

УДК 541.1+541.128

**Е. В. Ищенко\*, С. В. Гайдай, Т. М. Захарова,  
А. В. Яцимирский, Я. С. Шевчук**

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
г. Киев, Украина

\*isch@voliacable.com

### **Изучение кинетических закономерностей окисления СО на Cu–Co–Fe оксидных катализаторах, массивном и нанесенных на углеродные нанотрубки**

*Изучено влияние катализаторов синтеза углеродных нанотрубок, а также технологии нанесения активной оксидной Cu–Co–Fe-массы, на кинетические закономерности реакции окисления СО. Показано, что, как для массивных оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов, так и для нанесенных на углеродные нанотрубки, экспериментальные данные согласуются с кинетической схемой Или-Ридила. На основании предложенного механизма рассчитаны эффективные константы скорости реакции разными методами и показана перспективность использования нанесенных на углеродные нанотрубки оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов.*

**Ключевые слова:** катализатор, монооксид углерода, кинетика, углеродные нанотрубки, оксидная Cu–Co–Fe-система.

Одной из проблем экологического катализа и, в частности, очистки воздуха от примесей СО в закрытых помещениях является поиск высокоактивных низкотемпературных каталитических систем. Реакция окисления СО очень важна для экологического катализа. Известно, что смешанные оксидные катализаторы на основе переходных металлов успешно конкурируют с традиционными платиновыми и могут быть перспективными для дальнейшего использования [1–3].

Путем оптимизации состава, усовершенствования технологии приготовления и создания нанесенных систем на основе ранее изученных сложных оксидных композиций, активных при низких температурах [4–8], возможно получение катализаторов, значительно превышающих по активности первично выбранный объект.

Из литературы известно два механизма окисления СО: механизм Или-Ридила и Ленгмюра-Хиншельвуда [9–11]. Для катализаторов, работающих при низких температурах, характерным является прохождение реакции окисления СО по механизму, согласно которому СО и О<sub>2</sub> взаимодействуют из адсорбированного состояния.

В последнее время большой интерес исследователей в области катализа вызывают углеродные носители. Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве носителей для катализаторов в окислительных реакциях определяется их химической стойкостью к агрессивным средам и развитой поверхностью. В [4–6] была показана перспективность использования нано-

трубок как основы для катализаторов. Среди массивных сложных оксидных катализаторов для реакции окисления СО высокую активность проявляет Cu–Co–Fe-система, особенностью которой является наличие фазы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  [1, 2, 7, 8, 12, 13].

Целью данной работы было изучение кинетических особенностей реакции окисления СО на оксидной Cu–Co–Fe-системе, массивной и нанесенной на углеродные нанотрубки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные в нашей лаборатории систематические исследования физико-химических характеристик оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов различного состава показали достаточно высокую их активность в окислении СО (температуры полного превращения СО ( $t_{100}$ ) варьировались в пределах 100–160 °С). Оксидный катализатор состава 90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe\*, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь фаз  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и CuO, среди ряда исследованных образцов проявлял наивысшую активность  $t_{100} = 102$  °С [1, 2]. Авторами разработана методика нанесения активной оксидной Cu–Co–Fe-массы на разные углеродные носители (терморасширенный графит, косточковый активированный уголь, уголь марки СКН, углеродные нанотрубки [4–6, 12, 13, 15, 16]). Особого внимания заслуживают оксидные Cu–Co–Fe-катализаторы, нанесенные на УНТ, так как проявляют более высокую активность в окислении СО по сравнению с исходным массивным образцом [4–6].

Нанесенные оксидные Cu–Co–Fe-катализаторы получали пропиткой по влагоемкости УНТ нитратными растворами, содержащими металлы в определенных соотношениях. Сами углеродные нанотрубки были синтезированы методом термокаталитического разложения СО на оксидах никеля (УНТ(NiO)) и кобальта (УНТ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )) и очищенные нитратной кислотой [14]. Количество активной массы варьировали от 5 до 45 %. Оксидную Cu–Co–Fe-массу наносили за один раз и поэтапно. Продолжительность пропитки составляла 6 ч, температура сушки – 80–100 °С на протяжении 6 ч. Окончательную сушку образцов проводили в реакционной газовой среде  $2\text{CO} + 20\text{O}_2 + 78\text{He}$  (в % (по объему)) при 100 °С до полного удаления влаги

Исследования кинетики окисления СО на оксидных Cu–Co–Fe-катализаторах проведены в проточно-циркуляционном реакторе с хроматографическим контролем состава реакционной смеси с использованием детектора по теплопроводности (хроматограф Shimadzu GC-2014, Япония). Для изучения кинетических закономерностей были выбраны следующие образцы: массивный катализатор 90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe; (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO); 20(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO); 15(Cu–Co–Fe)/УНТ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) и (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ). Состав газовой смеси соответствовал  $2\text{CO} + 10\text{O}_2 + 88\text{He}$  (в % (по объему)), общий поток составлял  $1,67 \cdot 10^{-6}$  л/с; масса образца – 0,3 г. Концентрацию СО изменяли в пределах  $(2,23–12,3) \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $C_{\text{O}_2} = \text{const} = 4,46 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрацию кислорода изменяли в интервале  $(0,45–4,46) \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $C_{\text{CO}} = \text{const} = 8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Продолжительность измерений скорости реакции при каждой температуре составляла 30 мин. Зависимости скорости реакции от концентрации соответствующих компонентов при атмосферном давлении и фиксированной температуре были проанализированы в интервале 20–170 °С. Контроль температуры осуществляли при помощи термопары хромель–копель.

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

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа была определена структура исследуемых образцов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований каталитической активности полученных образцов представлены в табл. 1, а также в [5, 6]. Выбор катализаторов для изучения кинетических особенностей оксидной Cu–Co–Fe-системы в реакции окисления СО базировался на наличии значительных расхождений в активностях образцов в зависимости от количества и последовательности нанесения активной оксидной массы на УНТ:

- (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO) и 20(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO),  $t_{100} = 47$  и  $169$  °С соответственно;
- 15(Cu–Co–Fe)/УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  $t_{100} = 95$  и  $174$  °С соответственно;
- массивного оксидного Cu–Co–Fe-катализатора с содержанием 90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe,  $t_{100} = 102$  °С.

**Таблица 1. Каталитическая активность ( $t_{100}$ ) оксидных Cu–Co–Fe систем на УНТ разной морфологии**

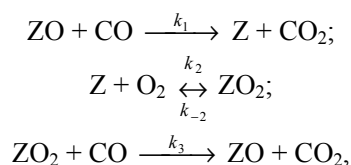
УНТ, синтезированные на оксидах	$t_{100}$ , °С				
	Количество активной массы, % (по массе)				
	0	15	10+5	10+10	20
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	95	174	140	124
NiO	222	174	210	47	169

Примечание. Двукратность и последовательность нанесения оксидного компонента обозначена знаком +.

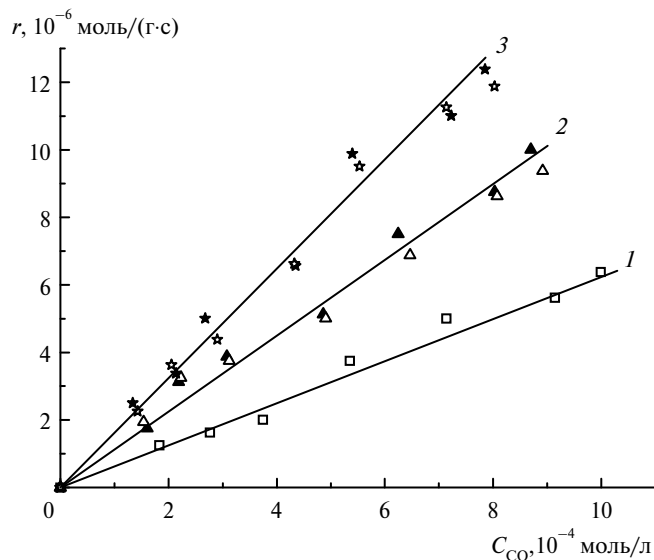
В [1, 2, 4–6, 8] показано, что возрастание активности катализатора напрямую связано с образованием в поверхностном слое УНТ фазы Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, отвечающей за низкотемпературное окисление СО. Таким образом, большой интерес представляет изучение роли носителя и методики нанесения активной массы на кинетические параметры реакции окисления СО.

Согласно полученным результатам, для всех исследованных образцов наблюдали линейные зависимости скорости реакции окисления от концентрации СО в исследованном интервале температур, что указывает на первый порядок реакции по СО (рис. 1, а). Зависимости скорости реакции от концентрации O<sub>2</sub> имеют вид кривых, которые выходят на насыщение (рис. 1, б). При малых концентрациях кислорода наблюдали первый порядок по O<sub>2</sub>, а при больших концентрациях – нулевой. Идентичность в зависимостях  $r = f(C_{CO})$  и  $r = f(C_{O_2})$  свидетельствует о том, что механизм реакции окисления СО не зависит от того, на массивном катализаторе проходит процесс окисления или на нанесенном на УНТ. Порядок нанесения активной Cu–Co–Fe-массы, а также катализатор синтеза УНТ также не влияют на механизм реакции.

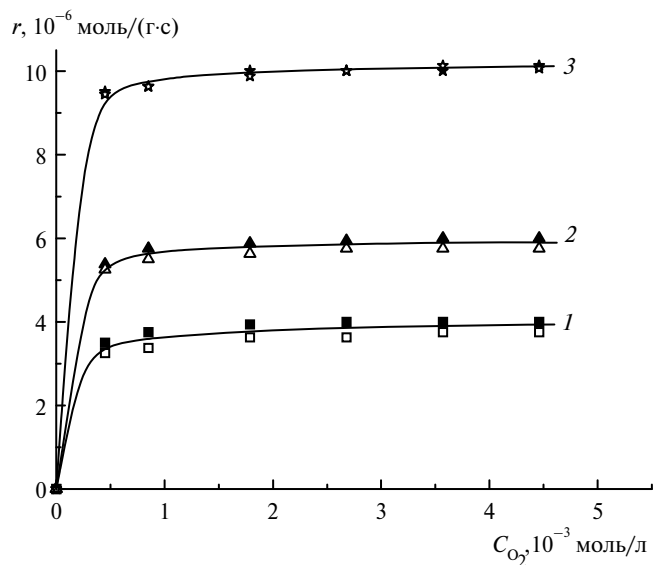
Используя экспериментальные данные, был выбран один из механизмов, представленный в виде следующей кинетической схемы [10]:



где промежуточные соединения  $Z$ ,  $ZO$ ,  $ZO_2$  – активные центры катализатора в соответствующей форме.



*a*



*б*

Рис. 1. Зависимость скорости реакции окисления CO для образца (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO) от концентрации CO ( $C_{O_2} = 4,46 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (*a*) и от концентрации  $O_2$  ( $C_{CO} = 8,93 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (*б*) при температуре 20 (1), 40 (2), 60 (3) °C; темные символы – повышение концентрации, светлые – снижение.

Как показано в [11], исходя из указанной схемы, скорость реакции окисления CO для всех образцов можно описать уравнением

$$r = \frac{2k_2k_3C_{CO}C_{O_2}}{k_{-2} + k_3C_{CO} + k_2C_{O_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right)}, \quad (1)$$

где  $k_1$  и  $k_3$  – константы скорости взаимодействия CO с окисленной поверхностью катализатора, а  $k_2$  и  $k_{-2}$  – соответствующие константы обратимой адсорбции кислорода на восстановленной поверхности катализатора.

Учитывая экспериментальные данные, при избытке кислорода, когда  $k_2 C_{O_2} (1 + \frac{k_3}{k_1}) \gg k_{-2} + k_3 C_{CO}$ , уравнение (1) должно давать нулевой порядок по  $O_2$  и первый порядок по CO:

$$r = \frac{2k_3 C_{CO}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = 2k_{\text{эф}} C_{CO}, \quad (2)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3}. \quad (3)$$

Таким образом, условию  $k_2 C_{O_2} (1 + \frac{k_3}{k_1}) \gg k_{-2} + k_3 C_{CO}$  на зависимостях  $r = f(C_{O_2})$  соответствует значение скорости реакции  $r_{\text{max}}$  в области насыщения. То есть, согласно (2), имеем

$$k'_{\text{эф}} = \frac{r_{\text{max}}}{2C_{CO}}. \quad (4)$$

Кроме того,  $k_{\text{эф}}$  можно рассчитать из тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей  $r = f(C_{CO})$ :

$$k''_{\text{эф}} = \frac{\text{tg}\alpha}{2}. \quad (5)$$

В условиях, отличных от  $k_2 C_{O_2} (1 + \frac{k_3}{k_1}) \gg k_{-2} + k_3 C_{CO}$ , нужно использовать уравнение (1). Линеаризуя уравнение (1) при  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$  и  $k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3}$ , получим

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2K_2 k_3 C_{CO}} + \frac{1}{2k_2} + \frac{C_{O_2}}{2k_{\text{эф}} C_{CO}}. \quad (6)$$

Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямолинейную зависимость (рис. 2) в линеаризованных координатах, что свидетельствует об адекватности уравнения (6). По тангенсу угла наклона на зависимостях  $\frac{C_{O_2}}{r} = f(C_{O_2})$  можно рассчитать  $k'''_{\text{эф}}$ :

$$k'''_{\text{эф}} = \frac{1}{2C_{CO} \text{tg}\alpha'}. \quad (7)$$

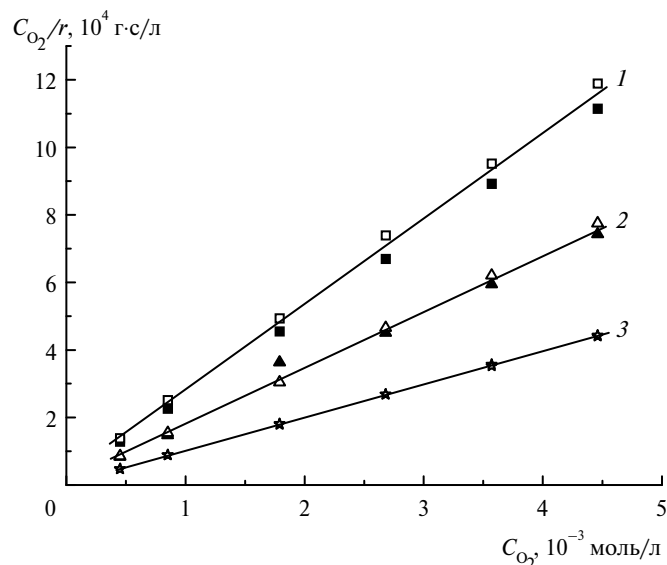


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления СО от концентрации кислорода в линеаризованных координатах  $\frac{C_{O_2}}{r} = f(C_{O_2})$  для (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO) при температуре 20 (1), 40 (2), 60 (3) °С; темные символы – повышение концентрации, светлые – снижение.

Расчет  $k_{эф}$  проведен на основе экспериментальных данных (табл. 2).

**Таблица 2. Состав катализаторов, температурные условия кинетического эксперимента и расчетные значения констант скорости реакции окисления СО ( $k_{эф} \cdot 10^2$ , л/(г·с))**

Катализатор	$T, ^\circ C$	$k'_{эф}$	$\Delta k'_{эф}$	$k''_{эф}$	$\Delta k''_{эф}$	$k'''_{эф}$	$\Delta k'''_{эф}$
(10+10)(Cu–Co–Fe)/ УНТ(NiO)	20	0,26	0,02	0,31	0,01	0,26	0,02
	40	0,43	0,01	0,50	0,03	0,44	0,01
	60	0,96	0,01	0,86	0,03	0,94	0,01
20(Cu–Co–Fe)/ УНТ(NiO)	135	0,25	0,01	0,25	0,01	0,26	0,01
	150	0,73	0,01	0,78	0,02	0,74	0,01
	170	1,90	0,05	2,40	0,10	1,80	0,10
15(Cu–Co–Fe)/ УНТ(Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	95	0,40	0,02	0,30	0,03	0,39	0,01
	105	0,64	0,01	0,59	0,02	0,65	0,01
	115	1,70	0,01	1,70	0,01	1,70	0,01
(10+5) (Cu–Co– Fe)/УНТ(Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	135	0,95	0,02	0,99	0,01	1,02	0,02
	150	2,65	0,10	2,45	0,20	2,7	0,10
	170	5,00	0,01	4,9	0,01	5,06	0,01
90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe	80	0,15	0,04	0,11	0,02	0,16	0,06
	100	0,19	0,02	0,22	0,01	0,19	0,02
	120	0,22	0,04	0,28	0,02	0,23	0,02

Согласно предложенному механизму, а также термодесорбционным данным, представленным в [1, 5], при условиях прохождения стадии (2)

$(k_2 C_{O_2} (1 + \frac{k_3}{k_1}) \gg k_{-2} + k_3 C_{CO})$  при взаимодействии поверхности катализаторов

с кислородом из газовой фазы последний хемосорбируется в молекулярной форме. Это не требует энергетических затрат на разрыв связи O–O в молекуле O<sub>2</sub>, а значит, эта стадия энергетически не затруднена и может проходить относительно быстро.

Анализируя  $k_{эф}$ , можно увидеть, что при условии  $k_1 \gg k_3$   $k_{эф} = k_3$ , а при  $k_1 \ll k_3$   $k_{эф} = k_1$ . Таким образом, всегда можно выделить лимитирующую стадию процесса, имеющую минимальное значение константы скорости  $k_{эф}$ .

Представленные выше результаты указывают на возможность использования выбранной кинетической схемы, поскольку она не противоречит экспериментальным данным.

Данные по исследованию каталитической активности в реакции окисления CO для представленных образцов (см. табл. 1) свидетельствуют о значительном температурном разрыве в работе катализаторов:  $t_{100}$  имеет разброс от 47 до 174 °C. Поэтому исследование и сравнение кинетических закономерностей окисления CO невозможно проводить для всех образцов при одинаковых температурах. В связи с этим, кинетику окисления CO изучали при температурах, при которых степени превращения CO в CO<sub>2</sub> были одинаковыми для всех изученных катализаторов.

Анализ эффективных констант показывает, что, в пересчете на количество активной массы, массивный оксидный Cu–Co–Fe-катализатор имеет значения  $k_{эф}$  [л/(г·с)], которые на порядок меньше, чем для нанесенных образцов, что подтверждает перспективность и эффективность использования нанесенных оксидных Cu–Co–Fe-систем.

Сравнивая значения эффективных констант для нанесенных образцов с одинаковым содержанием активной массы, можно сделать вывод, что для УНТ(NiO) поэтапное нанесение оксидной Cu–Co–Fe-массы, очевидно, способствует образованию активных центров, необходимых для низкотемпературного окисления CO:  $k_{эф}$  для (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO) при 60 °C >  $k_{эф}$  для 20(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO) при 135 и 150 °C. Скорее всего, распределение активного компонента на поверхности и в середине УНТ в виде мелких, но плотно сгруппированных островков, площадь которых ~ 100 нм<sup>2</sup>, что характерно для (10+10)(Cu–Co–Fe)/УНТ(NiO), более благоприятно для катализа, чем полное деструктурирование УНТ(NiO) при нанесении 20 % активной массы за один этап [5].

При использовании в качестве носителя УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) технология нанесения активной Cu–Co–Fe-массы не имеет такого сильного влияния на  $k_{эф}$ , как в случае термокаталитического разложения CO на оксидах никеля (см. табл. 2), хотя общая закономерность противоположна. Значения  $k_{эф}$  для 15(Cu–Co–Fe)/УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 115 °C больше  $k_{эф}$  для (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 135 °C, т. е. при использовании в качестве носителя УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) более благоприятным для катализа является нанесение активной массы за один раз. Возможно, это связано с тем, что при одноразовом нанесении активная оксидная Cu–Co–Fe-масса формирует на поверхности УНТ(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в основном агломератные образования размером до 15 нм<sup>2</sup>. При поэтапном нанесении оксидной Cu–Co–Fe-системы наблюдается образование неупорядоченных структур носителя, сплошную укрытых активной массой, размер наибольших островков которой достигает 850–1000 нм<sup>2</sup>.

## ВЫВОДЫ

Сравнение кинетических параметров реакции окисления СО на массивном оксидном Cu–Co–Fe-катализаторе и нанесенных на углеродные нанотрубки образцов показало, что  $k_{\text{эф}}$  для нанесенных Cu–Co–Fe-систем на порядок превышают соответствующее значение на массивном катализаторе. Для всех изученных образцов экспериментальные данные согласуются с кинетической схемой Или–Ридила. Анализ кинетических данных и структуры нанесенных образцов свидетельствует о том, что для увеличения активности катализаторов необходимо, чтобы распределение активной массы при нанесении на углеродные нанотрубки по возможности было равномерным, возможно образование небольших агломератов. Разрушение углеродных нанотрубок с образованием неупорядоченных структур, всплошную укрытых активной массой, способствует снижению активности катализаторов.

*Вивчено вплив каталізаторів синтезу вуглецевих нанотрубок, а також технології нанесення активної оксидної Cu–Co–Fe-маси на кінетичні закономірності реакції окиснення СО. Показано, що, як для масивних Cu–Co–Fe-каталізаторів, так і для нанесених на вуглецеві нанотрубки, експериментальні дані узгоджуються з кінетичною схемою Ілі-Ріділа. На основі запропонованого механізму розраховано ефективні константи швидкості реакції різними методами та доведена перспективність використання нанесених на вуглецеві нанотрубки оксидних Cu–Co–Fe-каталізаторів.*

**Ключові слова:** каталізатор, монооксид вуглецю, кінетика, вуглецеві нанотрубки, оксидна Cu–Co–Fe-система.

*Kinetics of CO oxidation on bulk Cu–Co–Fe oxide catalysts and Cu–Co–Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes was studied. It is shown, that the kinetic experimental data are submitted to the Eley-Readil mechanism. The effective rate constant was calculated by different methods and the prospect of Cu–Co–Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes has been proved.*

**Keywords:** catalyst, carbon monoxide, kinetics, carbon nanotubes, oxide Cu–Co–Fe system.

1. 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 СО // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, № 6. – С. 70–72.
2. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В. Cu–Co–Fe оксидні каталізатори в реакції окиснення СО // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – № 10. – С. 128–131.
3. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Усп. химии. – 2001. – **70**, № 10. – С. 934–971.
4. Іщенко Е. В., Гайдай С. В., Дяченко А. Г. и др. Оксидная Cu–Co–Fe-система, нанесенная на углеродные нанотрубки, синтезированные на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 2. – С. 24–32.
5. Іщенко Е. В., Гайдай С. В., Прилуцкий Э. В. и др. Углеродные нанотрубки, синтезированные на NiO, как носитель для оксидной Cu–Co–Fe-системы // Там же. – 2014. – № 5. – С. 3–11.
6. Іщенко Е. В., Яцимирский В. К., Дяченко А. Г. и др. Оксидные Cu–Co–Fe катализаторы окисления СО, нанесенные на углеродные нанотрубки // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – **42**, № 4. – С. 222–226.
7. 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.
8. Byeda O. A., Ischenko E. V., Gromovoy T. Yu. et al. Characterization of precursors of the catalysts of CO oxidation containing gerhardite phase Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> // Global J. Phys. Chem. – 2011. – **2**, N 1. – P. 39–47.
9. Holodets G. I. Heterogeneous Catalytic Reaction Involving Molecular Oxygen. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.



10. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учеб. пособие для вузов. – М.: ИКЦ “Академ-книга”, 2004. – 679 с.
11. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В., Цапюк Г. Г. Кінетичні закономірності окиснення СО на оксидному Fe–Co–Cu каталізаторі та  $\text{Co}_2\text{O}_3$  // Доп. НАН України. – 2003. – № 9. – С. 156–159.
12. Яцимирський А. В., Забуга В. Я., Цапюк Г. Г. та ін. Дослідження активності оксидного Cu–Co–Fe каталізатора в окисненні вуглецю // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 4. – С. 54–63.
13. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Карташова Т. В. и др. Окисление сажи в присутствии оксидного Cu–Co–Fe каталізатора // Там же. – 2009. – № 6. – С. 9–15.
14. 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, N 1. – P. 53–66.
15. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Діюк В. Є. та ін. Оксидні Cu–Co–Fe-каталізатори, нанесені на окиснений КАВ, в реакції окиснення СО // Укр. хім. журн. – 2009. – 75. – № 6. – С. 91–94.
16. Іщенко Е. В., Мацуї Л. Ю., Вовченко Л. Л. и др. Влияние условий формирования оксидного Cu–Co–Fe-каталізатора, нанесенного на ТРГ, на его активность в реакции окисления СО // Катализ и нефтехимия. – 2009. – №17. – С. 12–18.

Поступила 09.02.16