

УДК 544.473

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ Ni–Ce–La–O-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

© 2019 г. Е. В. Матус<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Нефедова<sup>b, c</sup>, О. Б. Сухова<sup>a</sup>, И. З. Исмагилов<sup>a</sup>, В. А. Ушаков<sup>a</sup>, С. А. Яшник<sup>a</sup>, А. П. Никитин<sup>c</sup>, М. А. Керженцев<sup>a</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>c</sup>Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, просп. Советский, 18, Кемерово, 650000 Россия

\*e-mail: matus@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 13.03.2019 г.

Принята к публикации 18.03.2019 г.

С целью стабилизации в матрице носителя высокодисперсных форм Ni активного компонента, отличающихся термостабильностью и высокой устойчивостью к зауглероживанию в условиях реакций риформинга углеводородного сырья, проведен синтез Ni–Ce–La–O-катализаторов при варьировании состава (La/Ce = 0, 0.25, 1, 4), способа приготовления (метод сложноэфирных полимерных предшественников и пропитка по влагоемкости) и температуры прокаливания (300–900°C) образцов. Изучены закономерности формирования материалов и выполнено сравнительное исследование их физико-химических свойств комплексом методов (низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия и термопрограммируемое восстановление водородом). Показано, что при La : Ce = 0–4 материалы после прокаливания при 300–500°C представляют собой твердые растворы на основе диоксида церия (Ni–Ce–La–O, Ce–La–O) с нанесенными частицами оксида никеля. Использование метода сложноэфирных полимерных предшественников по сравнению с пропиткой обеспечивает более высокую удельную поверхность и дефектность структуры материала, меньший средний размер кристаллитов твердого раствора и стабилизацию никеля преимущественно в составе твердого раствора на основе диоксида церия. После высокотемпературного прокаливания при 700–900°C различия как в текстурных, так и структурных характеристиках катализаторов, полученных различными способами, становятся менее выраженными, что связано с частичным разрушением твердого раствора Ni–Ce–La–O. Установлено, что увеличение дисперсности и термостабильности Ni-содержащей фазы, а также снижение степени зауглероживания Ni–Ce–La–O-катализаторов в реакции автотермического риформинга этанола достигается при увеличении мольного соотношения La : Ce и использовании для синтеза метода сложноэфирных полимерных предшественников.

**Ключевые слова:** Ni-катализаторы, наночастицы, сложные оксиды, метод синтеза, риформинг.

**DOI:** 10.1134/S0453881119040099

### ВВЕДЕНИЕ

Никельсодержащие катализаторы являются эффективными каталитическими системами для процессов риформинга углеводородного сырья [1–5]. К их ключевым преимуществам относят низкую стоимость и высокую производительность, сравнимую с производительностью катализаторов на основе благородных металлов [5–7]. Однако в условиях каталитического процесса под воздействием реакционной среды наблюдаются спекание, фазовые превращения и зауглерожива-

ние активного компонента, что приводит к постепенной дезактивации Ni-катализаторов [8–10]. Преодолеть вышеуказанные недостатки и достигнуть улучшения показателей процесса возможно путем стабилизации высокодисперсных частиц никеля в матрице носителя. Для материалов с наночастицами активного металла по сравнению с грубодисперсными системами отмечается увеличение удельной поверхности активного компонента, формирование развитой межфазной металл-оксидной поверхности, повышение активности, а также снижение скорости образования

углеродистых отложений [11–16]. Установлено, что резкое уменьшение степени зауглероживания наблюдается для катализаторов со средним размером Ni металлических частиц менее 3–5 нм [13–15].

Разработаны различные подходы для создания в матрице носителя нанодисперсных форм активного компонента, отличающихся высокой термостабильностью и устойчивостью к зауглероживанию: введение структурного промотора [15, 17]; оптимизация состава предшественника металла [18, 19] или условий активации катализаторов [20, 21]; модифицирование состава носителя [22, 23] и усовершенствование метода приготовления [24, 25] с целью реализации сильного взаимодействия металл–носитель. Показана предпочтительность использования нитрата и ацетата никеля вместо хлорида и формиата никеля [18] и эффективность применения металлсодержащих олигосилсесквиоксанов [19] в качестве соединений-предшественников при синтезе нанесенных катализаторов.

Сложные Ni-содержащие оксиды со структурой перовскита  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$  [26–29], флюорита  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$  [30–32], шпинели  $(\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Al}_2\text{O}_4$  [33] или слоистые двойные гидроксиды  $[\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{y/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  [34, 35] являются перспективными предшественниками Ni-катализаторов. В этом случае катионы активного компонента встроены в структуру оксида/гидроксида. Активация таких материалов в восстановительной или реакционной среде приводит к разрушению исходной совместной фазы и позволяет получить стабилизированные на оксидной поверхности носителя Ni-содержащие наночастицы и кластеры. Состав оксидной матрицы ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) оказывает влияние как на свойства активного компонента, так и на эффективность участия носителя в каталитическом процессе. Оксиды, отличающиеся высокой кислородной емкостью и подвижностью кислорода кристаллической решетки, имеют преимущество в реакциях риформинга благодаря высокой способности предотвращать образование углеродистых отложений и ускорять их окисление в условиях реакции. В этой связи представляют интерес Ce-содержащие системы, характеризующиеся достаточным количеством центров активации  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  и являющиеся источником активного кислорода, который участвует в окислении углерода на границе раздела металл–носитель [36, 37]. Отмечена положительная роль La в составе носителей, связанная со стабилизацией Ni в высокодисперсном состоянии и улучшением стабильности работы катализатора в реакциях риформинга метана и этанола [3, 27]. Как и носители на основе диоксида церия, La-содержащие материалы способны участвовать в окислении углерода (C) на поверхности активного компонента

(Ni) по реакции  $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + \text{C} - \text{Ni} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO} + \text{Ni}$  [30].

Для приготовления сложных Ni-содержащих оксидов применяются различные способы синтеза: термическое разложение, соосаждение, цитратный золь–гель-метод, метод сложноэфирных полимерных предшественников (метод Пекини), сжигание нитратов металлов в присутствии восстановителей или метод обратной микроэмульсии [26–35, 38–40]. Высокая гомогенность распределения металлов в оксидной матрице достигается при использовании золь–гель-методов, когда смешение катионов металлов как активного компонента, так и носителя происходит уже на молекулярном уровне – в исходном растворе, который затем превращается в гель и далее осуществляется фиксация всех катионов в полимерной матрице.

Таким образом, Ce–La-оксидная система является уникальной матрицей для Ni-наночастиц, сочетающей в себе как возможность стабилизации высокодисперсных структур активного компонента, так и способность к генерации и транспорту активных форм кислорода для окисления C-содержащих промежуточных соединений, образующихся на Ni-центрах. В настоящей работе с целью разработки устойчивого к дезактивации Ni-катализатора риформинга проведено сравнительное исследование закономерностей формирования Ni–Ce–La–O-катализаторов в зависимости от способа их синтеза (метод сложноэфирных полимерных предшественников, пропитка по влагеомкости). Исследовано влияние мольного соотношения La : Ce и температуры прокаливания на физико-химические свойства и функциональные характеристики материалов в реакции автотермического риформинга этанола ( $\text{ATP C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика синтеза катализаторов

Ni–Ce–La–O-катализаторы синтезировали методами сложноэфирных полимерных предшественников (**Р-серия**) и пропитки по влагеомкости (**І-серия**). Содержание никеля было фиксировано – 10 мас. %, мольное соотношение La : Ce варьировали от 0 до 4, при этом массовая доля лантана в составе материала составляла 0, 15, 35, 60 и 75%.

Для получения образцов методом сложноэфирных полимерных предшественников лимонную кислоту (**ЛК**) растворяли в этиленгликоле (**ЭГ**) при температуре 70°C. К приготовленному раствору последовательно добавляли водный раствор с необходимой концентрацией нитрата церия, нитрата лантана и нитрата никеля ( $\text{Ce} + \text{La} + \text{Ni}$ ), этилендиамин (**ЭД**). При этом концентрация нитрата никеля в водном растворе была по-

стоянной и составляла 33 мг<sub>Ni</sub>/мл, а нитратов церия и лантана зависела от состава материала и варьировалась в диапазоне от 0 до 238 мг<sub>Ce</sub>/мл и от 0 до 248 мг<sub>La</sub>/мл соответственно. Мольное соотношение (Ce + La + Ni) : ЛК : ЭГ : ЭД было фиксировано и составляло 1 : 4 : 12 : 4. Образовавшийся гель перемешивали и затем сушили под ИК-лампой в течение 72 ч для удаления избытка растворителя. Полученное смолообразное вещество прокаливали в муфельной печи в режиме ступенчатого подъема температуры со скоростью 2 град/мин от 50 до 250°C с выдерживанием в течение 30 мин при фиксированной температуре каждые 50°C. Далее, если не оговорено особо, термообработку образовавшегося пеплообразного вещества осуществляли при 500°C в течение 4 ч. Для обозначения образцов Р-серии использовали формулу ((Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>, x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1), где коэффициенты обозначают мольную долю (округленную до десятых единиц) данного элемента в составе материала.

Для приготовления образцов катализаторов методом пропитки по влагоемкости Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-носители (x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1) пропитывали водным раствором нитрата никеля с заданной концентрацией (57 мг<sub>Ni</sub>/мл), образцы сушили под ИК-лампой и прокаливали в муфельной печи, если не оговорено особо, при температуре 500°C в течение 4 ч. Отметим, что синтез Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-носителей осуществляли методом сложноэфирных полимерных предшественников по методике, аналогичной описанной выше для получения образцов (Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>y</sub>. Основные характеристики Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-носителей представлены в [41]. Для обозначения образцов I-серии использовали формулу Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где коэффициенты показывают мольную долю соответствующего элемента в составе носителя.

В отдельных, особо оговоренных случаях термообработку катализаторов проводили при 300, 700 или 900°C в течение 4 ч. Перед началом реакции катализаторы активировали в потоке 30 об. % H<sub>2</sub>/He при 600°C в течение часа.

#### Физико-химические методы исследования катализаторов

Содержание металлов в исследуемых катализаторах определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL ADVANT'X с Rh-анодом рентгеновской трубки ("ThermoTechno Scientific", Швейцария). Химический анализ образцов выполняли после их прокаливания при температуре 900°C в течение 4 ч.

Текстурные характеристики катализаторов (удельная поверхность ( $S_{БЭТ}$ ), объем пор ( $V_{пор}$ ) и средний диаметр пор ( $D_{пор}$ )) исследовали на авто-

матизированной волюмометрической установке ASAP 2400 ("Micromeritics", США) путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C ("Freiberger Prazisionmechanik", Германия) в монохроматизированном CoK $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$ ). Фазовый состав определяли по дифракционным картинам, полученным путем сканирования области углов  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  с шагом 0.1 град и временем накопления 6–15 с. Эксперименты по исследованию фазового состава катализаторов после активации осуществляли *ex situ*. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) твердого раствора на основе диоксида церия рассчитывали из уширения дифракционного пика 1.1.1. фиксируемых фаз, имеющих кубическую структуру типа флюорита; ОКР NiO – пика 2.0.0. фазы NiO; ОКР Ni – пика 2.0.0. фазы Ni<sup>0</sup>. Термостабильность Ni-содержащей фазы определяли по характеру влияния условий термообработки на размер ОКР.

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния (СКР) проводили в спектральном диапазоне частотного смещения 120–900 см<sup>-1</sup> на КР-спектрометре Renishaw Invia ("Renishaw plc.", Великобритания) с использованием в качестве источника возбуждения аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм, дифракционной решетки 1800 ш/мм и объектива L50x. Мощность лазерного излучения, попадающая на образец, не превышала 2 мВт, а время накопления полезного сигнала составляло 120 с.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM–2010 ("JEOL", Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный анализ образцов проводили методом спектроскопии характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям (EDX) на спектрометре EDAX ("EDAX Inc.", США), оснащенный Si(Li)-детектором с энергетическим разрешением не менее 130 эВ. Образцы для ПЭМВР наносили на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на медных сетках.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) осуществляли в проточном реакторе (внутренний диаметр 5 мм) по методике, описанной в [42].

Термический анализ (ТА) (дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ)) образцов выполняли на термоанализаторе STA 449 C ("NETZSCH-Geratebau GmbH", Германия) в ин-

тервале температур 25–900°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин в атмосфере воздуха.

Степень зауглероживания катализаторов определяют по количеству углеродистых отложений, образующихся на поверхности катализатора в ходе реакции АТР  $C_2H_5OH$ . Для этого образцы катализаторов после реакции исследовали методом термического анализа. Потеря веса образца в области температур 400–900°C, обусловленная окислением углеродсодержащих компонентов образца, соответствовала количеству углеродистых отложений.

#### Методика исследования активности катализаторов

Исследование активности катализаторов в реакции АТР  $C_2H_5OH$  проводили в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 11 мм) по методике, описанной в [43], при атмосферном давлении, температуре 200–600°C, скорости газового потока 320 мл<sub>N</sub>/мин и мольном соотношении реагентов  $C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He = 1 : 3 : 0.4 : 0.7$ . Активность катализаторов в реакции АТР  $C_2H_5OH$  характеризовали общей конверсией этанола, выходом водорода ( $Y_{H_2}$ ), селективностью образования  $C_i$ -продуктов реакции ( $S_i$ ). Выход водорода рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2} = 100 \times V_{H_2}^{ВЫХ} / (3V_{C_2H_5OH}^{ВХ} + V_{H_2O}^{ВХ}),$$

где  $Y_{H_2}$  – выход  $H_2$ , %;  $V_{H_2}^{ВЫХ}$  – скорость потока водорода на выходе из реактора, мл/мин;  $V_{C_2H_5OH}^{ВХ}$  – скорость потока паров  $C_2H_5OH$  на входе в реактор, мл/мин;  $V_{H_2O}^{ВХ}$  – скорость потока паров  $H_2O$  на входе в реактор, мл/мин. Селективность образования  $C_i$ -продукта рассчитывали по формуле:

$$S_i = iV_{C_i}^{ВЫХ} / \sum iV_{C_i}^{ВЫХ},$$

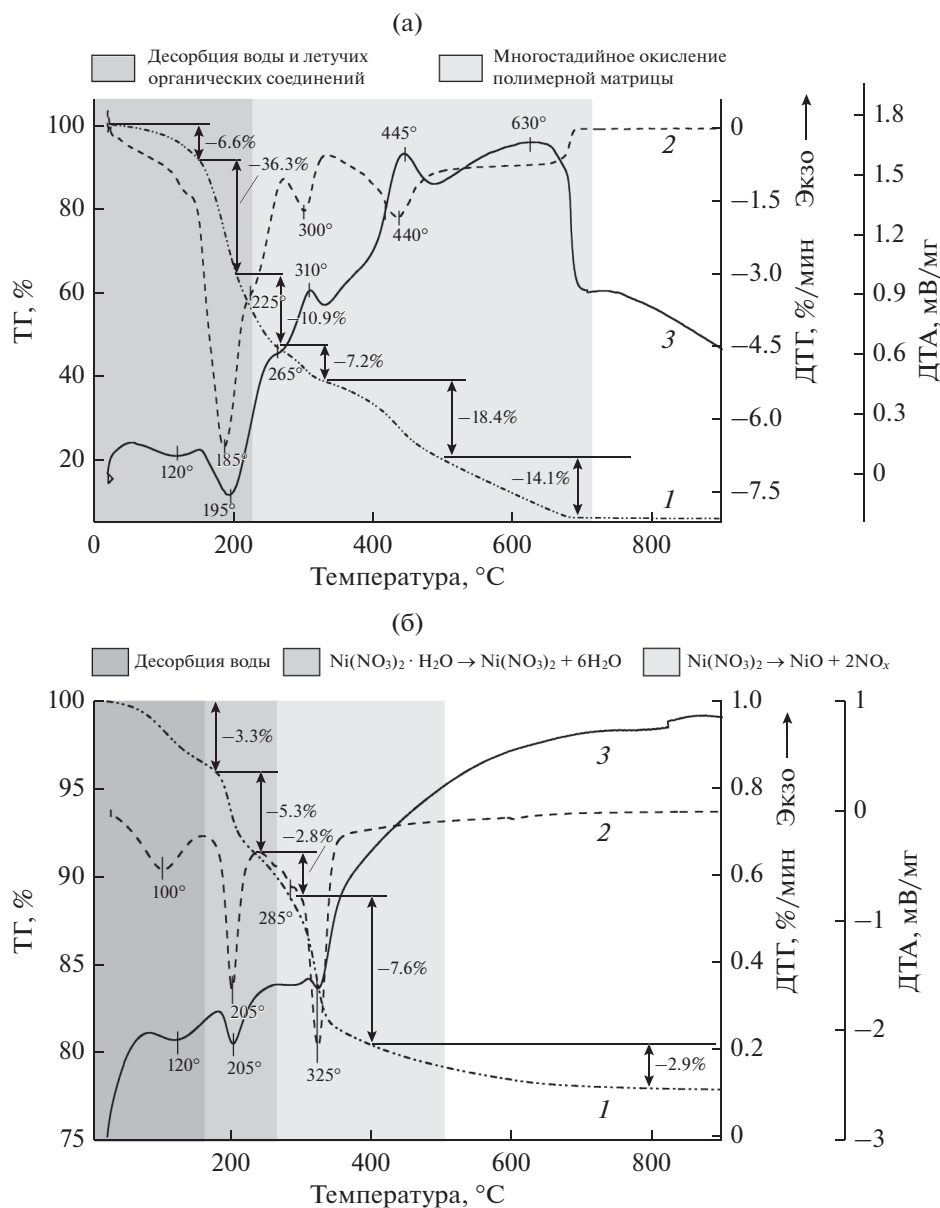
где  $S_i$  – селективность образования  $C_i$ -продукта, %;  $i$  – количество углеродных атомов в  $C_i$ -продукте;  $V_{C_i}^{ВЫХ}$  – скорость потока  $C_i$ -продукта на выходе из реактора, мл/мин. Баланс по углероду в ходе экспериментов составлял  $100 \pm 5\%$ . Согласно расчетам количество продуктов уплотнения было менее 1% по сравнению с газообразными продуктами реакции, что сопоставимо с уровнем экспериментальной погрешности. Для определения стабильности работы катализаторов была исследована их активность в течение ~24 ч реакции АТР  $C_2H_5OH$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства

$Ni-Ce-La-O$ -катализаторы одинакового химического состава (10 мас. %  $Ni$ ;  $La : Ce = 0, 0.25, 1, 4$ ) синтезировали двумя способами, обеспечивающими различную степень взаимодействия металл–носитель: методом сложноэфирных полимерных предшественников (Р-серия,  $(Ce_{1-x}La_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$ ) и методом пропитки по влагоемкости (I-серия,  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$ ). Термический анализ исходного геля образцов Р-серии показал, что процесс деградации органической матрицы является многостадийным. Как видно из рис. 1а, потеря веса образца за счет окисления цитратных комплексов металлов и фрагментов полимерного каркаса сопровождается экзотермическими эффектами с максимумами при  $T = 210, 445$  и  $690^\circ C$ . Следует отметить, что параметры термического генезиса (т.е. положение пиков на ДТГ- и ДТА-кривых) слабо зависят от мольного соотношения катионов  $La : Ce$  в образце, что, вероятно, обусловлено существенным избытком органической составляющей геля. Отметим, что исследование прокаленных при  $500^\circ C$  образцов Р-серии методом ТА показало отсутствие остатков органических веществ. Для высушенных катализаторов I-серии разложение нанесенного гексагидрата нитрата никеля происходит в две стадии и сопровождается эндоэффектами при  $T = 205$  и  $325^\circ C$  ( $x = 0.5$ ) (рис. 1б). В этом случае наблюдается зависимость параметров термического генезиса от состава носителя: с увеличением мольной доли  $La$  в составе материала ( $0 \rightarrow 0.5 \rightarrow 1$ ) температура разложения соли с образованием оксида никеля увеличивается ( $305 \rightarrow 325 \rightarrow 365^\circ C$ ).

По данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа химический состав катализаторов соответствует расчетному. Тектурные и структурные свойства полученных образцов представлены в табл. 1. Из результатов низкотемпературной адсорбции азота следует, что синтезированные образцы являются мезопористыми материалами. Наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H3. Гистерезис при парциальном давлении  $P/P_0 = 0.7-0.9$  указывает на присутствие преимущественно текстурной мезопористости [44]. Видно (табл. 1, рис. 2), что независимо от состава катализаторов удельная поверхность выше для образцов, полученных методом сложноэфирных полимерных предшественников. Этот эффект более выражен для образцов 1) с низким содержанием лантана (до 35 мас. %) и 2) прокаленных при температуре 300–500°C. В частности, в случае пары  $(Ce_{0.8}La_{0.2})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.7}$  и  $Ni/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ , прокаленных при 300 и 700°C, удельная поверхность составляет 125 vs. 60 м<sup>2</sup>/г и 50 vs. 40 м<sup>2</sup>/г, а для пары  $(Ce_{0.5}La_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.6}$  и  $Ni/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}$  – 60 vs.



**Рис. 1.** Термический анализ предшественников катализаторов Р-серии (а) и I-серии (б), (La : Ce = 1): 1 – ТГ, 2 – ДТГ, 3 – ДТА.

55 м<sup>2</sup>/г и 40 vs. 30 м<sup>2</sup>/г соответственно. Для обеих серий катализаторов  $S_{\text{БЭТ}}$  снижается с увеличением содержания лантана (табл. 1) и ростом температуры прокаливания (рис. 2).

На основании данных рентгенофазового анализа катализаторов установлено, что после прокаливания при 300–500°C для Р-серии образцов  $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_y$  ( $x \leq 0.8$ ) дифракционная картина и значения параметра решетки (табл. 1) соответствуют флюоритоподобному твердому раствору кубического типа на основе диоксида церия. Отсутствие на рентгенограммах дифракционных максимумов, относящихся к Ni-содержащей фазе, может

свидетельствовать о ее высокодисперсном состоянии или встраивании катионов никеля в структуру твердого раствора [30, 45]. Напротив, для I-серии катализаторов  $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$  ( $x \leq 0.8$ ) на фоне дифракционной картины носителя, представляющего собой твердый раствор Ce–La–O [46], зафиксированы пики, обусловленные наличием оксида никеля в составе образца. Как было показано ранее [46], с увеличением мольной доли La в составе  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$ -носителя повышается степень взаимодействия между нанесенным Ni и компонентами носителя, что проявляется в возрастании дисперсности Ni активного компонента: при  $x = 0–0.2$  фаза NiO имеет ОКР 11–25 нм, а

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов<sup>1</sup>

Образец	Текстурные характеристики			Данные РФА						Данные СКР	Результаты ТПВ-Н <sub>2</sub>		
	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм	после прокаливания			после активации <sup>2</sup>				размер ОКР Ni, нм	v(H <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> , ммольН <sub>2</sub> /г <sub>кат</sub>	Н <sub>2</sub> /Ni <sup>4</sup>
				фазовый состав	размер ОКР (параметр ячейки) CeO <sub>2</sub> , нм	размер ОКР NiO, нм	фазовый состав	размер ОКР (параметр ячейки) CeO <sub>2</sub> , нм	размер ОКР Ni, нм				
Катализаторы, полученные методом сложноэфирных полимерных предшественников													
Ce <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>1,8</sub>	105	0.23	8.8	CeO <sub>2</sub> *	5.5 (0.541)	—	CeO <sub>2</sub> *, Ni	18.0 (0.541)	7.8	1.0	2.4	1.4	
(Ce <sub>0,8</sub> La <sub>0,2</sub> ) <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>1,7</sub>	100	0.31	12.3	CeO <sub>2</sub> *	6.0 (0.547)	—	CeO <sub>2</sub> *	14.0 (0.549)	—	1.4	2.3	1.4	
(Ce <sub>0,5</sub> La <sub>0,5</sub> ) <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>1,6</sub>	50	0.18	15.6	CeO <sub>2</sub> *	4.0 (0.555)	—	CeO <sub>2</sub> *	11.0 (0.559)	—	—	4.7	2.8	
(Ce <sub>0,2</sub> La <sub>0,8</sub> ) <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>1,4</sub>	35	0.15	18.1	CeO <sub>2</sub> *	4.0 (0.566)	—	CeO <sub>2</sub> * La(OH) <sub>3</sub>	(0.586)**	—	—	3.5	2.1	
La <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> O <sub>1,4</sub>	25	0.10	17.1	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La(OH) <sub>3</sub>	—	—	—	5.6	3.3	
Катализаторы, полученные методом пропитки по влаге													
Ni/CeO <sub>2</sub>	75	0.19	10.1	CeO <sub>2</sub> , NiO	11.0 (0.541)	25.0	CeO <sub>2</sub> , Ni	25.0 (0.541)	25.0	0.1	2.9	1.7	
Ni/Ce <sub>0,8</sub> La <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub>	60	0.18	11.4	CeO <sub>2</sub> *, NiO	7.7 (0.547)	11.0	CeO <sub>2</sub> *, Ni	15.0 (0.549)	30.0	0.1	2.3	1.4	
Ni/Ce <sub>0,5</sub> La <sub>0,5</sub> O <sub>1,75</sub>	40	0.11	11.7	CeO <sub>2</sub> *	5.0 (0.556)	—	CeO <sub>2</sub> *	11.0 (0.558)	—	1.2	2.9	1.7	
Ni/Ce <sub>0,2</sub> La <sub>0,8</sub> O <sub>1,6</sub>	15	0.06	17.9	CeO <sub>2</sub> *	3.5 (0.562)	—	CeO <sub>2</sub> * La(OH) <sub>3</sub>	(0.583)**	—	—	3.2	1.9	
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.05	19.5	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La(OH) <sub>3</sub>	—	—	—	4.1	2.4	

<sup>1</sup> Если не оговорено особо, образцы после прокаливания при 500°С на воздухе.

<sup>2</sup> Образцы после восстановления при 600°С в 30% Н<sub>2</sub>/Не.

<sup>3</sup> Общее количество водорода, поглощенного за эксперимент ТПВ-Н<sub>2</sub>.

<sup>4</sup> Молярное соотношение общего количества поглощенного водорода к количеству никеля.

\* Твердый раствор на базе структуры диоксида церия.

\*\* Из-за наложения линий второй фазы определить размер ОКР не представляется возможным.

Примечание: прочерки в таблице означают отсутствие соответствующего параметра для образца.

при  $x = 0.5-0.8$  наблюдается высокодисперсная фаза NiO (ОКР менее 5 нм). Следует отметить, что средний размер кристаллитов твердого раствора на основе диоксида церия также уменьшается с увеличением содержания La в составе материала, что характерно для формирования твердых растворов Ce–M–O (M = Ni, La, Mg, Gd) [3, 31]. ОКР CeO<sub>2</sub> в немодифицированном и модифицированном La образцах ниже для образцов Р-серии, чем для I-серии (11 → 3.5 нм vs. 5.5 → 4 нм) (табл. 1).

С повышением температуры прокаливания обнаружены изменения структурных параметров образцов, характер которых контролируется методом приготовления и составом материала (табл. 1, 2). Для образцов Р-серии происходит ухудшение дисперсности фаз, а также изменение фазового состава: при высоких температурах прокаливания (700–900°C) в дополнении к фазе твердого раствора на основе диоксида церия наблюдается Ni-содержащая фаза, представляющая собой либо фазу оксида никеля NiO ( $x = 0-0.5$ ), либо фазу перовскита La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> ( $x = 0.8$ ). Для катализаторов I-серии с  $x = 0-0.5$  фазовый состав сохраняется, но изменяется дисперсность фаз. Происходит увеличение размера кристаллитов, как носителя, так и активного компонента. А для образцов с  $x = 0.8$  помимо фазы твердого раствора на основе диоксида церия появляется фаза La–Ni–O-перовскита. Фазовый состав Ni–La–O-катализаторов (образцы без Ce) не зависит от метода приготовления и включает только фазу оксикарбоната лантана (прокаливание при 300–500°C, табл. 1) или смесь фаз La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (прокаливание при 700–900°C).

Согласно результатам исследования катализаторов методом ПЭМВР частицы (Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>y</sub> представлены кристаллитами с высокой дефектностью структуры и размером не более 5 нм (рис. 3). Полученные значения межплоскостных расстояний соответствуют значениям, характерным для твердых растворов на основе диоксида церия [47]. Локальный элементный анализ различных участков образцов показывает равномерность распределения элементов Ni, Ce и La в частицах материала. Высокодисперсные кристаллиты образуют поликристаллические агрегаты, на поверхности которых наблюдаются единичные частицы оксида никеля размером не более 3 нм (рис. 3). В отличие от катализаторов Р-серии, для катализаторов I-серии, изучение которых методом электронной микроскопии было проведено нами ранее [46, 48], на поверхности поликристаллического носителя Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0-0.8$ ) присутствуют частицы и кластеры оксида никеля. Размер NiO-частиц зависит от состава носителя и изменяется в пределах от 2 до 50 нм [46, 48].

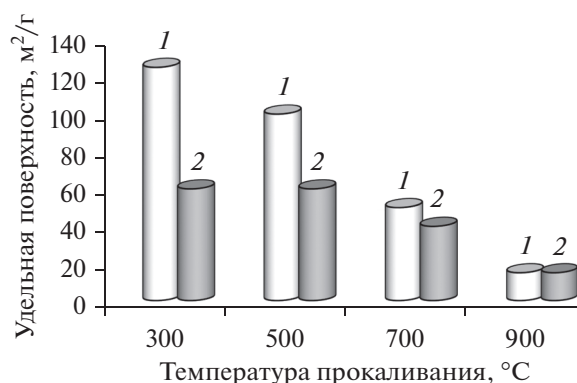


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность катализаторов Р-серии (1) и I-серии (2). (La : Ce = 0.25).

Сравнительный анализ данных КР-спектроскопии для образцов Р- и I-серий свидетельствует о более высокой дефектности структуры материалов, полученных методом сложноэфирных полимерных предшественников. При одинаковом составе катализаторов значение соотношения интенсивности полос при 570 и 465 см<sup>-1</sup> ( $I_{570}/I_{465}$ ), используемое для оценки разупорядоченности кислородной подрешетки (концентрации кислородных вакансий) твердого раствора типа флюорита [49], гораздо выше для образцов Р-серии (табл. 1), что может служить дополнительным подтверждением вхождения катионов никеля в структуру твердого раствора. В отличие от Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [31] для Ni–Ce–La–O-системы (при  $x = 0.5-0.8$  для Р-серии и  $x = 0.8$  для I-серии) наблюдается более существенная перестройка структуры материала и уменьшение размеров кристаллитов, что приводит к уширению и заметному сдвигу полос в СКР и, соответственно, затрудняет корректную оценку дефектности образцов при высоком содержании La.

Фазовый состав катализаторов после активации в атмосфере 30 об. % H<sub>2</sub>/He зависит от метода приготовления и состава образцов (табл. 1). Так, для Р-серии катализаторов Ni-содержащая фаза по-прежнему отсутствует в составе материалов, исключение составляет только образец, не содержащий La (La : Ce = 0). Активация катализаторов I-серии (La : Ce = 0; 0.25) приводит к восстановлению фазы NiO и образованию фазы Ni<sup>0</sup> (табл. 1). Из сравнения данных для образцов Ce<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> и Ni/CeO<sub>2</sub> видно, что средний размер частиц Ni<sup>0</sup> существенно ниже для образца Р-серии. По данным метода ПЭМ на поверхности Ni<sup>0</sup>-частиц обнаружена оксидная пленка, т.е. при контакте образца с воздухом происходит его частичное реокисление. В остальных активированных образцах методом *ex situ* РФА формирования Ni<sup>0</sup> не обнаружено, что, по-видимому, связано с рео-

Таблица 2. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав катализаторов\*

Образец	Фазовый состав образцов, прокаленных при температуре		
	300°C	700°C	900°C
Катализаторы, полученные методом сложноэфирных полимерных предшественников			
$Ce_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.8}$	$CeO_2^{**}$ (5.5; 0.541)	$CeO_2^{**}$ (13.0; 0.541)	$CeO_2^{**}$ (50.0; 0.541) NiO (50.0)
$(Ce_{0.8}La_{0.2})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.7}$	$CeO_2^{**}$ (5.0; 0.547)	$CeO_2^{**}$ (9.5; 0.547) NiO (8.0)	$CeO_2^{**}$ (50.0; 0.548) NiO (50.0)
$(Ce_{0.5}La_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.6}$	$CeO_2^{**}$ (4.0; 0.555)	$CeO_2^{**}$ (9.0; 0.558) NiO (6.5)	$CeO_2^{**}$ (50.0; 0.556) NiO (50.0)
$(Ce_{0.2}La_{0.8})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$	$CeO_2^{**}$ (4.0; 0.567)	$CeO_2^{**}$ (7.0; 0.566) $La_2NiO_4$	$CeO_2^{**}$ (50.0; 0.560) $La_2NiO_4$
$La_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$	$La_2O_2CO_3$	$La_2O_3$ $La_2NiO_4$	$La_2O_3$ $La_2NiO_4$
Катализаторы, полученные методом пропитки по влагеомкости			
Ni/ $CeO_2$	$CeO_2$ (11.0; 0.541) NiO (15.0)	$CeO_2$ (14.0; 0.541) NiO (25.0)	$CeO_2$ (50.0; 0.541) NiO (50.0)
Ni/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$	$CeO_2^{**}$ (8.0; 0.547) NiO (11.0)	$CeO_2^{**}$ (11.0; 0.547) NiO (18)	$CeO_2^{**}$ (25.0; 0.547) NiO (50.0)
Ni/ $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}$	$CeO_2^{**}$ (4.5; 0.556)	$CeO_2^{**}$ (7.5; 0.556) NiO (9.0)	$CeO_2^{**}$ (22.0; 0.556) NiO (50.0)
Ni/ $Ce_{0.2}La_{0.8}O_{1.6}$	$CeO_2^{**}$ (3.0; 0.562)	$CeO_2^{**}$ (6.0; 0.567) $La_2NiO_4$	$CeO_2^{**}$ (12.0; 0.564) $La_2NiO_4$
Ni/ $La_2O_3$	$La_2O_2CO_3$	$La_2O_3$ $La_2NiO_4$	$La_2O_3$ $La_2NiO_4$

\* Для фазы NiO в скобках указан размер ОКР (нм), для фазы  $CeO_2$  – размер ОКР (нм) и параметр ячейки (нм).

\*\* Твердый раствор на базе структуры диоксида церия.

кислением высокодисперсных металлических никелевых частиц при контакте с воздухом. По сравнению с остальными катализаторами образцы с  $x = 0-0.2$  ( $Ce_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.8}$ , Ni/ $CeO_2$  и Ni/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ ) характеризуются меньшей дисперсностью оксида никеля и более низкой температурой его восстановления, а, следовательно, взаимодействие металл–носитель в них слабее, что обеспечивает восстановление NiO до металлического никеля в процессе их активации. Следует отметить, что интенсивность реокисления возрастает с увеличением дисперсности и степени взаимодействия металл–носитель [50, 51]. Для обеих серий катализаторов при  $La/Ce \leq 1$  происходит повышение среднего размера кристаллитов твердого раствора на основе диоксида церия, а при большем значении  $La : Ce = 4$  – формирование La-содержащей фазы (табл. 1).

Наряду с изменением текстурных и структурных характеристик, варьирование метода синтеза приводит к разной восстанавливаемости материала (табл. 1, рис. 4). Для катализатора  $Ce_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.8}$ , прокаленного при 300–500°C, на кривой ТПВ- $H_2$  наблюдается пик с максимумом при  $T = 230^\circ C$ , широкий пик в области температур 250–450°C и пик при  $T = 810^\circ C$ . Считается [52–54], что для Ni–Ce–O-катализаторов 1) в низкотемпературной области (<250°C) происходит восстановление структур [Ni–O–Ce], локализованных на поверхности твердого раствора или в местах контакта высокодисперсных частиц оксида никеля с кристаллитами диоксида церия; 2) в интервале температур 250–550°C – восстановление катионов никеля как в составе частиц и кластеров оксида никеля, так и в составе твердого раствора; 3) в высокотемпературной (>550°C) – восстановление катионов  $Ce^{4+}$ , локализованных в объеме частиц.



Варьирование метода введение никеля в матрицу носителя, при прочих равных условиях, приводит к существенному изменению профиля кривой ТПВ- $H_2$  (рис. 4): для образцов I-серии по сравнению с катализаторами Р-серии: снижается интенсивность поглощения водорода в низкотемпературной области, а пик в средней области сужается и имеет выраженный максимум. Это свидетельствует об уменьшении доли структур  $[Ni-O-Ce]$  и росте вклада частиц NiO в формы стабилизации никеля в составе катализаторов, что коррелирует с данными структурных методов. При повышении температуры прокаливания до  $900^\circ C$  различия в профилях ТПВ- $H_2$  образцов, полученных различными методами, становятся менее заметными. Для катализаторов обеих серий снижается интенсивность поглощения в низкотемпературной области, а максимумы пиков в области  $250-550^\circ C$  сдвигаются в высокотемпературную область, что может быть обусловлено ростом размера частиц оксида никеля и хорошо согласуется с результатами фазового анализа образцов (табл. 1, 2). Увеличение мольного соотношения La : Ce, как и повышение температуры прокаливания, приводит к смещению пиков восстановления катионов никеля в высокотемпературную область (рис. 4). Значение мольного соотношения  $H_2 : Ni > 1$  указывает на вклад носителя в поглощение водорода в ходе ТПВ- $H_2$  [55, 56].

На основании результатов физико-химических методов исследования выбраны 1) минимальная температура ( $T_{min}$ ) прокаливания катализаторов ( $500^\circ C$ ), обеспечивающая высокую дисперсность Ni-содержащей фазы и удаление органической матрицы и 2)  $T_{min}$  активации катализаторов ( $600^\circ C$ ), определяемая максимальной температурой проведения каталитической реакции и результатами ТПВ- $H_2$ , согласно которым большая часть активного компонента после восстановления при  $600^\circ C$  находится в восстановленном состоянии.

#### Активность катализаторов в реакции АТР $C_2H_5OH$

Для выявления влияния физико-химических характеристик Ni–Ce–La–O-катализаторов на их функциональные свойства была исследована активность образцов в реакции автотермического риформинга этанола. В основе метода автотермического риформинга лежит сочетание экзотермической реакции парциального окисления с эндотермическими реакциями парового риформинга и конверсии водяного газа, что обеспечивает снижение энергопотребления и более гибкое регулирование состава синтез-газа. Исследования показали, что основными продуктами автотермического риформинга этанола являются водород, оксиды углерода и метан. Конверсия и распреде-

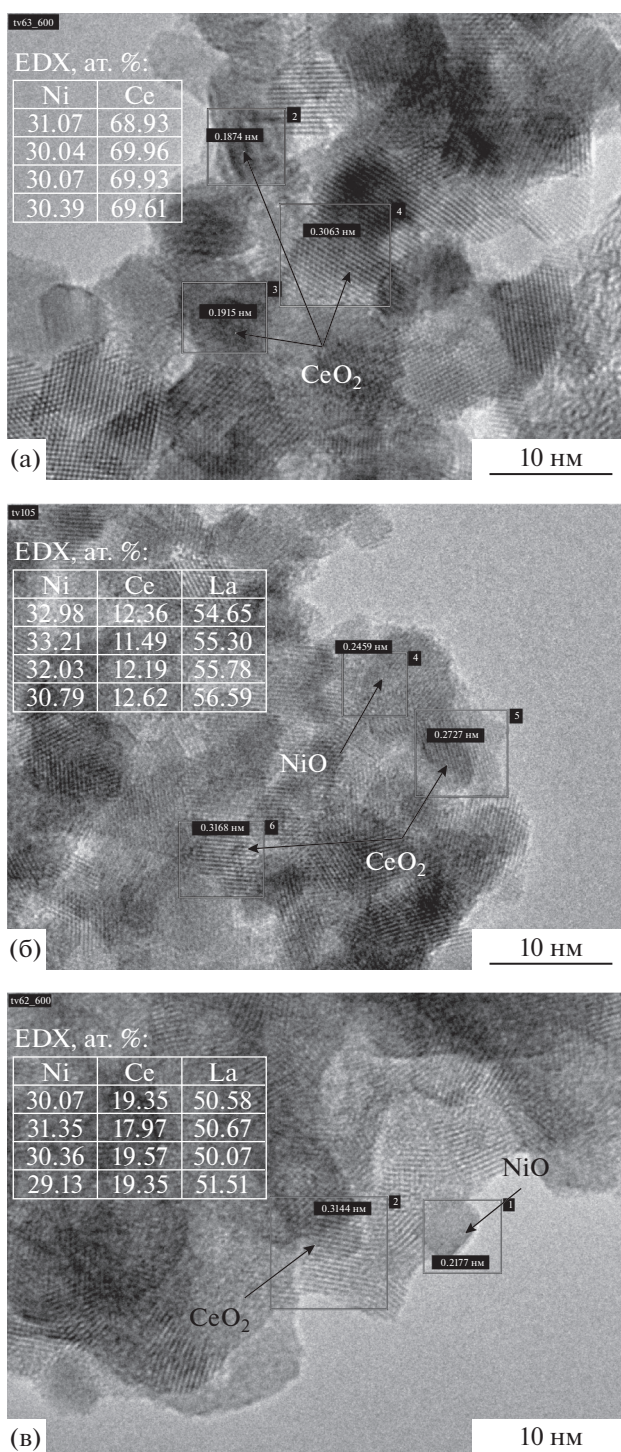
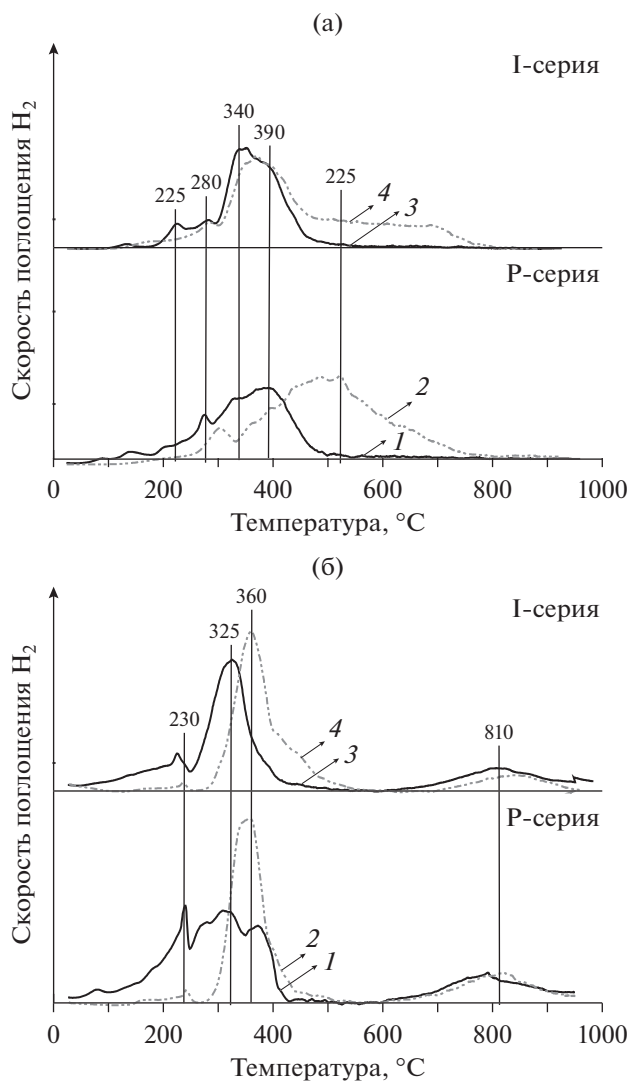


Рис. 3. Микроснимки ПЭМВР катализаторов  $Ce_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.8}$  (а),  $(Ce_{0.8}La_{0.2})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.7}$  (б) и  $(Ce_{0.2}La_{0.8})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$  (в) и результаты локального элементного анализа (ат. %) различных участков образцов.

ление продуктов в АТР этанола в присутствии Ni–Ce–La–O-катализаторов зависят от температуры реакции: при ее повышении от  $200$  до  $600^\circ C$  конверсия этанола возрастает, выход монооксида



**Рис. 4.** ТПВ водородом Ni–Ce–La–O-катализаторов: влияние мольного соотношения La : Ce (а) и температуры прокаливания (б). Условия эксперимента: а – La : Ce = 0.25 (1, 3) и 4 (2, 4), температура прокаливания 500°C; б – температура прокаливания 300 (1, 3) и 900°C (2, 4), La : Ce = 0.

углерода и водорода увеличиваются, выход  $\text{CO}_2$  выходит на плато, а выход метана уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными [57]. Из анализа температурных кривых конверсии этанола следует, что для обеих серий образцов температура достижения полной конверсии этанола снижается с сокращением содержания La в составе катализатора и, например, для  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.8}$  и  $(\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.6}$  составляет 300 и 600°C соответственно. Аналогично полученным нами ранее результатам для Ni/CeO<sub>2</sub> [31], максимальный выход водорода в присутствии Ni–Ce–La–O-образцов наблюдается при температуре реакции 600°C и слабо зависит от состава оксидной матрицы и метода приготовления (табл. 3). С ростом

температуры прокаливания материалов от 500 до 900°C выход водорода несколько падает. В меньшей степени этот эффект проявляется для образцов с мольным соотношением La/Ce > 0, что, по-видимому, связано с большей термостабильностью La-содержащих систем.

Исследование стабильности работы катализаторов показало, что выход водорода в присутствии Ni/CeO<sub>2</sub> снижается с течением времени. Напротив, образцы  $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.7}$  и  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  одинакового состава, но полученные разными методами, обеспечивают высокий (~50%) и стабильный выход водорода. Это указывает, что введение La в состав образцов улучшает стабильность их работы. Другой важной характеристикой катализатора является его устойчивость к образованию углеродистых отложений в ходе каталитического процесса. После длительных испытаний количество углеродистых отложений, определенное методом термического анализа, составило 31.3, 29.1 и 4.3 мас. % для Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> и  $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.7}$  соответственно, что свидетельствует о более высокой устойчивости к зауглероживанию образцов, полученных методом сложноэфирных полимерных предшественников.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами сложноэфирных полимерных предшественников и пропитки по влагоемкости синтезированы две серии Ni–Ce–La–O-катализаторов при варьировании мольного соотношения La : Ce в широком диапазоне (0, 0.25, 1, 4). Исследованы закономерности формирования материалов, их физико-химические свойства и активность в реакции автотермического риформинга этанола. Обобщая полученные данные, можно заключить, что генезис, физико-химические и функциональные свойства Ni–Ce–La–O-катализаторов определяются их составом и методом приготовления. Материалы с La : Ce = 0–4 после прокаливания при 300–500°C представляют собой твердый раствор на основе диоксида церия (Ni–Ce–La–O, Ce–La–O) с нанесенными частицами оксида никеля. При этом метод сложноэфирных полимерных предшественников обеспечивает стабилизацию никеля преимущественно в составе твердого раствора на основе диоксида церия, а метод пропитки – в виде частиц NiO. В целом, образцы P-серии по сравнению с образцами I-серии отличаются большей удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЭТ}} = 100$  vs. 60 м<sup>2</sup>/г при La/Ce = 0.25), дефектностью структуры ( $I_{570}/I_{465} = 1.4$  vs. 0.1) и меньшим средним размером кристаллитов твердого раствора (ОКР составляет 6 vs. 8 нм). С повышением температуры прокаливания до 700–900°C различия как в текстурных, так и структурных характеристиках катализаторов P- и I-серий становятся менее выраженными, что связано с частичным разрушением твердого раствора

**Таблица 3.** Активность\* катализаторов в реакции автотермического риформинга этанола

Образец	Температура прокаливания катализатора, °С	Продолжительность реакции, ч	$Y_{H_2}$ , %	$S$ , %		
				CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Ce <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>1.8</sub>	500	6	57	27	59	14
	900	6	43	20	69	11
(Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> ) <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>1.7</sub>	500	6	48	24	64	12
	500	24	49	25	60	15
	900	6	44	28	59	13
(Ce <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> ) <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>1.6</sub>	500	6	43	27	60	13
(Ce <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> ) <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>1.4</sub>	500	6	49	29	56	15
La <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>1.4</sub>	500	6	44	28	62	9
Ni/CeO <sub>2</sub>	500	6	50	23	65	12
	500	24	33	28	59	13
Ni/Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	500	6	47	28	58	14
	500	24	48	28	59	13
Ni/Ce <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub>	500	6	45	25	61	14
Ni/Ce <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> O <sub>1.6</sub>	500	6	45	28	58	14
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	6	44	27	58	15

\* Выход водорода ( $Y_{H_2}$ ), селективность образования продукта ( $S$ ) при температуре реакции 600°C и полной конверсии этанола.

Ni–Ce–La–O и формированием Ni-содержащей фазы в образцах Р-серии. Независимо от метода приготовления при мольном соотношении La : Ce = 4 после высокотемпературного прокаливания формы стабилизации никеля определяются присутствием в системе лантана – наблюдается формирование фазы перовскита La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Для обеих серий катализаторов с мольным соотношением La : Ce = 0–1 термостабильность материалов возрастает с увеличением содержания лантана в их составе. Важно отметить, что после активации катализаторов в восстановительной среде дисперсность Ni-фазы существенно выше для образцов Р-серии. В автотермическом риформинге этанола для обеих серий образцов наблюдались сравнимые значения активности, но различная стабильность работы. Степень зауглероживания снижалась в ряду Ni/CeO<sub>2</sub> >> Ni/Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> >> (Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>)<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>1.7</sub>. Полученный ряд устойчивости к зауглероживанию коррелирует с повышением дисперсности компонентов катализатора (уменьшением среднего размера кристаллитов твердого раствора на основе CeO<sub>2</sub> и Ni активного компонента) и увеличением концентрации кислородных вакансий, что хорошо согласуется с литературными данными [11–16, 36, 37].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, Г.С. Литвак и к. х. н. Е.Ю. Герасимову за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710090-3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horn R., Schlögl R. // Catal. Lett. 2015. V. 45. P. 23.
2. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Appl. Catal. A: Gen. V. 346. P. 1.
3. Ismagilov Z.R., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B., Yashnik S.A., Ushakov V.A., Kerzhentsev M.A. // Catal. Today. 2019. V. 323. P. 166.
4. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. // Рос. Хим. Журн. 2008. Т. LII. № 4. С. 22.
5. De S., Zhang J., Luque R., Yan N. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 3314.
6. Ananikov V.P. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1964.
7. Jones G., Jakobsen J.G., Shim S.S., Kleis J., Anderson M.P., Rossmeisl J., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Helveg S., Hinnemann B., Rostrup-Nielsen J.R.,



- Chorkendorff I., Sehested J., Nørskov J.R. // J. Catal. 2008. V. 259. P. 147.
8. Mouljin J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 212. P. 3.
9. Bartholomew C.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 212. P. 17.
10. Arora S., Prasad R. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 108668.
11. Han J.W., Park J.S., Choi M.S., Lee H.H. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 203. P. 625.
12. Sharma Y.C., Kumar A., Prasad R., Upadhyay S.N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 74. P. 89.
13. Aramouni N.A.K., Zeaiter J., Kwapinski W., Ahmad M.N. // Energy Convers. Manage. 2017. V. 150. P. 614.
14. Benggaard H.S., Nørskov J.K., Sehested J., Clausen B.S., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Rostrup-Nielsen J.R. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 365.
15. Lighthart D.A.J.M., Pieterse J.A.Z., Hensen E.J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 405. P. 108.
16. Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z., Gong J. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 202. P. 683.
17. Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 233. P. 58.
18. Urasaki K., Tanpo Y., Nagashima Y., Kikuchi R., Satokawa S. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 452. P. 174.
19. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.L., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2017. V. 19. P. 3.
20. Somacescu S., Florea M., Osiceanu P., Calderon-Moreno J.M., Ghica C., Serra J.M. // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. P. 426.
21. Juan-Juan J., Roman-Martinez M.C., Illan-Gomez M.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 355. P. 27.
22. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Ismagilov Z.R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 20992.
23. Abreu A.J., Lucrédio A.F., Assaf E.M. // Fuel. Process. Technol. 2012. V. 102. P. 140.
24. Zhang L., Wang X., Tan B., Ozkan U.S. // J. Mol. Catal. A. 2009. V. 297. P. 26.
25. Li H., Xu H., Wang J. // J. Natural. Gas Chem. 2011. V. 20. P. 1.
26. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A. 2014. V. 481. P. 104.
27. Mota N., Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Navarro R.M., Fierro J.L.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 19373.
28. Pavlova S., Kapokova L., Bunina R., Alikina G., Sazonova N., Krieger T., Ishchenko A., Rogov V., Gulyaev R., Sadykov V., Mirodatos C. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 2099.
29. Deng J., Cai M., Sun W., Liao X., Chu W., Zhao X.S. // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 2061.
30. Liu F., Zhao L., Wang H., Bai X., Liu Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 10454.
31. Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 245.
32. Tan J., Lee D., Ahn J., Kim B., Kim J., Moon J. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 18133.
33. Mixture S.T., McDevitt K.M., Glass K.C., Edwards D.D., Howe J.Y., Rector K.D., Hec H., Vogel S.C. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4565.
34. Li D., Koike M., Chen J., Nakagawa Y., Tomishige K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 10959.
35. Hernández W.Y., Lauwaert J., Van Der Voort P., Verberckmoes A. // GreenChem. 2017. V. 19. P. 5269.
36. Zhu T., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 208. P. 403.
37. Nahar G., Dupont V. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 32. P. 777.
38. Bukhtiyarova M.V. // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 494.
39. Sadykov V., Pavlova S., Smal E., Arapova M., Simonov M., Mezentseva N., Rogov V., Glazneva T., Lukashevich A., Roger A.-C., Parkhomenko K., van Veen A., Smorygo O. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 176.
40. Pintona N., Vidal M.V., Signoretto M., Martínez-Arias A., Corberán V.C. // Catal. Today. 2017. V. 296. P. 135.
41. Керженцев М.А., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Стонокс О.А., Ларина Т.В., Козлова Г.С., Bharali P., Исмагилов З.Р. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. № 1. С. 133.
42. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Нефедова Д.В., Кузнецов В.В., Яшник С.А., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 3. С. 397.
43. Matus E.V., Okhlopko L.B., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // J. Nanoparticle Res. 2019. V. 21. № 1. P. 11.
44. Nguyen-Phan T.-D., Song M.B., Kim E.J., Shin E.W. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 119. P. 290.
45. Ponchel A., D'Huysser A., Lamonier C., Jalowiecki-Duhamel L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 303.
46. Матус Е.В., Нефедова Д.В., Кузнецов В.В., Ушаков В.А., Стонокс О.А., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 623.
47. Wang F., Xu L., Yang J., Zhang J., Zhang L., Li H., Zhao Y., Li H.X., Wu K., Xu G.Q., Chen W. // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 295.
48. Kerzhentsev M.A., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B., Bharali P., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2018. V. 20. № 4. P. 283.
49. Liyanage A.D., Perera S.D., Tan K., Chabal Y., Balkus K.J. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 577.
50. Yinghui Z., Linze D., Yunkai Z., Jing Z. // Surf. Sci. 2019. V. 681 P. 47.
51. Löfberg A., Guerrero-Caballero J., Kane T., Rubbens A., Jalowiecki-Duhamel L. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 212. P. 159.
52. Lamonier C., Ponchel A., D'Huysser A., Jalowiecki-Duhamel L. // Catal. Today. 1999. V. 50. P. 247.
53. Vita A., Italiano C., Fabiano C., Lagana M., Pino L. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 163. P. 337.
54. Shan W., Luo M., Ying P., Shen W., Li C. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 246. P. 1.
55. Singh K., Kumara R., Chowdhury A. // Mater. Today: Proceed. 2018. V. 5. P. 22993.
56. Li X., Zhao Z.J., Zeng L., Zhao J., Tian H., Chen S., Li K., Sang S., Gong J. // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 3426.
57. Zanchet B., Santos J.B.O., Damyanova S., Gallo J.M.R., Bueno J.M.C. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3841.