сохраняется при повторном использовании образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения частиц с крупными мезопорами (более 10 нм) методом химического травления микро-мезопористых частиц в смеси аммиак + вода + пероксид водорода. Предложен механизм формирования крупных мезопор за счет объединения соседних пор нанометрового размера посредством обратимого растворения кремнезема с образованием гидросиликатионов. Методами ПЭМ и азотной адсорбционной порометрии показано, что полученные частицы имеют сферическую форму, содержат мезопоры (размером 5–25 нм) и микропоры (0.6–2 нм). Удельные поверхность и объем пор частиц составляют $510 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.79 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Таблица 1. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии СО в 2 последовательных циклах нагревания и охлаждения на образцах с различным содержанием Co_3O_4

Co_3O_4 , мас. %	Цикл	t_{50} , $^\circ\text{C}$		t_{90} , $^\circ\text{C}$	
		нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
4	1	160	162	186	187
	2	165	162	191	187
2	1	158	160	180	182
	2	163	160	183	181

С использованием метода капиллярной пропитки в порах частиц синтезирован Co_3O_4 (2–4 мас. %). Продemonстрировано, что композитные частицы $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ обладают большими значениями удельной поверхности и объема пор (до $410 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.61 \text{ см}^3/\text{г}$). Исследована активность композитных частиц в каталитическом окислении монооксида углерода кислородом. По эффективности действия синтезированные частицы $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ сопоставимы и даже чуть превосходят известные катализаторы на основе оксидных нанопористых носителей и Co_3O_4 . Величины t_{50} для образцов с 2 и 4 мас. % Co_3O_4 близки к 160°C , а полная конверсия CO достигается при температурах вблизи 200°C . Важным достоинством предложенных композитных материалов является сохранение их эффективности при повторном использовании.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа по синтезу и анализу физико-химических характеристик материалов выполнена с использованием средств госбюджета по госзаданию 0040-2019-0012. Каталитические испытания проведены в рамках государственных заданий по темам № АААА-А21-121011590090-7 и 0082-2019-0011 “Фундаментальные закономерности гетерогенного и гомогенного катализа”.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12. P. 11333–11363. doi.org/https://doi.org/10.1039/D0NR00732C
2. Ramasamy D.L., Puhakka V., Iftekhar S., Wojtuś A., Repo E., Ben Hammouda S., Iakovleva E., Sillanpää M. N- and O-Ligand Doped Mesoporous Silica-Chitosan Hybrid Beads for the Efficient, Sustainable and Selective Recovery of Rare Earth Elements (REE) from Acid Mine Drainage (AMD): Understanding the Significance of Physical Modification and Conditioning of the Polymer // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 348. P. 84–91. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.030
3. Yang J., Lin G.-S., Mou C.-Y., Tung K.-L. Mesoporous Silica Thin Membrane with Tunable Pore Size for Ultra-high Permeation and Precise Molecular Separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. P. 7459–7465. https://doi.org/10.1021/acsami.9b21042
4. Wang Y., Zhao Q., Han N., Bai L., Li J., Liu J., Che E., Hu L., Zhang Q., Jiang T., Wang S. Mesoporous Silica Nanoparticles in Drug Delivery and Biomedical Applications // *Nanomedicine: NBM*. 2015. V. 11. P. 313–327. https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.09.014
5. Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G. Micro-Mesoporous Submicron Silica Particles with Pore Size Tunable in a Wide Range: Synthesis, Properties and Prospects for LED Manufacturing // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. P. 215604. https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe66e
6. Unger K.K., Kumar D., Grün M., Büchel G., Lüdtkke S., Adam Th., Schumacher K., Renker S. Synthesis of Spherical Porous Silicas in the Micron and Submicron-size Range: Challenges and Opportunities for Miniaturized High-Resolution Chromatographic and Electrokinetic Separations // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 892. P. 47–55. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00177-1
7. Asefa T., Tao Z. Biocompatibility of Mesoporous Silica Nanoparticles // *Chem. Res. Toxicol.* 2012. V. 25. P. 2265–2284. https://doi.org/10.1021/tx300166u
8. Vivero-Escoto J.L., Slowing I.I., Trewyn B.G., Lin V.S.-Y. Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery // *Small*. 2010. V. 6. P. 1952–1967. https://doi.org/10.1002/smll.200901789
9. Horcajada P., Rámila A., Pérez-Pariente J., Vallet-Regi M. Influence of Pore Size of MCM-41 Matrices on Drug Delivery Rate // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 68. P. 105–109. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.012
10. Unger K.K., Skudas R., Schulte M.M. Particle Packed Columns and Monolithic Columns in High-Performance Liquid Chromatography-Comparison and Critical Appraisal // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1184. P. 393–415. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.118
11. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W.C., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834–10843. https://doi.org/10.1021/ja00053a020
12. Jana S.K., Mochizuki A., Namba S. Progress in Pore-Size Control of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieve Using Surfactant Having Different Alkyl Chain Lengths and Various Organic Auxiliary Chemicals // *Catal. Surv.* 2004. V. 8. P. 1–13. https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000015110.85694.d9
13. Knežević N.Ž., Durand J.-O. Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 2199–2209. https://doi.org/10.1039/C4NR06114D
14. Стовяга Е.Ю., Грудинкин С.А., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Нащекин А.В., Соколов В.В., Яковлев Д.Р., Голубев В.Г. Монодисперсные сферические мезо-макропористые частицы кремнезема: синтез и адсорбция биомолекул // *ФТТ*. 2016. Т. 58. С. 2256–2261. https://doi.org/10.21883/ftt.2016.11.43751.144
15. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. P. 24–65. https://doi.org/10.1002/cctc.201000378

16. Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G. High-Surface Area Spherical Micro-Mesoporous Silica Particles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 223. P. 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018>
17. Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Sokolov V.V., Golubev V.G. Tailoring the Size and Microporosity of Stöber Silica Particles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 258. P. 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.017>
18. Żegliński J., Piotrowski G.P., Piękoś R. A Study of Interaction between Hydrogen Peroxide and Silica Gel by FTIR Spectroscopy and Quantum Chemistry // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 794. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.01.043>
19. Zhang L., Dong L., Yu W., Liu L., Deng Y., Liu B., Wan H., Gao F., Sun K., Dong L. Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion, Reduction, and CO Oxidation of $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Calcined in N_2 // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 355. P. 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.076>
20. Hattori M., Nakakura S., Katsui H., Goto T., Ozawa M. High CO Reactivity of Cobalt Oxide Catalyst Deposited on Alumina Powders by Rotary Chemical Vapor Deposition // *Mater. Lett.* 2021. V. 284. P. 128922. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128922>
21. Hassan H.M.A., Betiha M.A., Elshaarawy R.F.M., Samy El-Shall M. Promotion Effect of Palladium on Co_3O_4 Incorporated within Mesoporous MCM-41 Silica for CO Oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 402. P. 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.061>
22. Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. Polynuclear Co-oxo Cations in the Catalytic Oxidation of CO on Co-Modified ZSM-5 Zeolites // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 223. P. 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.005>