

УДК 544.47,66.097.3,661.961

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА НА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

© 2023 г. Е. Ю. Миронова^{1, *}, А. А. Пайен-Лыткина¹, М. М. Ермилова¹, Н. В. Орехова¹,
Н. А. Жилиева¹, М. Н. Ефимов¹, А. А. Васильев¹, И. А. Стенина², А. Б. Ярославцев^{1, 2, **}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: palukas@ips.ac.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Изучены катализаторы на углеродных носителях на основе ИК-пиролизованного хитозана и детонационных наноалмазов (ДНА), содержащие Cu и Zn или Ni, в процессе паровой конверсии метанола. Все исследованные образцы показали достаточно высокую активность в данном процессе и стабильность в течение 30 ч непрерывной работы. Показано преимущество катализаторов на основе ДНА, причиной чего, видимо, является их более развитая поверхность и природа присутствующих на ней функциональных групп. Показана взаимосвязь между активностью биметаллических катализаторов и природой носителя.

Ключевые слова: паровая конверсия метанола, углеродные носители, хитозан, детонационные наноалмазы

DOI: 10.31857/S0002337X23070114, **EDN:** QGGRDJ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит возрождение интереса к водородной энергетике, что диктуется в первую очередь экологическими проблемами [1–3]. В связи с этим огромное внимание уделяется совершенствованию конструкции [4–6], материалов топливных элементов [7–11] и их стабильности [12, 13]. В то же время существенной проблемой является получение водорода, который находится на Земле лишь в окисленном виде. В настоящее время методы производства водорода хорошо известны. Однако стоимость производства высокочистого водорода, необходимого для питания наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементов на полимерных мембранах, на настоящий момент очень высока [14].

Кроме того, существенное внимание уделяется и экологическим аспектам производства водорода, в первую очередь выбросам оксидов углерода [15]. В этой связи значительные проблемы возникают при использовании таких сравнительно дешевых технологий, как паровой риформинг метана [16–18] и его парциальное окисление [19, 20].

Напротив, наиболее чистый способ производства водорода с помощью электролиза пока является очень дорогим [21, 22]. Еще одной важной проблемой является транспортировка водорода. Одним из преимуществ водорода считается аномально высокая плотность запасенной энергии на единицу массы. Вместе с тем для перевозки его необходимо компримировать, сжижать или сорбировать. При этом масса водорода обычно составляет не более 8% от массы емкости, в которой он может перевозиться [3]. В связи с этим активно разрабатываются процессы, связанные с переводом водорода в жидкие циклические углеводороды или легкосжижаемый аммиак, из которых затем его можно сравнительно легко извлечь [23–26].

Поэтому крайне привлекательной представляется паровая конверсия спиртов, которые получают из возобновляемого биологического сырья, находятся в жидком состоянии и перерабатываются в водород при умеренных температурах [27]. При этом основное внимание уделяется катализаторам, позволяющим получать водород с высоким выходом и минимальным содержанием монооксида углерода [28, 29]. Наиболее часто для

этого используются катализаторы на основе металлов группы платины, меди или никеля, нанесенных на оксидные носители [30–32]. Альтернативным решением является использование углеродных носителей, которые в некоторых процессах и сами могут являться катализаторами [33]. Преимуществами углеродных носителей являются их химическая стойкость, термическая стабильность, низкая стоимость, доступность.

Свойства углеродных материалов во многом определяются выбором прекурсора. Большое внимание уделяется азотсодержащим прекурсорам, которые позволяют получать азотсодержащие углеродные материалы с повышенной проводимостью [34]. Среди таких материалов можно отметить продукты пиролиза хитозана [35, 36]. Хитин и его производные, приготовляемые из экзоскелетов ракообразных или грибковых клеточных стенок [37], представляют собой линейные полисахариды, состоящие из β -1,4-N-ацетилглюкозамина. Хитин широко распространен в природе и недорог, не растворим в обычных растворителях из-за его кристаллической структуры, ацетида- и водородных связей между гидроксильными и карбонильными группами. Применение хитина ограничивается его низкой растворимостью и биоразлагаемостью [38].

Широко изучается полиэлектролит – хитозан, получаемый деацетилированием хитина в щелочной или кислой среде, т.к. он совмещает целый ряд свойств, таких как хорошая растворимость, биоразлагаемость, нетоксичность, биосовместимость, способность связывать металлы и др., позволяющих применять его в разных технологиях – от очистки воды и воздуха до медицины [39, 40]. Физические, химические и биологические свойства хитозана зависят в основном от степени деацетилирования, средней молекулярной массы и полидисперсности [41].

Исследования хитозана в последние годы были направлены на изучение его термической стабильности и модификации химической структуры [42]. Недавно стали появляться работы, посвященные пиролизу хитозана [43–45]. Существуют работы, в которых ИК-пиролизированный хитозан использовался в качестве носителя катализаторов [46]. Подобными свойствами обладают и детонационные наноалмазы [47, 48]. Несмотря на разнообразие методов синтеза наноалмазов [49, 50], детонационный синтез в настоящее время остается основным способом их производства.

Следует отметить, что частицы наноалмаза имеют сложное строение: углеродная часть представлена ядром со структурой алмаза, окруженным деформированной углеродной оболочкой, толщина которой невелика (1–4 углеродных слоя) и зависит от кинетики охлаждения продуктов детонации, определяемой природой среды конденса-

ции. Эти условия определяют также электронную структуру и химический состав оболочки [51]. Поверхность частиц наноалмазов содержит множество кислородсодержащих групп (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные). Именно эти группы ответственны как за собственную каталитическую активность детонационных наноалмазов (ДНА), так и за сорбцию воды, когда они выполняют роль носителя [33]. Известно, что при пиролизе азотсодержащих органических соединений атомы азота частично встраиваются в структуру углерода, что, в частности, изменяет его электропроводность [34]. Можно ожидать, что азотсодержащие группы хитозана будут выполнять примерно ту же функцию, что и кислородсодержащие группы ДНА.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности материалов, содержащих переходные металлы (Cu и Zn или Ni), нанесенные на различные углеродные носители (ИК-пиролизированные хитозан и ДНА), в паровой конверсии метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Хитозан ($M_w = 500$ кДа, степень деацетилирования $\sim 83\%$) растворяли в 2%-ном растворе уксусной кислоты (99.8%). После полного растворения растворы полимера и водные растворы солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($>98\%$) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$ ALDRICH) или $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($>98\%$) смешивали и диспергировали ультразвуком в течение 30 мин. Полученный раствор сушили при 80°C до постоянного веса. Приготовленную пленку измельчали и подвергали ИК-облучению в инертной атмосфере, эквивалентному 700°C , в течение 2 мин.

Для синтеза катализаторов, нанесенных на ДНА, порошок носителя поочередно пропитывали водными растворами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($>98\%$) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$ ALDRICH) или $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($>98\%$). Приготовленную суспензию диспергировали ультразвуком, затем избыток воды выпаривали при 100°C в сушильном шкафу. Далее полученные образцы также подвергали ИК-облучению, эквивалентному температуре 700°C , в течение 2 мин для разложения нитратов.

Затем образцы восстанавливали смесью H_2 (5%) + Ar (20 мл/мин) в течение 3 ч при 450°C . Суммарное содержание металлов составило 10% от массы носителя, а соотношения Cu : Zn, Cu : Ni = 4 : 1. Полученные катализаторы далее обозначены как Cu-Ni/XT, Cu-Zn/XT, Cu-Ni/ДНА и Cu-Zn/ДНА (XT – ИК-пиролизированный хитозан).

Физико-химические исследования катализаторов. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/Max-2200 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) в режиме

Таблица 1. Состав и удельная поверхность полученных образцов катализаторов

Носитель	$S_{уд}$ носителя, м ² /г	Катализатор	Состав, мас. %		$S_{уд}$, м ² /г
			Cu	Ni (Zn)	
ИК-ХТ	132 ± 2	Cu-Ni/ХТ	6.72	1.58	117 ± 2
		Cu-Zn/ХТ	6.49	1.62	103 ± 2
ДНА	286 ± 3	Cu-Ni/ДНА	6.85	1.60	230 ± 3
		Cu-Zn/ДНА	6.68	1.56	228 ± 3

пошагового сканирования с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing.

Измерения площади поверхности и исследования пористой структуры катализаторов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота на поромере ASAP-2020N фирмы Micromeritics (США).

Анализ на содержание металла в образцах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре АAnalyst 400.

Морфологию образцов изучали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Tescan Amber, Чехия).

Проведение каталитических экспериментов. Паровой риформинг метанола (ПРМ) проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа. Для этого катализатор массой 0.3 г смешивали с гранулированным кварцем (фракция 1–3 мм) и засыпали в традиционный трубчатый реактор из нержавеющей стали. Нагрев реактора осуществляли в электропечи в температурном диапазоне 200–350°С. Смесь метанола с водой (мольное соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) подавали в испаритель со скоростью 2 см³/ч жидкостным инфузионным насосом 1235N фирмы Atom Medical Corporation (Япония), из которого пары спирта и воды поступали на катализатор в потоке газа-носителя (Ar) со скоростью 20 см³/мин.

На выходе из реактора непрореагировавшие воду и спирт конденсировали в стеклянном приемнике, охлаждаемом до температуры таяния льда. Газовый поток направлялся на хроматографический анализ. Для разделения кислородсодержащих продуктов реакции использовали газовый хроматограф “Кристаллюкс 4000М” с детектором по теплопроводности (газ-носитель He, колонка с фазой Porapak T). Оксиды углерода анализировали на колонке с активированным углем СКТ этого же хроматографа. Концентрацию водорода определяли на хроматографе Chrom-4 с детектором по теплопроводности (газ-носитель Ar, цеолитная колонка с фазой СаА Zeosorb). Хроматограммы обрабатывали и рассчитывали с помощью программы Esochrom.

Величины конверсии метанола X (мол. %) рассчитывали по результатам анализа с использованием уравнения

$$X = (\varphi_0 - \varphi_1) / \varphi_0 \times 100, \quad (1)$$

где φ_0 и φ_1 — начальная и конечная концентрации метанола. Выходы продуктов рассчитывали как количество соответствующего образующегося продукта реакции в молях на 1 г содержащихся металлов в 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным атомно-абсорбционного анализа (табл. 1), соотношение меди и никеля (цинка) в полученных катализаторах примерно соответствовало исходной загрузке 4 : 1. Полученные образцы ИК-пиролизованного хитозана имеют достаточно низкую удельную поверхность, которая заметно уступает таковой ДНА. Удельная поверхность несколько понижается при нанесении на них металлов (табл. 1).

На рентгенограмме Cu-Ni/ХТ можно отметить аморфное гало с максимумом при 39°, соответствующее ИК-ХТ, а также рефлекс Cu-Ni-сплава. Рентгенограмма образцов Cu-Ni/ДНА также содержит широкие рефлекс ДНА и более узкий пик, соответствующий сплаву с несколько большим размером частиц. Эта рентгенограмма подобна описанной в [52].

Несмотря на то что продукты пиролиза хитозана представляют собой сажу и должны иметь развитую поверхность, они оказались спеченными в агломераты (рис. 1а), что предопределило их пониженную удельную поверхность по сравнению с ДНА. К сожалению, разрешение растровой электронной микроскопии не позволяет отчетливо различить частицы углеродного носителя и металлического катализатора. Тем не менее, большая ширина линий носителя на рентгенограммах позволяет заключить, что размер его частиц несколько меньше размера частиц металла; она, судя по ширине области когерентного рассеяния, составляет 50–70 нм, что коррелирует с ранее полученными данными [52].

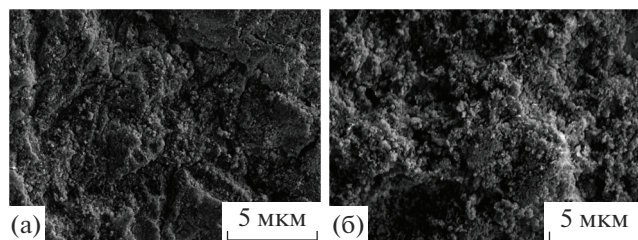


Рис. 1. СЭМ-изображения катализаторов Cu-Zn/XT (а) и Cu-Zn/ДНА (б).

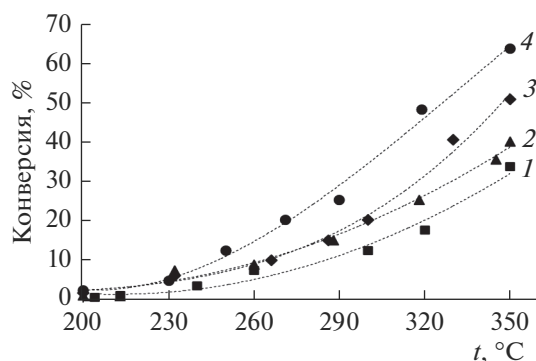


Рис. 2. Конверсия спирта при проведении ПРМ на катализаторах: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

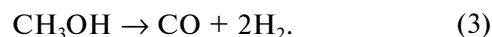
Все исследованные катализаторы активны в процессе ПРМ



При этом величина конверсии метанола при температуре 350°C изменяется от 34% для Cu-Zn/XT до 64% для Cu-Zn/ДНА (рис. 2). Введение цинка в каталитическую систему значительно снижает ее производительность по водороду в случае катализатора с ИК-пиролизированным ХТ, однако

неожиданно приводит к обратному эффекту для ДНА (рис. 2, 3).

Из рис. 3а видно, что максимальные количества водорода при 350°C также получаются на катализаторе Cu-Zn/ДНА. Для этого же катализатора достигается и максимальный выход CO_2 . На образце Cu-Ni/XT выделяется практически такое же количество CO_2 , как на катализаторе Cu-Ni/ДНА (рис. 3б), хотя выход водорода для него оказывается выше (рис. 3а). Видимо, это связано с более интенсивным протеканием реакции разложения метанола на Cu-Ni/XT



Действительно, именно для данного катализатора наблюдалось наиболее активное образование СО при температурах выше 280°C. В то же время для остальных образцов во всем исследованном интервале температур количества формирующегося СО оказывались пренебрежимо малыми.

Полученные результаты показывают, что как металл, так и носитель участвуют в каталитическом процессе, при этом их воздействие оказывается взаимосвязанным. Согласно существующим представлениям, роль носителя сводится в первую очередь к сорбции и активации молекул воды, тогда как метанол сорбируется прежде всего на металлических частицах [28]. Взаимодействие сорбированных молекул протекает на границе раздела металла и носителя. При этом очевидно, что процесс сорбции полярных молекул воды должен активнее протекать на полярных фрагментах поверхности носителей. Если для пиролизированного хитозана активными центрами являются полярные фрагменты С–N, то поверхность ДНА, по данным ИК-спектроскопии, содержит значительное число кислородсодержащих центров [53]. Кроме того, по данным [33], ДНА сами по себе обладают некоторой каталитической активностью в процессе паровой конверсии этанола. Примечательно также, что воздействие на процесс носителя и метал-

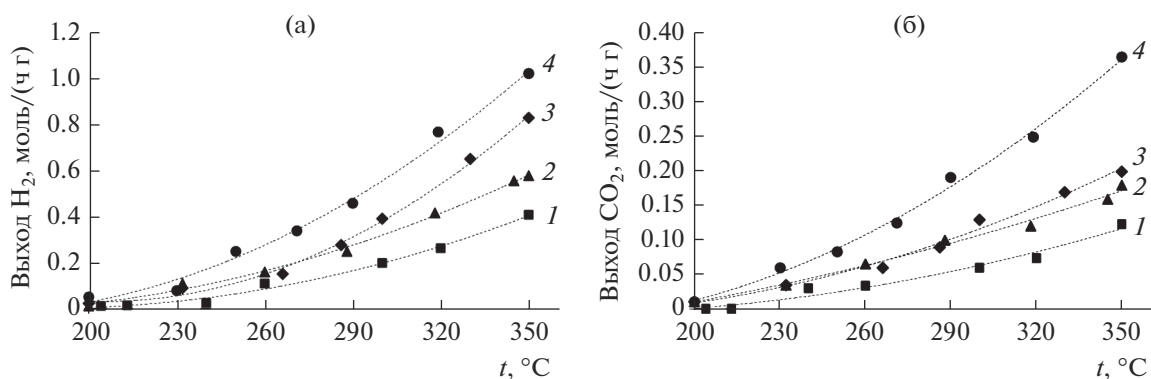


Рис. 3. Зависимости выхода H_2 (а) и CO_2 (б) от температуры при проведении ПРМ на катализаторах: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

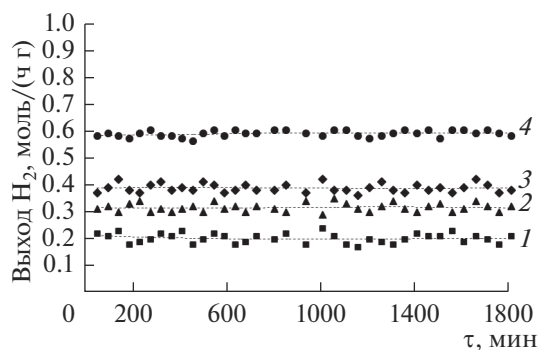


Рис. 4. Стабильность исследованных катализаторов: 1 – Cu-Zn/XT, 2 – Cu-Ni/ДНА, 3 – Cu-Ni/XT, 4 – Cu-Zn/ДНА.

лического катализатора оказывается взаимосвязанным. Так, для пары опробованных носителей в процессе ПРМ лучше проявляют себя разные металлы. Этим, а также большей удельной поверхностью ДНА определяется его более высокая активность в процессе ПРМ. Нельзя исключить также влияние разной природы активных центров на поверхности носителя. Азотсодержащие центры пиролизованного хитозана менее электроотрицательны по отношению к кислородсодержащим центрам ДНА. Поэтому последние определяют большую полярность участков поверхности и более легкую сорбцию воды на ДНА.

Авторы [54] отмечали нестабильность медьсодержащих катализаторов из-за спекания частиц металла. Однако все исследованные нами образцы показали хорошую стабильность в течение 30 ч работы в процессе паровой конверсии метанола при температуре 300°C (рис. 4). Вероятно, увеличение стабильности катализаторов обусловлено добавлением второго металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и охарактеризованы биметаллические катализаторы Cu–Ni и Cu–Zn, нанесенные на поверхность ИК-пиролизованного хитозана и нанодiamondов детонационного синтеза. Исследована активность полученных катализаторов в процессе паровой конверсии метанола. Все исследованные катализаторы показали хорошую стабильность в течение 30 ч непрерывной работы в паровой конверсии метанола. Показано преимущество катализаторов на основе ДНА, причиной чего является их более развитая поверхность и природа присутствующих на ней функциональных групп. Показана взаимосвязь активности биметаллических катализаторов и природы носителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИНХС РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. The Development Trend of and Suggestions for China's Hydrogen Energy Industry // *Engineering*. 2021. V. 7. P. 719–721. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.012>
2. Cuevas F., Zhang J., Latroche M. The Vision of France, Germany, and the European Union on Future Hydrogen Energy Research and Innovation // *Engineering*. 2021. V. 7. P. 715–718. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.010>
3. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen Energy: Development Prospects and Materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
4. Pollet B.G., Kocha S.S., Staffell I. Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 16. P. 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>
5. Hren M., Bozic M., Fakin D., Kleinschek K.S., Gorgieva S. Alkaline Membrane Fuel Cells: Anion Exchange Membranes and Fuels // *Sustain. Energy Fuels*. 2021. V. 5. P. 604–637. <https://doi.org/10.1039/D0SE01373K>
6. Fan L., Tu Z., Chan S.H. Recent Development in Design a State-of-art Proton Exchange Membrane Fuel Cell from Stack to System: Theory, Integration and Prospective // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 7828–7865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.212>
7. Sazali N., Salleh W.N.W., Jamaludin A.S., Razali M.N.M. New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 99. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
8. Peng X., Kulkarni D., Huang Y., Omasta T.J., Ng B., Zheng Y., Wang L., Lamanna J.M., Hussey D.S., Varcoe J.R., Zhenyuk I.V., Mustain W.E. Using Operando Techniques to Understand and Design High Performance and Stable Alkaline Membrane Fuel Cells // *Nat. Commun.* 2020. P. 3561. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17370-7>
9. Thangarasu S., Oh T.H. Progress in Poly(Phenylene Oxide) Based Cation Exchange Membranes for Fuel Cells and Redox Flow Batteries Applications // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. P. 38381–38415. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.081>
10. Kasyanova A.V., Rudenko A.O., Lyagaeva Y.G., Medvedev D.A. Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures // *Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 73–97. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
11. Belenov S., Pavlets A., Paperzh K., Mauer D., Menshikov V., Alekseenko A., Pankov I., Tolstunov M., Guterman V.

- The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 243. <https://doi.org/10.3390/catal13020243>
12. *Gerasimova I., Belenov S., Lyanguzov N., Pankov I., Tolstunov M., Pavlets A.* Role of the Potential Range during Stress Testing of Platinum-Containing Electrocatalysts at Elevated Temperature // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1179. <https://doi.org/10.3390/catal12101179>
 13. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паришина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>
 14. *Parra D., Valverde L., Pino F.J., Patel M.K.* A Review on the Role, Cost and Value of Hydrogen Energy Systems for Deep Decarbonisation // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 101. P. 279–294. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.010>
 15. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынец И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050023>
 16. *Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A.* Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 858. <https://doi.org/10.3390/catal10080858>
 17. *Soltani S.M., Lahiri A., Bahzad H., Clough P., Gorbounov M., Yan Y.* Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review // *Carbon Capture Sci. Technol.* 2021. V. 1. P. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.cst.2021.100003>
 18. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen Production in Catalytic Membrane Reactors Based on Porous Ceramic Converters // *Processes*. 2022. V. 10. P. 2060. <https://doi.org/10.3390/pr10102060>
 19. *Osman A.I.* Catalytic Hydrogen Production from Methane Partial Oxidation: Mechanism and Kinetic Study // *Chem. Eng. Technol.* 2020. V. 43. № 4. P. 641–648. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900339>
 20. *Li L., Dostagir N.H.M.D., Shrotri A., Fukuoka A., Kobayashi H.* Partial Oxidation of Methane to Syngas via Formate Intermediate Found for a Ruthenium–Rhenium Bimetallic Catalyst // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 7. P. 3782–3789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05491>
 21. *Kumar S.S., Himabindu V.* Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review // *Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 2. № 3. P. 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
 22. *Kayfeci M., Kecebas A., Bayat M.* Hydrogen Production // *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies* / Eds Calise F. et al. N.Y.: Elsevier, 2019. P. 45–83. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02289-9>
 23. *Rivard E., Trudeau M., Zaghi K.* Hydrogen Storage for Mobility: A Review // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
 24. *Xu X., Liu E., Zhu N., Liu F., Qian F.* Review of the Current Status of Ammonia-Blended Hydrogen Fuel Engine Development // *Energies*. 2022. V. 15. P. 1023. <https://doi.org/10.3390/en15031023>
 25. *Chen X., Gierlich C.H., Schötz S., Blaumeiser D., Bauer T., Libuda J., Palkovits R.* Hydrogen Production Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers through Sulfur Doped Platinum Catalysts Supported on TiO₂ // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 19. P. 6561–6573. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09048>
 26. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* Modern Technologies of Hydrogen Production // *Processes*. 2023. V. 11. P. 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
 27. *Kumar A., Daw P., Milstein D.* Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies Fuels from Biomass, and Related Topics // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 1. P. 385–441. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
 28. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. P. 1315–1329. <https://doi.org/10.1134/S0020168518130034>
 29. *Ranjekar A.M., Yadav G.D.* Steam Reforming of Methanol for Hydrogen Production: A Critical Analysis of Catalysis, Processes, and Scope // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. P. 89–113. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05041>
 30. *Chen L., Qi Z., Peng X., Chen J.-L., Pao C.-W., Zhang X., Dun C., Young M., Prendergast D., Urban J.J., Guo J., Somorjai G.A., Su J.* Insights into the Mechanism of Methanol Steam Reforming Tandem Reaction over CeO₂ Supported Single-Site Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 31. P. 12074–12081. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03895>
 31. *Lytkina-Payen A., Tabachkova N., Yaroslavtsev A.* Methanol Steam Reforming on Bimetallic Catalysts Based on In and Nb Doped Titania or Zirconia: A Support Effect // *Processes*. 2022. V. 10. P. 19. <https://doi.org/10.3390/pr10010019>
 32. *Rostami M., Farajollahi A.H., Amirkhani R., Farshchi M.E.* A Review Study on Methanol Steam Reforming Catalysts: Evaluation of the Catalytic Performance, Characterizations, and Operational Parameters // *AIP Adv.* 2023. V. 13. P. 030701. <https://doi.org/10.1063/5.0137706>
 33. *Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Орехова Н.В., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Жилыева Н.А., Муравьев Д.Н., Ярославцев А.Б.* Детонационные наноалмазы как катализаторы парового риформинга этанола // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. № 11. С. 2317–2321.
 34. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Surf. Innovat.* 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
 35. *Муратов Д.Г., Дзидзигури Э.Л., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Кириллова М.Н.* Формирование наночастиц интерметаллидов FeCo в структуре металлоуглеродных нанокомпозитов Fe-Co/C //

- Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9–10. С. 83–89.
36. *Kaczmarek H., Zawadzki J.* Chitosan Pyrolysis and Adsorption Properties of Chitosan and Its Carbonizate // *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. P. 941–937. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.02.024>
37. *Sivaramakrishna D., Bhuvanachandra B., Mallakuntla M.K., Das S.N., Ramakrishna B., Podile A.R.* Pretreatment with KOH and KOH-Urea Enhanced Hydrolysis of α -chitin by an Endo-Chitinase from Enterobacter Cloacae Subsp. Cloacae // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 235. P. 115952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115952>
38. *Shamshina J.L., Berton Paula, Rogers R.D.* Advances in Functional Chitin Materials: A Review // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 6444–6457. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06372>
39. *Gal M.R., Rahmaninia M., Hubbe M.A.* A Comprehensive Review of Chitosan Applications in Paper Science and Technologies // *Carbohydr. Polym.* 2023. V. 309. P. 120665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120665>
40. *Al-Rooqi M.M., Hassan M.M., Moussa Z., Obaid R.J., Suman N.H., Wagner M.H., Natto S.S.A., Ahmed S.A.* Advancement of Chitin and Chitosan as Promising Biomaterials // *J. Saudi Chem. Soc.* 2022. V. 26. P. 101561.
41. *Yan X., Liu Z., Diao M., Zhang T.* Effect of Molecular Weight of Chitosan on Properties of Chitosan-Zn Nanoparticles // *Food Bioscience.* 2022. V. 50. P. 102206. <https://doi.org/10.1016/j.jfscs.2022.101561>
42. *Fan S., Fan X., Wang S., Li B., Zhou N., Xu H.* Effect of Chitosan Modification on the Properties of Magnetic Porous Biochar and Its Adsorption Performance towards Tetracycline and Cu^{2+} // *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. V. 33. P. 101057. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101057>
43. *Zhao W., Shanjian L., Yin M., He Z., Bi Di.* Co-pyrolysis of Cellulose with Urea and Chitosan to Produce Nitrogen-Containing Compounds and Nitrogen-Doped Biochar: Product Distribution Characteristics and Reaction Path Analysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2023. V. 169. P. 105795. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105795>
44. *Vasilev A., Efimov M., Bondarenko G., Kozlov V., Dzidziguri E., Karpacheva G.* Thermal Behavior of Chitosan as a Carbon Material Precursor under IR Radiation // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 693. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012002>
45. *Биндюг Д.В., Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.* Влияние исходного содержания металлов на формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co в ИК-пирилизированной матрице хитозана // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 1. С. 149–156. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21010169>
46. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Karpacheva G.P.* Fe-Co Alloy Nanoparticles Supported on IR Pyrolyzed Chitosan as Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.034>
47. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Muraviev D.N., Yaroslavisev A.B.* Production of High Purity Hydrogen by Ethanol Steam Reforming in Membrane Reactor // *Catal. Today.* 2014. V. 236. P. 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.014>
48. *Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Басов Н.Л., Ярославцев А.Б.* Получение водорода паровым риформингом этанола на Pd-, Pt-, Ru-, Ni-содержащих наноалмазах в традиционном и мембранном реакторах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2019. Т. 9. № 4. С. 286–294.
49. *Pandey K., Dwivedi M.M., Sanjay S.S.* A Brief Review on Synthesis and Application of Polymer–Nanodiamond Composite // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 68. P. 2772–2780. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.032>
50. *Huang H., Liu M., Tuo X., Chen J., Mao L., Wen Y., Tian J., Zhou N., Zhang X., Wei Y.* One-Step Fabrication of PEGylated Fluorescent Nanodiamonds through the Thiol-Ene Click Reaction and Their Potential for Biological Imaging // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 439. P. 1143–1151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.233>
51. *López-Carballeira D., Cammarata A., Polcar T.* Revisiting the Electronic Nature of Nanodiamonds // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 120. P. 108627. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108627>
52. *Mironova E.Yu., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Yaroslavtsev A.B., Muraviev D.N.* Ethanol and Methanol Steam Reforming on Transition Metal Catalysts Supported on Detonation Synthesis Nanodiamonds for Hydrogen Production // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. № 8. P. 3557–3565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.082>
53. *Бондаренко Г.Н., Ермилова М.М., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Миронова Е.Ю., Орехова Н.В., Родионов А.С., Ярославцев А.Б.* Изучение парового риформинга этанола на нанокатализаторах Pt-Ru/ДНА с применением метода ИК-спектроскопии в режиме *in situ* // *Российские нанотехнологии.* 2016. Т. 11. № 1–12. С. 62–69.
54. *Kurtz M., Wilmer H., Genger T., Hinrichsen O., Muhler M.* Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 77–80. <https://doi.org/10.1023/A:1022663125977>