

Наноструктуровані каталізатори

Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-71-81

Розглянуто достоїнства металевих і оксидних нанорозмірних систем у каталізі. Наведено приклади впливу способу синтезу на розмірні ефекти, зокрема на активність і селективність твердих каталізаторів, отриманих різними хімічними і механохімічними методами. Підкреслено перспективність використання механохімічної технології активації каталізаторів за умов перебігу каталітичних реакцій.

Розвиток сучасних технологій виробництва хімічних продуктів і матеріалів, переробки нафтової та нафтохімічної сировини, захисту навколишнього середовища та виробництва енергії у світі на 80–90 % базується на каталітичних процесах [1–4]. Відповідно до номенклатури IUPAC, каталітичні процеси поділяють за фазовим принципом на дві великі групи: гомогенні (каталізатор і реагуючі речовини існують в одній фазі) та гетерогенні (каталізатор і реагуючі речовини існують в різних фазах) [1, 2, 5, 6]. Гетерогенно-каталітичні процеси у промисловості використовують ширше, ніж гомогенно-каталітичні. Найбільше практичне значення мають газозфазні й рідкофазні реакції, що ідуть на твердій поверхні [1, 2].

Вплив ступеня дисперсності твердого гранульованого каталізатора на його активність і селективність досліджувало багато вчених ще в минулому столітті [7–15]. Встановлено, що каталітичні реакції можуть бути розмірно-нечутливими (питома каталітична активність каталізатора практично не залежить від розміру гранул каталізатора), розмірно-чутливими з позитивним ефектом (питома каталітична активність каталізатора підвищується зі зменшенням розміру гранул каталізатора), розмірно-чутливими з негативним ефектом (питома каталітична активність каталізатора знижується зі зменшенням розміру гранул каталізатора) [8, 9].

В останні десятиліття на фоні інтенсивного розвитку нанотехнологій зростає до використання в гетерогенному каталізі нанорозмірних матеріалів інтерес [3–6, 16–36]. До наноматеріалів належать нанопорошки металів, сплавів, інтерметалідів, оксидів, карбідів, боридів, сульфідів та інші, а також нанополімери, вуглецеві наноструктури, нанопористі матеріали, наноккомпозити, біологічні наноматеріали [18, 23]. Наносистеми складаються зі структурних елементів (часточок, кристалітів, гранул), розмір яких хоча б в одному вимірі змінюється в діапазоні 1 – 100 нм. Тверді частинки розміром менш як 1 нм іноді теж відносять до нанорозмірного діапазону, але зазвичай розглядають їх як малі атомні агрегації – кластери, а частинки, більші за 100

нм, класифікують як субмікронні. Наночастинки можна розглядати як проміжні утвори між індивідуальними атомами або молекулами, з одного боку, й об'ємними твердотільними структурами – з іншого [6, 18–23].

Розмірний ефект

Інтенсивні дослідження структури і властивостей об'ємних наносистем розпочалися після 1985 р., коли були розроблені способи отримання компактних нанокристалічних речовин [23, 31, 32]. Встановлено, що зменшення розміру структурних елементів системи нижче від деякої граничної величини (100 нм) приводить до неочікуваної різкої зміни властивостей за деякого певного розміру частинок. Найчіткіше ці зміни виявляються за розміру частинок менш 10 нм [17–43].

Якісні зміни фізико-хімічних властивостей і реакційної здатності залежно від розміру й кількості атомів або молекул у частинці речовини називають розмірним ефектом [16–43]. Неочікувану зміну властивостей наночастинок речовини порівняно з відповідними твердотільними матеріалами деякі вчені пояснюють проявом того, що ділянка нанорозмірів – це зона дії законів квантової механіки [35, 39, 41, 44, 45]. Найчіткіше це простежується для металів. Кількість атомів у нанорозмірних частинках металу обмежена, тому їх електронна структура є перехідною між дискретними рівнями енергії вільних атомів і безперервними енергетичними зонами об'ємного металу. Для стабілізованих лігандами кластерів металів і заповненою оболонкою, що містять навколо центрального атома металу n повністю упакованих шарів, кількість поверхневих (N_n) атомів у n -му шарі визначають рівнянням [21, 46]:

$$N_n = 10n^2 + 2, \text{ де } n > 0.$$

За цим рівнянням легко розраховувати загальну кількість атомів у кластері і частку поверхневих атомів [21, 46]:

Загальна кількість атомів у кластері N	13	55	147	349	561
Частка поверхневих атомів (N_n/N)-100, %	92	76	63	52	45
Розмір частки, нм	<0,8	0,8	2	2–10	>10

Електронні спектри нанометрових металевих частинок через збільшення міжатомних відстаней більш подібні на спектр окремої молекули, ніж на спектр об'ємного твердого тіла. Коли електронні рівні атомів, що містяться у частинці, стають дискретними, наночастинка втрачає металічні властивості [21, 23, 46–48].

Властивості атома в кристалічній ґратці визначаються його певним атомним оточенням (кількістю найближчих і віддалених сусідів) і розміром відповідних координаційних сфер. Поверхневі атоми мають електронну конфігурацію й координацію зв'язків, відмінну від атомів, розташованих всередині частинки. Склад поверхні не відповідає стехіометричному складу хімічних сполук в об'ємі – на поверхні наночастинок виникає атомна реконструкція та новий порядок розташування атомів. На електронні властивості поверхневих атомів суттєво впливає наявність структурних дефектів поверхні: виступів, кутів, западин, інших нерівностей, внесок яких зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Саме геометричними й електронними особливостями структури наночастинок пояснюють їх унікальні властивості: кристалографічні, механічні, оптичні, електричні, магнітні, теплофізичні, хімічні, у тому числі реакційні та каталітичні [3–6, 17–57].

Методи отримання наноструктур

Сучасні способи формування наноструктур базовані на двох принципах: укрупнення окремих атомів (“знизу вгору”); диспергування й дезагрегації (“згори вниз”) [18, 58]. Перший принцип характерний в основному для хімічних методів отримання нанорозмірних частинок, другий – для фізичних методів, хоча цей розподіл умовний [22, 58–66].

Класифікацію існуючих методів отримання нанопорошків ілюструє схема 1.

Детальний огляд, переваги й недоліки різних методів наведено в працях [61–63].

Більшість каталітичних систем є наносистемами. В каталізі активні компоненти каталізатора (метали, оксиди, їх комбінації) найчастіше розподілені на поверхні носія з розвиненою поверхнею [1–4, 21, 23, 27, 65]. Функція носія – сприяти досягненню найменшого розміру осаджуваних частинок і запобігати їх спонтанній коалесценції та спіканню. Проте виготовлені за стандартними методиками [1, 2] каталізатори через невідповідність кристалічної ґратки і недостатню енергію взаємодії в системі «активний компонент каталізатора–носій», широкий розподіл нанесених частинок за розмірами та через їх агрегацію в процесі роботи каталізатора часто не відповідають вимогам до високоселективних наноструктур [4, 27].

Для вирішення цієї проблеми вдаються до різних процедур: носій модифікують з метою створення достатньої кількості центрів зародкоутворення часток каталізатора; обирають носій, параметри кристалічної ґратки якого відповідають структурі наночастинок ката-

лізатора; використовують нові носії з оригінальною геометрією поруваного простору [3, 4, 21, 27, 65].

Отримання нанорозмірних металевих каталізаторів. Забезпечити однорідність наноструктур металу на поверхні обраного носія можна:

– відновленням нанесеної солі відповідного металу [1, 2, 21, 49, 50, 65];

– відновленням і видаленням лігандів із нанесених металоорганічних сполук [46, 67];

– електрохімічним осадженням металу на поверхню [46, 61, 68, 69];

– осадженням металу на поверхню носія з газової фази за допомогою сучасних високоенергетичних методів, наприклад методом лазерного електродиспергування (ЛЕД) [27, 61].

Останнім часом відзначають переваги технології отримання металевих нанокаталізаторів без використання поруваного носія – механохімічним методом [70–79].

Одержання металооксидних каталізаторів. Для синтезу металооксидних каталізаторів, у тому числі й наноструктурованих, використовують як хімічні методи – співосадження колоїдів [20, 43, 65, 80, 81], просочування [28, 29, 65, 80–83], золь-гель процес (алкоксосинтез) [3, 83–85], так і фізичні – самопоширюваного поверхневого високотемпературного синтезу [86], метод гідродинамічної кавітації [87], ультразвуковий [88], механохімічний [70–77, 89, 90] та ін. Найчастіше для синтезу нанорозмірних каталітичних систем застосовують золь-гель метод, який, на думку авторів праць [3, 84, 85], є найперспективнішим методом спрямованого синтезу високодисперсних змішаних оксидів. Достойнством методу є низькі енергетичні витрати (низькі температури), а недоліками – багатостадійність, висока трудоемність, використання значної кількості хімічних реагентів, великі об'єми стічних вод, які потребують очистки.

Екологічно чистим сухим методом синтезу наночастинок, що не потребує додаткових витрат на водоочищення, характеризується відносно низькою вартістю цільових продуктів і мінімальними витратами енергії, є механохімічний метод [70–77, 89, 90].

Каталіз на наноструктурованих каталізаторах

За механізмом дії каталізатора реакції можна поділити на два великих класи: окисно-відновні (електронні) і кислотно-основні (іонні) [1, 2]. До першого класу належать процеси, пов'язані з переходом електронів: окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування. Типовими каталізаторами цих реакцій є перехідні метали, зокрема, метали VIII групи (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co, Ni) і 1b підгрупи (Cu, Ag, Au), сполуки на основі перехідних металів – прості оксиди (V_2O_5 , MnO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_5), змішані оксиди, шпінелі (Fe_2O_3 , $CuCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$), перовскіти ($CaTiO_3$, $NaNbO_3$,



Схема 1. Методи отримання нанопорошків [63]

NiLaO₃ та ін.), сульфіді (MoS₂, WS₂, NiS, Co₉S₈) та деякі напівпровідники, що не містять у своєму складі перехідних елементів (ZnO, ZnS).

До другого класу відносять: каталітичний крекінг, реакції гідратації, дегідратації, гідролізу, полімеризації, конденсації органічних сполук. Типовими каталізаторами реакцій кислотно-основної взаємодії є тверді тіла з кислотними (аморфні й синтетичні алюмосилікати, Al₂O₃, ThO₂, суперкислоти – висококремністі цеоліти, гетерополікислоти) або основними (CaO, MgO) властивостями. Найчастіше це іонні кристали-діелектрики чи аморфні непервідні тверді речовини.

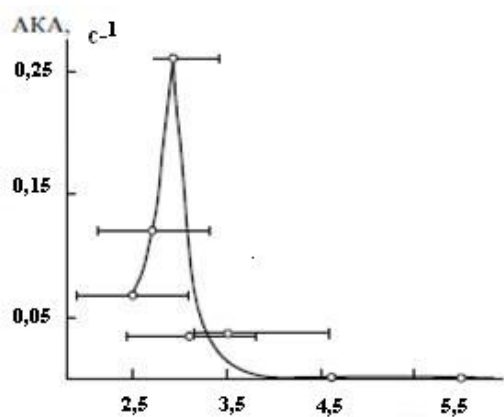
Катализ на нанорозмірних частинках каталізатора можна розглядати як прояв хімічного розмірного ефекту. Нижче наведено приклади використання в катализі металевих і оксидних нанорозмірних каталізаторів, отриманих різними методами.

Металеві наноструктуровані каталізатори. Вже перші дослідження поведження металевих наночастинок у катализі показали, що зі зміною їх розміру швидкості багатьох реакцій змінюються у тому самому діапазоні, що й електронні та структурні властивості каталізатора, зокрема за розміру гранул від 1 до 40 нм, а найчіткіше – до 10 нм [4, 21, 46–57]. За використання нанорозмірних каталізаторів можна впливати на кінетику, вихід і термодинаміку хімічних реакцій [4, 6, 21, 25–28]. Класичним прикладом є нанокластери золота, об'ємна фаза якого практично не виявляє каталітичних властивостей. А наночастинок золота, на відміну від

масивного металу, катализують селективне окиснення стиролу до бензальдегіду [53], знижують температуру перебігу реакції окиснення CO порівняно з нанонанесеними частинками Pt на ~100 – 110 K за однакового середнього діаметра (2,7 – 3,3 нм) [54]. Активність нанесених кластерів Au в реакції окиснення CO залежить від природи носія [54 – 56]. Найкращими носіями виявились гідроксиди лужноземельних металів Be(OH)₂, Mg(OH)₂ – максимальна активність реакції окиснення CO досягалась вже при 196 K, найгіршими – кислотні оксиди Al₂O₃, SiO₂. Конверсія CO в останньому випадку навіть при 473K значно нижча за 100 %, що пояснюється наявністю на поверхні оксидів гідратованої води [54]. Напівпровідникові носії типу TiO₂, Fe₂O₃, NiO займають у цьому ряду проміжне положення. Для каталізатора Au/TiO₂ знайдено екстремальну залежність атомної каталітичної активності нанорозмірних частинок золота від їх середнього діаметра (рис. 1). Максимум каталітичної активності золота припадає на d кластера ≈ 2,8–3,2 нм (Рис. 1) [4, 57].

У деяких роботах спостерігали лінійну або експоненціальну залежність каталітичної активності від середнього діаметра частинок [6, 21, 54, 93–97].

Найточніше регулюється розподіл наночастинок металів за розмірами в разі використання нанокластерів металів, стабілізованих лігандами. Більшість випадків ефективного застосування металевих нанокластерів пов'язано із системами, закріпленими на поверхні пористих і непористих носіїв, таких, як SiO₂, Al₂O₃ або



Середній діаметр частинок Au, nm

Рис. 1. Залежність атомної каталітичної активності (АКА) каталізатора Au/TiO₂ з високою питомою поверхнею в реакції окиснення CO при 300 К від середнього діаметра частинок Au [57]

TiO₂ [4, 21, 46–52, 93–97]. Перелік реакцій, в яких класери металів, стабілізовані лігандами, виявились ефективними каталізаторами, наведено в оглядах [21, 46, 51, 95] та збірниках [48, 94]. До цього переліку належать реакції гідрування, дегідрування, гідролізу і гідрогенлізу, окиснення CO і сумішей CO + H₂, реакції циклоприсєднання та ін.

Активність кластерів міді, нікелю, платини і паладію, осаджених методом ЛЕД на основу SiO₂/Si, досліджено у праці [27]. Показано, що в реакціях перетворення хлорувуглеводнів каталітична активність наночастинок міді і нікелю ($d_{\text{сеп. Cu}} = 5$ nm, $d_{\text{сеп. Ni}} = 2,5$ nm) на порядки перевищує значення, типові для каталізаторів нанесених за стандартними методиками; активність наночастинок Ni в реакції гідрування нонену-1 майже на 2 порядки перевищує активність каталізаторів на основі ультрадисперсних Pt і Pd, виготовлених іншими методами [97], активність наночастинок Pd ($d_{\text{сеп. Pd}} = 2,0$ nm) за оптимальної щільності заповнення поверхні в реакції гідрохлорування хлорбензолу значно перевищує відповідні дані для традиційних каталізаторів за майже 100 %-ї селективності за циклогексаном. Такий ефект автори праці [27] пояснили не лише нанорозмірністю частинок каталізатора, а й наявністю ефекту міжкластерної взаємодії з міжкластерним перенесенням заряду за оптимальної поверхневої щільності нанесених частинок. Цей ефект нівелюється з підвищенням концентрації металу на поверхні й утворенням щільного покриття.

Зменшення вмісту міді від 40 до 3 % на поверхні каталізаторів Cu/m-ZrO₂ спричинювало зростання каталітичної активності останніх у реакції дегідрування етанолу з підвищенням конверсії етанолу в ацетальдегід і водень від 29,1 до 44,4 % [50]. Автори пояснили підвищенням на поверхні m-ZrO₂ концентрації наночастинок Cu розміром 11–3 nm, з високою реакційною здатністю в окисно-відновних процесах і відповідним

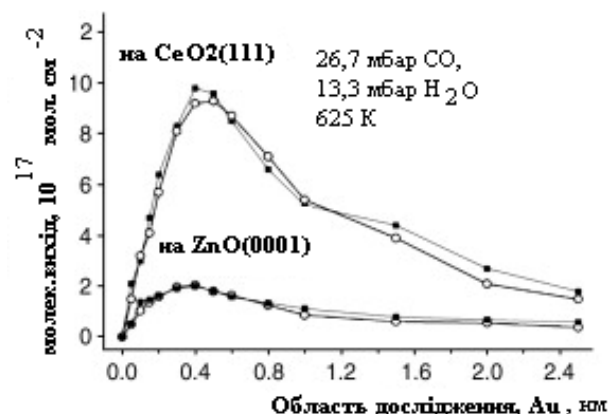
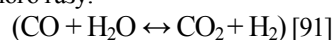


Рис. 2. Залежність виходу H₂ (■) і CO₂ (○) в реакції водяного газу:



збільшенням питомої поверхні. Утворення на поверхні високодисперсної фракції прекурсора каталізатора – оксиду міді – підтверджується появою на кривих термопрограмованого відновлення CuO додаткового низькотемпературного профілю в інтервалі 202–219 °C. Можна припустити, що в цьому разі, як і в праці [27], за оптимального покриття поверхні відновленими частинками Cu має місце міжкластерне перенесення заряду. На визначальний вплив ступеня покриття поверхні носія наночастинок каталізатора на його активність вказано і в низці інших публікацій [49, 51, 54, 91, 97, 98]. На рис. 2 наведено залежність продуктивності каталізатора Au/CeO₂(111) і Au/ZnO(0001) за воднем і двооксидом вуглецю в реакції водяного газу від ступеня покриття поверхні оксидної основи наночастинок золота розміром 2–4 nm [91]. Кожне значення на рис. 2 отримано із суміші CO (20 мм.рт.ст.) та H₂O (10 мм.рт.ст.) при 625 K у реакторі періодичної дії.

Для нанесених нанорозмірних частинок металів VIII групи встановлено прояв позитивного, негативного і нульового розмірного ефекту. Так, для каталізатора Pd/Al₂O₃ отримано потрійне підвищення каталітичної активності в реакції окиснення CO зі зменшенням розміру частинок від 30 до 5 nm [21, 98–101] (позитивний ефект). Зростання швидкості утворення CO₂ на нанокаталізаторі пояснюють утворенням низькоадсорбованої форми CO (доведено методом ТПД CO на частинках Pd розміром 2,5 nm), яка відсутня на частинках каталізатора розміром 27 nm і на щільноупакованій грані (111) монокристалу Pd [7, 98, 100–102]. Протилежні закономірності спостерігали у разі зіставлення результатів каталізу і дослідження спектрів ТПД молекул CO з частинками Pt, нанесеними на Al₂O₃ і слюду. Адсорбційна взаємодія молекул CO сильніша на малих частинках Pt ($d < 4,0$ nm), чим і пояснюється зниження швидкості окиснення на них молекул CO зі зменшенням їх розміру [7, 54, 103, 104] (негативний ефект).

Водночас для родійвмісних катализаторів вигляд спектрів ТПД молекул CO не залежить від розміру й орієнтації граней монокристала Rh, активність катализатора є розмірно-незалежною в реакції окиснення CO в досліджуваному (5–20 нм) діапазоні [94, 105, 106] (нульовий ефект). Втім у реакціях відновлення оксиду нітрогену оксидом вуглецю [106] і метаном [107] катализатор Rh/Al₂O₃ виявився розмірно-чутливим: швидкість реакції зростала з розміром нанесених на Al₂O₃ частинок катализатора (1,7–4,7 нм), хоча на селективність реакції їх розмір не впливав [107]. Результати досліджень свідчать про вплив на каталітичні властивості електронної і кристалічної структури наночастинок катализатора та адсорбційної взаємодії його з реагентами.

Вплив попередньої механохімічної обробки у кульковому або вібророзмельювачі, на кристалографічну структуру, наявність і щільність дефектів і спотворень кристалічної ґратки, активність металевих катализаторів (порошки нікелю і кобальту) спостерігали ще у 1960–1970-х роках [108–112], коли не існувало поняття про нанорозмірні катализатори. Виявлено [108, 109] екстремальну залежність активності кобальту в реакціях гідрування бензолу від тривалості механічної обробки, ідентичну нанорозмірним каталітичним ефектам; відмічено перетворення кубічної фази металу на гексагональну. Порошок нікелю, оброблений у кульковому розмельювачі, підвищував свою активність у реакціях гідрування бензолу [108, 112], фенолу, вищих спиртів [110], жирів [111]. Унікальною властивістю механохімічних процесів є можливість “деформаційного змішування” (механічного сплавлення) компонентів суміші, тобто перемішування вихідних компонентів на атомному рівні [35, 72–77].

Слід зазначити, що не лише активність, але й селективність катализатора найчастіше змінюється екстремально в певному діапазоні діаметра частинок [4, 21, 52–56]. Наприклад, зміна розміру нанесених наночастинок золота у вузькому інтервалі впливає на селективність реакції епоксидування пропену сумішшю кисню і водню: наночастинок золота розміром 2–4 нм каталізують реакцію з утворенням пропіленоксиду, частинки $d_{\text{кластера}} < 2$ нм – гідрування пропену до пропану.

Селективність катализатора визначається співвідношенням швидкостей елементарних стадій каталітичної реакції, на перебіг яких впливають як електронні та структурні особливості катализатора, так і енергія адсорбційної взаємодії його з компонентами реагуючих речовин [113]. Встановлено [114] вплив розміру нанесених частинок кобальту на селективність Co/MgO- і Co/ZnO-катализаторів синтезу вищих вуглеводнів із CO і H₂. Автори [115] спостерігали лінійне зростання селективності реакції гідрогенолізу *n*-пентану на Pt/Y-цеолітичних катализаторах зі зменшенням розміру наночастинок металу. В реакції гідрознеєчення тіофену зареєстровано зростання селективно-

сті зі зменшенням розміру наночастинок рутенію, нанесених на оксид алюмінію [116]. На селективність металічного катализатора впливає його механічна активація. Наприклад, при дегідруванні *n*-бутенів на залізокалійовому катализаторі після механічної обробки спостерігали зниження селективності реакції утворення бутадієну [72].

Під час дослідження впливу розміру нанесених наночастинок активного компонента на селективність хімічних реакцій, як і за дослідження активності, виявлено як позитивні, так і негативні ефекти, а в деяких випадках і незалежність селективності від розміру частинок катализатора [117, 118].

Використання нанорозмірних металевих катализаторів дає змогу знизити температуру перебігу низки каталітичних процесів, зменшити на порядки вміст дорогіших металів у катализаторі, без зміни його характеристик, істотно підвищити навантаження на катализатор без зниження конверсії реагентів.

Оксидні нанодисперсні катализатори. Оксиди металів входять до складу практично всіх промислових катализаторів як активна фаза або як добавка, або як основа, на яку нанесено активний компонент. Способи отримання оксидних наноструктурованих катализаторів включають як традиційні, так і оригінальні методики. Багато дослідників довели вплив способу отримання оксидного катализатора на його дисперсність і каталітичну активність [3, 84, 85, 119–123].

Наприклад, вплив різних способів отримання катализатора CuO/CeO₂, що широко використовується в низці гетерогенно-каталітичних процесів, на його фізико-хімічні властивості й каталітичну активність продемонстровано в роботі [120] (Рис. 3). Автори спостерігали зниження каталітичної активності синтезованих зразків у реакції селективного окиснення CO залежно від способу синтезу в ряду: метод горіння (COMB) > цитрат-гідротермальний метод (СНМ) > співсадженьня нітратів міді і церію (СР) > метод просочування (ІМР). Катализатори, синтезовані першими трьома методами – змішані об’ємні оксиди, останнім методом отримано оксид міді, нанесений на поверхню попередньо синтезованого оксиду церію [120]. Найвищими значеннями селективності, активності характеризувався катализатор, отриманий методом горіння, стійкий до дезактивації за наявності CO₂, суміші CO₂ і води.

Для синтезу катализаторів CuO/CeO₂ вдавались також до золь-гель методу та методу магнетронного розпилення [121]. Катализатори виявились активнішими і селективнішими в окисненні CO за низьких температур реакції, ніж традиційні для цих процесів платиновмісні контакти. Високу активність синтезованих оксидів пояснюють утворенням високодисперсних кластерів CuO; їх проникненням в структуру CeO₂ з формуванням твердого розчину Cu-Ce-O.

Утворенням невпорядкованих оксидних нанокластерів за оптимального вмісту міді ≤ 5 % пояснюють

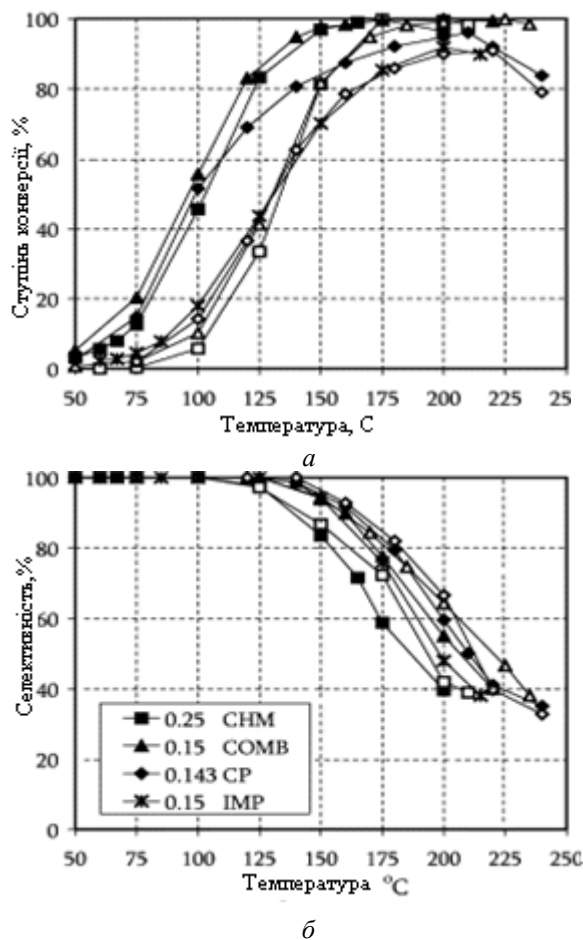


Рис. 3. Зміна ступеня конверсії CO (а) і селективності (б) залежно від температури реакції селективного окиснення CO за наявності 15 % CO₂ (темні позначки) й одночасно наявності 15 % CO₂ і 10 % H₂O (світлі позначки) на катализаторі CuO/CeO₂, отриманому за різними методиками [120]

високу активність катализатора CuO/CeO₂ на *m*-ZrO₂ в реакції окиснення CO за наявності надлишку водню [122]. Збільшення вмісту міді в катализаторі понад 10 % спричиняло утворення об'ємної фази CuO й дезактивацію катализатора.

Переваги методу співосадження при виготовленні нанодисперсних металоксидних катализаторів CuO/MgO, ZnO/MgO, CuO/ZnO порівняно з методом просочування описано в публікаціях [3, 49, 119, 120, 123].

Наноструктурований катализатор ZnO/MgO, отриманий методом осаження колоїдного розчину наночасток оксиду цинку (взаємодія ацетату цинку й гідроксиду натрію) і суспензії оксиду магнію в ізопропанолі, виявив підвищену активність у реакції окиснення CO [49]. Знайдено екстремальні залежності швидкості й температури ініціювання реакції від розміру частинок оксиду цинку з екстремумом за $d \sim 2,0\text{--}2,3$ нм (Рис. 4, 5). Автори праці [49] знайшли залежність каталітичної активності наночастинок ZnO від їх електронної структури й пояснили отримані результати з позицій квантової механіки.

У працях [124–126] відзначено переваги отримання

наноструктурованих оксидних катализаторів імпрегуванням носіїв пересиченими розчинами солей активних металів за нерівноважних умов перед традиційним просочуванням носіїв сумішшю розчинних солей металів. Розроблено низькотемпературні нанорозмірні ($d = 7\text{--}15$ нм) катализатори структури шпінелі $MeFe_2O_4$ ($Me = Mn, Co, Ni$). У разі використання носія (Al₂O₃) і введення добавок поверхнево-активних речовин підвищується термічна стійкість феритних катализаторів. Вплив розмірного фактора на швидкість реакції глибокого окиснення метану пояснюється збільшенням питомої каталітичної активності феритів кобальту і нікелю зі зменшенням розміру їх частинок. Встановлено, що найбільш активні – кобальтцирконієві – катализатори характеризуються більшою дисперсністю як носія ($d ZrO_2 = 12\text{--}13$ нм), так і активного компонента ($d Co_3O_4 \leq 3$ нм). Показано, що серед нанесених феритних і кобальтцирконієвих наносистем найактивніший низькотемпературний катализатор характеризується більшим вмістом і реакційною здатністю кисню, а також наявністю сильних кислотних центрів на поверхні.

Вплив природи носія на каталітичні характеристики нанорозмірних систем розглянуто в працях [124, 127–132]. Показано вплив структури і морфології поверхні носія на каталітичну активність катализаторів синтезу метанолу Cu/ZnO, Cu/ZrO₂, Cu/SiO₂ [3, 127–129]. Зокрема, встановлено [127], що катализатори Cu/ZrO₂ на основі *m*-ZrO₂ з моноклінною структурою мають майже на порядок вищу активність і вищу селективність у реакції синтезу метанолу, ніж катализатори, нанесені на *t*-ZrO₂ з тетрагональною структурою за однакових питомої поверхні обох оксидів і дисперсності частинок Cu на поверхні. Відмінність пояснюється особливостями структури поверхні оксидів – наявністю на поверхні *m*-ZrO₂ більшої кількості дефектів, ніж на поверхні *t*-ZrO₂ [127, 128].

Стабілізація кластерів γ -Fe₂O₃ у шаруватій матриці оксиду силіцію робить ці системи ефективними каталі-

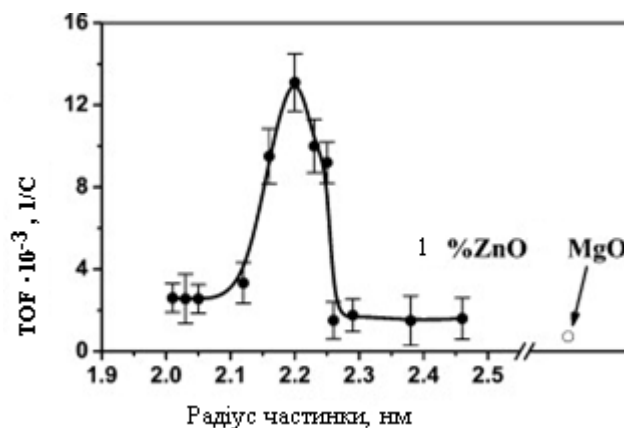


Рис. 4. Залежність каталітичної активності нанодисперсного катализатора 1 % ZnO/MgO від середнього радіусу наночастинок ZnO у порівнянні з катализатором того ж складу, що містив об'ємний порошок ZnO [49]

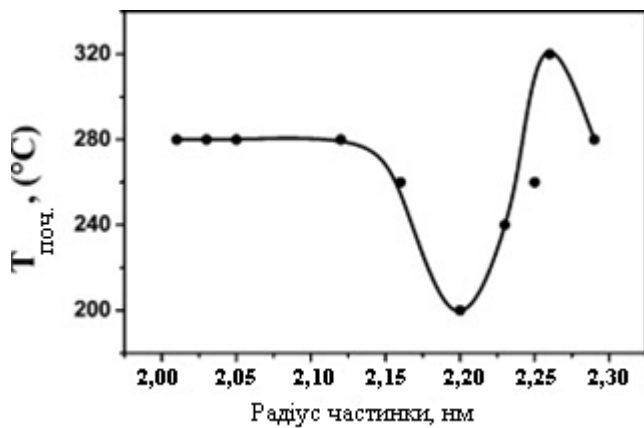


Рис. 5. Залежність температури початку реакції окиснення СО від середнього радіуса наночастинок ZnO в катализаторі 1 % ZnO/MgO, отриманому осадженням колоїдного розчину [49]

заторами в реакціях перетворення хлорзаміщених олефінів [130], а також селективного окиснення сірководню, що міститься у природному газі, до сірки [131]. Активність таких катализаторів набагато перевищує активність інших нанесених катализаторів на основі γ -Fe₂O₃ [132]. Показано, що суттєвий вплив на каталітичні характеристики залізовмісних систем справляє як розмірний фактор, так і електронний стан нанокластерів γ -Fe₂O₃.

Про ефективність механохімічної обробки, як способу одержання нанорозмірних частинок і структур, у тому числі простих і складних оксидних катализаторів, йдеться в працях [35, 72–79, 89, 90]. Вперше вплив механічної обробки на каталітичні властивості оксидних систем було виявлено під час дослідження каталітичної активності оксиду свинцю в реакції розкладання пероксиду водню залежно від часу обробки в кульковому розмелювачі [133]. Пізніше було досліджено вплив часу механохімічної обробки на активність оксидів V₂O₅, Fe₂O₃, Fe₃O₄ в реакції окиснення двооксиду сірки [134, 135]. На залежності каталітичної активності оксиду ванадію від часу обробки спостерігали два максимуми, а на відповідних залежностях активності обох оксидів заліза – один. Автори праць [134, 135] пов'язали ці результати зі зростанням каталітичної активності лише зі спотворенням кристалічної ґратки, а не зі збільшенням питомої поверхні в процесі механообробки. Проте на збільшення питомої поверхні нарівні з дисперсністю катализатора вказує підвищення адсорбційної ємності механохімічно (МХ) оброблених оксидів ванадію і заліза до двооксиду сірки та сірководню за закономірністю, симбатною зміні каталітичної активності відповідних оксидів.

Досліджено вплив механічної активації оксидів заліза на перебіг реакцій окиснення і парової конверсії СО [72, 136, 137]. Залежності активності Fe₂O₃ в обох реакціях від тривалості обробки мають екстремальний характер, а для Fe₃O₄ – описуються кривою з насиченням. Fe₃O₄, що зазнав механохімічної обробки, актив-

ніший за промисловий катализатор парової конверсії СО, і хоча задовільного пояснення цьому явищу в роботі [137] не дано, із сучасних позицій його можна пояснити саме нанорозмірним ефектом. У праці [138] підвищення після механічної активації питомої каталітичної активності α -Fe₂O₃ в реакції окиснення СО автори пов'язували з лінійним зростанням протяжності дефектів структури катализатора.

Механоактивація нанесених на силікагель оксидів хрому, ванадію та молібдену в різних середовищах у вібророзмелювачі підвищує їх каталітичну активність у реакціях полімеризації етилену, метатезису пропілену й окиснення метану до формальдегіду [72]. Є інші приклади механоактивації нанесених катализаторів. Так, обробка суміші металевого нікелю і кварцу у вібраційному розмелювачі сприяє утворенню нанесеного катализатора Ni/кварц, що уможливує досягнення високої швидкості гідрування бензолу [139]. Підвищення каталітичної активності автори праці [139] пояснили деформацією кристалічної ґратки Ni.

Обґрунтовані докази структурних порушень при механоактивації оксидів наведено в працях [140, 141]. Причиною того, що під час активації оксиду міді у планетарному розмелювачі протягом кількох секунд питома швидкість окиснення бутану підвищувалась у 2–5 разів, автори вважають структурні порушення у приповерхневому шарі та збільшення поверхневої концентрації іонів Cu²⁺, які є центрами хемосорбції. Експериментальну залежність питомої каталітичної активності від концентрації дефектів, утворених під час механообробки катализатора, описано в працях [142, 143]. П. Ю. Бутягин [74] розупорядкуванням кристалічної ґратки кристалів MgO, GeO₂, SnO₂ за механообробки пояснює зміну реакційної здатності, у тому числі каталітичної активності.

Останніми роками великих успіхів досягнуто у механохімічному синтезі (механохімічна обробка суміші простих оксидів) нанорозмірних (10–50 нм) прекурсорів складних оксидів – перовскітів (наприклад, LaCoO₃, LaMnO₃, LSGM та ін.), які використовують як катализатори і провідні мембрани [72, 89, 144]. Катализатори, отримані механохімічним методом, мали більшу питому поверхню, ніж аналогічні системи, одержані за традиційною керамічною технологією, але близьку до питомої поверхні катализаторів, синтезованих методом співосадження [144]. Механохімічна активація дала змогу знизити температуру утворення відповідних перовскітів на 250–300 К.

Про зниження на 80 °С температури окиснення бензолу до малеїнового ангідриду на механоактивованому катализаторі V₂O₅ порівняно з промисловими промотованими катализаторами V₂O₅/MoO₃ повідомлено в праці [145]. На неактивованому оксиді ванадію продукти парціального окиснення бензолу не утворюються. У результаті механохімічної обробки V₂O₅ в етанолі ступінь конверсії бензолу зростає до 50 % за селектив-

ності за цільовим продуктом – малеїновим ангідридом – до 81,4 %, а також підвищується активність каталізатора в реакції окиснення *n*-бутану. Це пояснюється розмелюванням крупних кристалів V_2O_5 з подовженням тривалості механохімічної обробки за одночасного відновлення іонів V^{+5} до V^{+4} [145, 146].

Механохімічним синтезом складних нанесених каталізаторів V_2O_5/MoO_3 , V_2O_5/TiO_2 з вихідних оксидів отримано гомогенні системи без відновлення основних компонентів [145, 147, 148]. Дисперсність ванадієвої фази на поверхні TiO_2 , досягнута механохімічним методом, виявилась значно нижчою, ніж за термічної обробки суміші оксидів за високих температур [148]. МХ – оброблені каталізатори V_2O_5/TiO_2 та V_2O_5/MoO_3 виявили підвищені активність і селективність у реакціях окиснення вуглеводнів.

Іноді внаслідок механічної обробки активність каталізатора знижується. Наприклад, автори праці [149] спостерігали такий ефект механообробленої суміші оксидів кобальту (II) і (III) в реакції окиснення бутану при 523 К, що пояснюється нестехіометричним складом змішаного оксиду (Co_3O_{4+x}) з вилученням надлишкового кисню під час механообробки.

В оглядах [70–75], присвячених механоактивації твердих тіл, фізико-хімічні зміни у структурі твердого тіла при МХ – обробці пояснюються релаксацією поля напруження, створеного зовнішньою механічною дією. Релаксація поля напруження може здійснюватись через виділення теплоти, утворення нової поверхні, різного роду дефектів у кристалах, вихід останніх на поверхню, збудження хімічних реакцій. Наголошено на переважній ролі дефектів, зі збільшенням концентрації яких змінюються параметри кристалічної ґратки, електронні, магнітні властивості та ін.. У пізніших публікаціях [78, 89, 150–152] приділено увагу встановленню зв'язку між методами здійснення механохімічної активації (МХА) і дисперсною структурою отриманого матеріалу. Наприклад, МХ – методом синтезовано ультрадисперсний нанокристалічний двооксид цирконію з розміром частинок 3–5 нм [150]. Відмічено роль сольової матриці як диспергуючого агента, що перешкоджає агрегації ультрадисперсних частинок [150, 151]. Порівняно ефективність механосинтезу і золь-гель методу в отриманні нанодисперсних оксидів. Показано, що обома методами можна синтезувати нанодисперсні частинки, близькі за розмірами. Втім механохімічна технологія синтезу нанокаталізаторів, суть якої полягає у зміні фізичних і хімічних властивостей матеріалу під дією механічної енергії, позбавлена таких недоліків, як значні витрати реактивів та великі об'єми стічних вод [35, 70–79, 150, 151].

Вплив механохімічної обробки на перебіг каталітичних процесів

Обладнання для механохімічної активації каталізаторів. Механохімічні реакції здійснюють на ковдлах Бриджмена, на вальцях, в атриторах, дезінтегра-

торах, в ударних хвилях, на розмелювачах різної конструкції [63, 73, 74, 89]. Найпоширенішим апаратом у механохімії є розмелювач [73, 89]. Для отримання нанокаталізаторів використовують в основному планетарні, наприклад, кулькові і вібраційні розмелювачі М-3, ПМ-1 з горизонтальною віссю обертання [63, 152, 153], різні модифікації розмелювачів “Fritsch”, “Retsch”, SPEX, АГО-2 з вертикальною віссю обертання [73, 89, 152]. Більшість досліджень у таких апаратах присвячено оптимізації стадії подрібнення з метою отримання максимальної поверхні твердої речовини з мінімальними затратами енергії. Середній розмір розмелюваних частинок становить від 5 до 200 нм [153]. Останніми роками збільшилась кількість робіт, присвячених використанню розмелювача для механохімічної активації каталізаторів, дослідженню механіки, фізики і хімії цих процесів [72–77, 89, 137–152]. Цікаво, що існуюча апаратура дає змогу одночасно з механоактивацією каталізатора здійснювати каталітичні реакції [72, 78, 79, 154–157].

Каталітичні реакції в умовах механохімічної активації. Нанорозмірні каталізатори, одержані як механохімічним, так і іншими методами, в процесі експлуатації мають тенденцію втрачати активність і селективність через агрегацію наночастинок та анігіляцію дефектів [72–75]. Під час механічної активації каталізатор безперервно диспергується, що супроводжується відновленням активної поверхні з утворенням дефектів структури і зниженням енергії активації адсорбованих на них реагентів, що сприяє перебігу каталітичних реакцій безпосередньо за умов механоактивації каталізатора. Додатковою перевагою суміщення механообробки і каталітичної реакції є те, що під час механообробки відбувається також регенерація каталізатора – його поверхня звільнюється від твердих відкладень і коксу [78, 79].

Катализ, що відбувається одночасно з механічною дією на каталізатор і реагенти, в науковій літературі називають “механохімічним катализом” [72, 74, 153] або як його різновид – “аерозольним нанокатализом” (AnC) [78, 79, 156]. Останній охоплює газозфазні процеси і використовується у двох варіантах: псевдозрідженому (AnCFB – Fluidized Bed) та віброзрідженому (AnCVB – Vibrating Bed) шарі, які відрізняються конструкцією реактора, способом подачі й механічної активації каталізатора інертними дрібними твердими тілами.

Експериментально доведено, що розмір частинок каталізатора, який безперервно рухається у газозфазному просторі механохімічного каталітичного реактора разом з інертними тілами розміром 1,0–1,2 мм, становить 8–100 нм [78, 79]. Аерозоль твердих частинок створює в об'ємі реактора квазіструктуру. Відстань між наночастинками каталізатора розглядають як характеристику, аналогічна пористій структурі класичного каталізатора.

Інтерес до здійснення каталітичних реакцій безпосередньо "in situ" за умов механоактивації каталізатора з'явився ще в 60–70-ті роки минулого століття [158–161]. Це синтез аміаку за обробки каталізатора часточками карборунду у струменевому [158] або кульковому [157] розмелювачі, гідрування бензолу на нікелі та етилену на залізі у вібророзмелювачі [159]. Для пришвидшення реакцій гідрування до реакційного об'єму вводили тіла з високою твердістю, зокрема корунд. Цікаво, що гідрування бензолу в умовах механоактивації іде навіть у присутності тіофену – каталітичної отрути [159]. Перелічені реакції здійснюються з високими ступенями перетворення вже при кімнатній температурі. Енергія активації окиснення SO_2 на оксиді ванадію [160] в інтервалі температур 623 – 773 К за умов МХА становила 20,93 кДж/моль, що значно менше, ніж за традиційного каталізу (133,98–142,35 кДж/моль).

Про низьку енергію активації реагентів (1–30 кДж/моль) за умов AnCFB повідомлялось і в праці [78]. Досліджено перебіг газозфазних реакцій: окиснення оцтової кислоти в аерозолі Fe_2O_3 та на кращих нанесених каталізаторах ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuCrO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); реакції вінілювання оцтової кислоти ацетиленом з утворенням вінілацетату за наявності механічної суміші ацетату свинцю, активованого вугілля та промислового каталізатора на носії такого ж складу [78]. Зазначено, що швидкість цих реакцій у розрахунку на масу каталізатора у варіанті AnCFB зростає у 104–105 разів у порівнянні з швидкістю у варіанті каталізатора на носії, а маса каталізатора в розрахунку на одиницю об'єму реактора знижується до 4–10 г/м³. Факт суттєвого підвищення ефективності і швидкості реакцій за умов аерозольного каталізу підтверджений для процесів глибокого і парціального окиснення, відновлення, оксидегідрохлорування, крекінгу та ін. Ефективним прикладом успішного застосування AnCFB є процес окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти на аерозолі Fe_2O_3 (без застосування платини) [162]. Удосконалений варіант аерозольного каталізу – AnCVB – дав змогу ще на порядок підвищити швидкість каталітичних реакцій і значно знизити витрати активного компонента каталізатора у розрахунку на одиницю об'єму реактора, а також отримати важелі керування селективністю реакцій шляхом варіювання механічних впливів на каталітичну систему. Цей результат було підтверджено на прикладі проведення у віброреакторі реакцій глибокого окиснення природного газу і його сумішей з аміаком і воднем, конверсії природного газу, оксидегідрохлорування відходів виробництва вінілхлориду і піролізу прямогонного бензину з утворенням вуглеводнів [163–167].

Висновки

Наведено приклади використання нанорозмірних каталізаторів у хімічних процесах, які демонструють переваги їх над класичними зразками, що зумовлені

унікальністю електронної і кристалографічної будови наноструктур, яка є проявом нанорозмірного ефекту. Нанорозмірні ефекти каталізатора найчіткіше виявляються за дисперсності частинок нижче 10 нм, коли розділення активних центрів на поверхневі й об'ємні стає не виправданим, оскільки для таких наночастинок практично весь об'єм речовини потрапляє в радіус дії поверхневих сил і наночастинку слід розглядати як кластер або макромолекулу, структурні, термодинамічні і транспортні властивості якої істотно відрізняються від властивостей макротіла. Наявність розмірного ефекту за використання нанокаталізаторів на основі дорогіших металів дає змогу на декілька порядків знизити вміст останніх у каталізаторі, без зміни його характеристик, а в деяких випадках – замінити дорогий каталізатор з благородного металу на нанорозмірний оксидний без втрати ефективності процесу. Загальною перевагою як металевих, так і оксидних нанокаталізаторів є підвищення активності й селективності у низці хімічних процесів.

Серед сучасних методів синтезу нанорозмірних каталізаторів найперспективнішим, на нашу думку, є метод механохімічної активації, простий в апаратному плані, не потребує використання розчинників і очищення стічних вод, і тим самим є енергозберігаючим та екологічно чистим. Однак головна перевага механохімічної технології – можливість суміщення механохімічної активації каталізатора і каталітичних реакцій в одному реакторі, що дає змогу одночасно синтезувати наночастинок, активізувати їх поверхню, реагентів та хімічну реакцію, що приводить до різкого зростання швидкості перебігу каталітичних реакцій, збільшення навантаження на одиницю маси каталізатора на кілька порядків.

1. Боресков Г.К., *Гетерогенный катализ*, Москва, Наука, 1986.
2. Крылов О.В., *Гетерогенный катализ*, Москва, Академкнига, 2004.
3. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новотворцев В.М., *Успехи химии*, 2010, **79** (8), 758–775.
4. Бухтияров В.И., Там же, 2007, **76** (6), 596–627.
5. Kolasinski K.K. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3 edit., K.K. Kolasinski, New York, Wiley, 2012.
6. Анаников В.П., Белецкая И.П., *Росс. нанотехнологии*, 2009, **4** (7–8), 58–69.
7. Кобозев Н.И., *Журн. физ. химии*, 1939, **13**, 1–34.
8. Boudart M., *Adv. Catal.*, 1969, **20**, 153.
9. Будар М., *Успехи химии*, 1974, **43** (2), 317–349.
10. Hardeveld R., Hartog F., *Adv. Catal.*, 1972, **22**, 75.
11. Hamilton J.F., Eogel P.C., *J. Catal.*, 1973, **29**, 253.
12. Hamilton J.F., Baetzold R.C., *Science*, 1979, **205**, 1213.
13. Bond G.C., *Surf. Set.*, 1985, **156**, 966.
14. Ponc V., *Adv. Catal.*, 1983, **32**, 149.

15. Burch R., *Catalysis*, 1985, **7**, 149.
16. *Proceedings International Symposium on the Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals*. Richmond, 1991, 105.
17. Chen M.S., Goodman D.W., *Catal.Today*, 2006, **111**, 22.
18. Сергеев Г.Б., *Нанохимия*, Москва, Изд. Моск. уни-та, 2007.
19. Somorjai G.A., Borodko Y.G., *Catal. Lett.*, 2001, **76** (1–2), 1–5.
20. Somorjai G.A., Park J.Y., *Angew. Chem.*, 2008, **47**, 9212.
21. Бухтияров В.И., Слинько М.Г., *Успехи химии*, 2001, **70** (2), 167–181.
22. Мелихов И.В., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 7–14.
23. Гусев А.И., *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Москва, Физматлит, 2007.
24. Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С., *Рос. Хим. Журн.* 2009, **32**, (2), 68–78.
25. Ertl G., *Hoboken*, Wiley, 2009.
26. Пармон В.Н., *ДАН*, 2007, **413** (1), 3–59.
27. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., и др., *Росс. нанотехнологии*, 2007, **2** (1–2), 47–60.
28. Guzman J. Gates B.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, **126**, (9), 2672–2673.
29. Joо S.H., Park J.Y., Renzas J.R., et al., *Nano Lett.*, 2010, **10**, (7), 2709–2713.
30. Croy J.R., Mostafa S., Heinrich H., Cuenya B. R., *Catal. Lett.*, 2009, **140**, (1), 21–32.
31. Birringer R., Gleiter H., *Encyclopedia of Material Science and Engineering.*, Ed. R.W. Cahn., Oxford, Pergamon Press, 1988, Suppl., 1, 339–349.
32. Eds. Edelstein A.S., Cammarata R.C., *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1998.
33. Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., *Катализ в пром.-сти*, 2005 (**5**), 10.
34. Heiz U., Shneider W.-D., (*Metal Clusters at Surface. Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*), Ed. K.-H. Meiwes-Broer, Berlin, Springer, 2002, 237–273.
35. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В., *Успехи химии*, 2001, **70** (4), 307–328.
36. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. Chapter 18, Ed. by A. Wieckowski, E.R. Savinova, and C.G. Vayenas, CRS Press, 2003.
37. Kreibig U., Volmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Heidelberg, 1995, Springer Verlag.
38. Гладких Н.Т., Кришталь А.П., Богатыренко С.И., *Журн. техн. физики*, 2010, **80** (11), 111–114.
39. Didenko O.Z., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., *J. Mol. Catal. A*, 2011, **335**, 14
40. Joо S.H., Park J.Y., Renzas J.R., et al., *Nano Lett.*, 2010, **10** (7), 2709–2713.
41. Зимон А.Д., Павлов А., *Коллоидная химия наночастиц*, Москва, Научн. мир, 2012.
42. Суздаев И.П., Суздаев П.И., *Успехи химии*, 2001, **70** (3), 2003–2004.
43. Стрижак П.Е., Трипольский А. И., Космамбетова Г. Р. и др., *Кинетика и катализ*, 2011, **52** (1), 131–142.
44. Головин Ю.И. *Введение в нанотехнологию*, Москва, Машиностроение-1, 2003.
45. Андриевский Р.А., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 50–56.
46. Aiken J.D.III, Finke R.G., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **145** (1), 1–44.
47. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Seal S., Veprek S., Cambridge, UK, *Cambridge University Press*, 2007.
48. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science. The issue of size control*, Ed. B. Corain, G. Schmid and N. Toshima), Netherlands, Elsevier, 2008.
49. Didenko O.Z., Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., *Mol. Catal. A: Chemical*, 2011, **335** (1–2), 14–23.
50. Дейнега И.В., Долгих Л.Ю., Старая Л.А., и др., *Химия, физика и технология поверхности*, 2010, **1** (16), 225–233.
51. Shiju N.R., Gulians V.V., *Appl. Catal. A: General*, 2009, **356**, 1–17.
52. Cuenya B.R., *Thin Solid Films*, 2010, **518**, Iss. 12, (2), 3127–3150.
53. Gusev A.I., Rempel A.A. *Nanocrystalline Materials*, Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publish., 2004.
54. Haruta M., *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2004, **7**, 163–172.
55. Lopez N., Janssens V.W., Clausen S., et al., *Jo.Catal.*, 2004, **223** (1), 232–235.
56. Lim Dong Chan, Lopez-Salido Ignacio, Dietsche Rainer, et al., *Chem. Physi.*, 2006, **330**, Iss. 3 (21), 441–448.
57. Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M., *Catal. Lett.*, 1997, **44**, 83.
58. Ремпель А.А., *Успехи химии*, 2007, **76** (5), 474–500.
59. Товбин Ю.К., *Росс. нанотехнологии*, 2010, **5** (11–12), 36–57.
60. Озерин А.Н., *Там же*, 2009, **4** (1–2), 9–15.
61. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И., *Там же*, 2009, **4** (1–2), 27–39.
62. Вылков А.И., Цветков Д.С., Екатеринбург, (*Методы аттестации свойств ультра- и нанодисперсных и керамических материалов*), 2008.
63. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.Н., Кротов А.Н., *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения*. Учеб. пособие, Москва, Междунар. Ун-т природы и общества “Дубна”, 2007.
64. *Диагностика нанопорошков и наноматериалов*, А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова, Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008.
65. Meille V., *Appl. Catalysis A: General*, 2006, **23**,

- 1–17.
66. Елохин В.И., Ковалев Е.В., *Хим. Пром-сть сегодня*, 2009, (9), 23–26.
67. Schmid G., Peschel S., *New J. Chem.*, 1998, **22**, 669–675.
68. Петрий О.А., Цирлина Г.А., *Успехи химии*, 2001, **70** (4), 330–344.
69. Demenko A.V., Maslii A.I., Boldyrev. *J. Mater. Synth. Proc.*, 1995, **3**, 303.
70. Хайнике Г., *Трибохимия*, Мир, Москва, 1987.
71. Аввакумов Е.Г., *Механические методы активации химических процессов*, Наука, Новосибирск, 1986.
72. Молчанов В.В., Буянов Р.А., *Успехи химии*, 2000, **69** (5), 476–493.
73. Болдырев В.В., *Успехи химии*. 2006. Т. **75**. № 3. С. 203–216.
74. Бутягин П.Ю., *Там же*, 1994, **63** (12), 1031–1043.
75. Буянов Р.А., Молчанов В.В., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2001, **9**, 369–377.
76. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., *Там же*, 2002, **1–2**, 59–68.
77. Полубояров В.А., Лапин А.Е., Коротаева З.А., и др., *там же*, 2002, **1–2**, 219–226.
78. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5–6), 92–100.
79. Гликин М.А., *Теорет. основы хим. технологии*, 1996, **30** (4), 430–434.
80. Jiang S.P., *Mater. Sci. and Eng. A*, 2006, **418**, 199–210.
81. Somorjai G.A., Park J.Y., *Top. Catal.*, 2008, **49**, 126–135.
82. Gurbani A., Ayastuy J.L., González-Marcos M.P., et al., *Int. Jo. Hydrogen Energy*, 2009, **34** (1), 547.
83. Chang S., Doong R., *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4837.
84. Frenzer G., Maier W.F., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**, 281.
85. Smolentseva E., Simakov A., Beloshapkin S., et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2012, **115–116** (5), 117–128.
86. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., и др., *Кинетика и катализ*, 2005, **46**, 795.
87. Chakinala A.G, Godate P.R., Burgess A.E., Bremmer D.H., *Chem. Eng. Jo.*, 2009, **152** (2–3), 498.
88. Ott L.S., Finke R.G., *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **252**, 1075–1100.
89. Зырянов В.В., *Успехи химии*, 2008, **77** (2), 107–136.
90. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., и др., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2002, **1–2**, 77–88.
91. Rodriguez J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1329.
92. Moretti E., Storaro L., *Type Catal. Lett.*, 2009, **129**, 323.
93. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley & Sons, 2011.
94. *Nanotechnology in Catalysis (Nanostructure Science and Technology)*, Ed. B. Bing Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai, New York, Kluwer Acad./Plenum Publish, 2004, V.1.
95. Wang Y., Zhang J., Wang X., et al., *Topi. Catal.*, 2005, **35**, (1–2), 35–41.
96. Moroz B.L., Pyrjaev P.A., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I., *Catal. Today*, 2009, **144**, 292–305.
97. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M., et al., *Appl. Catal., A: General*, 2005, **296** (1), 70–79.
98. Zhang C.J., Hu P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, **123**, (6), 1166–1172.
99. Ladas S., Poppa, H., Boudart, M., *Surface Sci.*, 1981, **102**, 151–171.
100. Zorn K., Giorgio S., Halwax E., et al., *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, (4), 1103–1111.
101. Chen M., Wang X. V., Zhang L., et al., *Langmuir*, 2010, **26**, (23), 18113–18118.
102. Stara I., Matolin V., *Surface Set*, 1994, **313**, 99.
103. Allian A.D., Takanabe K., Fujidala K. L., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, **133**, (12), 4498–4517.
104. Herskowitz M., Holiday R., Cutlip M.B., Kenney C. N., *J. Catal.*, 1982, **74**, 408.
105. Altman I., Gorte R.J., *Surface Set*, 1986, **71**, 172.
106. Oh H., Eickel C.C., *J. Catal.*, 1991, **526**, 128.
107. Ramli A., Burch R., *Malays. J. Anal. Sci.*, 2001, **7** (2), 287–298.
108. Schrader R., Grund H., Tetzner G., *Z. Chem.*, 1963, (3), 356.
109. Schrader R., Tetzner G., Grund H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1966, **342**, 204.
110. Schrader R., Staedter W., *Ada Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1968, **55**, 39.
111. Schrader R., Staedter W., Oettel H., *Chem. Technol.*, 1971, **23**, 363.
112. Schrader R., Staedter W., Oettel H., *Z. Phys. Chem.*, 1972, **249**, 87.
113. Somorjai G.A., Li Y., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd Ed., John Wiley and Sons Inst, 2010.
114. Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1998, **64**, 55.
115. Koningsberger D.C., Graaf J., Mojet B.E., et al., *Appl. Catal. A*, 2000, **191**, 205.
116. Nagai M., Koizumi K., Omi S., et al., *Sekiyu Gakkaishi*, 1999, **42**, 12.
117. Mallat T., Frauchiger S., Kooyman P.J., et al., *Catal. Lett.*, 1999, **121**, 63.
118. Denton P., Giroir-Fendler A., Praliaud H., Primet M., *J. Catal.*, 2000, **410**, 189.
119. Jackson S. D., *Hargreaves J. S. J.*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, (Eds.), Vol. 2.
120. Avgouropoulos G., Ioannides T., Matralis H., *Appl. Catal. B*, 2005, **56**, 87.
121. Sedmak G., Hocevar S., Levec J., *J. Catal.*, 2003,

- 213, (2), 135.
122. Pakharukov P., Moroz E.M., Kriventsov V.V., et al., *Appl. Catal. A*, 2009, 159, 365.
123. Кальчук Н.С., Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, 44 (3), 165–169.
124. Космамбетова Г.Р., Канцерова М.Р., Орлик С.Н., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 74–77.
125. Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Космамбетова Г.Р., и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, 39 (5), 310–316.
126. Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Космамбетова Г.Р., Ильин В.Г., Орлик С.Н. *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, 39 (5), 310–316.
127. Rhodes M.D., Bell A.T., *J.Catal.*, 2005, 233, 147.
128. Rhodes M.D., Pokrovski K.A., Bell A.T., *J. Catal.*, 2005, 233, 210.
129. Arena F., Barbera K., Italiano G., et al., *J. Catal.*, 2007, 185, 249.
130. Tsodikov M.V., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., et al., *Catal. Today*, 2005, 105, 634.
131. Цодиков М.В., Кацобашвили Я.Р., Бухтенко О.В., и др., *Физико-химия ультра-дисперсных систем. Наука, Сборник*, Под ред. И.В.Тананаева, Москва, 1987.
132. Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В., и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 1705.
133. Clark G.L., Rowan R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1302.
134. Paudert R., *Chem. Technol.*, 1965, 17, 449.
135. Paudert R., *Monatsber. Deutschen Akad. Wissenschaft.*, 1967, 9, 719.
136. Schrader R., Jacob G., *Chem. Techn.*, 18, 414 (1966)
137. Schrader R., Vogelsberger W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, 368, 187.
138. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., et al., *J. Solid State Chem.*, 1996, 123, 191.
139. Schrader R., Nobst P., Tetzner G., Petzold D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, 365, 255.
140. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В., Мороз Э.М., *Журн. прикл. химии*, 1988, 61, 1976.
141. Isupova L.A., Aleksandrov V.Yu., Popovskii V.V., et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, 31, 195.
142. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., et al., *J. Solid State Chem.*, 1996, 123, 191.
143. Аввакумов Е.Г., Молчанов В.В., Буянов Р.А., Болдырев В.В., *Докл. АН СССР*, 1989, 306, 367.
144. Isupova T.A., Sadykov V.A., Solovyova E.P., et al., *In Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Abstracts of Reports of the 6th International Symposium. Eouvian-Ea-Neuve*, 1994, 231, Vol. 2.
145. Халамейда С.В., Зажигалов В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 85–97.
146. Su D.S., Roddatis V., Willinger M., et al., *Catal. Lett*, 2001, 74 (3/4), 169–175.
147. Zazhigalov V.A., Bogutskaya L.V., Lyashenko L.V., Khalameida S.V., *Advanced Catalytic Science and Technology*, TOCAT-3, Tokyo, Japan, 1998, 200–203.
148. Schubert U., Spengler J., Yrasselli R. et al., *Europra Cat-3*, 1997, 1, 212.
149. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В., и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1989, (1), 39.
150. Каракчиев Л.Г. Аввакумов Е.Г., *Журн. неорг. химии*, 2003, 48 (10), 1589–1595.
151. Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г., *Химия в интересах устойчив. развития*, 2004, 12 (3), 287–292.
152. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Ed. M.-I. Baraton, Stevenson Ranch, Calif., Amer. Sci. Publi., 2003.
153. Алымов М.И., Зеленский В.А., *Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов*, Москва, МИФИ, 2005.
154. Бутягин П.Ю., *Механохимия. Катализ. Катализаторы. Кинетика и катализ*, 1987, 28 (1), 5–19.
155. Boldyrev V.V., *Powder technology*, 2002, 122, 247–254.
156. Лукашевич А. И., Молчанов В. В., Гойдин В. В., и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 2002, 10 (1–2), 151–153.
157. *Способ осуществления химических процессов (Химпроцесс 88)*, А. с. 1715392 СССР, МКИ В 01 J 8/18 / М.А. Гликин, З.Н. Мемедляев, Ю.А. Гатилов, и др., № 4470206, Заявл. 4.08.88, Опубл. 29.02.92, Бюл. № 8.
158. Heinicke G., Meyer K., Senzky U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, 312, 180.
159. Thieben P.A., Heinicke G., Bock N., *Z. Chem.*, 1974, 14, 76.
160. Heinicke G., *Ropa Uhlie*, 1962, 150, 4.; *Chem. Abstr.*, 1962, 57, 11904.
161. Paudert R., *Chem. Technol.*, 1965, 17, 449.
162. Гликин М.А., Принь Е.М., Волга А.И., и др., *Тр. Междунар. науч.-техн. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ"*, Одеса, Астропринг, 2001. Т. 1. 47–49.
163. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Семиборода В.В. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5–6), 66–68.
164. Кутакова Д.А., Принь Е.М., Гликина И.М. *Хім. пром-сть України*, Київ, 2000, (1–2), 80–88.
165. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б., *там же*, 2005, (4), 30–38.
166. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б., *Там же*, 2006, (1), 24–29.
167. Glikin M. A. Kutakova D. A., Glikina I. M., *Ad-sorpt. Sci. and Technol.*, 2001, 19, 101–115.

Наноструктурированные катализаторы

Н.Ю. Химач, Е.В. Полункин

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-71-81*

Рассмотрены достоинства металлических и оксидных наноразмерных систем в катализе. Приведены примеры влияния способа синтеза на размерные эффекты, в частности, на активность и селективность твердых катализаторов, полученных разными химическими и механохимическим методами. Подчеркнута перспективность использования механохимической технологии активации катализаторов в условиях протекания каталитических реакций.

Nanostructured catalysts

N.Ju. Khimach, E.V. Polunkin

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-71-81*

Advantages of application of metal and oxide nanostructured systems in catalysis have been reviewed. Examples of influence of the synthesis procedure on the dimensional effects, specifically, on the activity and selectivity of catalysts obtained by various chemical and mechanochemical methods have been illustrated. Prospectivity of using the mechanochemical technology for catalysts activation in the conditions of catalytic reactions has been accentuated.