

Механохимия катализаторов

В.В.Молчанов, Р.А.Буянов

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383)234–3056*

Обобщены данные об использовании механохимической активации для приготовления катализаторов и носителей. Отмечено влияние механохимической активации на каталитические свойства разнообразных систем. Обсуждены каталитические реакции, протекающие в условиях механохимической активации. Рассмотрены гипотезы о природе влияния механохимической активации на реакционную способность (в том числе на каталитические свойства) твердых веществ.

Библиография — 197 ссылок.

Оглавление

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 476 |
| II. Синтез каталитических систем | 477 |
| III. Влияние механохимической активации на каталитические свойства веществ | 482 |
| IV. Роль дефектов как активных центров химических процессов | 487 |
| V. Каталитические реакции в условиях механохимической активации | 487 |
| VI. Природа влияния механохимической активации на реакционную способность твердых веществ | 489 |

I. Введение

Одной из интересных, но недостаточно, на наш взгляд, изученных проблем является приложение механохимии к гетерогенному катализу. В обеих этих областях исследователи находятся лишь на пути к созданию общих теорий, которые позволяли бы прогнозировать поведение твердых веществ в различных химических и каталитических процессах. Как в механохимии, так и в катализе многое зависит от решения проблемы выявления каталитически активных и реакционноспособных центров. Поэтому исследования, выполненные на стыке этих наук, могут в значительной степени способствовать их взаимному обогащению.

Развитие механохимии началось с изучения процессов измельчения. Было обнаружено, что при измельчении меняются не только размеры частиц материала, но и их физико-химические свойства. Это послужило основанием для введения термина «механохимическая активация» (МХА). Измельчение веществ широко применяется в химической промышленности, в том числе при производстве катализаторов. Процессы, происходящие при механической обработке твердых веществ, подробно описаны в ряде монографий и обзоров,^{1–5} и мы не будем на них останавливаться. Отметим лишь ряд последствий механохимической обра-

ботки, способных оказать влияние на каталитические свойства твердых веществ либо на синтез каталитических систем.

Физико-химические изменения, возникающие в результате МХА, являются следствием релаксации поля напряжений в твердом теле после механического воздействия на него. Во всех случаях, независимо от способа релаксации, происходит изменение термодинамических потенциалов активируемых веществ. Физико-химические свойства веществ связаны со свободной энергией G , например

$$\Delta G = -RT \ln \frac{k_2}{k_1},$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{c}{c_\infty},$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_\infty},$$

$$\Delta G = \frac{-\lambda \Delta T}{T_p},$$

где k_2 и k_1 — константы скорости прямой и обратной реакций; c и c_∞ — текущая и равновесная растворимости и p и p_∞ — текущая и равновесная упругость пара; λ и T_p — теплота и температура фазового перехода соответственно. В свою очередь, свободная энергия зависит от размера частиц вещества и наличия в нем дефектов

$$\Delta G = 2\sigma V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right),$$

где σ — поверхностное натяжение, V — мольный объем, r_1 и r_2 — радиусы мелкой и крупной частиц соответственно;

$$\Delta G = -kT \ln W,$$

где k — константа Больцмана, W — термодинамическая вероятность, равная числу возможных способов размещения дефектов в решетке. Следует отметить, что символы r_1 и r_2 относятся не только к истинным физическим размерам

В.В.Молчанов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дегидрирования ИК СО РАН.
Телефон: (383)234–4553.

Р.А.Буянов. Член-корреспондент РАН, заведующий отделом гетерогенного катализа того же института. Телефон: (383)234–2757, e-mail: buyanov@catalysis.nsk.su

Область научных интересов авторов: механохимия, строение и синтезnanoструктур, приготовление катализаторов, каталитический пиролиз углеводородов.

Дата поступления 5 октября 1999 г.

частиц, но и к размерам упорядоченных областей между протяженными дефектами.⁵

Наиболее подробно изучен канал релаксации поля напряжений, связанный с образованием свежей поверхности. Исследование кинетики этого процесса посвящен целый ряд работ. Описаны как простейшие закономерности грубого измельчения (см. монографию⁶), так и более совершенные модели тонкого измельчения, в которых учитываются импульсный характер механического воздействия и влияние механической активации на формирование свежей поверхности.^{7–11} Такие модели носят формальный характер и способны описать далеко не все экспериментальные результаты, особенно те, которые получены при изучении веществ с анизотропными свойствами. Детальное исследование химических свойств свежей поверхности показало,^{2, 5, 12} что МХА оксидов кремния, германия, олова и магния приводят к образованию на их поверхности различных центров, имеющих преимущественно радикальную природу. Описаны реакции взаимодействия этих центров с различными газами. Полученные данные можно использовать для прогнозирования процессов, протекающих при синтезе каталитических систем и модификации их поверхности.

Другим часто встречающимся каналом релаксации поля напряжений является образование дефектов кристаллической структуры и выход этих дефектов на поверхность кристаллитов. Многочисленные исследования, систематизированные в монографиях^{1, 3, 4}, показали, что именно образование дефектов, а не формирование свежей поверхности, является причиной повышения реакционной, в том числе и каталитической, активности веществ в результате МХА. Существует мнение (основанное на косвенных данных), что дефекты кристаллической структуры и являются каталитически активными центрами. На наш взгляд, для выяснения причин влияния МХА на каталитическую активность необходимо проследить связь между физико-химическими особенностями дефектов и природой катализа, рассматриваемого как последовательность химических превращений катализатора и реагентов.

Процесс образования дефектов имеет термодинамическую природу: система стремится минимизировать свою свободную энергию, а локализация избыточной энергии на дефектах термодинамически более выгодна, чем равномерное распределение упругих напряжений по всем связям кристаллической решетки. Появление дефектов, как правило, сопровождается существенными изменениями электронных свойств активированных веществ. Например, образуются электронные уровни в запрещенных зонах, запрещенные зоны сужаются, появляются электроны проводимости в полупроводниках, усиливаются электронодонорные свойства анионов в полупроводниках и диэлектриках. Влияние всех этих изменений на каталитические свойства рассматривается электронной теорией катализа.

Таковы основные каналы релаксации поля напряжений, возникающего при механическом воздействии на твердые вещества. Имеют место и другие эмиссионные явления, однако их влияние на каталитические свойства и особенности синтеза катализаторов не столь очевидно, и мы будем обращаться к ним в дальнейшем лишь в случае необходимости.

Работы, посвященные изучению воздействия механической обработки на катализаторы, можно разделить на три группы. В одной из них МХА используют для синтеза каталитических систем, в другой изучают влияние МХА на каталитические свойства веществ и в третьей рассматривают проведение каталитических реакций в условиях МХА.

II. Синтез каталитических систем

Методы механохимии можно применять как для синтеза катализаторов, носителей и сорбентов, так и для регулирования некоторых эксплуатационных свойств этих систем.

Одним из первых примеров систематического и целенаправленного использования МХА для приготовления катализаторов является создание катализатора полимеризации на основе хлоридов титана и алюминия. Установлено, что измельчение в шаровой мельнице хлорида титана(III) повышает каталитическую активность в реакции полимеризации пропилена.¹³ Оказалось, что при этом α - и γ - $TiCl_3$ переходят в более активную в данной реакции δ -модификацию.¹⁴ Алюмотитановые хлоридные катализаторы получают путем совместного измельчения либо металлического алюминия и $TiCl_4$,¹⁵ либо хлоридов титана и алюминия,^{16, 17} либо тех же хлоридов с добавками триалкилалюминия.¹⁸ Судя по всему, этот технологический прием был открыт чисто эмпирически, и лишь после опубликования патентов^{15–18} было положено начало его научному обоснованию. В работах^{19–21} описаны процессы, происходящие при механической обработке катализаторов. Несколько позднее было проведено аналогичное исследование титанмагнийхлоридных катализаторов.^{22–24} Суммируя полученные результаты, можно сказать, что при МХА смесей $TiCl_3$ с $AlCl_3$ и $TiCl_4$ с $MgCl_2$ происходит взаимодействие компонентов. В первом случае это приводит к образованию твердых растворов со структурой δ - $TiCl_3$, во втором случае хлорид титана закрепляется на поверхности хлорида магния. Следует отметить несовпадение некоторых результатов: катализатор, полученный путем совместной активации хлоридов титана и магния, по данным работы²² обладает высокой активностью, а по данным работы²⁴ он не слишком активен, хотя условия и времена активации в обеих работах были близкими.

Систематические исследования по применению МХА для приготовления катализаторов выполнены в Ивановском химико-технологическом институте. В этих исследованиях решалась проблема интенсификации взаимодействия между твердыми веществами и растворами, содержащими другие компоненты катализаторов. Механическая обработка ускоряла взаимодействие оксидов железа, цинка и алюминия с раствором хромовой кислоты.^{25–27} При обработке оксида алюминия в аммиачнокарбонатном растворе цинка,²⁸ α - и γ -оксидов алюминия,²⁹ а также оксида магния³⁰ в аммиачнокарбонатном растворе меди наблюдалась сорбция ионов из раствора на поверхности твердого компонента. Такой технологический прием не только способствовал интенсификации взаимодействия компонентов, но и позволял регулировать некоторые эксплуатационные свойства катализаторов: их каталитическую активность, прочность, способность подвергаться формированию. Отмечено повышение активности цинкхромового катализатора в реакции синтеза метанола,²⁷ сложного оксидного и магниймедного катализаторов в реакции паровой конверсии CO ,^{29, 30} алюмоникелевого катализатора в паровой конверсии углеводородов,³¹ а также увеличение прочности железохромового,²⁶ алюмомедьцинкхромового²⁹ и алюмоникелевого³¹ катализаторов, цинкалюминиевой шпинели и оксида алюминия, используемых в качестве носителей.^{28, 29} Помимо этого, α -оксид алюминия приобретал способность к формированию методом экструзии, что позволяло получать гранулы сложной формы.³²

В том же институте были выполнены исследования, направленные на разработку сорбента-серопоглотителя. Диспергирование оксида цинка в растворах карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта повышало его способность к формированию методом экструзии, увеличивало удельную поверхность и сорбционную емкость в отношении серосодержащих соединений.³³ Аналогичный эффект достигался при диспергировании оксида цинка с оксидом алюминия в аммиачнокарбонатном растворе.³⁴ Повышение прочности сорбента, по мнению авторов работы²⁸, происходит в результате гидратации поверхности оксида алюминия и образования алюмината цинка, который выполняет роль связующего. Обработка оксида цинка в планетарной

мельнице или вибромельнице приводила к увеличению его статической и динамической сероемкости и повышению прочности на раскалывание и истирание.^{35,36} На основании этих исследований была разработана технология производства серопоглотителя.³⁷

Метод МХА был использован для приготовления катализаторов глубокого окисления, применяемых при дожигании газовых выбросов. Целью работ болгарских исследователей было обогащение поверхности оксида кобальта оксидом меди за счет локальных перегревов, возникающих при МХА.^{38,39} При обработке смеси оксидов кобальта и меди фаза оксида меди исчезала в результате образования на поверхности смешанного оксидного соединения.³⁸ Сравнение различных способов измельчения смеси оксидов (в планетарной мельнице, вибромельнице, механической ступке) показало, что наиболее эффективным является применение вибромельницы.³⁹ Высказано предположение, что ионы меди внедряются в пустоты в слое катионов кобальта. Предпринята попытка провести механохимический синтез аналогичных систем с использованием вместо оксида меди оксидов магния, цинка и марганца,⁴⁰ однако в этом случае взаимодействия оксидов в вибромельнице не происходило. Кобальтмедные оксидные катализаторы, полученные с применением МХА, обладают более высокой активностью в окислении CO и устойчивостью к отравлению диоксидом серы^{38,39} по сравнению с катализаторами, полученными традиционными методами.

Массивные оксиды меди и кобальта — эффективные катализаторы глубокого окисления. Однако практическое использование таких оксидов затруднено, поскольку они плохо формируются. Эту проблему можно решить, подвергнув оксиды перед формированием кратковременной МХА в планетарной мельнице.^{41–43} Авторы связывают достигаемый эффект с гидроксилированием поверхности оксида меди при взаимодействии механически активированного оксида с водой^{41,43} и с изменением морфологии частиц оксида кобальта.⁴¹

Успешным оказалось применение МХА для синтеза кобальтитов и мanganитов лантана.^{44,45} Активация смесей оксидов или карбонатов позволила снизить температуру образования соответствующих перовскитов на 250–300 К, причем более полно взаимодействие при пониженных температурах протекало в случае использования в качестве исходных компонентов карбонатов. Катализаторы, полученные с применением МХА, по величине удельной поверхности и каталитической активности превосходили аналогичные системы, полученные по традиционной керамической технологии, но были близки к катализаторам, полученным методом соосаждения,⁴⁵ преимущество использования МХА состоит в отсутствии вредных стоков.

Приготовление скелетных катализаторов требует больших энергетических затрат, поскольку исходные сплавы соответствующих металлов с алюминием получают пирометаллургическим методом. Кроме того, имеются определенные трудности, связанные с полнотой и скоростью выщелачивания алюминия. Применение МХА позволяет решить обе эти проблемы.

Впервые благотворное влияние МХА на свойства скелетного никеля было отмечено достаточно давно.⁴⁶ Обработка алюминиевого сплава в вибромельнице повышала активность получаемого после выщелачивания катализатора в реакциях гидрирования циклогексена и дегидрирования изопропилового спирта. Сравнительно недавно разработаны методы получения никельалюминиевых сплавов так называемым «механическим сплавлением», т.е. механохимической активацией смеси порошков металлических никеля и алюминия.^{47,48} Использование «механических сплавов» позволяет повысить степень выщелачивания алюминия и получать более активные в реакциях гидрирования фенилацетилена, малеата калия и нитробензола катализаторы

Ренея.^{47,49,50} Скелетные катализаторы, приготовленные из сплавов, полученных методом «механического сплавления», могут иметь более сложный состав и содержать модифицирующие добавки.⁵¹ Следует отметить, что «механические сплавы» имеют преимущество не при любом составе. Так, пирометаллургические сплавы, содержащие более 80% алюминия, лучше выщелачиваются и обеспечивают более высокую каталитическую активность. Наиболее ярко преимущества МХА проявляются при регенерации отработанных скелетных катализаторов: их использование для приготовления «механических сплавов» позволяет не просто восстановить свойства скелетного никеля, но и достичь в несколько раз большей активности, чем до регенерации.⁵² Повышенная активность катализаторов, полученных из «механических сплавов», возможно, объясняется тем, что после их выщелачивания никель переходит в метастабильное состояние со структурой NiAl, тогда как при выщелачивании пирометаллургических сплавов формируется гранецентрированная кубическая решетка.⁵³

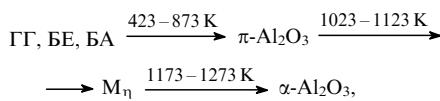
Метод «механического сплавления» был использован также для получения гидридов интерметаллических соединений магния.⁵⁴ «Механические сплавы» гидрируются гораздо легче, чем пирометаллургические, а получаемые гидриды содержат более подвижный водород. Гидриды интерметаллидов магния оказались эффективными катализаторами гидрирования.⁵⁵ Их преимущество перед традиционными катализаторами особенно заметно проявляется в реакциях селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефины. Так, гидрид состава Mg₂FeH₆ обеспечивает близкую к 100% селективность при гидрировании бутадиена в бутены,⁵⁶ а Mg₂CoH₅ — 100%-ную селективность гидрирования ацетилена в этилен.⁵⁷ Следует отметить, что ни на одном из известных традиционных катализаторов столь высокая селективность в этих реакциях не достигается. Получение гидридов через стадию «механического сплавления» — безотходный, энергосберегающий метод, которым синтезированы новые катализитические системы: Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅, Mg₃CoH₅.

В литературе достаточно подробно описано применение МХА для приготовления железозаливых катализаторов дегидрирования. Традиционно эти катализаторы получают смешением оксида железа с раствором карбоната и силиката калия. Термообработка образующейся пасты в среде водяного пара приводит к формированию активного компонента — феррита калия. Предварительная обработка оксида железа в дезинтеграторе позволяет снизить температуру его взаимодействия с карбонатами щелочных металлов, увеличивает выход соответствующих ферритов и скорость их образования.⁵⁸ На катализаторах, полученных из обработанного в дезинтеграторе оксида железа, достигаются более высокие степени превращения этилбензола в стирол и более высокая селективность образования стирола, причем эти показатели улучшаются по мере роста удельной энергии обработки.^{59,60} Кроме того, такие катализаторы лучше формируются и обладают большей прочностью.⁵⁹ При обработке смеси оксида железа и карбоната калия в планетарной мельнице непосредственно в ее барабане образуется феррит калия.⁶¹ Если в реакции дегидрирования использовать катализатор, полученный после термообработки активированной смеси в водяном паре, то процесс начинается уже при 670 К, тогда как на исходном катализаторе — лишь при 800 К. Механически активированный катализатор проявляет повышенную активность вплоть до температуры 880 К, при которой она падает до уровня активности исходного образца, что связано с отжигом дефектов кристаллической структуры.⁶¹

Много работ посвящено применению МХА для приготовления катализаторов и носителей на основе оксида алюминия. В работе⁶² показано, что измельчение корунда в воде облегчает его формование, позднее аналогичные данные

были получены и в работе³². Способность оксида алюминия подвергаться формованию повышается после МХА исходного гидроксида алюминия.⁶³ Получаемый при этом оксид алюминия по прочности и сорбционным свойствам не уступает оксиду, образующемуся из осажденного гидроксида алюминия, при производстве которого приходится иметь дело с большим количеством сточных вод. В работах^{32, 62, 63} отмечена лишь сама возможность регулирования с помощью МХА некоторых эксплуатационных качеств катализаторов.

Более детально возможности применения МХА для приготовления катализаторов и носителей на основе оксида алюминия описаны в цикле работ, выполненных в Институте катализа СО РАН. В этих работах детально изучены превращения гидроксида алюминия в ходе МХА и при последующих обработках. При активации гидрагиллита происходит дробление кристаллов, сдвиг гидроксильных пакетов, расщепление кристаллов на пластины и дегидроксилирование с образованием молекулярной воды, которая остается в объеме среди продуктов активации.^{64–66} Аналогичные процессы протекают и при МХА байерита.⁶⁷ Максимальное количество накапливающейся в гидрагиллите избыточной энергии составляет 33 кДж·моль⁻¹. Эта величина достигается при толщине пластин, соизмеримой с размером элементарной ячейки гидрагиллита;⁶⁸ в этом состоянии гидрагиллит проявляет максимальную химическую активность. При изучении термических превращений активированного гидрагиллита было обнаружено новое состояние оксида алюминия, названное $\pi\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{69, 70} Оно характеризуется наличием катионов алюминия в пятикоординированном состоянии. Установлено строение этого оксида и найдено, что $\pi\text{-Al}_2\text{O}_3$ способен диссоциативно хемосорбировать аммиак.⁷¹ Термические превращения всех изученных гидроксидов алюминия после МХА протекают одинаково:⁷²



где ГГ, БЕ, БА — гидрагиллит, бемит и байерит соответственно, M_n — шпинелеподобная фаза оксида алюминия.

В то же время неактивированные гидроксиды алюминия превращаются в корунд каждый по своему, более сложному, чем приведенный выше, пути. Следует отметить, что температура фазового перехода в корунд активированных гидроксидов на 200 К ниже, чем неактивированных.⁷²

Детальное исследование процессов, происходящих при МХА гидроксидов алюминия, позволило разработать способы приготовления широкого круга катализаторов, носителей и сорбентов на основе оксида алюминия. Так, в зависимости от условий гидратации активированного гидрагиллита и $\pi\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводят к образованию байерита или псевдобемита, из которых после термообработки формируются различные оксиды алюминия.⁷³ Установлен механизм гидратации продуктов МХА гидрагиллита и $\pi\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{74, 75}

Разработаны методы приготовления на основе продуктов МХА гидроксидов алюминия гидроксоалюминатов ряда двухвалентных металлов. К образованию соответствующих гидроксоалюминатов приводит взаимодействие активированных гидроксидов с растворами солей магния и цинка либо с оксидом цинка.^{76–78} В аналогичные взаимодействия в тех же условиях вступает и $\pi\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁷⁷ Авторы считают, что образование гидроксоалюминатов протекает через стадию интеркаляции солей.^{77, 78}

Еще одной областью применения активированных гидроксидов алюминия является синтез различных алюмосиликатов. При МХА каолинита протекают процессы, аналогичные тем, которые были обнаружены при активации гидрагиллита: сдвиг и разворот слоев, а также дегидроксилирование с образованием молекулярной воды, остающейся

в структуре соединения.⁷⁹ Механическая активация каолинита, в отличие от МХА гидрагиллита, не изменяет путей его термических превращений.⁸⁰ На начальном этапе термообработки происходит образование метакаолинита, содержащего пятикоординированные катионы алюминия.^{70, 80}

При МХА смеси гидрагиллита и силикагеля образуется гидратированный алюмосиликат,^{81, 82} из которого при нагревании формируется сначала алюмосиликатная шпинель, а затем муллит. Неактивированная смесь претерпевает во многом иные превращения. Варьируя условия гидратации и термообработки активированных смесей гидрагиллита и силикагеля, можно получать аморфные алюмосиликаты, каолинит, монтмориллонит, алюмосиликатную шпинель высокой чистоты и муллит с высокой удельной поверхностью без примесей корунда и кристобалита.⁷³ Кроме того, получены цеолиты типа А, X, Y,^{73, 83} и прогнозируется возможность синтеза еще более 100 цеолитов,⁸⁴ т.е. открываются хорошие перспективы создания малоотходных методов приготовления цеолитов.

Некоторые алюмосиликаты были синтезированы с применением так называемого «мягкого механохимического синтеза»,⁸⁵ суть которого заключается в МХА гидратированных или влажных смесей. Предполагается, что в этом случае создаются условия, близкие к гидротермальным. Применение такого метода позволяет получать муллит без примесей иных фаз, ряд других алюмосиликатов, а также алюминаты, титанаты, цирконаты, вольфраматы и ванадаты щелочноземельных металлов. По мнению автора работы⁸⁵ метод «мягкого механохимического синтеза» может быть использован при осуществлении реакций кислотно-основного взаимодействия, протекающих с выделением воды.

Разработаны новые методы синтеза гетерополикислот (ГПК) и катализаторов на их основе, включающие МХА. С использованием механической активации оксидов молибдена, вольфрама и их смесей с оксидами ванадия, кремния, алюминия и железа получен широкий набор ГПК. Наиболее успешным оказалось применение МХА для получения фосфорномолибденовых и фосфорномолибденованадиевых ГПК,^{86–89} в частности, высокочистых $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ и $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$ с $n = 0–4$. Процесс отличается полным отсутствием вредных стоков и газовых выбросов, при этом существенно сокращается время синтеза, снижается потребление энергии, исключаются потери дорогостоящего сырья, отсутствуют пожароопасные стадии, а выход ГПК достигает количественного уровня.

В ходе разработки методов приготовления ГПК нами были обнаружены новые оксидные соединения молибдена и ванадия в системе $\text{V}_2\text{O}_5-n\text{MoO}_3$.⁹⁰ Именно их образование и является причиной столь легкого синтеза ГПК. Взаимодействие соединений системы $\text{V}_2\text{O}_5-n\text{MoO}_3$ с фосфорной кислотой или солями фосфорной кислоты в условиях МХА приводит к образованию ГПК состава $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$, где $n \geq 3$, или их солей.⁸⁷ Очевидно, важную роль в таком взаимодействии играет кристаллогидратная вода, поскольку активация в тех же условиях смеси, содержащей безводные фосфаты, не приводит к образованию солей ГПК.

Разработан безотходный способ получения катализатора ацетонирования L-сorbозы (одна из стадий получения витамина С).⁸⁹ Катализатор представляет собой смесь фосфорномолибденовых ГПК и обеспечивает более высокие выходы диацетонсorbозы, чем обычно применяемый для этих целей олеум, при отсутствии вредных кислотных стоков. Механохимическую активацию применяют и для регенерации катализатора после выделения целевого продукта.⁸⁹

Весьма эффективным оказалось применение МХА для синтеза никелевых катализаторов разложения углеводородов. Реакция протекает с выделением водорода и образованием нитевидного углерода — материала, обладающего интересными, а в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами. Традиционно катализаторы для этих

реакций получают соосаждением из растворов солей никеля, меди и алюминия. При МХА оксида никеля или его смесей с другими оксидами вместе с соединениями слоистой структуры (гидроксидами магния и алюминия, графитом) формируются более эффективные катализаторы разложения углеводородов, чем полученные соосаждением.^{91–93} Они способны, не теряя активности, длительное время работать при более высоких температурах, за счет чего обеспечиваются более высокие степени превращения, например метана. Это делает рентабельным получение водорода из исходных углеводородов. Образующийся углеродный материал может быть использован в качестве сорбента, носителя для катализаторов и собственно катализатора.

Кроме синтетических целей, МХА применяют и для улучшения некоторых эксплуатационных характеристик катализаторов и носителей. Так, обработка в бисерной мельнице суспензии цеолита в присутствии поверхностно-активных веществ позволила повысить его прочность.⁹⁴ Обработка гидроксида алюминия в вибромельнице облегчает его формование и повышает прочность гранул конечного продукта.⁶³ Как отмечалось выше, аналогичные результаты были получены при обработке железохромового²⁶ и алюмоцинкового²⁸ катализаторов, катализатора паровой конверсии СО,²⁹ оксидов алюминия, цинка, меди и кобальта.^{34, 35, 41–43} В работе⁹⁵ рассмотрены причины повышения прочности фосфатного катализатора дегидрирования в результате применения МХА. В неактивированном катализаторе практически при одной и той же температуре протекают процессы спекания, фазовый переход и рекристаллизация фосфата кальция. Вследствие двух последних процессов в таблетках катализатора появляются механические напряжения, которые снижают их прочность. Предварительная МХА понижает температуру фазового перехода на 300–350 К и способствует завершению рекристаллизации до начала спекания, а это существенно повышает прочность таблеток.

Модифицирование может происходить также в результате изменения сорбционных свойств образца за счет прививки различных групп, образования свежей поверхности и выхода дефектов на поверхность. Механохимическую прививку используют для приготовления наполнителей резин и пластмасс (см., например, работу⁹⁶). Примеров модифицирования таким способом поверхности катализаторов, носителей или сорбентов обнаружить в литературе не удалось, хотя, на наш взгляд, этот метод имеет хорошие перспективы. Однако эффект образования свежей поверхности в результате МХА используют для приготовления катализаторов.^{25–30} Обнаружено также влияние на свойства поверхности дефектов кристаллической структуры.^{97, 98} Механохимическая активация ряда оксидных носителей приводит не только к повышению их сорбционной способности, но и к существенному снижению температуры восстановления нанесенных солей до металлов, а также к увеличению катализической активности нанесенного никеля в реакции гидрирования этилена. Сведения о применении МХА для приготовления катализаторов приведены в табл. 1.

Нами предпринята попытка обобщить закономерности механохимического синтеза, т.е. взаимодействия соединений непосредственно в мельнице, без какой-либо дополнительной обработки. Механохимический синтез можно осуществить в следующих случаях: если реагенты имеют близкую кристаллическую структуру; при кислотно-основном взаимодействии, когда один из реагентов является сильной кислотой или основанием (такой процесс достаточно подробно рассмотрен в работе⁸⁵); при образовании псевдорасплавов, когда интенсивное механическое перемешивание способно довести подвижность молекул хотя бы одного из реагентов до уровня их подвижности в расплаве.

Но даже если взаимодействия реагентов в мельнице не происходит, МХА все равно существенно облегчает проте-

жение других стадий процесса приготовления катализатора. Это обусловлено изменением термодинамических потенциалов вследствие образования дефектов, изменения электронных свойств, образования свежей поверхности и т.п. Наиболее существенный эффект дает высокая степень гомогенизации смесей реагентов, что значительно облегчает взаимодиффузию.

Взаимодействие компонентов при МХА определяется различными свойствами твердых веществ, такими как химический состав и реакционная способность, твердость и хрупкость, кристаллическая структура и энергии связей, температуры плавления и др. Поэтому до сих пор не существует единой теории или каких-либо универсальных ориентиров, которые позволяли бы заранее предсказать результат совместной МХА хотя бы бинарных систем. Пока можно довольствоваться лишь некоторыми частными соображениями.

На наш взгляд, в процессе МХА смесей веществ возникает некое активированное состояние, в результате релаксации которого после снятия нагрузки происходит либо образование новых соединений, либо возврат к исходным веществам, характеризующимся, однако, более высокими дисперсностью и избыточной энергией. Первое, естественно, возможно лишь в отсутствие термодинамических запретов на взаимодействие компонентов. Но даже если существует принципиальная возможность образования новых соединений, еще нельзя быть уверенным в реализации этой возможности в условиях МХА. Существенное значение имеет переход хотя бы одного из активируемых веществ в вязкотекучее состояние. Здесь возможна аналогия с процессами адгезии жидкостей или расплавов либо смешения жидкостей, когда несколько реагирующих компонентов переходят в вязкотекучее состояние. В таком состоянии существенно увеличиваются число и площадь контактов между реагентами, и при наличии химического сродства становится возможным взаимодействие между ними. Если продолжить аналогию с процессами адгезии, то фазу, переходящую в вязкотекучее состояние, следует называть адгезивом, а остальные фазы — субстратом. Корректные методы расчета или определения термодинамических потенциалов при адгезии или смешении расплавов можно было бы использовать и для предсказания возможности протекания механохимического синтеза. В частности, могут быть использованы известные выражения для работ адгезии и когезии (соответственно W_{ad} и W_k), т.е. энергий, которые необходимо затратить для разделения адгезива и субстрата по межфазной границе или для разделения компонентов адгезива на бесконечное расстояние:

$$W_{ad} = \gamma(1 + \cos \theta),$$

$$W_k = 2\gamma,$$

где γ — поверхностная энергия адгезива (в нашем случае для фазы, перешедшей в вязкотекучее состояние), θ — краевой угол смачивания.

При механохимическом синтезе предположительно последовательно протекают следующие процессы. Сначала один или несколько компонентов переходят в вязкотекучее состояние. Поскольку этот процесс не моментальный, то одновременно происходит измельчение и активация других компонентов. После образования вязкотекучей фазы осуществляется ее адгезия на поверхности других компонентов. Если $W_{ad} > W_k$, то имеет место полное смачивание. Это условие всегда выполняется в случае образования химических связей между адгезивом и субстратом. Как правило, силы адгезии больше сил когезии, т.е. сил межмолекулярного сцепления в вязкотекучей фазе. Вследствие этого релаксация напряжений при следующем нагружении частиц субстрат — адгезив проявляется в разрыве связей внутри вязкотекучей фазы, а не в разделении по межфазной границе. Отделив-

Таблица 1. Результаты применения МХА для приготовления катализаторов.

| Исходный продукт | Конечный продукт или достигаемый результат | Аппарат для МХА | Дополнительные эффекты | Ссылки |
|--|---|-----------------|--|-----------|
| α -TiCl ₃ , γ -TiCl ₃ | δ -TiCl ₃ | ШМ | Увеличение активности в реакции полимеризации пропилена | 13, 14 |
| TiCl ₃ + AlCl ₃ + R ₃ Al | δ -TiCl ₃ | » | — | 18 |
| TiCl ₃ + AlCl ₃ | Твердый раствор со структурой δ -TiCl ₃ | » | Увеличение активности в реакции полимеризации этилена | 19–21 |
| TiCl ₄ + MgCl ₂ | Закрепление TiCl ₄ на поверхности MgCl ₂ | » | То же | 22–24 |
| α -Fe ₂ O ₃ или α -Al ₂ O ₃ + H ₂ CrO ₄ , Fe ₂ O ₃ + H ₂ CrO ₄ | Катализаторы паровой конверсии CO | БМ | Увеличение активности, повышение прочности | 25, 26 |
| ZnO + H ₂ CrO ₄ | Катализатор синтеза метанола | — | Увеличение активности | 27 |
| Al ₂ O ₃ + Zn ²⁺ в АКР | Сорбция Zn ²⁺ , образование ZnAl ₂ O ₄ | БМ | Повышение прочности катализатора сероочистки | 28 |
| H ₂ CrO ₄ + Al(OH) ₃ + ZnO + CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ | Катализатор паровой конверсии CO | — | Увеличение активности | 29 |
| MgO + Cu ²⁺ в АКР | То же | — | То же | 30 |
| CaAl ₂ O ₄ + раствор спирта или ацетона | Улучшение качества связующего | — | Повышение прочности | 31 |
| α -Al ₂ O ₃ | Возможность формования эструдией | ШМ, ВМ | — | 32 |
| ZnO + КМЦ (или ПВС, или ПЭГ) | Адсорбент-серопоглотитель | УЗД | Улучшение способности к формированию, повышение сероемкости | 33, 37 |
| ZnO + Al ₂ O ₃ в АКР | То же | — | Повышение прочности, повышение сероемкости | 34, 35 |
| ZnO | » | ВМ, ПМ | То же | 36 |
| CoO + CuO | Катализатор дожигания | То же | Увеличение активности в окислении CO, устойчивость к отравлению SO ₂ | 38, 39 |
| CuO, Co ₃ O ₄ | Улучшение способности к формированию эструдией | ПМ | Увеличение активности CuO в реакции окисления бутана | 41–43 |
| La ₂ O ₃ + Co ₃ O ₄ , La ₂ (CO ₃) ₃ + CoCO ₃ ·Co(OH) ₂ | LaCoO ₃ (катализатор дожигания газовых выбросов) | » | — | 44 |
| La ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₃ (или MnO ₂ , или Mn ₃ O ₄) | LaMnO ₃ (катализатор дожигания газовых выбросов) | » | — | 45 |
| Al–Ni (сплав) | Ra/Ni | ВМ | Увеличение активности в реакциях гидрирования циклогексена и дегидрирования Pr ⁱ OH | 46 |
| Ni + Al | Сплавы, прекурсоры Ra/Ni | ПМ | Увеличение активности в реакциях гидрирования | 47–50 |
| Ni + Al + M (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, W) | Модифицированный никель Ренея | » | То же | 51 |
| Ra/Ni (отработанный) + Al | Ra/Ni | » | » | 52 |
| Mg + Ni (или Fe, или Co) | Сплавы, прекурсоры гидридов интерметаллидов | » | Высокая селективность гидрирования диенов и ацетиленов в олефины | 55–57 |
| M ₂ CO ₃ + Fe ₂ O ₃ (M = K, Rb, Cs) | Катализатор дегидрирования этилбензола | ДЗ | Увеличение активности, повышение прочности | 58–60 |
| Гидроксиды алюминия | Различные кристаллические модификации Al ₂ O ₃ | ПМ | — | 64–75 |
| | Образование гидроксоалюминатов через интеркаляцию солей магния и цинка | » | — | 76–78 |
| Гидроксиды алюминия + SiO ₂ | Алюмосиликаты, цеолиты | » | | 73, 81–85 |
| MoO ₃ или его смесь с V ₂ O ₅ | Гетерополикислоты | » | Полное отсутствие отходов | 86–89 |
| NiO + Al(OH) ₃ или CuO + Mg(OH) ₂ | Катализаторы разложения углеводородов на C и H ₂ | » | Высокая активность и стабильность | 91–93 |
| Кальцийхромникельфосфатный катализатор ИМ-2204 | Регулирование процессов кристаллизации и спекания | » | Повышение прочности | 95 |
| ZnO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnAl ₂ O ₄ | Изменение сорбционных свойств | » | Снижение температуры восстановления нанесенных солей, повышение активности нанесенных металлов | 97, 98 |

Примечание. Приняты следующие обозначения: АКР — аммиачнокарбонатный раствор, КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза, ПВС — поливиниловый спирт, ПЭГ — полиэтиленгликоль, Ra/Ni — никель Ренея, ШМ — шаровая мельница, БМ — бисерная мельница, УЗД — ультразвуковой дезинтегратор, ВМ — вибромельница, ПМ — планетарная мельница, ДЗ — дезинтегратор.

шаяся часть адгезива смачивает свободную поверхность субстрата, которая образуется в результате измельчения. Механическое нагружение фазы субстрата с закрепленным адгезивом должно приводить к явлениям, аналогичным

эффекту адсорбционно-стимулированного диспергирования, поскольку поверхностная энергия межфазной границы (аналог поверхностного натяжения для твердых тел) при полном смачивании стремится к минимуму. Интенсификация про-

цессов диспергирования приводит к увеличению поверхности смачивания. Атомы и молекулы, принадлежащие межфазной границе, обладают высокой подвижностью, обусловленной как вязкотекучим состоянием, так и внешним механическим воздействием. Это способствует повышению скоростей взаимной диффузии. Все перечисленные обстоятельства приводят к тому, что при МХА образуются слоистые структуры — либо на молекулярном уровне, как в системе V_2O_5 – MoO_3 , либо на микроуровне, как при механическом сплавлении металлов⁹⁹ или при нанесении металлов на твердые носители путем МХА их смесей^{100,101} (см. ниже).

Если полного смачивания нет, т.е. ни одна из взаимодействующих фаз не переходит в вязкотекучее состояние, активируемые фазы диспергируются, и их частицы размером до нескольких нанометров оказываются гомогенно перемешанными, что существенно облегчает диффузионный перенос, который необходим для взаимодействия компонентов при последующих обработках активированных смесей. Благодаря изменению термодинамических потенциалов реакционная способность компонентов в обоих случаях повышается.

Итак, МХА может быть успешно использована для прямого синтеза каталитических систем, для облегчения взаимодействия компонентов при дальнейших обработках (прокаливании, гидратации, сорбции и т.п.) и для улучшения эксплуатационных характеристик получаемых продуктов (их способности к формированию, прочности, сорбционных и каталитических свойств). Наиболее важным преимуществом механохимических методов является возможность создания на их основе безотходных технологий производства катализаторов. Важность разработки безотходных методов обусловлена тем, что в настоящее время мировое производство катализаторов оценивается в сотни тысяч тонн. Значительную часть катализаторов получают с применением методов осаждения, сопровождающихся выделением большого количества сточных вод. В производстве катализаторов и носителей используется более половины элементов Периодической системы, в том числе и очень токсичных. Без преувеличения можно сказать, что получение катализаторов, носителей для них и адсорбентов относится к числу наиболее экологически вредных производств. Применение безотходных методов может не только улучшить экологическую обстановку в местах производства катализаторов, но и снизить их стоимость благодаря уменьшению затрат на обезвреживание отходов. Примерами успешной замены методов осаждения безотходными методами, основанными на применении МХА, являются получение носителей и катализаторов на основе оксида алюминия,^{64–84} а также синтез катализаторов разложения углеводородов.^{91–93} Использование безотходных методов синтеза ГПК существенно улучшает состояние окружающей среды.^{86–89}

Еще одним преимуществом механохимических методов является снижение потребления энергии. Это достигается за счет уменьшения температуры и времени взаимодействия компонентов. Так, при получении алюминидов ряда металлов — прекурсоров скелетных катализаторов — пирометаллургическими методами требуется нагревание до температур плавления, а в некоторых случаях — многократное чередование сплавления с измельчением. Сплавление же в условиях МХА протекает в течение нескольких минут, и при этом существенно расширяются возможности варьирования состава сплавов.^{47–53} Эти же преимущества реализуются при получении гидридов интерметаллических соединений из «механических сплавов».^{54–57} Образование ГПК при взаимодействии оксидов металлов с фосфорной кислотой протекает при температуре кипения последней (~373 К) в течение нескольких десятков часов, тогда как применение МХА позволяет снизить температуру до 323–343 К, а время взаимодействия до нескольких минут (некоторые ГПК могут быть получены уже при комнатной температуре в течение нескольких секунд).^{86–89} Можно привести много других

примеров существенного снижения температур взаимодействия компонентов и фазовых переходов. Снижение энергии косвенно способствует улучшению экологической обстановки, поскольку производство энергии относится к числу наиболее вредных для окружающей среды.

Применение МХА позволило синтезировать новые катализаторы, в том числе и не выделявшиеся ранее в виде индивидуальных химических соединений. Зачастую такие системы, обладающие уникальными каталитическими и химическими свойствами, не могут быть синтезированы какими-либо другими методами. Примерами могут служить получение оксида алюминия π - Al_2O_3 ^{69,70} и скелетного никеля со структурой типа NiAl,⁵³ а также синтез не известных ранее гидридов интерметаллидов магния⁹⁹ и новых соединений в системе V_2O_5 – MoO_3 .⁹⁰ Применение новых каталитических систем, приготовленных с использованием МХА, позволяет повысить эффективность каталитических процессов, что зачастую трудно или невозможно сделать традиционными методами.

Широкие возможности открывает применение МХА для регулирования процессов, протекающих при формировании каталитических систем (кристаллизация, спекание, фазовые переходы и т.п.). С помощью МХА можно изменять температуру всех этих процессов и скорость их протекания. Это позволяет управлять прочностью, параметрами пористой структуры и величиной удельной поверхности катализаторов.

Механохимическое модифицирование катализаторов и носителей описано в литературе не слишком подробно, однако ясно, что МХА повышает прочность образцов, улучшает их способность к формированию и регулирует сорбционные свойства. Следует отметить, что образующиеся при механохимическом синтезе структуры являются неравновесными и обладают повышенной реакционной способностью, в том числе в целевых реакциях. Более подробно это явление будет рассмотрено ниже.

Однако широкий круг вопросов не получил пока должного освещения. Так, практически не изучены возможности использования короткоживущих активных центров для модификации каталитических и сорбционных систем. Мало исследованы методы механохимической прививки различных функциональных групп на поверхность твердых веществ применительно к процессам сорбции и катализа. Огромны потенциальные возможности методов механохимии при поиске новых, не известных как химические соединения каталитических систем. Перечень подобных тем можно было бы продолжить, но и этого достаточно для осознания целесообразности интенсификации исследований в данной области.

III. Влияние механохимической активации на каталитические свойства веществ

1. Металлические катализаторы

По-видимому, впервые влияние механического воздействия на каталитические свойства веществ было обнаружено в работе¹⁰², где сравнивалась активность никелевой фольги в реакции гидрирования этилена до и после вальцевания. Вальцевание приводило к существенному увеличению активности никеля, которая снижалась после отжига фольги при 473–573 К. Аналогичные данные были получены при изучении реакции разложения муравьиной кислоты.^{103,104} Сопоставление каталитической активности образцов, изученных в работах^{102,103}, с физическими свойствами механически обработанных металлов позволило высказать предположение, что каталитически активными центрами являются дислокации.¹⁰⁵ Позднее это предположение было подтверждено на многочисленных примерах японскими исследователями. В

работах^{106–112} показано, что холодная обработка металлов (скручивание, прокатка, прессование) приводит к увеличению каталитической активности меди, никеля, серебра, золота и платины в реакциях разложения хлорида диазония, муравьиной кислоты и пероксида водорода, дегидрирования этилового спирта, гидрирования коричной кислоты, окисления этанола и *ортопара*-конверсии водорода. Авторы сделали вывод, что за повышение каталитической активности ответственны как дислокации, так и точечные дефекты. Термический отжиг во всех случаях приводил к снижению активности до уровня активности необработанных металлов, одновременно изменялись такие свойства катализаторов, как твердость, электропроводность и термо-ЭДС. Авторы работ^{106–112} связывают это с исчезновением дефектов.

Для более детального выяснения причин повышения каталитической активности металлов в результате механического воздействия было изучено влияние обработки в шаровых и вибромельницах порошков никеля и кобальта на их активность в реакциях гидрирования бензола и жиров. Обнаружена экстремальная зависимость активности кобальта от времени обработки и отмечен переход кубической фазы металла в гексагональную.^{113, 114} Изучение с помощью комплекса физико-химических методов порошка кобальта, подвергнутого обработке в мельницах с последующим нагреванием, показало, что повышение каталитической активности металла в реакции гидрирования бензола определяется наличием дефектов и искажений кристаллической решетки, а также плотностью дефектов.^{115–118} Дезактивацию катализаторов при нагревании связывали с перемещением и аннигиляцией вакансий.¹¹⁸

Порошок никеля, обработанный в шаровой мельнице, увеличивал свою активность в реакциях гидрирования бензола,^{113, 119} фенола и высших спиртов,¹²⁰ а также жиров.¹²¹ Сопоставление активности никеля в перечисленных реакциях с изменениями его физико-химических свойств позволило сделать вывод, что повышение активности в большей степени связано с разупорядочением кристаллической решетки, чем с увеличением поверхности.^{120, 121} В завершающей работе авторы попытались связать изменение каталитических свойств механически активированного никеля с изменениями его кристаллической структуры.¹²² Удельные константы скорости гидрирования жиров и *ортопара*-конверсии водорода линейно зависели от числа искажений кристаллической решетки, плотности и энергии дислокаций. Энергия активации реакций была обратно пропорциональна энергии дислокаций.¹²² Полученные данные, казалось бы, могут служить однозначным доказательством того, что дислокации в металлах являются каталитически активными центрами. Однако, к сожалению, применявшейся авторами способ определения удельной активности катализаторов нельзя считать корректным. Скорости реакций оценивали по степени превращения, отнесенной к единице поверхности. Но степень превращения является интегральной (по времени и концентрациям) величиной и не может служить мерой каталитической активности. Для определения числа и плотности дислокаций также были использованы не самые совершенные методики. Аналогичные недостатки присущи и цитированным выше работам японских исследователей^{106–112}. Тем не менее все эти публикации внесли существенный вклад в понимание природы влияния механического воздействия на каталитическую активность металлов.

2. Оксидные катализаторы

Влияние механической обработки на каталитические свойства оксидных систем было впервые обнаружено при изучении каталитической активности оксида свинца в разложении пероксида водорода в зависимости от времени обработки катализатора в шаровой мельнице.¹²³ Позднее было изучено влияние механической обработки на активность V_2O_5 , Fe_3O_4

и Fe_2O_3 в реакции окисления диоксида серы.^{124, 125} На зависимости каталитической активности оксида ванадия от времени обработки имеются два максимума,¹²⁴ а активность обоих оксидов железа проходит через один максимум.¹²⁵ Возрастание каталитической активности связано, как полагают, с искажениями кристаллической решетки, а не с увеличением поверхности. Механическая активация оксидов железа применялась также при проведении реакций окисления и паровой конверсии CO .^{126, 127} Зависимости активности Fe_2O_3 в обеих реакциях от времени обработки имеют экстремальный характер, а такая же зависимость для Fe_3O_4 описывается кривой с насыщением. Подвергнутый механической обработке Fe_3O_4 активнее промышленного катализатора паровой конверсии CO ,¹²⁷ однако удовлетворительного объяснения этого эффекта не дано.

Механическая обработка оксидов ванадия и железа приводит к увеличению их адсорбционной емкости в отношении диоксида серы и сероводорода,^{124, 128, 129} причем положения максимумов каталитической активности и адсорбционной емкости на временных зависимостях примерно совпадают.

Попытка выяснить причины влияния механической активации на каталитические свойства оксидов кальция и меди в реакциях разложения N_2O и *ортопара*-конверсии водорода была предпринята в работах^{130–132}. Между каталитической активностью оксида кальция в реакции разложения N_2O и концентрацией дефектов кристаллической решетки имеется количественная зависимость.¹³⁰ Об этом свидетельствует одинаковая степень уменьшения в результате термообработки как каталитической активности, так и некоторых найденных методом рентгеновской дифракции параметров, характеризующих дефектность активированных образцов. Увеличение активности оксида меди авторы объясняют с позиций электронной теории катализа. Полагают, что в результате механической обработки проводимость *n*-типа переходит в проводимость *p*-типа, а активность катализатора при разложении N_2O определяется легкостью передачи электрона в элементарных стадиях.¹³² Изменение каталитических свойств активированного оксида меди в реакции *ортопара*-конверсии водорода авторы связывают уже с магнитными свойствами,¹³¹ а об электронных свойствах катализатора не упоминают.

Механическая обработка может не только повышать, но и понижать каталитическую активность. К числу немногих примеров такого рода относится понижение активности оксида цинка в реакциях разложения пероксида водорода и фотоокисления изопропилового спирта после обработки в шаровой мельнице.^{133–135} Активность оксида цинка линейно падает по мере роста степени разупорядоченности кристаллической решетки. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода на подвергнутом механической обработке оксиде цинка снижается при увеличении числа паромагнитных центров, которые представляют собой краевые дислокации.¹³⁶

Увеличение активности оксида никеля, обработанного в аналогичных условиях, в реакции разложения пероксида водорода авторы работ^{137–139} связывают с искажением кристаллической структуры. Сравнительное изучение влияния размола оксидов никеля и цинка в шаровой мельнице на энергию активации разложения пероксида водорода¹³⁹ позволило сделать вывод, что наблюдаемые различия обусловлены типом проводимости этих полупроводников, первый из которых обладает проводимостью *p*-типа, а второй — *n*-типа.

Изменение каталитических свойств происходит не только при обработке в мельницах, но и при других видах механического воздействия. Так, отмечено влияние давления прессования на свойства ряда катализаторов.^{140–150} Происходящее при этом изменение кислотных свойств гидросульфата калия и вольфрамовой кислоты вызывает увеличение их активности в реакциях полимеризации ацет-

альдегида и гидратации пропилена соответственно.^{140, 141} Активность оксидных хромсодержащих катализаторов в реакциях дегидрирования спиртов,^{142–148} алюмокобальт-молибденового катализатора в реакции гидрогенолиза тиофена^{149, 150} экстремально зависит от давления прессования. Для объяснения причин изменения каталитической активности авторы во всех случаях привлекают данные о пористой структуре и изменении межплоскостных расстояний. Однако вновь приходится отмечать некорректность методов определения активности катализаторов в цитированных работах.^{140–150}

Еще одним видом механического воздействия является обработка материалов ударными волнами. Активность множества простых и сложных оксидов, а также их смесей в окислении CO после воздействия ударных волн повышается.¹⁵¹ Это связывают с появлением анионных вакансий и другими нарушениями кристаллической структуры. Повышение активности диоксида титана не связано с наличием парамагнитных центров Ti^{3+} и парамагнитных дефектов.¹⁵² Следует отметить, что при использовании ударных волн в исследуемые катализаторы вносится значительное количество примесей материала реактора, и эти примеси могут оказывать влияние на каталитические свойства.¹⁵¹ Поэтому не исключено, что высокая активность диоксида титана, наблюдавшаяся в работе¹⁵², объясняется присутствием примесей оксидных соединений меди, служившей материалом реактора. Варьируя условия ударного нагружения, можно управлять каталитическими свойствами флюорита:¹⁵³ на этом катализаторе наблюдалось не только увеличение степени превращения, но и изменение в широких пределах соотношения скоростей дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта.

Определенный интерес представляет активация нанесенных катализаторов. Так, обработка смеси металлического никеля и кварца в вибрационной мельнице приводит к тому, что поверхность кварца покрывается никелем, и это позволяет достичь высокой скорости гидрирования бензола.¹⁰⁰ Увеличение каталитической активности объясняется искажениями кристаллической решетки никеля. В работе¹⁰¹ подобным способом была обработана смесь никельрутениевого сплава и оксида алюминия. Полученную систему детально изучали физико-химическими методами, однако данные о ее каталитических свойствах отсутствуют. Значительный интерес представляет получение сплавов с неравновесным составом, которые сохраняют термическую стабильность до 673–773 К. Механической обработке подвергали также нанесенные на силикагель оксиды хрома, ванадия и молибдена.^{154–156} Их каталитическая активность в реакциях полимеризации этилена,¹⁵⁴ метатезиса пропилена¹⁵⁵ и окисления метана в формальдегид¹⁵⁶ после активации в вибромельнице в различных средах увеличивается. Рассмотрены возможные механизмы формирования активных центров этих катализаторов с участием радикальных центров оксида кремния. Впрочем строгих доказательств этих механизмов авторы не приводят. Обсуждается также возможный механизм каталитической реакции окисления метана.¹⁵⁶ Интересен факт повышения селективности образования формальдегида в результате практически полного подавления реакций глубокого окисления метана на активированных катализаторах, однако этот эффект наблюдается только при низких степенях превращения метана (1–2%).¹⁵⁶ К сожалению, активность нанесенных катализаторов во всех работах определяли без учета удельной поверхности активного компонента. В ряде случаев для этого действительно нет соответствующих методов, но для нанесенных металлов они существуют. Не зная величину удельной поверхности активного компонента, невозможно определить причину влияния механической активации на каталитические свойства, более того, существует опасность сделать выводы, прямо противоположные реальному положению вещей.

Анализ большого объема имеющихся экспериментальных данных позволяет избежать ошибок, допущенных в некоторых работах, и, используя современные методы, продолжить исследование влияния механической обработки на каталитические свойства веществ на более высоком уровне. Прежде всего это касается методов определения каталитической активности. В рассматриваемых ниже работах каталитическую активность, по-нашему мнению, определяли наиболее корректным способом — в безградиентных по температуре и концентрациям условиях, а скорости реакций относили к единице поверхности катализатора. Кроме того, в этих работах для определения природы и концентрации дефектов, образующихся при МХА, использовали целый комплекс современных методов исследования.

Объектом изучения были оксиды, являющиеся эффективными катализаторами глубокого окисления. Активация оксида меди в планетарной мельнице в течение даже нескольких секунд повышала удельную скорость окисления бутана в 2–5 раз.^{43, 157} Причиной этого авторы считают структурные нарушения в приповерхностном слое и увеличение поверхностной концентрации ионов Cu^{+} , являющихся центрами хемосорбции.¹⁵⁷ Оксид кобальта, наоборот, снижает свою каталитическую активность в реакции окисления бутана,¹⁵⁸ и это объясняют удалением избыточного кислорода при механической обработке. Падение активности наблюдалось также при механохимической обработке оксида железа(III),¹⁵⁹ имевшего дефектную структуру. Полагают, что в результате обработки исчезают поверхностные и приповерхностные дефекты с локальной симметрией шпинели. В работе¹⁵⁹ приведены данные, свидетельствующие о том, что зависимость удельной каталитической активности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от концентрации протяженных дефектов, найденной методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, близка к линейной. Построенный нами на основании этих данных график (рис. 1) подтверждает сделанный авторами вывод. Активация оксидов марганца вызывала увеличение удельной скорости окисления CO в 2–5 раз в зависимости от химического состава оксида.¹⁶⁰ Увеличение активности $Mn_2\text{O}_3$, как и $Mn_3\text{O}_4$, объясняется появлением протяженных дефектов. В последнем случае имеет место также увеличение содержания кислорода. Появление активных центров $Mn_2\text{O}_3$ соотносят с возникновением ступенек на гранях $\langle 120 \rangle$, а активность MnO авторы связывают с образованием на поверхности фазы $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Данные по влиянию МХА на дефектность и реакционную способность оксидных катализаторов глубокого окисления обобщены и проанализированы в работе¹⁶¹.

В оксиде цинка при МХА последовательно протекают три процессы: накопление сдвиговых дефектов, релаксация структуры в результате измельчения и агломерация образовавшихся при измельчении частиц.¹⁶² Накопление дефектов сопровождается увеличением удельной активности катали-

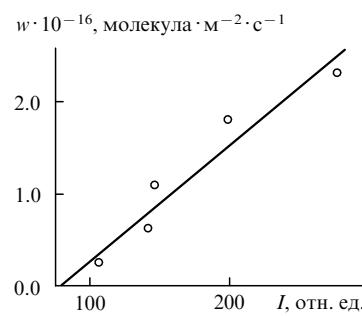


Рис. 1. Зависимость удельной скорости окисления CO на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (w) от интегральной интенсивности малоуглового рассеяния (I) (по данным работы¹⁵⁹).

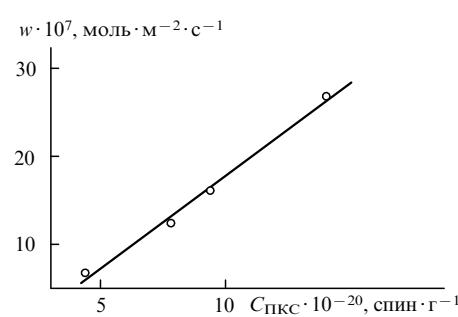
Таблица 2. Влияние МХА на каталитические свойства различных веществ.

| Катализатор | Реакция | Активный центр | Ссылки |
|--|--|--|--------------|
| Ni | Гидрирование этилена | — | 102 |
| | Разложение муравьиной кислоты | Дислокации | 103–105 |
| Cu | Разложение хлорида диазония | То же | 106, 107 |
| | Дегидрирование этанола | » | 107 |
| Ni | Гидрирование коричной кислоты, дегидрирование этанола, разложение H_2O_2 , орто–пара-конверсия H_2 | Вакансии, дислокации | 108, 109 |
| Ag | Разложение муравьиной кислоты, разложение H_2O_2 , окисление этанола | Дислокации | 110 |
| Au | Разложение H_2O_2 | То же | 111 |
| Pt | Разложение муравьиной кислоты, гидрирование коричной кислоты | Точечные дефекты, дислокации | 112 |
| Co | Разложение H_2O_2 , гидрирование бензола | Дефекты и искажения структуры | 113–118 |
| Ni | Гидрирование бензола | Искажения решетки | 113, 119 |
| | Гидрирование фенола и смеси высших непредельных спиртов | То же | 120 |
| | Гидрирование жиров, орто–пара-конверсия H_2 | Дислокации | 121, 122 |
| PbO | Разложение H_2O_2 | — | 123 |
| V ₂ O ₅ | Окисление SO_2 в SO_3 | Искажения решетки | 124 |
| Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ | То же | То же | 125 |
| | Окисление CO | — | 126 |
| CuO | Паровая конверсия CO | Искажения решетки | 127 |
| CaO | Разложение N_2O | Дефекты решетки | 130, 131 |
| NiO | Разложение H_2O_2 | То же | 132 |
| KHSO ₄ | Полимеризация ацетальдегида | Искажения решетки | 137–139 |
| H ₂ WO ₄ | Гидратация пропилена | Новые кислотные центры | 140 |
| Cr ₂ O ₃ + CuO или/и ZnO | Дегидрирование Pr ⁱ OH | Новые протонные центры | 141 |
| TiO ₂ , ZnO, BaTiO ₃ , NiO, TiO ₂ + WO ₃ , TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ | Окисление CO | Искажения решетки | 142–148 |
| TiO ₂ | То же | — | 151 |
| CaF ₂ | Дегидрирование и дегидратация Pr ⁱ OH | Искажения решетки | 152 |
| Ni + SiO ₂ | Гидрирование бензола | — | 153 |
| CrO ₃ + SiO ₂ | Полимеризация этилена | Искажения решетки | 100 |
| MoO ₃ + SiO ₂ | Метатезис пропилена | $\equiv SiO^\bullet + Cr^{n+}$ ($n < 6$) | 154 |
| V ₂ O ₅ + SiO ₂ | Окисление метана в формальдегид | $\equiv SiO^\bullet + Mo^{4+}$ | 155 |
| CuO | Окисление бутана | — | 156 |
| Co ₃ O ₄ | То же | Поверхностные ионы Cu ⁺ | 43, 157, 161 |
| Fe ₂ O ₃ | Окисление CO | Избыточный кислород | 158, 161 |
| MnO ₂ , MnO, Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ | То же | Дефекты с локальной симметрией шпинели | 159, 161 |
| ZnO | » | Протяженные дефекты, ступени | 160, 161 |
| TiO ₂ | » | Сдвиговые дефекты | 162–164 |
| | | Плоскости кристаллографического сдвига | 165 |

затора в реакции окисления CO, при растрескивании и раскалывании кристаллитов по сдвиговым дефектам активность возвращается к уровню, имевшему место до активации.^{163, 164} Предполагается, что в каталитическом акте принимает участие кислород, хемосорбирующийся в местах выхода сдвиговых дефектов на поверхность.¹⁶⁴ Накопление дефектов происходит в очень узком интервале времен активации, по-видимому, именно из-за этого эффект активации не был обнаружен в цитированных выше работах^{133–136}.

Однозначные доказательства роли дефектов как центров, ответственных за повышение каталитической активности, получены при исследовании диоксида титана. На рис. 2 представлена линейная зависимость удельной скорости окисления CO на TiO₂ от концентрации плоскостей кристаллографического сдвига.¹⁶⁵ Нам известны лишь три работы, в которых экспериментально обнаружена количественная зависимость удельной каталитической активности от концентрации дефектов.^{122, 159, 165} Только такую зависимость можно рассматривать как строгое доказательство того, что дефекты являются активными центрами катализа. Однако в работе¹²² был использован некорректный способ определе-

ния удельной каталитической активности, и в данном случае подобный вывод нельзя считать вполне достоверным. Сведения о влиянии механического воздействия на активность катализаторов различной природы приведены в табл. 2.

Рис. 2. Зависимость удельной скорости окисления CO на TiO₂ от концентрации плоскостей кристаллографического сдвига (Cплкс).

3. Аннигиляция дефектов как фактор дезактивации катализаторов

Известно, что катализаторы в процессе эксплуатации постепенно теряют активность и селективность, разрушаются и т.п. Причины ухудшения свойств катализаторов, которые в разной степени могут проявляться и при использовании систем, подвергнутых МХА, подробно рассмотрены в работе¹⁶⁶. Проблема продолжительности жизни структур с повышенной реакционной способностью, приобретенной в результате МХА, имеет самостоятельное значение и является достаточно актуальной.

В ряде случаев механизм исчезновения дефектов весьма напоминает взаимное уничтожение (аннигиляцию) частиц и античастиц. Так выглядит, например, взаимодействие дислокаций с противоположно направленными векторами Бюргерса одинаковой величины либо взаимодействие вакансии с межузельным ионом. Практически во всех цитированных в данном разделе работах отмечалось падение катализитической активности в результате исчезновения дефектов. Наиболее часто аннигиляцию дефектов вызывает термический отжиг. Это касается как металлических,^{106–122} так и некоторых оксидных катализаторов.^{123, 130, 138}

Активность механически активированного оксида меди в реакции окисления бутана снижается при хранении образца в течение длительного времени и в результате катализитической реакции.¹⁵⁷ На наш взгляд, это происходит из-за протекания процессов, аналогичных тем, которые имеют место при термическом отжиге, но скорость исчезновения дефектов существенно ниже из-за пониженной температуры. Встречаются и другие факторы. Так, разрушение кристаллитов оксида цинка по сдвиговым дефектам приводит к релаксации кристаллической структуры.¹⁶² Для оксида железа предложен механизм исчезновения дефектов вследствие сдвига слоев.¹⁵⁹ Еще одной причиной дезактивации может быть восстановление исходной стехиометрии соединений. Например, удаление из оксида кобальта в процессе МХА избыточного кислорода приводит к снижению его активности в реакции окисления бутана,¹⁵⁸ а исчезновение в окислительных средах плоскостей кристаллографического сдвига в диоксиде титана делает его менее активным в окислении CO.¹⁶⁵ Все эти факты дали нам основание дополнить существующий перечень причин дезактивации катализаторов¹⁶⁶ еще одним фактором — аннигиляцией дефектов кристаллической структуры.^{163, 167}

В некоторых случаях механохимическая обработка может приводить к полной и необратимой дезактивации катализаторов. Так, при механической обработке цеолита FeZSM-5 происходит разрушение его кристаллической структуры и полная потеря активности в реакции окисления фенола закисью азота.¹⁶⁸ По этой же причине после механохимической обработки оксид алюминия теряет свою способность к коксообразованию,¹⁶⁹ что является позитивным фактором при условии сохранения материалом полезных свойств, например высокой сорбционной емкости.⁹⁷

Принято считать, что дефекты исчезают при достаточно низких температурах, так что эффект повышения активности путем МХА нельзя использовать в практических целях. Однако известно много химических процессов, температура которых существенно ниже температур отжига дефектов. Например, скелетные катализаторы, получаемые с использованием механического сплавления, работают в реакциях гидрирования при температурах 373 К и ниже. Катализаторы глубокого окисления сохраняют повышенную активность, приобретенную в результате МХА, в течение по крайней мере десятков часов.¹⁵⁷ В ряде случаев для отжига дефектов требуются необычно высокие температуры. Например, активность железокалиевого катализатора в реакции дегидрирования *n*-бутилов снижается только при нагревании до температур выше 903 К,⁶¹ а это — условия работы

промышленного реактора. Таким образом, повышение катализитической активности методом МХА может быть использовано и в практических целях.

4. Влияние механохимической активации на селективность катализаторов

Изучению влияния МХА на селективность катализаторов посвящено очень мало работ. Обработка дисульфида молибдена в вибромельнице изменяет его селективность в реакции гидробессеривания тиофена, причем направление изменения зависит от состава среды, в которой проводилась обработка.¹⁷⁰ Авторы связывают это с изменением соотношения кристаллографических граней, обладающих разными катализитическими свойствами. При измельчении в гептане соотношение поверхностей базальных и боковых граней дисульфида составляет 72 : 28, а при измельчении на воздухе оно равно 5 : 95. При близких степенях превращения тиофена отношение концентраций образующихся из него бутана и бутенов достигает на этих образцах 0.7 и 3.0 соответственно. Кроме того, образец с большей долей боковых граней способен сорбировать больше водорода, причем хемосорбция начинается при существенно более низких температурах. При использовании флюорита, подвергнутого МХА, возрастает селективность образования ацетона из изопропилового спирта.¹⁵¹ Обработка спиртовой суспензии VОНРО₄ в планетарной мельнице приводит к увеличению доли поверхности, образованной гранями {001} кислого фосфата ванадила, которые при термообработке трансформируются в грани {100} пирофосфата ванадила.¹⁷¹ Повышенное содержание последних способствует росту селективности образования малеинового ангидрида при окислении *n*-бутана. Снижение селективности образования бутадиена наблюдалось нами при дегидрировании *n*-бутилов на механически активированном железокалиевом катализаторе.⁶¹ Активированный методом МХА карбид железа Fe₃C повышает селективность образования углеводородов C_n, где n ≥ 2, и снижает отношение олефины : алканы в реакции гидрирования CO₂; аналогичные эффекты наблюдаются при использовании карбидного катализатора, синтезированного механохимическим взаимодействием металлического железа с углеродом.¹⁷² Природу данного явления авторы не обсуждают.

Практически во всех случаях изменение селективности связывают с изменением при измельчении природы кристаллографических граней, влияние дефектов не рассматривается ни в одной из цитированных работ. На наш взгляд, необходимо учитывать, что селективность многомаршрутных реакций определяется соотношением скоростей нескольких реакций, одна из которых — целевая. Каждая реакция идет на своих активных центрах, и, меняя их соотношение, можно регулировать селективность. Одним из возможных способов регулирования селективности катализаторов может быть МХА. Росту селективности образования целевых продуктов будут способствовать повышение активности и увеличение числа центров, ответственных за протекание основной реакции, и понижение активности или снижение концентрации центров, на которых идут побочные реакции. Изучив зависимость выхода различных продуктов от структурных изменений, можно найти связь между протеканием тех или иных реакций и наличием соответствующих структурных образований, а это будет способствовать развитию теории предвидения катализитического действия.

Итак, в литературе имеется достаточно много данных, свидетельствующих о существенном влиянии механического воздействия на активность и селективность катализаторов. Несмотря на устоявшееся мнение о невозможности использовать этот эффект в практических целях вследствие метастабильности дефектов, в некоторых работах отмечены высокая термическая стабильность активных состояний, возникающих в результате МХА, и существенное повышение

ние активности катализаторов ряда промышленно важных низкотемпературных реакций. Это позволяет рассчитывать на создание промышленных технологий повышения активности катализаторов путем МХА.

Причины влияния МХА на каталитические свойства веществ в настоящее время нельзя считать выясненными. В подавляющем большинстве работ лишь фиксируются факты изменения каталитических свойств в результате механического воздействия. Каталитически активные центры обычно обозначают общими терминами — дефекты, искажения кристаллической решетки и т.п., — не определяя их структуру. Иногда изменение активности (как правило, ее увеличение) связывают с появлением конкретных дефектов: дислокаций в структуре различных металлов,^{105–112, 122} плоскостей кристаллографического сдвига в решетке диоксида титана,¹⁶⁵ ступеней на гранях $\langle 120 \rangle$ Mn_2O_3 ,¹⁶⁰ дислокаций с известными векторами Бюргерса в некоторых оксидах.¹⁶¹ Нам известны лишь три работы^{122, 159, 165}, в которых получены прямые экспериментальные доказательства участия дефектов определенного типа в повышении каталитической активности. Данные этих работ позволяют описать строение активных центров на атомном уровне. Наибольшие успехи в изучении влияния дефектов на активность катализаторов достигнуты, на наш взгляд, при проведении разложения N_2O на оксиде меди (для его описания была привлечена электронная теория катализа¹³²) и при исследовании природы хемосорбированного или поверхностного кислорода, участвующего в элементарных каталитических актах.^{157–161, 164}

IV. Роль дефектов как активных центров химических процессов

Анализ литературных данных показывает, что соединения, подвергнутые МХА, проявляют повышенную реакционную способность в различных химических процессах — простых химических превращениях, сорбционных процессах и каталитических реакциях. Это указывает на то, что активными центрами всех перечисленных превращений являются дефекты. Приведем несколько примеров универсальности действия МХА. Так, после МХА оксидов железа повышается как их каталитическая активность в реакциях окисления CO и паровой конверсии CO,^{125–127} так и сорбционная способность в отношении сероводорода.^{128, 129} Механохимическая активация оксида ванадия(V) вызывает симбатное изменение его сорбционной емкости по отношению к диоксиду серы и активности в реакции окисления SO_2 в SO_3 .¹²⁴ Кроме того, оксид ванадия после МХА проявляет повышенную активность при взаимодействии с пероксидом водорода и щелочами.¹⁷³ Оксиды цинка и титана, в структуре которых имеются сдвиговые дефекты, обладают повышенной активностью в реакции окисления CO^{162–165} и одновременно повышенной сорбционной способностью по отношению к солям никеля и меди.^{97, 98} Кроме того, в результате МХА увеличивается сорбционная емкость оксида цинка по сероводороду,³⁶ а диоксид титана становится более активным в реакциях взаимодействия с кислородом¹⁶⁵ и серной кислотой.³ Повышение реакционной способности проявляется также в снижении температуры восстановления водородом хлорида никеля, нанесенного на оксидные носители, подвергнутые МХА.^{97, 98} После активации феррита цинка со структурой шпинели существенно увеличивается скорость выщелачивания катионов железа в соляной кислоте,¹⁷⁴ в то же время происходит рост сорбционной емкости феррита цинка по сероводороду.¹⁷⁵ Феррит цинка в этом состоянии проявляет повышенную каталитическую активность в окислении CO.

Таким образом, если места выхода дефектов на поверхность являются каталитически активными центрами, то одновременно они выполняют роль центров сорбции солей из растворов и хемосорбции различных газов, а также

Таблица 3. Влияние дефектов структуры катализатора на химические процессы.

| Катализатор | Химическое превращение | Сорбция | Каталитическая реакция |
|---|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|
| ZnO | Окисление – восстановление | O_2, H_2Se, Ni^{2+} | Окисление CO |
| TiO ₂ | Окисление, растворение в кислотах | Ni^{2+} | То же |
| ZnAl ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ | Выщелачивание | Ni^{2+}, H_2S | » |
| Fe ₂ O ₃ | Растворение в кислотах | H ₂ S | » |

реакционноспособных центров, на которых протекают простые химические реакции. Сказанное относится не только к тем дефектам, которые появились в результате МХА, но и к другим дефектам. Так, образование плоскостей двойникования в частицах металлического никеля при формировании нитевидного углерода приводит к увеличению удельной скорости гидрирования бутадиена.¹⁷⁶ Реакционная способность такого никеля при взаимодействии с молекулярным бромом также повышена. В результате взаимодействия серебра, нанесенного на корунд, с реакционной средой в катализаторе наблюдается образование межблочных границ. Эти дефекты являются активными центрами окисления этилена в этиленоксид.¹⁷⁷ В названных системах изменяется характер хемосорбции кислорода на серебре и водорода на никеле.¹⁷⁸ Среди нитридов урана, используемых в качестве катализаторов синтеза аммиака, максимальной активностью обладает образец состава UN_{1.7}, структура которого упорядочена, т.е. в ней имеются дефекты кристаллической структуры определенного типа.¹⁷⁹ Этот нитрид отличается также особым характером хемосорбции азота и повышенной реакционной способностью при взаимодействии с водородом.

Приведенные выше данные показывают, что механически индуцированные дефекты кристаллической структуры проявляют повышенную активность в трех отличающихся по природе и механизмам химических процессах: простых химических превращениях, сорбции и катализе (табл. 3).

Повышение сорбционной способности различных оксидов по отношению к газам и одновременное увеличение их удельной каталитической активности в реакции окисления CO при образовании одних и тех же активных центров вполне объяснимо, поскольку хемосорбция является одной из элементарных стадий каталитической реакции. Но тот факт, что с этими двумя эффектами коррелирует рост активности оксидов в химических реакциях и увеличение сорбции на них ионов из растворов, является неожиданным результатом. Учитывая такую универсальность активных центров, можно предположить, что повышение химической активности объясняется не изменением механизма процессов, а имеет более общую причину. Такой причиной может быть изменение термодинамических потенциалов веществ в результате МХА.

V. Каталитические реакции в условиях механохимической активации

Немногочисленные данные о каталитических реакциях, протекающих в условиях МХА, можно разделить на две группы: одни из них относятся к псевдокатализитическим (термин П.Ю.Бутягина), а другие к истинно каталитическим реакциям. Так называемые псевдокатализитические реакции представляют собой повторяющуюся последовательность простых химических превращений реагентов с участием твердого вещества. Каждое из этих превращений можно рассматривать как аналог элементарного акта в стадийном механизме каталитической реакции. Их движущей силой

является постоянное индуцирование активных центров в результате механического воздействия. Для продолжения реакции после взаимодействия реагентов с центром он должен быть воссоздан за счет подвода механической энергии. В отличие от этого, в каталитических реакциях активные центры регенерируются в последующих элементарных актах в результате химических превращений. Примерами псевдокаталитических реакций являются реакции окисления углерода, водорода и CO в условиях механической активации кварца.^{180–182} Механизм последней реакции описан в работе⁵. По-видимому, к этому же типу относятся реакции полимеризации, протекающие при механической активации различных материалов в среде соответствующих мономеров.^{183–185} Радикальные или заряженные центры свежеобразованной поверхности выступают в качестве инициаторов роста полимерных цепей.

К числу истинно каталитических реакций относятся синтез аммиака, протекающий при обработке катализатора в струйной мельнице частицами карборунда,¹⁸⁶ а также в шаровой мельнице,¹⁸⁷ реакции гидрирования бензола на никеле в вибромельнице^{188–190} и этилена на железе,¹⁹⁰ окисления SO₂ на оксиде ванадия(V).¹²⁴ Перечисленные реакции, кроме последней, протекают с высокими степенями превращения уже при комнатной температуре. Для ускорения реакций гидрирования в реакционный объем вводили тела, обладающие высокой твердостью, например корунд; эти реакции могут протекать даже в присутствии каталитических ядов (тиофена).¹⁸⁸ Энергия активации окисления диоксида серы в интервале температур 623–773 К в условиях МХА составила 5 ккал·моль⁻¹, что существенно меньше, чем при традиционном катализе (32–34 ккал·моль⁻¹). При повышенных температурах проводят и метанование CO₂ на металлических катализаторах в условиях механической активации.¹⁹¹ Каталитическое гидрирование CO до метана на аморфном сплаве Zr_{0.5}Ni_{0.5}, насыщенном водородом, протекает, по мнению авторов работы¹⁹², по двум маршрутам. Один из них включает стадию диссоциативной хемосорбции CO с образованием элементарного углерода и дальнейшее гидрирование последнего, что подтверждается изучением отдельных стадий процесса в условиях МХА. Протекание реакции по другому маршруту предположительно связано с возникновением короткоживущих активных состояний на поверхности катализатора.

Нами начато систематическое исследование каталитических реакций в условиях МХА. Таким способом могут быть осуществлены реакции окисления CO на оксидах и металлах; синтез аммиака с использованием промышленного катализатора СА-1В; пиролиз бутана на оксиде магния; гидрогенолиз бутадиена на гидридах интерметаллидов магния; синтез эфиров борной кислоты с использованием сферических гранул цеолитов в качестве катализаторов, мельющих тел и поглотителей образующейся в результате реакции воды; многочисленные реакции гидрирования и восстановления функциональных групп.^{163, 193} В отсутствие катализаторов эти реакции не идут, а сами катализаторы не изменяют своего состава в ходе процесса. Это свидетельствует о том, что они являются именно ускорителями процесса, а не простыми реагентами.

Наиболее подробно изучены реакции гидрирования и восстановления твердых органических соединений. Самыми эффективными катализаторами таких процессов оказались гидриды интерметаллических соединений. В механохимических реакциях каталитического гидрирования или восстановления участвуют лишь концевые ненасыщенные связи и функциональные группы, при нахождении этих связей и групп внутри молекулы реакции не протекают. Варьируя условия механической активации, можно регулировать селективность реакций, что было наглядно показано на

примере превращений карбофиллен- α -оксида.¹⁶³ По-видимому, во многих случаях в условиях МХА реакции протекают по иным механизмам, чем в традиционном катализе. Так, при гидрировании бутадиена в обычных условиях на гидриде Mg₂FeH₆ селективность образования бутенов близка к 100%,⁵⁶ тогда как в условиях МХА на этом катализаторе протекает полный гидрогенолиз бутадиена.¹⁹³

Каким же образом МХА может влиять на протекание каталитических реакций? Одним из важнейших преимуществ катализа является возможность более легкого преодоления активационного барьера реакции или, точнее, ее элементарного акта. Как правило, это достигается путем подвода к катализатору и реагентам внешней энергии, чаще всего в виде тепла. Энергия может быть также подведена в виде ультразвука (сонокаталит) или электромагнитного излучения (радиационный или фотокаталит в зависимости от длины волн излучения).

Мы взяли на себя смелость ввести новый термин — «механохимический катализ», т.е. катализ, при котором подвод энергии осуществляется путем механического воздействия на катализаторы и реагенты. В результате такого воздействия повышается не только активность катализаторов, но и химическая активность твердых реагентов, и, кроме того, изменяются закономерности активации катализаторов. Поскольку какие-либо измерения внутри рабочих камер мельниц технически неосуществимы, можно лишь высказать предположения о том, какие процессы происходят при механической активации.

Проще всего предположить, что передача энергии осуществляется посредством трансформации механической энергии в тепловую, после чего каталитическая реакция протекает как обычно. Действительно, некоторые авторы считают, что в местах контакта мельющих тел с активируемым веществом развиваются температуры до 1500–2000 К (теория магмаплазмы). Однако это мнение не имеет корректных экспериментальных подтверждений. Более обоснованным выглядит сделанный на основании калориметрических измерений вывод, что температура при измельчении достигает 650–900 К. Тем не менее и в этом случае трудно объяснить, почему при таких температурах практически не разлагаются ни нитрат аммония (литературные данные), ни некоторые органические соединения, с которыми мы работали. Повидимому, внесение активируемых веществ изменяет коэффициенты трения, а температуры в рабочих камерах в условиях механохимического катализа существенно ниже приведенных выше. Таким образом, трансформацией механической энергии в тепловую можно объяснить далеко не все экспериментальные данные.

Наиболее вероятным способом активации реагентов мы считаем передачу им избыточной энергии, которая сосредоточена в короткоживущих активных центрах, образующихся при раскалывании кристаллитов катализатора. Как правило, такие центры имеют радикальную природу, и термодинамическое требование понижения их энергии реализуется путем образования какой-либо связи. Реактенты, находящиеся в непосредственной близости от подобного центра, взаимодействуют с ненасыщенной связью и переходят в активированное состояние. При этом происходит возбуждение колебательных и электронных уровней, появляются электронные уровни в запрещенных зонах (особенно при наличии дефектов кристаллической структуры) и запрещенная зона сужается. Именно эти процессы являются результатом перераспределения энергии по схеме механическая энергия → избыточная энергия катализатора → избыточная энергия реагента.

В отличие от других видов катализа, при механохимическом катализе происходит непрерывное образование дефектов, их движение, взаимодействие и аннигиляция. Из литературы известно, что соединения сорбируются преиму-

щественно на местах выхода дефектов на поверхность и перемещаются вместе с этими дефектами. Зафиксированы даже факты перемещения молекул в объем твердых веществ. Миграция точечных дефектов и дислокаций достаточно подробно описана в литературе, движение же планарных дефектов освещено меньше. Планарные дефекты образуются при сдвиге и развороте слоев катионов или анионов друг относительно друга. По-видимому, в процессе МХА происходит восстановление нормальной упаковки в одних местах и образование сдвиговых дефектов в других. При этом места выхода таких дефектов перемещаются по поверхности кристаллитов. При взаимодействии и аннигиляции дефектов наблюдается выделение энергии, а поскольку реагенты локализованы в основном на дефектах, то часть освобождающейся энергии, вероятнее всего, расходуется на активацию реагентов.

Три названные выше способа передачи энергии представляются нам наиболее вероятными, поскольку они находят косвенное экспериментальное подтверждение. Нельзя, однако, исключить и другие возможные пути передачи энергии реагентам. Например, соединения-акцепторы могут быть активированы в результате захвата так называемых механоэлектронов. В нескольких работах обсуждается вопрос об участии в процессах активации высокочастотных фононов. При механической активации твердых веществ возникают различные виды электромагнитного излучения, которые также могут вызвать активацию реагентов, подобно тому, как это происходит при радиационном или фотокатализе. Не исключена и одновременная реализация нескольких описанных каналов перераспределения энергии.

VI. Природа влияния механохимической активации на реакционную способность твердых веществ

Используя теоретические представления, можно до некоторой степени спрогнозировать, а в ряде случаев и дать приблизительные количественные оценки влияния МХА на свойства катализаторов и каталитические реакции. Изменение термодинамических потенциалов катализаторов должно вызывать и изменение констант равновесия образования промежуточных продуктов, например хемосорбированных соединений, в сторону увеличения их концентрации. При наличии корректных данных о термодинамических потенциалах промежуточных соединений можно установить, как влияет изменение состояния катализатора на его активность. Для этого используют известные выражения, связывающие скорость каталитической реакции с термодинамическими параметрами. Такой подход описан, например, в монографии¹⁹⁴. На качественном уровне можно сказать, что сдвиг равновесия в сторону повышения концентрации промежуточных продуктов должен приводить к увеличению скорости реакции. Очевидно, что как величина активности, так и ее прирост за счет МХА имеют определенные пределы, которые обусловлены химической природой активируемого соединения. Количества максимально запасаемой избыточной энергии определяется типом кристаллической структуры соединения и природой дефектов, возникающих при МХА. Кроме того, если при появлении дефектов изменяется теплота хемосорбции реагентов, то изменяется и энергия активации реакции (E) в соответствии с уравнением Бренстеда–Поляни:

$$E = E_0 \pm \alpha q,$$

где энергия активации E_0 и коэффициент α зависят от типа реакции, q — теплота хемосорбции. Это также будет влиять на скорость каталитических реакций.

При образовании свежих (ювенильных) поверхностей раскола кристалла возникают локализованные свободные

(разорванные) валентности, число которых может быть близко к числу поверхностных атомов. Их наличие способствует повышению адсорбционной и химической активности катализатора по отношению к газовым и жидким фазам, а также растворенным веществам. За время существования таких состояний, которое составляет 10^{-4} – 10^{-7} с (см.³), успевают пройти все процессы «химической» релаксации, в том числе и химические реакции с контактирующими веществами.⁴

Появление дефектов приводит к изменению электронных свойств твердого тела, о которых будет сказано ниже, и изменению геометрии поверхности вследствие появления на ней мест выхода протяженных дефектов. Изменения регулярной структуры затрагивают не только непосредственно места выхода дефектов на поверхность, но и значительные пространства вокруг этих мест. Расчеты показывают, что при вполне умеренных концентрациях дислокаций (10^{11} – 10^{12} см⁻²) на долю искаженной структуры приходится 70–80% всей поверхности.³ Поэтому дефекты кристаллической структуры будут существенно влиять на процессы адсорбции и, следовательно, на каталитические свойства вещества. Это влияние осуществляется через геометрический фактор, т.е. геометрическое соответствие строения реагентов и поверхности катализаторов. По-видимому, наиболее существенно должна изменяться селективность многомаршрутных реакций. Сорбционные свойства поверхности в местах выхода на нее дефектов кристаллической структуры должны отличаться от свойств остальной поверхности, во-первых, вследствие изменения геометрии поверхности, а во-вторых, за счет того, что такие места, как правило, служат ловушками электронов и обладают особыми электронными свойствами.¹⁹⁵ Влияние дефектов на каталитические свойства вещества проявляется, по-видимому, и в изменении энергии связи между атомами в решетке катализаторов, которое обусловлено изменением расстояний между атомами при образовании протяженных дефектов. Например, хорошо известно, что прочность связи кислорода в оксидах коррелирует с каталитической активностью последних в реакциях окисления. Не исключено, что появление дефектов может приводить к изменению природы хемосорбированных реагентов. Так, при МХА кварца активированный катализатор генерирует синглетный кислород; аналогичное явление наблюдается на восстановленном и, следовательно, дефектном, оксиде ванадия.¹⁹⁶ Это вызывает изменение каталитических свойств оксида в реакции окисления нафталина во фталевый ангидрид.

Изменение электронных свойств катализаторов в результате МХА может оказывать существенное влияние на окисительно-восстановительные и другие реакции, требующие переноса электронов. Выше уже отмечалось возможное влияние на хемосорбцию изменения свойств поверхности в местах выхода дефектов, где локализуются электроны. Можно также ожидать, что при протекании как каталитических, так и простых химических реакций электроны проводимости и электроны, принадлежащие анионам с усиленными электронодонорными свойствами, будут участвовать в элементарных актах с передачей электронов. Согласно литературным данным, на каталитические свойства веществ могут влиять особенности перехода электронов между энергетическими уровнями, работа выхода электрона, положение уровня Ферми, ширина запрещенной зоны, наличие в ней электронных уровней и т.п. На все эти параметры можно воздействовать посредством МХА.

Все перечисленные изменения способствуют повышению реакционной способности компонентов при синтезе катализаторов, изменению их сорбционных свойств вследствие образования новой поверхности и появления на поверхности мест выхода дефектов, а также изменению удельной каталитической активности. К настоящему времени накоплен зна-

чительный экспериментальный материал по изучению зависимости активности катализатора от механического воздействия на него. Однако авторы подавляющего числа работ ограничиваются или простой констатацией такого влияния, или попыткой объяснить лишь конкретный наблюдаемый случай.

Сопоставление различных точек зрения, возможно, позволило бы объяснить экспериментальные наблюдения, сформировать общие теоретические представления и создать научную основу для целенаправленного управления протекающими процессами. Особый интерес представляет выяснение причин влияния МХА на каталитическую активность веществ и селективность реакций разной природы (окислительно-восстановительных, кислотных и др.). Для этого физическая теория механического воздействия должна быть объединена с представлениями о химической природе каталитической активности. Возможно, это еще не позволит создать единую теорию, как это не удалось пока и в гетерогенном катализе в целом, но есть возможность сформулировать локальные теоретические представления, относящиеся к тем или иным видам катализа.

Принципиальное значение имеет вопрос об оценке удельной активности катализатора. Известное правило Борескова о приблизительном постоянстве удельной активности катализаторов одинакового химического состава¹⁹⁴ можно рассматривать лишь как утверждение о химической природе каталитического акта, которое было сформулировано еще в 1877 г. Бергло: «Благодаря химическому воздействию контактных веществ, образуются промежуточные соединения, которые в свою очередь по мере своего возникновения вновь разрушаются и пропадают в конечной метаморфозе».¹⁹⁷ Если бы каталитические свойства вещества определялись лишь химическим составом активных центров, то абсурдно было бы ожидать, что одни и те же центры могут проявлять разную активность, и для этого не требовалось бы дополнительные эксперименты.

Постоянство удельной каталитической активности является приблизительным в той мере, в какой приблизительно воспроизводится вся совокупность свойств поверхности катализаторов. Современный уровень развития научных основ приготовления катализаторов не позволяет обеспечить столь высокую воспроизводимость. Однако с прикладной точки зрения этого в большинстве случаев и не требуется. Термин «приблизительное постоянство» означает, что на активность катализаторов влияют и другие факторы, которые не отрицал и Г.К.Боресков (см. монографию¹⁹⁴, стр. 47). К таким факторам, по его мнению, могут относиться различия свойств отдельных граней кристаллов и неравновесные структурные состояния поверхности катализатора. Но даже катализаторы с совершенно одинаковыми химическими, структурными и другими характеристиками обладали бы не абсолютным, а приблизительным постоянством удельной активности.

Роль именно дополнительных факторов, влияющих на удельную каталитическую активность, и является предметом нашего рассмотрения. Активность катализатора, в котором имеются дефекты, несколько выше его активности в равновесном состоянии. Степень повышения активности зависит от количества избыточной энергии, запасаемой в дефектах и влияющей на каталитические свойства вещества через изменение термодинамических потенциалов. Это количество определяется физико-химической природой каталитически активных мест. Неравновесные структурные и фазовые состояния катализаторов, возникающие в процессе их приготовления, должны подвергаться отжигу в ходе реакции, и катализаторы должны переходить в стационарное состояние. Однако известно множество примеров весьма высокой устойчивости таких состояний твердых катализаторов при повышенной температуре в реальной реакционной среде. Это объясняется тем, что процесс термического отжига дефектов

является активационным, и если условия не позволяют преодолеть активационный барьер, то метастабильные структуры с повышенной реакционной способностью могут существовать достаточно долго.

Дальнейшее изучение природы структурных факторов и их роли в химическом акте позволит глубже раскрыть детальный механизм катализа. Прогресс в этой области может быть обеспечен применением новых способов МХА и современных физических методов исследования.

Литература

1. В.В.Болдырев. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Наука, Новосибирск, 1983
2. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
3. Е.Г.Аввакумов. *Механохимические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
4. Г.Хайнке. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
5. П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **28**, 5 (1987)
6. Г.С.Ходаков. *Физика измельчения*. Наука, Москва, 1972
7. Ю.Т.Павлюхин, Я.Я.Медиков, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 3 (1983)
8. С.В.Воссель, Н.Т.Васенин, Э.Е.Помощников, В.Ф.Ануфиенко, В.А.Михайлов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (17), 102 (1986)
9. Е.Л.Гольдберг, С.В.Павлов. *Сиб. хим. журн.*, (4), 147 (1992)
10. С.В.Павлов, Е.Л.Гольдберг. *Сиб. хим. журн.*, (1), 126 (1993)
11. Е.Л.Гольдберг, С.В.Павлов. *Сиб. хим. журн.*, (1), 131 (1993)
12. V.A.Radzig, A.A.Bobyshev. In *Catalyse et Environnement. Techniques d'Analyses Physico-Chimiques Appliquées à la Catalyse. 7 Colloque Franco-Soviétique de Catalyse*. Strasbourg, 1987, P. 172
13. G.Natta, I.Pasquon. *Adv. Catal.*, **11**, 2 (1959)
14. G.Natta, P.Corradi, G.Allegra. *J. Polym. Sci.*, **51**, 399 (1961)
15. Пат. 3010787 США; *РЖХим.*, 4 Л 139 (1963)
16. Пат. 3032509 США; *РЖХим.*, 15 Т 39 (1963)
17. Пат. 3032510 США; *РЖХим.*, 15 Т 40 (1963)
18. Пат. 3034992 США; *РЖХим.*, 20 Л 123 (1963)
19. E.G.M.Tornqvist, J.T.Richardson, Z.W.Wilchinsky, R.W.Looney. *J. Catal.*, **8**, 189 (1967)
20. W.R.Carradine, H.F.Rase. *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 889 (1971)
21. Z.W.Wilchinsky, R.W.Looney, E.G.M.Tornqvist. *J. Catal.*, **28**, 351 (1973)
22. N.Kashiwa. *Polym. J.*, **12**, 603 (1980)
23. В.А.Захаров, Д.В.Перковец, Г.Д.Букатов, С.А.Сергеев, Э.М.Мороз, С.И.Махтарулин. *Кинетика и катализ*, **29**, 903 (1988)
24. В.А.Захаров, Д.В.Перковец, Г.Д.Букатов. *Кинетика и катализ*, **29**, 1202 (1988)
25. Ю.Г.Широков, А.П.Ильин, И.П.Кириллов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (7), 45 (1979)
26. А.с. 1235523 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 16 (1986)
27. А.П.Ильин, Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков, Д.В.Афанасьев. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. (Тез. докл. II Всесоюз. совещ.)*. Минск, 1989. С. 91
28. Ю.Г.Широков, А.П.Ильин. В кн. *Научные основы приготовления катализаторов. (Тез. докл. Всесоюз. совещ.)*. Новосибирск, 1983. С. 56
29. Ю.Г.Широков. *Вопросы кинетики и катализа*, 3 (1984)
30. Н.Н.Смирнов, А.П.Ильин, Е.Н.Новиков, Ю.Г.Широков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **32** (4), 83 (1989)
31. А.с. 1253661 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 46 (1986)
32. А.П.Ильин, А.Н.Трофимов, Ю.Г.Широков. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. (Тез. докл. II Всесоюз. совещ.)*. Минск, 1989. С. 93
33. Ю.Г.Широков, А.П.Ильин, И.П.Кириллов, Л.И.Титelman, О.П.Хруцкий, О.П.Акаев. *Журн. прикл. химии*, **52**, 1228 (1979)
34. А.П.Ильин, И.П.Кириллов, Ю.Г.Широков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **22**, 246 (1979)
35. В.Л.Гартман, В.Г.Иконников. *Вопросы кинетики и катализа*, 99 (1986)
36. В.Г.Иконников, Л.И.Титelman, О.В.Растегаев, Ю.Г.Широков. *Вопросы кинетики и катализа*, 93 (1986)
37. А.с. 1301483 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 31 (1987)

38. S.A.Angelov, R.P.Bonchev. *Appl. Catal.*, **24**, 219 (1986)
39. С.А.Ангелов, Р.П.Бончев. *Докл. Болг. АН*, **40**, 63 (1987)
40. S.A.Angelov, R.P.Bonchev. In *Heterogeneous Catalysis. Part I. (Abstracts of Reports of the 6th International Symposium on Heterogeneous Catalysis)*. Sofia, 1987. P. 394
41. L.A.Isupova, V.Yu.Aleksandrov, V.V.Popovskii, G.N.Kryukova. In *Proceedings of the 2nd Czechoslovakian Conference on Preparation and Properties of Heterogeneous Catalysts. (Abstracts of Reports)*. Bechyne-near-Tabor, 1985. P. 74
42. Л.А.Исупова, В.В.Поповский, В.Ю.Александров, Г.Н.Крюкова, Э.М.Мороз, В.А.Балашов. В кн. *Каталитическая очистка газов. Ч. 1. (Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф.)*. Алма-Ата, 1985. С. 91
43. Л.А.Исупова, В.Ю.Александров, В.В.Поповский, Э.М.Мороз. *Журн. прикл. химии*, **61**, 1976 (1988)
44. И.А.Паули, Е.Г.Аввакумов, Л.А.Исупова, В.А.Полубояров, В.А.Садыков. *Сиб. хим. журн.*, (3), 133 (1992)
45. L.A.Isupova, V.A.Sadykov, L.P.Solovyova, M.P.Andrianova, V.P.Ivanov, G.N.Kryukova, V.N.Kolomiichuk, E.G.Avvakumov, I.A.Pauli, O.V.Andryushkova, V.A.Poluboyarov, A.Ya.Rozovskii, V.F.Tretyakov. In *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Vol. 2. (Abstracts of Reports of the 6th International Symposium)*. Louvian-La-Neuve, 1994. P. 231
46. С.Л.Киперман, А.А.Баландин, И.Р.Давыдова. *Изв. АН СССР. Отделение хим. наук*, 1482 (1957)
47. В.В.Болдырев, Г.В.Голубкова, Т.Ф.Григорьева, Е.Ю.Иванов, О.Т.Калинина, С.Д.Михайленко, А.Б.Фасман. *Докл. АН СССР*, **297**, 1181 (1987)
48. Е.Ю.Иванов, Т.Ф.Григорьева, Г.В.Голубкова, В.В.Болдырев, А.Б.Фасман, С.Д.Михайленко, О.Т.Калинина. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (19), 80 (1988)
49. А.Б.Фасман, С.Д.Михайленко, О.Т.Калинина, Е.Ю.Иванов, Т.Ф.Григорьева, В.В.Болдырев, Г.В.Голубкова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (19), 83 (1988)
50. Л.Г.Нищенкова, В.П.Гостикин, С.В.Литвинова. В кн. *Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике*. Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1991. С. 81
51. Л.Г.Нищенкова, Е.Ю.Иванов, Г.В.Голубкова. В кн. *Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике*. Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1991. С. 76
52. Л.Г.Нищенкова, Г.В.Голубкова. В кн. *Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике*. Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1991. С. 79
53. Г.В.Голубкова, Е.Ю.Иванов, Т.Ф.Григорьева. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 60 (1990)
54. Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук, А.А.Степанов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **286**, 385 (1986)
55. В.В.Молчанов, А.А.Степанов, И.Г.Констанчук, Р.А.Буянов, В.В.Болдырев, В.В.Гайдин. *Докл. АН СССР*, **305**, 1406 (1989)
56. А.с. 1638865 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 226 (1996)
57. А.с. 1638866 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 226 (1996)
58. М.И.Волков, Е.Г.Степанов, Л.В.Струнникова, Г.Р.Котельников. *Вопросы кинетики и катализа*, 100 (1986)
59. Г.Р.Котельников, Л.В.Струнникова, А.С.Окунева, Е.Г.Степанов. В кн. *Использование физико-химических и математических методов в исследовании процессов получения мономеров и синтетического каучука*. ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1984. С. 26
60. М.И.Волков, Е.Г.Степанов, Т.Н.Судзиловская, Г.Р.Котельников. *Вопросы кинетики и катализа*, 36 (1984)
61. В.В.Молчанов. *Хим. пром-сть*, (7), 386 (1992)
62. T.Shirasaki, Y.Ochiai, K.Muranaka. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 1363 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 41115 (1969)
63. Н.В.Мальцева, Г.М.Белоцерковский. *Журн. прикл. химии*, **56**, 1009 (1983)
64. С.М.Парамзин, Ю.Д.Панкратьев, Е.А.Паукштис, О.П.Криворучко, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (11), 33 (1984)
65. С.М.Парамзин, О.П.Криворучко, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, В.В.Малахов, Г.Н.Крюкова, Н.Н.Болдырева. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (17), 39 (1984)
66. Б.П.Золотовский, С.М.Парамзин, О.П.Криворучко, Р.А.Буянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (17), 80 (1987)
67. С.М.Парамзин, Л.М.Плясова, О.П.Криворучко, Б.П.Золотовский, С.В.Богданов, Г.Н.Крюкова, Е.А.Паукштис, Р.А.Буянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1209 (1988)
68. С.М.Парамзин, Ю.Д.Панкратьев, В.М.Турков, Б.П.Золотовский, О.П.Криворучко, Р.А.Буянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (5), 47 (1988)
69. О.П.Криворучко, В.М.Мастихин, Б.П.Золотовский, С.М.Парамзин, Д.П.Клевцов, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **26**, 763 (1985)
70. Д.П.Клевцов, О.П.Криворучко, В.М.Мастихин, Р.А.Буянов, Б.П.Золотовский, С.М.Парамзин. *Докл. АН СССР*, **295**, 381 (1987)
71. Б.П.Золотовский, С.М.Парамзин, А.Г.Пельменщиков, Е.А.Паукштис, Д.П.Клевцов, Н.В.Ермолаева, Р.А.Буянов, Г.М.Жидомиров. *Кинетика и катализ*, **30**, 1439 (1989)
72. С.М.Парамзин, Б.П.Золотовский, О.П.Криворучко, В.М.Мастихин, Г.С.Литвак, Р.А.Буянов, Л.М.Плясова, Д.П.Клевцов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 33 (1989)
73. Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, В.А.Балашов, О.П.Криворучко, А.Я.Бакаев, В.Е.Лойко, А.А.Самахов, В.И.Башин. В кн. *Научные основы приготовления и технологии катализаторов. (Тез. докл.)*. Новосибирск, 1990. С. 108
74. Б.П.Золотовский, С.М.Парамзин, В.И.Зайковский, Р.А.Буянов, Л.М.Плясова, В.Е.Лойко, Г.С.Литвак. *Кинетика и катализ*, **31**, 751 (1990)
75. С.М.Парамзин, Б.П.Золотовский, В.И.Зайковский, Р.А.Буянов, В.Е.Лойко, Л.М.Плясова, Г.С.Литвак, В.М.Мастихин. *Кинетика и катализ*, **32**, 234 (1991)
76. О.П.Криворучко, Р.А.Буянов, С.М.Парамзин, Б.П.Золотовский. *Кинетика и катализ*, **29**, 252 (1988)
77. С.М.Парамзин, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, Л.М.Плясова, О.Н.Новгородова. *Кинетика и катализ*, **32**, 507 (1991)
78. Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, С.М.Парамзин, Л.М.Плясова. *Кинетика и катализ*, **32**, 1248 (1991)
79. Д.П.Клевцов, В.М.Мастихин, О.П.Криворучко, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов, Г.Н.Крюкова, Е.А.Паукштис. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (9), 62 (1988)
80. Д.П.Клевцов, О.П.Криворучко, В.М.Мастихин, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 75 (1985)
81. Д.П.Клевцов, О.П.Криворучко, В.М.Мастихин, Е.А.Паукштис, Б.П.Золотовский, Р.А.Буянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (9), 70 (1988)
82. Д.П.Клевцов, Б.П.Золотовский, О.П.Криворучко, Р.А.Буянов. *Журн. прикл. химии*, **61**, 914 (1988)
83. D.P.Klevtsov, O.P.Krivoruchko, V.M.Mastikhin, B.P.Zolotovskii, R.A.Buyanov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 319 (1988)
84. Б.П.Золотовский, Д.П.Клевцов, С.М.Парамзин, Р.А.Буянов. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 125
85. Е.Г.Аввакумов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **2**, 541 (1994)
86. Пат. 190513 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 81 (1994)
87. Пат. 2076070 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9), 151 (1997)
88. Пат. 2076071 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9), 151 (1997)
89. Пат. 2080923 РФ; *Бюл. изобрет.*, (16), 78 (1997)
90. В.В.Молчанов, Л.М.Плясова, В.В.Гайдин, О.Б.Лапина, В.И.Зайковский. *Неорг. матер.*, **31**, 1225 (1995)
91. В.В.Чесноков, В.И.Зайковский, Р.А.Буянов, В.В.Молчанов, Л.М.Плясова. *Кинетика и катализ*, **35**, 146 (1994)
92. Пат. 2042425 РФ; *Бюл. изобрет.*, (24), 118 (1995)
93. Пат. 2071932 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), 162 (1997)
94. Б.М.Павлихин, Т.В.Курчаткина, И.А.Зелепухина, О.П.Гребенькова. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (3), 7 (1986)
95. В.В.Молчанов, В.В.Гайдин. *Хим. пром-сть*, (12/13), 613 (1993)
96. Е.В.Терликовский, В.Ю.Третинник. В кн. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Наукова думка, Киев, 1988. С. 79
97. Р.А.Буянов, В.В.Молчанов. *Хим. пром-сть*, (3), 151 (1996)

98. В.В.Молчанов, Р.А.Буянов, В.В.Гойдин. *Кинетика и катализ*, **39**, 465 (1998)
99. Е.Ю.Иванов. Дис. д-ра хим. наук. Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1991
100. R.Schrader, P.Nobst, G.Tetzner, D.Petzold. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **365**, 255 (1969)
101. R.Schulz, A.van Neste, P.A.Zielinski, S.Boily, F.Czerwinski, J.Szpunar, S.Kaliaguine. *Catal. Lett.*, **35**, 89 (1995)
102. J.Eckell. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **39**, 433 (1933)
103. G.Rienäcker. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **46**, 369 (1940)
104. G.Rienäcker, J.Völter. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **296**, 210 (1958)
105. L.E.Cratty, A.V.Granato. *J. Chem. Phys.*, **26**, 96 (1957)
106. I.Uhara, S.Yanagimoto, K.Tani, G.Adachi. *Nature (London)*, **192**, 867 (1961)
107. I.Uhara, S.Yanagimoto, K.Tani, G.-Y.Adachi, S.Teratani. *J. Phys. Chem.*, **66**, 2691 (1962)
108. I.Uhara, T.Hikino, Y.Numata, H.Hamada, Y.Kageyama. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1374 (1962)
109. I.Uhara, S.Kishimoto, T.Hikino, Y.Kageyama, H.Hamada, Y.Numata. *J. Phys. Chem.*, **67**, 996 (1963)
110. I.Uhara, S.Kishimoto, Y.Yoshida, T.Hikino. *J. Phys. Chem.*, **69**, 880 (1965)
111. S.Kishimoto, M.Nishioka. *J. Phys. Chem.*, **76**, 1907 (1972)
112. S.Kishimoto. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1161 (1963)
113. R.Schrader, H.Grund, G.Tetzner. *Z. Chem.*, **3**, 356 (1963)
114. R.Schrader, G.Tetzner, H.Grund. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **342**, 204 (1966)
115. R.Schrader, G.Tetzner, H.Grund. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **342**, 212 (1966)
116. R.Schrader, G.Tetzner, H.Grund. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **343**, 308 (1966)
117. G.Tetzner, R.Schrader. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **407**, 227 (1974)
118. G.Tetzner, R.Schrader. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **409**, 77 (1974)
119. R.Schrader, H.Grund, G.Tetzner. *Chem. Ing. Techn.*, **39**, 806 (1967)
120. R.Schrader, W.Staedter. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **55**, 39 (1968)
121. R.Schrader, W.Staedter, H.Oettel. *Chem. Techn.*, **23**, 363 (1971)
122. R.Schrader, W.Staedter, H.Oettel. *Z. Phys. Chem.*, **249**, 87 (1972)
123. G.L.Clark, R.Rowan. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1302 (1941)
124. R.Paudert. *Chem. Techn.*, **17**, 449 (1965)
125. R.Paudert. *Monatsber. Deutschen Akad. Wissenschaft.*, **9**, 719 (1967)
126. R.Schrader, G.Jacob. *Chem. Techn.*, **18**, 414 (1966)
127. R.Schrader, W.Vogelsberger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **368**, 187 (1969)
128. R.Schrader, G.Tetzner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **309**, 55 (1961)
129. R.Schrader, Z.Kroll, S.Seifert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336**, 11 (1965)
130. R.Schrader, E.Thiem. *Z. Phys. Chem.*, **238**, 41 (1968)
131. R.Schrader, B.Fritzsche. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**, 17 (1970)
132. R.Schrader, J.Deren, B.Fritzsche, J.Ziolkowski. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**, 25 (1970)
133. H.Takahashi, K.Tsutsumi. *Dechema-Monographien*, **57**, 475 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, 76995 (1967)
134. H.Takahashi, K.Tsutsumi. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1345 (1968)
135. H.Takahashi, K.Tsutsumi. *Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*, **20**, 37 (1970); *РЖХим.*, 9 Б 1072 (1971)
136. Y.Sadahiro. *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **29**, 125 (1980); *РЖХим.*, 15 Б 1297 (1980)
137. Y.Sadahiro, K.Shimidzu. *Hokkaido Kyoku Daigaku Kiyo, Sect. 2A*, **18**, 26 (1967); *Chem. Abstr.*, **70**, 41119 (1969)
138. Y.Sadahiro, K.Shimidzu. *Zairyo*, **17**, 475 (1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 68540 (1968)
139. Y.Sadahiro, K.Shimidzu. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1374 (1968)
140. Y.Ogino, T.Kawakami, K.Tsurumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 639 (1966)
141. Y.Ogino, T.Kawakami, T.Matsuoka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 859 (1966)
142. S.Nakajima, Y.Ogino. *Shokubai*, **8**, 287 (1966). *Chem. Abstr.*, **69**, 39052 (1968)
143. Y.Ogino, S.Nakajima. *J. Catal.*, **9**, 251 (1967)
144. T.Ono, Y.Ogino. *Shokubai*, **8**, 284 (1966); *Chem. Abstr.*, **69**, 39059 (1968)
145. Y.Ogino, T.Ono. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2223 (1967)
146. A.Uda, T.Ono, Y.Ogino. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1352 (1968)
147. A.Uda, T.Ono, Y.Ogino. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1358 (1968)
148. Y.Takamizawa, T.Ono, Y.Ogino. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1611 (1967)
149. Y.Saito, M.Ichimura, Y.Ogino. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 266 (1970)
150. H.Katsuzawa, H.Saito, Y.Saito, Y.Ogino. *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **13**, 26 (1971); *РЖХим.*, 23 Б 1116 (1971)
151. С.С.Бацанов, Г.К.Боресков, Г.В.Гридасова, Н.П.Кейер, Л.М.Кефели, В.М.Кудинов, В.И.Мали, И.С.Сазонова. *Кинетика и катализ*, **8**, 1348 (1967)
152. J.Golden, F.Williams, B.Morosin, E.L.Venturini, R.A.Graham. In *Shock Waves Condensed Matter. (Abstracts of Reports of AIP Conference)*. Menlo Park, 1981. P. 72; *РЖХим.*, 18 Б 1104 (1982)
153. S.S.Batsanov, V.P.Bokarev, I.A.Kostenchuk, Yu.S.Mardashev, I.N.Temnitskii. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 43 (1982)
154. А.А.Бобышев, В.Б.Казанский, И.Р.Кибардина, В.А.Радциг, Б.Н.Шелимов. *Кинетика и катализ*, **30**, 1427 (1989)
155. А.А.Бобышев, В.Б.Казанский, И.Р.Кибардина, Б.Н.Шелимов. *Кинетика и катализ*, **33**, 363 (1992)
156. О.В.Крылов, А.А.Фирсова, А.А.Бобышев, В.А.Радциг, Д.Р.Шашкин, Л.Я.Марголис. *Catal. Today*, **13**, 381 (1992)
157. L.A.Isupova, V.Yu.Aleksandrov, V.V.Popovskii, V.A.Balashov, A.A.Davydov, A.A.Budneva, G.N.Kryukova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 195 (1986)
158. Л.А.Исупова, В.Ю.Александров, В.В.Поповский, Э.М.Мороз, Г.С.Литвак, Г.Н.Крюкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 39 (1989)
159. V.A.Sadykov, L.A.Isupova, S.V.Tsybulya, S.V.Cherepanova, G.S.Litvak, E.B.Burgina, G.N.Kustova, V.N.Kolomiichuk, V.P.Ivanov, E.A.Paukshtis, A.V.Golovin, E.G.Avvakumov. *J. Solid State Chem.*, **123**, 191 (1996)
160. Л.А.Исупова, В.А.Садыков, И.А.Паули, О.В.Андрюшкова, В.А.Полубояров, Г.С.Литвак, Г.Н.Крюкова, Е.В.Бургина, Л.П.Соловьева, В.Н.Коломийчук. В кн. *Механохимия и механохимическая активация. (Тез. докл. междунар. семинара)*. С.-Петербург, 1995. С. 24
161. В.А.Садыков, Л.А.Исупова, Н.Н.Булгаков. *Химия в интересах устойчивого развития*, **6**, 215 (1998)
162. Э.М.Мороз, С.В.Богданов, В.И.Зайковский, В.В.Молчанов, Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **30**, 993 (1989)
163. Р.А.Буянов, Б.П.Золотовский, В.В.Молчанов. *Сиб. хим. журн.*, (2), 5 (1992)
164. В.В.Молчанов, Е.Г.Авшакумов. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. семинара по дезинтегративной технологии*. Таллин, 1989. С. 61
165. Е.Г.Авшакумов, В.В.Молчанов, Р.А.Буянов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **306**, 367 (1989)
166. Р.А.Буянов. *Кинетика и катализ*, **28**, 157 (1987)
167. В.В.Молчанов, Р.А.Буянов, Е.Г.Авшакумов, В.В.Болдырев. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по дезактивации катализаторов. Ч. 1*. Уфа, 1989. С. 3
168. A.S.Kharitonov, V.B.Fenelonov, T.P.Voskresenskaya, N.A.Rudina, V.V.Molchanov, L.M.Plyasova, G.I.Panov. *Zeolites*, **15**, 253 (1995)
169. В.Чесноков, В.В.Молчанов, Е.А.Паукштис, Т.А.Коновалова. *Кинетика и катализ*, **36**, 759 (1995)
170. G.C.Stevens, T.Edmonds. *J. Less-Common Met.*, **54**, 321 (1977)
171. V.A.Zazhigalov, J.Haber, J.Stoch, L.V.Bogutskaya, I.V.Bacherikova. *Appl. Catal. A, Gen.*, **135**, 155 (1996)
172. A.Trovarelli, P.Matteazzi, G.Dolcetti, A.Lutman, F.Miani. *Appl. Catal.*, **95**, L9 (1993)
173. В.В.Молчанов, Г.М.Максимов, Л.М.Плясова, В.В.Гойдин, И.В.Кожевников. *Неорг. матер.*, **29**, 555 (1993)
174. Ю.Т.Павлюхин. *Изв. АН СССР. Сер. хим. наук*, (12), 45 (1987)
175. V.Sepelák, K.Tkáčova, U.Steinike. In *Proceedings of the International Conference on Environment and Mineral Processing. Pt. 1*. Ostrava, 1994. Р. 125
176. В.В.Молчанов, В.Чесноков, Р.А.Буянов, Н.А.Зайцева, В.И.Зайковский, Л.М.Плясова, В.И.Бухтияров, И.П.Просвирин, Б.Н.Новгородов. *Кинетика и катализ*, **39**, 416 (1998)
177. S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, S.N.Goncharova, A.N.Shmakov, B.S.Balzhinimaev. *J. Catal.*, **154**, 194 (1995)
178. V.I.Bukhtiyarov. In *Interfacial Science*. (Ed. M.W.Roberts). Blackwell, Oxford, 1997. Р. 109

179. Г.И.Панов, Г.К.Боресков, А.С.Харитонов, Э.М.Мороз, В.И.Соболев. *Кинетика и катализ*, **25**, 123 (1984)
180. R.Schrader, G.Glock, K.Köhnke. *Z. Chem.*, **9**, 156 (1969)
181. А.В.Быстrikov, А.И.Стрелецкий, П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **21**, 1148 (1980)
182. И.В.Колбанев, И.В.Берестецкая, П.Ю.Бутягин. *Кинетика и катализ*, **21**, 1154 (1980)
183. S.Schönnner, R.Schrader, K.-H.Steinert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432**, 215 (1977)
184. Y.Tamai, S.Mori. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **476**, 221 (1981)
185. В.А.Кузнецов, А.Г.Липсон, Д.М.Саков, П.В.Феденюк, А.М.Шапиро, И.К.Мартынов, И.А.Гагина, Ю.П.Топоров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2730 (1990)
186. G.Heinicke, K.Meyer, U.Senzky. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **312**, 180 (1961)
187. P.A.Thießen, G.Heinicke, N.Bock. *Z. Chem.*, **14**, 76 (1974)
188. G.Heinicke. *Röpa Uhlie*, **4**, 150 (1962); *Chem. Abstr.*, **57**, 11904 (1962)
189. G.Heinicke, I.Lischke. *Z. Chem.*, **3**, 355 (1963)
190. G.Heinicke, I.Lischke. *Z. Chem.*, **11**, 332 (1971)
191. S.Mori, W.-C.Xu, T.Ishidzuki, N.Ogasawara, J.Imai, K.Kobayashi. *Appl. Catal.*, **137**, 255 (1996)
192. П.Ю.Бутягин, А.Н.Стрелецкий, О.С.Морозова, И.В.Берестецкая, А.Б.Борунова. *Докл. АН*, **336**, 771 (1994)
193. V.V.Molchanov, R.A.Buyanov, V.V.Gojidin. In *The 2nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation (INCOME-2). (Abstracts of Reports)*. Novosibirsk, 1997. Р. 125
194. М.И.Молоцкий. *Кристаллография*, **17**, 1015 (1972)
195. С.А.Завьялов, И.А.Мясников, Л.М.Завьялова. *Докл. АН СССР*, **284**, 378 (1985)
196. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986
197. А.Митташ, Э.Тейс. *От Дэви и Доберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа*. Гос. научно-техн. изд-во Украины, Харьков, 1934

MECHANOCHEMISTRY OF CATALYSTS

V.V.Molchanov, R.A.Buyanov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prospekt Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–3056*

Data on the use of mechanochemical activation for preparation of catalysts and supports are generalised. The influence of mechanochemical activation on the catalytic properties of various systems is noted. Catalytic reactions occurring under conditions of mechanochemical activation are discussed. The hypotheses concerning the nature of the effect of mechanochemical activation on the reactivity (including catalytic properties) of solids are considered.

Bibliography — 197 references.

Received 5th October 1999