
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ
СИЛИКАГЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ, ДИСПРОЗИЕМ,
ЛАНТАНОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ, МЕТОДОМ
ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2024 г. А. А. Токранов^а, Е. О. Токранова^{а,*}, Р. В. Шафигулин^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева
ул. Московское шоссе, д.34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: fileona@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 24.12.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2024 г.

С помощью газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства синтезированного темплатным методом мезопористого силикагеля, модифицированного мезопористого силикагеля, допированного тербием, диспрозием, лантаном и модифицированного никелем (Tb–Ni/МС, Dy–Ni/МС, La–Ni/МС). Текстуальные характеристики полученных материалов исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP), рентгено-фазового анализа (РФА), рентгено-структурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом обращенной газовой хроматографии получены термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальные теплоты и энтропии) тестовых органических соединений. Установлено, что природа допанта приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Показано, что мезопористые силикагели, допированные диспрозием, тербием и модифицированные никелем, усиливают дисперсионные взаимодействия линейных углеводородов с поверхностью сорбента; теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям выше на мезопористом силикагеле, допированном лантаном и модифицированным никелем.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, термодинамика адсорбции, мезопористые силикагели, модифицирование никелем, допирование редкоземельными металлами

DOI: 10.31857/S0044185624040053, **EDN:** LZJPHI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в газовой хроматографии широко распространены адсорбенты на основе мезопористого силикагеля, свойства которого улучшают модифицированием поверхности материала различными переходными и редкоземельными металлами [1].

Среди различных методов получения мезопористых материалов, предложенных до настоящего времени, одним из простых и универсальных методов является темплатный метод.

Варьируя условия темплатного синтеза, такие как природа темплата, pH, температура, давление и др. можно получать пористые структуры с заданными характеристиками: высокой адсорбционной емкостью и высокой селективностью по отношению к различным веществам [2–7]. Материалы на основе мезопористого силикагеля обладают развитой пористой структурой, характеризуются механической прочностью, термической стойкостью, устойчивостью при воздействии органических растворителей [8, 9].

Согласно различным исследованиям [10], на поверхности силикагеля имеется несколько типов групп: силанольные группы, силоксановые мостики. За счет образования водородных связей силанольные группы могут присоединять молекулы воды. На реакционную способность силикагеля оказывают влияние наличие в их структуре металлов, а также адсорбированная вода [11].

Анализ литературных данных последних десятилетий позволил сделать вывод о том, что одним из способов улучшения характеристик адсорбентов и катализаторов на основе мезопористого силикагеля является допирование [12–14]. В статье, посвященной изучению влияния промотирующей добавки металлов различной природы, было выявлено, что наилучшими показателями обладал катализатор на основе силикагеля, допированного лантаном [12]. В ряде статей приводятся данные о том, что введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуру материала приводит не только к увеличению его активности, но и селективности [14–16]. Среди множества различных материалов, содержащих РЗЭ, твердые вещества, содержащие лантан [12, 13, 16, 17, 18], тербий [19] и диспрозий [20, 21] привлекли особое внимание в области гетерогенного катализа.

В ряде работ обнаружено, что при добавлении редкоземельного элемента увеличивается дисперсность металла на поверхности материала, что приводит к образованию большего количества активных центров [22, 23].

Одним из способов модифицирования поверхности силикагеля является пропитывание его растворами солей металлов с последующим высушиванием при комнатной температуре и прокаливанием. В качестве модифицирующих материалов для мезопористых силикагелей, допированных РЗЭ, используются различные d-металлы [22–25].

Мезопористые силикагели, модифицированные различными металлами, часто применяются в качестве адсорбентов различных газов [26, 27]. Кроме того, композиты на основе силикагелей могут использоваться в качестве адсорбентов для физиологически активных веществ, таких как витамины и аминокислоты [28–30]. Часто мезопористые силикагели используются в качестве подложки для получения катализаторов различных процессов [31–35, 36].

Целью работы являлось изучение и сравнение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных тербием, диспрозием, лантаном и модифицированных никелем методом обращенной газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Текстурные и морфологические характеристики синтезированных образцов

Методом темплатного синтеза были получены образцы мезопористого силикагеля (МС), допированного тербием, лантаном, диспрозием и модифицированного никелем (Tb–Ni/МС, La–Ni/МС, Dy–Ni/МС). Методика синтеза мезопористого силикагеля, допированного редкоземельным элементом и модифицированного переходными металлами подробно описаны в работах [37–40].

Основные стадии синтеза включают в себя растворение темплата цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) в водно-спиртовом растворе при интенсивном перемешивании, добавление тетраэтоксисилана (ТЭОС). При допировании мезопористого силикагеля Tb, Dy или La на стадии перемешивания ЦТАБ и ТЭОС производили добавление соли соответствующего металла и раствором аммиака доводили pH смеси до 10. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч и высушивали на воздухе 24 часа. Высушенный образец помещали на 5 часов в автоклав высокого давления (NoaLabShaker2.0/Shaker2.1) при 115°C и 5 атм, после чего полученные образцы, отфильтровывали и промывали деионизированной водой. Темплат удаляли температурной обработкой в муфельной печи в течение 5 ч при 650°C.

При модифицировании никелем образец Tb/МС, Dy/МС или La/МС помещали в водно-спиртовой раствор хлорида никеля при постоянном перемешивании. Для восстановления никеля полученные образцы подвергали температурной обработке в токе водорода при 450°C в течение 2-х часов.

Текстурные характеристики образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1.

Из полученных изотерм адсорбции были рассчитаны удельная поверхность материалов по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ), средний размер пор, общий объем пор и распределение мезо- и макропор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН).

Для подтверждения структуры некоторых образцов мезопористых силикагелей проводили рентгенофазовый анализ (XRD) с использова-

нием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (Cu – K α излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$).

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Количественное определение образцов проводили методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Размеры и форму частиц, полученных мезопористых силикагелей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с применением электронного микроскопа CarlZeiss EVO 50.

Изучение адсорбционных свойств Tb–Ni/MC, Dy–Ni/MC, La–Ni/MC

Адсорбционные свойства мезопористых кремнезёмов изучали методом обращенной газовой хроматографии на газовом хроматографе TraceGC с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 423–443 К. В качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты; металлическую насадочную колонку длиной 50,2 см и внутренним диаметром 2 мм.

Адсорбатами были: нормальные алканы (C₆ – C₉), метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, циклогексен, диэтиловый эфир, ацетонитрил.

Из температурных зависимостей констант Генри рассчитывали теплоту адсорбции и стандартные молярные изменения энтропий.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по уравнению [36]:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{уд}}, \quad (1)$$

где W_a – масса адсорбента; $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ (см³/м²) при различных температурах, на основании которых по уравнению [36]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{Q}_1}{RT} + \frac{\overline{\Delta S}_{1,c}^0}{R} + 1. \quad (2)$$

Рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\overline{Q}_1$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) $\overline{\Delta S}_{1,c}^0$. Для расчета энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе $C_g = 1 \text{ мкмоль/см}^3$ и концентрация на поверхности адсорбента $\Gamma = 1 \text{ мкмоль/см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены текстурные характеристики для полученных мезопористых силикагелей, рассчитанные из полученных изотерм адсорбции-десорбции азота (рис.1).

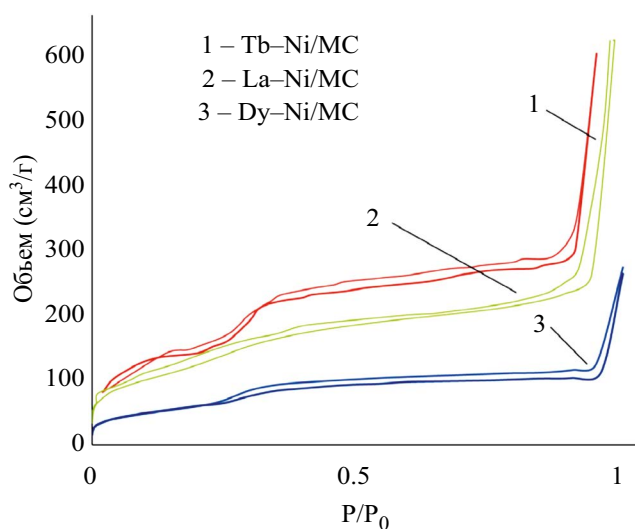


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота образцов Tb–Ni/MC, Dy–Ni/MC, La–Ni/MC.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC, Dy–Ni/MC

Образец	S (BET) (м²/г)	V _{пор} (BJH des) (см³/г)	D _{эф} (BJH des) (nm)	D _{эф} (DFT) (nm)	V _{пор} (DFT) (см³/г)	T-plot	
						S _{micro} (м²/г)	V _{micro пор} (см³/г)
MC	600 ± 30	0.828	<4	2.38	0.44	456	0.277
Tb–Ni/MC	585 ± 30	0.911	4.0	—	—	768	0.51
La–Ni/MC	467 ± 25	0.783	3.4	2.38	0.489	266	0.150
Dy–Ni/MC	215 ± 12	0.298	4.0	2.40	0.426	245	0.112

Введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов никелем приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае Dy–Ni/MC (с 600 до 250 м²/г). При допировании тербием и лантаном удельная площадь поверхности уменьшается незначительно.

Наличие характеристического пика в малоугловой области дифрактограмм образцов La–Ni/MC и Dy–Ni/MC свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа MCM-41 (рис.4). Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефлексам ($2\theta = 44,5, 51.9, 76.4$) на дифрактограммах. Наличие этих рефлексов соответствует кубической гранецентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111), (200) и (220) соответственно. Редкоземельные металлы на диф-

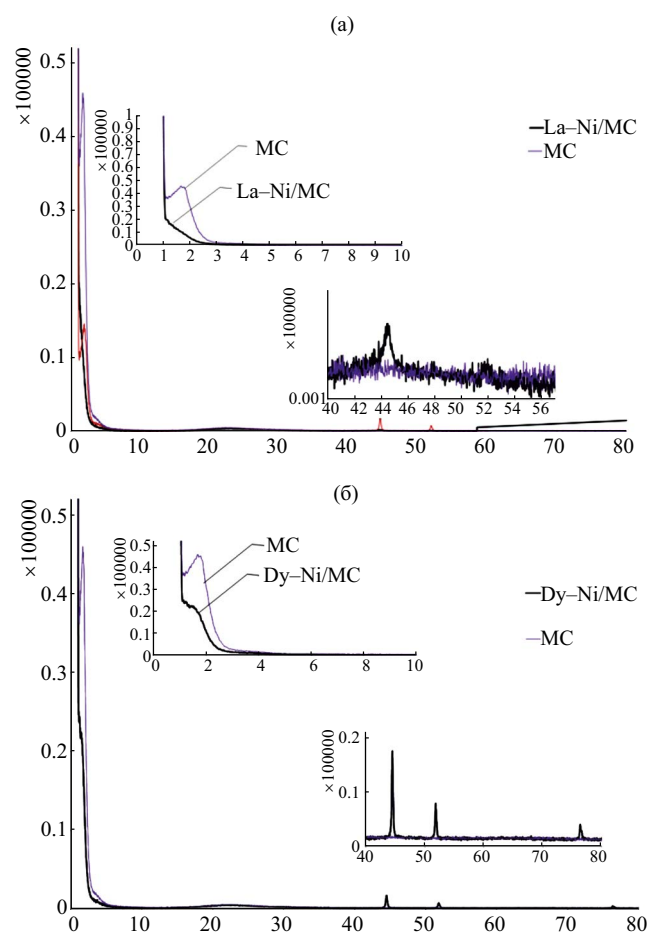


Рис. 2. Дифрактограмма образцов MC, La–Ni/MC (а) и Dy–Ni/MC (б).

рактограммах обнаружить не удалось, в виду их низкой концентрацией в матрице силикагеля (меньше 2%, масс.).

Качественный состав полученных образцов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (рис. 3).

Количественное определение концентрации металлов осуществляли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) (табл. 2)

Установлено, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер

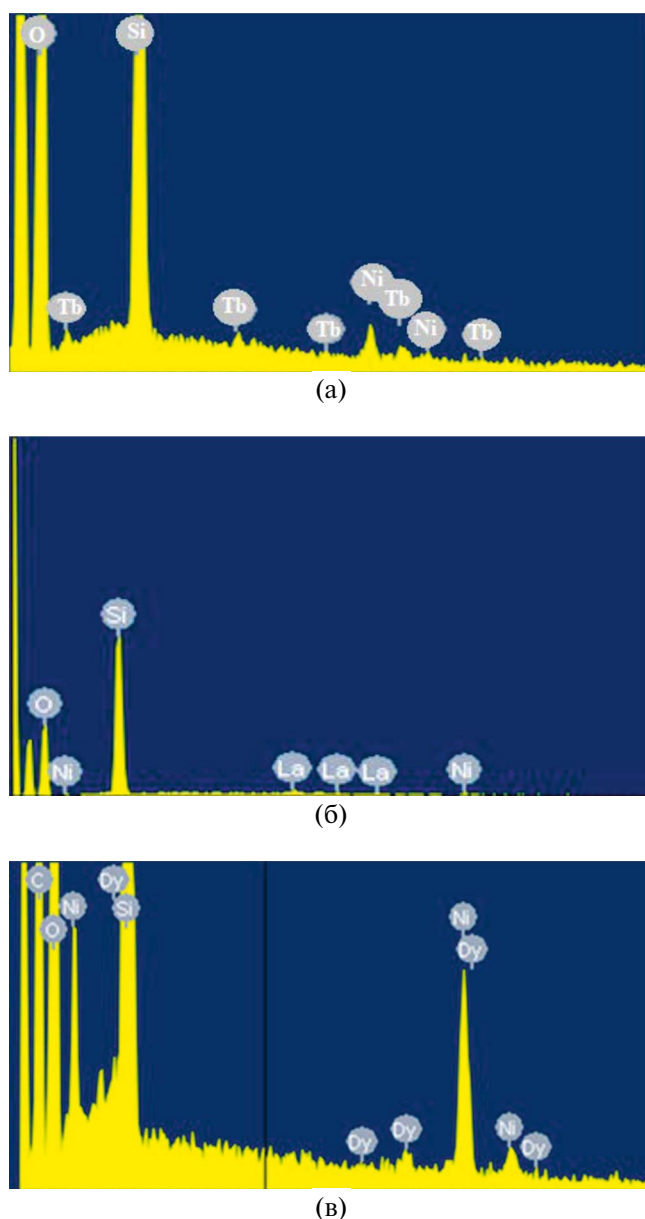


Рис. 3. РФА-спектр для образцов: (а) Tb–Ni/MC, (б) La–Ni/MC, (в) Dy–Ni/MC.

Таблица 2. Концентрации металлов в синтезированных образцах

Образец	Концентрация d-металла	Концентрация редкоземельного элемента
Tb–Ni/MC	Ni – 7% масс.	Tb – 1,4% масс.
Dy–Ni/MC	Ni – 7% масс.	Dy – 1,3% масс.
La–Ni/MC	Ni – 7% масс.	La – 1,8% масс.

частиц для образцов Tb–Ni/MC, La–Ni/MC, Dy–Ni/MC составляет 350, 100, 220 нм соответственно (рис. 4).

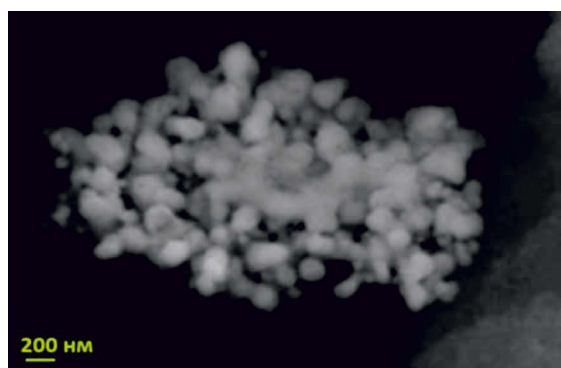
На рис. 5 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на исследуемых MC.

В табл. 3 представлены значения теплот адсорбции ($\overline{Q}_1$), изменения дифференциальных энтропий адсорбции ($\Delta \overline{S}_1^o$) тестовых органических соединений, рассчитанные на основании температурных зависимостей констант Генри.

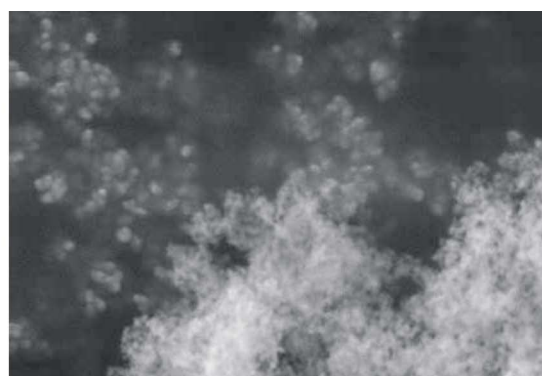
На рис. 6 и 7 приведены сравнительные диаграммы по теплотам адсорбции тестовых органических адсорбатов на Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

Диспрозий и тербий в качестве допантов кремнеземной матрицы позволяют увеличить склонность этих материалов к дисперсионным взаимодействиям линейных углеводородов, по сравнению с материалом на основе лантана. Однако для бензола установлена обратная закономерность, что вероятно связано как с текстурными характеристиками, так и с особенностью электронной структуры атомов лантана.

Выявлено, что теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям на La–Ni/MC выше, чем на Dy–Ni/MC и Tb–Ni/MC. Установлено, что теплоты адсорбции для спиртов на материале La–Ni/MC значительно выше, чем на других допированных кремнеземах: разница между теплотами этанола на La–Ni/MC и Dy–Ni/MC составляет порядка 25 кДж/моль. На адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC наблюдается инверсия теплот адсорбции для метанола и эта-



(a)



(б)



(в)

Рис. 4. СЭМ – фотографии образцов (a) Tb–Ni/MC, (б) La–Ni/MC, (в) Dy–Ni/MC.

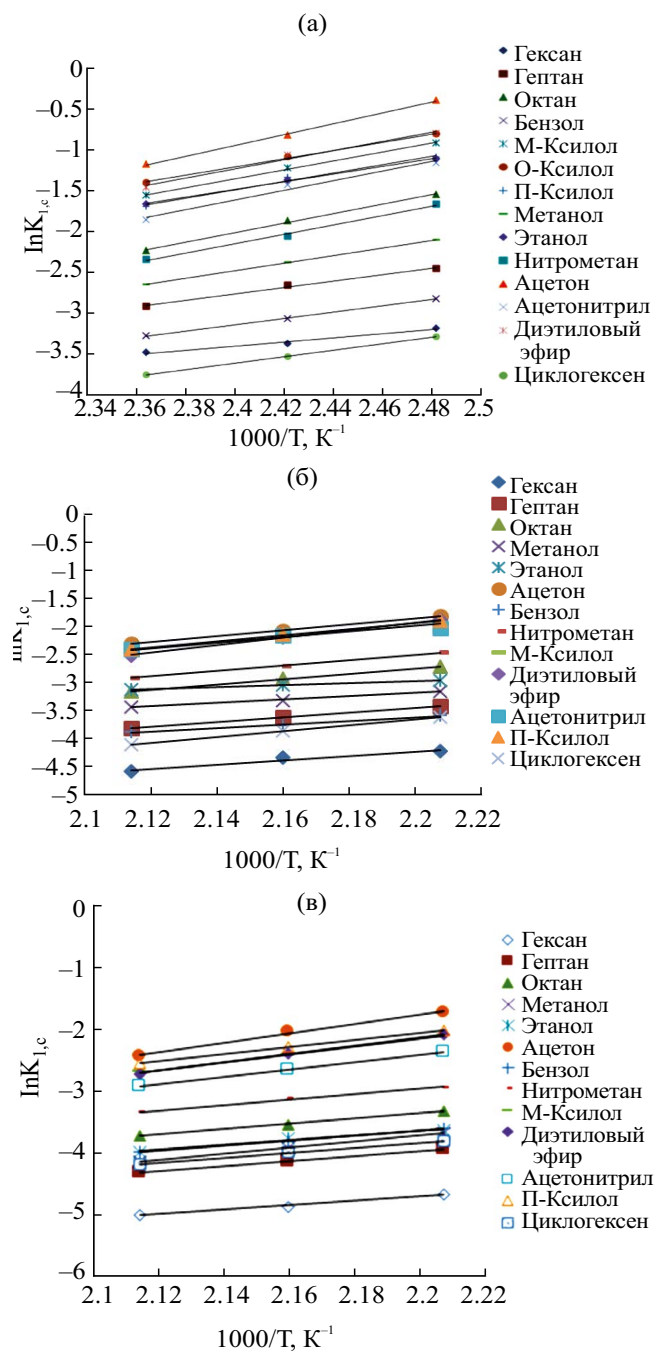


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на (а) La–Ni/MC, (б) Dy–Ni/MC, (в) Tb–Ni/MC.

нола, а для La–Ni/MC теплоты практически совпадают. Для материала Dy–Ni/MC этот эффект можно связать с низкой величиной объема пор, что может привести к некоторым затруднениям в проникновении в нее молекул этанола. Молекулы метанола вероятно проникают в эти поры более легко. Для других материалов, инверсия теплот

Таблица 3. Величины $\overline{Q}_1$ (кДж/моль) и $\overline{\Delta S}_1^0$ (Дж/(моль*К)) для тестовых адсорбатов на Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC

Сорбат	Tb–Ni/MC		Dy–Ni/MC		La–Ni/MC	
	$\overline{Q}_1$	$-\Delta \overline{S}_1^0$	$\overline{Q}_1$	$-\Delta \overline{S}_1^0$	$\overline{Q}_1$	$-\Delta \overline{S}_1^0$
Гексан	30.6	117.1	31.3	112.4	20.9	78.7
Гептан	34.7	111.3	35.3	114.5	32.6	101.3
Октан	39.5	116.5	40.2	119.5	45.9	133.2
Метанол	26.2	88.2	24.7	89.1	38.5	113.2
Этанол	20.7	84.4	14.8	65.7	39.2	106.6
Бензол	24.8	102.9	26.3	96.3	32.2	103.5
Нитрометан	42.3	120.9	39.5	116.1	47.7	132.4
Ацетон	48.2	134.1	43.8	120.2	55.4	140.9
м-Ксилол	40.2	124.7	43.8	117.5	45.5	120.5
Диэтиловый эфир	57.1	159.4	55.6	146.8	46.7	122.6
Ацетонитрил	37.1	101.8	33.1	98.1	49.1	131.5
п-Ксилол	38.5	115.8	44.8	123.0	42.7	115.1
Циклогексен	40.4	110.7	43.1	133.5	34.6	113.5

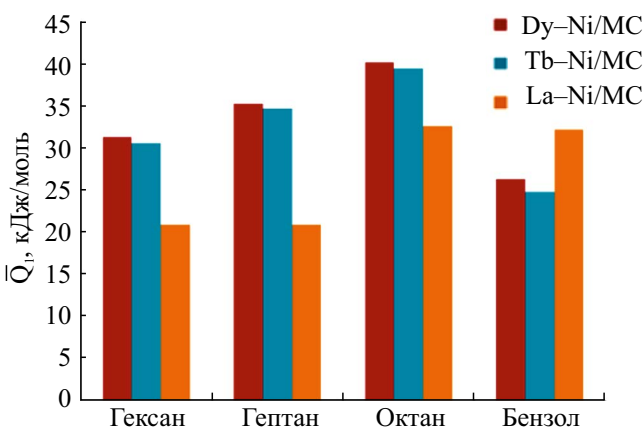


Рис. 6. Влияние допанта на величины теплот ($\overline{Q}_1$) адсорбции углеводородов на адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

адсорбции спиртов можно связать с электронным строением редкоземельного металла. Таким образом, показано, что допирование кремнеземной матрицы приводит к значительному увеличению склонности материалов к селективной адсорбции спиртов или других соединений способных к образованию водородных связей.

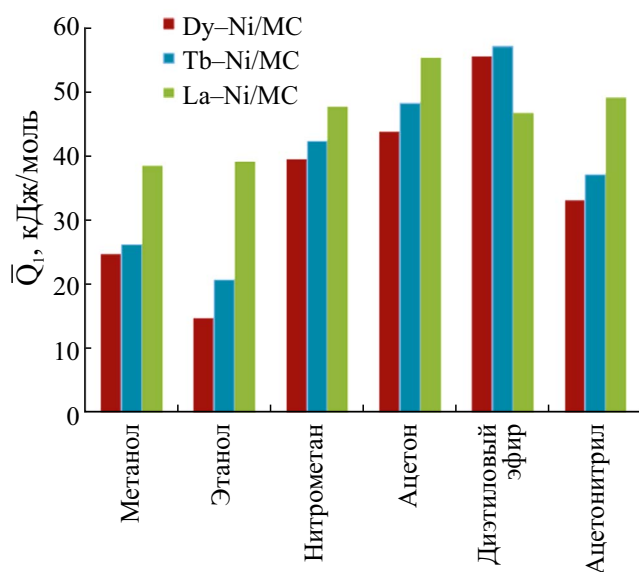


Рис. 7. Влияние допанта на величины теплот ($\bar{Q}_1$) адсорбции соединений, склонных к различным типам межмолекулярных взаимодействий на адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

На основании теплот адсорбции нитрометана, ацетонитрила и ацетона можно сделать вывод о том, что склонность к донорно-акцепторным и диполь-дипольным взаимодействиям растет в следующем ряду синтезированных материалов: Dy–Ni/MC < Tb–Ni/MC < La–Ni/MC.

Теплота адсорбции диэтилового эфира на силикагеле, допированном лантаном, ниже, чем для образцов, допированных тербием и диспрозием. Вероятно это связано с тем, что диэтиловый эфир взаимодействует с поверхностью за счет сильных донорно-акцепторных сил с незаполненной f-оболочкой ионов тербия и диспрозия.

Таким образом, наиболее селективным материалом к большинству соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий, является La–Ni/MC.

Линейные зависимости между стандартными термодинамическими величинами могут наблюдаться при процессе адсорбции при реализации газо-адсорбционного процесса. В основном компенсационные зависимости наблюдаются для соединений склонных к одному типу межмолекулярных взаимодействий, например, в ГАХ это сильные дисперсионные взаимодействия с неполярным адсорбентом. Однако при реализации какого-либо специфического процесса взаимодействия линейность может нарушаться.

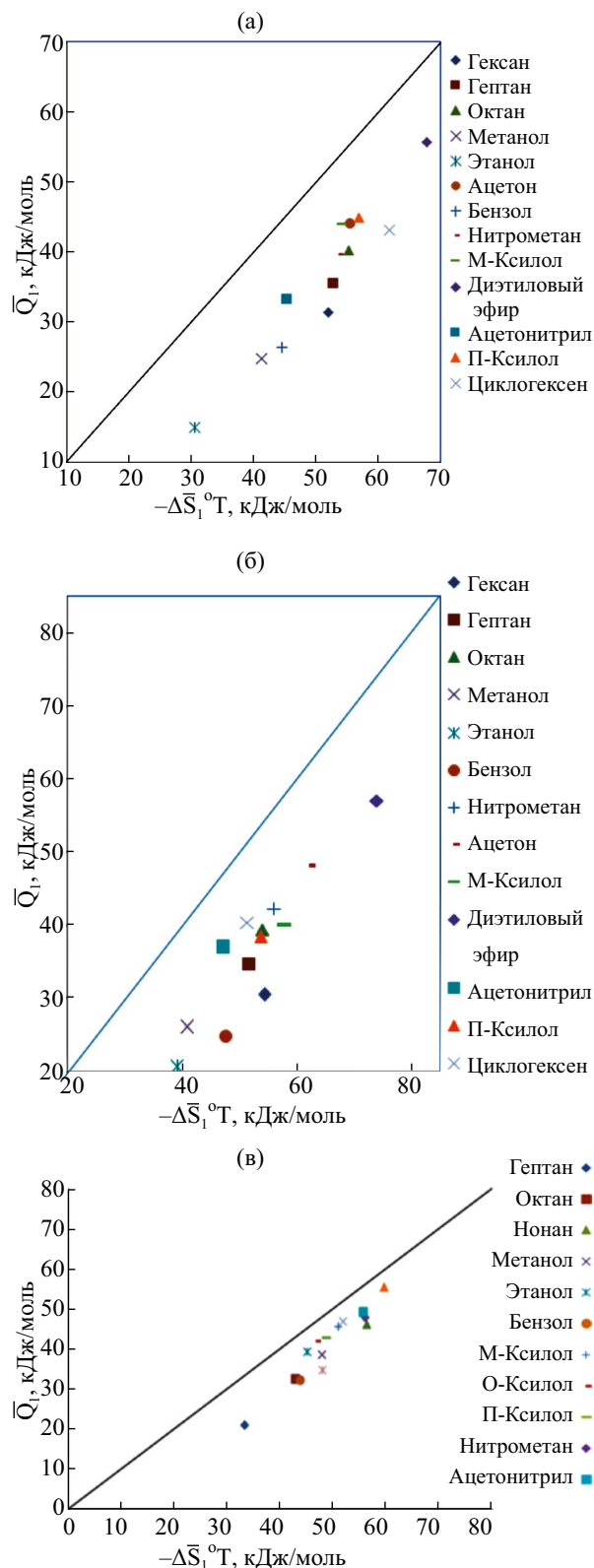


Рис. 8. Термодинамические компенсационные зависимости между теплотой адсорбции и изменением мольной энтропии адсорбции тестовых адсорбатов: (а) Dy–Ni/MC, (б) Tb–Ni/MC, (в) La–Ni/MC.

На рис.8 приведены компенсационные зависимости между теплотой и молярной энтропией адсорбции (с одинаковой размерностью) для тестовых адсорбатов на Dy–Ni/МС, Tb–Ni/МС, La–Ni/МС.

Выявлено, что определяющую роль при адсорбции тестовых соединений на Dy–Ni/МС, Tb–Ni/МС и La–Ni/МС играет энтропийный фактор. Вероятно, это связано с тем, что материалы являются мезопористыми и для реализации процесса адсорбции первичным является проникновение в объем поры. Компенсационная зависимость в явном виде лучше прослеживается на мезопористом материале Dy–Ni/МС.

Установлено, что природа допанта влияет на адсорбционные свойства модифицированных силикагелей; допирование диспрозием позволяет усилить дисперсионные взаимодействия, а допирование лантаном и тербием усиливает специфические взаимодействия. Для большинства соединений, склонных к специфическим взаимодействиям, теплоты адсорбции на мезопористых силикагелях, допированных лантаном выше, чем на допированных диспрозием и тербием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Темплатным методом получены мезопористые силикагели, допированные тербием, диспрозием и лантаном, модифицированные никелем (Tb–Ni/МС, Dy–Ni/МС, La–Ni/МС). Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов никелем приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае Dy–Ni/МС (с 600 до 250 м²/г).

Из полученных значений теплот адсорбции, следует, что природа допанта оказывает влияние на адсорбционные свойства мезопористых силикагелей. Диспрозий и тербий в качестве допантов усиливают дисперсионные взаимодействия линейных углеводородов, по сравнению с лантаном. Можно предположить, что влияние природы допанта на величины теплот адсорбции связаны с электронной конфигурацией редкоземельного элемента, встраиваемого в структуру силикагеля. Кроме того, атомы тербия и диспрозия характеризуется меньшим радиусом, чем атом лантана вследствие лантаноидного сжатия, что приводит к увеличению диполь-дипольного взаимодействия на адсор-

бентах, допированных этими редкоземельными металлами.

Теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям на La–Ni/МС выше, чем на Dy–Ni/МС и Tb–Ni/МС. Таким образом, установлено, что склонность к донорно-акцепторным, диполь-дипольным взаимодействиям и водородным связям выше у мезопористого материала La–Ni/МС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salimian S., Zadhoush A., Mohammadi A.* A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2018. V. 37. P. 441–459.
2. *Карнов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф. и др.* Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор). Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 125–140.
3. *Мазанов С. В., Амирханов Р. Д.* Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом // *Вестн. Казанского технолог. ун-та.* 2015. Т. 18. № 10. С. 34–38.
4. *Kumar S., Malik M.M., Purohit R.* Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials // *Materialstoday: proceedings.* 2017. V.4. P. 350–357.
5. *Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г.* Влияние pH среды на морфологию поверхности силикагеля, полученного золь-гель синтезом // *Неорг. материалы.* 2017. Т. 53, № 3. С. 276–280.
6. *Carraro P. M., Eimer G. A., Oliva M. I.* Influence of the Synthesis Time in the Textural and Structural Properties of Ni-Containing Mesoporous Materials // *Procedia Materials Science.* 2015. V. 8. P. 561–566.
7. *Сухарева Д.А., Гайнуллина Ю.Ю., Салихова Г.Р.* Исследование свойств мезоструктурированного силиката МСМ-41 // *Современные тенденции развития науки и технологий.* 2016. № 2–1. С. 41–44.
8. *Nistico R., Scalarone D., Magnacca G.* Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2017. V. 248. P. 18–29.
9. *Pagar N. S. et al.* Synthesis, characterization and catalytic study of mesoporous carbon materials prepared via mesoporous silica using non-surfactant templating agents // *Journal of Porous Materials.* 2021. Т. 28. № 2. С. 423–433.

10. Snyder L.R., Ward J.W. The surface structure of porous silica. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3941–3952.
11. Nawrocki J. The silanol group and its role in liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1997. V. 779. P. 29–71.
12. Zhu J., Peng X., Yao L., et al. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 7094–7104.
13. Yang X., Wei Y., Jiang Y., et al. High Efficiency Phosphate Removal Was Achieved by Lanthanum-Modified Mesoporous Silica Aerogels with Cellulose-Guided Templates. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. V. 60. № 15. P. 5352–5363.
14. Wang Z., Yu S. Synthesis of high-stability acidic Ce³⁺(La³⁺ or Sm³⁺)~β/Al-MCM-41 and the catalytic performance for the esterification of oleic acid. // Catalysis Communications. 2016. V. 84. P. 108–111.
15. Zheng, J., Chen, Z., Fang, J. et al. MCM-41 supported nano-sized CuO-CeO₂ for catalytic combustion of chlorobenzene //J. of Rare Earths. 2020. V. 38. № 9. P. 933–940.
16. Cheng Z., Feng B., Chen Z., Zheng J., Li J., Zuo S. La₂O₃ modified silica-pillared clays supported PtOx nanocrystalline catalysts for catalytic combustion of benzene //Chemical Engineering J. 2020. V. 392. P. 741–747.
17. Han Y, Wen B, Zhu M, Dai B. Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst // J. of Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367–373.
18. Wangcheng Z.H.A.N., Guanzhong L.U., Yanglong G. et al. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene. // J.Of Rare Earths. 2008. V. 26. № 1. P. 59–65.
19. Dakhel A.A. Defect-induced ferromagnetic properties of Tb-doped CdO synthesized via Cd Hydroxychloride: Effect of hydrogen post treatment // Materials Research. 2016. V. 19. P. 379–383.
20. Shafiqulin R.V., Filippova E.O., Shmelev A.A., & Bulanova A.V. Mesoporous silica doped with dysprosium and modified with nickel: a highly efficient and heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene, ethylbenzene and xylenes // Catalysis Letters. 2019. V. 149. № 4. P. 916–928.
21. Abdullah H., Kuo D.H., Gultom N.S. N=N bond cleavage of azobenzene via photocatalytic hydrogenation with Dy-doped Zn (O, S): the progress from hydrogen evolution to green chemical conversion // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 10. P. 2651–2663.
22. Uttamaprakrom W., Reubroycharoen P., Charoen-siritanasin P., et al. Development of Ni–Ce/Al-MCM-41 catalysts prepared from natural kaolin for CO₂ methanation // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P.106150.
23. de la Iglesia O., Sarango M., Mundárriz M., et al. Mesoporous Sn-In-MCM-41 Catalysts for the Selective Sugar Conversion to Methyl Lactate and Comparative Life Cycle Assessment with the Biochemical Process // ACS sustainable chemistry & engineering. 2022. V. 10. № 9. P. 2868–2880.
24. Sheng H., Zhang H., Ma H., et al. An effective Cu-Ag/HMS bimetallic catalyst for hydrogenation of methyl acetate to ethanol // Catalysis Today. 2020. V. 358. P. 122–128.
25. Feng Y., Li W., Meng M., Yin H., Mi J. Mesoporous Sn (IV) doping MCM-41 supported Pd nanoparticles for enhanced selective catalytic oxidation of 1, 2-propanediol to pyruvic acid //Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 253. P. 111–120.
26. Carraro P., García A. Blanco, Soria F., Lener G., Saspag K., Eimer G., Oliva M. Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 231. P. 31–39.
27. Chew T.-L., Ahmad A.L., Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂) // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 153. P. 43–57.
28. Гуськов В.Ю., Сухарева Д.А., Салихова Г.Р. и др. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированных адсорбентах МСМ-41 // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1218–1222.
29. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 829–833.
30. Mal N.K., Fujiwara M., Tanaka Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica // Nature. 2003. V. 421. P. 350–353.
31. Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н., Алиев Ф.В., Ягодовский В.Д. Каталитическое превращение бутена-1 и бутена-2 на ферритсодержащих катализаторах шпинелевой структуры // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1195–1199.
32. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 151. P. 113–125.
33. Филиппова Е.О., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Сравнение адсорбционных свойств мезопористых кремнеземов, допированных диспрозиом, модифицированных медью и серебром,

- методом обращенной газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. №. 6. С. 696–706.
34. *Liu J., Fang S., Jian R. et. al.* Silylated Pd/Ti-MCM-41 catalyst for the selective production of propylene oxide from the oxidation of propylene with cumene hydroperoxide // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
35. *Han Y, Wen B, Zhu M, Dai B.* Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst // J. of Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367–373.
36. Номенклатура в хроматографии. / Под ред. Ону-чак Л.А. Самара: Изд-во “Самарский универси-тет”, 1999. 36 с.
37. *Filippova E.O., Shafigulin, R. V., Tokranov A.A. et.al.* Study of adsorption properties of synthesized meso- porous silica doped with dysprosium and modified with nickel // J. Chin. Chem. Soc. 2020. V. 67, P. 1167–1173.
38. *Filippova E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.* Kinetic characteristics of catalysts based on mesoporous sili- ca gel doped with dysprosium and modified with Ni, Cu, Ag in xylene hydrogenation reactions // Russian J. of Physical Chemistry. 2021. Т. 95. № 4. P. 690–695.
39. *Tokranova, E. O., Tokranov, A. A., K.Yu Vinogradov, et.al.* Mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with copper: A selective catalyst for the hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture // International J. of Chemical Kinetics. 2022. V. 54. № 11. P. 647–658.
40. *Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.* Изучение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных лантаном, модифицированных никелем и се- ребром, методом газовой хроматографии // Фи- зикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 623–629.