

**ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ВОДОРОДОМ****Ю.Н. Сахарова¹, А.А. Ильин¹, К.О. Птицына², М.Б. Сейоум¹, Н.Н. Смирнов¹, И.А. Астраханцева¹**¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru, saxarova.s@yandex.ru, i.astrakhantseva@mail.ru

²Общество с ограниченной ответственностью «КАТАЛИЗАТОР» ул. Тимирязева, 1, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: kristi1992_1992@mail.ru

В работе изучен процесс восстановления феррита кобальта и выявлены его стадии. Было выделено четыре основных температурных интервала поглощения водорода. На первой стадии восстанавливается поверхностный кислород. Вторая стадия проходит ступенчато с образованием ионов железа и фазы оксида железа (III). На третьей стадии происходит восстановление оксида железа (III) до оксида железа (II). И на четвертой стадии образовывается фаза металлического железа Fe⁰. Материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и синхронного термического анализа в режиме термопрограммированного восстановления водородом (H₂-ТПВ). Данный метод позволил установить, что с увеличением содержания фазы щелочного металла происходит увеличение реакционной способности образцов, что выражается в увеличении доли слабосвязанных форм решеточного кислорода в низкотемпературных областях 343–442 °С и ростом вклада формы кислорода в высокотемпературной области 590–627 °С. Также были представлены кривые термогравиметрического анализа процесса термопрограммированного восстановления образцов CoFe₂O₄, промотированных калием, в газовой смеси 5%H₂+95%Ar (скорость нагрева 5 °С/мин). Методом качественного рентгеновского анализа исследуемых образцов промотированного феррита кобальта был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuKα-излучения. Все рентгеновские рефлексы были отнесены к структуре шпинели, что указывает на то, что никаких других кристаллических фаз, кроме CoFe₂O₄ не образовывалось. При добавлении оксида калия в систему происходит увеличение содержания рентгеноаморфной фазы, но сдвигов пиков не наблюдалось, что указывает на то, что ионы калия сильно диспергированы в матрице CoFe₂O₄.

Ключевые слова: феррит кобальта, термопрограммированное восстановление**THERMO-PROGRAMMED REDUCTION OF COBALT FERRITE WITH HYDROGEN****Yu.N. Sakharova¹, A.A. Il'in¹, K.O. Ptitsyna², M.B. Seyoum¹, N.N. Smirnov¹, I.A. Astrakhantseva¹**¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru, saxarova.s@yandex.ru, i.astrakhantseva@mail.ru

²Limited Liability Company "KATALYZATOR" st. Timiryazev, 1, Ivanovo, Russian Federation, 153025

E-mail: kristi1992_1992@mail.ru

The process of reduction of cobalt ferrite has been studied and its stages have been identified. Four main temperature ranges of hydrogen absorption were identified. At the first stage, surface oxygen is restored. The second stage proceeds stepwise with the formation of iron ions and an iron (III) oxide phase. The third stage is the reduction of iron oxide (III) to iron oxide (II). And at the fourth stage, the metallic iron phase Fe⁰ is formed. The materials were characterized by X-ray diffraction and synchronous thermal analysis in the mode of thermally programmed hydrogen reduction (H₂-TPR). This method made it possible to establish that with an increase in the content of

the alkali metal phase, an increase in the reactivity of the samples occurs, which is expressed in an increase in the proportion of weakly bound forms of lattice oxygen in the low-temperature regions of 343–442 °C and an increase in the contribution of the oxygen form in the high-temperature region of 590–627 °C. Curves of thermogravimetric analysis of the process of thermally programmed reduction of potassium-promoted CoFe_2O_4 samples in a 5% H_2 +95% Ar gas mixture (heating rate 5 °C/min) were also presented. Qualitative X-ray analysis of the studied samples of promoted cobalt ferrite was carried out on a DRON-3M diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. All X-ray reflections were attributed to the spinel structure, which indicates that no other crystalline phases, except for CoFe_2O_4 , were formed. When potassium oxide is added to the system, the content of the X-ray amorphous phase increases, but no peak shifts were observed, which indicates that potassium ions are highly dispersed in the CoFe_2O_4 matrix.

Key words: cobalt ferrite, thermo-programmed reduction

Для цитирования:

Сахарова Ю.Н., Ильин А.А., Птицына К.О., Сейоум М.Б., Смирнов Н.Н., Астраханцева И.А. Термопрограммированное восстановление феррита кобальта водородом. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 1. С. 57–63. DOI: 10.6060/rcj.2023671.8.

For citation:

Sakharova Yu.N., Il'in A.A., Ptitsyna K.O., Seyoum M.B., Smirnov N.N., Astrakhantseva I.A. Thermo-programmed reduction of cobalt ferrite with hydrogen. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 1. P. 57–63. DOI: 10.6060/RCJ.2023671.8.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время применение ферритовых наночастиц в качестве катализаторов в органических и неорганических процессах получили большое распространение. В обзоре [1] представлены исследования по применению наноразмерных ферритов кобальта, никеля, меди и цинка в качестве гетерогенных катализаторов в различных технологических процессах. К преимуществам ферритных катализаторов, обладающих каталитическими свойствами, относят возможность их лёгкого извлечения из реакционной среды и высокой активностью. Одним из направлений использования ферритов переходных металлов в качестве катализаторов является создание новых каталитических систем путем восстановления ферритов с образованием наноразмерных интерметаллидов, обладающих каталитическими свойствами. Наиболее распространённым восстановителем ферритов металлов является водород и монооксид углерода. Процесс восстановления происходит в интервале температур 400 – 700 °C [2]. Высокая каталитическая активность CoFe_2O_4 обусловлена его хорошей способностью к восстановлению, сильной обратимостью окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ и активным переносом электронов на поверхность, на которую воздействовал металл М-центр. Эксплуатационные характеристики CoFe_2O_4 объясняются окислительно-восстановительным механизмом, который включает синергетический

эффект морфологии, способности к восстановлению и подвижности кислорода в решетке.

Восстановление и его параметры имеют решающее значение при рассмотрении физико-химических свойств катализатора: активной и общей удельной площади поверхности, влияющих на общую активность катализатора [3].

Согласно работе [2] для исследования восстановления катализатора на основе Co_3O_4 , нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали рентгеновский метод анализа. Было доказано, что в монофазном образце оксид кобальта восстанавливается непосредственно до металлического кобальта. Напротив, для нанесенного образца наблюдается двухстадийное восстановление: Co_3O_4 восстанавливается до CoO , а затем до металлического Co , имеющего гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК). В обоих случаях наночастицы металлического кобальта содержат высокую концентрацию дефектов упаковки.

Молекулы водорода диффундируют через макропоры прекурсоров (катализаторов), поэтому восстановление может протекать и внутри частицы, после чего формируется микрокристаллический слой металла [4]. Различие постоянных решеток между металлом и оксидом вызывает микронапряжения в кристаллах. Кристаллы уменьшают свой размер при последующем восстановлении, препятствуя спеканию кристаллов. Восстановление в атмосфере водорода является предварительной обработкой для перевода железокобальтового катализатора

в активное металлическое состояние. Изменение температуры восстановления изменяет структуру катализатора до такой степени, что, например, влияет на каталитическую активность или селективность катализатора [5].

Поглощение водорода может происходить либо за счет адсорбции и/или включения водорода в структуру катализатора, либо за счет образования воды после удаления кислорода из катализатора. Восстановлением простых и сложных оксидов занималось множество авторов, в частности, возможность восстановления оксидов металлов, простых оксидов (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_2 , Cr_2O_3), шпинелей (Fe_3O_4 , $CuCr_2O_4$) продемонстрирована в работах [6–8]. Кислородные вакансии, оксидов со структурой шпинели, способствуют подвижности кислорода и соответственно, обуславливают высокую каталитическую активность. Действительно, было продемонстрировано образование кислородных вакансий шпинели $MgAl_2O_4$ в работе [9]. Однако фазовый состав физико-химические свойства и морфология до конца не изучены.

Целью работы является исследование процесса восстановления феррита кобальта в интервале температур 150–700 °С, выявление стадий процесса и идентификация продуктов реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения феррита кобальта использовали оксалат кобальта $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и оксалат железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, а процесс синтеза осуществляли согласно методике, изложенной в работе [10]. Процесс синтеза осуществляли путем совместной механической активации исходных компонентов в лабораторной роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебаний 930 мин^{-1} . В качестве мелющих тел использовались ролик и кольцо из химически стойкой стали марки ШХ15, общая масса которых 1194 г, количество активируемого материала 100 г. Время механохимической активации составляло 30 минут. Температура прокаливании образцов 700 °С.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Дифракционные спектры выводились на сопряженную с дифрактометром ЭВМ и обрабатывались с помощью специально составленных программ. Съемку профилей дифракционных линий проводили при ширине щелей $0,5 \times 0,5 \text{ мм}$, шаге съемки $0,01^\circ$ и скорости вращения гониометра $2^\circ/\text{мин}$ по шкале 2θ .

Исследование катализаторов методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) проводили на установке Хемосорб. Навеску образца $CoFe_2O_4$ (0,1 г), загружали в U-образный кварцевый реактор. Образец предварительно отдували в токе (30 мл/мин) аргона, нагревая от комнатной температуры до 150 °С со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 60 минут. Затем образец охлаждали в токе аргона до 50 °С. Восстановление образцов проводили смесью 5% H_2 в аргоне со скоростью подачи 30 мл/мин, режиме нагрева до 700 °С, со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Синхронный термический анализа был проведен на приборе Jupiter STA 449C («Netzsch», Германия). Измерения проводили в керамических тиглях без крышек с линейной скоростью подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале 40–750 °С, навеска $30,0 \pm 0,1 \text{ мг}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокие температуры и длительное время реакции, необходимые для термического восстановления феррита кобальта, вызвали интерес к исследованию методов газового восстановления. В этой работе исследовано термопрограммированное восстановление феррита кобальта газообразным водородом.

Восстановление водородом можно проводить при более низких температурах по сравнению с восстановлением углеродом [11]. Скорость гетерогенной реакции газ-твердое намного выше, чем в гомогенной реакции в твердой фазе между оксидом металла и углеродом. Поэтому для восстановления использовали газообразный водород при температурах от 20 до 700 °С.

Очевидно, что восстановление феррита кобальта водородом описывается следующей суммарной реакцией:



На рис. 1 представлены спектры термопрограммированного восстановления $CoFe_2O_4$ водородом для изучения влияния восстановительных условий на структуру катализатора. Данный процесс многостадийный, проявляется в наличии нескольких максимумов на кривой ТПВ- H_2 , протекающие полностью до конечных продуктов с образованием сплава $CoFe$. Положение температурных максимумов может изменяться в зависимости от размера частиц и скорости изменения температуры нагрева [12].

Как видно из рис. 1 на спектрах термопрограммированного восстановления CoFe_2O_4 можно выделить четыре основных максимума поглощения водорода. Для промотированного $\text{K}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ начальная температура резко снижается. Очевидно, что легирование соединениями калия CoFe_2O_4 может значительно модифицировать структуру последнего и тем самым облегчить его восстановление. Максимум поглощения в интервале температур 354 – 454 °С можно отнести к восстановлению поверхностного кислорода, адсорбированного на кислородных дефектах (вакансиях). Как видно из рис. 1, профиль H_2 -ТПВ можно разложить на две основные стадии восстановления: первый сформировался около 354 – 454 °С, что связано с восстановлением CoO до металлического кобальта (Co^0) в сочетании с восстановлением Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , оба присутствуют в ферритной фазе [13].

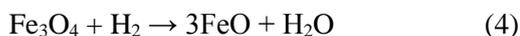


Последующие максимумы поглощения водорода обусловлены восстановлением Fe^{3+} до Fe^0 .

Таким образом, вторая стадия восстановления CoFe_2O_4 происходит ступенчато с образованием ионов железа от Fe^{3+} до Fe^{2+} при температуре 450 °С с образованием фазы Fe_3O_4 со структурой шпинели:



Третий пик, связан с восстановлением Fe_3O_4 до FeO :



Четвертый пик с максимумом поглощения водорода обусловлен образованием фазы металлического железа Fe^0 при температуре 625 °С. Таким образом, суммарный процесс восстановления:



Снижение температуры восстановления обусловлено снижением прочности связи Co-O и Fe-O , что в свою очередь, способствует легкой десорбции кислорода.

При температурах выше 600 °С образуется интерметаллид CoFe . Также при этой температуре водород обладает большим химическим сродством к кислороду. Поэтому при восстановлении оксидов железа водородом объемное содержание восстановителя в газовой фазе может быть меньше, чем при восстановлении до оксида кобальта [14].

Для выявления структурных превращений, сопровождающих восстановление феррита кобальта до металлов, были проведены исследования методом рентгенофазового анализа. На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов, полученных

восстановлением при 350, 450, 600 и 700 °С. Образцы CoFe_2O_4 , подвергшиеся восстановлению водородом, в интервале температур 350 – 500 °С (рис. 2 б, в) имеют одинаковые фазовые составы, представленные кристаллической фазой феррита кобальта.

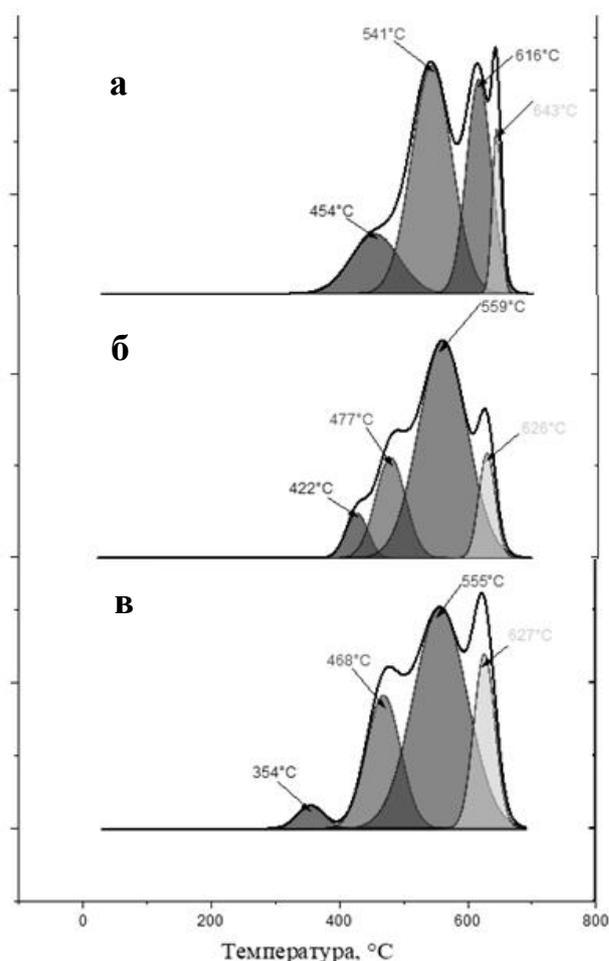


Рис. 1. Термопрограммированное восстановление CoFe_2O_4 с различным соотношением K_2CO_3
а – 5%, б – 10%, в – 15%

Происходит лишь уменьшение интегральной интенсивности характерных дифракционных максимумов. Следует отметить, кристаллическая структура фазы CoFe_2O_4 подвергается деформации. Так, размер областей когерентного рассеяния уменьшается с 25 нм до 18 нм с одновременным искажением кристаллической решетки. Размер частиц для CoFe_2O_4 составляет 25 нм, параметр элементарной ячейки – 8,288 Å, что согласуется с данными, полученными с помощью РФА [15]. В этом образце температуре 450 °С, вероятно, присутствует фаза Fe_3O_4 , (рис. 2 в). Однако CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 имеют одинаковую кристаллическую решетку типа шпинели и близкие параметры ре-

шетки, поэтому методом рентгенофазового анализа их идентифицировать невозможно. Формирование Fe и Co из CoFe_2O_4 возможно при температуре 627 °С, как это было отмечено выше. Их характерные рефлексы на рентгенограмме локализируются практически при одних и тех же межплоскостных расстояниях d , что указывает на схожесть строения их кристаллов, что затрудняет их идентификацию на рентгенограммах. В дифрактограмме восстановленного катализатора зафиксировано отсутствие фаз индивидуальных оксидов, появляются интенсивные рефлексы фазы интерметаллического соединения Co и Fe со средним размером частиц на уровне 9 нм.

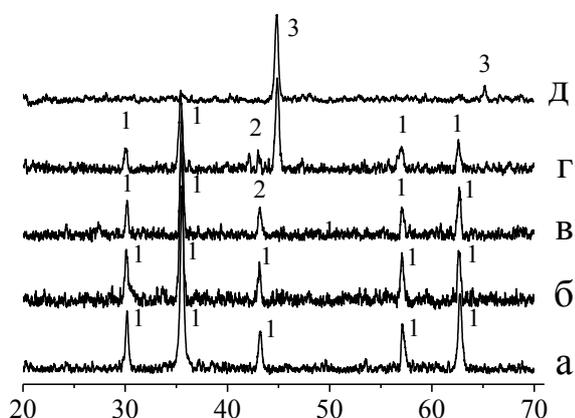


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов восстановления $\text{K}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. 1 – CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 , 2 – CoO , 3 – CoFe
а – исходный образец.
Температура восстановления: б – 350 °С, в – 450 °С,
г – 600 °С, д – 700 °С.

Для образцов, синтезированных при 700 °С в водороде, наблюдается двухступенчатое восстановление оксида, о чем свидетельствуют изменения параметра решетки и данные ТПВ. По данным ТПВ исходные образцы содержат некоторое количество избыточного кислорода по сравнению с не восстановленным CoFe_2O_4 . На первом этапе удаляется избыток кислорода, что сопровождается увеличением параметра решетки. Увеличение параметра решетки коррелирует с изменениями состава поверхности (обогащение катионами железа), выявленными методом РФА. На втором этапе Fe^{3+} катионы восстанавливаются до Fe^{2+} , а катионы железа переходят из структуры шпинели в рентгеноаморфную фазу FeO.

Чтобы оценить наличие кислородных вакансий в синтезированном CoFe_2O_4 , которые связаны с количеством O_2 , присутствующим в каждом образце, были проведены испытания ТГА при 5%

H_2 в атмосферном балансе N_2 [16]. На рис.3 показана потеря веса каждого образца из-за выделения кислорода при восстановлении феррита. Теоретическое количество O_2 , выделившееся при полном восстановлении чистого CoFe_2O_4 , составляет 27,3% масс. На этом рисунке видно, что промотированные калием образцы CoFe_2O_4 продемонстрировали несколько более низкую потерю массы (25,1 – 22,3% W), чем теоретическое значение. Меньшая потеря массы, которую претерпевает модифицированный CoFe_2O_4 , может быть связана с важным количеством кислородных вакансий, которые были созданы во время как во время механической активации, так и в результате модифицирования.

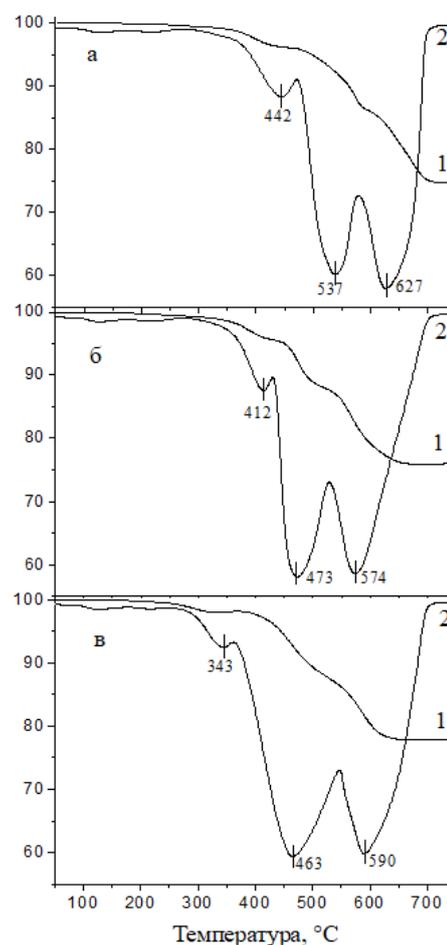


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ процесса термопрограммируемого восстановления образцов CoFe_2O_4 , промотированных калием, в газовой смеси 5% H_2 +95% Ar (скорость нагрева 5 °С/мин).
1 – ТГ, 2 – ДТГ; а – $\text{K}_{2,1}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, б – $\text{K}_{4,1}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$,
в – $\text{K}_{6,2}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Протекание процесса термопрограммируемого восстановления изучаемых образцов в газовой смеси 5% H_2 + 95% Ar сопровождается потерей

массы за счет слабо связанного кислорода, появлением эндотермического эффекта в виде комплексного полимодального пика и образованием газообразного продукта – H_2O [17–21]. На рис. 3 приведены кривые ТГ-ДТГ для образцов феррита кобальта, промотированных калием.

Данный процесс многостадийный, что проявляется в наличии нескольких максимумов на кривой ДТГ, и протекает практически полностью до конечных продуктов $Co+Fe$, о чем свидетельствуют наличие плато на кривой ДТГ в области температур выше 680 – 750 °С.

ВЫВОДЫ

Методом термопрограммированного восстановления водородом и синхронного термического анализа показано, что с увеличением содержания фазы щелочного металла происходит увеличение реакционной способности образцов, что выражается в увеличении доли слабосвязанных форм

решеточного кислорода в низкотемпературных областях 343 – 442 °С и ростом вклада формы кислорода в высокотемпературной области 590 – 627 °С. Увеличение содержания калия приводит к снижению температуры полного восстановления образцов промотированного феррита кобальта.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Borges A.C.P., Onwudili J.A., Andrade H., Alves C., Ingram A., Vieira de Melo S., Torres E.* Catalytic Properties and Recycling of $NiFe_2O_4$ Catalyst for Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips. *Energies*. 2020. V. 13. P. 4553. DOI: 10.3390/en13174553.
2. *Béjaoui M., Elmhamdi A., Pascual L., Pérez-Bailac P., Nahdi K., Martínez-Arias A.* Preferential Oxidation of CO over $CoFe_2O_4$ and $M/CoFe_2O_4$ ($M = Ce, Co, Cu$ or Zr) Catalysts. *Catalysts*. 2021. 11. P. 15. DOI: 10.3390/catal11010015.
3. *Denisova K.O., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N.* Nitrous Oxide: Production, Application, and Protection of the Environment. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. 89. P. 1338–1346. DOI: 10.1134/S107036321906032X.
4. *Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В.* Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов оксида кобальта в условиях IN SITU. *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 2. С 205–211.
5. *Venugopal A., Scurrill M.S.* Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe_2O_3 catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction. *Appl. Catal. A*. 2004. 258. P. 241–249. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.09.017.
6. *Dang Jie & Chou, Kuo-Chih & Hu, Xiao-jun & Zhang, Guo-Hua.* Reduction Kinetics of Metal Oxides by Hydrogen. *steel research international*. 2013. 84. DOI: 10.1002/srin.201200242.
7. *Яшник С.А., Сальников А.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р., Vaming Jin, Koseoglu O.R.* Изучение влияния катионного и антонного модифицирования на активность $CuZnAlO$ -катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. 23. С. 459–467. DOI: 10.15372/KhUR20150416.
8. *Shin H.-Ch., Jung K.-D., Han S.-H., Kim J.W.* Decomposition of H_2O with M-Ferrite ($M = Cu$ and Ni) for H_2 generation. *J. Ceram. Process. Res.* 2003. V. 4. P. 30. DOI: G704-001111.2003.4.1.007.

REFERENCES

1. *Borges A.C.P., Onwudili J.A., Andrade H., Alves C., Ingram A., Vieira de Melo S., Torres E.* Catalytic Properties and Recycling of $NiFe_2O_4$ Catalyst for Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Eucalyptus Wood Chips. *Energies*. 2020. V. 13. P. 4553. DOI: 10.3390/en13174553.
2. *Béjaoui M., Elmhamdi A., Pascual L., Pérez-Bailac P., Nahdi K., Martínez-Arias A.* Preferential Oxidation of CO over $CoFe_2O_4$ and $M/CoFe_2O_4$ ($M = Ce, Co, Cu$ or Zr) Catalysts. *Catalysts*. 2021. 11. P. 15. DOI: 10.3390/catal11010015.
3. *Denisova K.O., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N.* Nitrous Oxide: Production, Application, and Protection of the Environment. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. 89. P. 1338–1346. DOI: 10.1134/S107036321906032X.
4. *Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V.* Diffraction studies of the reduction process of nanocrystalline samples of cobalt oxide under IN SITU conditions. *Kinetics and Catalysis*. 2009. V. 50. N 2. P. 205–211.
5. *Venugopal A., Scurrill M.S.* Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe_2O_3 catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction. *Appl. Catal. A*. 2004. 258. P. 241–249. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.09.017.
6. *Dang Jie & Chou, Kuo-Chih & Hu, Xiao-jun & Zhang, Guo-Hua.* Reduction Kinetics of Metal Oxides by Hydrogen. *steel research international*. 2013. 84. DOI: 10.1002/srin.201200242.
7. *Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Vaming Jin, Koseoglu O.R.* Study of the effect of cationic and anthonic modification on the activity of the $CuZnAlO$ catalyst in the reaction of oxidative desulfurization of dibenzothiophene in model diesel fuel. *Chemistry for sustainable development*. 2015. 23. P. 459–467. DOI: 10.15372/KhUR20150416
8. *Shin H.-Ch., Jung K.-D., Han S.-H., Kim J.W.* Decomposition of H_2O with M-Ferrite ($M = Cu$ and Ni) for H_2 generation. *J. Ceram. Process. Res.* 2003. V. 4. P. 30. DOI: G704-001111.2003.4.1.007.

9. Szijjarto G.P., Paszti Z., Sajo I., Erdohelyi A., Radnoczi G., Tompos A. Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol. *J. Catal.* 2013. P. 290–306. DOI 10.1016/j.jcat.2013.05.036.
10. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. Низкотемпературное разложение N₂O на оксидах 1% Cs/Mg_xCo₃ – xO₄ (x = 0–0.9). *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 4. С. 577–584. DOI: 10.31857/S0453881120040103.
11. Денисова К.О., Ильин А.А., Ильин А.П., Сахарова Ю.Н. Низкотемпературное каталитическое разложение N₂O. Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 229–235. DOI 10.31857/S0040357122010055.
12. Докучаев И., Максимов Н., Тищенко В. Исследование процесса термического крекинга в присутствии регенерированного отработанного катализатора. *Российский химический журнал.* 2022. 66(1). P. 57–65. DOI: 10.6060/rcj.2022661.8.
13. Sylwia W., Gabriela G., Pawel S., Zbigniew S. and Andrzej K.B. Surface and Interface Promotion of Co₃O₄ for the Low-Temperature N₂O Decomposition Catalysis. *Catalysts.* 2020. N 10. P. 41. DOI: 10.3390/catal10010041.
14. Тихомиров С.А., Трезубова И.В., Алымов М.И., Тарасов О.Д., Коровкина Н.Ф. Низкотемпературное водородное восстановление кобальтовых порошков. *Физика и химия обработки материалов.* 2010. № 6. С. 73.
15. Olusola O.J., Sudip M. Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels.* 2016. V. 7. N 1. P. 1–12. DOI: 10.5897/JPTAF2015.0122.
16. Yumashev V.V., Kirik N.P., Shishkina N.N., Knyazev Yu.V., Zhizhaev A.M., Solovyov L.A. Composition, structure and reduction reactivity of composite materials of the α -Fe₂O₃–CaFe₂O₄ system by hydrogen. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. 12(1). P. 54–72. DOI: 10.17516/1998-2836-0108.
17. Katerina K., Katerina P., Kvetuše J., Dagmar F., Martin K., Lucie O. K-Modified Co-Mn-Al Mixed Oxide-Effect of Calcination Temperature on N₂O Conversion in the Presence of H₂O and NO_x. *Catalysts.* 2020. N 10. P. 1134–1151. DOI:10.3390/catal10101134.
18. Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S, Gokak D.T., Bhargava S. Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. *Procedia Environmental Sciences.* 2016. N 35. P. 610–617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
19. Saiko A.V., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Yeletsky P.M., Gulyaeva Yu.K., Klimov O.V., Noskov A.S., Yakovlev V.A. The use of dispersed catalysts in catalytic steam cracking of heavy oil. *Journal of Siberian Federal University Chemistry.* 2019. N 4. P. 562–572. DOI: 10.17516/1998-2836-0151.
20. Kimihiro A., Chie O., Shinji I., Yasushi S., Masashi I. Potassium-doped Co₃O₄ catalyst for direct decomposition of N₂O. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2008. V. 78. P. 242–249. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.09.016.
21. Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Сравнение сорбционных свойств кремнийоксиглеродных адсорбентов, синтезированных различными способами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 44–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.
9. Szijjarto G.P., Paszti Z., Sajo I., Erdohelyi A., Radnoczi G., Tompos A. Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol. *J. Catal.* 2013. P. 290–306. DOI 10.1016/j.jcat.2013.05.036.
10. Ivanova Yu.A., Sutormina E.F., Isupova L.A. Low-temperature decomposition of N₂O on oxides 1% Cs/Mg_xCo₃ – xO₄ (x = 0–0.9). *Kinetics and catalysis.* 2020. T. 61. N 4. P. 577–584. DOI: 10.31857/S0453881120040103.
11. Denisova K.O., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Sakharova Yu.N. Low-temperature catalytic decomposition of N₂O. *Theoretical foundations of chemical technology.* 2022. V. 56. N 2. P. 229–235. DOI 10.31857/S0040357122010055.
12. Dokuchaev I., Maximov N., Tyshchenko V. Study of the thermal cracking process in the presence of regenerated spent catalyst. *Russian Chemical Journal.* 2022. 66(1). P. 57–65. DOI: 10.6060/rcj.2022661.8.
13. Sylwia W., Gabriela G., Pawel S., Zbigniew S. and Andrzej K.B. Surface and Interface Promotion of Co₃O₄ for the Low-Temperature N₂O Decomposition Catalysis. *Catalysts.* 2020. N 10. P. 41. DOI: 10.3390/catal10010041.
14. Tikhomirov S.A., Tregubova I.V., Alymov M.I., Tarasov O.D., Korovkina N.F. Low-temperature hydrogen reduction of cobalt powders. *Physics and chemistry of materials processing.* 2010. N 6. P. 73.
15. Olusola O.J., Sudip M. Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels.* 2016. V. 7. N 1. P. 1–12. DOI: 10.5897/JPTAF2015.0122.
16. Yumashev V.V., Kirik N.P., Shishkina N.N., Knyazev Yu.V., Zhizhaev A.M., Solovyov L.A. Composition, structure and reduction reactivity of composite materials of the α -Fe₂O₃–CaFe₂O₄ system by hydrogen. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. 12(1). P. 54–72. DOI: 10.17516/1998-2836-0108.
17. Katerina K., Katerina P., Kvetuše J., Dagmar F., Martin K., Lucie O. K-Modified Co-Mn-Al Mixed Oxide-Effect of Calcination Temperature on N₂O Conversion in the Presence of H₂O and NO_x. *Catalysts.* 2020. N 10. P. 1134–1151. DOI:10.3390/catal10101134.
18. Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S, Gokak D.T., Bhargava S. Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. *Procedia Environmental Sciences.* 2016. N 35. P. 610–617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
19. Saiko A.V., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Yeletsky P.M., Gulyaeva Yu.K., Klimov O.V., Noskov A.S., Yakovlev V.A. The use of dispersed catalysts in catalytic steam cracking of heavy oil. *Journal of Siberian Federal University Chemistry.* 2019. N 4. P. 562–572. DOI: 10.17516/1998-2836-0151.
20. Kimihiro A., Chie O., Shinji I., Yasushi S., Masashi I. Potassium-doped Co₃O₄ catalyst for direct decomposition of N₂O. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2008. V. 78. P. 242–249. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.09.016.
21. Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. Comparison of sorption properties of silicon-carbon adsorbents synthesized by various methods. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 12. P. 44–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.

Поступила в редакцию (Received) 18.01.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 20.03.2023