

УДК 544.47+544.146.5

**Е. В. Ищенко, С. В. Гайдай*, А. Г. Дяченко,
Э. В. Прилуцкий, А. А. Беда, Т. М. Захарова** (г. Киев)
*gaidaisv@mail.ru

Оксидная Si–Co–Fe-система, нанесенная на углеродные нанотрубки, синтезированные на Fe₂O₃

Исследована каталитическая активность нанесенных на углеродные нанотрубки кислородсодержащих Si–Co–Fe-катализаторов в реакции окисления CO. Углеродные нанотрубки были синтезированы на Fe₂O₃-катализаторе. Показано, что активность оксидных Si–Co–Fe-катализаторов зависит от обработки исходного металлоуглеродного материала, содержания и технологии нанесения активной составляющей. Согласно данным рентгенофазового анализа, термодесорбционной масс-спектрометрии и трансмиссионной электронной микроскопии, активная составляющая представляет собой смесь фаз Si₂(OH)₃NO₃ и SiO₂, соотношение и распределение которых зависит от оптимальных условий синтеза катализатора, за счет чего происходит структурное формирование активных центров в реакции окисления CO. Наличие в поверхностном слое массивной оксидной Si–Co–Fe составляющей, полученной путем однократного нанесения активной компоненты на углеродные нанотрубки, обуславливает более высокую активность катализаторов в окислении CO по сравнению с катализаторами, полученными при ее поэтапном нанесении.

Ключевые слова: окисление CO, нанесенные оксидные катализаторы, углеродные нанотрубки.

Со времени своего открытия в 1991 году углеродные нанотрубки (УНТ) стали объектом интенсивных исследований благодаря своим уникальным свойствам: высокой удельной поверхности, отличию структуры внутренней и внешней поверхности трубчатых наночастиц, наличию большого количества активных центров на торцах. Все перечисленное, несомненно, очень важно для катализа [1–4].

Как показали исследования, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами [5–7]. Чтобы открыть нанотрубку, надо удалить верхнюю часть – крышечку. Один из способов удаления заключается в отжиге нанотрубок при высоких температурах в течение нескольких часов в потоке углекислого газа [6–8]. В результате окисления около 10 % всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой способ разрушения закрытых концов нанотрубок – выдержка в концентрированной азотной кислоте. В результате такой обработки становятся открытыми 80 % нанотрубок [8].

Открытые нанотрубки могут заполняться разными веществами, что имеет практическое значение, так как можно синтезировать нанотрубки с определенными свойствами [5–7]. Исследования показали, что к поверхностям нанотрубок можно присоединять различные радикалы, образующие каталитические центры, это позволяет использовать их в гетерогенном катализе в качестве подложки [4, 8, 9].

© Е. В. ИЩЕНКО, С. В. ГАЙДАЙ, А. Г. ДЯЧЕНКО, Э. В. ПРИЛУЦКИЙ, А. А. БЕДА, Т. М. ЗАХАРОВА, 2014

Оксиды переходных металлов, таких как Fe, Co, Cu, и их смеси являются известными катализаторами важной для экологического катализа реакции окисления CO [10]. Авторами было показано [10–13], что среди катализаторов оксидная Cu–Co–Fe-система является уникальной и высокоактивной в окислении CO. Особенность этой системы – наличие фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [14, 15].

Целью данной работы было изучение каталитической активности в окислении CO и физико-химических характеристик оксидной Cu–Co–Fe-системы, нанесенной на нанотрубки, синтезированные на Fe_2O_3 -катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали УНТ, синтезированные путем диспропорционирования CO на наноразмерном Fe_2O_3 -катализаторе и очищенные азотной кислотой [4].

Нанесенные на УНТ оксидные Cu–Co–Fe-катализаторы (90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe)* получали пропиткой по влагоемкости УНТ нитратными растворами, содержащими металлы в определенных соотношениях. Продолжительность пропитки составляла 6 ч, температура сушки – 80–100 °С на протяжении 12 ч. Активную составляющую наносили разными способами: однократной и поэтапной пропитками (каждый этап заканчивался сушкой), ее содержание варьировали от 5 до 45 % (по массе).

Активность в окислении CO в газовой смеси $2\text{CO} + 20\text{O}_2 + 78\text{He}$ (% (по объему), общий поток – 0,1 л/мин, масса образца – 1 г) изучали в проточном реакторе с хроматографическим контролем состава реакционной смеси с использованием детектора по теплопроводности (хроматограф Shimadzu GC-2014, Япония). Мерой активности служила температура достижения 100 %-ного превращения CO (t_{100}).

После проведения каталитического эксперимента образцы переносили в кварцевую кювету максимально быстро для сохранения поверхностного состояния и записывали термодесорбционные (ТД) спектры; скорость нагрева образца составляла 10 °С·мин⁻¹. Для регистрации десорбированных с поверхности частиц использовали однополярный квадрупольный масс-спектрометр MX7304A (АО “Selmi”, г. Сумы).

Исследование пористости катализаторов, размера пор и распределения пор по радиусам проводили на основе адсорбционно-десорбционных данных по азоту (носитель – гелий) на установке KELVIN 1042 (“Costech Microanalytical”).

Исследованные образцы были изучены при помощи трансмиссионного электронного микроскопа JEM-100CX (JEOL Ltd, Япония).

Удельную поверхность образцов измеряли хроматографически по низкотемпературной адсорбции аргона; газом-носителем был гелий (80 %), газом-адсорбатом – аргон (20 %).

Рентгеновский фазовый анализ проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Обработку дифракционных спектров проводили методом полнопрофильного анализа [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукт взаимодействия Fe_2O_3 с оксидом углерода (II) представляет собой систему из пяти фаз: углеродных структур, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_5C_2 и Fe [4, 8,

* Здесь и далее состав катализаторов приведен в % (по массе).

17], причем содержание неуглеродной фазы составляет 20 % от общей массы исходного материала. После очищения азотной кислотой содержание катализатора синтеза УНТ существенно уменьшается и на фоне большого количества неупорядоченной углеродной фазы (фрактальные структуры) наблюдается сравнительно небольшое количество УНТ диаметром до 50 нм.

Исследование структурно-адсорбционных характеристик наноуглеродной смеси до и после кислотной обработки [18] показало, что в процессе очищения происходят структурные изменения составляющих смеси (увеличение удельной поверхности и объема пор (табл. 1)). Процедура очищения в результате интеркалирующего и окислительного действия азотной кислоты, открытия окончаний нанотрубок и удаления металлосодержащих частиц из их внутренних пустот [17] обуславливает увеличение дисперсности носителя.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные свойства носителя и нанесенных на него оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов

Содержание активной составляющей, % (по массе)	$S_{уд}, м^2/г$	Мезопоры		Микропоры	
		$S_{уд}, м^2/г$	$V, мм^3/г$	$S_{уд}, м^2/г$	$V, мм^3/г$
0 (до очистки HNO_3)	7,9	7,7	29,3	0,2	0,1
0 (очищенный)	49,4	44,7	127,3	4,7	1,7
10+5	45,6	37,8	114,4	7,8	2,7
15	90,8	54,5	94,6	36,3	12,8

Исследование активности УНТ в реакции окисления CO показало, что при повышении температуры в интервале 270–280 °C достигается 70 %-ное превращение CO в CO_2 и одновременно резкое возрастание количества CO (около 10 % от заданного) и спонтанное увеличение температуры на 100 °C при отключении внешнего нагрева. После окончания эксперимента в исследуемом образце наблюдается образование фазы Fe_3O_4 красного цвета. Можно предположить, что в нанотрубках во время синтеза на Fe_2O_3 образуются карбонилы железа разного состава [10], которые разлагаются во время каталитического эксперимента.

ТД-исследование УНТ, проведенное сразу после первого цикла каталитического эксперимента, подтверждает деструкцию карбониллов железа, так как на ТД-спектре четко наблюдается большое количество CO ($m/z = 28$) в температурном интервале 60–280 °C и Fe ($m/z = 56$) – в интервале 60–140 °C (рис. 1).

Исследование активности нанесенных на УНТ оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов показало непосредственное влияние метода нанесения активной фазы на формирование каталитически активных центров на поверхности. Для всех образцов представленной серии наблюдали увеличение каталитической активности при нанесении активной составляющей однократно (табл. 2). Образец Cu–Co–Fe/УНТ с содержанием активной составляющей 15 % (образец б), нанесенной таким образом, проявляет более высокую каталитическую активность ($T_{100} = 128$ °C) по сравнению с образцами 5 и 7 с аналогичным ее содержанием, но нанесенной в два этапа ($T_{100} = 193$ и 206 °C соответственно). Разница температур ΔT_{100} составляет 65–78 °C. Учитывая, что массивный оксидный Cu–Co–Fe-катализатор состава 90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe [11, 13–15]

проявляет высокую каталитическую активность ($T_{100} = 102\text{ }^{\circ}\text{C}$), можно предположить, что в процессе поэтапного нанесения активной составляющей на УНТ последняя рассеивается по поверхности и в порах, что уменьшает доступность активных центров в реакции окисления СО и, соответственно, приводит к уменьшению каталитической активности образцов.

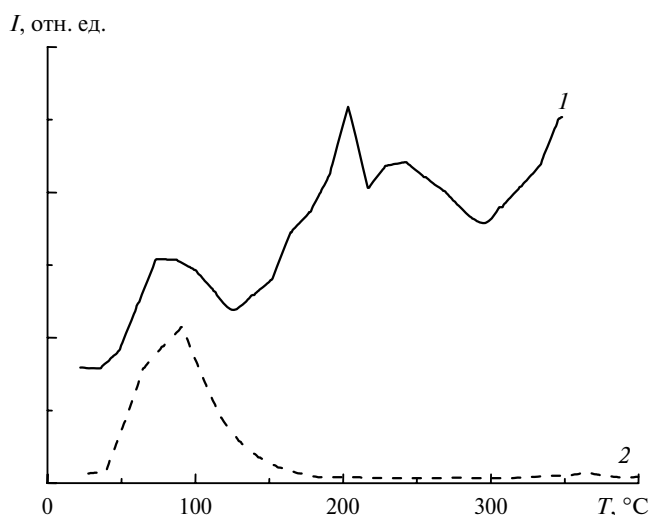


Рис. 1. ТД-спектры углеродных нанотрубок, синтезированных на Fe_2O_3 : 1 – CO ($m/e = 28$), 2 – Fe ($m/e = 56$).

Таблица 2. Состав катализаторов, их активность T_{100} и значение удельной поверхности $S_{уд}$

Образец	Содержание активной составляющей, % (по массе)	T_{100} , $^{\circ}\text{C}$	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	
			до реакции	после реакции
1	0	–	50	239
2	5	196	15	37
3	5+5	205	24	36
4	10	184	15	47
5	5+10	193	28	37
6	15	128	22	91
7	10+5	206	25	46
8	10+10	190	15	42
9	20	176	3	41
10	25	144	9	35
11	45	164	35	39

Для изучения состояния поверхности образцы после проведения каталитического эксперимента переносили в кварцевую кювету и исследовали методом ТД-масс-спектрометрии. На ТД-спектрах всех образцов наблюдали большое количество воды, которая адсорбируется поверхностью в диссоциативной форме, о чем свидетельствует симметричная форма десорбционных пиков воды (рис. 2) [19]. CO_2 адсорбируется на поверхности образцов в моле-

кулярном виде (ТД-пики CO_2 имеют асимметричную форму) и образует несколько форм, которые условно можно разделить на α_1 -форму с энергией активации десорбции E_d до 110 кДж/моль (соответствует физически адсорбированной форме воды), α_2 -форму с $E_d = 110\text{--}150$ кДж/моль (одноточечная адсорбция), α_3 -форму с $E_d > 150$ кДж/моль (более прочно связанная с поверхностью α -форма CO_2).

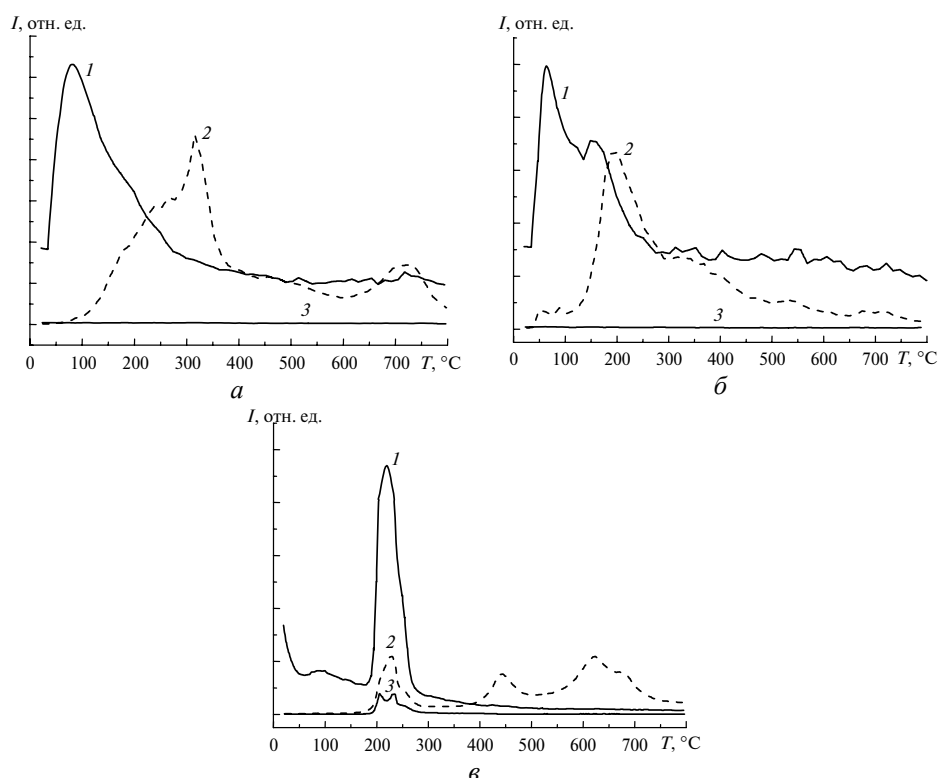


Рис. 2. ТД-спектры УНТ (а) и каталитических систем на основе УНТ(Fe_2O_3) после работы в реакционной среде: 15(Cu-Co-Fe)/УНТ (б), (10+5)(Cu-Co-Fe)/УНТ (в); 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – O_2 .

На ТД-спектре УНТ, очищенных азотной кислотой, после катализа наблюдается большое количество слабосвязанной с поверхностью воды, которая десорбируется до температуры 300 °С, и несколько пиков CO_2 в интервале температур 150–370 °С (см. рис. 2, а). Так как носитель проявляет невысокую каталитическую активность в окислении CO и при 300 °С превращает CO в CO_2 на 70 %, то можно объяснить появление ТД-пигов CO_2 в этом температурном интервале работой носителя как катализатора.

Анализ ТД-спектров Cu-Co-Fe/УНТ указывает на изменение адсорбционных свойств поверхности исследуемых катализаторов в зависимости от стадийности приготовления нанесенных систем. На ТД-спектре 15(Cu-Co-Fe)/УНТ наблюдали пики воды большой интенсивности, которая выделяется до температуры 300 °С, и пик CO_2 с $E_d = 135$ кДж/моль, соответствующий α_2 -форме, интенсивность которой значительно больше, чем других α -форм (см. рис. 2, б). Для сравнения приведен ТД-спектр образца (10+5)(Cu-Co-Fe)/УНТ, полученного нанесением активной составляющей в два этапа (см. рис. 2, в), на котором видно наличие разных форм CO_2 соизмеримой интен-

сивности, причем α_2 -форма CO_2 для этого образца имеет бóльшую ($E_d = 140$ кДж/моль) энергию активации, чем для аналогичного катализатора, полученного однократным нанесением активной составляющей. Таким образом, для самого активного катализатора $15(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ наблюдается образование на поверхности α_2 -формы CO_2 с меньшей энергией активации десорбции (температура максимума пика сдвинута в область более низких температур) и интенсивность этой формы CO_2 наибольшая, что может свидетельствовать об образовании большего количества активных центров при нанесении активной составляющей в один этап.

Данные рентгеновского фазового анализа указывают на образование двух фаз CuO и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ при нанесении Cu-Co-Fe системы из нитратных растворов на УНТ, очищенные азотной кислотой. Согласно [11–15], активной составляющей является именно фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, термостабильность которой для массивных катализаторов определяется температурой $180\text{--}200$ °С. Содержание этой активной фазы для исследуемых образцов составляет $\sim 30\%$ как до, так и после каталитического эксперимента. Для катализатора $15(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}$ соотношение массового содержания фаз $\text{CuO}:\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ до реакции составляет 6:4, а после работы катализатора в реакционной среде изменяется до 7:3. Такое уменьшение количества фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ за время работы катализатора наблюдается вследствие термического разложения поверхностных массивов $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ до CuO .

Измерение удельной поверхности для всех исследуемых катализаторов показало, что при нанесении оксидной Cu-Co-Fe -системы на УНТ происходит блокирование поверхности носителя, о чем свидетельствует уменьшение значений $S_{\text{уд}}$ от 50 м²/г для УНТ до $5\text{--}35$ м²/г для нанесенных катализаторов (см. табл. 2). После работы катализаторов в реакционной среде наблюдается некоторое изменение $S_{\text{уд}}$ для всех исследованных образцов. Для УНТ значение $S_{\text{уд}}$ увеличивается почти в 5 раз и составляет 240 м²/г. Такое изменение поверхности связано, по-видимому, со структурными изменениями в результате агрессивного влияния CO_2 и кислорода на сам носитель. Кроме того, разложение образованной на носителе фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ до CuO [11, 12] также сказывается на величине удельной поверхности всех исследованных катализаторов. Для самого активного катализатора $15\text{Cu-Co-Fe}/\text{УНТ}$ значение $S_{\text{уд}}$ изменяется в наибольшей мере и после проведения каталитического эксперимента составляет 91 м²/г.

Структурно-морфологические особенности образцов были изучены методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). На рис. 3 представлены микроснимки катализаторов с одинаковым содержанием активной составляющей – $15(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}$ (см. рис. 3, а) и $(10+5)(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}$ (см. рис. 3, б). Анализ микрофотографий показал, что после каталитического эксперимента на катализаторе $15(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}$ происходит разрушение нанотрубок (см. рис. 3, а). Наблюдается появление островков смеси активных оксидных компонент с достаточно большой (от 100 до 1900 нм²) площадью видимой поверхности.

Образец $(10+5)(\text{Cu-Co-Fe})/\text{УНТ}$ представляет собой смесь неупорядоченной углеродной фазы и остаточных количеств УНТ с вкраплениями активной составляющей (см. рис. 3, б). На ТЭМ-снимках на фоне неупорядоченной углеродной фазы видны нанотрубки с мелкими частичками активной компоненты. Диаметр нанотрубок составляет $80\text{--}90$ нм (см. рис. 3, б), а до нанесения активной составляющей – 50 нм. Хорошо виден внутренний канал УНТ. Характер распределения частичек активной составляющей указывает, скорее

всего, на их поверхностное распределение. Таким образом, можно предположить, что при однократном нанесении оксидной Cu–Co–Fe-системы на УНТ в поверхностном слое образуется массивная активная составляющая и, как следствие, увеличивается каталитическая активность образцов. При поэтапном нанесении оксидной Cu–Co–Fe-системы на УНТ наблюдается рассеивание активной составляющей на поверхности и в порах носителя, что неблагоприятно сказывается при катализе.

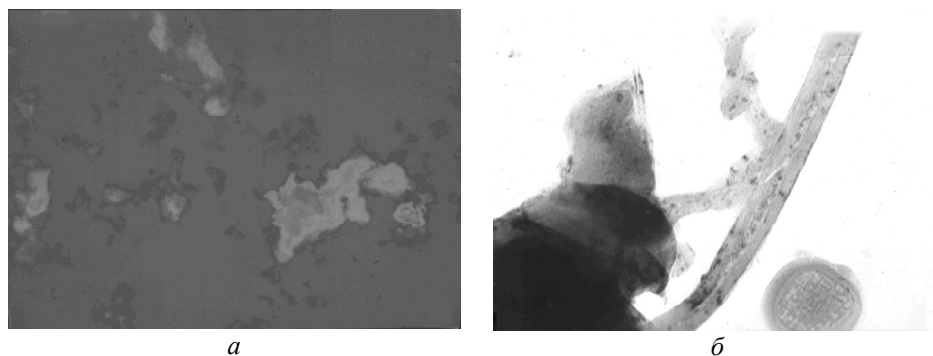


Рис. 3. ТЭМ-снимки нанесенных на УНТ катализаторов с одинаковым содержанием активной составляющей: 15(Cu–Co–Fe)/УНТ, $\times 14 \cdot 10^3$ (а); (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ, $\times 72 \cdot 10^3$ (б).

Для объяснения влияния метода нанесения активной составляющей на поверхностные структурные характеристики и, как следствие, на активность нанесенных на УНТ катализаторов, были проведены адсорбционно-десорбционные исследования (по методу БЭТ) систем с одинаковым (15 % (по массе)) содержанием активной составляющей. В табл. 1 для сравнения представлены данные отмытых азотной кислотой УНТ без активной составляющей.

Двукратное увеличение значения $S_{уд}$ для более активного образца 15(Cu–Co–Fe)/УНТ скорее всего связано с дефектностью образованных кристаллов. Такое предположение подтверждается наличием большого количества микропор в поверхностном слое (см. табл. 1). Следовательно, значительная структурная неоднородность активной составляющей обуславливает увеличение каталитической активности образца.

Образец (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ содержит много мезопор (см. табл. 1). Ширина и объем мезопор отвечают трубчатой структуре самого носителя. Согласно этому предположению, при поэтапном нанесении активной составляющей на УНТ сохраняется большее количество нанотрубок, чем при нанесении такого же ее количества за один раз. Уменьшение общей $S_{уд}$ этого образца можно объяснить прилипанием частичек активной составляющей к поверхности неупорядоченной углеродной фазы носителя и декорированием боковой поверхности нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Исследование нанесенных оксидных Cu–Co–Fe/УНТ-катализаторов показало, что их активность в реакции окисления СО в значительной степени обусловлена структурными особенностями носителя и способом нанесения активной составляющей. Наивысшую активность проявляет образец 15(Cu–Co–Fe)/УНТ с однократным нанесением активной составляющей за счет наи-

большого содержания фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, которая формируется в поверхностном слое нанотрубок.

Методами ТЭМ и БЭТ установлена возможность реализации разного распределения активных центров в поверхностном слое катализаторов – с разрушением УНТ и образованием массивной активной составляющей, а также с рассеиванием последней на поверхности и в порах носителя. Для наиболее активного катализатора ($15(\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe})/\text{УНТ}$) преобладает массивная активная составляющая, которая, согласно ТД-данным, обеспечивает появление α_2 -формы CO_2 с меньшей энергией активации.

Досліджено каталітичну активність нанесених на вуглецеві нанотрубки кисневмісних $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ -каталізаторів в реакції окиснення CO . Вуглецеві нанотрубки було синтезовано на Fe_2O_3 -каталізаторах. Показано, що активність оксидних $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ -каталізаторів залежить від обробки вихідного металвуглецевого матеріалу, вмісту і технології нанесення активної складової. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, термодесорбційної мас-спектрометрії і трансмісійної електронної мікроскопії, активна складова є сумішшю фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і CuO , співвідношення і розподіл яких залежить від оптимальних умов синтезу катализатора, за рахунок чого відбувається структурне формування активного центра в реакції окиснення CO . Наявність в поверхневому шарі масивної оксидної $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ складової, отриманої шляхом нанесення активної компоненти на вуглецеві нанотрубки одноразово, обумовлює вищу активність катализаторів в окисненні CO в порівнянні з катализаторами, отриманими при її поетапному нанесенні.

Ключові слова: окиснення CO , нанесені оксидні катализатори, вуглецеві нанотрубки.

The catalytic activity of $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ catalysts supported on carbon nanotubes (the latter were synthesized on Fe_2O_3) in reaction of CO oxidation was studied. It was shown that the activity of the oxide $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ catalysts depends on the treatment of original Metal-Carbon material, the quantity and the application technology of the active mass. The active mass according to the data of X-ray analysis contains two phases $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and CuO . TD spectra and TEM data shown that the ratio and the distribution of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and CuO depend on the optimal synthesis conditions of the catalyst, due to which structural formation of the sites, that are active in CO oxidation occurs. The high activity of the catalysts produced by deposition an active components on the carbon nanotubes in one stage is the result of the formation of bulk oxide $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ mass, and this bulk oxide $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Fe}$ mass does not form in the case of deposition of the active components in several subsequent stages.

Keywords: CO oxidation, supported oxide catalysts, carbon nanotubes.

1. Сухно И. В., Бузько В. Ю. Углеродные нанотрубки. Часть I. Высокотехнологические приложения // Краснодар: КубГУ, 2008. – 55 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
4. Prilutskiy O., Katz E. A., Shames A. I. et al. Synthesis of carbon nanomaterials by a catalytic disproportionation of carbon monoxide // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2005. – **13**, Supp. 1. – P. 53–66.
5. Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А. и др. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок // Российские нанотехнологии. – 2013. – **8**, № 11–12. – С. 35–39.
6. Simunin M., Nevolin V. Effect of synthesis temperature on the structure of carbon nanotubes and nanofibers // Book of Abstracts “14 Int. Conf. on the Science and Applications of nanotubes” – Espoo, Finland. – 2013. – P. 74.
7. Мележик А. В., Смыков М. А. Влияние параметров технологических режимов на выращивание углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов // Вестник ПГТУ. – 2010. – **16**, № 4. – С. 904–909.

8. *Ovsienko I. V., Len T. A., Matzui L. Yu. et al.* The effect of thermal and chemical treatment on the structural and phase composition of nanocarbon materials // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2006. – **26**. – P. 1180–1184.
9. *Ищенко Е. В., Яцимирский В. К., Дяченко А. Г. и др.* Оксидные Cu–Co–Fe катализаторы окисления CO, нанесенные на углеродные нанотрубки // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2006. – **42**, № 4. – С. 222–226.
10. *Крылов О. В.* Гетерогенный катализ: Учеб. пособие для вузов – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. – 679 с.
11. *Яцимирский В. К., Максимов Ю. В., Суздаев И. П. и др.* Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe–Co–Cu катализаторов в реакции окисления CO // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2003. – **39**, № 6. – С. 70–72.
12. *Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В.* Fe–Co–Cu оксидні катализатори в реакції окиснення CO // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2004. – Вип. 10. – С. 128–131.
13. *Veselovskii V. L., Yatsimirskii V. K., Ishchenko O. V. et al.* The Cu–Co–Fe system in CO oxidation reaction in the presence of hydrogen // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2012. – **50**, N 11–12. – P. 744–748.
14. *Byeda O. A., Ischenko E. V., Gromovoy T. Yu. et al.* Characterization of precursors of the catalysts of CO oxidation containing gerhardite phase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ // *Global J. Phys. Chem.* – 2011. – **2**, N 1. – P. 39–47
15. *Veselovskiy V. L., Ischenko E. V., Gayday S. V., Lisnyak V. V.* A high efficient two phase $\text{CuO}/\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3(\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ composite catalyst for CO-PROX reaction // *Catal. Commun.* – 2012. – **18**. – P. 137–141.
16. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх рентгенівськими дифракційними спектрами // *Зб. праць II Міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”*, Львів, 14–16 жовт. 1997 р. – Львів, 1997. – С. 260–263.
17. *Pan C., Xu X.* Synthesis of carbon nanotubes from ethanol flame // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – **21**, N 15. – P. 1207–1210.
18. *Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.* The determination of pore volume and area determinations in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – **73**. – P. 373–380.
19. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. – М.: Мир. – 1981. – 540 с.

Киевский национальный ун-т
им. Тараса Шевченко
Ин-т химии поверхности
им. А. А. Чуйко НАН Украины
Ин-т проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 02.01.14