

УДК 661.96; 546.271-386; 546.824-31; 542.93

Влияние TiO_2 на эффективность низкотемпературной генерации H_2 из твердофазных композиций на основе NH_3BH_3

Н. Л. КАЙЛЬ, О. В. КОМОВА, О. В. НЕЦКИНА, Г. В. ОДЕГОВА, А. М. ОЗЕРОВА, В. И. СИМАГИНА

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: kail@catalysis.ru*

Аннотация

Изучен процесс низкотемпературной генерации водорода из твердофазных композиций на основе амминборана (NH_3BH_3) и TiO_2 при внешнем нагреве до 80°C в зависимости от физико-химических свойств диоксида титана, его содержания в композиции и количества адсорбированной воды. Установлено, что максимальные выход и скорость образования водорода достигаются для системы, приготовленной на основе высокодисперсного диоксида титана с участием адсорбированной воды. Сделано предположение о том, что увеличение эффективности получения водорода из композиции по сравнению с исходным гидридом обусловлено сопряжением экзотермического процесса гидролиза амминборана с его дегидрированием (термолизом).

Ключевые слова: амминборан, диоксид титана, термолиз, гидротермолиз, адсорбция воды

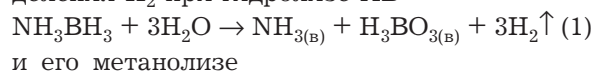
ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика – перспективная альтернатива традиционной, невозобновляемой (нефтяной, газовой, угольной) энергетике, поскольку при окислении водорода выделяется значительно больше энергии на единицу массы по сравнению с другими видами топлива [1]. Водород может быть получен различными способами, в том числе посредством возобновляемых источников энергии – ветряной, солнечной и др. [2]. В настоящее время активно ведется разработка топливных элементов (ТЭ), которые могут применяться в стационарных и мобильных устройствах, а также на транспорте. Такие ТЭ отличаются высоким КПД, экологичностью и компактностью.

Широкое внедрение ТЭ сдерживается отсутствием эффективной системы хранения H_2 : использование жидкого и газообразного H_2 (криокамеры и баллоны высокого давления соответственно) нецелесообразно с точки зрения массогабаритных показателей и требований безопасности [3]. Для решения данной

проблемы активно разрабатываются различные системы хранения и генерации H_2 , которые стабильны и обладают высокой энергетической плотностью [4]. Одни из перспективных соединений, способных выступать как системы хранения и генерации водорода, – неорганические гидриды [3].

Среди гидридов по массогабаритным показателям лидирует амминборан (NH_3BH_3 , АБ), который содержит 19.6 мас. % водорода. Кроме того, он стабилен на воздухе и в водном растворе. Водород из АБ можно выделять различными способами: гидролизом, термолизом и метанолизом. Для полного выделения H_2 при гидролизе АБ



и его метанолизе

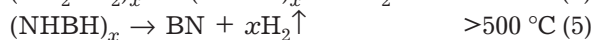
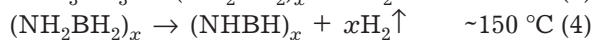
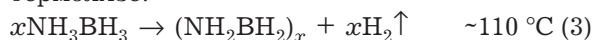


требуется присутствие катализаторов на основе благородных и переходных металлов [5, 6]. В ходе этих процессов также образуются термодинамически стабильные В–О-содержащие продукты, которые сложно регенерировать в исходный АБ [7, 8]. Исходя из требуемой стехиометрии композиций гид-

рид – вода (1) и гидрид – метанол (2), гравиметрическая емкость системы при гидролизе и метанолизе АБ составляет 9 и 4 мас. % водорода соответственно.

Однако на практике даже таких показателей не удается достичь из-за ограниченной растворимости исходного АБ и продуктов его превращения. Гравиметрическая емкость этих процессов по водороду, как правило, не превышает 1 мас. %.

Полностью H_2 из АБ можно выделить при термолизе:



В ходе этого процесса большая часть водорода (13 мас. %) выделяется при температурах ниже 200 °С.

К сожалению, выделение H_2 из АБ характеризуется наличием индукционного периода, что связано с медленной изомеризацией NH_3BH_3 в диаммиакат диборана ($[BH_2(NH_3)_2]BH_4$, ДАДБ). Именно образование ионного соединения (ДАДБ) позволяет инициировать протекание стадии (3). Отметим, что термолиз при температуре выше 120 °С сопровождается образованием токсичных газовых продуктов [9]. Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности разработ-

ки низкотемпературного процесса разложения АБ (ниже 85 °С): во-первых, это позволит получать H_2 в условиях функционирования топливных элементов; во-вторых, при этом снижается образование побочных продуктов.

Снизить температуру процесса термолиза, как известно, можно различными способами: добавлением катализаторов или инициаторов [10, 11], проведением процесса в растворителях или ионных жидкостях [12, 13], а также внесением АБ в пористое пространство неорганических матриц [14]. В недавних работах [15, 16] обсуждается модифицирующее действие поверхностных функциональных групп различных материалов на термолиз АБ. Наши предыдущие исследования показали, что при контакте АБ с поверхностью TiO_2 процесс выделения H_2 с заметной скоростью осуществляется уже при 80 °С (температуре, при которой исходный АБ не разлагается) [17], а предварительная адсорбция паров воды на поверхности TiO_2 приводит к активации этого процесса [18].

Цель данной работы – детальное исследование влияния физико-химических свойств TiO_2 на выделение H_2 из смесевых композиций АБ + TiO_2 , а также установление влияния содержания TiO_2 и адсорбированной воды на эффективность выделения H_2 из АБ.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства образцов TiO_2

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав, %		ОКР, Å	Содержание примесей, мас. %
		Анализ	Рутил		
TiO_2 -С	74	96	4	140	Nb 0.04 S 0.03 Fe 0.22 Ca 0.58
TiO_2 -L	79	100	–	150	Nb 0.25 S 3.92 Fe 0.07 Ca 0.01
TiO_2 -Ald-1	107	100	–	–	чистота 99.7 %
TiO_2 -Ald-2	243	100	–	110	чистота 99.7 %

Примечание. TiO_2 -С – образец производства ОАО “Соликамский магниевый завод” (Россия); TiO_2 -L – образец производства ОАО “Ленинабадский комбинат редких металлов” (Таджикистан); TiO_2 -Ald-1,2 – высокочистые образцы Sigma-Aldrich (CAS 1317-70-0).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали АБ с чистотой 98.2 % производства ОАО “Авиабор” (г. Дзержинск). В качестве носителей выбраны порошкообразные промышленные образцы TiO_2 анаэробной модификации (табл. 1), предварительно прокаленные перед использованием при 300 °С в течение 4 ч и хранившиеся в эксикаторе. Подробно методы исследования свойств TiO_2 описаны в [18].

Амминборан смешивали с диоксидами титана в ступке при минимальной нагрузке и влажности воздуха не более 25 %. Время растирания не превышало 5 мин. Содержание АБ в композициях варьировалось от 10 до 50 мас. %. Приготовленные композиции обозначали шифром. Например, шифр АБ(20) + TiO_2 -Ald-2 означает, что данная композиция приготовлена методом физического смешения АБ и TiO_2 -Ald-2 (см. табл. 1) и содержит 20 мас. % АБ. В отдельных экспериментах насыщение адсорбированной водой композиций АБ с TiO_2 проводилось в герметичном сосуде с повышенной влажностью. Влажность образцов определяли по разности масс навески образца до и после насыщения водой.

Кинетику выделения H_2 исследовали волюметрическим методом при внешнем нагреве до температур (80 ± 1) и (100 ± 1) °С. Установка включала: масляную баню с перемешиванием на основе магнитной мешалки с внутренним датчиком температур RCT IKATRON ETS-D4 Fuzzy; стеклянный реактор ($V \sim 32$ мл), снабженный холодильником и термопарой в кварцевой рубашке для измерения температуры внутри реакционного слоя; систему газоотвода, включающую ловушку с 5 % раствором CuSO_4 ; газовую бюретку объемом 100 мл и ценой деления 0.2 мл. Ловушка с водным раствором CuSO_4 необходима для отделения возможных газообразных примесей ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, B_2H_6 , NH_3) от потока H_2 . Объем выделенного H_2 пересчитан с учетом термического расширения воздуха в системе и давления насыщенных паров воды (в случае необходимости), приведен к нормальным условиям и пересчитан в эквиваленты (количество молей H_2 , выделившихся из одного моля NH_3BH_3).

При термолизе АБ и композиций на его основе навеску, содержащую 0.035 или 0.1 г

АБ, помещали в реактор. После герметизации реактор с загруженным образцом опускали в разогретую до необходимой температуры масляную баню, фиксировали объем выделяющегося H_2 и показания внутренней термопары от времени эксперимента. В отдельных случаях на данной лабораторной установке изучали выделение H_2 в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза АБ при 80 °С. В случае гидролиза нагревали водный раствор АБ, содержащий 0.035 г АБ в 5 мл воды. При осуществлении процесса гидротермолиза 0.046 г АБ помещали в реактор, далее добавляли 33.86 мкл воды и проводили эксперимент, как указано выше.

С целью установления остаточного количества связей В–Н после проведения термолиза в этом же реакторе проводили процесс каталитического гидролиза образовавшихся твердых продуктов термолиза $[\text{BH}_2\text{NH}_2]_n$ [19] и определяли количество выделяющегося H_2 по методике, описанной в [18]:



По суммарному количеству H_2 , выделенного в ходе этих последовательных процессов (термолиз АБ и последующий каталитический гидролиз продуктов термолиза), и его соотношению с содержанием H_2 в исходной навеске АБ, мы определили степень спонтанного разложения АБ на стадии приготовления композиции [18].

Инфракрасные спектры образцов снимали на приборе Agilent Cary серии 600 (Agilent Technologies, США) с ATR-модулем (GladiATR, PIKE Technologies) без специальной подготовки.

Электронно-микроскопические изображения образцов TiO_2 получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики выделения H_2 из смесевых твердофазных композиций АБ + TiO_2 подтвердило ранее полученные результаты об иницировании низкотемпературного разложения АБ в присутствии TiO_2 [17].

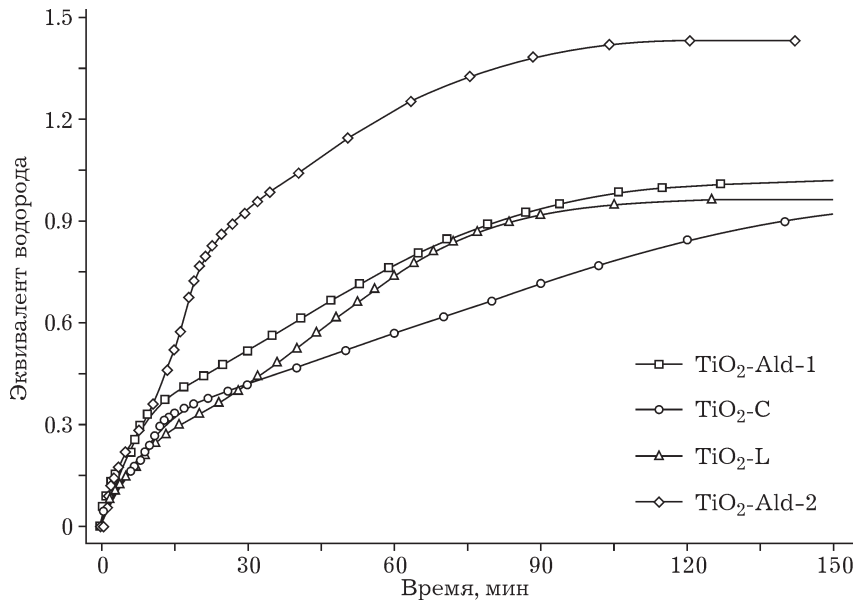


Рис. 1. Влияние свойств TiO₂ (см. табл. 1) на выделение H₂ в ходе термолиза смесевых композиций AB + TiO₂ с 20 мас. % AB при 80 °С. Масса AB 0.1 г.

Отметим, что разложения исходного AB при нагреве до 80 °С не наблюдалось, поскольку индукционный период его дегидрирования превышал 4 ч.

Новые данные (рис. 1) показывают, что свойства исходного TiO₂ (см. табл. 1) определяют эффективность выделения H₂ из AB. Видно, что максимальный выход H₂ зафиксирован для образца AB(20) + TiO₂-Ald-2. Так, при термолизе композиций AB(20) + TiO₂-Ald-1, AB(20) + TiO₂-L, AB(20) + TiO₂-C выделяется лишь ~1 экв H₂ за 2 ч при 80 °С, а из композиции AB(20) + TiO₂-Ald-2 за это время выделяется ~1.5 экв H₂. При сопоставлении

этих результатов с характеристиками образцов TiO₂ (рис. 2, см. табл. 1) обнаружено, что выход H₂ повышается при увеличении дисперсности образцов TiO₂. По-видимому, уменьшение размера частиц TiO₂ в смесевой композиции обеспечивает более высокую площадь контакта AB с поверхностью TiO₂. Как следствие, возрастают дисперсность гидрида и степень его химического взаимодействия с диоксидом титана под действием поверхностных функциональных групп. Об изменении состояния AB в приготовленных смесевых композициях по отношению к исходному гидриду свидетельствуют данные ИК-спектроскопии

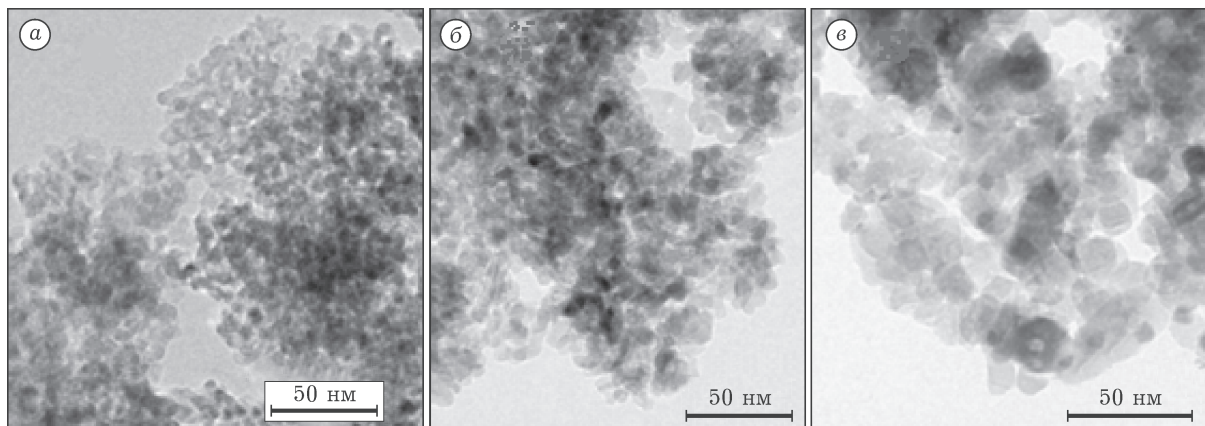


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения TiO₂-Ald-2 (а), TiO₂-Ald-1 (б), TiO₂-C (в).

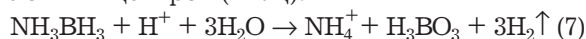
ТАБЛИЦА 2

Влияние содержания адсорбированной воды на выделение H_2 из смеси композиции АБ и TiO_2 -Ald-2 с содержанием АБ, равным 20 мас. %

H_2O , мас. %	N_{H_2O}/S_{TiO_2} , молекул/нм ²	Молярное H_2O/AB	Выход H_2 при термоллизе, экв	Количество H_2 при гидролизе, экв	Σ , экв
3.4	4.8	0.3	1.43	1.44	2.87
11.5	24.4	1.1	2.06	0.91	2.97
17.3	35.7	1.7	2.45	0.54	2.99
21.4	47.3	2.2	2.58	0.43	3.01
24.5	56.7	2.7	2.61	0.40	3.01

(рис. 3). Видно, что в спектрах композиции полосы поглощения ряда деформационных колебаний связей В-Н и N-H смещаются в область 1000–1600 cm^{-1} .

Более высокая скорость генерации H_2 из композиции АБ(20) + TiO_2 -L по сравнению с АБ(20) + TiO_2 -С, по-видимому, связана с протеканием дополнительного маршрута разложения АБ под действием брэнстедовских кислотных центров (БКЦ):



Известно, что TiO_2 , модифицированный SO_4 -анионами, представляет собой твердую кислоту и содержит БКЦ на своей поверхности [20, 21]. Методом ИК-спектроскопии показано, что уже на стадии приготовления композиции АБ(20) + TiO_2 -L образуются связи

В-О (см. рис. 3), на что указывает появление дополнительного поглощения в области 1300–1450 cm^{-1} [22]. ИК-спектр других свежеприготовленных композиций представляет собой суперпозицию спектров АБ и исходного TiO_2 .

Характер зависимости выделения H_2 от времени реакции из смесевых композиций при варьировании концентрации TiO_2 (рис. 4, а) свидетельствует о том, что площадь контакта АБ с поверхностью частиц TiO_2 определяет термоллиз гидрида. Генерация H_2 при 80 °С для образца с содержанием АБ, равным 50 мас. %, подобна зависимости, наблюдаемой для исходного АБ при 90 °С (см. рис. 4, б). Отличие состоит в том, что в случае композиции процесс осуществляется при более низкой температуре внешнего нагрева, а перед

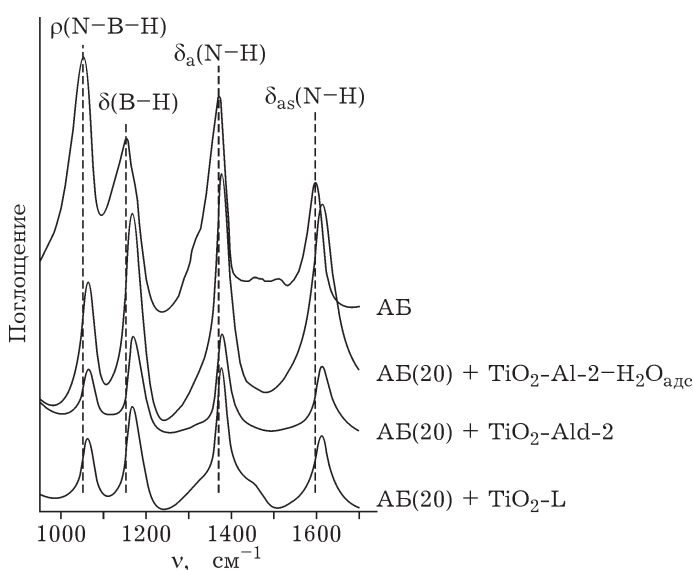


Рис. 3. ИК-спектры исходного АБ и его композиций с TiO_2 -L и TiO_2 -Ald-2 (см. табл. 1). Образец АБ(20) + TiO_2 -Ald-2 + $H_2O_{адс}$ содержит 24.5 мас. % адсорбированной воды; интерпретация полос поглощения указана в соответствии с [23].

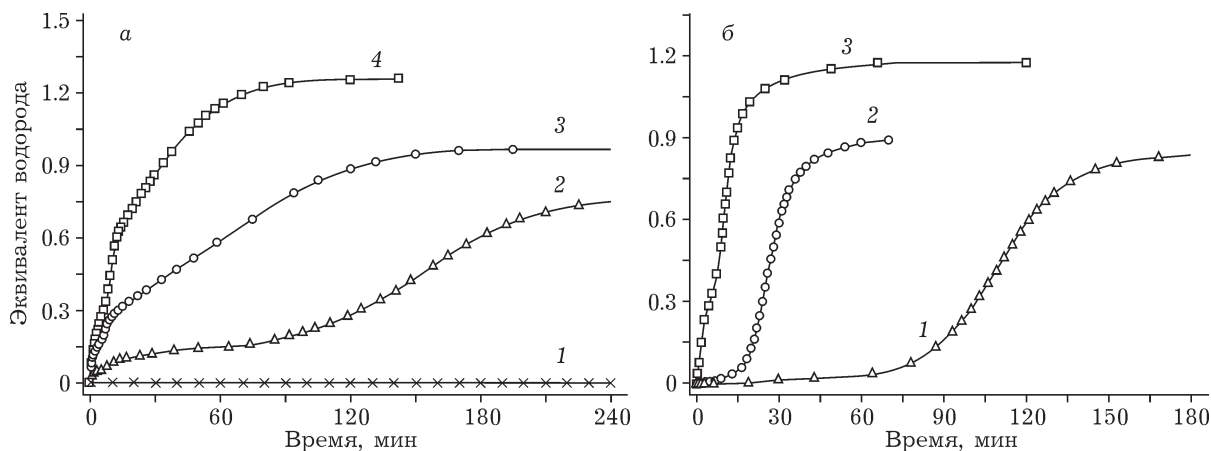


Рис. 4. Выделение H_2 из смеси композиции АБ + TiO_2 -С при $80^\circ C$ (а), а также данные по термолузу АБ и АБ(50) + TiO_2 -Аld-2 (б): а – массовая доля TiO_2 -С, %: 50 (1), 80 (2), 90 % (3), б – исходный АБ при $90^\circ C$ (1) и $100^\circ C$ (2), АБ(50) + TiO_2 -Аld-2 при $100^\circ C$ (3). Масса АБ 0.035 г.

индукционным периодом в начальный момент реакции выделяется незначительное количество H_2 . С увеличением содержания в композиции TiO_2 изменяется форма кинетических кривых выделения H_2 , регистрируемых для исходного АБ: индукционный период исчезает, существенно возрастает скорость генерации и выход H_2 (см. рис. 4). Так, для образца с 10 мас. % АБ выход составил 1.26 экв H_2 за 2 ч, с 20 мас. % АБ – 0.97 экв H_2 за 3 ч, 50 мас. % АБ – 0.75 экв H_2 за 4 ч. В условиях нагревания при $100^\circ C$ выделение H_2 из смесевых композиций также более эффективно по сравнению с исходным АБ (см. рис. 4, б).

Как показано нами ранее [18], адсорбция воды на поверхности TiO_2 повышает ее реакционную способность по отношению к АБ. Нагрев композиции АБ с TiO_2 , поверхность которого насыщена водой, приводит к гидротермолузу АБ. Было высказано предположение, что тепло, выделяющееся на стадии гидролиза АБ ($\Delta H^0 = -155$ кДж/моль [24]), может использоваться для преодоления активационного барьера дегидрирования АБ (184 кДж/моль [14]). Исследование методами ИК-спектроскопии подтвердило, что наряду с В-О-содержащими продуктами гидролиза образуется полиаминоборан – продукт дегидрирования АБ (3) [18].

В данной работе мы провели новую серию экспериментов, в которой варьировали количество адсорбированной воды в диапазоне 3.4–25.0 мас. %, измеряли количество выде-

ляющегося водорода и температуру в реакционном слое композиции по мере протекания процесса. Также определяли количество связей В-Н, сохранившихся в образце после стадии гидротермолуза, по методике, описанной в [18]. Результаты представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Установлено, что с увеличением содержания адсорбированной воды в композициях снижается скорость разогрева реакционного слоя, что, по-видимому, связано с десорбцией поверхностно связанной воды и с изменением теплопроводности системы (см. рис. 5, б). При этом температура в реакционном слое достигает больших значений (см. рис. 5, б) за счет протекания экзотермического процесса гидролиза АБ. Разогрев реакционной зоны сопровождается увеличением выхода H_2 с 1.43 до 2.61 экв (см. рис. 5, а). В то же время уменьшается количество связей В-Н в продуктах (см. табл. 2), регистрируются более высокие скорости генерации водорода. Если предположить, что адсорбированная вода распределена только на поверхности диоксида титана, то, начиная с 11.5 мас. % H_2O в начальный момент реакции, поверхность TiO_2 -Ald-2 имеет полислоистое покрытие водой (см. табл. 2). По-видимому, именно этот фактор определяет эффективность гидротермолуза АБ. Отметим, что столь высокие выходы H_2 при температуре внешнего нагрева $80^\circ C$ (см. рис. 5, а) невозможно достичь как в ходе процесса гидролиза, так и гидротермолуза АБ

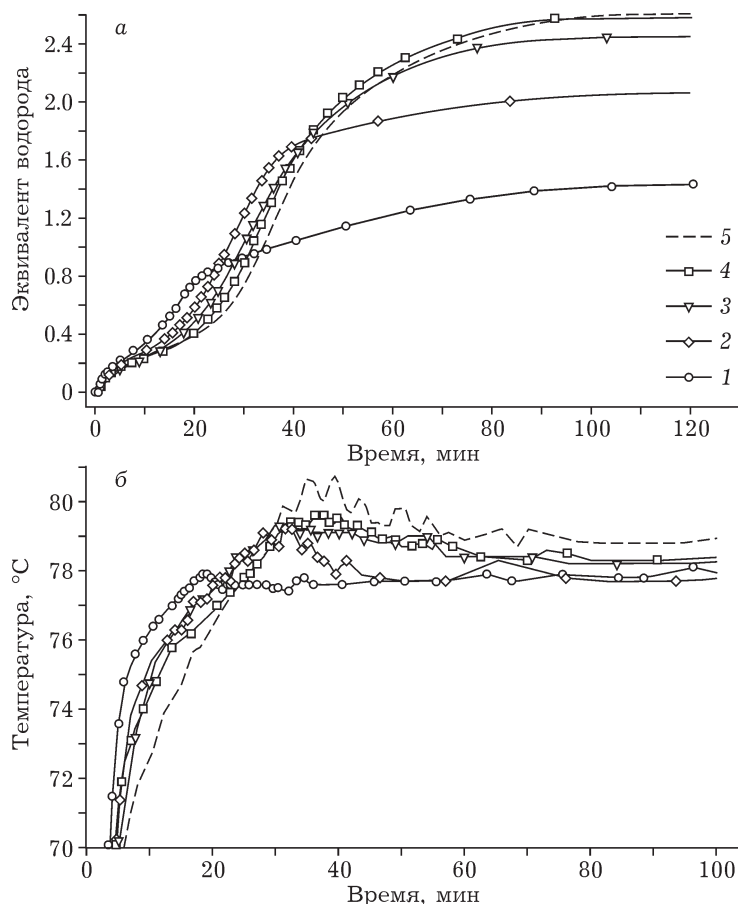


Рис. 5. Зависимость скорости выделения H_2 (а) и температуры в зоне реакции (б) от содержания адсорбированной воды в смеси композиции АБ (20) + TiO_2 -Ald-2 + $H_2O_{адс}$ при 80 °С. Масса АБ 0.035 г; содержание воды, мас. %: 3.4 (1), 11.5 (2), 17.3 (3), 21.4 (4), 24.5 (5).

(рис. 6) без участия анатаза. Увеличение содержания воды с 17.3 до 24.5 мас. % уже нецелесообразно, поскольку выход H_2 изменяется несущественно – с 2.45 до 2.61 экв H_2 . При этом максимальная гравиметрическая емкость системы (относительно массы всей композиции) по водороду (3.2 мас. %) достигается при содержании $H_2O_{адс}$, равном 20 мас. % (выход H_2 составляет 2.5 экв за 1.5 ч при 80 °С, молярное отношение $H_2O/AB \sim 2$).

Судя по суммарному количеству H_2 , выделившегося на стадиях термолиза композиции и последующего гидролиза образовавшихся продуктов, при содержании воды 3.4 мас. % (соответствует монослойному покрытию TiO_2 молекулами H_2O) на стадии приготовления композиции гидрид частично разрушается, потеря равна 0.13 экв H_2 (см. табл. 2). Полагаем, что это обусловлено взаимодействием АБ с высокоактивными гидроксильными группами и образованием связей

В–О либо восстановлением части Ti^{4+} под действием АБ [17, 25]. Введение в систему 11.5 мас. % адсорбированной воды позволяет существенно снизить потерю водорода в изу-

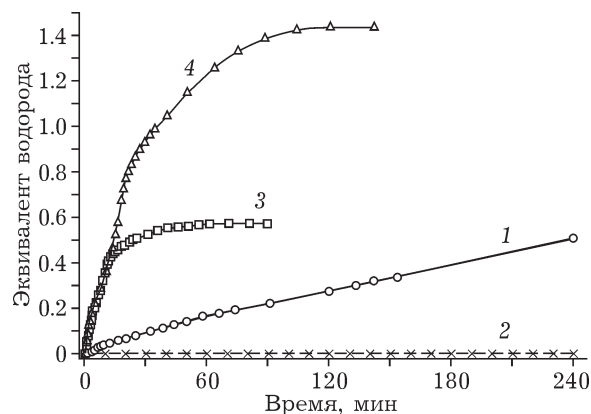


Рис. 6. Сравнение выхода H_2 при процессах гидролиза (1), термолиза (2) и гидротермолиза исходного АБ (3), а также при гидротермолизе композиции АБ (20) + TiO_2 -Ald-2 при 80 °С (4).

чаемых системах (см. табл. 2). Значения суммарного количества водорода в системе выше 3 экв (см. табл. 2), регистрируемые в случае более высоких содержаний $H_2O_{\text{адс}}$, можно объяснить точностью экспериментальных данных (± 0.03 экв H_2). По-видимому, адсорбция воды на поверхности носителя может препятствовать прямому контакту АБ с высокорекреакционными поверхностными центрами, вследствие чего доля разрушаемого гидрида будет снижаться. С другой стороны, не исключено, что часть воды разлагается на восстановленных центрах Ti^{3+} . Восстановление поверхности TiO_2 в аналогичных системах ранее обсуждалось в [17], а разложение воды на Ti^{3+} описано в [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, простой метод физического смешения амминборана с высокодисперсным диоксидом титана позволяет осуществлять контролируемый процесс получения водорода из твердофазных композиций уже при 80 °С. Скорость и выход водорода достигают значительно более высоких значений по сравнению с таковыми для процессов термолиза, гидролиза и гидротермолиза АБ (без участия анатаза). Показано, что эффективность процесса возрастает с уменьшением размера частиц TiO_2 , увеличением содержания TiO_2 в смеси композиции и ростом температуры внешнего нагрева. Присутствие в диоксиде титана примесей сульфат-анионов негативно сказывается на стабильности гидрида из-за протекания спонтанного процесса гидролиза АБ под действием БКЦ на стадии приготовления композиции.

Показана эффективность сопряжения экзотермического процесса гидролиза АБ ($\Delta H^0 = -155$ кДж/моль) с процессом его термолиза (дегидрирования), для осуществления которого необходимо преодолеть высокий активационный барьер (184 кДж/моль), а сам процесс сопровождается индукционным периодом. Введение в систему АБ + TiO_2 адсорбированной воды существенно увеличивает скорость и выход водорода и снижает потерю водорода на стадии приготовления композиции. Для композиции с содержанием АБ, рав-

ным 20 мас. %, на основе высокодисперсного TiO_2 ($S_{\text{уд}} = 243$ м²/г) определено оптимальное содержание адсорбированной воды – 20 мас. %. Это соответствует молярному отношению $H_2O/AB \sim 2$. Полученные результаты свидетельствуют об активации воды на поверхности TiO_2 по отношению к АБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00541-а). Авторы выражают благодарность С. В. Цыбуле и А. В. Ищенко за исследование образцов диоксида титана методами РФА и ПЭМ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Demirel Y. Energy. Green Energy and Technology. Springer-Verlag London Ltd. 2012. XX P. 27–70.
- Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1, № 6. С. 5–18.
- Симагина В. И., Нецкина О. В., Комова О. В. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 10. С. 54–64.
- US DOE Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles. URL: <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/doe-targets-onboard-hydrogen-storage-systems-light-duty-vehicles>.
- Xu Q., Chandra M. // J. Alloys and Comp. 2007. Vol. 446. P. 729–732.
- Ramachandran P. V., Gagare P. D. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 7810–7817.
- Klein R., Bliss A., Schoen L. J., Nadeau H. G. // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 4131–4134.
- Fedor W. S., Banus M. D., Ingalls D. P. // Ind. Eng. Chem. 1957. Vol. 49, No. 10. P. 1664–1672.
- Wolf G., Jaenicke-Röbler K., Leitner G. // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 391, No. 1–2. P. 159–168.
- Kalidindi S. B., Joseph J., Jagirdar B. R. // Energy Environ. Sci. 2009. Vol. 2. P. 1274–1276.
- Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M., Rassat S., Zheng F., Rappe K., Autrey T. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 5332–5336.
- Wang J. S., Geanangel R. A. // Inorg. Chim. Acta. 1988. Vol. 148, No. 2. P. 185–190.
- Al-Kukhun A., Hwang H. T., Varma A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 8824–8835.
- Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C. M., Li X. S., Linehan J. C., Smith R. S., Kay B. D., Schmid B., Shaw W., Gutowska M., Autrey T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 3578–3582.
- Sepehri S., Feaver A., Shaw W. J., Howard C. J., Zhang Q., Autrey T., Cao G. // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P. 14285–14289.
- Lai S., Lin H.-L., Yu T. L., Lee L., Weng B. // Int. J. Hydr. Energy. 2012. Vol. 37. P. 14393–14404.
- Комова О. В., Симагина В. И., Одегова Г. В., Чесалов Ю. А., Нецкина О. В., Озерова А. М. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47, № 10. С. 1211–1216.
- Комова О. В., Симагина В. И., Кайль Н. Л., Одегова Г. В., Нецкина О. В., Чесалов Ю. А., Озерова А. М. // Int. J. Hydr. Energy. 2013. Vol. 38. P. 6442–6449.

- 19 Demirci U. B., Bernard S., Chiriac R., Toche F., Miele P. // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 279–286.
- 20 Niu Y., Xing M., Tian B., Zhang J. // *App. Cat B: Env.* 2012. Vol. 115–116. P. 253–260.
- 21 Wu Y., Liao S. // *Front. Chem. Eng. China*. 2009. Vol. 9, No. 3. P. 330–343.
- 22 Ross S. D. *The Infrared Spectra of Mineral* / V. C. Farmer (Ed.) // London: Mineral. Soc. 1974. P. 205–226.
- 23 Xie S., Song Y., Liy Z. // *Can. J. Chem.* 2009. Vol. 87. P. 1235–1247.
- 24 Weng B., Wu Z., Li Z., Yang H., Leng H. // *Int. J. Hydr. Energy*. 2011. Vol. 36. P. 10870–10876.
- 25 Pan Y., Wang Y., Liang Y., Tao Z., Chen J. // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 871–875.
- 26 Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.