

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИЗОМОРФНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ, МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2019 г. И. Г. Рыльцова^{a,*}, Ф. Ресснер^b, О. Е. Лебедева^a, О. В. Нестройная^a

^a Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

^b Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

* e-mail: ryltsova@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Методом обратного температурно-программированного восстановления (oТПВ) изучена способность к восстановлению в токе водорода мультикомпонентных слоистых двойных гидроксидов (СДГ) со структурой гидроталькита, содержащих Mg^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} с различным соотношением указанных катионов металлов, и продуктов их термической деструкции. Показано, что на профилях температурно-программированного восстановления образцов СДГ присутствуют сигналы, отвечающие не только восстановлению катионов железа и кобальта, входящих в структуру бруситоподобных слоев, но и восстановлению кобальта и железа из смешанных оксидных или шпинелеподобных фаз, появление которых обусловлено термической деструкцией СДГ, происходящей одновременно с восстановлением в процессе oТПВ-измерений. Кроме того, на профилях oТПВ выявлены также сигналы, отвечающие предположительно восстановлению остаточных нитрат-анионов.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, обратное температурно-программированное восстановление, кобальт, железо

DOI: 10.1134/S004445371906027X

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) отвечают общей формуле $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. Структура СДГ является производной структуры брусита. При этом часть двухзарядных катионов изоморфно замещается трехзарядными, что приводит к возникновению избыточного положительного заряда на бруситоподобных слоях, который компенсируется межслоевыми анионами A^{n-} . В межслоевом пространстве присутствуют также молекулы воды, которые участвуют в стабилизации слоистой структуры. Наиболее изученным представителем данного класса соединений является гидроталькит $Mg_6Al_2^{3+}(OH)_{16}CO_3^{2-} \cdot 4H_2O$ [1, 2]. Остальные соединения этого класса рассматриваются преимущественно как продукты частичного или полного замещения магния и/или алюминия в структуре гидроталькита и часто называются гидроталькитоподобными [3–5]. Структура СДГ представлена на рис. 1.

Интерес к слоистым гидроксидам обусловлен возможностью использования их в различных областях. Гидроталькит – единственный природ-

ный анионообменник, а его синтетические аналоги также проявляют ярко выраженные ионообменные и сорбционные свойства. Гидроталькитоподобные соединения могут использоваться в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов, носителей лекарственных препаратов и т.д. [6–8]. Для катализа наибольшее значение имеют СДГ, содержащие катионы переходных металлов в составе бруситоподобных слоев или межслоевых анионов. В большинстве случаев катализаторы, полученные на основе СДГ, подвергаются термической предобработке в восстановительной атмосфере с целью формирования мелкодисперсных частиц металлов, инкорпорированных в оксидную матрицу [9–12]. В связи с этим особую важность приобретает изучение способности СДГ к восстановлению и определение оптимальных условий их предварительной обработки.

Известны примеры, когда лучшими характеристиками по сравнению с монометаллическими катализаторами обладают образцы, содержащие биметаллические пары, например, никеля и железа или кобальта и железа [13]. Образцы, пред-

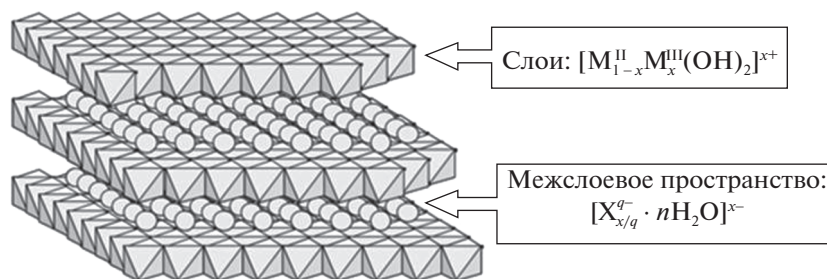


Рис. 1. Структура слоистых двойных гидроксидов [5].

ставляющие собой биметаллические пары в оксидной матрице, также можно получить из СДГ-прекурсоров. Настоящая работа посвящена изучению способности к восстановлению слоистых двойных гидроксидов, содержащих в составе бруситоподобных слоев, наряду с магнием и алюминием, двухзарядные ионы кобальта и трехзарядные ионы железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слоистые двойные гидроксиды MgCo/AlFe синтезировали методом соосаждения компонентов из растворов при переменном значении pH и комнатной температуре путем добавления раствора осадителя (мольное отношение $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 8 : 1$) к раствору, содержащему $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. В табл. 1 приведено содержание катионов металлов в синтезированных образцах – результат полуэмпирического расчета на основании совокупности данных о содержании катионов металлов, полученных методом энергодисперсионного анализа, и данных термогравиметрического анализа [14].

Полученный осадок подвергали старению. Известно, что при наличии в растворе двух или более типов анионов происходит внедрение в структуру СДГ преимущественно одного из них [3]. Тем не менее, была включена стадия обмена на карбонат-анионы с целью более полного удаления нитрат-анионов. После обмена образцы отмывали дистиллированной водой и сушили.

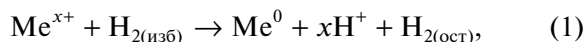
Таблица 1. Содержание катионов кобальта и железа в СДГ

Образец	α_{Co}	α_{Fe}	M^{2+}/M^{3+}	Co^{2+} , мас. %	Fe^{3+} , мас. %
MgCo/AlFe-1	0.16	0.14	2.37	8.0	2.7
MgCo/AlFe-2	0.31	0.26	2.6	14.8	4.6
MgCo/AlFe-3	0.56	0.54	1.90	22.4	10.8

Обозначения: α_{Co} – доля кобальта среди двухзарядных катионов металлов, α_{Fe} – доля железа среди трехзарядных катионов металлов.

Идентификацию структуры и фазового состава полученных образцов слоистых двойных гидроксидов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с шагом сканирования по $2\theta = 0.02^\circ$. Содержание катионов металлов в синтезированных образцах определяли с использованием энергодисперсионного анализатора сканирующего электронного микроскопа QUANTA 3D при рабочем напряжении 20 кВ.

Способность к восстановлению СДГ и продуктов их термической деструкции изучали методом обратного температурно-программированного восстановления (oТПВ) [15, 16]. Детектирование расхода водорода в данном методе осуществляют с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), что повышает чувствительность метода по сравнению с классическим вариантом ТПВ, в котором используется детектор по теплопроводности. Газы, выходящие из реактора, смешиваются с диоксидом углерода и пропускаются через дополнительный реактор, заполненный катализатором для гидрирования диоксида углерода до метана водородом, не израсходованным в процессе восстановления исследуемых образцов. Схематично процесс можно представить следующим образом:



Образовавшийся метан детектируется ПИД, и его количество пропорционально содержанию водорода в смеси с учетом стехиометрии реакции (2). До и после реакции система была откалибрована водородом.

Для выполнения измерений навеску образца 25 мг помещали в U-образный кварцевый реактор. Через заполненный образцом реактор пропускали смесь газов, содержащую 5 об. % H_2 в N_2 , со скоростью 50 мл/мин. В процессе oТПВ реактор нагревали в интервале температур от 30 до 800°C либо 900°C с линейной скоростью нагрева 10 К/мин. Скорость потока диоксида углерода,

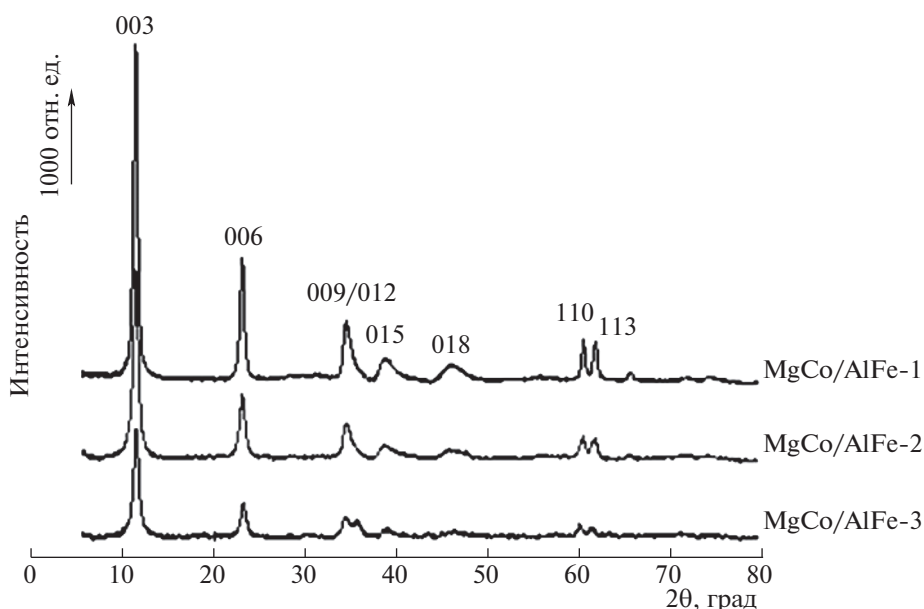


Рис. 2. Дифрактограммы MgCo/AlFe–СДГ.

используемого для превращения неизрасходованного в ходе восстановления образцов водорода в метан, составляла 2 мл/мин.

Для изучения способности к восстановлению продуктов термической деструкции СДГ предварительную обработку последних осуществляли непосредственно в реакторе в атмосфере азота. Образец нагревали со скоростью 10 К/мин до 100, 300 и 600°C соответственно, затем выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и далее выполняли оТПВ.

Для сравнения использовали следующие образцы: синтетический гидроталькит в нитратной форме Mg/Al–NO₃⁻, полученный по методике, аналогичной описанной выше, однако с использованием раствора Na(OH) в качестве осадителя; образцы, приготовленные методом пропитки коммерческого гидроталькита Puralox MG 70 (Sasol) в карбонатной форме водными растворами Fe(NO₃)₃ и Co(NO₃)₂, содержащими необходимое количество указанных солей, с последующим удалением воды (Fe/Puralox и Co/Puralox).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы синтезированных образцов слоистых гидроксидов. На всех дифрактограммах наблюдаются только рефлексы, характерные для гидроталькитоподобных соединений [3, 4]: набор из пяти рефлексов, которые соответствуют базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018) в порядке возрастания угла дифракции 2θ.

Интенсивность пиков убывает с увеличением угла дифракции. При больших углах (более 56°) имеется дублет из шестого и седьмого рефлекса, соответствующий базальным отражениям (110) и (113). Однако с увеличением содержания кобальта и железа в образцах можно заметить снижение интенсивности сигнала, что может свидетельствовать о деформации кристаллической решетки и/или разупорядоченности бруситоподобных слоев при введении в их структуру более крупных катионов (Mg²⁺ – 0.071 ± 0.003 нм, Co²⁺ – 0.074 ± 0.002 нм, Al³⁺ – 0.051 ± 0.003 нм, Fe³⁺ – 0.062 ± 0.003 нм [17]).

На рис. 3 представлены профили оТПВ мультikomпонентных слоистых двойных гидроксидов. Можно отметить, что все сигналы поглощения водорода широки и недостаточно разделены, базовая линия не возвращается в исходное положение в изученном температурном интервале, что затрудняет количественный расчет степени восстановления катионов металлов. Содержание катионов металлов, способных к восстановлению в токе водорода, в синтезированных образцах невелико (табл. 1) и, следовательно, изучение данных образцов осуществлено на пределе чувствительности метода оТПВ. В связи с образованием смешанных оксидов одновременно с восстановлением катионов металлов протекают диффузионные процессы в твердой фазе, препятствующие получению острых и хорошо разделенных сигналов на профилях температурно-программированного восстановления. В случае железа и кобальта возможно образование различных фаз с разными температурами восстановления.

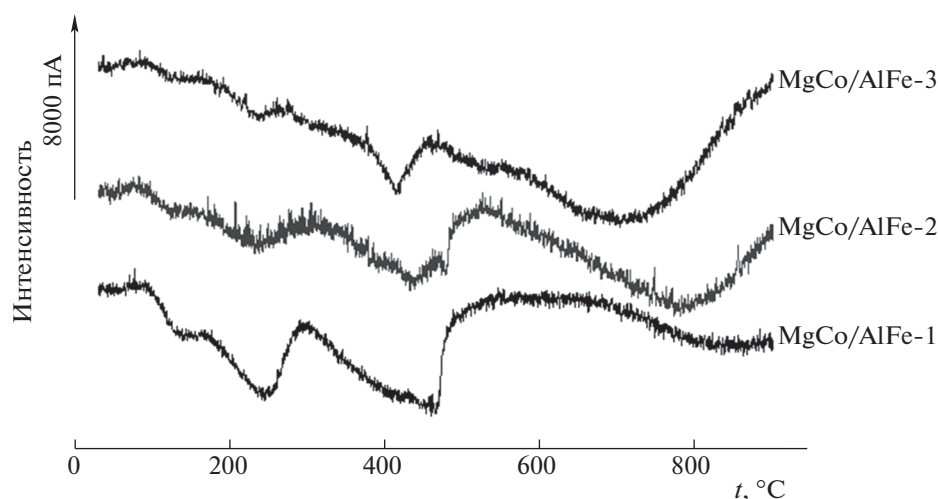


Рис. 3. Профили обратного температурно-программированного восстановления (oTPB) MgCo/AlFe–СДГ.

На всех профилях oTPB можно условно выделить три области поглощения водорода. Первая низкотемпературная область располагается в интервале температур от ~ 80 до 300°C , вторая – от 300 до 550°C , третья – находится выше 550°C . Происхождение низкотемпературных сигналов в oTPB-профилях СДГ не очевидно. Можно предположить, что поглощение водорода в oTPB-профилях исходных СДГ (рис. 3) в температурном интервале от 80 до 300°C обусловлено восстановлением межслоевых анионов, которые находятся в структуре СДГ. Преобладающими анионами в изучаемых образцах являются карбонаты. Мнения о возможности восстановления карбонат-анионов весьма противоречивы. Так, в работе [18] есть упоминание о том, что при восстановлении исходного NiAl–СДГ в области низких температур при 270 и 310°C наблюдаются два пика низкой интенсивности, которые авторами отнесены к восстановлению интеркалированных анионов CO_3^{2-} и ионов Ni^{2+} , не входящих в структуру слоев соответственно. Однако, как следует из данных [19], для образцов NiAl–СДГ и NiMgAl–СДГ восстановления карбонат-анионов не наблюдается.

В данной работе температурно-программированное восстановление СДГ осуществляли с последующим масс-спектрометрическим детектированием газообразных продуктов восстановления. В масс-спектрах наблюдались только сигналы CO_2 , NO и H_2O . Полученные авторами данные позволили отнести сигнал поглощения водорода в ТПВ-профиле в температурном интервале от 227 до 327°C к восстановлению NO_3^- до NO . Аналогичные результаты представлены в работе [20] для Co–Al и Co–Mg–Al–СДГ, восстанавливаемых без предварительной обработки.

После прокаливания Co–Al–СДГ при 350°C в масс-спектре, зарегистрированном в процессе восстановления, наблюдались лишь следовые количества NO , что обусловлено практически полной деструкцией NO_3^- в процессе прокаливания при данной температуре. В свою очередь для образца Mg–Co–Al СДГ в масс-спектре сигнал NO наблюдался даже после прокаливания при 350°C и полностью исчезал только после прокаливания при 500°C , что обусловлено, как полагают авторы, более высокой термической стабильностью NO_3^- и CO_3^{2-} при увеличении содержания ионов магния.

Для подтверждения того, что в указанном интервале температур могут восстанавливаться нитраты, методом обратного температурно-программированного восстановления были исследованы образцы сравнения, содержащие NO_3^- и обладающие структурой и катионным составом, сходными с синтезированными MgCo/AlFe–СДГ. В качестве образцов сравнения использовали синтетический гидроталькит Mg/Al в нитратной форме (Mg/Al– NO_3^-) и образцы, полученные пропиткой коммерческого синтетического гидроталькита Mg/Al в карбонатной форме растворами нитратов кобальта и железа (7.6% Co/Puralox MG70 и 2.7% Fe/Puralox MG 70). Содержание кобальта и железа в полученных образцах было близко к содержанию соответствующих катионов в синтезированном MgCo/AlFe–1 СДГ. oTPB-профили образцов сравнения без предварительной обработки представлены на рис. 4.

Во всех oTPB-профилях наблюдается интенсивный широкий несимметричный сигнал. В случае Mg/Al– NO_3^- наличие столь интенсивного сигнала однозначно свидетельствует о том, что

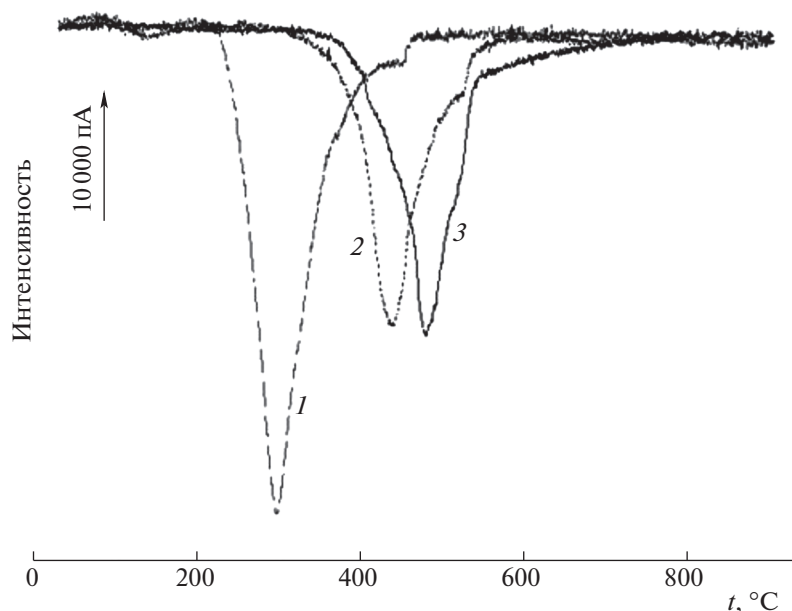


Рис. 4. Профили оТПВ для образцов сравнения: 1—7.6% Co/Puralox MG 70, 2—2.7% Fe/Puralox MG 70, 3—Mg/Al-NO₃⁻.

поглощение водорода в интервале температур от 330 до 730°C с максимумом поглощения около 475°C обусловлено восстановлением NO₃⁻. По расходу водорода можно предположить, что продуктом восстановления может быть не только NO, как описывалось в работах [19, 20], но и N₂. Расчетное количество поглощенного водорода для образцов 7.6% Co/Puralox MG70 и 2.7% Fe/Puralox MG70 также значительно превышает необходимое для восстановления кобальта и железа соответственно. Судя по всему, для данных образцов поглощение водорода обусловлено двумя процессами: восстановлением соответствующих металлов и NO₃⁻. Следует отметить, что температура максимальной скорости расхода водорода существенным образом зависит от катионного состава образцов. Наличие железа смещает положение максимума расхода водорода относительно образца Mg/Al-NO₃⁻ на 40°C в область низких температур. В свою очередь, присутствие кобальта приводит к более существенному снижению температуры восстановления NO₃⁻. Для данного образца наблюдается смещение максимума расхода водорода относительно образца Mg/Al-NO₃⁻ на 180°C в низкотемпературную область.

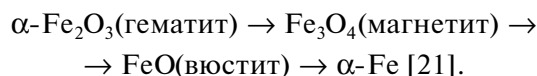
Сопоставляя литературные данные, результаты оТПВ исходных MgCo/AlFe-СДГ и образцов сравнения, можно предположить, что поглощение водорода в низкотемпературной области обусловлено восстановлением остаточных нитрат-анионов. Даже следовые количества нитратов приводят к появлению интенсивных пиков, так

как это — мультиэлектронный процесс. Процесс восстановления нитратов может идти с образованием различных продуктов, например, NO, N₂.

Наличие незначительного количества NO₃⁻ в структуре MgCo/AlFe-СДГ возможно, так как для синтеза образцов СДГ использовали нитраты соответствующих металлов, и часть нитратов могла остаться даже после ионного обмена на карбонаты [19].

Природа поглощения водорода в средне- и высокотемпературной областях (рис. 3) более очевидна: оно вызвано процессами восстановления железа и кобальта. Сигналы в интервале температур от 300 до 550°C представляют собой суперпозицию нескольких сигналов; наиболее вероятно, что восстанавливаются ионы Co²⁺ и Fe³⁺, находящиеся в различном окружении (алюминия или магния). Восстановление ионов Co²⁺ до Co⁰ происходит в одну стадию. В свою очередь ионы железа способны к ступенчатому восстановлению сначала до двухзарядных катионов, а затем — до Fe⁰, что тоже может вносить вклад в сложный вид сигнала.

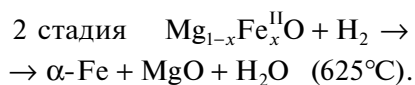
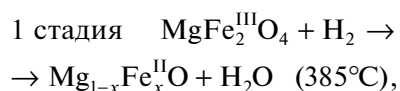
Восстановление объемной фазы α-Fe₂O₃ происходит следующим образом:



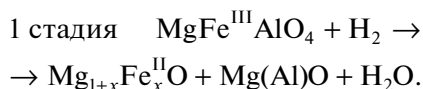
В случае СДГ картина восстановления катионов железа осложняется их взаимодействием с катионами магния и алюминия, а также возможностью образования различных фаз твердых рас-

творов, таких как $MgFe_2O_4$, $Mg(Al,Fe)_2O_4$, $(Mg,Fe)Al_2O_4$, Fe_3O_4 и т.д., в процессе оТПВ-анализа. Поскольку оТПВ представляет собой кинетический метод, диффузия водорода через фазу оксидов может приводить к уширению сигнала.

Как следует из данных рис. 3, восстановлению в среднетемпературном интервале подвергаются не все катионы кобальта и железа: на профилях оТПВ хорошо видны широкие высокотемпературные области поглощения водорода. Это, вероятно, также обусловлено тем, что в процессе термической обработки СДГ формируются смешанные оксидные или шпинелеподобные фазы. Как известно, восстановление кобальта и железа из подобных фаз затруднено [22, 23]. Так, согласно [22], CoO дает единственный узкий сигнал при $\sim 337^\circ C$, тогда как $CoAl_2O_4$ восстанавливается при значительно более высоких температурах, максимум восстановления наблюдается при $887^\circ C$. Увеличение температуры восстановления кобальта из шпинели объясняется тем, что ионы алюминия поляризуют связь $Co-O$, что приводит к увеличению энергии решетки. Также известно, что восстановление кобальта из твердого раствора $Mg(Co,Al)O$ начинается при температуре выше $700^\circ C$ с максимумом около $870-887^\circ C$, что свидетельствует о сильном взаимодействии CoO и $Mg(Al)O$ [23]. Аналогичная картина наблюдается в случае восстановления катионов железа. Согласно данным [24], Fe_2O_3 восстанавливается до Fe_3O_4 при $\sim 297^\circ C$, восстановление Fe_3O_4 до Fe^0 наблюдается при $\sim 497^\circ C$. В свою очередь в работе [25] сообщается, что присутствие катионов магния замедляет процесс восстановления железа, и предлагается следующая двухстадийная схема восстановления железа из продуктов термической деструкции $Mg_{70}Fe_{30}$ СДГ:



В случае продуктов термической деструкции $Mg-Al-Fe$ -СДГ авторы отмечают наличие на профилях ТПВ широких и перекрывающихся пиков, смещенных в область более высоких температур, и предполагают, что вторая стадия восстановления начинается до завершения первой. При этом первую стадию авторы рассматривают как частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} :

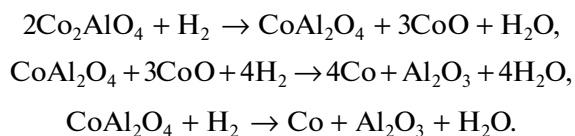


Вторая стадия рассматривается авторами аналогично представленной выше. Однако в случае се-

рии $Mg-Al-Fe$ -СДГ, как сообщается в данной работе, температура восстановления железа по первой и второй стадиям существенно зависит от содержания катионов магния, алюминия и железа, и колеблется для первой стадии в пределах от 409 до $473^\circ C$, для второй стадии — от 737 до $789^\circ C$.

Для проверки приведенных предположений о процессе восстановления СДГ методом оТПВ были изучены продукты обработки СДГ при различных температурах (рис. 5). Как следует из данных, представленных на рис. 3, термическая обработка при $100^\circ C$ приводит к исчезновению самого низкотемпературного сигнала, расположенного ниже $170^\circ C$. После термической обработки при $300^\circ C$ полностью исчезает наиболее интенсивный сигнал в низкотемпературной области с максимумом при $250^\circ C$. Таким образом, полученные данные согласуются с предположением о восстановлении в данной области остаточных нитрат-анионов, которые удаляются в результате коллапса слоистой структуры в процессе термической обработки образцов СДГ. Однако нельзя исключать, что при более высокой температуре предобработки исчезновение сигнала в низкотемпературной области также может быть обусловлено превращением, приводящим к исчезновению легко восстанавливаемых форм металлов.

Данные, полученные при термопрограммированном восстановлении СДГ, подвергшихся термообработке при достаточно высоких температурах, также согласуются с предположением о формировании шпинельных фаз. Термическая обработка СДГ при $600^\circ C$ приводит к уменьшению интенсивности сигнала поглощения водорода в процессе оТПВ в интервале температур от 330 до $550^\circ C$ и увеличению интенсивности сигнала в высокотемпературной области (выше $550^\circ C$). Также происходит смещение максимумов поглощения водорода. Полученные нами результаты для смешанных четырехметаллических слоистых гидроксидов и продуктов их термодеструкции хорошо согласуются с данными работы [26], в которой изучены двухметаллические кобальтсодержащие СДГ. Оксиды, полученные авторами [26] путем термической обработки $CoAl$ -СДГ, помимо низкотемпературных сигналов поглощения водорода, обусловленных двухстадийным восстановлением фазы Co_3O_4 ($Co_3O_4 \rightarrow CoO$ и $CoO \rightarrow Co$), также демонстрируют высокотемпературный сигнал с максимумом при $\sim 660-680^\circ C$ и плечом при $520-600^\circ C$, отнесенный к восстановлению $CoAl_2O_4$. Авторами предложена следующая схема восстановления $CoAl_2O_4$:



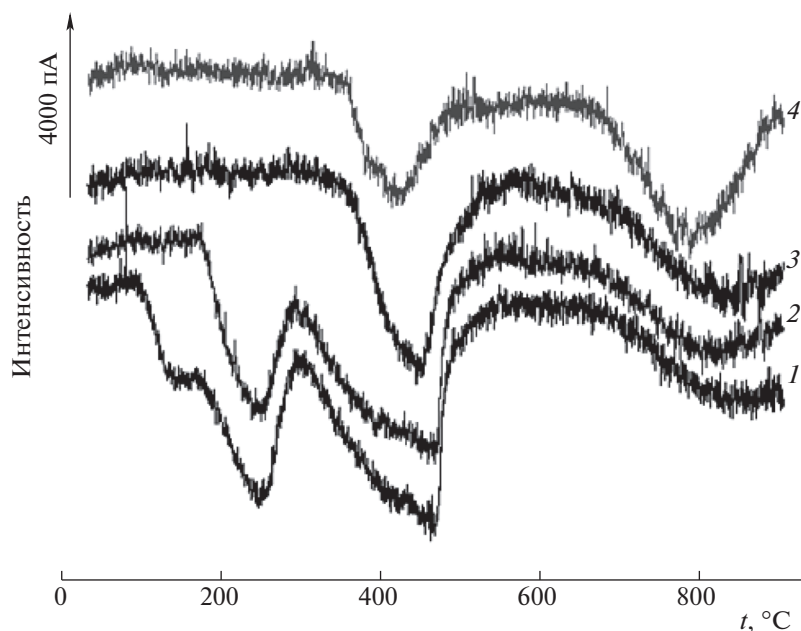


Рис. 5. Профили оТПВ для образца MgCo/AlFe–1: исходного (1) и после термической обработки при 100 (2), 300 (3) и 600 °С (4).

В данной работе значение температуры восстановления кобальтовой шпинели несколько ниже, чем в [23] для твердого раствора $\text{Mg}(\text{Co},\text{Al})\text{O}$, восстановление кобальта из которого начиналось при температуре выше 700 °С. Это может быть обусловлено отсутствием магния в структуре гидроксида-предшественника из [26]. Также необходимо учитывать, что температура восстановления существенным образом зависит от условий ТПВ-эксперимента и предварительной обработки образцов.

Таким образом, сигналы в высокотемпературной области могут быть с уверенностью отнесены к восстановлению ионов Co^{2+} и Fe^{2+} , входящих в состав шпинелеподобной фазы, которая образуется в процессе одновременного восстановления и термической деструкции СДГ. Результаты исследования показывают, что биметаллические пары в оксидной матрице могут быть получены путем восстановления слоистых двойных гидроксидов без их предварительной обработки.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования “Технологии и материалы” НИУ “БелГУ” за помощь в проведении рентгенофазового и элементного анализов, сотрудникам кафедры Технической химии 2 (Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany) S. Stefan и J.-H. Bölte за помощь в освоении методики обратного температурно-программированного восстановления.

Работа выполнена в рамках совместной программы Германской службы академических обменов и

Министерства образования и науки РФ “Михаил Ломоносов” (гос. задание № 11.711.2016/ДААД).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyata S. // *Clays Clay Miner.* 1980. V. 28. № 1. P. 50.
2. Reichle W.T. // *Solid State Ionics.* 1986. V. 22. P. 135.
3. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // *Catal. Today.* 1991. V. 11. № 2. P. 173.
4. Evans D.G., Slade R.C.T. // *Struct. Bond.* 2006. V. 119. P. 1.
5. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gueho C. // *Dev. Clay. Sci.* 2006. V. 1. P. 1021.
6. Li F., Duan X. // *Structure and Bonding.* 2006. V. 119. P. 193.
7. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7040.
8. Sels B.F., De Vos D.E., Jacobs P.A. // *Cat. Rev.* 2001. V. 43. № 4. P. 443.
9. Zazoua H., Saadi A., Bachari K. et al. // *Res. Chem. Intermed.* 2014. V. 40. № 3. P. 931.
10. Das N.N., Srivastava S.C. // *Bull. Mater. Sci.* 2002. V. 25. № 4. P. 283.
11. Gabrovska M., Edreva-Kardjieva R., Crisan D. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2012. V. 105. P. 79.
12. Dussault L., Dupin J.C., Guimon C. // *J. Catal.* 2007. V. 251. P. 223.
13. Aw M.S., Dražić G., Djinović P., Pintara A. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 3797.
14. Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. и др. // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87. № 2. С. 181.

15. *Roessner F., Schoenen S.* Method and Device for Detecting Hydrogen: Patent WO2011134934 A1. German // 2011.
16. *Thomé A.G., Peters S., Roessner F.* // *Catal. Commun.* 2017. V. 97. P. 10.
17. *Bugaenko L.T., Ryabykh S.M., Bugaenko A.L.* // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2008. V. 63. P. 303.
18. *Fan Q., Li X., Yang Z.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 6296.
19. *Lebedeva O., Tichit D., Coq B.* // *Appl. Catal. A.* 1999. V. 183. P. 61.
20. *Ribet S., Tichit D., Coq B. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. P. 382.
21. *Gao X., Shen J., Hsia Y., Chen Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. № 7. P. 1079.
22. *Arnoldy P., Moulijn J.A.* // *J. Catal.* 1985. V. 93. P. 38.
23. *Li D., Lu M., Xu S. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 8. P. 5063.
24. *Lin H.-Y., Chen Y.-W., Li C.* // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 400. P. 61.
25. *Vulic T.J., Reitzmann A.F.K., Lázár K.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 207–208. P. 913.
26. *Genty E., Brunet J., Poupin C. et al.* // *Catalysts.* 2015. V. 5. P. 851.