_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА __ И КАТАЛИЗ

УДК 544.169;544.162;541.68

ДЕГИДРИРОВАНИЕ БИЦИКЛОГЕКСИЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ni/OKИCЛЕННЫЙ СИБУНИТ

© 2019 г. А. Н. Каленчук^{а,b,*}, А. В. Леонов^а, В. И. Богдан^{а,b}, Л. М. Кустов^{а,b}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия ^b Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия *e-mail:akalenchuk@vandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2018 г.

Исследовано дегидрирование бициклогексила на однокомпонентных Ni-нанесенных катализаторах на окисленном сибуните с содержанием 3, 10 и 20 мас. % Ni. Изучено влияние небольших добавок Pt к Ni-катализаторам на их активность в отношении выделения водорода. Показано, что присутствие никеля в окисленном состоянии способствует электронному переносу с платины, что понижает дегидрирующие свойства двухкомпонентных (Ni–Pt)-катализаторов. Установлено, что образование оболочки из двух металлов на поверхности существенно замедляет процесс метанирования углеродного носителя.

Ключевые слова: катализ, дегидрирование бициклогексила, никель, платина **DOI:** 10.1134/S0044453719040150

В настоящее время водород считается одной из основных альтернатив углеводородному топливу (бензин и дизельное топливо) для экологически чистого транспорта. Дегидрирование циклоалканов, таких как циклогексан, декалин или бициклогексил с высоким содержанием водорода (>7 мас. %) способно обеспечить хорошую возможность для хранения и подачи на топливный элемент химически чистого водорода без примесей СО_x-газов [1-6]. Основной задачей является разработка каталитических систем, сочетающих в себе высокую активность с высокой селективностью по конечному продукту. Наиболее эффективными в реакциях дегидрирования циклоалканов являются Pt- и Ni-содержащие катализаторы [7, 8]. Рt-катализаторы обычно активнее в дегидрировании нафтеновых молекул, но никель намного дешевле. В некоторых случаях содержание дорогого благородного металла может быть снижено посредством введения второго металла, присутствие которого приводит к синергетическому эффекту и смещению химического равновесия в сторону образования конечных продуктов [9-11]. В частности, было обнаружено повышение скорости выделения водорода при дегидрировании циклогексана на двухкомпонентном катализаторе Ni-Pt/C при добавлении 0.5 мас. % Pt в катализатор 20Ni/C по сравнению с соответствующими однокомпонентными катализаторами [9]. При этом, несмотря на повышение активности, селективность в отношении побочного процесса образования метана составила 0.3%, что

довольно много для обратимых систем хранения водорода. В [12] эффективность катализатора Pt/C (Сибунит) в отношении выделения водорода при дегидрировании бициклогексила повышали гидрофилизацией поверхности.

В настоящей работе изучали дегидрирование бициклогексила на однокомпонентных катализаторах Ni/C (Сибунит, Сиб) с содержанием Ni 3, 10 и 20 мас. % в сравнении с двухкомпонентными катализаторами Ni–Pt/C с добавками Pt 0.1 и 0.5 мас. % и соответствующими однокомпонентными катализаторами Pt/C. Отдельные образцы катализаторов характеризовались с помощью методов РФА, РФЭС, ТПВ, электронной микроскопии (ПЭМ) и хемосорбции CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однокомпонентные катализаторы Ni/Cuб_{ох} с содержанием Ni – 3 мас. %, 10 мас. % и 20 мас. % готовили пропиткой по влагоемкости углеродного носителя водным раствором Ni(NO₂)₃ · 6H₂O. В качестве носителя использовали окисленный действием азотной кислоты сибунит Cuб_{ох} [12] с удельной поверхностью 240 м²/г и средним размером пор 4 нм. После нанесения катализаторы вначале сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов, а затем прокаливали в токе N₂ (99.9%, 50 мл/мин) при 500°C в течение 2 ч. Перед реакцией Ni-катализаторы активировали в токе H₂ (99.99%, 50 мл/мин) при 500°С в течение 2 ч.

Однокомпонентные катализаторы Pt/Сиб_{ох} с содержанием Pt – 3 мас. %, 0.5 мас. %, 0.3 мас. % и 0.1 мас. % готовили пропиткой по влагоемкости окисленного сибунита водным раствором $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего прокаливали в токе N₂ (99.9%, 50 мл мин) при 350°C в течение 2 ч. Перед реакцией Pt-катализаторы активировали в токе H_2 (99.99%, 30 мл/мин) при 350°C в течение 2 ч. Для сравнения по той же методике были подготовлены катализаторы 0.5 мас. % Pt/Сиб и 0.1 мас. % Pt/Сиб на неокисленном сибуните.

Двухкомпонентные (Ni-Pt)-катализаторы готовили двумя способами. В катализаторах 0.1Pt/3Ni/Сиб_{ох}, 0.1Pt/10Ni/Сиб_{ох} и 0.5Pt/3Ni/Сиб_{ох}, платину наносили из водных растворов H₂PtCl₆ · 6H₂O на прокаленные однокомпонентные катализаторы 3 мас. %Ni/Сибох и 10 мас. % Ni/Сибох, соответственно. Катализаторы сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем прокаливали в токе N_2 (99.9%, 50 мл мин) при 350°С (катализаторы с содержанием платины 0.1 мас. %) и при 150°С (катализатор с содержанием платины 0.5 мас. %) в течение 2 часов. Катализаторы (0.1Pt-3Ni)/Сибох и (0.1Pt-10Ni)/Сибох готовили совместной пропиткой смесью рассчитанных количеств водных растворов H_2 PtCl₆ · 6H₂O и Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. После нанесения данной смеси растворов катализаторы вначале сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем прокаливали в токе N₂ (99.9%, 50 мл/мин) при 150°С в течение 2 ч. Перед реакцией все двухкомпонентные (Ni-Pt)катализаторы активировали в токе Н₂ (99.99%, 30 мл/мин) при 500°С в течение 2 ч.

Размер частиц и дисперсность Pt определяли с помощью микроанализатора ASAP 2020 (США) методом необратимой хемосорбции CO при температуре 35°C [13]. Состав поверхности и тип поверхностных функциональных групп определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Kratos Axis Ultra DLD (Великобритания) с монохроматическим Al K_{α} -излучением (1486.6 эВ, 150 В) [14]. Микроструктуру образцов катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ [15].

Кривые термопрограммируемого восстановления (ТПВ) используемых катализаторов регистрировали на лабораторной установке, состоящей из системы подготовки газов, реактора с трубчатой печью и детектора по теплопроводности. Перед проведением ТПВ катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточных солей металлов. Для этого образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°С со скоростью 10 К/мин, а затем медленно (3 К/мин) охлаждали до комнатной температуры. Затем образцы восстанавливали в токе смеси газов 5% H₂/Ar со скоростью 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева детектора составляла 12 К/мин.

Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов нанесенных частиц металла определяли методом РФА на приборе DRON-3 в Niфильтрованном Cu K_{α} -излучении ($\lambda = 0.1542$ нм) в режиме пошагового сканирования (с шагом 0.02°) в интервале $2\theta = 10^{\circ}-60^{\circ}$. Идентификацию фазового состава осуществляли соотнесением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения).

Дегидрирование бициклогексила на Ni- и Ni-Pt-катализаторах проводили в проточном реакторе [6, 12]. Реакцию на всех катализаторах вели в течение 4 ч при температуре 320°С, атмосферном давлении и соотношении катализатор/субстрат – 1.85 г/6 мл ч⁻¹. Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристалюкс-4000М (Россия) с использованием капиллярной колонки ZB-5 ("Zebron", США) на пламенно-ионизационном детекторе хромато-масс-спектрометра FOCUS DSQ II ("Thermo Fisher Scientific", США) с капиллярной колонкой TR-5ms. Анализ выполняли в программируемом режиме температуры 70-220°С при скорости нагрева 6 К/мин. Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

Конверсию (X) бициклогексила рассчитывали, как отношение изменения количества бициклогексила до и после реакции к исходному количеству бициклогексила. Селективность (S) по бифенилу определяли, как отношение количества получаемого бифенила к общему количеству продуктов реакции. Активность катализаторов (TOF, ммоль (H₂)/ Γ_{Me} мин) в отношении выделения водорода рассчитывали, как отношение молей водорода, выделившегося за весь период дегидрирования бициклогексила, к количеству (г) Рt и разделенному на время проведения реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех используемых в работе катализаторов в качестве продуктов реакции идентифицировали циклогексилбензол (C₁₂H₁₆), бифенил (C₁₂H₁₀) и

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
N⁰	Катализатор	Конверсия <i>X</i> , % (±5%)	Селективность S, %		ТОГ, ммоль
			C ₁₂ H ₁₆	$C_{12}H_{10}$	(H ₂)/г _{Ме} мин
1	3.0Pt/Сиб _{ох}	84	29	71	47
2	0.5Pt/Сиб	63	39	61	184
3	0.5Pt/Сиб _{ох}	73	16	84	238
4	0.3Pt/Сиб _{ох}	64	21	79	359
5	0.1Pt/Сиб	26	42	58	855
6	0.1Pt/Сиб _{ох}	55	32	68	1012

Таблица 1. Конверсия и селективность Pt/C (сибунит) катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила (*T* = 320°C, *P* = 1 атм)

Таблица 2. Конверсия и селективность Ni/C (Сиб_{ох}) катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила (*T* = 320°C, *P* = 1 атм)

N⁰	Катализатор	X, % (±5%)	<i>S</i> , %		ТОҒ, ммоль
			$C_{12}H_{16}$	$C_{12}H_{10}$	(H ₂)/г _{Ме} мин
1	3 Ni/Сиб _{ох}	4	65	35	27
2	10 Ni/Сиб _{ох}	25	27	73	10
3	20 Ni/Сиб _{ох}	13	37	63	5

водород. Других продуктов реакции на однокомпонентных Pt-катализаторах обнаружено не было.

Вначале сравнивали активность однокомпонентных Pt-катализаторов в отношении выделения водорода при снижении содержания платины. Экспериментальные данные, полученные на катализаторах на окисленном и неокисленном углеродном носителе, приведены в табл. 1. Сравнение показывает, что с понижением содержания платины в используемых однокомпонентных Ptкатализаторах конверсия дегидрирования бициклогексила также снижается. Однако, с точки зрения выделения водорода эффективность катализаторов, наоборот, возрастает. Конверсия и селективность по конечному бифенилу, а также ТОГ выше для катализаторов на окисленном сибуните по сравнению с катализаторами на неокисленном носителе, что подтверждает установленную ранее зависимость [12].

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по дегидрированию бициклогексила на однокомпонентных Ni-содержащих катализаторах. Сравнение показывает, что бициклогексил практически не дегидрируется на однокомпонентном катализаторе 3 мас. % Ni/Cиб_{ох}. Повышение содержания никеля до 10 мас. % приводит к росту конверсии до 25%, а селективности — до уровня Pt-катализаторов с низким содержанием платины на неокисленном носителе (табл. 1). При повышении содержания никеля до 20 мас. % конверсия дегидрирования бициклогексила на катализаторе 20 мас. % Ni/Cиб_{ох} заметно снижается. При этом видно, что активность однокомпонентных Ni-катализаторов по величине конверсии и селективности по бифенилу заметно уступает активности используемых Pt-катализаторов с гораздо меньшим содержанием активного металла. Наряду с низкой конверсией высокое содержание металла в однокомпонентных Ni-катализаторах заметно понижает эффективность (TOF) в отношении выделения водорода. На Ni-катализаторах с содержанием никеля 10 и 20 мас. % были обнаружены следовые концентрации продуктов крекинга.

При нанесении платины поверх однокомпонентных Ni-катализаторов наблюдается значительное ухудшение каталитических свойств двухкомпонентных Ni-Pt-катализаторов при дегидрировании бициклогексила по сравнению с соответствующими однокомпонентными Pt-катализаторами (табл. 3). При совместном нанесении никеля и платины ситуация улучшается. В данных катализаторах небольшие добавки Pt приводят к росту конверсии и ТОГ по сравнению с однокомпонентными Ni-катализаторами, но попрежнему уступают показателям соответствующих однокомпонентных Pt-катализаторов на окисленном сибуните. Превышение конверсии и селективности по бифенилу достигается на двухкомпонентном (0.1Pt-10Ni)/Сиб_{ох} катализаторе только по отношению к однокомпонентому катализатору 0.1 мас. % Pt/Сиб на неокисленном сибуните. Содержание продуктов крекинга на двухкомпонентных Ni-Pt-катализаторах снизилось по

N₂	Катализатор	X, % (±5%)	S, %		ТОГ, ммоль
			C ₁₂ H ₁₆	C ₁₂ H ₁₀	(H ₂)/г _{Ме} мин
1	0.1Pt/3Ni/Сиб _{ох}	9	27	73	34
2	0.1Pt/10Ni/Сиб _{ох}	15	37	63	10
3	(0.1Pt-3Ni)/Сиб _{ох}	23	54	46	28
4	(0.1Pt-10Ni)/Сиб _{ох}	40	38	62	10
5	0.5Pt/3Ni/Сиб _{ох}	31	47	53	26

Таблица 3. Конверсия и селективность Pt-Ni/C (Сиб_{ох}) катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила ($T = 320^{\circ}C$, P = 1 атм)

сравнению однокомпонентными Ni-катализаторами.

На рис. 1 приведены дифрактограммы однокомпонентных Pt- и Ni-катализаторов. Сравнение показывает, что между дифрактограммами однокомпонентных Ni-катализаторов (табл. 2) нет принципиальных отличий. Соотношение дифракционных пиков коррелирует с содержанием никеля в катализаторах 3%Ni/Сиб_{ох}, 10%Ni/Сиб_{ох} и 20%Ni/Cиб_{ох}. Наиболее интенсивная линия (111) Ni cootbetctbyet $2\Theta = 44.505^{\circ}$ (JCPDS 87-712, type Cu), а вторая по интенсивности линия $(200) - 2\Theta = 54.505^{\circ}$. Период решетки по данным линиям составляет $a_{111} \sim 0.3528$ нм и $a_{200} \sim 0.3528$ нм, что отвечает табличному значению металлического никеля (*a*_{Ni} = 0.3528 нм). Из-за низкой концентрации платины в однокомпонентных Pt-катализаторах (табл. 1) дифракционные пики Pt накладываются на фоновую линию носителя Сибох, что затрудняет оценку параметра решетки платины. Однако, оценка периода решетки Pt (a =



Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов 3% Pt/Сиб_{ох} (1), 0.1% Pt/Сиб_{ох} (2), 3% Ni/Сиб_{ох} (3), 10% Ni/Сиб_{ох} (4) и 20% Ni/Сиб_{ох} (5).

= 0.3923 ± 0.0002 нм) по дифрактограмме катализатора сравнения 3%Pt/Сиб_{ох}, приготовленного по аналогичной методике, полностью соответствует табличному значению для металлической платины ($a_{\rm Pt}$ = 0.3923 нм) (JCPDS 87-646, type Cu). Дифрактограммы двухкомпонентных Ni– Pt-катализаторов (табл. 3) не имеют принципиальных отличий от дифрактограмм соответствующих однокомпонентных Ni-катализаторов, что свидетельствует об отсутствии влияния добавок Pt на период решетки никеля.

На рис. 2 приведены кривые термопрограммируемого восстановления (ТПВ) для катализаторов $3Ni/Cu\delta_{ox}$ (а) и $0.5Pt/3Ni/Cu\delta_{ox}$ (б) в сравнении с чистым оксидом никеля (NiO) (в) и углеродным носителем $Cu\delta_{ox}$ (г). На кривой ТПВ катализатора $3Ni/Cu\delta_{ox}$ в отличие от чистого NiO наблюдается три пика поглощения водорода. Первый пик в диапазоне температур от 130 до 170° С, по-видимому, относится к процессу восстановления NiOOH до оксида никеля (NiO), протекающему по реакции:

$2NiOOH + H_2 = 2NiO + H_2O.$

Второй пик в диапазоне температур 350-400°С связан с процессом восстановления оксида никеля до металла. И наконец, третий пик связан с процессом гидрогенизации углеродного носителя. Смешение третьего пика в сторону более низких температур по сравнению с чистым носителем, по-видимому, связано с образованием металлической оболочки на поверхности носителя или каталитическим эффектом металла на процесс гидрогенизации углеродного носителя. Присутствие Pt изменяет характер кривой ТПВ двухкомпонентного катализатора 0.5Pt/3Ni/Сибох, по сравнению с катализатором 3Ni/Сибох без платины (рис. 3б). Первый из двух пиков в интервале температур 250-350°С, видимо, соответствует процессу восстановления платины до металла, а второй, как, в однокомпонентном Ni-катализаторе, - образованию оксида никеля. При этом заметно уменьшается интенсивность пика в интервале 450–500°C, что, видимо, связано с подавле-



Рис. 2. Кривые ТПВ катализаторов 3Ni/Сиб_{ох} (а), 0.5Pt/3Ni/Сиб_{ох} (б), NiO (в), Сиб_{ох} (г).

нием процесса метанирования носителя, вызванным совместным влиянием двух металлов.

Состав и зарядовое состояние металлов на поверхности Pt- и (Ni-Pt)-катализаторов определяли с помощью РФЭС-спектроскопии. Для всех исследованных образцов катализаторов спектры углерода C1s РФЭС идентичны и присутствуют в виде двух линий, характерных для *sp*²-углерода (более 80%) и *sp*³-углерода, что свидетельствует о нарушении упорядоченности структуры окисленного сибунита. В Pt4f РФЭС спектрах однокомпонентных Pt-катализаторов более 96% платины находится в состоянии Pt⁰. В двухкомпонентном катализаторе 0.5Pt/3Ni/Сибох платина находится в трех состояниях: Pt^{0} (30%), Pt^{2+} (44%) и Pt⁴⁺ (26%). В соответствии со спектрами Ni2p РФЭС никель на поверхности данного катализатора, в основном, присутствует в окисленной форме Ni²⁺ и только около 2% находится в металлическом состоянии Ni⁰, что соответствует данным ТПВ анализа.

По данным хемосорбции СО дисперсность и размер частиц кластеров платины в катализаторе 0.5% Pt/Сиб_{ох} составляет 63% и 1.8 нм, а в двух-компонентном катализаторе 0.5Pt/3Ni/Sib_{ox} – 76% и 1.4 нм соответственно. При снижении содер-

жания платины в катализаторе 0.1% Pt/3Ni/Sib_{ox} дисперсность уменьшается до 24%, а размер частиц увеличивается до 4.7 нм. В наиболее активном однокомпонентном Ni-катализаторе 10%Ni/Cuб_{ox} дисперсность и размер частиц кластеров никеля составляют 7% и 13.8 нм соответственно. Определение дисперсности по хемосорбции CO оказалось завышено, а размер частиц Ni в катализаторе 3%Ni/Cuб_{ox} занижен из-за легкости образования тетракарбонила никеля Ni(CO)₄.

На рис. 3 приведены гистограммы распределения частиц по размерам в однокомпонентных катализаторах 3%Ni/Cuб_{ox} (a), 10%Ni/Cuб_{ox} (б), 20%Ni/Sib_{ox} (в) и двухкомпонентном катализаторе 0.5Pt/3Ni/Cuб_{ox} (г), полученных на основе ПЭМ-микрофотографий.

Сравнение гистограмм однокомпонентных Ni-катализаторов показывает, что в катализаторах с содержанием никеля 3 и 20 мас. % наряду с небольшими кластерами присутствуют крупные кластеры. Наличие большего числа кластеров небольшого размера приводит к повышению конверсии с использованием катализатора 20Ni/Сиб_{ох}. В катализаторе 10Ni/Сиб_{ох} распределение по размерам частиц кластеров Ni более равномерное, что спо-



Рис. 3. Распределение по размерам частиц в катализаторах 3Ni/Сиб_{ох} (а), 10Ni/Сиб_{ох} (б), 20Ni/Сиб_{ох} (в) и 0.5Pt/3Ni/Сиб_{ох} (г).

собствует наибольшей его активности среди трех однокомпонентных Ni-катализаторов. Средний размер частиц в двухкомпонентном катализаторе 0.5Pt/3Ni/Сиб_{ох} (г) составляет около 9 нм, что больше по сравнению с данными хемосорбции СО для кластеров платины и, видимо, связано с вкладом никеля. Наличие большего количества платины приводит к повышению конверсии, но понижает TOF данного катализатора. Большое различие в размерах кластеров активных компонентов является вероятной причиной существенного различия в активности Pt- и Ni-катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила. Меньшее содержание платины в состоянии Pt° видимо, также является одной из причин снижения активности двухкомпонентных (Ni-Pt)-катализаторов по сравнению с однокомпонентными Pt-катализаторами. С другой стороны, присутствие никеля, в основном, в окисленном состоянии способствует электронному переносу с платины, и, соответственно, понижает дегидрирующие свойства двухкомпонентных (Ni-Pt)-катализаторов. Повышение температуры приводит к росту выхода продуктов крекинга.

Из литературы известно, что при дегидрировании циклогексана на катализаторах Ni/C с содержанием никеля 10, 20 и 40 мас. % был отмечен синергетический эффект при добавлении 0.5 мас. % Рt в катализатор 20Ni/C [9]. В настоящей работе добавление платины не привело к увеличению активности в реакции дегидрирования бициклогексила при использовании двухкомпонентных катализаторов 0.1Pt/3Ni/Сиб_{ох} и 0.1Pt/10Ni/Sib_{ох}. В обоих случаях наблюдалось увеличение активности обоих катализаторов относительно соответствующих однокомпонентных Ni-катализаторов, но заметно снизилась активность по сравнению с чистым однокомпонентным катализатором 0.1Pt/Сибох, который оказался наиболее активным из всех исследуемых катализаторов. Превышение конверсии наблюдали только для двухкомпонентного (0.1Pt-10Ni)/Сибох катализатора по отношению к однокомпонентому катализатору 0.1 мас. %Pt/Сиб на неокисленном сибуните. Однако, активность катализаторов на окисленном сибуните выше, чем на неокисленном.

Таким образом, несмотря на меньшую стоимость, Ni-катализаторы демонстрируют худшие показатели по сравнению с Рt-катализаторами с точки зрения достижения высокой конверсии и, соответственно, объемов выделяемого водорода для топливных элементов. Способ приготовле-

534

ния и контролируемая функционализация носителя являются важными путями минимизации содержания Pt в катализаторах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-50-00126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 23075.
- Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M. // Ibid. 2008. V. 33. P. 360.
- Okada Y., Sasaki E., Watanabe E., Hyodo S., Nishijima H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 1348.
- Coughlin R.W., Hasan A., Kawakami K. // J. Catal. 1984. V. 88. P. 163.
- Hodoshima S., Hiroshi A., Shigeki T., Yasukazu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 1255.

- Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Fuel Proc. Techn. 2018. V. 169. P. 94.
- Stanislaus A., Cooper B.H. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 75.
- Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M. // Appl. Catal. A Gen. 2002. V. 233. P. 91.
- Shukla A.A., Gosavi P.V., Pande J.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 4020.
- Xiong L., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. 697.
- 11. Xiong L., Kannan A.M., Manthiram A. // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. P. 898.
- 12. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 12. P. 6191.
- 13. Webb P.A., Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1st Edition. Micromeritics Instrument. 1997.
- Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Daletou M.K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 29. P. 15930.
- 15. Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 7. P. 648.