

## Influência da morfologia do suporte à base de CeO<sub>2</sub> na reação de decomposição da amônia

Morgana Rosset<sup>1\*</sup>, Martin Schmal<sup>1</sup>, Claudio Oller do Nascimento<sup>1</sup>, Rita Maria de Brito Alves<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos (LaPCat), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Avenida Prof. Luciano Gualberto, 380 Travessa 3, CEP – 05508-010 – São Paulo – SP, Brasil. [\\*morgana@usp.br](mailto:morgana@usp.br)

**RESUMO** - A crescente demanda por energia limpa impulsiona a busca por métodos eficientes de produção de hidrogênio, e a amônia surge como um transportador promissor. Este trabalho investigou o efeito da morfologia do suporte de CeO<sub>2</sub> na atividade de catalisadores de Ru na decomposição da amônia. Três suportes de CeO<sub>2</sub> com diferentes morfologias - policristalino, nanocubos e nanobastões - foram sintetizados, caracterizados e usados na preparação dos catalisadores 3Ru/CeO<sub>2</sub>. As análises revelaram que a morfologia influencia propriedades como área superficial, porosidade e dispersão do Ru. O catalisador 3Ru/CeO<sub>2</sub>-B apresentou a maior conversão de amônia a temperaturas inferiores a 600 °C. O desempenho foi associado à interação metal-suporte e à formação de vacâncias de oxigênio. A morfologia do suporte demonstrou ter papel fundamental na eficiência catalítica da decomposição da amônia.

**Palavras-chave:** produção de hidrogênio, catalisadores de rutênio, morfologia do suporte.

**ABSTRACT** - The growing demand for clean energy drives the search for efficient hydrogen production methods, with ammonia emerging as a promising carrier. This work investigated the effect of CeO<sub>2</sub> support morphology on the activity of Ru catalysts for ammonia decomposition. Three CeO<sub>2</sub> supports with different morphologies — polycrystalline, nanocubes, and nanorods — were synthesized, characterized, and used in the preparation of 3Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. Analyses revealed that morphology influences properties such as surface area, porosity, and Ru dispersion. The 3Ru/CeO<sub>2</sub>-B catalyst showed the highest ammonia conversion at temperatures below 600 °C. The performance was associated with the metal-support interaction and the formation of oxygen vacancies. The support morphology proved to play a crucial role in the catalytic efficiency of ammonia decomposition.

**Keywords:** hydrogen production, ruthenium catalysts, support morphology.

### Introdução

As mudanças climáticas globais e a crescente demanda por energia estão impulsionando a busca por fontes renováveis. O hidrogênio é um combustível de alta densidade energética e zero carbono, sendo uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis e podendo ajudar na geração de energia limpa. No entanto, o uso do hidrogênio ainda enfrenta enormes desafios em termos de produção, transporte e armazenamento(1).

Com uma alta fração mássica de hidrogênio (17,6% em peso) e estando em forma líquida a cerca de 0,8 MPa e temperatura ambiente, a amônia (NH<sub>3</sub>) é uma candidata competitiva para atuar como um transportador de hidrogênio(2). Na presença de um catalisador adequado, a amônia se decompõe e libera hidrogênio livre de CO<sub>2</sub> para diversas aplicações. Nas últimas duas décadas, muitas pesquisas foram conduzidas sobre catalisadores para a decomposição de NH<sub>3</sub>, e uma ampla variedade de materiais foi relatada como eficaz(3).

Entre os metais ativos, o rutênio (Ru) apresenta atividade catalítica excepcional na decomposição de NH<sub>3</sub>(4,5). Quando suportados em nanotubos de carbono

(CNT), catalisadores de Ru exibiram uma taxa de formação de hidrogênio de 292 mmol/g<sub>Ru</sub>.min a 450 °C e uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de 60000 mL/g<sub>cat</sub>.h(6). Quando aglomerados de Ru foram suportados em CeO<sub>2</sub>, um rendimento extremamente alto de H<sub>2</sub> de 9924 mmol/g<sub>Ru</sub>.min foi alcançado a 450 °C e GHSV de 228000 mL/g<sub>cat</sub>.h(7).

O CeO<sub>2</sub> com morfologias distintas apresenta propriedades físico-químicas diferentes, como a força da basicidade superficial e propriedades texturais (área superficial e porosidade)(8,9). Suportes com forte basicidade tendem a doar elétrons para as partículas de Ru, resultando na redução da energia de ligação Ru–N e, consequentemente, maior atividade catalítica para decomposição da amônia(10). Além disso, suportes com maior área superficial melhoram a dispersão do metal carregado, aumentando a atividade catalítica(11).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores à base de cério com diferentes morfologias utilizando rutênio como fase ativa para a produção de hidrogênio via decomposição de amônia.

## Experimental

### Síntese de catalisadores à base de $\text{CeO}_2$

Foram sintetizados três suportes à base de cério com diferentes morfologias: policristalino ( $\text{CeO}_2$ -P), nanocubos ( $\text{CeO}_2$ -C) e nanobastões ( $\text{CeO}_2$ -B). A preparação do  $\text{CeO}_2$ -P foi realizada por tratamento térmico do nitrato de cério em 500 °C durante 2 h. Dois tipos de suportes de nanocério foram sintetizados pelos métodos de precipitação e hidrotérmico, sendo que uma solução de NaOH foi gotejada em uma solução de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A suspensão foi dividida em duas partes e vertida em autoclave de Teflon. A amostra de  $\text{CeO}_2$ -C foi aquecida até 180 °C e mantida por 24 h. Já no caso da amostra de  $\text{CeO}_2$ -B, o aquecimento foi até 100 °C e mantido por 24 h. Os precipitados resultantes foram filtrados, lavados e secos, sendo então calcinados em 450 °C por 4 h.

A incorporação do rutênio (3% em peso) aos três suportes foi realizada por meio da impregnação a úmido. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de 400 °C por 4 h (12).

### Caracterização de catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-  $\text{H}_2$ ). A dispersão de Ru foi calculada assumindo a quimissorção linear de CO sobre os átomos de Ru na superfície, com estequiometria de 1:1 (CO:Ru).

### Atividade catalítica

A atividade catalítica foi avaliada em pressão atmosférica, utilizando um reator tubular de leito fixo com, aproximadamente 100 mg da amostra de catalisador. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* em 250 °C, durante 1 h, sob taxa de 100 mL/min de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Os testes de reação foram realizados com uma taxa de 100 mL/min de amônia ( $\text{NH}_3$ ) com 99,5% de pureza, resultando em um WHSV de 60000 mL/g.h. As reações foram conduzidas de forma escalonada em uma faixa de temperatura de 300 °C a 650 °C. A reação de decomposição foi monitorada *online* por um cromatógrafo gasoso (GC), equipado com um detector de condutividade térmica (TCD).

A conversão de amônia ( $X_{\text{NH}_3}$ ), a taxa de produção de  $\text{H}_2$  ( $r_{\text{H}_2}$ ) e a frequência de reação (TOF) foram calculadas utilizando as seguintes equações:

$$NH_3 (\%) = \frac{A_{\text{ent}} - A_{\text{sai}}}{A_{\text{ent}}} \times 100 \quad (1)$$

$$r_{\text{H}_2} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g} \cdot \text{min}} \right) = \frac{\frac{V}{22,4} \times NH_3 \times 1,5}{m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

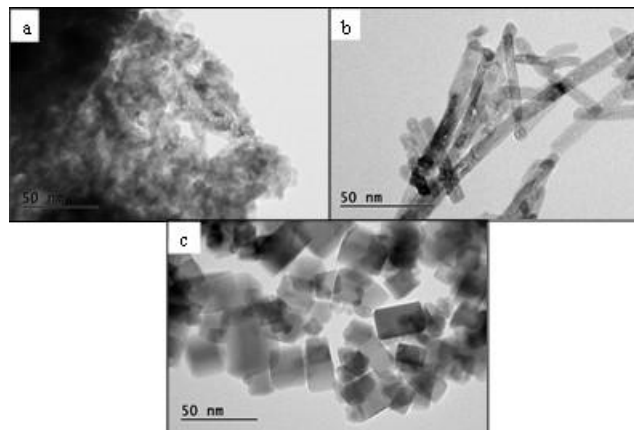
$$TOF (s^{-1}) = \frac{r_{\text{H}_2} \times m_{\text{Ru}}}{60 \times 10^{-4} \times D_{\text{Ru}} \times \%Ru} \quad (3)$$

onde  $A_{\text{ent}}$  e  $A_{\text{sai}}$  representam as áreas dos cromatogramas da amônia;  $V$  é a vazão volumétrica em L/min da amônia; 1,5 é o coeficiente estequiométrico para o  $\text{H}_2$ ;  $m_{\text{cat}}$  é a massa do catalisador(g);  $M_{\text{Ru}}$  é o peso molecular do rutênio;  $D_{\text{Ru}}$  é a dispersão de rutênio (%);  $\%Ru$  é a porcentagem de rutênio no catalisador.

## Resultados e Discussão

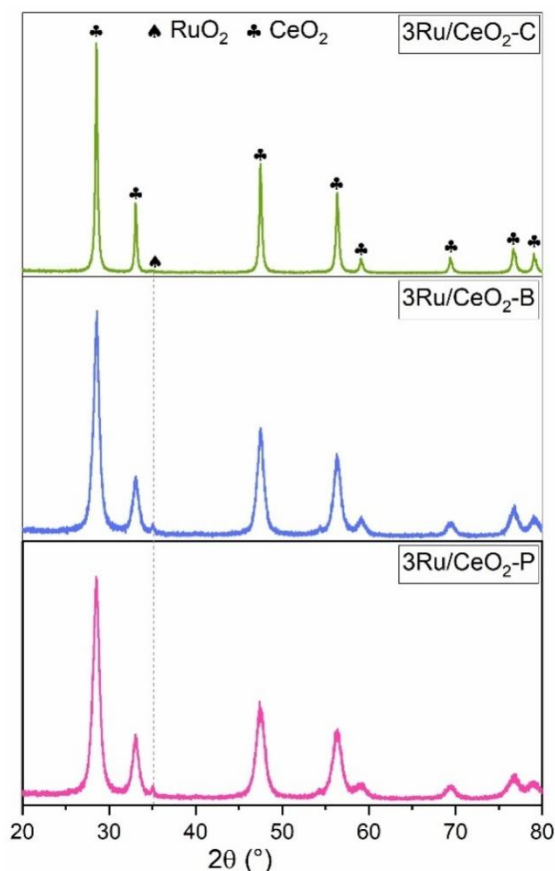
### Caracterização dos catalisadores

A morfologia cristalina dos três suportes de  $\text{CeO}_2$  foi avaliada via MET e é mostrada na Figura 1. O catalisador de  $\text{CeO}_2$ -P (Figura 1a) consiste em partículas de tamanho e forma irregulares, exibindo uma variedade de formas poliédricas, com predominância dos planos cristalográficos de baixa energia  $\{111\}$  (13,14). Em contraste, a amostra  $\text{CeO}_2$ -B (Figura 1b) é composta por uma matriz nanofibrilar que cresce ao longo da direção  $\{110\}$ , apresentando uma mistura de planos de superfície  $\{110\}$  e  $\{100\}$  (11,14). O suporte  $\text{CeO}_2$ -C (Figura 1c) é constituído por cristais com morfologia cúbica, cada um delimitado por seis facetas  $\{100\}$ , com cantos e arestas formados pelos planos  $\{111\}$  e  $\{110\}$  (8,15).



**Figura 1.** Imagens de MET dos suportes: (a)  $\text{CeO}_2$ -P, (b)  $\text{CeO}_2$ -B e (c)  $\text{CeO}_2$ -C.

Todas as amostras exibiram apenas uma única etapa de perda de massa, essas abaixo de 100 °C, o que está relacionado à água livre. A perda total de massa dos catalisadores segue a ordem: 3Ru/ $\text{CeO}_2$ -C (10,27%), 3Ru/ $\text{CeO}_2$ -P (4,48%) e 3Ru/ $\text{CeO}_2$ -B (2,43%). De maneira geral, os catalisadores demonstram maior estabilidade térmica, sem perda significativa de massa até 400 °C.



**Figura 2.** DRX dos catalisadores após a incorporação do Ru.

A estrutura cristalina dos catalisadores à base de  $\text{CeO}_2$  após a incorporação de rutênio foi medida utilizando DRX (Figura 2). Os padrões de DRX revelaram a presença das estruturas cúbicas de fluorita (8,16), com picos de difração característicos do  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 65-2975) em  $28,6^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $56,3^\circ$ ,  $59,1^\circ$ ,  $69,5^\circ$ ,  $76,9^\circ$  e  $79,3^\circ$ , correspondentes às facetas (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420), respectivamente (15,17). Após a dopagem de Ru no suporte  $\text{CeO}_2$ , os picos característicos não se modificaram significativamente, indicando que os metais foram incorporados à estrutura reticulada do  $\text{CeO}_2$ . Além disso, nas amostras foi identificado um pequeno pico em torno de  $35^\circ$ , correspondente ao  $\text{RuO}_2$  (18,19).

As propriedades texturais dos catalisadores foram analisadas utilizando a técnica de fisorção de  $\text{N}_2$ . As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  revelam que os diferentes suportes e todos os catalisadores exibem isotermas típicas do tipo IV, indicando a presença de uma estrutura mesoporosa (20). No entanto, as amostras com morfologia policristalina ( $\text{CeO}_2$ -P e  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -P) apresentam um tipo de histerese H2(b), indicativo de uma ampla distribuição de tamanho de poros. Em contraste, as amostras  $\text{CeO}_2$ -C,  $\text{CeO}_2$ -B,  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -C e  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -B

exibem um laço de histerese do tipo H3, característico de agregados de placas não rígidas (20). Davó-Quinonero e colaboradores (13) também observaram histereses semelhantes para os materiais  $\text{CeO}_2$ -P, -B e -C. Essas observações destacam a sensibilidade da rede porosa do cério à presença de metal e sua dispersão, fatores que podem influenciar criticamente o desempenho catalítico.

A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) dos suportes de óxido de cério com diferentes morfologias segue a ordem:  $\text{CeO}_2$ -C ( $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ) <  $\text{CeO}_2$ -P ( $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) <  $\text{CeO}_2$ -B ( $102 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Essa tendência já foi relatada em outros trabalhos na literatura (8,21). A adição de 3% de Ru reduziu ligeiramente a  $S_{\text{BET}}$  (Tabela 1) em comparação com o suporte original. O diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ) e o volume de poros ( $V_p$ ) dos três catalisadores também diferem entre si e variam de maneira semelhante (Tabela 1). O  $D_p$  de  $23,27 \text{ nm}$  para amostra  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -B sugere um possível alargamento dos poros devido às interações com o metal.

Entretanto, uma tendência diferente é observada para os diâmetros de partículas das nanopartículas de Ru suportadas, que foram calculados com base na quimissorção de CO. O catalisador  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -P apresenta o menor tamanho de partícula de Ni, com  $2,3 \text{ nm}$ , enquanto os catalisadores  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -B e  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -C exibem tamanhos quase idênticos de  $\sim 4 \text{ nm}$ . A estrutura cristalina dos catalisadores  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$  pode ser manipulada suportando as nanopartículas de Ru sobre  $\text{CeO}_2$  com diferentes morfologias.

**Tabela 1.** Características texturais dos catalisadores sintetizados.

| Amostras                     | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup> | $D_p$<br>(nm) <sup>b</sup> | $V_p$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup> | Tamanho<br>de partícula<br>(nm) <sup>c</sup> |
|------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -P | 73                                                         | 8,79                       | 0,226                                            | 2,34                                         |
| $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -B | 80                                                         | 15,01                      | 0,409                                            | 3,79                                         |
| $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -C | 37                                                         | 23,27                      | 0,229                                            | 4,07                                         |

<sup>a</sup> Calculado com base no método BET.

<sup>b</sup> Calculado com base no método BJH.

<sup>c</sup> Determinado por quimissorção de CO.

O perfil de redução metal-suporte nos catalisadores foi realizado por TPR- $\text{H}_2$ , cujos resultados são mostrados na Figuras 3. O perfil de redução do  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -P apresenta picos de redução com máximos em  $128^\circ\text{C}$  e  $143^\circ\text{C}$ . Esses dois picos podem ser atribuídos à redução das espécies  $\text{RuO}_2$  com diferentes tamanhos de partículas (22). Um pico de ombro abaixo de  $114^\circ\text{C}$  foi observado nos catalisadores  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -C e  $3\text{Ru}/\text{CeO}_2$ -B, sendo atribuído à adsorção de

oxigênio e às espécies de Ru(19,23). O pico entre 137°C e 144°C pode ser relacionado às espécies de Ru incorporadas à superfície de cério, e ao oxigênio superficial em CeO<sub>2</sub>, promovido pela presença de interações Ru–O–Ce (19,24). O pico a 830 °C é devido à redução do CeO<sub>2</sub> em bulk (Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup>) (16,21).

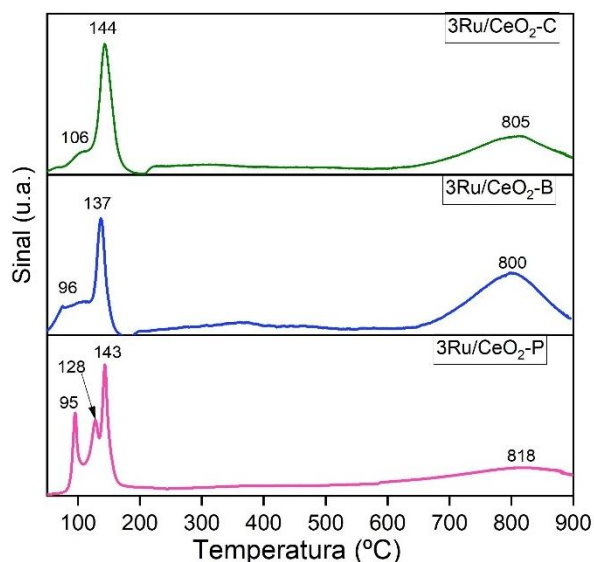


Figura 3. Perfil de redução dos catalisadores.

#### Atividade catalítica

Na Figura 4, a atividade catalítica da decomposição da amônia é apresentada em função da temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a conversão de NH<sub>3</sub> também aumenta. Além disso, conforme a temperatura de reação se aproxima de 600 °C, todos os catalisadores alcançam a decomposição quase completa do NH<sub>3</sub>, aproximando-se do equilíbrio termodinâmico. No entanto, em temperaturas abaixo de 600 °C, o 3Ru/CeO<sub>2</sub>-B apresenta maior conversão de NH<sub>3</sub> do que os outros dois, sendo que o 3Ru/CeO<sub>2</sub>-P apresenta a menor conversão. É amplamente relatado que a morfologia do óxido de cério é estável até certa temperatura. Por exemplo, a estrutura dos bastões de cério começa a colapsar a 600 °C (11).

Assim, as diferenças na atividade catalítica dos três catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> na decomposição da amônia são provavelmente atribuídas às propriedades distintas do Ru quando diferentes morfologias de CeO<sub>2</sub> são usadas como suporte, especialmente às energias de formação das vacâncias de oxigênio. As propriedades da superfície do catalisador também afetam a energia de ligação do vínculo Ru–N e, consequentemente, a dessorção de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, o que por sua vez afeta o desempenho catalítico.

Além disso, o perfil de produção de hidrogênio exibe uma relação linear com a temperatura (Figura 1), atingindo aproximadamente 62,50 mmol/min.g quando os

catalisadores alcançaram 100% de conversão de amônia, acima de 600 °C.

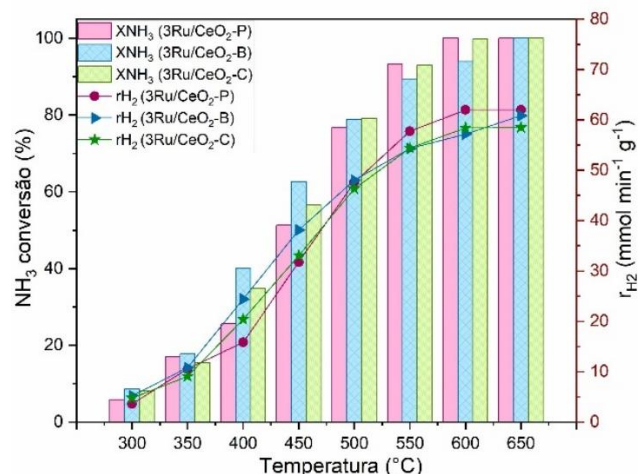


Figura 4. Conversão de NH<sub>3</sub> (%) e taxa de produção de H<sub>2</sub> (rH<sub>2</sub> = mmol/min.g) em função da temperatura.

Para comparar os desempenhos catalíticos obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura, os valores de TOF foram calculados (Tabela 2). Yin e colaboradores (25) relataram um TOF de 1,1 s<sup>-1</sup> (150.000 mL/h.g<sub>cat</sub>) para Ru suportado em CNT a 400 °C, enquanto Wang e colaboradores (26) relataram valores de TOF de 4,8 s<sup>-1</sup> (60.000 mL/h.g<sub>cat</sub>) na mesma temperatura, após promoverem Ru/CNT com K. No estudo de Lucentini e colaboradores (27) o valor de TOF foi de 1,8 s<sup>-1</sup> (13.800 mL/h.g<sub>cat</sub>) a 400 °C para o catalisador de Ru/CeO<sub>2</sub>. No estudo de Hu e colaboradores (7) para o catalisador 1Ru/CeO<sub>2</sub>, o TOF foi 3,2 s<sup>-1</sup> (110.000 mL/h.g<sub>cat</sub>) em 340 °C.

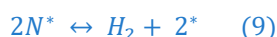
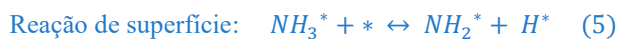
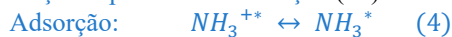
O TOF obtido neste estudo para Ru/CeO<sub>2</sub> a 400 °C (60.000 mL/h.g<sub>cat</sub>) está abaixo da faixa dos valores de TOF reportados para os catalisadores com Ru.

Tabela 2. Dados de dispersão de Ru, conversão de amônia, taxa de produção de H<sub>2</sub> e frequência de reação para os três catalisadores a 400 °C.

| Amostras                | Dispersão de Ru (%) | X <sub>NH3</sub> (%) | r <sub>H2</sub><br>(mmol/g.min) | TOF <sub>H2</sub> <sup>a</sup><br>(s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|
| 3Ru/CeO <sub>2</sub> -P | 47,12               | 25,56                | 15,84                           | 1,887                                                |
| 3Ru/CeO <sub>2</sub> -B | 29,12               | 40,13                | 24,42                           | 4,709                                                |
| 3Ru/CeO <sub>2</sub> -C | 27,12               | 34,88                | 20,40                           | 4,224                                                |

a TOF foram calculados com base no rendimento de formação de H<sub>2</sub> em 400 °C.

A literatura propôs alguns mecanismos de reação para a decomposição do  $\text{NH}_3$  (28), as quais ocorrem na superfície dos catalisadores. Esses mecanismos estão representados nas reações (4) a (9), indicando os fenômenos de adsorção, reação superficial e dessorção (29):



em que \* e  $\text{X}^*$  representam o sítio de superfície e as espécies ligadas ao sítio ativo, respectivamente. A reação (5) ou (9), ou ambas, podem ser as etapas determinantes na decomposição do  $\text{NH}_3$ .

De acordo com Duan et al (29), a etapa determinante é a desidrogenação do  $\text{NH}_3$ , a qual pode ser atribuída à área de superfície do Ru, que atuam como sítios ativos, ou à dispersão do Ru e à área de superfície, conforme demonstram as Tabelas 1 e 2 deste trabalho. Destaca-se, nesse contexto, a influência da estrutura dos materiais sintetizados na dispersão do Ru observada na superfície.

De fato, comparando a dispersão, observa-se que o catalisador 3Ru/CeO<sub>2</sub>-P apresenta o dobro da dispersão de Ru em relação aos catalisadores 3Ru/CeO<sub>2</sub>-B e do 3Ru/CeO<sub>2</sub>-C. Além disso, os tamanhos médios das partículas foram reduzidas pela metade, o que justifica a melhor dispersão e, maior atividade do 3Ru/CeO<sub>2</sub>-P.

O papel do CeO<sub>2</sub> nos três catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> na decomposição de amônia está atribuído às propriedades distintas do Ru sobre diferentes morfologias de CeO<sub>2</sub>, especialmente às energias de formação de vacâncias de oxigênio. Além disso, o Ru metálico favorece o transbordamento de hidrogênio, em razão de redução de  $\text{Ce}^{4+}$  em  $\text{Ce}^{3+}$  (30).

## Conclusões

Este estudo evidenciou que a morfologia do suporte de CeO<sub>2</sub> exerce influência significativa na atividade catalítica dos sistemas 3Ru/CeO<sub>2</sub> para a decomposição da amônia. Dentre os suportes testados, o 3Ru/CeO<sub>2</sub>-B (nanobastões) apresentou o melhor desempenho catalítico em temperaturas abaixo de 600 °C, atribuído à maior facilidade de formação de vacâncias de oxigênio e melhor interação metal-suporte. A pesquisa reforça a importância do controle da morfologia do suporte para otimizar a dispersão do metal ativo e, consequentemente, maximizar a produção de hidrogênio a partir da decomposição da amônia.

## Referências

- Adamou P, Bellomi S, Hafeez S, Harkou E, Al-Salem SM, Villa A, et al. *Catal. Today*. **2023**, 2, 114022.
- Li G, Yu X, Yin F, Lei Z, Zhang H, He X. *Catal. Today*. **2022**, 402, 45–51.
- Su T, Guan B, Zhou J, Zheng C, Guo J, Chen J, et al. *Energy & Fuels*. **2023**, 37, 8099–8127.
- Lucentini I, Garcia X, Vendrell X, Llorca J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 18560–18611.
- Zhu N, Yang F, Hong Y, Liang J. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2025**, 98, 1243–1261.
- Yin SF, Xu BQ, Ng CF, Au CT. *Appl. Catal. B*. **2004**, 48, 237–241.
- Hu XC, Fu XP, Wang WW, Wang X, Wu K, Si R, et al. *Appl. Catal. B*. **2020**, 268, 118424.
- Cao Y, Zhao L, Gutmann T, Xu Y, Dong L, Buntkowsky G, et al. *Journal of Physical Chemistry C*. **2018**, 122, 20402–20409.
- Zhang X, You R, Li D, Cao T, Huang W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, 9, 35897–35907.
- Sun S, Jiang Q, Zhao D, Cao T, Sha H, Zhang C, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2022**, 169, 112918.
- Chen C, Fan X, Zhou C, Lin L, Luo Y, Au C, et al. **2023**, 41, 1014–1021.
- Lucentini I, Casanovas A, Llorca J. *Int J Hydrogen Energy*. **2019**, 44, 12693–12707.
- Davó-Quiñero A, López-Rodríguez S, Chaparro-Garnica C, Martín-García I, Bailón-García E, Lozano-Castelló D, et al. *Catalysts*. **2021**, 11.
- Divins NJ, Casanovas A, Xu W, Senanayake SD, Wiater D, Trovarelli A, et al. *Catal. Today*. **2015**, 253, 99–105.
- Gao Y, Hu E, Yi Y, Yin G, Huang Z. *Fuel Processing Technology*. **2023**, 244.
- Liu H, Zhang Y, Liu S, Li S, Liu G. *Chemical Engineering Journal*. **2023**, 473.
- Majumder D, Chakraborty I, Mandal K. *RSC Adv*. **2020** 10, 22204–22215.
- Lucentini I, García Colli G, Luzi C, Serrano I, Soler L, Divins NJ, et al. *Chemical Engineering Journal*. **2022** 427.
- Huang H, Dai Q, Wang X. *Appl Catal. B*. **2014**, 158–159, 96–105.
- Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. *Pure and Applied Chemistry*. **2015**, 87, 1051–1069.
- Wang F, Li C, Zhang X, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Catal.* **2015**, 329, 177–186.
- Wang M, Weng W, Zheng H, Yi X, Huang C, Wan H. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2009**, 18, 300–305.

23. Guo Y, Mei S, Yuan K, Wang DJ, Liu HC, Yan CH, et al. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6203–6215.
24. Fukuhara C, Hirata N, Ozaki R, Watanabe R. *Journal of Chemical Engineering of Japan.* **2023**, 56.
25. Yin SF, Zhang QH, Xu BQ, Zhu WX, Ng CF, Au CT. *J Catal.* **2004**, 224,384–396.
26. Wang SJ, Yin SF, Li L, Xu BQ, Ng CF, Au CT. *Appl Catal B.* **2004**, 52, 287–99.
27. Lucentini I, García Colli G, Luzi CD, Serrano I, Martínez OM, Llorca J. *Appl Catal B.* **2021**286.