

УДК 544.47+544.146.5

**Е. В. Ищенко¹, С. В. Гайдай^{1,*}, А. А. Беда¹,
Т. М. Захарова¹, А. Г. Дяченко¹, Э. В. Прилуцкий²** (г. Київ)

¹Киевский национальный ун-т им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

²Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина

*gaidaisv@mail.ru

Окисление СО на Cu–Co–Fe оксидной системе, нанесенной на углеродные нанотрубки, синтезированные на Co₂O₃

Исследованы физико-химические характеристики углеродных нанотрубок, синтезированных на Co₂O₃, а также нанесенных оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов на их основе в реакции окисления СО. Показано, что на активность Cu–Co–Fe/УНТ-катализаторов большое влияние оказывает технология нанесения активной массы, которая, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь фаз Cu₂(ОН)₃NO₃ и CuO. Наибольшее количество фазы Cu₂(ОН)₃NO₃ наблюдается у катализаторов, полученных путем однократного нанесения активного компонента на углеродные нанотрубки, что, согласно данным термодесорбционной масс-спектрометрии, способствует образованию активных центров с более низкой энергией активации десорбции СО₂ и прохождению реакции окисления СО при значительно более низких температурах. Данные трансмиссионной электронной микроскопии свидетельствуют, что при поэтапном нанесении активной массы в поверхностном слое происходит образование массивных агломератов, неоднородно расположенных на неупорядоченных структурах нанотрубок и это неблагоприятно сказывается на каталитических свойствах (Cu–Co–Fe)/УНТ-катализаторов.

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

Уникальность углеродных материалов и интерес к использованию их в качестве носителей для катализаторов не угасает. Это связано, в первую очередь, с появлением таких новых форм, как углеродные нанотрубки (УНТ), которые имеют развитую поверхность, большое количество активных центров на торцах и устойчивы к действию химически агрессивных сред [1–3]. Примеры использования нанотрубок как носителей для катализаторов окислительных реакций известны в литературе [3–8]. Одной из таких реакций является окисление СО. Эта реакция интересна для экологического катализа, но в то же время является определенной моделью каталитических redox-процессов в газовой фазе [9]. В [10–14] показано, что среди сложных оксидных катализаторов для данной реакции высокую активность проявляет Cu–Co–Fe-система. Особенностью этой системы является наличие фазы Cu₂(ОН)₃NO₃ [13, 14].

Целью данной работы было изучение особенностей физико-химических характеристик оксидной Cu–Co–Fe-системы, нанесенной на нанотрубки, синтезированные на Co₂O₃-катализаторе, в реакции окисления СО.

© Е. В. ИЩЕНКО, С. В. ГАЙДАЙ, А. А. БЕДА, Т. М. ЗАХАРОВА, А. Г. ДЯЧЕНКО, Э. В. ПРИЛУЦКИЙ, 2017

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали УНТ, синтезированные путем диспропорционирования СО при 520 °С в течении 6 ч на микроразмерном Co_2O_3 -катализаторе с последующей очисткой нитратной кислотой, согласно [3]. Подобная обработка [15] открывает каналы нанотрубок и почти полностью удаляет добавки катализатора их синтеза. В процессе синтеза кобальт может находиться как в окисленном, так и в восстановленном (до металла) состоянии.

Нанесенные 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 6 ч. Окончательную сушку образцов проводили в реакционной газовой среде $2\text{CO} + 20\text{O}_2 + 78\text{He}$ (в % (о объему)) при 100 °С до полного удаления влаги. Количество активной массы варьировали от 5 до 45 % (по массе).

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

Для изучения поверхностного состояния образцы после проведения каталитического эксперимента переносили в кварцевую кювету и записывали термодесорбционные (ТД) спектры; скорость нагрева образца составляла $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Для регистрации десорбированных с поверхности частиц использовали однополярный квадрупольный масс-спектрометр MX7304A (АО “Selmi”, г. Сумы).

Морфологические особенности катализаторов были изучены при помощи трансмиссионного электронного микроскопа JEM-100CX (JEOL Ltd, Япония).

Пористость катализаторов и распределение пор по радиусам исследовали на основе адсорбционно-десорбционных данных по азоту (носитель – гелий) на установке KELVIN 1042 (“Costech Microanalytical”).

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

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

Нанюглеродный материал представляет собой смесь из неупорядоченных фрактальных структур, аморфного углерода и нитеподобных образований диаметром 20–30 нм и длиной до 2 мкм, которые можно рассматривать как многослойные УНТ. Исследования морфологических особенностей продуктов термokatалитического разложения оксида углерода (II) методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показали, что 8-часовой синтез в присутствии дисперсного Co_2O_3 способствует образованию нанюглеродной композиции, содержащей примесь металла-катализатора в количестве 12–15 % (по массе), согласно [3]. На микроснимке (рис. 1) видна закрытая УНТ, ее внутренний канал диаметром 3–6 нм и черные вкрапления в

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

середине и на концах, которые свидетельствуют о присутствии частиц Со. Закапсулированные в середину нанотрубки частицы Со диаметром 4–5 нм имеют эллипсообразную форму, на концах наблюдаются сферические кристаллы диаметром 10–15 нм.

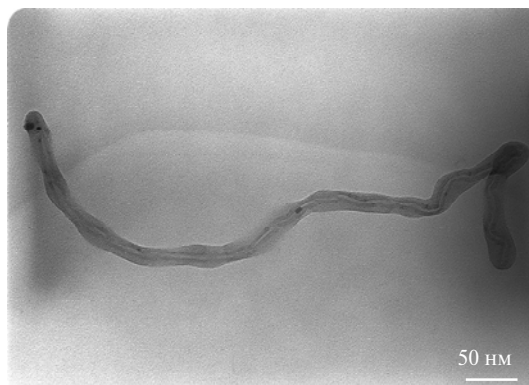


Рис. 1. ТЭМ-снимок УНТ, синтезированных на Co_2O_3 .

Обработка УНТ концентрированной нитратной кислотой на протяжении 1 ч позволяет значительно уменьшить количество катализатора и способствует структурно-фазовому превращению исходной наноуглеродной композиции. Анализ структуры и фазового состава УНТ, обработанных нитратной кислотой, свидетельствуют о наличии упорядоченной углеродной фазы в виде фрактальных наноуглеродных образований, а также клубков УНТ, хотя частицы аморфного углерода на электронно-микроскопическом изображении не наблюдаются [2, 3, 15].

Исследование структурно-адсорбционных характеристик наноуглеродной смеси до и после кислотной обработки [17] показало, что в процессе очищения происходят структурные изменения поверхностных свойств носителя (увеличение удельной поверхности и объема пор (табл. 1)). Скорее всего, процедура очищения способствует открытию окончаний нанотрубок и удалению металлосодержащих частиц катализатора из их внутренних пустот [18], что и обуславливает увеличение дисперсности носителя.

Исследование активности в реакции окисления СО очищенных УНТ показало, что в условиях проведения эксперимента носитель проявляет определенную каталитическую активность ($T_{100} = 230\text{ }^\circ\text{C}$), что можно объяснить работой остаточных количеств Co_2O_3 в середине нанотрубок [9].

При синтезе оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов большое значение на формирование каталитически активных центров имеет способ нанесения активной массы на УНТ, об этом свидетельствуют исследования активности в реакции окисления СО, а также более ранние работы [7, 8]. Для всех образцов представленной серии наблюдали увеличение каталитической активности при нанесении активной массы однократно (табл. 2). Образец Cu–Co–Fe/УНТ с содержанием активной массы 15 % (образец 5), нанесенной однократно, проявляет более высокую каталитическую активность ($T_{100} = 95\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с образцами 4 и 6 с аналогичным содержанием активной массы, но нанесенной в два этапа ($T_{100} = 179$ и $174\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Аналогичная картина наблюдается и для образца с содержанием активной массы 10 % (образец 3): для него $T_{100} = 98\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как для образца 2 с таким же содержанием активной массы, но нанесенной в два этапа, наблюдается

резкое ухудшение активности почти в два раза $T_{100} = 173$ °С. Массивный оксидный Cu–Co–Fe-катализатор состава 90,25Cu, 4,75Co, 5,0Fe проявляет высокую каталитическую активность ($T_{100} = 102$ °С) [10–14], поэтому можно предположить, что в процессе поэтапного нанесения на УНТ активной массы последняя рассеивается по поверхности и в порах, что уменьшает доступность активных центров в реакции окисления СО и, соответственно, приводит к уменьшению каталитической активности образцов.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные свойства УНТ, синтезированных на Co_2O_3 , и нанесенных на них оксидных Cu–Co–Fe-катализаторов

Количество активной массы, % (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)	39,4	36,0	55,5	3,4	1,2
0 (очищенный)	56,3	46,3	67,7	10,0	3,5
10 + 5	31,0	28,0	43,0	3,0	1,2
15	21,0	17,0	33,0	4,0	1,4

Примечание. Содержание активного компонента – 15 % (по массе).

Таблица 2. Состав катализаторов, их активность T_{100} , значение удельной поверхности $S_{уд}$ и энергии активации десорбции CO_2

Количество активной массы, % (по массе)	T_{100} , °С	$S_{уд}$, м ² /г		E_d , кДж/моль		
		до реакции	после реакции	α_2	α_3	α_4
0	230	56	68	–	140, 150	–
5	198	32	36	–	160	220
5+5	173	15	33	–	140	220
10	98	8	37	130	–	200, 270
5+10	179	28	39	–	140	190, 250
15	95	11	21	130	150	210, 270
10+5	174	23	31	–	140	190, 240
10+10	140	23	40	–	160	200
20	124	21	45	–	150, 160	210, 270
25	180	14	37	–	160	240
45	160	11	34	–	140	190, 240

Измерение удельной поверхности носителя до и после проведения каталитического эксперимента показало незначительное увеличение $S_{уд}$ с 56 до 68 м²/г. Такое влияние реакционной среды можно объяснить действием газообразных окислителей углеродных нанотрубок – кислорода и карбон диоксида, которые “разъедают” окончания и боковые поверхности цилиндров [2]. Анализ значений удельной поверхности для всех исследуемых катализаторов свидетельствует о блокировании поверхности носителя при нанесении оксидной Cu–Co–Fe-системы на УНТ, так как по сравнению с чистым носителем наблюдается уменьшение значений $S_{уд}$ от 56 м²/г для УНТ до 8–32 м²/г для нанесенных катализаторов (см. табл. 2). Наибольшее уменьшение значений

$S_{уд}$ наблюдается для самых активных катализаторов 15(Cu–Co–Fe)/УНТ и 10(Cu–Co–Fe)/УНТ, что подтверждает значительную блокировку поверхности при нанесении активной массы за один раз. В то же время именно такое нанесение активной массы дает возможность образования частиц оптимального размера, необходимых для низкотемпературного прохождения каталитического процесса. После работы катализаторов в реакционной среде наблюдается некоторое увеличение $S_{уд}$ для всех исследованных образцов, что может быть связано с разложением образованной на носителе фазы $Cu_2(OH)_3NO_3$ до CuO [7, 8, 10, 13].

Для установления влияния способа нанесения активной оксидной Cu–Co–Fe-системы на поверхностные свойства образцов после проведения каталитического эксперимента были проведены адсорбционно-десорбционные исследования по методу Брунауэра, Эммета и Тэллера (БЭТ) систем с одинаковым (15 % (по массе)) содержанием активного компонента (см. табл. 1, 2). Сравнительный анализ образцов свидетельствует о том, что на фоне достаточно существенного уменьшения (в 2,5 раза) удельной поверхности, связанного с нанесением активной Cu–Co–Fe-системы, действие реакционной среды практически не влияет на общую тенденцию увеличения $S_{уд}$ во время работы катализаторов. В обоих случаях степень увеличения $S_{уд}$ практически одинакова и не зависит от способа нанесения активной массы. Однако в целом значение $S_{уд}$ для активного катализатора 15(Cu–Co–Fe)/УНТ остается в 1,5 раз меньше, чем у неактивного (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ, что может свидетельствовать о том, что работа в реакционной среде не снимает достаточно мощной блокады поверхности носителя при нанесении активной массы за один раз.

Исследование пористости показало, что для образца 15(Cu–Co–Fe)/УНТ отношение $S_{уд}$ мезо- и микропор (по отношению к общей $S_{уд}$ образца) приблизительно составляет 4:1, а для неактивного в окислении CO образца (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ – 9:1 (см. табл. 1). Сравнивая полученные данные со структурно-адсорбционными параметрами чистого носителя, видно, что нанесение 15(Cu–Co–Fe)/УНТ в одну стадию уменьшает объем пор в 2–2,5 раза, а для образца (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ, синтезированного поэтапным нанесением активной массы, объем мезопор уменьшается в 1,5 раз, а микропор – в 3 раза.

Данные ТД-исследований УНТ показали наличие большого количества воды, которая адсорбируется поверхностью в диссоциативной форме, о чем свидетельствует симметричная форма десорбционных пиков воды [19]. Кроме пиков воды ($m/z = 18$) на очищенных УНТ зафиксированы малоинтенсивные пики CO_2 ($m/z = 44$) при 100, 210 и 320 °C и относительно высокоинтенсивный пик CO_2 при 420 °C (рис. 2, а). После работы УНТ в реакционной среде на ТД-спектрах наблюдается увеличение интенсивности пиков CO_2 в температурном интервале 100–320 °C (см. рис. 2, б), что закономерно, если учесть температурный режим работы очищенных нанотрубок в реакции окисления CO ($T_{100} = 230$ °C). ТД-пик CO_2 при 420 °C можно объяснить присутствием на поверхности УНТ прочно связанных карбоксильных групп.

Влияние метода нанесения активной массы на адсорбционные свойства поверхности Cu–Co–Fe-катализаторов подтверждается и ТД-исследованиями (рис. 3).

Для всех образцов на ТД-спектрах кроме большого количества воды наблюдается молекулярная адсорбция CO_2 (ТД-пики CO_2 имеют асимметричную форму). Условно, все наблюдаемые пики CO_2 можно поделить на несколько форм: α_1 -форма с энергией активации десорбции E_d до 110 кДж/моль (соответствует физически адсорбированной форме CO_2), α_2 -форма с $E_d =$

110–135 кДж/моль (одноточечная адсорбция), α_3 -форма с $E_d = 135$ –160 кДж/моль (более прочно связанная с поверхностью форма CO_2), α_4 -форма с $E_d > 160$ кДж/моль (обусловлена взаимодействием CO с кислородом крепко связанной с поверхностью карбоксильной группой и, скорее всего, не влияет на прохождение каталитического процесса).

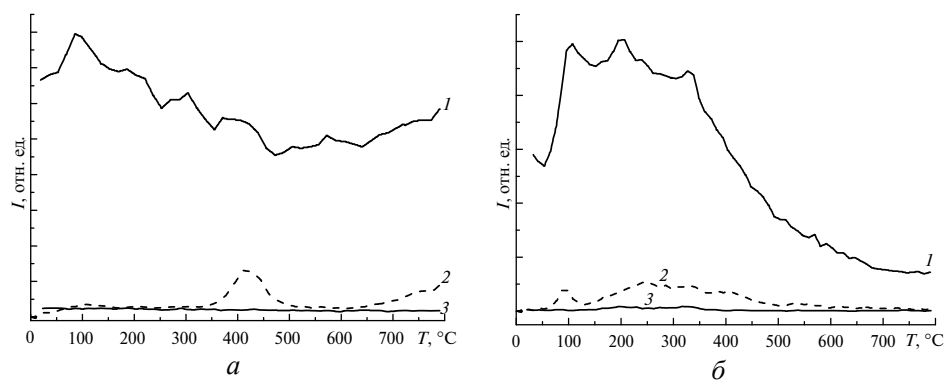


Рис. 2. ТД-спектры УНТ до (а) и после работы в реакционной среде (б): 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – O_2 .

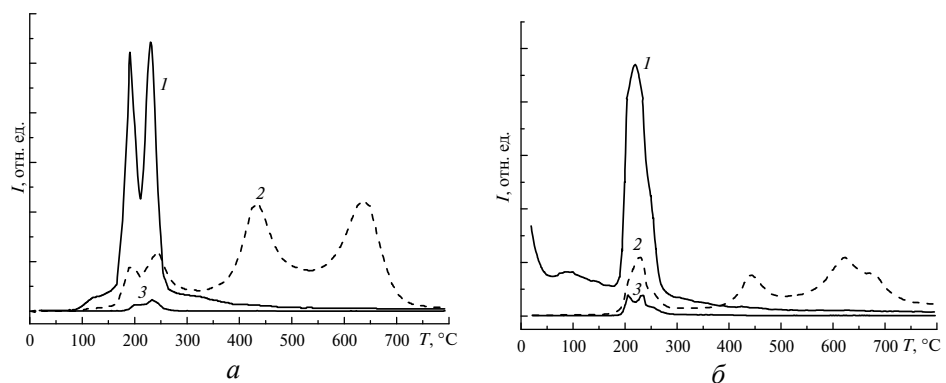


Рис. 3. ТД-спектры каталитических систем на основе УНТ (CO_2O_3) после работы в реакционной среде: 15(Cu–Co–Fe)/УНТ (а), (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ (б); 1 – H_2O ; 2 – CO_2 ; 3 – O_2 .

На ТД-спектрах самых активных катализаторов 15(Cu–Co–Fe)/УНТ и 10(Cu–Co–Fe)/УНТ наблюдаются пики CO_2 с $E_d = 130$ кДж/моль (см. рис. 3, а). Эти пики CO_2 отсутствуют на ТД-спектрах образцов с аналогичным содержанием активной массы, но нанесенной в два этапа (см. рис. 3, б). Скорее всего, именно α_2 -форма CO_2 , которая реализуется при взаимодействии CO с относительно слабо связанным с поверхностью хемосорбированным кислородом, ответственна за низкотемпературное окисление CO . Количество α_2 -формы CO_2 коррелирует с активностью (Cu–Co–Fe)/УНТ-катализаторов, что может свидетельствовать об образовании большего количества активных центров при нанесении активной массы в один этап. Кроме того, для всех активных катализаторов на ТД-спектрах наблюдается пик молекулярного кислорода ($m/z = 32$) (см. рис. 3), что не характерно для чистого носителя (см. рис. 2). Этот факт может быть подтверждением того, что молекула CO взаимодействует с хемосорбированным из газовой фазы на поверхности кислородом и образует молекулу CO_2 при десорбции (α_2 -форма CO_2). Однако однозначно отнести наблю-

даемую десорбцию кислорода к удалению последнего как хемосорбированного из реакционной смеси по имеющимся данным невозможно.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа при нанесении Cu–Co–Fe системы из нитратных растворов на УНТ, очищенные нитратной кислотой, наблюдается образование двух фаз – CuO и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, точно так же, как и для массивных катализаторов [11–14]. Причем активной составляющей является именно фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, термостабильность которой для массивных катализаторов определяется температурой 180–200 °С. Анализ рентгенограмм позволил установить, что количество фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ коррелирует с каталитической активностью катализаторов и для самого активного образца 15(Cu–Co–Fe)/УНТ ($T_{100} = 95$ °С) ее содержание составляет 70 %.

Влияние метода нанесения активной массы на структурно-морфологические особенности Cu–Co–Fe-катализаторов было изучено методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). На рис. 4 представлены микроснимки катализаторов с аналогичным содержанием активной массы 15(Cu–Co–Fe)/УНТ (см. рис. 4, а) и (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ (см. рис. 4, б).

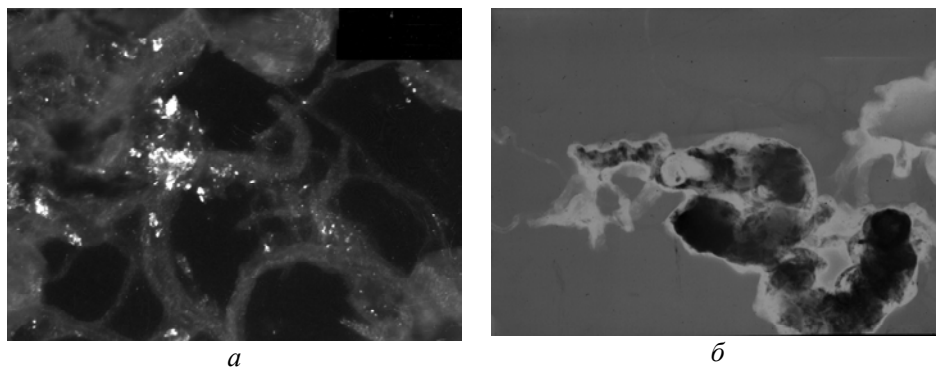


Рис. 4. ТЭМ-снимки нанесенных на УНТ катализаторов с одинаковым содержанием активной массы: 15(Cu–Co–Fe)/УНТ, $\times 72 \cdot 10^3$ (а); (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ, $\times 19 \cdot 10^3$ (б).

Анализ микроснимков наиболее активного в реакции окисления образца 15(Cu–Co–Fe)/УНТ показал наличие на поверхности нанотрубок мелких кристаллов активной массы (см. рис. 4, а). На изображении можно наблюдать несколько разбухшие вследствие интеркаляции УНТ, диаметр которых увеличился почти в два раза – до 40–50 нм (до проведения всех выше описанных манипуляций в плане очистки и нанесения активной массы диаметр УНТ составлял 20–30 нм). Боковые поверхности цилиндров стали несколько тоньше из-за окислительного действия реакционной среды. Кроме того, наблюдается увеличение количества неупорядоченной углеродной фазы. Диаметр изолированно расположенных на поверхности кристаллов не превышает 10 нм. Но большинство частиц, которые декорируют поверхность носителя, формируют кристаллические агломератные образования размером до 15 нм^2 .

При поэтапном нанесении активной массы на УНТ наблюдается существенное отличие снимков поверхности (10+5)(Cu–Co–Fe)/УНТ (см. рис. 4, б). На микроснимке видны УНТ диаметром 30–50 нм с достаточно хорошо сохраненной формой (для некоторых из них хорошо виден внутренний канал), но количество УНТ небольшое в сравнении с образованными неупорядоченными структурами, сплошную укрытыми активной массой. Плотность покрытия неоднородна, размер наибольших островков активной массы достигает $850\text{--}1000 \text{ нм}^2$.

Таким образом, можно предположить, что образование достаточно больших островков активной массы, неоднородно расположенных на неупорядоченных структурах, что характерно при поэтапном нанесении оксидной Cu–Co–Fe-системы на УНТ, неблагоприятно сказывается на каталитических свойствах образца в реакции окисления СО. В то же время однократное нанесение оксидной Cu–Co–Fe-системы на УНТ способствует образованию в поверхностном слое мелких кристаллов активной массы и, как следствие, увеличивается каталитическая активность образцов.

ВЫВОДЫ

Исследование УНТ, ранее синтезированных на наноразмерном Co_2O_3 -катализаторе, в качестве носителя для оксидной Cu–Co–Fe-системы показало, что на их основе можно получить ряд активных катализаторов, способных окислять СО при относительно низких температурах ($T_{100} \approx 100$ °С). Активность катализаторов в значительной степени обусловлена структурными особенностями носителя и способом нанесения активной массы (количеством, технологией нанесения). Наивысшую активность проявляют образцы 15(Cu–Co–Fe)/УНТ и 10(Cu–Co–Fe)/УНТ, полученные однократным нанесением активной массы. Такая методика синтеза катализаторов способствует образованию в поверхностном слое нанотрубок мелких кристаллов активной массы, содержащих наибольшее количество фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Согласно ТД-данным нанесение активной массы на УНТ/ Co_2O_3 за один раз обеспечивает появление α_2 -формы CO_2 с меньшей энергией активации и прохождению реакции окисления СО по ударному механизму.

Досліджено фізико-хімічні характеристики вуглецевих нанотрубок, синтезованих на Co_2O_3 , а також нанесених оксидних Cu–Co–Fe-каталізаторів на їх основі в реакції окислення СО. Показано, що на активність Cu–Co–Fe/УНТ-каталізаторів сильно впливає технологія нанесення активної маси, що, згідно з даними рентгенофазового аналізу, є сумішшю фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і CuO . Найбільша кількість фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ спостерігається у каталізаторів, які отримано одноразовим нанесенням активного компонента на вуглецеві нанотрубки, що, згідно з даними термодесорбційної мас-спектрометрії, сприяє утворенню активних центрів з більш низькою енергією активації десорбції CO_2 і проходженню реакції окислення СО при значно більш низьких температурах. Дані трансмісійної електронної мікроскопії свідчать, що при поетапному нанесенні активної маси в поверхневу шарі утворюються масивні агломерати, неоднорідне розташовані на неупорядкованих структурах нанотрубок і це несприятливо позначається на каталітичних властивостях (Cu–Co–Fe)/УНТ-каталізаторів.

Ключові слова: окиснення СО, нанесені оксидні каталізатори, вуглецеві нанотрубки.

Physico-chemical properties and the catalytic activity of Cu–Co–Fe catalysts supported on carbon nanotubes (the latter were synthesized on Co_2O_3) in reaction of CO oxidation were studied. It was shown that the activity of the oxide Cu–Co–Fe catalysts depends on the treatment of original metal-carbon material, the quantity and the application technology of the active mass. According to the data of X-ray analysis the active mass contains two phases $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and CuO . TD spectra and TEM data have shown that the ratio and the distribution of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and CuO depend on the synthesis conditions for the catalyst. Structural formation of the sites that are active in CO oxidation depends on the mentioned distribution of phases. 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 Cu–Co–Fe mass, and this bulk oxide Cu–Co–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. Prilutskiy O., Katz E. A., Shames A. I. et al. Synthesis of carbon nanomaterials by a catalytic disproportionation of carbon monoxide // Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct. – 2005. – **13**, N 1. – P. 53–66.
4. 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.
5. Simunin M., Nevolin V. Effect of synthesis temperature on the structure of carbon nanotubes and nanofibers // 14 Int. Conf. on the Science and Applications of nanotubes: Book Abstr. – Espoo, Finland, 2013. – P. 74.
6. Мележик А. В., Смыков М. А. Влияние параметров технологических режимов на выращивание углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов // Вестник ТГТУ. – 2010. – **16**, № 4. – С. 904–909.
7. Иценко Е. В., Гайдай С. В., Дяченко А. Г. и др. Оксидная Cu–Co–Fe-система, нанесенная на углеродные нанотрубки, синтезированные на Fe₂O₃ // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 2. – С. 24–32.
8. Иценко 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.
9. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учеб. пособие для вузов – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. – 679 с.
10. Иценко 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.
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. 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.
13. Byeda O. A., Ischenko E. V., Gromovoy T. Yu. et al. Characterization of precursors of the catalysts of CO oxidation containing gerhardite phase Cu₂(OH)₃NO₃ // Global J. Phys. Chem. – 2011. – **2**, N 1. – P. 39–47
14. Veselovskiy V. L., Ischenko E. V., Gayday S. V., Lisnyak V. V. A high efficient two phase CuO/Cu₂(OH)₃NO₃(Co²⁺/Fe³⁺) composite catalyst for CO-PROX reaction // Catal. Commun. – 2012. – **18**. – P. 137–141.
15. 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.
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. 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.
18. Pan C., Xu X. Synthesis of carbon nanotubes from ethanol flame // J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – **21**, N 15. – P. 1207–1210.
19. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ // М.: Мир. – 1981. – 540 с.

Поступила 09.02.16