



UDC 546.73+546.655+544.47

## HIGH ACTIVE CATALYSTS OF CO OXIDATION BASED ON OXIDES OF COBALT AND CERIUM OBTAINED BY CITRATE METHOD

Larisa V. Lutsenko<sup>\*1</sup>, Luidmila P. Oleksenko<sup>1</sup>, Olexandr P. Ripko<sup>1</sup>, Inna V. Vasylenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, NAS of Ukraine, 31 Nauki av., Kyiv, 03028, Ukraine

Received 4 July 2019; accepted 10 October 2019; available online 20 December 2019

### Abstract

The article deals with obtaining of highly dispersed oxide materials on the base of cobalt and cerium and their catalytic activity for CO oxidation. Individual cobalt and cerium oxides and binary oxides with Co:Ce molar ratio 1:1 were synthesized by citrate method. The temperature intervals of formation of Co,Ce-citrates, their decomposition to citraconates and decomposition of citraconates resulting to formation of oxides were found by differential thermal analysis. Phase compositions, specific surface areas and catalytic performances towards CO oxidation for the synthesized individual oxides and binary oxide systems were investigated. By XRD analysis it was established that cobalt and cerium oxide materials were obtained as highly dispersed  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with spinel structure and  $\text{CeO}_2$  with fluorite structure. Average crystallite sizes in the individual oxides were 36 and 15 nm for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CeO}_2$ , respectively. In the case of the binary oxides a decrease of the crystallite sizes to 13 nm ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and 3–4 nm ( $\text{CeO}_2$ ) was shown. Higher specific surface area values of the binary oxide materials as compared with these values for the individual oxides agrees with XRD data assuming a formation of cobalt and cerium oxide particles with smaller sizes. Higher dispersion of the binary oxide systems is realized probably due to stabilization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CeO}_2$  particles of small sizes because of their interaction during oxide preparation and as a result formation of interface between them. A catalytic activity study shown that binary  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  system with metal ratio Co : Ce = 10 : 1 has demonstrated the highest activity – temperature of CO complete conversion was 148 °C. As a reason of this high catalytic activity, in addition of well-dispersed oxide state, may be formation of active mobile oxygen at the interface between  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CeO}_2$  particles.

Keywords: citrate method;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CeO}_2$ ; catalysts; CO oxidation.

## ВИСОКОАКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ СО НА ОСНОВІ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ І ЦЕРІЮ, ОДЕРЖАНІ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

Лариса В. Луценко<sup>\*1</sup>, Людмила П. Олексенко<sup>1</sup>, Олександр П. Ріпко, Інна В. Василенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського, НАН України, просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна

### Анотація

В даній статті розглядається одержання цитратним методом високодисперсних оксидних матеріалів на основі Кобальту та Церію, а також їх каталітична активність в реакції окиснення СО. Процес розкладу цитратів металів до оксидів вивчено методом диференційно-термічного аналізу. В роботі досліджено фазовий склад, площу питомої поверхні та каталітичну активність в окисненні СО синтезованих індивідуальних оксидів та бінарних оксидних систем. Встановлено, що одержані оксидні матеріали на основі Кобальту та Церію є високодисперсними  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{CeO}_2$ . Бінарні оксидні системи є більш дисперсними, ймовірно, завдяки стабілізації частинок  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CeO}_2$  за рахунок їх взаємодії під час розкладу цитратів металів та як результат утворення межі поділу фаз. Бінарна система з молярним співвідношенням металів Co : Ce = 10 : 1 виявила найвищу активність, що може бути обумовлене наявністю нанорозмірних частинок  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (13 нм) та активного рухливого Оксигену на межі поділу фаз між частинками  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CeO}_2$ .

Keywords: цитратний метод;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CeO}_2$ ; каталізатори; окиснення СО.

Corresponding author: tel.: +38(044)2393228; e-mail: [larisa\\_lutsenko@ukr.net](mailto:larisa_lutsenko@ukr.net)

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081913

## ВИСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Лариса В. Луценко<sup>\*1</sup>, Людмила П. Олексенко<sup>1</sup>, Александр П. Рипко, Инна В. Василенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина

<sup>2</sup>Институт физической химии имени Л. В. Писаржевського, НАН Украины, просп. Науки, 31, 03028, Киев, Украина

### Аннотация

В данной статье рассматривается получение цитратным методом высокодисперсных оксидных материалов на основе кобальта и церия, а также их каталитическая активность в реакции окисления СО. Процесс разложения цитратов металлов до оксидов изучен методом дифференциально-термического анализа. В работе исследованы фазовый состав, удельная поверхность и каталитическая активность в окислении СО синтезированных индивидуальных оксидов и бинарных оксидных систем. Установлено, что полученные оксидные материалы на основе кобальта и церия являются высокодисперсными  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CeO}_2$ . Бинарные оксидные системы являются более дисперсными, вероятно, вследствие стабилизации частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CeO}_2$  за счёт их взаимодействия во время разложения цитратов металлов и как результат образования границы раздела фаз между ними. Бинарная система с мольным соотношением металлов  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$  проявила наивысшую активность, что может быть обусловлено наличием наноразмерных частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (13 нм) и активного, подвижного кислорода на границе фаз между частицами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CeO}_2$ .

*Keywords:* цитратный метод;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CeO}_2$ ; катализаторы; окисление СО.

### Вступ

Актуальним завданням сьогодення є розробка нових ефективних матеріалів для подолання негативного впливу індустріального розвитку, зокрема, промислового виробництва та транспорту, на навколишнє середовище та здоров'я людини. Однією з токсичних сполук, яка потрапляє в атмосферу (переважно в результаті неповного згоряння палива у двигунах автотранспорту), є карбон(II) оксид, для каталітичного перетворення якого проводиться пошук альтернативи каталізаторам – благородним металам. Активними каталізаторами окиснення СО зарекомендували себе оксиди перехідних металів, одними з найактивніших серед яких є оксиди Кобальту, а саме кобальт(II) дикобальт(III) оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [1–8]. Для підвищення активності матеріалів на основі перехідних металів доцільним є також використання рідкоземельних металів, оскільки оксидні композиції перехідних та рідкоземельних металів довели свою ефективність у ряді реакцій [9–25]. Позитивний вплив рідкоземельних металів, зокрема Церію, полягає у його високій ємності за Оксигеном: церій(IV) оксид сприяє утворенню активного Оксигену за рахунок легкості переходу  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  [25].

На морфологію, фазовий склад та каталітичні властивості оксидних композиційних матеріалів помітно впливають методи синтезу, умови термічної обробки та формування матеріалів. Одним з методів, що дозволяє одержати високодисперсні оксидні системи, є синтез із використанням

гідроксикарбонових кислот як комплексоутворювачів. Серед таких сполук однією з найперспективніших є лимонна кислота завдяки можливості реалізації порівняно невеликої кількості стадій в процесі розкладу цитратів металів та невисоких температур видалення органічних залишків [26–30]. Використання цитратного методу є важливим, зокрема для синтезу високодисперсних оксидних матеріалів із метою створення нових високоактивних каталізаторів окиснення СО.

Таким чином, метою роботи було одержання цитратним методом високодисперсних оксидних матеріалів на основі Кобальту і Церію та дослідження їх каталітичних властивостей у реакції окиснення карбон(II) оксиду.

### Експериментальна частина

Для одержання цитратів металів до індивідуальних розчинів нітратів металів та до змішаних їх розчинів додавали розчин лимонної кислоти у мольному співвідношенні метал (або метали) : лимонна кислота = 1 : 2. Розчини випарювали при 80–90 °С та проводили термообробку утвореної полімерної смоли при 110–120 °С, що супроводжувалась видаленням оксидів Нітрогену та фізично зв'язаної води. Утворені цитрати металів прожарювали при температурі 360 °С протягом 2 год. Таким методом було синтезовано індивідуальні оксиди Кобальту та Церію, а також бінарні оксиди з мольними співвідношеннями металів  $\text{Co} : \text{Ce}$  1 : 1 та 10 : 1.

Дослідження розкладу цитратів металів термічним аналізом проводили на повітрі зі

швидкістю нагрівання зразків 10 °C/хв за допомогою дериватографа Paulik–Paulik–Erdey.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі Bruker D&Advance при використанні випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Ідентифікацію фаз здійснювали при використанні бази еталонів американського комітету стандартизації порошкових дифракційних даних JCPDS–ICDD (комп'ютерна версія – PCDFWIN) [31]. Розміри кристалітів одержаних оксидних систем розраховували за рівнянням Шеррера.

Площу питомої поверхні зразків вимірювали методом теплової десорбції аргону з використанням стандартного зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{пит}} = 22 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Каталітичну активність оксидів досліджували у реакції окиснення CO (газова реакційна суміш 1% CO + 20 %  $\text{O}_2$  + 79 % He) у температурному інтервалі 20 – 400 °C за допомогою хроматографа Shimadzu GC–14B, оснащеного детектором за теплопровідністю.

### Результати та їх обговорення

Для визначення температурних умов розкладу цитратів металів до оксидів було

проведено дослідження синтезованих зразків цитратів Кобальту та Церію методом диференційного термічного та термогравіметричного аналізу. Втрати маси у різних температурних інтервалах для них наведено у табл. 1. Встановлено, що при розкладі цитратів металів спочатку відбувається відщеплення кристалізаційної води. У випадку індивідуальних цитратів безводний кобальт(II) цитрат  $\text{CoC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  утворюється в інтервалі температур 20 – 160 °C, безводний церій(IV) цитрат  $\text{CeC}_6\text{H}_4\text{O}_7$  – в інтервалі 20 – 220 °C. З подальшим підвищенням температури при відщепленні води та  $\text{CO}_2$  цитрати розкладаються до цитраконатів (у випадку кобальт(II) цитрату – у два етапи: стрімко при 160 °C та поступово при 160 – 250 °C, у випадку церій(IV) цитрату – миттєво при 220 °C), після чого відбувається видалення органічних ангідридів та утворення оксидів. Для Co–Ce цитратних систем розклад безводних цитратів починається стрімко при 120 та 160 °C (табл. 1), а подальший розклад до оксидів відбувається поступово та завершується в інтервалі 380 – 390 °C.

Table 1

Results of differential thermal analysis of cobalt and cerium citrates

Таблиця 1

Результати диференційно-термічного аналізу цитратів Кобальту та Церію

Temperature interval, °C	Weight loss, %	Temperature interval, °C	Weight loss, %
Co		Ce	
20–160	2	20–220	13
160	16	220	17.5
160–250	8	220–270	14
250–340	6.5	270–470	4
340–490	33.5	470–550	1
490–780	1	550–780	0.5
Co:Ce=1:1		Co:Ce=10:1	
20–120	2.5	20–160	1.5
120	24	160	22
120–200	3	160–210	2.5
200–295	10.5	210–290	9
295–390	23	290–380	21
390–1000	0.5	380–1000	2.5

з метою вивчення фазового складу отриманих індивідуальних оксидів та бінарних Co–Ce-систем було проведено їх рентгенофазовий аналіз. Було встановлено, що синтезований оксид Co являє собою  $\text{Co}_3\text{O}_4$  зі шпінельною структурою (JCPDS: 80–1541) (рис. 1), а синтезований оксид Ce –  $\text{CeO}_2$  із структурою флюориту (JCPDS: 43–1002)

(рис. 1). Середні розміри кристалітів, розраховані за найінтенсивнішими дифракційними піками – (311) для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та (111) для  $\text{CeO}_2$  склали 36 та 15 нм, відповідно. Розраховані періоди ґратки добре співпадають з даними JCPDS: 0.808 нм для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та 0.541 нм для  $\text{CeO}_2$ .

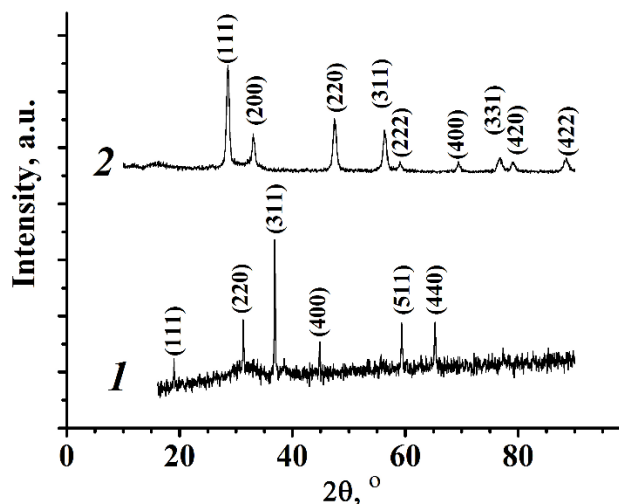


Fig. 1. Diffraction patterns of cobalt oxide (1) and cerium oxide (2)

Рис. 1. Дифрактограми кобальт(II) дикообальт (III) оксиду (1) та церій(IV) оксиду (2)

Дифрактограми бінарних систем містять уширені дифракційні піки оксидів, що вказує на малі розміри кристалітів. Очевидно, наявність оксидів різних металів завдяки утворенню межі розділу фаз обумовлює стабілізацію частинок невеликих розмірів окремих оксидних фаз і перешкоджає агрегації частинок  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{CeO}_2$ , що, в свою чергу, сприяє утворенню дисперсних оксидів. На дифрактограмі бінарної системи із співвідношенням  $\text{Co} : \text{Ce} = 1 : 1$  (рис. 2) присутні лише дифракційні піки, що відповідають  $\text{CeO}_2$  (середній розмір кристалітів – 4 нм). Відсутність піків, що відповідають фазам оксидів кобальту у даному випадку можна пояснити міжоксидною взаємодією та/або рівномірним розподіленням частинок (або зародків невеликого розміру) оксидів, що обумовлює їх високодисперсний стан. На дифрактограмі бінарної системи із співвідношенням  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$  (рис. 2) зафіксовані дифракційні

піки як  $\text{Co}_3\text{O}_4$  із середнім розміром кристалітів 13 нм, так і  $\text{CeO}_2$  (середній розмір кристалітів – 3 нм). Слід відзначити зменшення періодів ґратки у випадку бінарних систем: 0.534 та 0.536 нм для  $\text{CeO}_2$  для систем із співвідношеннями  $\text{Co} : \text{Ce} = 1 : 1$  і  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$  відповідно; 0.793 нм для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для системи  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$ . Зменшення періодів ґратки може обумовлюватися сильною взаємодією нанорозмірних оксидних частинок. Зафіксоване зниження інтенсивності дифракційних піків та їх зсув у бік більших кутів для змішаних оксидних матеріалів на основі Кобальту та Церію порівняно з індивідуальними оксидами. Це свідчить про зменшення параметрів ґратки, що узгоджується також з даними авторів [32], які пов'язують такі зміни в дифрактограмах із утворенням більш дисперсних фаз оксидів  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CeO}_2$  та взаємодією між ними, відповідно.

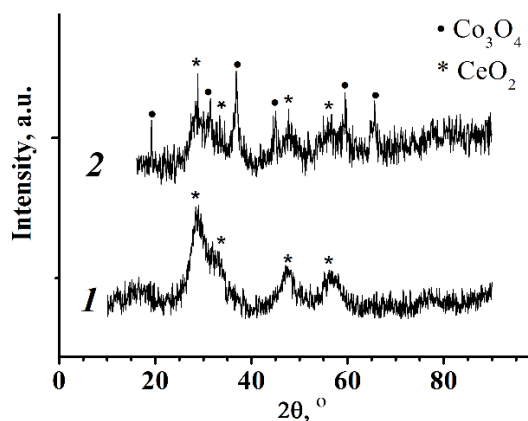


Fig. 2. Diffraction patterns of binary oxide systems with ratio  $\text{Co} : \text{Ce} = 1 : 1$  (1) and  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$  (2)

Рис. 2. Дифрактограми бінарних оксидних систем із співвідношенням  $\text{Co} : \text{Ce} = 1 : 1$  (1) та  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$  (2)

Для одержаних Co-Ce-оксидів було визначено величини питомої поверхні. Як видно з наведених у табл. 2 даних, питома поверхня індивідуальних оксидів варіюється у межах 24 – 31 м<sup>2</sup>/г. Для одержаних бінарних оксидних матеріалів величини питомої поверхні є дещо вищими за аналогічні для індивідуальних оксидів, що пояснюється утворенням в процесі розкладу цитратів металів у змішаних оксидних системах

частинок оксидів Кобальту і Церію у більш високодисперсному стані, що узгоджується з даними РФА. Крім цього, взаємодія між частинками оксидів Кобальту та Церію з утворенням межі розділу фаз може перешкоджати збільшенню розміру частинок кожного компонента і, таким чином, обумовлювати утворення більш високодисперсних оксидних композиційних матеріалів.

Table 2

Specific surface areas of Co-,Ce-oxide-materials

Таблиця 2

Величини питомої поверхні Co-,Ce-оксидних матеріалів

Sample	S, m <sup>2</sup> /g
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24
CeO <sub>2</sub>	31
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (Co:Ce=1:1)	44
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (Co:Ce=10:1)	50

Дані дослідження каталітичної активності одержаних оксидних наноматеріалів у каталітичній реакції окиснення CO наведено на рис. 3. Встановлено, що температури повного перетворення карбон(II) оксиду для індивідуальних оксидів становили 160 °C для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та 384 °C для CeO<sub>2</sub>. Бінарна система Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 1 : 1) показала активність меншу за активність Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що можна пов'язати з екрануванням кобальт(II)

дикокобальт(III) оксиду церій(IV) оксидом та відсутністю, за даними РФА, окремої фази шпінелі Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, яка відзначається найвищою активністю порівняно з іншими оксидами Кобальту (CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1]. Бінарна оксидна система Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 10 : 1) виявила найвищу активність: температура повного перетворення карбон(II) оксиду склала 148 °C, що перевищує активність відомого аналога [9].

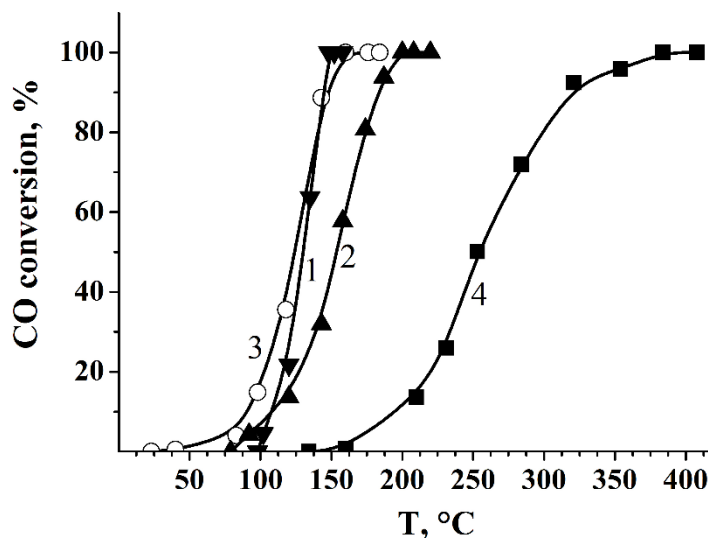


Fig. 3. Temperature dependences of CO conversion over oxide catalysts: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), CeO<sub>2</sub> (2), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 1 : 1) (3), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 10 : 1) (4)

Рис. 3. Температурні залежності ступеня перетворення CO на оксидних каталізаторах: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), CeO<sub>2</sub> (2), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 1 : 1) (3), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> (Co : Ce = 10 : 1) (4)

Високу активність бінарної системи із співвідношенням Co : Ce = 10 : 1 можна пояснити впливом допування кобальт(II) дикокобальт(III) оксиду церій(IV) оксидом. При цьому слід також відзначити найбільше

значення питомої поверхні цієї системи серед всіх досліджених. Локалізація проміж частинками кобальт(II) дикокобальт(III) оксиду частинки церій(IV) оксиду перешкоджає їх агломерації і, таким чином, призводить до

утворення високодисперсних нанорозмірних оксидів. Крім цього, церій(IV) оксид, за рахунок притаманної йому високої ємності за Оксигеном, сприяє утворенню високоактивного рухливого Оксигену на межі поділу оксидних фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CeO}_2$ . Перебіг реакції окиснення CO на каталізаторі  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  ( $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$ ), ймовірно, відбувається переважно на межі розділу високодисперсних фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CeO}_2$  завдяки утворенню значної кількості поверхневих дефектів та наявності високоактивного Оксигену, що узгоджується з [12; 22].

## Висновки

Цитратним методом було одержано високодисперсні Co, Ce-оксидні матеріали, досліджено їх фазовий склад та вивчено їх активність у каталітичній реакції окиснення карбон(II) оксиду. Встановлено, що найвищу активність виявляє бінарна система із мольним співвідношенням компонентів  $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$ . Показано, що допування кобальт(II) дикообальт(III) оксиду церій(IV) оксидом сприяє утворенню високодисперсного нанорозмірного оксиду  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , що призводить до підвищення каталітичної активності  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Висока активність бінарної оксидної системи  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  ( $\text{Co} : \text{Ce} = 10 : 1$ ) може бути пояснена також утворенням високоактивного рухливого Оксигену на межі розділу високодисперсних оксидних фаз, що утворюються при розкладі цитратів металів.

## Бібліографічні посилання

- [1] Крылов О. В. Гетерогенный катализ / О. В. Крылов. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.
- [2] Ultrathin, Polycrystalline, Two-Dimensional  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for Low-Temperature CO Oxidation / Y. Cai, J. Xu, Y. Guo, J. Liu // ACS Catal. – 2019. – Vol. 9, N. 3. – P. 2558–2567.
- [3] Catalytic Activity of Co/SiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub> Nanosized Systems in the Oxidation of Carbon Monoxide / A. A. Kelyp, N. P. Smirnova, L. P. Oleksenko [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 87, N. 6. – P. 1015–1020.
- [4] Evaluation of CO oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -supported NiO catalysts / M.-C. Sie, P.-D. Jeng, P.-H. Chen [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1877, N. 1. – P. 070004-1–070004-9.
- [5] Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation / V. Iablokov, R. Barbosa, G. Pollefeyt [et al.] // ACS Catalysis – 2015. – Vol. 5, N. 10. – P. 5714–5718.
- [6] Mingle K. Synthesis-Structure-Activity Relationships in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Catalyzed CO Oxidation / K. Mingle, J. Lauterbach // Front. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 185-1–185-12.
- [7] Oleksenko, N. P. Maksimovich, L. V. Shuvar, I. P. Matushko // Theor. Exper. Chem. – 2013. – Vol. 49, N. 5. – P. 310–314.
- [8] Oleksenko L. P. Catalytic activity of bimetal-containing Co,Pd systems in the oxidation of carbon monoxide / L. P. Oleksenko, L. V. Lutsenko // Russ. J. Phys. Chem. A – 2013. – Vol. 87, N. 2. – P. 180–184.
- [9]  $\text{CeO}_2$  nanorods-supported transition metal catalysts for CO oxidation / S. A. Mock, S. E. Sharp, T. R. Stoner [et al.] // J. Colloid Interf. Sci. – 2016. – Vol. 466. – P. 261–267.
- [10] Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures / P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah, B. M. Reddy // Appl. Catal. B-Environ. – 2015. – Vol. 162. – P. 122–132.
- [11] Synthesis of mesoporous  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation / W. Zhan, X. Zhang, Y. Guo [et al.] // J. Rare Earths. – 2014. – Vol. 32, N. 2. – P. 146–152.
- [12] Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  and Pd/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation / J.-Y. Luo, M. Meng, X. Li [et al.] // J. Catal. – 2008. – Vol. 254. – P. 310–324.
- [13] Guo Q.  $\text{MnO}_x$  modified  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  catalysts for preferential oxidation of CO in  $\text{H}_2$ -rich gases / Q. Guo, Y. Liu // Appl. Catal. B: Environ. – 2008. – Vol. 82. – P. 19–26.
- [14] Preferential oxidation of CO (PROX) over  $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$  in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading / P. Gawade, B. Bayram, A.-M. C. Alexander, U. S. Ozkan // Appl. Catal. B: Environ. – 2012. – Vol. 128. – P. 21–30.
- [15] Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/ $\text{CeO}_2$  nanoparticles / M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U. S. Ozkan // Appl. Catal. B: Environ. – 2010. – Vol. 97. – P. 28–35.
- [16] Catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over  $\text{CeO}_2$  promoted  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel catalyst / L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol. 75. – P. 167–174.
- [17] Metal-support interactions and reactivity of Co/ $\text{CeO}_2$  catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction / L. Spadaro, F. Arena, M. L. Granados [et al.] // J. Catal. – 2005. – Vol. 234, N. 2. – P. 451–462.
- [18] Support effect on the catalytic performance of Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  catalysts for CO and  $\text{CH}_4$  oxidation / L. F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo [et al.] // Catal. Today. – 2008. – Vol. 139, N. 3. – P. 174–179.
- [19] Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods / S. A. C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis [et al.] // Catal. Today. – 2015. – Vol. 244. – P. 161–171.
- [20] CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts / T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – Vol. 11:278. – P. 1–9.
- [21] The highly active catalysts of nanometric  $\text{CeO}_2$ -supported cobalt oxides for soot combustion / J. Liu, Z. Zhao, J. Wang [et al.] // Appl. Catal. B: Environ. – 2008. – Vol. 84. – P. 185–195.
- [22] Soloviev S. O. Effect of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the activity of Pd/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /cordierite catalyst in the three-way catalyst reactions ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ) / S. O. Soloviev, P. I. Kyriienko, N. O. Popovych // J. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 24, N. 7. – P. 1327–1333.
- [23] Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift,  $\text{CO}_2$  hydrogenation, and methane and alcohol reforming / J. A. Rodriguez,

- D. C. Grinter, Z. Liu [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46, N. 7. – P. 1824-1841.
- [24] Highly dispersed silica-supported ceria-zirconia nanocomposites: Preparation and characterization / I. Sulym, D. Sternik, L. Oleksenko [et al.] // Surf. Interf. – 2016. – Vol. 5. – P. 8-14.
- [25] Rao G. R. Structural redox and catalytic chemistry of ceria based materials / G. R. Rao, B. G. Mishra // Bull. Catal. Soc. India. – 2003. – Vol. 2. – P. 122-134.
- [26] Mesoporous Mixed Oxide La-Co-Ce-O Catalysts Prepared by Citric Acid Complexation-Organic Template Decomposition Method / J. Luo, M. Meng, Y. Qian, Y. Zha // Chin. J. Catal. – 2006. – Vol. 27, N. 6. – P. 471-473.
- [27] Cooper-Cerium Oxide Catalyst Prepared by the Pechini Method for CO Removal from Hydrogen-Containing Mixtures / D. I. Potemkin, P. V. Snytnikov, V. P. Pakharukova [et al.] // Kinet. Catal. – 2010. – Vol. 51, N. 1. – P. 119-125.
- [28] Liu Z. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen / Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng // J. Molec. Catal. A: Chem. – 2007. – Vol. 267. – P. 137-142.
- [29] Marban G. Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide / G. Marban, A. B. Fuertes // Appl. Catal. B: Environ. – 2005. – Vol. 57. – P. 43-53.
- [30] Avgouropoulos G. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO<sub>2</sub> / G. Avgouropoulos, T. Ioannides // Appl. Catal. B: Environ. – 2006. – Vol. 67. – P. 1-11.
- [31] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. The International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN Software, 2003.
- [32] Promotional role of ceria on cobaltic oxide catalyst for low-temperature CO oxidation / J. Li, G. Lu, G. Wu [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 2. – P. 1865-1871
- [7] Oleksenko, L. P., Maksimovich, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized Semiconductor Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SnO<sub>2</sub> Materials for Carbon Monoxide Sensors. *Theor. Exper. Chem.*, 49(5), 310-314. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x>
- [8] Oleksenko, L. P., Lutsenko, L. V. (2013) Catalytic activity of bimetal-containing Co,Pd systems in the oxidation of carbon monoxide. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 87(2), 180-184. <https://doi.org/10.1134/S0036024413020210>
- [9] Mock, S. A., Sharp, S. E., Stoner, T. R., Radetic, M. J., Zell, E. T., Wang, R. (2016). CeO<sub>2</sub> nanorods-supported transition metal catalysts for CO oxidation. *J. Colloid Interf. Sci.*, 466, 261-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.026>
- [10] Venkataswamy, P., Rao, K. N., Jampaiah, D., Reddy, B. M. (2015), Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures. *Appl. Catal. B: Environ.*, 162, 122-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
- [11] Zhan, W., Zhang, X., Guo, Y., Wang, L., Guo, Y., Lu, G. (2014). Synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> binary oxides and their catalytic performances for CO oxidation. *J. Rare Earths*, 32(2), 146-152. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60044-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60044-2)
- [12] Luo, J.-Y., Meng, M., Li, X., Li, X.-G., Zha, Y.-Q., Hu, T.-D., Zie, Y.-N., Zhang, J. (2008). Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.*, 254, 310-324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.007>
- [13] Guo, Q., Liu, Y. (2008). MnO<sub>x</sub> modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases. *Appl. Catal. B: Environ.*, 82, 19-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.007>
- [14] Gawade, P., Bayram, B., Alexander, A.-M. C., Ozkan, U. S. (2012). Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. *Appl. Catal. B: Environ.*, 128, 21-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.032>
- [15] Woods, M. P., Gawade, P., Tan, B., Ozkan, U. S. (2010). Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl. Catal. B: Environ.*, 97, 28-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.015>
- [16] Xue, L., Zhang, C., He, H., Teraoka, Y. (2007). Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 75, 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.013>
- [17] Spadaro, L., Arena, F., Granados, M. L., Ojeda, M., Fierro, J. L. G., Frusteri, F. (2005). Metal - support interactions and reactivity of Co/CeO<sub>2</sub> catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction. *J. Catal.*, 234(2), 451-462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.006>
- [18] Liotta, L. F., Di Carlo, G., Longo, A., Pantaleo, G., Venezia, A. M. (2008). Support effect on the catalytic performance of Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and CH<sub>4</sub> oxidation. *Catal. Today*, 139(3), 174-179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.025>
- [19] Carabineiro, S. A. C., Chen, X., Konsolakis, M., Psarras, A. C., Tavares, P. B., Orfao J. J. M., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L. (2015). Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods. *Catal. Today*, 244, 161-171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.018>
- [20] Andana, T., Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N., Fino, D., Pirone, R. (2016). CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr

## References

- [1] Krylov, O. V. (2004). [Heterogeneous catalysis]. Moscow, Russian Federation: (In Russian).
- [2] Cai, Y., Xu, J., Guo, Y., Liu, J. (2019). Ultrathin, Polycrystalline, Two-Dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Low-Temperature CO Oxidation. *ACS Catal.*, 9(3), 2558-2567. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04064>
- [3] Kelyp, A. A., Smirnova, N. P., Oleksenko, L. P., Lutsenko, L. V., Oranskaya, E. I., Ripko, A. P. (2013). Catalytic Activity of Co/SiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub> Nanosized Systems in the Oxidation of Carbon Monoxide. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 87(6), 1015-1020. <https://doi.org/10.1134/S0036024413060125>
- [4] Sie, M.-C., Jeng, P.-D.i, Chen, P.-H., Wu, R.-C., Wang, C.-B. (2017). Evaluation of CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported NiO catalysts. *AIP Conf. Proc.*, 1877(1), 070004-1-070004-9. <https://doi.org/10.1063/1.4999890>
- [5] Iablokov, V., Barbosa, R., Pollefeyt, G., Van Driessche, I., Chenakin, S., Kruse, N. (2015). Catalytic CO Oxidation over Well-Defined Cobalt Oxide Nanoparticles: Size-Reactivity Correlation. *ACS Catal.*, 5(10), 5714-5718. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01452>
- [6] Mingle, K., Lauterbach, J. (2018). Synthesis-Structure-Activity Relationships in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyzed CO Oxidation. *Front Chem.*, 6, 185-1-185-12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00185>

- Oxide Catalysts. *Nanoscale Res. Lett.* 11:278, 1–9. <https://doi.org/10.0.1186/s11671-016-1494-6>
- [21] Liu, J., Zhao, Z., Wang, J., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., Yang, Q. (2008). The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion. *Appl. Catal. B: Environ.*, 84, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.03.017>
- [22] Soloviev, S. O., Kyriienko, P. I., Popovych, N. O. (2012). Effect of CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity of Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cordierite catalyst in the three-way catalyst reactions (CO/NO/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>). *J. Environ. Sci.* 24(7), 1327–1333. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60930-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60930-3)
- [23] Rodriguez, J. A., Grinter, D. C., Liu, Z., Palomino, R. M. and Senanayak, S. D. (2017). Ceria-based model catalysts: fundamental studies on the importance of the metal–ceria interface in CO oxidation, the water–gas shift, CO<sub>2</sub> hydrogenation, and methane and alcohol reforming. *Chem. Soc. Rev.*, 46(7), 1824–1841. <https://doi.org/10.1039/c6cs00863a>
- [24] Sulym, I., Sternik, D., Oleksenko, L., Lutsenko, L., Borysenko, M., Derylo-Marczewska, A. (2016). Highly dispersed silica-supported ceria–zirconia nanocomposites: Preparation and characterization. *Surf. Interf.* 5, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.08.001>
- [25] Rao, G. R., Mishra, B. G. (2003). Structural redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bull. Catal. Soc. India*, 2, 122–134.
- [26] Luo, J., Meng, M., Qian, Y., Zha, Y. (2006). Mesoporous Mixed Oxide La–Co–Ce–O Catalysts Prepared by Citric Acid Complexation–Organic Template Decomposition Method. *Chin. J. Catal.*, 27(6): 471–473. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60027-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60027-2)
- [27] Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Pakharukova, V. P., Semin, G. I., Moroz, E. M., Sobyenin, V. A. (2010). Cooper–Cerium Oxide Catalyst Prepared by the Pechini Method for CO Removal from Hydrogen-Containing Mixtures. *Kinet. Catal.*, 51(1), 119–125. <https://doi.org/10.1134/S0023158410010192>
- [28] Liu, Z., Zhou, R., Zheng, X. (2007). Comparative study of different methods of preparing CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 267, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.036>
- [29] Marban, G., Fuertes, A. B. (2005). Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 57, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.011>
- [30] Avgouropoulos, G., Ioannides, T. (2006). Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO–CeO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.*, 67, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.005>
- [31] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. The International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN Software (2003).
- [32] Li, J., Lu, G., Wu, G., Mao, D., Wang, Y., Guo, Y. (2012). Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low-temperature CO oxidation. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 1865–1871. <https://doi.org/10.1039/c2cy20118f>