

## МЕХАНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ МІДЬ-ЦИНК-АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

<sup>а</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

<sup>б</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

В роботі наведено результати дослідження впливу механічного навантаження на фізико-хімічні властивості та реакційну здатність мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора синтезу метанолу в діапазоні температур 180–280°C за атмосферного тиску. Встановлено, що механічна активація каталізатора знижує температуру ініціювання реакції та оптимальну температуру синтезу на 20–30°C, суттєво підвищує його продуктивність, питому каталітичну активність та конверсію вихідної сировини в реакції одержання метанолу. Підвищення активності механомодифікованого дрібнодисперсного каталізатора пояснюється зростанням концентрації механічно індукованих дефектів кристалічної структури та, відповідно, активних центрів на одиниці поверхні. Наявність новоутворених нанорозмірних структур з підвищеною реакційною здатністю та розупорядкування кристалічної решітки (дефектність) механоактивованого каталізатора у порівнянні з гранульованим промисловим були зафіксовані сучасними фізико-хімічними методами дослідження – скануючої електронної мікроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання та рентгено-фазового аналізу. Результати дослідження свідчать про перспективність способу механохімічної модифікації гетерогенних каталізаторів, який може розглядатися, зокрема, як альтернатива здійсненню процесу одержання метанолу за високих тисків.

**Ключові слова:** механохімічна активація, гетерогенний каталіз, мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор, метанол, синтез-газ.

### Вступ

Гетерогенний каталіз і механохімія – споріднені області науки, що мають спільні задачі, спрямовані на підвищення реакційної здатності твердих тіл. Традиційні шляхи вдосконалення гетерогенних каталізаторів майже вичерпали себе. Серед альтернативних способів підвищення активності каталізаторів привертає увагу спосіб механохімічної активації (МХА) [1–8]. Відзначається, що в результаті дії механічного навантаження в твердому тілі виникають фізико-хімічні зміни, які є наслідком релаксації поля напруг. Вивчення впливу механохімічної модифікації на властивості каталізаторів здійснюються в трьох напрямках – механохімічний синтез каталізаторів [1–4], вплив МХА на каталітичні властивості твердих речовин [4–7], здійснення каталітичних реакцій за умов механохімічної активації [7,8]. Втім, незважаючи на значну кількість експериментальних робіт і теоретичних досліджень, вплив механооброблення каталізатора на його властивості передбачити складно.

Мета поданої роботи – з'ясування впливу механохімічного оброблення мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора на його фізико-хімічні

властивості та активність в реакції утворення метанолу із синтез-газу.

### Експериментальна частина

Фізико-хімічні властивості механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим мідь-цинк-алюмооксидним каталізатором синтезу метанолу СНМ-У (Сіверськодонецький Низькотемпературний Метанольний – Україна) досліджували з використанням методів рентгенофлуоресцентного аналізу, рентгенофазового аналізу (РФА), спектроскопії комбінаційного розсіювання (КРС), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Питому поверхню зразків каталізатора визначали методом теплової десорбції аргону.

Уточнення елементного складу промислового каталізатора СНМ-У здійснювали методом рентгенофлуоресцентного аналізу на прецизійному аналізаторі «EXPERT 3L», модель U168, призначеному для прямого оперативного безруйнівного вимірювання масової частки (%) хімічних елементів в досліджуваних зразках.

Рентгенофазовий аналіз виконано на дифрактометрі “MiniFlex – 600” (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного джерела вип-

роміювання  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ).

КР-спектри реєстрували на потрійному спектрометрі Horiba Jobin-Yvon T64000 (Horiba Scientific, Франція), обладнаному конфокальним мікроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX41 (Японія) та багатоканальним CCD – детектором. Спектри збуджувались Ar–Kr лазером Spectra Physics Stabilite 2018-RM потужністю 2,5 W; довжина хвилі збудження: 514 нм.

Морфологію поверхні та розмір часток каталізатора досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490 (Jeol, Японія).

Питому поверхню каталізатора вимірювали методом теплової десорбції аргону.

Аналіз вихідних і кінцевих продуктів реакції визначали методом газової хроматографії: органічних компонентів – на хроматографі “Agilent Technologies 7890A” (США) з полум’яно-іонізаційним детектором та кварцовою капілярною колонкою довжиною 25 м і внутрішнім діаметром 0,320 мм з нерухомою фазою HP-5 (5% феніл-, 95% метилполісилоксану); неорганічних компонентів – на хроматографі “Хром-5” з катарометром (колонка довжиною 1,5 м та внутрішнім діаметром 3 мм, заповнена активованим вугіллям СКТ, модифікованим розчином сульфату нікелю).

Каталітичні дослідження здійснювали на стаціонарно-циркуляційній лабораторній установці (рис. 1) з використанням вихідної газової суміші водню і монооксиду вуглецю (мольне співвідношення 4/1) з добавкою 4 об.%  $\text{CO}_2$ .

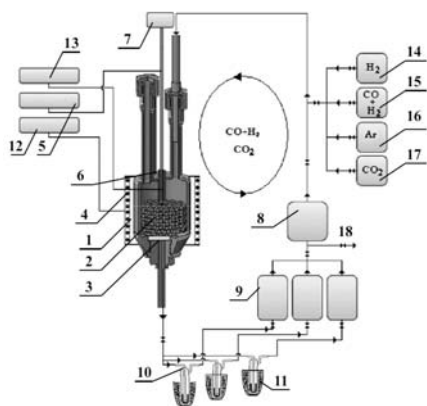


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки для дослідження конверсії синтез-газу: 1 – безградієнтний віброреактор; 2 – каталітична система; 3 – фільтр; 4 – електронагрівач; 5 – генератор частотних коливань; 6 – термопара; 7 – електромагніт; 8 – насос; 9 – ємкості з синтез-газом; 10 – уловлювач з розчинником; 11 – охолоджуюча суміш; 12 – блок нагрівання печі реактора; 13 – блок контролю температури; 14 – балон з воднем; 15 – балон з синтез-газом; 16 – балон з інертним газом (Ar); 17 – балон з двооксидом вуглецю; 18 – скидання газу

Приготування каталітичної системи включало стадію механоактивації промислового каталізатора СНМ-У шляхом механічного стирання його в агатовій ступці протягом 60 хв до дрібнодисперсного стану (розмір часток 100–200 мкм) та подальшого нанесення на поверхню інертного носія – скло-керамічних кульок діаметром 1,0–1,2 мм. Останнє здійснювали в умовах вібрації у вертикальній площині з частотою 5 Гц реактора, до якого було внесено подрібнений каталізатор та інертний матеріал, за методикою, викладеною в [9]. У віброреакторі (1) здійснювали і каталітичні випробування механоактивованого каталізатора. Порівняльні дослідження гранульованого промислового каталізатора (розмір гранул 0,4–0,6 мм) виконували з розміщенням гранул в стаціонарному шарі трубчастого реактора. Маса каталізатора в обох випадках становила  $\approx 1,0$  г.

Перед початком вимірювань каталізатор відновлювали за атмосферного тиску в потоці суміші  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30%  $\text{H}_2$ ) при об’ємній швидкості газу  $10^3 \text{ год}^{-1}$  з поступовим підвищенням температури до  $150^\circ\text{C}$ , витримували 1 год за цієї температури, після чого заміняли на робочу суміш і продовжували поступове ( $20\text{--}30^\circ\text{C}/\text{год}$ ) підвищення температури до  $240^\circ\text{C}$ . За цієї температури здійснювали стандартне оброблення каталізатора робочою сумішшю протягом 8 год з метою стабілізації його активності.

Конверсію синтез-газу в метанол досліджували за атмосферного тиску в діапазоні температур  $180\text{--}280^\circ\text{C}$  з поглинанням утворених рідких продуктів реакції в уловлювачі з диметилформамідом, розміщеним в охолоджуючій суміші (температура  $\sim -16\text{--}-18^\circ\text{C}$ ).

#### Результати та їх обговорення

В таблиці наведено результати визначення елементного стану досліджуваного промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

#### Результати рентгенофлуоресцентного аналізу промислового каталізатора СНМ-У

| Спектр | Елемент | Масова частка, % |
|--------|---------|------------------|
|        | Cu      | 50,040±0,085     |
|        | Zn      | 26,450±0,061     |
|        | Al      | 2,306±0,122      |
|        | O       | 21,146±0,051     |

Подрібнення каталізатора шляхом механічного стирання супроводжується змінами в його кристалічній решітці, на що вказують рентгенівські дифрактограми (рис. 2).

Зсув двох найбільш інтенсивних сигналів для механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим обумовлений зміною міжплощинної відстані в кристалі, що відобра-

жає зміну ступеня впорядкованості дисперсної системи.

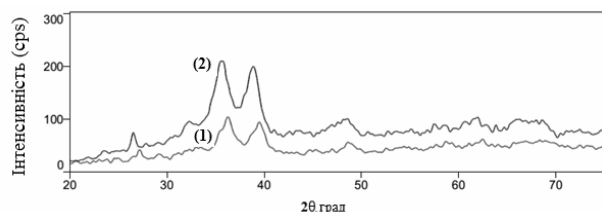


Рис. 2. Дифрактограми промислового гранульованого (1) та механообробленого (2) каталізатора СНМ-У

На рис. 3 надано результати дослідження конверсії синтез-газу в метанол у присутності механоактивованого каталізатора в порівнянні з промисловим. Згідно з наведеними даними, показники процесу для механоактивованого каталізатора поліпшуються: на  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  знижується температура ініціювання та температура досягнення максимальної швидкості реакції; в 1,5–3,5 рази зростають продуктивність за метанолом та конверсія вихідної сировини за вуглецем у низькотемпературному діапазоні температур 180–220 $^{\circ}\text{C}$ .

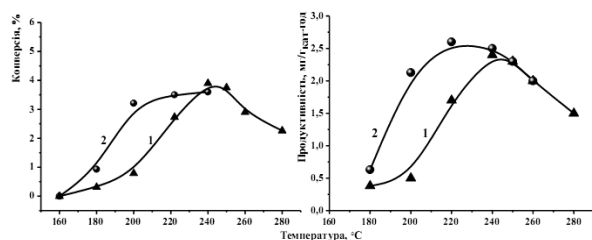


Рис. 3. Температурна залежність конверсії синтез-газу за вуглецем (а) та продуктивності каталізатора за метанолом (б): 1 – гранульований промисловий каталізатор; 2 – механоактивований каталізатор ( $P=0,1$  МПа,  $U=11000$  год $^{-1}$ ,  $f=5$  Гц)

Механічне оброблення каталізатора, за літературними даними, супроводжується деформацією кристалічної решітки, перегрупуванням міжатомних зв'язків, утворенням дислокацій та точкових дефектів [1,5,7]. Зростання дефектів та порушень міжатомних зв'язків тягне за собою зміну електронної підсистеми каталізатора й визначає його каталітичну активність [10,11].

Значення питомої каталітичної активності механоактивованого каталізатора в досліджуваному температурному інтервалі зростає у  $\sim 2,5$ – $8,0$  разів порівняно з промисловим (рис. 4).

Отриманий результат пов'язаний зі зменшенням питомої поверхні каталізатора з 71,39 м $^2$ /г до 30,74 м $^2$ /г в процесі механооброблення через руйнування його пористої структури, яке супроводжується зменшенням розміру

часток (рис. 5) та, ймовірно, зростанням концентрації дефектів структури з підвищеною каталітичною активністю на одиниці поверхні [7].

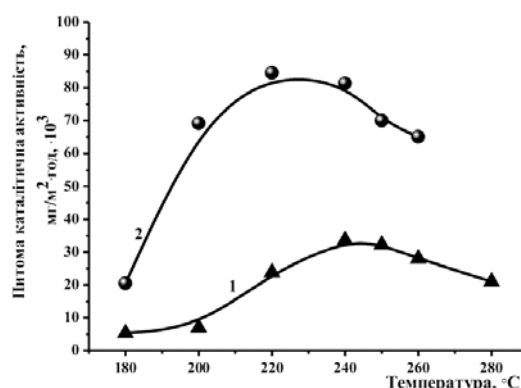


Рис. 4. Температурна залежність питомої каталітичної активності: 1 – гранульований промисловий каталізатор; 2 – механоактивований каталізатор

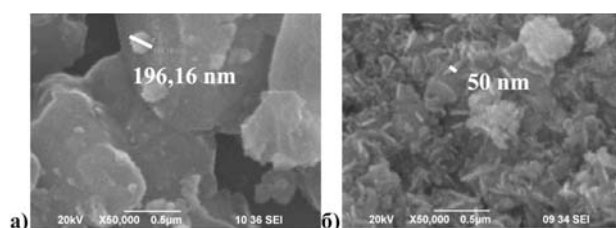


Рис. 5. СЕМ – зображення каталізатора, нанесеного на поверхню скло-керамічних кульок: а) до початку каталітичної реакції; б) після здійснення каталітичної реакції

Наведені на рис. 5 СЕМ-зображення свідчать про утворення нанорозмірних структур і зростання розупорядкованості каталітичної системи в процесі здійснення реакції.

На зміни в структурі механоактивованого каталізатора у порівнянні з гранульованим вказують також і спектри комбінаційного розсіювання (рис. 6, криві 1–3). На рис. 6 надано також спектри комбінаційного розсіювання вихідних оксидів. В спектрі КРС порошку ZnO зареєстровано основну фонону смугу при 437 см $^{-1}$ , пов'язану з  $E_2(\text{high})$  коливаннями кисневої підгратки та смуги при 331 і 379 см $^{-1}$ , які відповідають  $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$  та  $A_1(\text{TO})$  фононним модам. В спектрі CuO спостерігаються три фононні смуги при 293, 341 та 627 см $^{-1}$ , які відповідають  $A_g$  та двом  $B_g$  фононним модам, відповідно. Для SiO $_2$  (основа інертного носія – скло-керамічних кульок) присутні фундаментальні смуги при 605, 940 і 1070 см $^{-1}$ , пов'язані з Si–OH коливаннями (на спектрі відмічені зірочкою).

В спектрах усіх зразків каталізатора присутні фононні смуги вихідних оксидів при 274,

320, 410, 552 та 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Положення і форми цих смуг за відношенням до вихідних компонентів має низькоенергетичний зсув та значне збільшення напівширини. Це пов'язано зі збільшенням кількості структурних дефектів та розупорядкування кристалічної решітки відповідного каталізатора, а зміна інтенсивності вказує на зміну розмірів нанокристалів (структурної досконалості). Найменша інтенсивність та напівширина згаданих смуг спостерігається для промислового гранульованого каталізатора (крива 1) і зростають для механоактивованих зразків каталізатора (криві 2 та 3). Ми не зафіксували прояву нанорозмірного ефекту на положенні смуг каталізаторів.

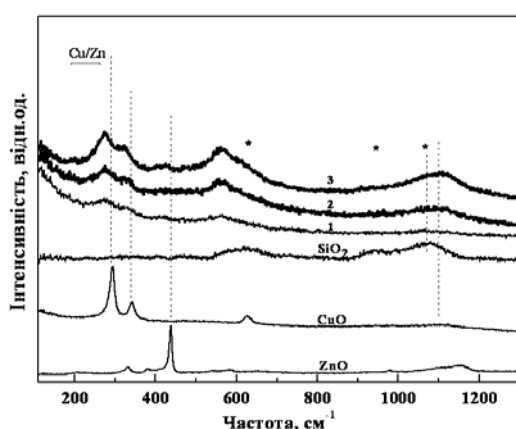


Рис. 6. КР-спектри досліджуваних зразків каталізатора у порівнянні зі спектрами вихідних оксидів ZnO, CuO та інертної основи – SiO<sub>2</sub>: 1 – промисловий гранульований каталізатор; 2 – механооброблений, до реакції; 3 – механооброблений, після здійснення реакції

Відомо, що при невисокій концентрації міді в матриці ZnO атоми Cu можуть розташовуватися в міжвузлях решітки, що призводить до зменшення кількості дефектів різних видів. У випадку, коли вміст міді високий, зокрема, перевищує 6,3 ат.%, за даними [13], надлишковим атомам енергетично вигідно об'єднуватися в кластери міді або кластери Cu/Zn і збільшувати кількість дефектів (вакансій) в решітці ZnO [12]. Ми припускаємо, що широкі слабкі смуги в області частот 100–250  $\text{cm}^{-1}$  можуть бути індуковані коливаннями комплексів заміщення Cu/Zn, які виникають не лише як результат здійснення каталітичної реакції, але і як наслідок механічної активації каталізатора, що найбільш виражене для кривих 2 і 3 (рис. 6)

Широка асиметрична смуга в області частот 1050–1200  $\text{cm}^{-1}$  може бути пов'язана з СН-коливаннями гойдання при 1120  $\text{cm}^{-1}$  та (C–O)-коливаннями згину в області 1010–1090  $\text{cm}^{-1}$  для адсорбованих молекул реагентів [14].

Отже, механоактивація каталізатора сприяє збільшенню концентрації дефектів в структурі мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора, що проявляється в підвищенні його активності в конверсії синтез-газу у порівнянні з промисловим.

### Висновки

1. Досліджено вплив механічного навантаження на фізико-хімічні властивості та реакційну здатність мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора синтезу метанолу в діапазоні температур 160–280°C за атмосферного тиску.

2. Показано, що механооброблення каталізатора до початку каталітичної реакції суттєво підвищує його продуктивність та питому каталітичну активність порівняно з гранульованим промисловим каталізатором.

3. Підвищення активності механоактивованого каталізатора пояснюється зростанням дефектів кристалічної структури з відповідним зростанням концентрації активних центрів на одиниці поверхні.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.
2. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107-136.
3. Механохимический синтез перовскитных катализаторов La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-0.5x</sub> для окислительных каталитических процессов / Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 1-2. – С. 77-88.
4. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 7571-7637.
5. Природа влияния механохимической активации на каталитические свойства оксида цинка / Молчанов В.В., Буянов Р.А., Цыбуля С.В. и др. // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45. – № 5. – С.724-733.
6. Литвин Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. Влияние механохимической обработки на свойства MoO<sub>3</sub>. // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – № 9. – С. 108–113.
7. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Механохимия катализаторов // Успехи химии. – 2000. – Т.69. – № 5. – С.476-493.
8. Гликин М.А. Поиск альтернативной каталитической технологии. Аэрозольный нанокатализ // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 5(6). – С. 4–11.
9. Пискурёва А.А. Методические указания к лабораторным работам. – Северодонецк: изд-во ТИ ВНУ. – 2010. – 24 с.
10. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Industrial Catalysts / M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kьhl // Science. – 2012. – № 336. – P.893.

11. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity // Catalysis Today. – 2009. – № 144. – P.212–218.

12. Sene A., Jalowiecki-Duhamel L., Wrobel G. Hydrogen species, vacancies, and alkadiene hydrogenation selectivity on copper-based hydrogen reservoirs // Journal of catalysis. – 1993. – № 144. – P.544–555.

13. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering / Wang X.B., Song C., Geng K.W., Zeng, F., Pan, F. // Applied Surface Science. – 2007. – № 253. – P.6905–6909.

14. Petersen P., Kramer W. Surface enhanced Raman scattering from a ternary catalyst Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under reaction conditions // Applied Surface Science. – 1996. – № 103. – P.91–100.

Надійшла до редакції 22.01.2016

#### MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF COPPER-ZINC-ALUMINA CATALYST OF METHANOL SYNTHESIS

N.Yu. Khimach<sup>a</sup>, I.V. Polunkin<sup>a</sup>, S.L. Melnykova<sup>a</sup>, O.F. Kolomys<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The investigation findings of the influence of mechanical strain effect on the physicochemical properties and reactivity of a copper-zinc-alumina catalyst for methanol synthesis at atmospheric pressure in the temperature range of 180 to 280°C are presented in the article. The mechanical activation of copper-zinc-alumina catalyst reduces the reaction initiation temperature and the optimum temperature for the synthesis by 20–30°C. Additionally, the mechanical activation of copper-zinc-alumina catalyst significantly improves its performance, specific catalytic activity and feedstock conversion in methanol synthesis. An increase in the activity of mechanically activated catalyst could be explained by an increase in the concentration of mechanically induced defects of crystal structure and, correspondingly, the concentration of active centers per unit surface. The presence of newly formed nanostructures with enhanced reactivity and desequencing in crystal lattice (structure imperfection) of mechanically activated catalyst as compared with the commercial granulated one were revealed via the newest physicochemical methods of investigation as follows: scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis. The findings of our investigations show the availability of mechanochemical improvement of heterogeneous catalyst as a method that could be regarded as an alternative to the high pressure methanol synthesis process.

**Keywords:** mechanochemical activation; heterogeneous catalysis; copper-zinc-alumina catalyst; methanol; syngas.

#### REFERENCES

1. Boldyrev V.V. Mehanokhimija i mekhanokhimicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solid substance]. *Uspekhi Khimii*, 2006, vol. 75, no. 3, pp.203–216. (in Russian).

2. Zyrjanov V.V. Mehanokhimicheskii sintez slozhnykh oksidov [Mechanochemical synthesis of complex oxides]. *Uspekhi Khimii*, 2008, vol. 77, no. 2, pp. 107–136. (in Russian).

3. Isupova L.A., Yakovleva I.S., Tsybul'ya S.V., Kryukova N.G., Boldyreva N.N., Alikina G.M., Rogov V.A., Vlasov A.A., Sadykov V.A. Mehanokhimicheskii sintez perovskitnykh katalizatorov La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-0.5x</sub> dl'ya okislitel'nykh kataliticheskikh processov [Mechanochemical synthesis of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-0.5x</sub> perovskite catalysts for oxidizing catalytic processes]. *Khimiya v Intere-sakh Ustoichivogo Razvitiya*, 2002, no. 1-2, pp. 77–88. (in Russian).

4. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, pp. 7571–7637.

5. Molchanov V.V., Buyanov R.A., Tsybul'ya S.V., Kryukova G.N., Shmakov A.N., Boronin A.I., Volodin A.M. Priroda vliyaniya mekhanokhimicheskoi aktivatsii na kataliticheskie svoistva oksida tsinka [The nature of the influence of mechanical activation on catalytic properties of zinc oxide]. *Kinetika i Kataliz*, 2004, vol. 45, no. 5, pp. 724–733. (in Russian).

6. Litvin N.S., Halamejda S.V., Zazhigalov V.A. Vliyanie mekhanokhimicheskoi obrabotki na svoistva MoO<sub>3</sub> [Influence of mechanochemical treatment on the properties of MoO<sub>3</sub>]. *Dopovidy Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2010, vol. 9, pp. 108–113. (in Russian).

7. Molchanov V.V., Buyanov R.A. Mekhanokhimiya katalizatorov [Mechanochemistry of catalysts]. *Uspekhi Khimii*, 2000, vol. 69, no. 5, pp. 476–493. (in Russian).

8. Glikin M.A. Poisk al'ternativnoi kataliticheskoi tekhnologii. Aerozol'nyi nanokataliz [Finding of alternative catalytic technology. Aerosol nanocatalysis]. *Vostochno-Evropeiskii Zhurnal Peredovykh Tekhnologii*, 2014, vol. 5(6), pp. 4–11. (in Russian).

9. Piskurjova A.A., *Metodicheskie ukazaniya k laboratornym robotam* [Methodological guidelines for laboratory works]. East Ukrainian National University Publishers, Severodonetsk, 2010. 24 p. (in Russian).

10. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kuhl S., Havecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girdsdies F., Kurr P., Knief B.L., Tovar M., Fischer R.W., Norskov J.K., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. *Science*, 2012, vol. 336, pp. 893–897.

11. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catalysis Today*, 2009, vol. 144, pp. 212–218.

12. Sene A., Jalowiecki-Duhamel L., Wrobel G., Bonnelle J.P. Hydrogen species, vacancies, and alkadiene hydrogenation selectivity on copper-based hydrogen reservoirs. *Journal of Catalysis*, 1993, vol. 144, pp. 544–555.

13. Wang X.B., Song C., Geng K.W., Zeng F., Pan F. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 6905–6909.

14. Petersen P., Krasser W. Surface enhanced Raman scattering from a ternary catalyst Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under reaction conditions. *Applied Surface Science*, 1996, vol. 103, pp. 91–100.