

УДК 541.128:541,127:542.943-92:544.431.15

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ : ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Sr И La<sup>1</sup>

© 2019 г. Р. В. Петров<sup>1</sup>, \*, Ю. А. Иванова<sup>1</sup>, С. И. Решетников<sup>1</sup>, Л. А. Исупова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

\*E-mail: petrov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

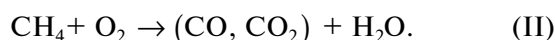
Принята к публикации 15.01.2019 г.

Синтезированы катализаторы  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  ( $x = 0-2.0$ ) на основе титаната стронция со структурой слоистого перовскита. Исследовано влияния степени замещения Sr на La на физико-химические (фазовый состав, текстурные характеристики) и каталитические свойства оксидов в реакции окислительной конденсации метана при температурах 700–800°C. Установлено, что наиболее активными и селективными в исследуемой реакции являются многофазные образцы  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  со степенью замещения  $x = 0.8-1.8$ , что, по-видимому, связано с наличием в них примесей оксидов лантана и стронция, с оптимальным их распределением по поверхности, а также величиной удельной поверхности.

**Ключевые слова:** окислительная конденсация метана, синтез катализаторов, слоистые перовскиты, титанат стронция

**DOI:** 10.1134/S0453881119030109

Традиционные методы переработки метана в жидкие углеводороды осуществляются через сложные многостадийные процессы, реализация которых сопряжена с большими капиталовложениями. Более рациональными представляются одностадийные (без стадии получения синтез-газа) методы переработки метана с образованием C–C-связей в результате окислительной конденсации метана (ОКМ). В процессе ОКМ метан при высоких температурах (800–900°C) окисляется на катализаторах с образованием целевых продуктов – этана и этилена, и побочных – оксидов углерода [1, 2]. Схему реакции можно представить следующим образом:



Несмотря на многочисленные исследования, практической реализации этот процесс пока не получил из-за недостаточно высоких выходов C<sub>2</sub>-углеводородов, что в основном связано с низкой эффективностью (селективностью, стабильностью) разрабатываемых катализаторов. Поэтому

работы по синтезу перспективных катализаторов непрерывно продолжаются.

В результате проведенных обширных исследований было установлено, что каталитической активностью обладает широкий круг оксидных систем: оксиды щелочноземельных металлов (модифицированные ионами щелочных металлов [3]), оксиды редкоземельных металлов, смешанные оксиды щелочноземельных и редкоземельных металлов [4–6], а также сложные оксиды, содержащие в своем составе оксид марганца [7–9]. Наиболее перспективными с экономической точки зрения являются катализаторы, активные в области более низких температур (<800°C). Так, в этой области эффективны катализаторы на основе смешанных соединений щелочноземельных и редкоземельных элементов. В основном они содержат La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированный ионами щелочноземельных металлов Sr, Mg, Ba и др. [10–13].

Наибольший интерес представляют материалы на основе Sr–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в реакции ОКМ они проявляют высокую активность [12, 14–17]. Особое внимание, наряду с нанесенными оксидными системами, заслуживают смешанные оксидные системы SrO и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой подобной перовскиту (перовскит – CaTiO<sub>3</sub>). Благодаря своей

<sup>1</sup> По материалам V Международной научной школы-конференции молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности”, Томск, 25–29 сентября 2018 г.

кристаллической структуре (плотнейшая кубическая упаковка из ионов кислорода и катионов металла) они обладают рядом уникальных свойств (способностью к ионному обмену и интеркаляции ионов кислорода, высокой термостабильностью и т.д.), которые являются важными в катализе. Другой разновидностью смешанных оксидов являются слоистые перовскитоподобные системы, состоящие из перовскитных слоев ( $ABO_3$ ), чередующихся со слоями оксида (АО). Введение в структуру перовскитоподобных оксидов иновалентных и иноразмерных катионов металлов оказывает влияние на прочность связи металл–кислород и открывает дополнительную возможность регулировать их свойства, которые влияют на каталитическую активность. В работе [16] было показано, что оксидная система  $Sr_2TiO_4$ , полученная механохимическим методом, может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции ОКМ.

Целью нашей работы являлся синтез сложных оксидных систем со структурой слоистого перовскита  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  ( $x = 0-2$ ) и исследование влияния степени замещения Sr на La на физико-химические (фазовый состав, текстурные характеристики) и каталитические свойства катализаторов в реакции окислительной конденсации метана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление образцов*

Образцы готовили осаждением из раствора нитрата стронция  $Sr(NO_3)_2$  в присутствии суспензии диоксида титана  $TiO_2$ , предварительно измельченного в шаровой центробежно-планетарной мельнице при ускорении 40 g в течение 90 с. В качестве осадителя использовали 0.4 M раствор  $K_2CO_3$ . Осаждение вели при комнатной температуре до pH 9.5, затем осадок отфильтровывали, промывали до pH 7 и сушили в течение 10 ч при температуре 120°C. Все полученные образцы прокаливали при температуре 1100°C в течение 4 ч [17].

### *Методы исследования*

Определение конверсии метана и селективности по продуктам (этан, этилен) проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора [17]. Заранее приготовленная смесь реагентов из баллона через регулятор расхода газа поступала в реактор с катализатором при давлении, близком к атмосферному. Кварцевый реактор (внутренний диаметр 6 мм) обогревали высокотемпературной электропечью с псевдооживленным слоем песка. На выходе из реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме онлайн поступали на анализ в соединенные последовательно хроматографы ЛХМ-80

(Россия) и Цвет-500 (Россия), снабженные детекторами по теплопроводности. Газы  $CO_2$  и  $C_2$ -углеводороды разделяли на колонке с полимерным сорбентом *HayeSep*, а  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  – на такой же колонке с цеолитом 5A при температуре колонок 60 и 90°C соответственно. В качестве газа носителя использовали гелий.

Активность катализаторов в реакции ОКМ определяли при временах контакта 0.02–0.06 с. Исходная реакционная смесь содержала 46 мол. %  $CH_4$ , 11.5 мол. %  $O_2$ , 42.5 мол. %  $N_2$ . Условия экспериментов были следующими: температура  $T = 700-800^\circ C$ , давление  $P = 1$  атм, объем катализатора 0.5 мл, фракция 0.25–0.5 мм (разбавленная кварцем 0.25–0.5 мм в объемном соотношении 1 : 4), объемная скорость подачи реакционной смеси 30 л/ч.

Пористую структуру образцов анализировали методом ртутной порометрии под давлением на порозиметре AutoPore IV 9500 V1.09 (“Micromeritics”, США).

Величину удельной поверхности ( $S_{уд}$ ,  $m^2/g$ ) определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы получали на дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418$  нм). Каждый образец сканировали по точкам с интервалом  $0.05^\circ$  в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $70^\circ$ . Состав фаз определяли при сопоставлении экспериментальных рентгенограмм с базой данных JCPDS. Расчет структурных параметров проводили с помощью программы FullProff.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез и исследование физико-химических свойств образцов*

Для исследования принципиальной возможности приготовления оксидных систем – титанатов Sr и La со структурой слоистого перовскита – методом осаждения синтезировали образцы  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ , различающиеся соотношением Sr и La ( $x = 0-2.0$  с шагом, равным 0.2).

На рис. 1 представлены данные РФА для полученных образцов  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ . Образец  $Sr_2TiO_4$  (I4/MMM) обладает хорошо окристаллизованной структурой, подобной слоистому перовскиту, без примесей посторонних фаз. В структуре образцов со степенями замещения  $x = 0.2-0.6$  помимо основной фазы  $Sr_2TiO_4$  появляются примеси фаз  $TiO_2$  (P42/MNM) и  $La_2O_3$  (P3-M1). В образце с  $x = 0.8$  наблюдается образование фазы, подобной перовскиту  $SrTiO_3$  (PM3-M), а фаза  $Sr_2TiO_4$  перестает быть основной (рис. 1a). В образцах с  $x \geq 1.0$  фаза  $Sr_2TiO_4$  отсутствует. Основ-

ными фазами в образцах с  $x = 1.0$ – $1.2$  являются  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее увеличение степени замещения до  $x = 1.4$  приводит к образованию новой фазы  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (PNAM), которая становится основной в образцах  $x = 1.6$ – $2.0$ , а фаза  $\text{SrTiO}_3$ , наоборот, постепенно исчезает. В области больших степеней замещения ( $x > 1.4$ ) присутствует также фаза оксикарбоната лантана –  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  (АМА2), что обусловлено способностью  $\text{La}_2\text{O}_3$  легко адсорбировать  $\text{CO}_2$  и взаимодействовать с ним [1] (рис. 1б). Интенсивные рефлексы фазы  $\text{SrO}$  ( $2\theta = 29.77^\circ, 34.69^\circ, 49.88^\circ$  и  $59.33^\circ$ ) [18] трудно различать на рентгенограммах образцов с большими степенями замещения  $x \geq 0.8$  из-за перекрытия с сигналами других фаз, но вероятность присутствия  $\text{SrO}$  в образцах не исключена.

Согласно литературным данным, соединение  $\text{SrLaTiO}_4$  со структурой слоистого перовскита получить сложно [19] в силу значительных различий атомной координации в слоях  $\text{SrO}^0$  и  $\text{LaO}^+$ , что приводит к сильному напряжению внутреннего электрического поля в решетке оксида [20]. Тем не менее  $\text{La}$  входит в структуру титаната стронция. Анализ положения основных рефлексов кристаллической структуры  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $\theta = 31.35^\circ$  и  $32.57^\circ$ ) показывает, что в образцах с  $x = 0.1$ – $0.8$  максимумы интенсивности рефлексов сдвигаются в сторону меньших углов. Это может означать, что атомы лантана входят в кристаллическую структуру  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и замещают атомы  $\text{Sr}$ , а поскольку радиус  $\text{La}^{3+}$  ( $0.819 \text{ \AA}$ ) больше радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0.683 \text{ \AA}$ ) параметры кристаллической решетки увеличиваются, чем и вызван сдвиг рефлексов в сторону меньших углов.

В табл. 1 представлены данные по удельной поверхности образцов, которая в зависимости от состава меняется в интервале  $0.6$ – $3.3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однофазный образец  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  обладает самой низкой величиной удельной поверхности  $0.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность образцов увеличивается с ростом степени замещения до  $x = 1.6$ , а затем уменьшается для  $x > 1.6$ . Изменение удельной поверхности образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  в зависимости от  $x$  отражает, по-видимому, изменение дисперсности частиц, что, вероятно, связано с появлением новых фаз. Действительно, по данным рентгеновского анализа, размеры области когерентного рассеяния (ОКР) основных фаз проходят через минимум (табл. 1).

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтверждают уменьшение размеров частиц образцов (рис. 2). Так, размер частиц однофазного образца  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $x = 0$ ) составляет  $3$ – $5 \text{ мкм}$ , а для многофазных образцов состава  $x = 1$  частицы имеют размер  $1$ – $2 \text{ мкм}$ , а состава  $x = 1.6$  –  $0.5$ – $1.0 \text{ мкм}$ .

**Таблица 1.** Фазовый состав оксидных систем  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  в зависимости от содержания  $\text{La}$

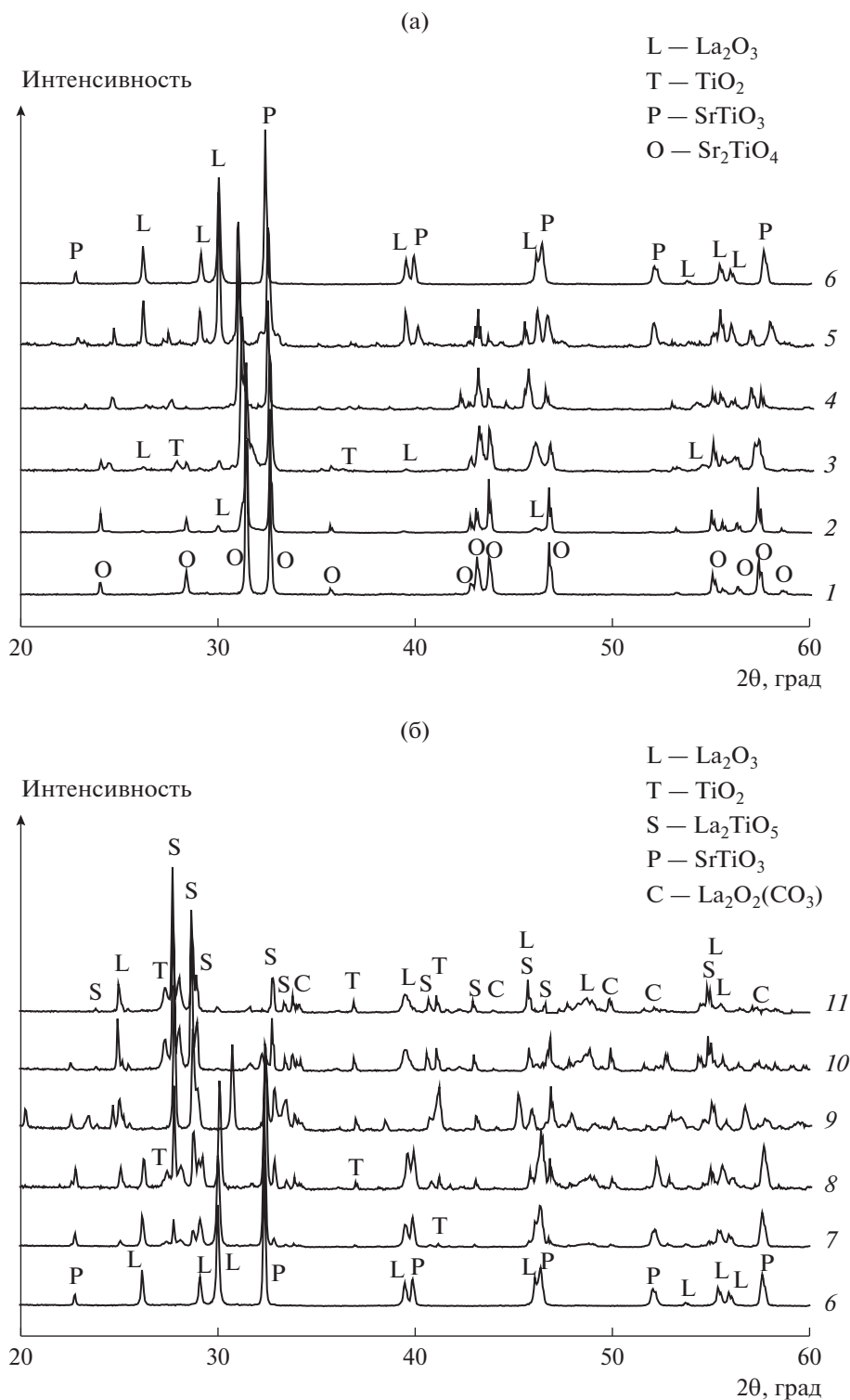
$x$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Основные фазы	ОКР, $\text{Å}$	Примеси
0	0.6	0.08	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	650	–
0.2	0.8	–	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	510	$\text{TiO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$
0.4	0.8	–	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	470	$\text{TiO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$
0.6	1.0	–	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	300	$\text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2$
0.8	–	–	$\text{SrTiO}_3$ $\text{La}_2\text{O}_3$	230 580	–
1.0	1.3	0.122	$\text{SrTiO}_3$ $\text{La}_2\text{O}_3$	300 630	$\text{TiO}_2$
1.2	1.8	–	$\text{SrTiO}_3$ $\text{La}_2\text{O}_3$	350 470	$\text{TiO}_2$
1.4	2	0.200	$\text{La}_2\text{TiO}_5$ $\text{SrTiO}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$	440 310 310	$\text{TiO}_2, \text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$
1.6	3.3	0.210	$\text{La}_2\text{TiO}_5$	580	$\text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2$ , $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$
1.8	2.5	0.121	$\text{La}_2\text{TiO}_5$ $\text{La}_2\text{O}_3$	540 620	$\text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2$ , $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$
2.0	1.5	–	$\text{La}_2\text{TiO}_5$ $\text{La}_2\text{O}_3$	740 580	$\text{TiO}_2$ , $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$

Таким образом, в системе  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  возможно формирование ограниченных твердых растворов со структурой слоистого перовскита в указанных условиях синтеза. Увеличение содержания  $\text{La}$  в исходном предшественнике до  $x \leq 0.8$  приводит к образованию, помимо фазы слоистого перовскита  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$ , фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ , а при  $x \geq 1.0$  фаза слоистого перовскита не образуется. При этом наблюдается уменьшение размеров частиц, о чем свидетельствуют данные ОКР, БЕТ (табл. 1) и СЭМ (рис. 2).

#### *Исследование каталитической активности образцов*

На рис. 3 представлены данные по изменению конверсии метана и селективности по  $\text{C}_2$ -углеводородам в зависимости от содержания  $\text{La}$  ( $x$ ) в синтезированных образцах.

При повышении температуры испытаний конверсия метана на всех образцах возрастает, а при увеличении  $x$  – изменяется немонотонно (рис. 3). Так, при  $800^\circ\text{C}$  для образцов состава  $x = 0$ – $0.6$  конверсия метана составляет  $15$ – $20\%$ , а выход  $\text{C}_2$ -продуктов –  $9$ – $12\%$  (рис. 3), что согласуется с данными работы [16] для катализатора  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (при температуре испытаний  $850^\circ\text{C}$  селектив-



**Рис. 1.** Данные РФА для катализаторов состава  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  при различных значениях  $x$ : а —  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); б —  $x = 1.2$  (7), 1.4 (8), 1.6 (9), 1.8 (10), 2.0 (11).

ность составила 60%, а выход  $\text{C}_2$ -продуктов — ~12%). Максимальная конверсия метана при 800°C достигнута для образца с  $x = 0.8$  и составляет ~30%, что при селективности 64% обеспечива-

ет выход  $\text{C}_2$ -продуктов, равный 19.2%. При полном замещении Sr на La ( $x = 2.0$ ) выход снижается до 13%, т.е. в системе  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  наблюдается синергетический эффект. Полученные нами дан-

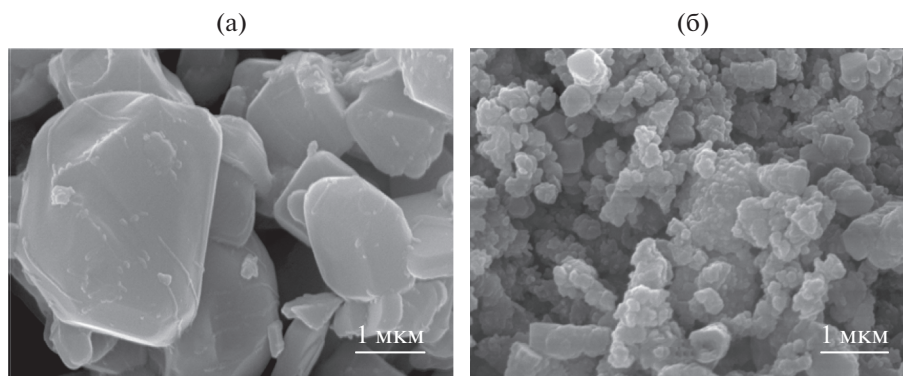


Рис. 2. СЭМ-снимки образцов с содержанием La ( $x$ ), равным 0 (а) и 1.4 (б).

ные свидетельствуют о более высокой конверсии метана при  $800^\circ\text{C}$  для многофазных образцов в области составов  $x = 0.8\text{--}1.8$ , что может быть обусловлено наличием в этих образцах примесей оксидов стронция и лантана, а также более высокой удельной поверхностью этих образцов. Так, в работе [13] выход  $\text{C}_2$ -продуктов на катализаторе  $\text{Sr}_{0.15}\text{La}_{0.85}\text{O}$  составил 18% при температуре  $750^\circ\text{C}$ .

Максимальные значения конверсии метана и селективности по  $\text{C}_2$ -продуктам при температуре испытаний  $700^\circ\text{C}$  достигаются в более узком интервале составов ( $x = 1.2\text{--}1.4$ ) и составляют 26 и 62% соответственно.

Увеличение времени контакта (0.02–0.06 с) при испытаниях приводит к повышению выхода  $\text{C}_2$ -продуктов за счет увеличения конверсии метана, поскольку селективность по  $\text{C}_2$ -продуктам практически не изменяется.

Активность оксидов SrO [21] и  $\text{La}_2\text{O}_3$  [21, 22] в реакции ОКМ как индивидуальных, так и нанесенных на различные носители широко обсуждается в литературе. В образцах с низкой степенью

замещения до  $x = 0.8$  атомы Sr, по-видимому, связаны в структурах перовскита и не вносят дополнительного вклада в реакцию ОКМ. Замещение стронция на лантан нарушает структуру слоистого перовскита и приводит к образованию отдельных оксидных фаз  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и, вероятно, SrO. Отнесение рефлексов SrO на рентгенограммах многофазных образцов осложнено из-за перекрывания с рефлексами перовскитных фаз  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$ . Поэтому не исключено, что более высокая активность образцов со степенями замещения  $x = 1.2\text{--}1.4$  при температурах  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  обусловлена более высокой удельной поверхностью и присутствием активных в ОКМ оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и SrO, их оптимальной дисперсностью и взаимным распределением относительно друг друга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы катализаторы на основе титаната стронция ( $\text{A}_2\text{TiO}_4$ , где А – катион Sr, La или Sr/La) различного стехиометрического состава и исследовано влияние степени замещения Sr на La на физико-химические (фазовый состав, текстурные характеристики) и каталитические свойства образцов.

Показана принципиальная возможность синтеза двойных оксидных систем  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  со структурой слоистого перовскита в образцах с  $x < 0.8$ . Увеличение содержания лантана в реакционной смеси затрудняет образование фазы слоистого перовскита, и в образцах с  $x \geq 1$  она отсутствует, а формируются фазы  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ , наряду с которыми присутствует примеси фаз  $\text{La}_2\text{O}_3$  и, вероятно, SrO. Увеличение содержания La приводит к немонотонному увеличению дисперсности образцов за счет их многофазности.

Синтезированные образцы катализаторов на основе титаната стронция различного состава были испытаны в реакции окислительной конденса-

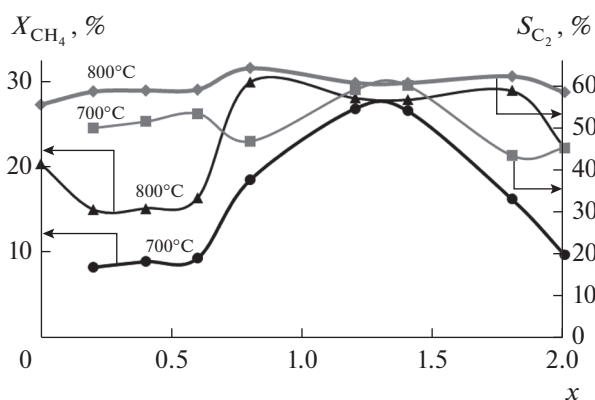


Рис. 3. Изменение конверсии метана и селективности образования  $\text{C}_2$ -углеводородов при температурах  $700$  и  $800^\circ\text{C}$  и времени контакта  $0.06$  с.

ции метана при температурах 700 и 800°C. Установлено, что наиболее активными и селективными при этих температурах являются образцы катализатора  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$  со степенью замещения  $x = 0.8-1.8$ , что, по-видимому, связано с оптимальным содержанием и взаимным распределением примесных активных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$ , а также более высокой удельной поверхностью этих образцов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710090-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaas A., Helleborg B.* // Catal. Today. 1989. V. 4. P. 355.
2. *Ломоносов В.И., Синева М.Ю.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 652.
3. *Ito T., Lunsford J.H.* // Nature. 1985. V. 314. P. 721.
4. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.* // Chem. Lett. 1985. V. 14. P. 499.
5. *Lin C.H., Campbell K.D., Wang J.X., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 534.
6. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.* // J. Catal. 1986. V. 100. P. 353.
7. *Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A.* // J. Catal. 1987. V. 103. P. 311.
8. *Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A., Gaffney A.M., Withers H.P.* // Catal. Today. 1988. V. 3. P. 127.
9. *Minachev Kh.M., Usachev N.Ya., Belanova E.P., Shirokova G.A.* // Catal. Today. 1992. V. 13. P. 565.
10. *Zhang Z.-L., Au C.T., Tsai K.R.* // Appl. Catal. 1990. V. 62. P. 29.
11. *Yingli B., Kaiji Z., Yutao J., Chiwen T., Xiangguong Y.* // Appl. Catal. 1988. V. 39. P. 185.
12. *Sollier B.M., Gymez L.E., Boix A.V., Miry E.E.* // Appl. Catal. A. Gen. 2017. V. 532. P. 65.
13. *Yamashita H., Machida Y., Tomita A.* // Appl. Catal. A. Gen. 1991. V. 79. P. 203.
14. *Song J., Sun Y., Ba R., Huang S., Zhao Y., Zhang J., Sun Y., Zhu Y.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 2260.
15. *Karakaya C., Kee R.J.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 55. P. 60.
16. *Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P.* // Appl. Catal. A. Gen. 2014. V. 485. P. 10.
17. *Иванова Ю.А., Петров П.В., Решетников С.И., Исупова Л.А.* // Вест. ТГУ. Сер. Химия. 2017. № 8. С. 38.
18. *Widiarti N., Suryana L.A., Wijayati N., Rahayu E.F., Harjito H., Wardhana S.B., Prasetyoko D., Suprpto S.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2017. V. 12. P. 299.
19. *Hosono H., Tanabe K., Takayama-Muromachi E., Kageyama H., Yamanaka S., Kumakura H., Nohara M., Hiramatsu H., Fujitsu S.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. № 033503. P. 1.
20. *Pham A., Li S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 11373.
21. *Ghose R., Hwang H.T., Varma A.* // Appl. Catal. A. Gen. 2013. V. 452. P. 147.
22. *Zavyalova U., Holena M., Schlogl R., Baerns M.* // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3. P. 1935.