

PACS numbers: 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.20.Ev, 82.40.Np, 82.45.Jn, 82.65.+r, 88.30.-k

## **Каталитические свойства наноразмерных систем на основе оксидов меди и цинка в реакциях получения и очистки водорода**

Н. С. Кальчук, Л. М. Алексеенко, Г. Р. Космамбетова,  
В. И. Гриценко, П. Е. Стрижак

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,  
просп. Науки, 31,  
03028 Киев, Украина*

Исследованы каталитические свойства систем на основе наноразмерных оксидов меди и цинка, приготовленные различными методами в процессах разложения метанола и избирательного окисления СО. Обнаружена более высокая активность катализаторов, полученных механическим смешиванием заранее сформированных монодисперсных наночастиц оксида меди (средний размер — 12 нм) с оксидом магния в исследованных процессах по сравнению с аналогичными образцами, подвергнутыми механохимической обработке, а также образцом, приготовленным методом пропитки. Показана стабилизирующая роль наноразмерного оксида цинка в составе медьсодержащих катализаторов.

Досліджено каталітичні властивості систем на основі нанорозмірних оксидів міді та цинку, яких приготовано різними методами в процесах розкладу метанола та вибіркового окиснення СО. Виявлено більш високу активність зразків, одержаних механічним змішуванням заздалегідь сформованих монодисперсних наночастинок оксиду міді (середній розмір — 12 нм) з оксидом магнію в досліджуваних процесах у порівнянні з аналогічними зразками після механохімічного оброблення, а також зразком, приготованим методом просочування. Показано стабілізувальну роль нанорозмірного оксиду цинку в складі мідьвмісних каталізаторів.

The catalytic properties of the systems based on the nanosize copper and zinc oxides fabricated by means of different methods are investigated during methanol decomposition and selective CO oxidation. The activity dependence of catalysts on the preparation method is established. Higher activity of the samples prepared by mechanical mixing pre-formed monodisperse copper-oxide nanoparticles (average size of 12 nm) with magnesium oxide in comparison with copper-based systems after mechanochemical treatment and prepared by impregnation method is found. The stabilization role of the zinc oxide in the copper-containing catalysts is shown.

**Ключевые слова:** наночастицы оксида меди, механохимическое смешивание, каталитические свойства, разложение метанола, избирательное окисление CO.

*(Получено 19 ноября 2013 г.; после доработки — 28 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных катализаторов для процессов получения водорода из органического сырья с последующей его очисткой от примесей CO рассматривается как одно из перспективных направлений исследований в отрасли каталитических технологий для нетрадиционной энергетики. В качестве катализаторов для этих процессов используются системы на основе переходных  $3d$ -металлов, а также благородных металлов (Rh, Pd, Pt) на носителях. Причём в ряде случаев катализаторы, содержащие  $3d$ -металлы, незначительно уступают по активности благородным металлам. Основными компонентами катализаторов для процессов получения водорода из простых спиртов (метанола и этанола), а также последующей очистки обогащённой водородом газовой смеси от CO путём паровой конверсии и избирательного окисления CO являются нанесённые оксиды меди и цинка [1–3]. Широкое использование медьсодержащих катализаторов в ряде химических реакций можно объяснить их высокой активностью, связанной с лёгкостью электронных переходов между состояниями Cu в различных степенях окисления  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Оксид цинка в составе медьсодержащих катализаторов играет роль структурного модификатора, препятствуя спеканию и стабилизируя высокодисперсное состояние CuO. В отличие от традиционных методов, основанных на пропитке и соосаждении, использование современных нанотехнологий позволяет контролировать не только структурные характеристики, но и размер получаемых систем. Для приготовления наноразмерных частиц меди и её оксидов применяют темплатный синтез, CVD-синтез, методы, основанные на соосаждении, термодеструкции, пиролизе, фотолизе, импульсно-волновом воздействии, восстановлении спиртов с использованием различных агентов [4–9].

Авторами данной работы был разработан метод приготовления наноразмерного катализатора CuO/MgO, основанный на механическом смешивании заранее сформированных наночастиц оксида меди с оксидом магния [10]. Использование метода термодеструкции малахитового прекурсора позволяет получать высокодисперсные частицы оксида меди с узким распределением частиц по размерам, а изменением температуры выполнения процесса в диапазоне 250–500°C можно контролировать размер частиц CuO в пределах 12–168 нм. Полученные таким способом катализаторы были исследованы в

процессе окисления монооксида углерода. Результаты испытаний показали, что по сравнению с системами, полученными методами пропитки, нанесения из коллоидного раствора, а также после механохимической обработки [10], образцы, приготовленные механическим смешением, характеризовались наиболее высокими показателями каталитической активности (полная конверсия CO наблюдалась в области температур до 300°C).

В настоящей работе представлены результаты исследования каталитических свойств наноразмерных образцов CuO/MgO, полученных методом пропитки носителя раствором солей активных металлов, смешением наночастиц оксида меди с оксидом магния, включая образцы, подвергнутые механохимической обработке, в реакциях получения водорода путём разложения метанола и последующей очистки водородсодержащей смеси от примесей CO путём избирательного окисления.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Оксидные медно-магниево-цинковые катализаторы* серии CuMg–MC готовили путём механического смешивания нанопорошка CuO и MgO (MC) с последующей механохимической обработкой в шаровой мельнице (МХ). Оксид магния предварительно прокачивали в потоке воздуха при 500°C в течение 4 ч (удельная поверхность  $S = 13,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Наноразмерный CuO синтезировали по модифицированной методике, приведённой в литературе [7]. Содержание оксида меди ( $\cong 1\%$  CuO) во всех образцах определяли титрометрически.

*Оксидный медь-цинк-магниево-цинковый катализатор* CuZnMg–MC синтезировали механическим смешиванием ZnO/MgO с нанопорошком CuO. Твердофазная система ZnO/MgO готовилась нанесением на оксид магния коллоидного раствора наночастиц оксида цинка, синтезированного в соответствии с методикой [11]. Наночастицы оксида цинка характеризовались средним размером 6,4 нм, среднеквадратичное отклонение составляет 0,32.

Катализатор CuZnMg–П готовили методом совместной пропитки исходного носителя водными растворами нитрата меди и цинка с последующей сушкой образца на воздухе при  $T = 70\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение 4 часов и прокачиванием при  $T = 280\text{--}350^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

Каталитическую активность образцов в реакции разложения метанола характеризовали степенью превращения метанола (%), селективностью и выходом образованного водорода (%), которые рассчитывали следующим образом:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}}} \cdot 100\%,$$

$$S = \frac{1}{2} \frac{C_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{out}}} \cdot 100\% \text{ или } S = \frac{1}{2} \frac{\phi_{\text{H}_2}}{X_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot 100\%,$$

$$\phi = \frac{C_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{in}}} \cdot 100\%.$$

Эксперименты выполняли в проточном стеклянном реакторе, обогреваемом нихромовой спиралью при атмосферном давлении. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом, пропуская поток  $\text{Ar}-\text{CH}_3\text{OH}$  ( $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) через фрагмент катализатора (1–1,2 г), помещённый в реактор.

Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  и избирательной селективностью по  $\text{CO}_2$ . Конверсию монооксида углерода  $\text{CO}$  ( $X_{\text{CO}}$ , %), конверсию кислорода ( $X_{\text{O}_2}$ ) и избирательную селективность процесса ( $S$ ), рассчитывали согласно формулам:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}}}{C_{\text{CO}}^{\text{in}}} \cdot 100\%, \quad X_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{O}_2}^{\text{in}} - C_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{C_{\text{O}_2}^{\text{in}}} \cdot 100\%,$$

$$S = \frac{1}{2} \frac{C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}}}{C_{\text{O}_2}^{\text{in}} - C_{\text{O}_2}^{\text{out}}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{CO}}^{\text{in}}$  и  $C_{\text{O}_2}^{\text{in}}$  — концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  на входе в реактор,  $C_{\text{CO}}^{\text{out}}$  и  $C_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  — концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  на выходе из реактора соответственно.

Эксперименты выполняли при атмосферном давлении и объёмной скорости  $6000 \text{ год}^{-1}$ . Время контакта катализатора с реакционной средой составляло 0,6–0,7 сек. Активность катализаторов определяли в режиме последовательного повышения–понижения температуры от начала реакции до максимального значения конверсии  $\text{CO}$ .

Исходные реагенты ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) и продукты реакции ( $\text{CO}_2$ ) анализировали на хроматографе ЛХМ-80 (колонка 3 м, заполненная углеродным сорбентом СКН-90, температура колонки  $90^\circ\text{C}$ ) с детектором по теплопроводности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены каталитические характеристики (значения максимальной конверсии метанола, температура достижения 20%,

**ТАБЛИЦА 1.** Каталитические свойства медь и медь-цинксодержащих катализаторов, полученных разными методами.

Катализатор	Максимальная конверсия метанола, %	Температура конверсии метанола, °С			Селективность по водороду, %	Выход водорода, %
		20%	50%	максимальная		
CuMg–MC	60	290	345	350	63	40
CuMg–MX	52	335	400	450	49	35
CuZnMg–MC	56	345	410	440	63	38
CuZnMg–П	50	370	460	460	58	34

**ТАБЛИЦА 2.** Структурные характеристики медь- и медь-цинксодержащих катализаторов, полученных разными методами.

Катализатор	Средний размер частиц CuO по данным ТЭМ, нм	Удельная поверхность катализатора, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>
CuMg–МЗ	12±1	15±1
CuMg–MX	46±2	12±1
CuZnMg–MC	12±1	15±1
CuZnMg–П	37±2	27±2

50% и 100% конверсии СО и селективность процесса по водороду) медь- и медь-цинксодержащих катализаторов, приготовленных разными методами, в процессе получения водорода путём разложения метанола, позволяющие качественно оценить активность исследуемых систем. Структурные и текстурные характеристики оксидных медно-магниевых и медь-цинк-магниевых систем, приготовленных механическим смешением, после механохимической обработки и пропитки приведены в табл. 2.

Для всех исследованных в процессе образцов с повышением температуры реакции наблюдаем повышение их каталитической активности. Среди представленных систем (табл. 1) наиболее высокие показатели конверсии метанола наблюдаются на CuMg–MC (60% при 350°C), при этом выход водорода составляет 40%, а селективность по водороду — 68%. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению показателей активности, что, по-видимому, связано с дезактивацией катализатора вследствие восстановления CuO до металлической. Высокая активность CuMg–MC системы обусловлена высокой дисперсностью частиц оксида меди, узким распределением частиц по размерам, отсутствием сильного взаимодействия между активным компонентом и носителем (табл. 2). Введение в состав катализатора оксида цинка с размером частиц 6,4 нм (образец CuZnMg–MC) приводит к снижению каталитической активности, что выражается в увеличении температуры достижения

максимальной конверсии. Максимум конверсии метанола на катализаторе CuZnMg–МС наблюдается при 440°C и составляет 56%. При этом выход водорода составляет 38%, а селективность по водороду — 64%. Увеличение температуры > 440°C не сопровождается снижением активности, что, видимо, свидетельствует о стабилизирующем влиянии оксида цинка. По селективности процесса по водороду при максимальном значении конверсии метанола образцы CuMg–МС и CuZnMg–МС практически не отличаются между собой. Различие в их активности наблюдается в интервале температур 300–360°C, когда значения селективности по водороду для катализатора CuZnMg–МС значительно превышают аналогичные показатели для катализатора CuMg–МС. Так, образец CuZnMg–МС характеризуется максимальным значением селективности по водороду 80% при 360°C, что мы объясняем стабилизирующей ролью ZnO. Таким образом, введение ZnO в состав CuZnMg(МС) повышает термическую устойчивость катализатора и позволяет выполнять реакцию при температурах до 500°C.

На образце CuMg–МХ 52%-степень превращения метанола достигается при 450°C; при этом выход водорода составляет 35%, а селективность — 51%, что свидетельствует о снижении активности катализатора после механохимической обработки. Уменьшение показателей выхода водорода и селективности, по-видимому, связано с протеканием побочных реакций (образование диметилового эфира, метилформиата, формальдегида), вероятность чего растёт с увеличением температуры. Несмотря на то, что механохимическая обработка в большинстве случаев приводит к повышению каталитической активности за счёт появления дополнительных дефектов, в нашем случае механохимическая обработка привела к снижению активности. Это может быть обусловлено увеличением размера частиц оксида меди до 46 нм, а также усилением взаимодействия между активным компонентом и носителем в ходе механохимической обработки, длительностью обработки. Подобный эффект наблюдался в конверсии *n*-бутана на ванадиево-фосфорном катализаторе [12].

Самые низкие показатели активности продемонстрировал образец CuZnMg–П, приготовленный традиционным методом пропитки. На нем конверсия метанола составляет 50% при 460°C, выход по водороду — 34%, селективность — 65%. Снижение активности, по нашему мнению, обусловлено особенностями метода приготовления, в ходе которого получаем частицы крупного размера с широким распределением их по размерам, а также имеет место сильное взаимодействие между активным компонентом и носителем.

Для определения рабочего ресурса оксидных медь- и медь-цинковых катализаторов, полученных методом механического смешения, выполнены длительные испытания данных систем в

процессе разложения метанола. Показано, что система CuMg–МС, на которой наблюдаются наиболее высокие начальные показатели конверсии метанола (70%) и выхода водорода (43%) с селективностью по водороду порядка 60%, на протяжении пятнадцати часов работы постепенно теряет свои каталитические свойства, при этом конверсия метанола снижается до 20%, а выход водорода до 5% (рис. 1). Катализатор CuZnMg–МС, в состав которого кроме наноразмерного оксида меди входит ещё и наноразмерный оксид цинка, характеризуется достаточно стабильными показателями конверсии метанола, выхода водорода и селективности по водороду на протяжении 20-часовой непрерывной работы (конверсия метанола уменьшается с 48 до 37%, выход водорода — с 37 до 32% при стабильной селективности по водороду порядка 70%).

Таким образом, введение в состав медьсодержащих каталитических систем добавки ZnO приводит к повышению стабильности таких катализаторов и улучшает их эксплуатационные характеристики.

Для эффективного использования водородного топлива в каче-

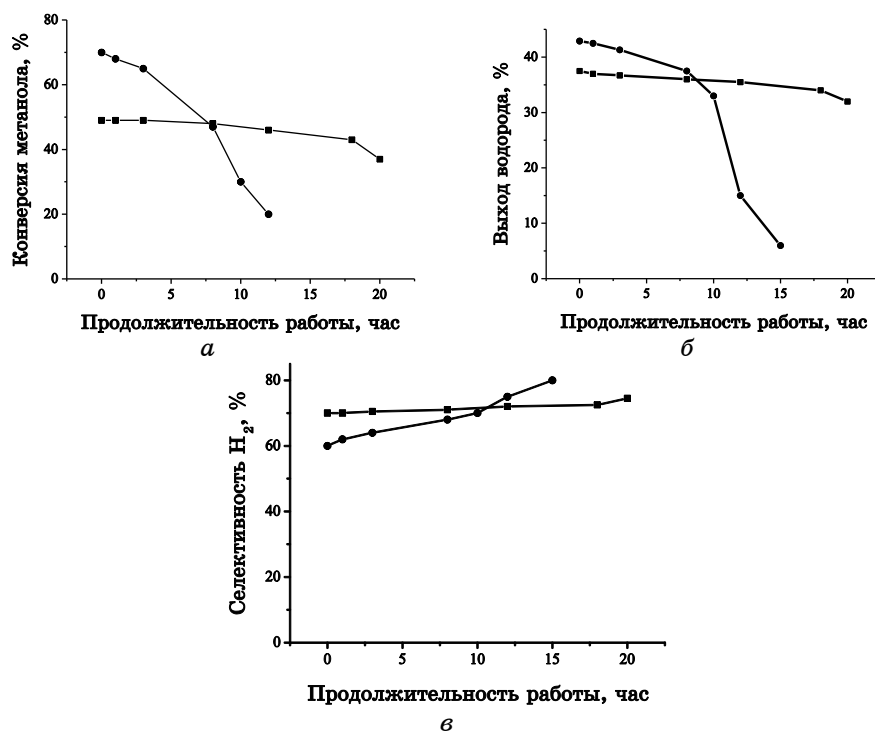


Рис. 1. Зависимость каталитических свойств от продолжительности работы катализаторов: ■ — CuZnMg–МС; ● — CuMg–МС.

стве энергоносителя необходима его очистка от примесей СО (содержание монооксида углерода не должно превышать 10–100 промилле). Избирательное окисление СО является оптимальным методом очистки от примесей монооксида углерода, обогащённых водородом газовых смесей, непосредственно полученных в месте работы топливного элемента.

Исследование каталитической активности систем, полученных механическим смешиванием наноразмерного порошка оксида меди с оксидом магния, в процессе окисления монооксида углерода показало, что данная система является высокоэффективной и стабильной в работе, при этом максимальная конверсия СО наблюдается при 240°C. Высокую активность данного катализатора можно объяснить дисперсностью оксида меди, отсутствием сильного взаимодействия между активным компонентом и носителем, а также присутствием слабосвязанного кислорода, который, по данным РФЭС, полученным в работе [13] для наночастиц меди близкого размера (10 нм), аккумулируется в межблочных пространствах поликристаллических агломератов оксида меди и характеризуется энергией связи 531,2 эВ. В работе [14, 15] авторами было показано, что высокая активность медь-церий-циркониевого катализатора в процессе избирательного окисления СО связана с наличием контактных зон между CuO и CeO<sub>2</sub>, связанных между собой кислородом с энергией связи 531,8 эВ. Можно было предположить, что CuMg–MC система также проявит высокую активность в процессе избирательного окисления СО, поскольку слабосвязанный кислород в межзёренных пространствах агломератов оксида меди играет роль, аналогичную диоксиду церия в медь-церий-циркониевых системах.

В процессе избирательного окисления СО в избытке водорода рассмотрены катализаторы CuMg–MC и CuMg–П, имеющие разный размер частиц активного компонента и полученные разными методами: механическим смешиванием нанопорошка оксида меди с разбавителем и пропиткой, соответственно.

В таблице 3 приведены температурные зависимости степени превращения (конверсии) СО, O<sub>2</sub> и избирательность по СО<sub>2</sub> на медьсодержащих катализаторах CuMg–MC и CuMg–П. Анализ представленных данных позволяет заключить, что наиболее активным является образец CuMg–MC, приготовленный механическим смешиванием оксида магния с заранее приготовленным оксидом меди ( $d = 12$  нм). Максимальное значение конверсии СО составляет 52% при 270°C. Повышение температуры до 280°C сопровождается снижением активности, при этом конверсия СО уменьшается до 32%, а при > 290°C начинает преобладать конкурирующая с реакцией окисления СО реакция окисления водорода. В режиме понижения температур наблюдалось медленное увеличение конверсии СО до температуры 260°C с последующим снижением конверсии при



**ТАБЛИЦА 3.** Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов (CuMg), полученных методами механического смешения и пропиткой.

Температура (режим повышения), °С	Конверсия СО, %	Избирательность по СО <sub>2</sub> , %	Температура (режим понижения), °С	Конверсия СО, %	Избирательность по СО <sub>2</sub> , %
Катализатор CuMg–МС					
240	0	—	275	34,5	23
250	10	91	270	40,5	27
270	52	100	260	46	30,7
280	32	23,5	250	46	30,7
—	—	—	230	46	30,7
—	—	—	220	14,5	12,3
—	—	—	210	0	—
Катализатор CuMg–П					
260	0	—	270	41,5	27,7
270	10	91	250	46	30,7
280	14,5	100	210	46	30,7
290	16	94	190	14,5	12,3
300	30	18,7	180	4,5	5,2
—	—	—	170	0	—

уменьшении температуры до 210°С. Таким образом, для системы CuMg–МС наблюдалась петля гистерезиса с максимумом активности 52% при 270°С.

В отличие от CuMg–МС, для катализатора CuMg–П с размером частиц активного компонента 37 нм, полученного пропиточным методом, наблюдаем смещение реакции в область более высоких температур. По показателям конверсии СО в режиме повышения температуры данный образец значительно уступает катализатору CuMg–МС (более чем в 1,5 раза). Максимальное значение конверсии СО составляет 30% при 300°С. Система характеризуется более широкой петлей гистерезиса.

По показателям селективности исследуемые образцы не уступают один другому. В режиме повышения температур достигают 100% при максимальном значении конверсии СО.

Сравнивая каталитические свойства систем CuMg–МС и CuMg–П, полученных простым механическим смешиванием и пропиткой соответственно, наблюдаем ту же зависимость активности от метода приготовления, как и в случае разложения метанола.

В результате выполненных исследований установлено, что активность наноразмерных медь- и медь-цинксодержащих катализаторов обусловлена их химическим составом и методом пригото-

ния. В процессе разложения метанола, как и в процессе окисления монооксида углерода, наиболее активным оказался образец CuMg–МС, полученный простым механическим смешиванием предварительно синтезированного нанопорошка оксида меди с оксидом магния. Система, полученная с использованием данного метода, характеризуется средним размером частиц оксида меди 12 нм, узким распределением по размерам, отсутствием взаимодействия между активным компонентом и носителем, что в целостности обеспечивает высокие показатели активности таких образцов, как в процессе разложения метанола, так и в процессе избирательного окисления СО в обогащённых водородом смесях. Недостатком такого образца при использовании его в процессе получения водорода разложением метанола является невысокая стабильность, приводящая к потере активности при непрерывной многочасовой работе. Устранить этот недостаток позволяет введение в систему наноразмерного оксида цинка, выполняющего роль промотора и стабилизатора, препятствующего спеканию частиц оксида меди и продлевающего тем самым период активности. При механохимической обработке наблюдаем увеличение частиц оксида меди вследствие вторичной агломерации и усиление взаимодействия между активным компонентом и носителем, что, как показывают экспериментальные данные, приводит к снижению каталитической активности таких систем. Пропиточные образцы, как в случае разложения метанола, так и в случае избирательного окисления СО, характеризуются наиболее низкими показателями активности, что может быть связано с образованием в ходе приготовления агломератов CuO, характеризующихся широким распределением по размерам, а также сильным взаимодействием между активным компонентом и носителем.

Таким образом, на примере реакций получения и очистки водорода продемонстрирована более высокая активность катализаторов, приготовленных на основе наночастиц оксидов активных металлов, характеризующихся узким распределением наночастиц по размерам.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Xi, Zh. Wang, and G. Lu, *Applied Catalysis A: General*, **225**: 77 (2002).
2. Ch.-Ch. Chang, Ch.-T. Chang, Sh.-J. Chiang, B.-J. Liaw, and Y.-Z. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 7675 (2010).
3. Zh. Gu and K. L. Hohn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**: 30 (2004).
4. T. Chen, S. Chen, H. Sheu, and C. Yeh, *J. Phys. Chem. B*, **106**: 9717 (2002).
5. G. Vitulli, M. Bernini, S. Bertozzi, E. Pitzalis, P. Salvadori, S. Coluccia, and G. Martra, *Chem. Mater.*, **14**: 1183 (2002).
6. Y. Xu, D. Chen, X. Jiao, and K. Xue, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 44: 16284

- (2007).
7. H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Zh. Wu, S. Xie, and B. Zou, *Nanotechnology*, **15**: 37 (2004).
  8. J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, and J. Hanson, *Applied Catalysis A: General*, **303**: 273 (2006).
  9. A. A. Ponce and K. J. Klabunde, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**: 1 (2005).
  10. Н. С. Кальчук, П. Е. Стрижак, Г. Р. Космамбетова, *Теорет. и эксперим. химия*, **44**, № 3: 165 (2008).
  11. О. З. Диденко, П. Е. Стрижак, Г. Р. Космамбетова, *Теорет. и эксперим. химия*, **43**, № 3: 183 (2007).
  12. Y. H. Taufiq-Yap, C. K. Goh, G. J. Hutchings, N. Dummer, and J. K. Bartley, *J. Molec. Catal. A: Chem*, **260**: 24 (2006).
  13. А. И. Стадниченко, А. М. Сорокин, А. И. Боронин, *Журнал структурной химии*, **49**, № 2: 341 (2008).
  14. G. R. Kosmambetova, E. M. Moroz, A. V. Gural'sky, V. P. Pakharukova, A. I. Boronin, T. S. Ivashchenko, V. I. Gritsenko, and P. E. Strizhak, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1271 (2011).
  15. А. В. Гуральский, *Каталитические свойства оксидных медь-церий-циркониевых систем в процессе избирательного окисления примесей монооксида углерода в среде водорода* (Автореферат дис. ... канд. хим. наук) (Киев: Институт физ. химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины: 2012).

## REFERENCES

1. J. Xi, Zh. Wang, and G. Lu, *Applied Catalysis A: General*, **225**: 77 (2002).
2. Ch.-Ch. Chang, Ch.-T. Chang, Sh.-J. Chiang, B.-J. Liaw, and Y.-Z. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 7675 (2010).
3. Zh. Gu and K. L. Hohn, *Ind. Eng. Chem. Res*, **43**: 30 (2004).
4. T. Chen, S. Chen, H. Sheu, and C. Yeh, *J. Phys. Chem. B*, **106**: 9717 (2002).
5. G. Vitulli, M. Bernini, S. Bertozzi, E. Pitzalis, P. Salvadori, S. Coluccia, and G. Martra, *Chem. Mater*, **14**: 1183 (2002).
6. Y. Xu, D. Chen, X. Jiao, and K. Xue, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 44: 16284 (2007).
7. H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Zh. Wu, S. Xie, and B. Zou, *Nanotechnology*, **15**: 37 (2004).
8. J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, and J. Hanson, *Applied Catalysis A: General*, **303**: 273 (2006).
9. A. A. Ponce and K. J. Klabunde, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**: 1 (2005).
10. N. S. Kal'chuk, P. E. Strizhak, and G. R. Kosmambetova, *Teoret. i Eksperim. Khimiya*, **44**, No. 3: 165 (2008) (in Russian).
11. O. Z. Didenko, P. E. Strizhak, and G. R. Kosmambetova, *Teoret. i Eksperim. Khimiya*, **43**, No. 3: 183 (2007) (in Russian).
12. Y. H. Taufiq-Yap, C. K. Goh, G. J. Hutchings, N. Dummer, and J. K. Bartley, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **260**: 24 (2006).
13. A. I. Stadnichenko, A. M. Sorokin, and A. I. Boronin, *Zhurnal Strukturnoy*

- Khimii*, **49**, No. 2: 341 (2008) (in Russian).
14. G. R. Kosmambetova, E. M. Moroz, A. V. Gural'sky, V. P. Pakharukova, A. I. Boronin, T. S. Ivashchenko, V. I. Gritsenko, and P. E. Strizhak, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1271 (2011).
  15. A. V. Gural'skyi, *Kataliticheskie Svoystva Oksidnykh Med'-Tseriy-Tsirkonievyykh Sistem v Protseste Izbiratel'nogo Okisleniya Primesey Monooksida Ugleroda v Srede Vodoroda* [Catalytic Properties of Copper–Cerium–Zirconium Oxide Systems in the Course of Selective Oxidation of Carbon Single-Oxide Impurities in the Hydrogen Environment] (Abstract of a Thesis ... Cand. Chem. Sci.) (Kyiv: L. V. Pisarzhevskii Institute of the Physical Chemistry, N.A.S. of Ukraine: 2012) (in Ukrainian).