

Некоторые аспекты формирования и идентификации наноразмерных оксидных компонентов в гетерогенных катализаторах, полученных различными методами

О.Г.Эллерт, М.В.Цодиков, В.М.Новоторцев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495)954–1279*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 29, факс (495)954–2292*

Обобщены результаты исследования закономерности «метод и условия синтеза катализатора → структура катализатора → каталитические свойства» в рентгеноаморфных медь- и железосодержащих высокоэффективных гетерогенных системах, полученных различными химическими методами. Обсуждается полиморфизм активных фаз и каталитические свойства наноструктурированных медьсодержащих оксидов цинка, циркония, марганца и церия. Рассматриваются необычные превращения наноразмерных компонентов, содержащих атомы Pt и Pd, на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наноструктурированных катализаторах паровой конверсии этанола в синтез-газ и восстановительной дегидратации этанола в алканы. Приведены результаты сравнительного исследования рентгеноаморфных смешанных железооксидных катализаторов, полученных алкоксометодом и нанесением на различные подложки, методами мёссбауэровской и XAFS-спектроскопии, а также магнитной восприимчивости. Показано, что эти материалы являются эффективными катализаторами таких важных процессов, как жидкофазное окисление углеводородов, образование олефинов и алкилароматических углеводородов из CO и H_2 , гидрогенизационное превращение органической массы бурого угля в углеводороды.

Библиография — 242 ссылки.

Оглавление

I. Введение	758
II. Методы синтеза наноструктурированных катализаторов на основе пористых сложных оксидов	759
III. Полиморфизм активных фаз и каталитические свойства наноструктурированного TiO_2 и смешанных оксидов на его основе	760
IV. Полиморфизм в металлооксидных катализаторах, содержащих метастабильные фазы	762
V. Наноразмерные сложные железосодержащие оксидные катализаторы, полученные алкоксометодом	767
VI. Влияние размерного фактора на каталитические свойства железооксидных катализаторов, нанесенных на пористые подложки	771
VII. Заключение	775

О.Г.Эллерт. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИОНХ. Телефон: (495)633–8546, e-mail: ellert@igic.ras.ru
Область научных интересов: физическая химия, магнетохимия.

М.В.Цодиков. Доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических нанотехнологий ИОНХ.

Телефон: (495)955–4304, e-mail: tsodikov@ips.ac.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, синтез и строение высокодисперсных систем, мембранно-каталитические реакции, процессы на основе альтернативных источников сырья.

В.М.Новоторцев. Доктор химических наук, академик, директор ИОНХ. Телефон: (495)952–0224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

Область научных интересов: неорганическая химия, физическая химия, магнетохимия, материаловедение.

Дата поступления 5 октября 2009 г.

I. Введение

Итогом конгресса Европакат-IX, прошедшего в 2009 г. в Испании, стал вывод о том, что будущее развитие энергетической базы мирового химического комплекса на 90% будет основано на каталитических процессах. В этой связи особое внимание должно уделяться разработке катализаторов нового поколения, к синтезу которых предъявляется основное требование — управление структурой активных компонентов на молекулярном и супрамолекулярном уровне, — что должно обеспечить высокие селективность и активность в гетерогенно-каталитических реакциях. Эта задача в полной мере относится к гетерогенным оксидным катализаторам, в большом объеме используемым в промышленности. За последние 30 лет появилось множество работ, в которых содержатся результаты исследования закономерности

«метод и условия синтеза катализатора → структура катализатора → каталитические свойства». В них рассматривается влияние как природы предшественников (например, типа металлосодержащих исходных соединений, природы и структуры носителей, введение темплатов и т.п.), так и методов синтеза катализаторов (пропитка, соосаждение, золь–гель процесс и др.) на состав, структурные и размерные характеристики активных компонентов, их кислотно–основные и электронные свойства, стабильность в работе.

До настоящего времени практически все индустриальные металлооксидные катализаторы получали из водных растворов металлосодержащих предшественников (как правило, неорганических солей), что далеко не всегда обеспечивало направленное формирование активных компонентов. Золь–гель процесс с использованием алкоксидов металлов (так называемый алкоксометод, или алкоксо синтез)¹ реагентов является наиболее перспективным методом направленного синтеза сложных оксидов. Основным преимуществом этого метода является контроль над стадиями гидролиза и конденсации и, как следствие, направленное формирование как молекулярных, так и супрамолекулярных структур в течение всего процесса. В частности, в растущие частично гидролизованные структуры можно вводить ионы других металлов из различных органических, например ацетилацетонатных, комплексов. Это приводит к созданию на стадии формирования аморфных гелей гетерометаллических интермедиатов с расстояниями между атомами различных металлов, близкими к расстояниям в конечных оксидах.^{2–4} Регулируя скорость гидролиза и используя суперкритические условия, а также различные структурообразующие добавки, можно влиять не только на состав, зарядовое состояние и размерные характеристики активных металлосодержащих компонентов, но и на пористую структуру оксида в целом. Направленное формирование пористой структуры позволяет получать материалы, обладающие наряду с каталитическими также и мембранными свойствами.

В процессе создания металлооксидных катализаторов важным этапом является изучение генезиса каталитической системы на всех стадиях ее формирования. Особую сложность для изучения генезиса создает присутствие аморфных металлооксидных компонентов на начальных, а порой и на конечных, стадиях формирования каталитической системы. Появление новых доступных физических методов исследования вещества, таких как сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии высокого разрешения, рентгеновская абсорбционная (EXAFS), рамановская и мёсбауэровская спектроскопии, магнитные методы измерения, позволяют проследить механизм превращений наноразмерных компонентов катализатора на всех этапах его синтеза, в том числе *in situ*. Применение этих методов позволяет изучать фундаментальные электронные и структурные характеристики каталитически активных центров в смешанных металлооксидных катализаторах, а также их взаимодействие с субстратом.

На сегодняшний день опубликован ряд обзоров, посвященных спектроскопическим методам изучения наноструктурированных смешанных оксидов металлов (см., например^{5,6}). Наличие магнитных ионов металлов в составе оксидных катализаторов, в особенности ионов железа, позволяет эффективно использовать мёсбауэровскую спектроскопию и магнитные методы для прецизионного контроля изменений в структуре активных центров рентгеноаморфных материалов. К сожалению, обзоров по использованию мёсбауэровской спектроскопии в катализе мало, к тому же эти работы в

основном посвящены изучению катализаторов в синтезе Фишера–Тропша и аммиака.^{7–12}

В течение длительного периода времени проводятся исследования в области синтеза алкоксометодом смешанных металлооксидных катализаторов из гомо- и гетероядерных ацетилацетонатов металлов (в частности, меди и железа) для ряда важных нефтехимических реакций. Этой теме посвящено множество публикаций, однако обзорных работ среди них нет.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к медьоксидным катализаторам, что связано с их широким применением в ряде важнейших каталитических процессов, например в синтезе и паровом риформинге метанола. Разработаны многочисленные методы синтеза таких катализаторов (в том числе золь–гель метод), позволяющие модифицировать их структуру и улучшать рабочие характеристики.

Целью настоящего обзора стало обобщение результатов исследований формирования и эволюции в процессе реакции наноразмерных активных оксидных компонентов в рентгеноаморфных медь- и железосодержащих гетерогенных системах, полученных алкоксометодом. Для контроля за формированием активных нанокомпонентов от начальной стадии зарождения через предварительную активацию до реакции *in situ* использовались методы мёсбауэровской спектроскопии, EXAFS, а также магнитной восприимчивости и намагниченности. В обзоре также представлены новые данные по неравновесным взаимодействиям кластеров благородных металлов с поверхностными ионами оксидного носителя. В настоящем обзоре мы не рассматриваем цеолитные катализаторы, поскольку эта обширная тема хорошо освещена в недавних обзорах^{13–16}.

II. Методы синтеза наноструктурированных катализаторов на основе пористых сложных оксидов

Пористые смешанные оксиды относятся к соединениям, часто используемым в гетерогенном катализе. Это связано с экономичностью применяемых при их синтезе реакций, происходящих в мягких условиях. Большое количество разнообразных предшественников, добавок и модификаторов, а также возможность варьирования условий термической обработки обеспечивают широкие перспективы для создания металлооксидных катализаторов с заданными химическим составом, микроструктурой, пористостью и поверхностными свойствами. Оксиды металлов входят в состав практически всех катализаторов, используемых в промышленности, либо в качестве активной фазы, либо в качестве добавок, либо в качестве подложки.

Для синтеза металлооксидных пористых катализаторов, в том числе наноструктурированных, используются разнообразные химические методы, такие как метод совместного осаждения коллоидов,^{17–19} метод пропитки,^{17–20} аэрозольный метод,²⁰ метод гидродинамической кавитации,^{21,22} ультразвуковой метод,^{23,24} метод самораспространяющегося поверхностного высокотемпературного синтеза,^{25,26} золь–гель процесс^{1–4} и др. Для каждого процесса требуется свой катализатор, который будет максимально эффективен именно в этом процессе. Для синтеза конкретного катализатора разрабатываются индивидуальные методики, представляющие собой некую модификацию стандартного метода получения данного класса соединений. Такого рода модификации заключаются в изменении любого из параметров стандартного метода, например концентрации, типа

металлосодержащего предшественника, природы добавок, температурного режима, последовательности стадий и т.п. Несмотря на то что в оригинальных статьях при описании синтеза обычно приводятся стандартизированные названия использованных методов, всегда существуют нюансы, превращающие отдельную методику в индивидуальный модифицированный вариант синтеза. Поскольку подробное описание методик, используемых в каждой цитируемой публикации, превратило бы данный обзор в объемную книгу, мы решили давать лишь оригинальные названия методов, полагая, что заинтересованные читатели легко найдут детали синтеза в цитируемых публикациях.

Наночастицы оксидов металлов, особенно смешанных, могут проявлять уникальные химические свойства благодаря своим малым размерам и высокой плотности поверхностных активных центров, образованных углами и гранями наноструктур.⁷ Главной задачей при создании наноразмерных металлоксидных катализаторов является управление их дисперсностью и морфологией. Выбор метода синтеза призван обеспечить достижение обеих целей, поскольку он определяет структуру катализатора, которая, в свою очередь, определяет свойства всей каталитической системы.²⁷ Известно множество примеров (см., например, работы^{28–30}) проявления смешанными оксидными катализаторами, имеющими одинаковый состав, но полученными различными методами, разной каталитической активности. Такие примеры приводятся в обзоре по ходу изложения.

Так, например, в коллоидном методе используются мицеллы (микрореакторы), в которых протекают реакции между сольватированными катионами металлов и ионами агентов осаждения. Ряд исследователей^{17–19} считает этот метод наиболее эффективным из всех известных для достижения высокой дисперсности, гомогенного распределения смешанных оксидов металлов по реакционному объему и узкого распределения частиц по размерам. Кроме того, в условиях коллоидного метода возможно направленное создание широкого спектра структур и размеров зерен.^{31,32}

Однако, по нашему мнению, а также по мнению авторов обзорных работ^{2–4}, наиболее подходящим для получения высокодисперсных гетерогенных катализаторов на основе пористых сложных оксидов является золь–гель метод. Преимуществами данного метода являются возможность контролировать формирование ультратонких порошков, обладающих высокой химической гомогенностью, и низкие энергетические затраты процесса.

К настоящему времени золь–гель процесс стал практически стандартным методом направленного синтеза наноразмерных каталитических систем, используемых в структурно-чувствительных реакциях. В основе этого процесса лежит гидролиз моно- и гетерометаллических предшественников, зачастую содержащих органические лиганды. Использование органических групп в создании чисто неорганических золь–гель материалов дает возможность контролировать скорости реакций предшественников, реологию золь, а также гомогенность и микроструктуру получаемых гелей. Еще в 1980-е годы было отмечено, что оксиды металлов, синтезированные золь–гель методом с использованием в качестве исходных материалов алкоксидов металлов, являются более высокодисперсными системами, чем оксиды, полученные гидролизом неорганических солей металлов в водных растворах.^{33,34} Было показано, что многие хелатные комплексы металлов реагируют с алкоксидными комплексами с образованием гомогенно распределенных по объему смешанных оксидов металлов четко определенной микро-

структуры. На основании косвенных данных высказывалось предположение, что в ходе алкоксосинтеза[†] сложных металлоксидов из органических производных нескольких металлов обмен лигандами происходит уже в маточных растворах.^{35–39} Эти предположения были подтверждены рентгеноструктурным исследованием⁴⁰ монокристалла смешанного металлоалкоксидного интермедиата, полученного взаимодействием тетра(*n*-пропокси)циркония и ацетилацетоната железа(III). Авторы показали, что в результате произошедшего обмена лигандами ионы циркония(IV) в монокристалле координируют ацетилацетонатные лиганды, а ионы железа(III) — алкоксидные.

В последнее время получил развитие новый метод создания металлоксидных катализаторов с помощью так называемого самораспространяющегося поверхностного высокотемпературного синтеза. Этот метод приводит к формированию на поверхности оксидного носителя неравновесных высокодисперсных оксидных фаз, характеризующихся высокой дефектностью.^{25,26} Формирование активной фазы на поверхности носителя происходит в волне горения взаимодействующих между собой металлов, нанесенных из органических солей на поверхность носителя. Образующиеся в результате экзотермической реакции высокодисперсные оксидные фазы заполняют поверхность носителя. Показано, что полученные таким путем катализаторы на основе оксидов редкоземельных металлов обладают высокой активностью в процессе очистки выхлопных газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания в так называемом «трехмаршрутном» катализе (протекание трех реакций: окисление CO, углеводородов и восстановление NO).

III. Полиморфизм активных фаз и каталитические свойства наноструктурированного TiO₂ и смешанных оксидов на его основе

Для синтеза мезопористого диоксида титана TiO₂ часто используют золь–гель метод. Как известно, энергия ионизации TiO₂ в форме анатаза составляет 3.2 эВ, что делает этот материал идеальным кандидатом для использования в фотохимических процессах, происходящих при УФ-облучении. Другими преимуществами диоксида титана являются дешевизна, нетоксичность, химическая и биологическая нейтральность, а также стабильность. Все это делает диоксид титана самым перспективным катализатором множества фотохимических процессов, таких как фотовосстановление CO₂, фотоокисление летучих органических соединений (ЛОС) и др.^{41–44}

Синтез TiO₂ золь–гель методом из титансодержащих органических или неорганических предшественников осуществляют в присутствии поверхностно-активных веществ, а также стабилизирующих агентов.^{45–53} После окончания синтеза оксид титана выделяют в виде пористого геля, из которого термической обработкой получают оксид.⁵³ В большинстве случаев полученный таким способом мезопористый оксид титана является рентгеноаморфным или поликристаллическим с аморфизированной структурой. Хотя дальнейшее нагревание при высоких температурах приводит к кристаллизации материала, избыточная тепловая энергия часто

[†] Для золь–гель методик синтеза сложных металлоксидов с использованием алкоксидов металлов в качестве исходных соединений было предложено название алкоксосинтезов или алкоксометодов.¹

вызывает коллапс мезопор, который сопровождается снижением удельной поверхности и объема адсорбционных пор.^{53, 54} Таким образом, синтез мезопористого оксида титана с кристаллической структурой низкотемпературным методом до сих пор остается сложной задачей.

Целью работы⁴⁴ было установление влияния структуры поверхности оксида титана на его фотокаталитические свойства. Для синтеза оксида титана авторы использовали золь–гель метод, включающий стадию осаждения аморфного геля оксида титана и последующую целенаправленную кристаллизацию геля в различных условиях. Таким путем были получены кристаллические монодисперсные наноструктурированные образцы TiO_2 в модификации анатаза и кристаллические агрегаты на их основе также со структурой анатаза. Показано, что кристалличность, размер и фазовый состав нанокристаллитов TiO_2 , а также размер и форма агрегатов зависят от условий кристаллизации (термическая, гидротермальная, а также дегазация в сухом воздухе при УФ-облучении). Меняя условия кристаллизации, авторам удалось контролировать структуру и степень гидратации поверхности образцов TiO_2 , что существенным образом сказывалось на их фотокаталитической активности. Так, на примере катализируемой TiO_2 реакции фотоокисления трихлорэтилена на воздухе авторы обнаружили, что гидроксильные группы низкокоординированных атомов титана ответственны за образование побочных продуктов реакции — дихлорэтилена и дихлорацетальдегида, в результате чего снижается конверсия трихлорэтилена, а в некоторых случаях происходит дезактивация катализатора. Кроме того, ими был сделан вывод об обратной зависимости эффективности титаноксидных катализаторов в реакции минерализации от энергии излучения и количества дефектов на поверхности.

В работе⁵⁴ описан синтез титаноксидных катализаторов, привитых к поверхности оксида кремния — $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Образцы готовили методом привитой соконденсации тетра(изопропокси)титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ с оксидом кремния. Показано, что данный метод приводит к образованию химических связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$, которые отвечают за высокую дисперсность оксида титана. При низкой концентрации TiO_2 на поверхности катализатора формируются полиэдры оксида титана с тетраэдрической конфигурацией вплоть до формирования поверхностного монослоя (~ 2.2 атом Ti на 1 nm^2). Увеличение концентрации TiO_2 на поверхности приводит к образованию ионов титана с октаэдрическим окружением. Такое изменение геометрии поверхностных активных центров оказывает существенное влияние на каталитические свойства образцов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Было найдено, что активность и селективность нанесенных на оксид кремния титаноксидных катализаторов в реакции эпексидирования циклооктена гидропероксидом кумола обратно пропорциональна количеству привитого оксида титана, т.е. активными центрами реакции являются ионы титана в тетраэдрическом окружении.

Способность смешанных оксидов титана к формированию однородной пористой структуры впервые была показана в работе⁵⁵. Авторы сделали вывод о происходящей самоорганизации не только структуры, но и ее дефектов, впоследствии получивших название «дефектов Уодслея» (Wadsley's defects). Позднее было найдено,^{56, 57} что некоторые органические фосфиты, добавленные в маточные растворы алкоксида титана в процессе алкоксисинтеза, способны структурировать получаемые образцы TiO_2 . Полученные однофазные оксиды $\text{P}_x\text{Ti}_{1-0.75x}\text{O}_{2\pm\delta}$ обладают однородной пористостью наряду с узким распределением микрокристал-

литов по размерам. Было найдено, что размеры пор в оксиде титана могут регулироваться в пределах от 2 до 4 нм в зависимости от молекулярного объема фосфорсодержащего предшественника. Это позволило создать каталитические системы, обладающие свойствами молекулярных сит,⁵⁸ для процесса оксиэтилирования этиленгликоля в диэтиленгликоль. Помимо этого, на основе этих оксидов были созданы⁵⁹ гибридные мембранно-каталитические системы, показавшие не только селективность по отношению к проницаемости газов, но и анизотропию каталитической активности в реакции дегидрирования метанола в зависимости от направления потока газообразного субстрата, что открывает возможность для создания мембранно-каталитического диода. Теоретический анализ⁵⁹ независимых моделей диффузии газов через микроканалы таких мембран, содержащих наноразмерные каталитические системы, позволяет предположить увеличение поперечной диффузии газообразных молекул диффундирующего потока, что приводит к росту вероятности столкновений газообразных молекул субстратов с активной поверхностью во внутреннем объеме микроканалов мембраны. Результатом осуществления катализа в порах мембран является возрастание массо- и теплообмена, способствующих интенсификации протекания ряда каталитических реакций по сравнению с традиционным катализом в реакторе, заполненном стационарным слоем катализатора.

Одним из способов увеличения квантового выхода титаноксидных фотокатализаторов является введение дефектов в титановую матрицу в виде допирующих ионов переходных металлов. Имеется большое количество работ, посвященных использованию оксида титана в качестве подложки (промышленные оксиды производства Degussa, Aldrich, Fuji Titan) в синтезе сложных металлооксидов или в качестве компонента смешанных оксидов, полученных алкоксисинтезом. Медь в качестве допирующего агента привлекает повышенное внимание в силу своей дешевизны, доступности, а также каталитической активности в ряде важнейших промышленных реакций, например в восстановлении CO_2 и разложении NO_x , что позволяет рассматривать этот металл в качестве возможного кандидата при создании промышленных катализаторов, не содержащих благородные металлы. Было показано, что допирование оксида титана ионами меди(II) расширяет область поглощения последнего до видимой,⁶⁰ а также улучшает его фотокаталитическую активность.^{42, 61–64}

Ряд работ посвящен изучению влияния условий синтеза медьтитанатных[‡] катализаторов на их структуру и каталитическую активность. Так, авторы работы⁶⁵ исследовали строение катализаторов Cu/TiO_2 , полученных нанесением оксида меди на подложку из промышленного оксида титана методами пропитки и гидролитической хемосорбции. В качестве медьсодержащего предшественника в обоих случаях использовали нитрат меди. Было найдено, что в различных процессах образование медьоксидного поверхностного слоя проходит через формирование различных неорганических интермедиатов. Так, в случае пропитки титаноксидной подложки раствором CuNO_3 превращение медьсодержащего предшественника в медьтитановый оксид проходит через образование на поверхности подложки промежуточной моноклинной модификации $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, из которой

‡ Термин «титанатный» употребляется для сложных оксидов, в которых основным структурным мотивом является TiO_2 ; аналогичный смысл мы вкладываем в термин «цирконатный».

после термической обработки формируется рентгеноаморфная фаза оксида меди. В случае гидролитической хемосорбции CuNO_3 на поверхности подложки указанный выше интермедиат обнаружен не был, а результирующий поверхностный слой представлял собой кристаллические малые частицы CuO , легко восстанавливаемые до металлической меди.

Приведенная выше информация согласуется с данными, опубликованными в серии статей Ву с соавт.^{41, 42, 66, 67} Эти статьи посвящены исследованию медьтитановых оксидных катализаторов, полученных различными методами (методом пропитки и алкоксосинтезом) из разных медьсодержащих предшественников — неорганического хлорида меди и органического ацетата меди, — и их использованию в реакции фотокаталитического восстановления CO_2 . Авторы считают, что взаимодействие ионов Cu с молекулами TiO_2 сильнее в катализаторах Cu-TiO_2 , полученных золь-гель методом, чем в нанесенных катализаторах Cu/TiO_2 , полученных методом пропитки. При этом использование хлорида меди в качестве предшественника ведет к более сильному взаимодействию § медь-оксид титана, чем использование ацетата меди, что отражается в большей фотоактивности катализатора, полученного из неорганического медьсодержащего предшественника.⁴² На основании экспериментальных данных авторы сделали вывод, что в рассматриваемом каталитическом процессе активными центрами фотовосстановления CO_2 являются изолированные наноразмерные частицы, содержащие ионы Cu(I) . Алкоксосинтез с использованием хлорида меди приводит к образованию менее агрегированных частиц меди с активными центрами Cu(I) , устойчивыми к термообработке и восстановлению водородом, что делает данный метод и тип медьсодержащего предшественника наиболее перспективными для приготовления катализаторов восстановления CO_2 .

Вывод, сделанный Ву с соавт.⁴² о влиянии природы медьсодержащего предшественника, согласуется с результатами работы⁶⁸, в которой зависимость «метод и условия синтеза катализатора → структура катализатора → свойства катализатора» была рассмотрена с точки зрения влияния типа неорганического медьсодержащего предшественника (хлорида и сульфата меди) на структуру титаноксидной составляющей катализаторов Cu-TiO_2 , полученных алкоксосинтезом. Было найдено, что в случае использования CuSO_4 титаноксидная составляющая содержит фазы рутила и анатаза в равных долях, а в случае CuCl_2 — фазы со структурой брукита и анатаза. Различия в титаноксидных фазах определяют различия в их дефектах и, таким образом, разную силу взаимодействия медь-оксид титана. Методом термопрограммированного восстановления (ТПВ) было определено, что потребление водорода образцом, изготовленным из сульфата меди, в 20 раз выше, чем образцом, изготовленным из хлорида меди, что позволяет сделать вывод о более сильном взаимодействии Cu-TiO_2 в последнем случае.

В работах^{69, 70} алкоксометодом из тетра(*n*-бутоксититана и стеарата меди были получены однофазные системы эмпирической формулы $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{O}_{2\pm\delta}$ со структурой ана-

таза. Эти системы проявляют высокую активность в низкотемпературном окислении монооксида углерода в диоксид, сопоставимую с активностью промышленных катализаторов, содержащих благородные металлы. Было найдено, что при значениях $x = 0.01-0.08$ соблюдается закон Вейгарда, что указывает на образование однофазных оксидов в этом ряду концентраций. Увеличение числа ионов меди, включенных в структуру анатаза в пределах однофазности системы, сопровождается повышением дисперсности микрокристаллитов до 6–8 нм и, как следствие, возрастанием каталитической активности. Попытка дальнейшего увеличения количества меди ($x > 0.08$) приводит к скачкообразной гетерогенизации системы с укрупнением микрокристаллитов и формированием фаз рутила и оксида меди с размерами не менее 15–20 нм.⁷⁰ Фазовая гетерогенизация системы сопровождается потерей каталитической активности.

IV. Полиморфизм в металлооксидных катализаторах, содержащих метастабильные фазы

На основании экспериментальных данных, а также теоретических расчетов был сделан важный вывод о том, что доминирующим критерием в процессе формирования фазового состава наноразмерных зерен оксидов металлов является свободная энергия поверхности, а не объема.⁷¹ Это объясняет тот факт, что многие наноструктурированные материалы образуются в виде метастабильных фаз. Фазовые превращения активных компонентов катализаторов зависят от многочисленных условий проведения синтеза. Например, аэрозольный синтез оксидов $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ приводит к образованию наноструктурированных метастабильных зерен со структурой кубической шпинели во всех сериях замещенных образцов до $x = 0.90$, в отличие от других методов синтеза таких оксидов, в результате которых получают смешанные оксиды стабильной тетрагональной структуры.⁷²

Упрощенный взгляд на роль подложки в сложных оксидных катализаторах заключается в рассмотрении ее как инертного носителя активного компонента. С этой точки зрения подложка влияет только на размеры активных металлических частиц и их термостабильность. Однако последние научные исследования в этой области продемонстрировали безусловную зависимость каталитической активности нанесенных частиц от типа носителя, метода его синтеза и структуры.^{73–80} Так, в отношении медьсодержащих катализаторов было найдено, что катализаторы Cu-ZnO , полученные методом соосаждения, более активны в синтезе метанола, чем нанесенные катализаторы Cu/ZnO , полученные методом пропитки.⁷⁸ Более того, сравнение катализаторов Cu/ZnO и Cu/TiO_2 с одинаковой дисперсностью частиц меди на поверхности носителя показало принципиальное отличие каталитической активности указанных систем.⁷⁹ Накоплен интересный экспериментальный материал по изучению структурных превращений, происходящих при взаимодействии «каталитически активной» меди с оксидной матрицей, которая играет определяющую роль в достижении оптимальной дисперсности меди, а также в «удерживании» ее в этом состоянии.

По изложенным причинам представляется весьма важным рассмотреть вопрос полиморфизма активных компонентов медьсодержащих катализаторов, полученных на основе различных металлооксидных носителей.

§ Точный термин «сильное взаимодействие металл-носитель» изначально был введен для характеристики взаимодействия координационно ненасыщенной высокодисперсной активной фазы с металлооксидной подложкой в смешанных катализаторах (S.Tauster, S.C.Fung, R.T.K.Baker, J.A.Horsley. *Science*, **211**, 1121 (1981)).

1. Полиморфизм активных фаз и каталитические свойства наноструктурированных медьсодержащих оксидов цинка, циркония, марганца и церия

а. Полиморфизм активных компонентов и каталитические свойства медьсодержащих катализаторов на основе ZnO

Синтез метанола из смеси $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2$ является важным промышленным процессом, в котором в качестве катализаторов обычно используются медьцинковые смешанные оксиды.^{81–83} Синтезу метанола были посвящены многочисленные публикации (см., например, работы^{84–87}). Несмотря на это, мнения исследователей по вопросам, касающимся механизма реакции, роли ZnO и структуры активных центров медьцинковых оксидных катализаторов, до сих пор остаются противоречивыми. Так, существует две точки зрения на природу активных центров: первая — активными центрами в таких катализаторах являются атомы металлической меди;^{88–93} вторая — активными центрами являются ионы меди, взаимодействующие с ионами кислорода цинкоксидной подложки.^{94–96} Относительно роли ZnO мнения исследователей тоже расходятся. Существует четыре гипотезы: 1) использование подложки ZnO повышает дисперсность меди;^{88,89} 2) ZnO работает как резервуар для атомарного водорода, распространяющегося по поверхности меди и способствующего процессу гидрогенизации;^{97–99} 3) ZnO определяет морфологию медных частиц, стабилизируя активные плоскости;^{100–102} 4) ZnO способствует созданию активных центров на поверхности Cu.^{81,103–114} Если первое мнение является фактически общепризнанным, то по поводу остальных трех единства среди ученых не достигнуто. В связи с этим весьма важна, с нашей точки зрения, серия публикаций^{84–87}, дополняющих друг друга и приносящих определенную ясность в указанные выше вопросы. В указанных работах катализаторы Cu-ZnO получали методом соосаждения, обычно используемым для этой цели в промышленности. Метод заключается в смешивании водных растворов нитратов меди и цинка с водными растворами Na_2CO_3 или NaHCO_3 с дальнейшим осаждением промежуточных соединений, таких как малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, аурихальцит $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ или гидроцинкит $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Продукты соосаждения подвергали старению и обжигу, после чего изучали различными физико-химическими методами. Анализ полученных результатов позволил авторам сделать следующие выводы. Данные сканирующей туннельной микроскопии⁸⁴ и EXAFS⁸⁶ свидетельствуют об образовании на плоскости Zn/Cu(111) поверхностного металлического сплава Cu-Zn, который, вероятно, и ответствен за образование активных центров. Результаты ИК-спектроскопии по отражению, полученные *in situ*,⁸⁴ позволили установить механизм работы активных центров и протекания всего процесса в целом. В частности, было найдено, что формиатные группы, координированные активными центрами, легко гидрогенизируются в метоксигруппы. Таким образом, установлено, что, помимо диспергирования Cu по поверхности подложки, роль ZnO заключается в создании активных центров катализа — металлического поверхностного сплава Cu-Zn. При исследовании влияния природы прекурсора было найдено, что аурихальцит является идеальным предшественником, поскольку содержит гомогенную смесь ионов Cu и Zn. Исследование методом РФА выявило^{85,86} влияние стадии старения и молярного соотношения Cu : Zn на формирование и степень деформации микрокристаллитов меди. Структурные дефекты в микро-

кристаллитах могут быть обусловлены проникновением в них ZnO или неполным восстановлением меди, что вызывает деформацию поверхности последней, оказывая таким образом влияние на ее каталитическую активность. Показано, что изменения в микроструктуре кристаллов меди и ZnO (а именно, в размере частицы, деформации, параметрах решетки) согласуются с изменениями в фазовом составе гидрокарбонатных предшественников. Каталитическая активность медьцинковых оксидов с содержанием Zn 60% выше каталитической активности аналогичных оксидов с содержанием Zn 30%.

б. Полиморфизм активных компонентов и каталитические свойства медьсодержащих катализаторов на основе ZrO₂

Медьсодержащие катализаторы широко используются в реакциях селективного каталитического восстановления NO_x , конверсии водяного газа, а также, в синтезе и паровом риформинге метанола.^{85,115–125} Показана высокая селективность этих катализаторов в реакциях восстановления фурфуrolа в фурфуриловый спирт, превращения диметилового эфира в метанол и углеводороды, а также в окислении спиртов в соответствующие альдегиды или кетоны.^{126–130} В используемых в этих процессах катализаторах в качестве подложки применяют ZrO_2 .^{119,131–134} Например, добавка ZrO_2 в медьсодержащие катализаторы Cu/SiO₂ или Cu/ZnO, использующиеся в реакциях гидрирования CO или CO_2 , повышает стабильность, активность и селективность катализаторов.^{135–144} При этом было найдено, что структура носителя существенно влияет на свойства каталитической системы. Так, в работе¹⁴⁵ сообщается, что катализаторы Cu/ZrO₂, приготовленные на основе ZrO_2 с моноклинной структурой (m-ZrO₂), обладают почти на порядок большей активностью в синтезе метанола и показывают более высокую селективность, чем катализаторы с такой же поверхностной концентрацией Cu, нанесенной на ZrO_2 с тетрагональной структурой (t-ZrO₂). Величина удельной поверхности m-ZrO₂ и t-ZrO₂ была одинаковой. Причиной этих различий, как считают авторы работ^{146,147}, является наличие большего числа дефектов на поверхности m-ZrO₂, чем на поверхности t-ZrO₂.

Остановимся подробнее на этом вопросе. Среди трех основных видов кристаллического ZrO_2 , а именно, t-ZrO₂, m-ZrO₂ и кубического (c-ZrO₂), наименее изучены каталитические свойства c-ZrO₂. Это связано, прежде всего, с нестабильностью данной структуры при комнатной температуре.¹⁴⁸ Как в кубической, так и в тетрагональной фазе каждый ион Zr окружен восемью анионами кислорода, формируемыми два связанных тетраэдра, в которых каждый атом кислорода связан с четырьмя соседними атомами Zr. Различные искажения тетраэдров в кубической и тетрагональной фазах приводят к формированию различных длин связей Zr—O и Zr—OH на поверхности носителя. Результатом этого является тот факт, что искажение структурного фрагмента $[\text{ZrO}_8]$ в t-ZrO₂ больше, чем в c-ZrO₂. В m-ZrO₂ ионы Zr координированы семью атомами кислорода с формированием двух типов неэквивалентных кислородных центров.¹⁴⁹ Структурные искажения в $[\text{ZrO}_7]$ — наибольшие среди трех аллотропных фаз, что выражается в неэквивалентности всех семи связей Zr—O. Считается, что разница в пространственной симметрии связей Zr—O и Zr—OH на поверхности носителя играет ключевую роль в дисперсности активной металлосодержащей компоненты и, следовательно, в каталитических свойствах смешанного оксида Cu/ZrO₂.^{146,150}

В работах^{145–151} особо подчеркивается, что активность катализаторов Cu/ZrO₂ в паровом риформинге метанола критическим образом зависит от структуры фазы ZrO₂. В этом процессе сохранение аморфной структуры оксида циркония на стадии прокаливания, а также в условиях реакции является основной предпосылкой для достижения высокой активности/селективности, а также для увеличения устойчивости медьциркониевых оксидных катализаторов. Важным аспектом также является развитая поверхность на границе раздела фаз медь/оксид циркония.¹⁵²

В работе¹⁵³ представлены результаты детального исследования структурной эволюции компонентов каталитических систем Cu-ZrO₂ на стадии отжига. Катализаторы Cu-ZrO₂ готовили методом соосаждения оксалатов меди и циркония. Образовавшийся после слияния растворов гель затем отжигали. Структурные изменения отслеживались с помощью РФА и рамановской спектроскопии в видимой области. Обнаружено, что фазовые превращения матрицы ZrO₂ в смешанном медьциркониевом оксиде происходят путем последовательных превращений структуры аморфная → тетрагональная → моноклинная в интервале температур 350–750°C. Методом РФА показано, что превращение тетрагональной фазы в моноклинную начинается при 650°C и заканчивается при 750°C. Между тем, по данным рамановских спектров, превращение тетрагональной фазы в моноклинную начинается уже при 550°C. Это указывает на то, что фазовый переход происходит вначале в поверхностном слое медьциркониевого оксида, а затем в объеме. В результате фазовой перестройки на поверхности катализатора образуются анионные дефекты, связанные с возникновением структурных фрагментов, содержащих ионы Zr³⁺, что фиксируется рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Ранее¹⁵⁴ на основании данных поверхностно-чувствительной УФ-рамановской спектроскопии было показано, что превращение тетрагональной фазы монокомпонентного ZrO₂ в моноклинную при прокаливании начинается на поверхности и далее распространяется по объему, причем описанный процесс начинается при 400°C и заканчивается при 700°C. Сопоставление данных РФА и рамановской спектроскопии в видимой области для смешанного оксида Cu-ZrO₂, полученных в работе¹⁵³, с данными УФ-рамановской спектроскопии¹⁵⁴ для t-ZrO₂ показывает, что для превращения тетрагональной фазы ZrO₂ в моноклинную в смешанных оксидах Cu-ZrO₂ требуются более высокие температуры, чем в монокомпонентном t-ZrO₂. Этот факт объясняется¹⁵³ стабилизацией метастабильной тетрагональной структуры оксида циркония ионами меди в поверхностном слое. Таким образом, в установлении взаимосвязи между структурой и каталитической активностью медьциркониевых оксидов важную роль играет структура оксида циркония.

Другим фактором, влияющим на каталитическую активность смешанных оксидов Cu-ZrO₂, является удельная поверхность оксида меди.¹⁵³ Авторы проанализировали изменение каталитической активности медьциркониевых оксидов в реакции парового риформинга в зависимости от температуры отжига. Авторам не удалось обнаружить линейную зависимость увеличения скорости образования H₂ от возрастания удельной поверхности меди для рассматриваемых катализаторов, что позволило им сделать вывод о необходимости учета сильного взаимодействия между медью и оксидом циркония. В нашем понимании это означает, что за активность в этих материалах отвечает высокодисперсная фаза CuO. Действительно, результаты ТПВ показывают, что в изученных материалах присутствуют по

крайней мере три типа оксидных компонентов CuO. Это высокодисперсная аморфная фаза CuO, кристаллический оксид меди, а также изолированные ионы Cu(II), входящие в состав сложного оксида, который представляет собой моноклинную фазу оксида циркония, обогащенного медью в поверхностном слое. Вероятно, что именно эта фаза является наиболее активной в процессе парового риформинга метанола на описанных катализаторах.

в. Полиморфизм активных компонентов и каталитические свойства медьсодержащих катализаторов на основе MnO_x

Смешанные медьмарганцевые оксидные катализаторы также находят применение в ряде промышленных процессов, таких как окисление CO,^{155, 156} низкотемпературное восстановление NO,¹⁵⁷ конверсия водяного газа,¹⁵⁸ переработка ЛОС¹⁵⁹ и других реакциях гидрирования и окисления.^{160–164} Кроме того, эти оксиды проявляют высокую каталитическую активность в процессе парового риформинга метанола, который может стать альтернативой существующего каталитического синтеза высокочистого водорода для топливных элементов.^{165–167}

Методам синтеза, структуре и свойствам медьмарганцевых сложных оксидов посвящено большое число публикаций. Считается, что активными элементами указанных систем являются медьмарганцевые компоненты со структурой шпинели, которая образуется в результате сильного взаимодействия CuO–MnO_x.¹⁶⁸ Многие авторы связывают повышенную каталитическую активность медьмарганцевых оксидов с фазой нестехиометрической шпинели.^{158, 159, 167–169} В настоящее время для синтеза медьмарганцевых оксидов используется ряд методов, среди которых метод соосаждения гидроксикарбонатов металлов является наиболее популярным. Однако сравнительный анализ, проведенный авторами работы¹⁷⁰, продемонстрировал определенные недостатки этого метода; в частности, необходимость использовать стадию отжига с температурным режимом выше 500°C для кристаллизации фазы со структурой шпинели вызывает нежелательное спекание и чрезмерное уменьшение величины удельной поверхности. Выделение большого количества жидких и газообразных отходов ставит эту реакцию в ряд энергоемких и проблемных для окружающей среды процессов. В серии публикаций^{170–174}, посвященных синтезу медьсодержащих оксидных катализаторов методом механохимии, показана перспективность данного подхода по сравнению со стандартной реакцией соосаждения. В предложенном методе смесь твердых исходных реагентов — Cu₂CO₃(OH)₂, MnCO₃ и избытка щавелевой кислоты — перетирается в шаровой мельнице при определенной скорости с последующим отжигом при различных температурах. Авторы детально исследовали влияние природы исходных металлосодержащих предшественников, степени истирания и температурного режима стадии отжига на каталитическую активность, селективность и стабильность конечных смешанных оксидов в тестовой реакции парового риформинга метанола. Структуру и пористость полученных образцов исследовали методами адсорбции N₂, рентгеновской дифракции, диффузного отражения в ИК-Фурье-спектроскопии, а также с помощью ТПВ. Методом РФА доказано присутствие в изучаемых образцах смешанного оксида Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ со структурой шпинели, который является нестехиометрической фазой CuMn₂O₄. Следует отметить, что сложный оксид образуется в обсуждаемых материалах при температуре отжига 300°C, в то время как в образцах, полученных со

осаждением, это происходит при более высокой температуре ($> 500^\circ\text{C}$). Согласно данным ТПВ, полученные катализаторы по своему составу представляют смесь нескольких фаз: смешанного нестехиометрического оксида $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ со структурой шпинели, кристаллического CuO , а также MnO_x , взаимодействующего с $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Показано, что каталитическая активность смешанных оксидов, синтезированных механохимическим методом, существенным образом зависит от природы предшественников, а также от интенсивности измельчения в процессе перетирания. Например, образец смешанного оксида, полученный из оксалатных предшественников, оказался более активным, чем образец, синтезированный из цитратных предшественников. Так, конверсия метанола при температурах $240\text{--}260^\circ\text{C}$ с использованием первой каталитической системы составляет 92%, а с использованием второй — 68%. Более того, очевидно, что образцы, отожженные при 300°C , обладают большей активностью, чем образцы, отожженные при 500°C . Авторы считают, что более высокая активность катализатора, полученного при 300°C , связана с формированием зерен с преимущественным содержанием каталитически активной фазы $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ со структурой шпинели. Последняя характеризуется высокой удельной поверхностью и малым размером нанокристаллитов оксида меди, что приводит к их более сильному взаимодействию с фазой носителя. Каталитические свойства смешанных медьмарганцевых шпинелей, полученных традиционным соосаждением, оказались существенно хуже.^{166, 167}

г. Полиморфизм активных компонентов и каталитические свойства медьсодержащих катализаторов на основе CeO_2

Использование оксида церия в гетерогенном промышленном катализе основано на таких его свойствах, как высокая химическая и физическая стабильность. Высокая подвижность кислородных вакансий в CeO_2 со структурой флюорита обуславливает его способность к легкому восстановлению и проявлению высокой каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях.¹⁷⁵ Присутствие ионов церия в смешанных гетерометаллических оксидах MCeO_{2-x} приводит к изменению каталитических свойств всей системы за счет достижения химического и электронного синергизма между высокодисперсными компонентами. Помимо этого, наличие в смешанных оксидах ионов церия со степенями окисления $+3$ и $+4$ способствует кислородному обмену с газовой фазой.¹⁷⁶

В последнее время было опубликовано большое число работ, посвященных церийоксидным катализаторам, содержащим медь. Эта тенденция связана с тем, что такие системы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода и метана,^{177–179} восстановления SO_2 монооксидом углерода,^{180–182} восстановления NO ,^{183, 184} влажного окисления фенола,¹⁸⁵ а также высокую активность и селективность в окислении монооксида углерода в избытке водорода.^{186, 187}

Для получения катализаторов CuO-CeO_2 используются разнообразные методы, например соосаждение, золь–гель процесс, метод пропитки, горения и т.д.^{188, 189} В работе¹⁸⁸ авторы изучали влияние метода синтеза катализаторов CuO-CeO_2 на их физико-химические и каталитические свойства. Сравнивалась эффективность катализаторов, полученных методами соосаждения, горения, пропитки и гидротермальным методом, в реакции селективного окисления CO . Авторы полагают, что лучшими характеристиками (селективностью и активностью) обладает катализатор,

полученный методом горения. В этом случае формируется смешанный оксид, в котором высокодисперсный слой оксида меди сильно взаимодействует с поверхностью оксида церия. Синтезированный таким путем катализатор устойчив к дезактивации в присутствии как CO_2 , так и смеси CO_2 и H_2O . Авторы наблюдали понижение каталитической активности образцов в зависимости от метода синтеза в следующем порядке:

метод горения $>$ гидротермальный метод $\gg$

$\gg$ соосаждение $>$ метод пропитки.

Следует отметить, что катализаторы, синтезированные первыми тремя методами, представляют собой смешанные объемные оксиды, в то время как последним методом получают оксид меди, нанесенный на поверхность предварительно синтезированного оксида церия (подложка).

В работах^{190, 191} описан синтез катализаторов CuO-CeO_2 методом магнетронного распыления и золь–гель методом. Полученные катализаторы проявили высокую активность и селективность в окислении CO по причине возникновения сильного взаимодействия между высокодисперсными кластерами CuO и поверхностью CeO_2 , приводящего к образованию твердого раствора в системе Cu-Ce-O . Данные катализаторы оказались более активными и селективными при низких температурах реакции по сравнению с традиционно используемым в этих процессах платиносодержащим катализатором. По сравнению с золотосодержащим катализатором они оказались менее активными, но более селективными и термически стабильными.¹⁹² Оксид церия, допированный катионами меди, также показал отличные каталитические свойства в прямом восстановлении SO_2 в серу с помощью CO ,¹⁹³ а также в низкотемпературном окислении метана.¹⁹⁴

В работе³² описан синтез сложных оксидных систем Cu-Ce-O методами пропитки предварительно полученного оксида церия и совместного микроэмульсионного осаждения нитратов меди и церия. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, а также фотоэлектронной спектроскопии. Синтезированные наноструктурированные образцы проявили активность в реакции селективного окисления CO в присутствии водорода. Авторы показали, что разные методы синтеза привели к созданию катализаторов с различной структурой, что проявилось в различии каталитических свойств. Так, катализатор, приготовленный методом пропитки, представляет собой слой оксида меди, нанесенный на подложку из оксида церия, в то время как катализатор, полученный микроэмульсионным соосаждением, представляет собой сложный оксид, в котором наноразмерные компоненты оксида меди распределены по поверхности смешанного оксида Ce-Cu-O . В последнем случае формирование более сильных взаимодействий между поверхностными кристаллитами CuO и подложки из Ce-Cu-O приводит к более высокодисперсному распределению меди на поверхности и благоприятствует созданию кислородных вакансий. Это является причиной повышенной каталитической активности такого катализатора в реакции окисления CO в избытке водорода.

В работе¹⁹⁵ катализатор CuO-CeO_2 был приготовлен гидротермальным методом при различных условиях из спиртового раствора, содержащего смесь NH_4OH , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и цетилтриметилбромид аммония (СТАВ). Мето-

дами РФА, ТПВ и термопрограммированной десорбции СО (ТПД) изучено влияние условий синтеза катализатора на его каталитические характеристики в реакции окисления СО в избытке водорода. Показано, что изменяя отношение СТАВ:Се и время гидротермального окисления (от 0.5 до 6 ч), можно увеличить каталитическую активность конечного смешанного оксида, т.е. можно эффективно влиять на взаимосвязь «фазовый состав катализатора → активность/селективность катализатора» в реакции окисления СО в избытке водорода. Катализатор CuO-CeO_2 , полученный при оптимальных отношениях СТАВ:Се = 1 : 1 и времени гидротермального окисления 1 ч, продемонстрировал наилучшие каталитические свойства (конверсия СО — 99.2% при 120–140°C, селективность — 100% при температурах ниже 110°C). Рентгенограммы образцов с различным соотношением СТАВ:Се и временем старения показали, что для всех образцов характерна структура флюорита. При отношении $0.5 < \text{СТАВ:Се} < 1$ не наблюдается изменений рефлексов и их интенсивности. Увеличение соотношения СТАВ:Се приводит к уменьшению уширения рефлексов и увеличению их интенсивности, что говорит об увеличении размеров кристаллитов. Изменение времени гидротермального окисления от 1 до 2 ч не приводит к существенному изменению дифракционной картины, что указывает на то, что кристаллиты CeO_2 плотно упакованы, а частицы CuO_x находятся на поверхности CeO_2 в высокодисперсном состоянии. По результатам ТПВ в исследуемых материалах восстанавливаются наноразмерные оксидные кластеры CuO_x , как химически связанные с поверхностью оксида церия, так и адсорбированные на ней. Поскольку во всех рентгенограммах отсутствуют рефлексы объемной CuO , можно сделать вывод, что ответственными за каталитические характеристики этой системы являются нанокластеры оксида меди, равномерно распределенные по поверхности объемного оксида церия.

Аналогичные данные о строении и фазовом составе медь-цериевых оксидных катализаторов получены в работе¹⁹⁶. Авторы определили оптимальный, по их мнению, состав катализатора для реакции избирательного окисления СО. В частности, они показали, что при небольшом содержании меди (≤ 5 мас.%), встроенной в кристаллическую решетку CeO_2 , активными компонентами являются разупорядоченные кластеры оксида меди. Увеличение содержания меди (> 10 мас.%) приводит к образованию объемной фазы CuO , что вызывает дезактивацию катализатора. Так же как и в работе¹⁹⁵, авторы связывают высокую каталитическую активность с образованием высокодисперсных кластеров оксида меди(II) и с ионами меди, образующими сильные связи с CeO_2 .

Авторы работ^{197–199} тестировали медьцериевые оксидные катализаторы, полученные методом пропитки упорядоченной мезопористой подложки оксида кремния, допированного цирконием ($\text{Si:Zr} = 7$), в реакции избирательного окисления СО. Свойства этого катализатора сравнивали с таким же по составу катализатором, но полученным путем нанесения оксидов меди и церия на чистый оксид кремния. Оба катализатора показали хорошие результаты в отношении активности и селективности в реакции окисления СО, особенно в интервале температур 115–140°C, что делает перспективным (с технологической точки зрения) их использование в топливных элементах. Никакой заметной разницы в активности образцов с содержанием меди от 6 до 12 мас.% обнаружено не было. Дальнейшее увеличение количества

меди приводит к образованию объемной фазы CuO , которая в процессе реакции восстанавливается до металлической меди, неактивной в избирательном окислении.

В заключение рассмотрим недавно опубликованные работы^{200,201}, в которых описано получение методом соосаждения смешанных оксидов на основе CeO_2 или $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Gd, Ho}$), содержащих ионы Cu и Ni или только ионы Ni. Катализаторы состава Ce-Ni-O проявили высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературного окислительного дегидрирования пропана,²⁰⁰ а системы Cu-Ni/CeO_2 и $\text{Cu-Ni/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Gd, Ho}$) — в реакции прямого окисления метана.

Синтез катализаторов Ce-Ni-O включал стадию соосаждения оксалатного геля, полученного при смешивании спиртовых растворов нитратов металлов в избытке щавелевой кислоты.²⁰⁰ Каталитическую активность полученных образцов сравнивали с активностью монометаллических оксидов CeO_2 и NiO , приготовленных тем же методом, а также с активностью образцов, полученных соосаждением оксалатов из водных растворов и традиционным методом пропитки. Катализатор Ce-Ni-O проявил наилучшие каталитические свойства в низкотемпературном (275°C) окислительном дегидрировании пропана (конверсия C_3H_8 — 12.8%; селективность по C_3H_6 — 82.7%, по CO_2 — 17.3%; выход пропена — 10.6%), что выгодно отличает его от ванадиймагнийоксидного катализатора, традиционного для этой реакции, но работающего только при температурах выше 500°C. С использованием сканирующей электронной микроскопии показано, что катализатор Ce-Ni-O обладает однородной ($d_{\text{зерна}} \approx 14$ мкм) тороидальной супрамолекулярной структурой, отличающейся от структуры образцов, полученных другими методами. Равномерная дисперсия NiO по объему катализатора, а также образование кислородных вакансий вследствие встраивания ионов Ni^{2+} в решетку CeO_2 отличают данный образец от аналогичного оксида, полученного соосаждением оксалатов из водного раствора. Последний представляет собой смесь изолированных частиц CeO_2 и NiO . Таким образом, превосходные каталитические характеристики оксида Ce-Ni-O , полученного методом соосаждения оксалатов металлов из спиртового раствора, обусловлены выбранным методом синтеза, который привел к созданию повышенной концентрации поверхностных активных кислородных центров и более высокой дисперсии частиц NiO . Авторы считают, что такая высокая активность может быть связана также с формированием уникальной тороидальной (друмлиновой) супрамолекулярной структуры.

Образцы Cu-Ni/CeO_2 и $\text{Cu-Ni/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Gd, Tb}$) получали методом соосаждения коллоидных растворов.²⁰¹ Они были протестированы на возможность использования в качестве анодов в оксидных топливных ячейках для прямого окисления метана. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии ионов Ni, а также допирующих ионов Gd или Tb на структуру, каталитические и электрофизические свойства этих оксидных систем. Показано, что активность мультиметаллических оксидов в окислении метана меняется в следующем ряду:



Авторы считают, что допирование оксида церия гадолинием и тербием улучшает окислительно-восстановительные и транспортные свойства материала, а образование сплава Cu-Ni приводит к увеличению каталитической активности.

2. Необычные превращения нанокластеров благородных металлов, нанесенных на поверхность Al_2O_3

Недавнее изучение методами ПЭМ и СЭМ давно известных катализаторов, содержащих небольшое количество нанесенных на подложку Al_2O_3 благородных металлов (≤ 0.6 мас. % Pt или Rh), привело к неожиданному результату — обнаружению взаимодействия атомов благородных металлов с γ - и β - Al_2O_3 . Так, в работах^{202–204} было показано, что наноразмерные кластеры Pt вступают во взаимодействие с оксидом алюминия с формированием интерметаллидов Pt_2Al , PtAl_2 и $\text{Pt}_8\text{Al}_{21}$, что приводит к зарождению катионных вакансий на поверхности γ - и β - Al_2O_3 . В публикации²⁰⁵ сообщается, что образование подобных катионных вакансий в ходе восстановительной активации промышленного алюмоплатинового катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ (АП-64) приводит к кардинальному изменению его селективности в реакции превращения этанола. Если частично восстановленный катализатор проявляет активность в реакции паровой конверсии этанола в синтез-газ, то после длительного восстановления этот катализатор становится селективным в реакции восстановительной дегидратации этанола в алканы. Авторы предполагают, что причиной такого изменения каталитической селективности является взаимодействие упомянутых выше катионных вакансий, обладающих апротонной кислотностью, с парами воды, выделяемой в процессе восстановления, с последующим превращением апротонных центров в сильные протонные центры, ответственные за реакцию олигомеризации.

В работах^{206–208} сообщается о взаимодействии зарождающихся высокодисперсных частиц оксида платины с подложкой на начальной стадии формирования нанокластеров платины на оксидном носителе. Очевидно, что такие необычные превращения могут протекать в метастабильных системах на поверхности оксида алюминия, характеризующейся повышенной концентрацией дефектов. В работе²⁰⁹ методом спектроскопии ЯМР ^{27}Al было показано, что в процессе термической активации на поверхности γ - Al_2O_3 наряду с тетра- и октакоординированными ионами алюминия образуется заметное количество пятикоординированных ионов алюминия. Показано, что при формировании алюмоплатинового катализатора происходит сильное взаимодействие ионов платины именно с пятикоординированными ионами алюминия, что приводит к насыщению локального координационного окружения последних до октаэдрического.

В работах^{210,211} найдено, что при восстановительной активации катализатора, полученного нанесением предварительно синтезированного биметаллического палладийцинка-ацетатного комплекса на Al_2O_3 , образуются металлические кластеры Pd–Zn. В то же время при активации катализатора, полученного нанесением ацетатных монометаллических комплексов $\text{Pd}(\text{OAc})_4$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ на Al_2O_3 , на поверхности подложки формируются оксиды этих металлов. В последнем случае при небольшом количестве нанесенных компонентов (до ~ 1.5 мас. %) катализатор проявляет высокую активность в селективном гидрировании ацетилена в этилен.

Таким образом, зависимость фазового состава активных компонентов катализатора от методов синтеза и природы предшественников, а также возможность формирования поверхностных метастабильных фаз, в том числе и с участием атомов устойчивых оксидов, вносят важный вклад в изучение строения каталитических систем, в которых дефектность

поверхности оксидных носителей обуславливает протекание неравновесных фазовых превращений.

V. Наноразмерные сложные железосодержащие оксидные катализаторы, полученные алкоксометодом

1. Железоалюмооксидные катализаторы в реакции жидкофазного окисления гексадекана, кумола и изоамилового спирта

Высокой активностью в жидкофазном окислении углеводородов обладают смешанные железоалюмооксидные катализаторы $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$, полученные алкоксометодом из изопропилата алюминия и ацетилацетоната железа.^{212–216} Методы EXAFS, мёсбауэровской спектроскопии, ЭПР и магнитной восприимчивости позволили изучить эволюцию фазового состава и структуры этих катализаторов на всех стадиях формирования. Полученные данные послужили основой для понимания взаимосвязи между структурой и каталитической активностью этих катализаторов в реакции жидкофазного окисления кумола, гексадекана и изоамилового спирта.

Железоалюмооксидные катализаторы, приготовленные алкоксометодом, остаются рентгеноаморфными на всех этапах формирования — от геля до оксида. По данным магнитной восприимчивости, эти системы антиферромагнитны и содержат высокоспиновые ионы Fe^{3+} , что говорит об образовании в результате золь–гель реакции структурных элементов $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$, в которых ионы железа связаны сверхобменными взаимодействиями антиферромагнитного типа. Эти результаты подтверждены данными EXAFS (табл. 1). Магнитное поведение всех образцов характерно для ансамбля суперпарамагнитных оксидных кластеров с ферримагнитным типом упорядочения.

Сравнение межатомных расстояний в полученных гелях с расстояниями, известными для псевдобемитной и аморфной структур гидроксида алюминия, позволяет предположить, что строению рентгеноаморфных гелей отвечает эмпирическая формула локального октаэдра $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, в котором ионы Al^{3+} изоморфно замещены на ионы Fe^{3+} (см. работу²¹⁵). Однако отсутствие расстояний $\text{Fe}-\text{Fe}(\text{Al})$ с $R = 3.5$ и $4.5 \text{ \AA}$ говорит о том, что ионы железа не распределяются по объему, а образуют тонкую пленку на гранях γ - Al_2O_3 . В результате термообработки происходит микрогетерогенизация матрицы геля, сопровождающаяся образованием как изолированных ионов железа, так и

Таблица 1. Строение комплексов Fe^{3+} в системах $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$ по данным EXAFS.

$\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$	К.ч.	Тип связи	$R, \text{ \AA}$
Гель	6.2 ± 0.8	$\text{Fe}-\text{O}$	1.96
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	3.00
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	3.62
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	4.08
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	4.45
Оксид (2.5 мас. % Fe)	5.4 ± 0.8	$\text{Fe}-\text{O}$	1.96
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	2.60
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	2.84
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	3.10
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	2.84
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	4.40

Таблица 2. Основные кинетические параметры (максимальная скорость $W_{\max}$ и фактор автоускорения φ) реакции окисления гексадекана в присутствии смешанных железоалюмооксидных катализаторов (образцы 2–5) и каталитических систем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % Al_2O_3 (6), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (7).

Образец	Катализатор	Содержание железа, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$W_{\max} \cdot 10^4$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	φ , $\text{моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{с})^{-1}$
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	305	3.3	0.180
2	$\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$	2.5	296	6.0	0.220
3	$\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$	6.2	290	8.4	0.250
4	$\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$	13.6	290	11.2	0.310
5	$\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$	20.0	285	13.0	0.430
6	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % Al_2O_3	63.0	140	4.8	0.225
7	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70.0	190	8.9	0.270

Примечание. В отсутствие катализатора $W_{\max} = 4.7 \cdot 10^4$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\varphi = 0.220$ $\text{моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{с})^{-1}$.

ферромагнитных кластеров оксида железа, проявляющих суперпарамагнитные свойства. Последние формируются, очевидно, в результате удлинения фрагментов $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$. Общая тенденция, которая прослеживается для железоалюмооксидных образцов, состоит в том, что число магнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ последовательно растет с увеличением концентрации включенного железа. Косвенным подтверждением такой модели служат данные по удельной поверхности железоалюминиевых оксидов (табл. 2, образцы 2–5), которая остается практически неизменной при варьировании количества включенного железа.²¹³

Данные мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений показывают, что размер кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах $\text{Fe}-\text{Al}-\text{O}$, содержащих ≤ 10 мас. % Fe, составляет $\sim 3-5$ нм. Для металлооксидов с большим содержанием железа размер формируемых зародышей оксидной фазы Fe_xO_y увеличивается и составляет $\langle d \rangle \approx 8-10$ нм. Образец $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой ансамбль суперпарамагнитных оксидных частиц ($\langle d \rangle \approx 8$ нм) с ярко выраженной магнитной неоднородностью и дефектностью структуры. Все это приводит к созданию структурных и электронных неоднородностей (дефектов), что, вероятно, благоприятствует иницированию процесса жидкофазного окисления субстратов.²¹⁷

Смешанные железоалюмооксидные катализаторы с различным содержанием железа, синтезированные алкоксометодом, были протестированы в реакциях жидкофазного окисления гексадекана (см. табл. 2), кумола (табл. 3) и изоамилового спирта.^{212–216} Для оценки каталитических характеристики образцов 2–5 сравнивались с каталитическими характеристиками образца 6, полученного совместным осаждением гидроксидов железа и алюминия из водных растворов неорганических солей.

Железоалюмооксидные катализаторы, тестировавшиеся в первой реакции, были получены отжигом соответствующих гелей при ступенчатом повышении температуры до 500°C в течение 4 ч.

Каждый из железосодержащих оксидов (образцы 2–7), кроме катализатора 6, промотирует окисление, в то время как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (образец 1) ингибирует процесс. Для образцов 2–5, приготовленных алкоксометодом, значения максимальной скорости реакции окисления при стационарном режиме и фактора автоускорения возрастают с увеличением содержания железа, достигая максимальных величин при 20 мас. %. Разбавление $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксидом алюминия (образец 6) приводит к потере каталитической активности. Образец 6 в ряду железосодержащих образцов можно принять за точку

Таблица 3. Каталитическая активность железоалюмооксидных катализаторов, полученных алкоксометодом, в жидкофазном окислении кумола.

Катализатор	Содержание Fe, мас. %	$W_0 \cdot 10^5$ (см. а)	$W_{\max} \cdot 10^5$ (см. а)	φ (см. б)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70.0	1.20 ± 0.03	1.62 ± 0.03	0.90 ± 0.04
$\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$	1.0	0.40 ± 0.03	1.61 ± 0.03	1.80 ± 0.05
	2.5	0.81 ± 0.03	3.72 ± 0.03	3.62 ± 0.05
	6.2	1.14 ± 0.03	3.90 ± 0.04	4.22 ± 0.04
	13.6	1.12 ± 0.03	3.63 ± 0.04	3.91 ± 0.04

а В $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б в $\text{моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{с})^{-1}$.

отсчета, так как его каталитическая активность пренебрежимо мала, а кинетические параметры реакций с его участием сравнимы с кинетическими параметрами реакции без катализатора.

В табл. 3 приведены кинетические параметры реакции окисления кумола в присутствии железоалюмооксидных катализаторов, полученных алкоксометодом, и в присутствии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что при проведении этой реакции в отсутствие катализатора поглощения кислорода зафиксировано практически не было.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что скорость окисления кумола ($T = 90^\circ\text{C}$) растет по мере увеличения количества железа в образце от 1.0 до 6.2 мас. %, однако при дальнейшем увеличении концентрации железа она незначительно снижается. Аналогичные данные получены для реакций окисления гексадекана и изоамилового спирта.²¹² Анализ кинетических параметров показал, что иницирование окисления субстрата происходит на поверхности активных компонентов, размеры которых влияют на скорость поглощения кислорода.^{216, 217}

Введение небольшого количества алюминия в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не приводит к изменению кристаллического мотива структуры, а также размера микрочастиц. Однако появление немагнитных ионов алюминия в цепочке сверхобменных взаимодействий $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ уменьшает эффективные магнитные моменты подрешеток и значения обменных интегралов и увеличивает разброс в величинах межатомных расстояний. При этом изменяется природа электронных дефектов, что, по-видимому, и сказывается на кинетических параметрах процесса окисления.

Оценка относительного количества магнитных кластеров оксида железа, распределенных на поверхности каталитиче-

ских систем, была проведена на основании данных мёссбауэровской спектроскопии. Было найдено, что возрастание относительного количества этих кластеров способствует пропорциональному росту скорости окисления гексадекана и кумола.^{215, 216}

При исследовании электронного строения магнитоактивных оксидов железа²¹⁷ было выявлено, что поверхность кластеров нестехиометрического $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в катионной и анионной позициях обогащена кристаллографическими дефектами типа катионных вакансий, вокруг которых концентрируются терминальные кислородные связи, способные при термическом возбуждении легко превращаться в активные анион-радикалы.^{217, 218} Формирование феррильных анион-радикалов на поверхности оксида, как и формирование ванадилных, хромилных и молибдилных²¹⁹ поверхностных групп, сопровождается смещением электронной плотности связи Fe—O к атому металла и удлинением межатомного расстояния. Именно высокая реакционная способность анион-радикалов, образуемых при термовозбуждении терминальных атомов кислорода, является, по предположению авторов, причиной повышенной каталитической активности высокодисперсных кластеров нестехиометрического $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Полученные результаты позволяют предположить, что механизм образования и структура железоалюмооксидов различаются в зависимости от метода их синтеза. Так, в процессе совместного осаждения гидроксидов железа и алюминия из водных растворов неорганических солей (см. табл. 2, образец 6) легирование решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ионами алюминия происходит, главным образом, на поверхности частиц. Это приводит к образованию железоалюминиевого оксида со структурой шпинели и, одновременно, к уменьшению удельной поверхности образца по сравнению с образцом, полученным алкоксометодом из органических металлокомплексов. Наличие структурной неоднородности подтверждается магнитными данными, согласно которым в образце присутствуют две магнитные фазы — железоалюминиевой шпинели и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в образцах Fe—Al—O, полученных алкоксометодом, повышение концентрации железа приводит к возрастанию количества активных центров, которыми, по-видимому, являются терминальные атомы кислорода суперпарамагнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, способные к термоактивации. При незначительном увеличении размеров поверхностных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и увеличении их концентрации растет число активных центров, что выражается в симбатном увеличении скорости реакции окисления гексадекана и кумола при увеличении количества железа, включенного в оксид алюминия (рис. 1).

2. Железоалюмооксидные катализаторы в реакции гидрирования СО

Железоалюминиевые оксиды проявляют высокую селективность не только в реакциях окисления, но и гидрирования СО. Результаты детального изучения взаимосвязи между структурными особенностями и каталитической селективностью железоалюминиевых оксидов в указанной реакции были опубликованы в работах^{220, 221}. Структурные исследования проводились методом статической магнитной восприимчивости и мёссбауэровской спектроскопии, причем большинство данных было получено измерениями *in situ*.

В работах^{220, 221} были исследованы железоалюминиевые оксиды с различным содержанием железа, а также железо-

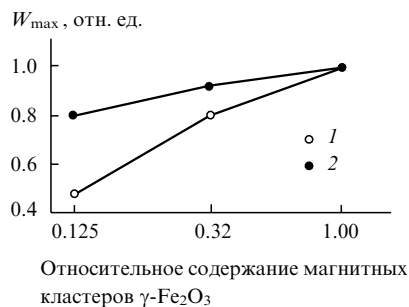


Рис. 1. Зависимости скорости реакций жидкофазного окисления гексадекана (1) и кумола (2) от количества магнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в катализаторах, полученных алкоксометодом.

алюминиевый оксид, допированный цирконием (табл. 4). Все образцы были получены алкоксометодом, аналогично железоалюминиевым оксидам, описанным в разделе V.1, с дальнейшей термообработкой в различных газах (водороде или на воздухе). Согласно данным рентгенофазового анализа, все железосодержащие катализаторы, тестированные в реакции гидрирования СО, рентгеноаморфны.

Из табл. 4 видно, что увеличение количества железа до 8 мас.% (образец С) приводит к росту как суммарной активности, так и степени превращения СО в алкилароматические углеводороды. Следует отметить, что катализаторы А—С проявили высокую селективность в образовании алкилбензолов AlkPh (Alk = $\text{C}_1\text{—C}_8$), причем способ предварительной активации сильно влияет на каталитические свойства конечного катализатора. В отличие от одноступенчатой обработки (H_2), двухступенчатая обработка (O_2 , H_2) образцов А—С приводит к уменьшению их суммарной активности и селективности в образовании низкомолекулярных алкилбензолов (Alk = $\text{C}_1\text{—C}_3$) с одновременным возрастанием селективности в образовании более высокомолекулярных алкилбензолов (Alk = $\text{C}_4\text{—C}_8$). Самую высокую селективность в получении низкомолекулярных алкилбензолов (Alk = $\text{C}_1\text{—C}_3$) показал модифицированный цирконием катализатор С—Zr. Катализатор Е оказался неселективным в реакции восстановления СО в алкилароматические углеводороды независимо от способа предварительной активации.

При дальнейшем увеличении содержания железа в катализаторе (> 8 мас.%) селективность процесса драматически снижается. Поскольку все катализаторы обладают практически одинаковой величиной удельной поверхности ($S_{\text{уд}} = 380\text{—}400\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$), то очевидно, что каталитические свойства зависят от природы железосодержащих центров. Из приведенных данных видно, что синтез алкилароматических углеводородов из СО и H_2 характеризуется более высокой структурной чувствительностью, чем реакция жидкофазного окисления.

На основании данных мёссбауэровской спектроскопии было показано, что предварительная активация гелей значительным образом влияет на строение катализаторов. Так, образцы А—С, прошедшие одноступенчатую активацию (H_2), содержат высокоспиновые ионы Fe^{2+} и ионы Fe^{3+} в матрице аморфного оксида алюминия. Кластеров $\alpha\text{-Fe}$ в образцах А—С, прошедших одноступенчатую активацию, обнаружено не было даже при обогащении ^{57}Fe . Напротив, двухступенчатая активация (O_2 , H_2) образцов А—С приводит к образованию металлического железа наряду с парамагнитными оксидами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Таблица 4. Суммарная активность и выход продуктов реакции гидрирования СО в присутствии железоалюмооксидных катализаторов, полученных алкоксометодом.

Катали- затор	Коли- чество железа, мас. %	Активация	W (см. ^а)	Жидкие продукты, %				Газообразные продукты, %	
				AlkPh		алкены	алканы	C ₁ – C ₅	CO ₂
				C ₁ – C ₃ -Ph	C ₄ – C ₈ -Ph				
A	2.5	(H ₂)	0.6	48.3	Сл.	Сл.	Сл.	2.5	49.2
		(O ₂ , H ₂)	0.4	27.3	6.2	Сл.	Сл.	2.0	64.0
B	5.6	(H ₂)	1.8	46.0	Сл.	Сл.	Сл.	3.0	51.0
		(O ₂ , H ₂)	1.1	30.0	8.0	Сл.	Сл.	3.5	58.5
C	8.0	(H ₂)	3.5	48.0	Сл.	Сл.	Сл.	3.2	48.8
		(O ₂ , H ₂)	1.6	30.0	11.8	Сл.	Сл.	3.5	54.7
C – Zr (Zr = 0.4 мас. %)	8.0	(O ₂ , H ₂)	0.7	52.0	Сл.	Сл.	Сл.	3.0	45.0
D	15.0	(H ₂)	2.5	Сл.	2.0	6.0	20.0	8.0	64.0
		(O ₂ , H ₂)	1.7	Сл.	Сл.	3.0	22.0	10.0	65.0
E	20.0	(H ₂)	1.4	Сл.	Сл.	5.0	21.0	8.4	65.6
		(O ₂ , H ₂)	1.1	Сл.	Сл.	2.0	20.0	11.0	67.0

Примечание. Принятые обозначения: (H₂) — активация гелей обработкой водородом при 400°C, 1 атм, 4 ч; (O₂, H₂) — активация гелей двухступенчатой последовательной обработкой на воздухе при 500°C, 1 атм, 4 ч и водородом при 400°C, 1 атм, 4 ч;²²¹ Сл. — следовые количества. ^a W — скорость конверсии СО в мкмоль · л⁻¹ · мин⁻¹.

Наибольшей активностью в синтезе алкилароматических углеводородов из СО и H₂ обладает катализатор **C**, прошедший одноступенчатую активацию.²²⁰ На основании данных мёсбауэровской спектроскопии было показано, что этот катализатор представляет собой смесь карбида железа (магнитоупорядоченных кластеров χ -Fe₂C₅, размер которых в среднем составляет 3 ± 0.5 нм) и железозамещенной шпинели γ -Fe_xAl_{2-x}O₃.

Строение катализатора **E**, содержащего наибольшее количество железа, после обработки водородом (H₂) существенно отличалось от строения катализаторов **A**–**D**. После восстановления почти весь образец **E** превращался в смесь α -Fe (~46%) и γ -Fe_xAl_{2-x}O₃ с высокоспиновыми ионами Fe³⁺ (~29%) и Fe²⁺ (~25%). Однако низкотемпературные мёсбауэровские измерения показали присутствие в образце **E** малых ферритмагнитных кластеров шпинели. В результате этот катализатор оказался наиболее восстановленным, что коррелирует с практически полной потерей селективности в реакции получения алкилароматических углеводородов.

Сравнение степени восстановления катализаторов **C** после одно- и двухступенчатой активации показывает, что селективность в реакции получения алкилбензолов тем выше, чем ниже степень восстановления катализатора. Причиной этого, вероятно, является превращение части исходного геля **C** в нанокластеры со структурой магнетита после обработки кислородом.

Наиболее восстановленным после реакции гидрирования СО оказался катализатор **E**. Было найдено, что относительное содержание металлического железа (α -Fe) в этом образце достигает ~87%.

Результат двухступенчатой активации катализатора **C**–**Zr** оказался аналогичен результату одноступенчатой активации образцов **A**–**C**. Проанализировав структурные особенности самого селективного катализатора **C**–**Zr**, авторы пришли к выводу, что модификация цирконием выражается в двух явлениях. Во-первых, замещение атомов алюминия ионами циркония приводит к искажению локальной симметрии катионных позиций структуры и изменению

мёсбауэровских параметров ионов Fe³⁺. Во-вторых, Zr ингибирует подвижность решеточного кислорода, замедляя тем самым процесс образования магнитных кластеров и, тем более, их агрегацию.

По данным мёсбауэровской спектроскопии, допированный цирконием катализатор состоит из малых кластеров оксида железа с $\langle d \rangle \approx 3-7$ нм, матрицы γ -Fe_xZr_yAl_{2-x-y}O₃, включающей изолированные ионы Fe³⁺ и Fe²⁺, и новой магнитной структуры (ее относительное содержание не более 3–5%). Данная структура, параметры спектра которой весьма близки к параметрам спектра карбида железа Fe₂C, может быть определена как промежуточная между ферритом (тетрагональным мартенситом) и карбидом Fe_{2-x}C. В работе²²⁰ также проанализирована роль кислородных вакансий в процессе роста углеводородной цепи.

Авторы пришли к выводу, что стабилизация структуры железоалюминиевого оксида ионами циркония позволяет сохранить в ходе эволюции катализатора железосодержащие частицы в однородном высокодисперсном состоянии, что способствует повышению селективности такого катализатора в образовании низкомолекулярных алкилбензолов из СО и H₂.

3. Процесс формирования двойных оксидов Fe_xM_{1-0.75x}O_{2±δ} (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) из гелей, полученных алкоксоcинтезом

Интересные результаты были получены³⁵ при исследовании процесса формирования двойных железосодержащих оксидов общей формулы Fe_xM_{1-0.75x}O_{2±δ} (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) из соответствующих гелей, синтезированных алкоксометодом. Данные элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также магнитной восприимчивости показали, что рентгено-аморфные гели, синтезированные из ацетилацетоната железа(III) и тетра(изобутокс)титана или тетра(изопропокс)циркония, содержат органические фрагменты исходных комплексов и ионы металлов. Термообработка этих гелей при 500°C в течение 6 ч приводит к потере органических фраг-

ментов и кристаллизации. По данным РФА, в результате получаются твердые растворы изоморфного замещения с эмпирической формулой $\text{Fe}_x\text{Zr}(\text{Ti})_{1-0.75x}\text{O}_{2\pm\delta}$ ($0.01 < x < 0.17$ в системе $\text{Fe}-\text{Zr}-\text{O}$ и $0.01 < x < 0.14$ в системе $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{O}$).

Методом EXAFS показано, что в железацирконийоксидном геле образуются малые кластеры со структурой, близкой ZrO_2 , которые сшиты между собой органическими фрагментами или ионами железа в октаэдрическом окружении. Для геля $\text{Fe}-\text{ZrO}_2$ найдены три основных межатомных расстояния: $R = 1.94 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}-\text{O}$), $R = 3.12 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}-\text{Fe}$) и $R = 3.30 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}-\text{Zr}$). В образовавшемся после кристаллизации образце помимо этих связей с участием ионов железа были найдены два межатомных расстояния $R = 2.14$ и $3.61 \text{ \AA}$, которые были отнесены к связям $\text{Zr}-\text{O}$ и $\text{Zr}-\text{Zr}$ соответственно. Незначительное изменение межатомных расстояний с участием атома Fe после кристаллизации железацирконийоксидного образца свидетельствует о том, что формирование структуры оксида железа начинается уже в геле, а во время кристаллизации происходит лишь удаление органических фрагментов, которое способствует стягиванию кубических полиэдров ZrO_2 , образовавшихся в геле. В результате образуется кубический металлооксид ZrO_2 с небольшими искажениями структуры, на гранях которого эпитаксиально наращивается пленка из Fe_2O_3 . Из-за большой разницы в расстояниях $\text{Zr}-\text{O}$ и $\text{Fe}-\text{O}$ на грани ZrO_2 может находиться не более одного слоя Fe^{3+} . Поэтому наблюдаемое расстояние $\text{Fe}-\text{Fe}$ $3.13 \text{ \AA}$, по-видимому, относится к ионам железа, принадлежащим разным кластерам ZrO_2 .

Таким образом, структура железацирконийоксидного катализатора представляет собой уплотненные кубические кластеры оксида циркония с $\langle d \rangle \approx 10-12 \text{ нм}$, на гранях которых формируются эпитаксиальные пленки оксида железа.

Формирование структуры сложного оксида $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-0.75x}\text{O}_{2\pm\delta}$ также начинается в процессе алкоксо-синтеза и проходит аналогично формированию $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-0.75x}\text{O}_{2\pm\delta}$.⁷ В системе $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{O}$ ионы железа также, как и в цирконатном аналоге, не встраиваются в структуру TiO_2 , а стабилизируются на плоскости (110), заполнение которой ионами железа происходит не полностью. Таким образом, полученные алкоксометодом наноструктурированные материалы представляют собой высокодисперсные частицы оксидов титана или циркония, стабилизированные ионами железа.³⁵ Такая стабилизация обуславливает низкую каталитическую активность и высокую селективность этих систем в синтезе газообразных олефинов C_2-C_5 и жидких ароматических соединений из CO и H_2 .

Поскольку составляющей частью образца $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-0.75x}\text{O}_{2\pm\delta}$ является оксид титана, естественно было предположить проявление этим смешанным оксидом каталитической активности в фотореакциях, что и было сделано в работе²²². Авторы исследовали структуру коллоидного наноразмерного железотитанатного катализатора, полученного алкоксометодом из тетра(изопропокси)титана и ацетилацетоната железа(III), и его каталитическую активность в тестовой реакции окисления метанола. Сравнение структуры и каталитической активности монометаллического TiO_2 и смешанных железотитановых оксидов, полученных алкоксометодом из неорганических или органических предшественников, привело к весьма интересным выводам.

Методы ПЭМ ВР и крио-ПЭМ показали, что все изученные титансодержащие коллоидные фотокатализаторы характеризуются практически одинаковыми размерами частиц ($2-3 \text{ нм}$) и одинаковой структурой (анатаза) вне

зависимости от типа исходных реагентов. В отличие от авторов работы³⁵, которые считают, что ионы железа формируют пленку на гранях TiO_2 , не встраиваясь в решетку оксида титана, авторы работы²²² предположили, что ионы железа встраиваются в решетку TiO_2 , однако каких-либо четких доказательств этого вывода в публикации не содержится. Несмотря на обнаруженное структурное подобие исследуемых титансодержащих образцов, полученных из неорганических и органических предшественников, они проявили различную каталитическую активность. Самую высокую фотоактивность показал железотитанатный катализатор, полученный из органических предшественников (в качестве фотокаталитической характеристики использовался квантовый выход образования формальдегида). Это связано с образованием надмолекулярной структуры в данном материале, а именно, с образованием цепных агрегатов. Результатом формирования такой структуры является возможность передачи энергии от частицы к частице, что делает доступными для фотокатализа молекулы субстрата, адсорбированные в любом месте данного коллоидного агрегата (эффект «антенны»). Таким образом, было показано, что наноструктурированные железотитанатные катализаторы, синтезированные алкоксометодом из органических предшественников, могут являться приповерхностными ловушками зарядов.

VI. Влияние размерного фактора на каталитические свойства железоксидных катализаторов, нанесенных на пористые подложки

1. Наночастицы оксида железа, нанесенные на пористый TiO_2

Анализ ряда публикаций²²³⁻²²⁶ по синтезу и каталитическим свойствам железоксидных образцов, полученных ультразвуковым методом, позволяет выявить зависимость их каталитической активности в реакции окисления циклогексана от размерных характеристик катализатора.

В работе²²³ представлены результаты окисления циклогексана в присутствии наноструктурированных рентгено-аморфных оксидов FeO/TiO_2 , полученных нанесением оксида железа из раствора пентакарбонила железа в декалине на поверхность промышленного оксида титана (Degussa P25) ультразвуковым методом на воздухе. Структура и размер частиц полученного катализатора были установлены методами РФА и ПЭМ. Было найдено, что размер сферических частиц FeO/TiO_2 составляет 40 нм . Они представляют собой оксид титана, покрытый высокодисперсными наночастицами оксида железа размером $5-10 \text{ нм}$. Использование данного катализатора в реакции окисления циклогексана кислородом (1 атм , 70°C) приводит к смеси циклогексанола и циклогексанона в соотношении $1.5:1$ (конверсия — 16.5% , селективность — 90%).

Проведение тестовой реакции в присутствии высокодисперсного оксида железа ($\langle d \rangle \approx 8-10 \text{ нм}$), также полученного ультразвуковым методом,^{224,226} свидетельствует о его более низкой каталитической активности (конверсия 11%), но более высокой селективности (до 95%). Соотношение циклогексанол : циклогексанон в этом случае составляет $2.3:1$.

Реакция окисления циклогексана с использованием оксида железа, нанесенного на мезопористый оксид титана, который был предварительно синтезирован золь-гель методом из тетра(изопропокси)титана, протекала в мягких усло-

виях (O_2 , 1 атм, $70^\circ C$).²²⁵ Данный катализатор с удельной поверхностью, равной $570 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, усредненным размером пор 1.3 нм и объемом пор $0.23 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, показал наибольшую активность (конверсия циклогексана — 26%) в ряду описанных выше высокодисперсных железоксидных образцов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование в качестве катализатора наноструктурированных нанесенных оксидов железа более эффективно, чем использование ненанесенного оксида железа.

2. Суперпарамагнитные нанокластеры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нанесенные на силикатные матрицы

Стабилизация кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в слоистой матрице оксида кремния делает эти системы эффективными катализаторами в реакциях превращения хлорзамещенных олефинов²²⁷ и селективного окисления сероводорода, содержащегося в природном газе, до серы.²²⁸ Активность таких катализаторов во много раз превышает активность других нанесенных катализаторов на основе γ -оксида железа.²²⁹ Было найдено, что существенное влияние на каталитические характеристики данных гетерогенных систем оказывают размерный фактор, определяемый природой подложки, и электронное состояние нанокластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Методами макроскопической намагниченности в диапазоне температур от 2 до 300 К и мёсбауэровской спектроскопии при 300 К были исследованы нанокластеры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нанесенные на активированные матрицы силикагеля (АМС, удельная поверхность после активации $340 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)²³⁰ и кремнезема (АМК, удельная поверхность после активации $350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$),²²⁷ полученные кислотным травлением силикагеля КСК-2 глобулярной структуры в первом случае и природного вермикулита во втором. Образцы синтезировали методом пропитки АМК или АМС раствором ацетилацетоната железа(III) определенной концентрации в толуоле с последующим высушиванием на воздухе, вакуумированием и прокаливанием при $550^\circ C$. Все образцы — 2.5 Fe/АМС, 2.5 Fe/АМК, 4.5 Fe/АМК, 18 Fe/АМК (цифры показывают процентное содержание железа в образце) — были рентгеноаморфными.

Образцы 2.5 Fe/АМК и 2.5 Fe/АМС оказались магнитно-неоднородными и содержали по две различные магнитные фазы каждый. Комплексное исследование строения показало, что этими фазами являются магнитно-упорядоченные наноразмерные кластеры и парамагнитные ионы железа, встроенные в решетку оксида кремния. Причем различие магнитных свойств образцов 2.5 Fe/АМС и 2.5 Fe/АМК обуславливается тем, что на поверхности силикагеля формируются более крупные по размеру суперпарамагнитные кластеры железа с антиферромагнитной подрешеткой. Существенный вклад в магнитные свойства вносят парамагнитные ионы железа, образующие комплексы с ионами кислорода силикатных матриц. Кластеры оксида железа, нанесенные на АМК, имеют более узкое распределение по размерам, чем нанесенные на АМС.

Присутствие малых магнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах 2.5 Fe/АМК и 2.5 Fe/АМС подтверждается данными прямого и обратного намагничивания образцов при $T = 2 \text{ К}$.²³¹ На рис. 2 представлены гистерезисные кривые, типичные для магнитно-упорядоченного материала, в данном случае для суперпарамагнитных кластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером $\langle d \rangle \approx 2-3 \text{ нм}$. После реакции зависимость намагниченности от поля при 2 К носит линейный характер (линия *ab*, проходящая через начало координат). Анализ

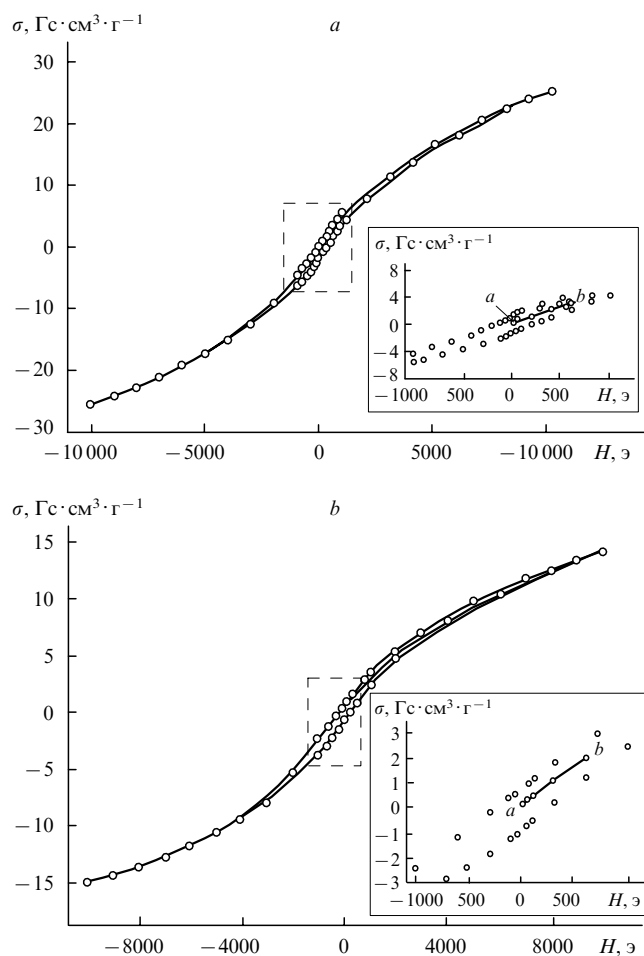


Рис. 2. Изотермы намагниченности σ (в расчете на 1 г Fe) при $T = 2 \text{ К}$ образцов 2.5 Fe/АМК (a) и 2.5 Fe/АМС (b).

На врезках приведены части гистерезисной кривой в увеличенном масштабе.

мёсбауэровских спектров и магнитных свойств образцов позволяет предположить, что в процессе каталитической реакции ионы Fe^{3+} в нанокластерах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ под воздействием хлорсодержащего реагента частично восстанавливаются до ионов Fe^{2+} , входящих в комплекс, в котором лигандами служат ионы хлора и ионы кислорода силикатной матрицы. Это, вероятно, и является причиной высокой каталитической активности наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

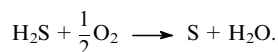
По данным мёсбауэровской спектроскопии, при увеличении концентрации железа в АМК до 4.5 и 18.0 мас.% в слоистой матрице кремнезема наряду с малыми по размеру нанокластерами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\langle d \rangle \approx 2-3 \text{ нм}$) формируются более крупные нанокластеры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размер которых, по данным намагничивания, оценивается как 6–8 нм. При этом с ростом содержания железа относительная доля более крупных нанокластеров увеличивается от 0.34 (4.5 Fe/АМК) до 0.50 (18 Fe/АМК).²³¹

Кластеры железа в силикатной матрице различаются по размеру, а их магнитные свойства отражают суммарный вклад этих частиц, а также агрегированных систем, включающих в себя эти частицы.

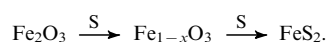
Наибольшую каталитическую активность проявил образец на активированной матрице кремнезема с содержанием Fe 2.5 мас.%, в котором присутствуют ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в

парамагнитном состоянии. Активность катализатора повышается с появлением магнитно-упорядоченных нанокластеров $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формирующихся при увеличении содержания железа в катализаторе до 15 мас. %.

Железосодержащие системы на АМК проявляют высокую активность в реакции селективного окисления содержащегося в природном газе сероводорода до серы.²²⁸



Эта реакция имеет важное значение для очистки газобразных продуктов Клаус-процесса от токсичного сероводорода и относится к так называемым адсорбционно-каталитическим реакциям. Это означает, что выделяемая сера откладывается в порах катализатора, в результате чего большие кластеры железа, нанесенные на поверхность различных носителей, быстро превращаются в устойчивые и неактивные сульфиды железа, что приводит к потере катализатором активности.²³²



Сильное взаимодействие ионов железа с подложкой АМК позволяет нанокластерным катализаторам $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{АМК}$ дольше сохранять активность. Было найдено, что в присутствии этой системы количественное превращение сероводорода в серу происходит уже при комнатной температуре.²³³

На рис. 3 представлена зависимость степени конверсии сероводорода от объема пропущенного газа в присутствии катализатора 2.5 Fe/AMK, включающая стадию регенерации последнего. Из рисунка видно, что после пропускания 13 600 см³ газа, содержащего 0.5 об.% H₂S, активность катализатора снижается в результате отложения на его поверхности элементарной серы. После стадии регенерации (выплавки серы с поверхности) активность катализатора возвращается к первоначальному уровню, обеспечивая практически количественное превращение сероводорода.

При 150–170°C и объемной скорости подачи газа, содержащего сероводород, до 5000 ч⁻¹ активность катализатора сохраняется долгое время, а остаточное содержание серо-

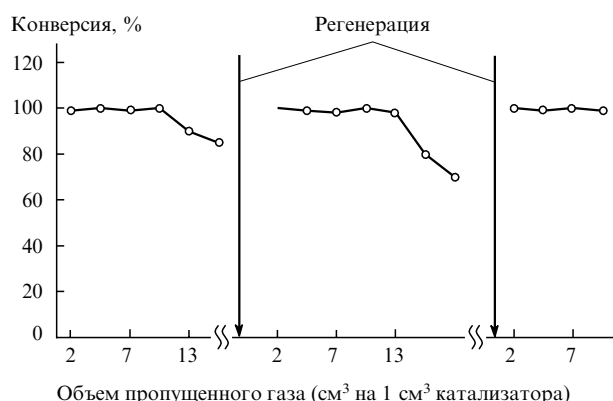


Рис. 3. Зависимость степени конверсии сероводорода от объема пропущенного газа в присутствии катализатора 2.5Fe/AMK. Стрелками отмечены стадии регенерации последнего. Состав газа, об. %: H₂S — 0.5, воздух — 1.25, CH₄ — баланс. T = 25 – 35°C.

дорода в газе на выходе из реактора не превышает 2–5 ppb.^{233, 234} Данные, полученные при изучении активности и эволюции строения катализатора во время протекания каталитического процесса, позволили предложить механизм протекания катализа. Согласно этому механизму, обменные реакции между ионами серы и атомами кислорода протекают с участием терминальных атомов кислорода нестехиометрического оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированного матрицей АМК, с последующей стадией осаждения элементной серы на поверхности катализатора. Регенерация каталитического центра происходит путем присоединения молекул кислорода, вводимого в небольшом количестве в реакционную зону, к восстановленным ионам железа.^{227, 235}

3. Железосодержащие оксидные катализаторы в реакции гидрогенизации органической массы бурого угля (ОМУ)

а. Модель взаимодействия ионов железа с поверхностью ОМУ

Процессы гидрогенизации органической массы угля в углеводороды является стратегическим направлением в области получения ненефтяного топлива, что объясняется существенно более высокими природными запасами угля по сравнению с нефтяными и газоконденсатными запасами. Невысокий интерес к этой проблеме, впрочем, как и к другим альтернативным подходам, был связан, главным образом, с доступностью нефтяного сырья. Однако тенденция истощения нефтегазовых ресурсов обуславливает необходимость решения этой проблемы. Развитие методов переработки органической массы угля в углеводороды имеет свою богатую историю.^{236–238} Использование принципов формирования наноразмерных каталитических систем непосредственно на поверхности перерабатываемого угля и изучение генезиса активных компонентов в реакции гидрогенизации органической массы бурого угля является новым и перспективным подходом к решению данной задачи. Следует отметить, что в литературе недостаточно сведений о строении и эволюции каталитических систем, используемых в этой области.

Способность ионов железа образовывать на поверхности носителей устойчивые при высоких температурах и значительных давлениях наноразмерные нестехиометрические кластеры оксидов позволяет создавать эффективные гетерогенные системы с высокоразвитой удельной поверхностью. Это важное свойство мы использовали для создания катализатора гидрогенизации ОМУ. В результате исследования с помощью прецизионных магнитных методов нам удалось проследить изменения координационного окружения ионов железа на поверхности ОМУ в процессе образования нанокластеров оксидов и их последующие фазовые превращения. Было естественным предположить, что активность используемых катализаторов в большой степени зависит от природы исходных комплексов железа, применяемых для иммобилизации на активной поверхности угля, а также от структуры железосодержащих центров, формируемых в процессе гидрогенизации. В связи с этим нами было изучено взаимодействие ацетилацетонатных моно- и биметаллических железосодержащих комплексов, используемых в качестве предшественников, с поверхностью бурого угля.^{239, 240}

Монометаллический железоокисный катализатор был получен металлизмом ацетилацетоната трехвалентного железа, нанесенного из ароматического растворителя непосредственно на поверхность угля. Найдено, что хемосорбция

ацетилацетоната железа протекает на межфазной границе органической массы и неорганических включений угля, приводя к частичному разложению исходного комплекса.^{239, 240} В процессе гидрогенизации железосодержащая компонента формируется преимущественно в виде нестехиометрических оксидных частиц со структурой шпинели: фактор нестехиометрии изменяется от $x \text{ FeO} \cdot y \text{ Fe}_2\text{O}_3$ до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На основании данных, полученных методами статической магнитной восприимчивости и мёссбауэровской спектроскопии, предложена следующая модель взаимодействия ионов железа с поверхностью ОМУ. Ацетилацетонат железа адсорбируется в дефектных разупорядоченных областях массива угля и частично разлагается на его межфазной границе с неорганическими включениями (α -кварца, кремнезема, оксидов железа и алюминия, кальцита). В процессе гидрогенизации водород прежде всего реагирует с углеродом, находящимся в этих квазиаморфных областях матрицы, что приводит к разрыву связи $\text{Fe} - \text{C}$. По мере превращения ОМУ в углеводороды оксидные соединения железа оседают на поверхности неактивного массива углерода. Одновременно происходит их восстановление, рекристаллизация и образование кластеров со структурой обращенной шпинели типа магнетита.²³⁹ Экспериментальные данные указывают также на образование металлических кластеров железа, которые в дальнейшем подвергаются окислению кислородом, содержащимся в угле, и переходят в устойчивое состояние суперпарамагнитных оксидных частиц. В результате процесса гидрогенизации угля железо накапливается в твердом остатке в виде массивных блоков нестехиометрического магнетита.

6. Фазовые превращения наноразмерных моно- и биядерных железокобальтсодержащих катализаторов на поверхности ОМУ

Продолжая поиск эффективных катализаторов для гидрогенизации органической массы угля, мы изучили каталитические свойства и особенности строения железокобальтовых катализаторов, полученных из моно- и гетероядерных ацетилацетонатов металлов.²⁴¹

Гетероядерный железокобальтовый ацетилацетонат был синтезирован путем анодного электрохимического растворения в ацетилацетоне сплава железа и кобальта. Металлосодержащие комплексы наносили на поверхность предварительно высушенного угля из ароматического растворителя. Суммарное количество нанесенного металла не превышало 1.5 мас.%. В качестве жидкофазного донора

водорода использовали тетралин и фракцию битуминозной нефти, кипящую выше 350°C. Строение катализаторов изучали методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Из табл. 5 видно, что биметаллические катализаторы и железосодержащий катализатор после восстановления обеспечивают достаточно высокие конверсию ОМУ и выход жидких продуктов.

По данным мёссбауэровской спектроскопии, в образце 2 после опыта обнаружены два типа структур: первая — переходная от Fe_3O_4 к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, соответствующая микрокристаллитам нестехиометрического магнетита размером 100–200 нм, вторая — соответствующая структуре нестехиометрического пирротита Fe_{1-x}S . В спектрах также присутствуют парамагнитные дублеты высокоспиновых ионов Fe^{2+} и ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} или гидроксильных групп, распределенных, вероятнее всего, в матрице непрореагировавшей ОМУ.

В работе²⁴² изучена зависимость между фазовым составом железосодержащих компонентов и степенью конверсии ОМУ. Было найдено, что возрастание каталитической активности коррелирует с увеличением относительного содержания кластеров металлической фазы и снижением содержания кластеров пирротита. Межатомные расстояния между ионами железа и кобальта в смешанном оксиде, полученном из биметаллического железокобальтового ацетилацетонатного комплекса, существенно короче, чем в оксиде, полученном из смеси монометаллических ацетилацетонатных комплексов данных металлов. В силу этого именно в первом случае происходит формирование наноразмерных интерметаллических активных компонентов, что и приводит к увеличению каталитической активности (табл. 5, образцы 6 и 7). Напротив, использование монометаллических ацетилацетонатных комплексов в качестве предшественников катализатора приводит к образованию нестехиометрических магнетита и пирротита вместо активных металлических частиц. Исходя из этого сравнения, можно заключить, что частицы железокобальтового интерметаллида обладают устойчивостью по отношению к сере и кислороду, содержащимся в составе угля.

Синтезированный гетерометаллический железокобальтовый ацетилацетонатный комплекс оказался перспективным предшественником катализаторов процесса переработки бурого угля в смеси с битуминозной нефтью, используемой в качестве пастообразователя. Конверсия органической массы смешанного сырья в этом случае достигает 88% при выходе жидкой углеводородной фракции ~65%.

Таблица 5. Гидрогенизация бурого угля в среде тетралина в присутствии моно- и гетероядерных металлосодержащих комплексов ($P = 10 \text{ МПа}$, $\tau = 2 \text{ ч}$).

Образец	Нанесенный комплекс	Содержание металлов, мас. %		$T_{\text{оп}}, \text{ K}$	Конверсия ОМУ, %	Выход жидких продуктов, %	Выход газов, %	
		Fe	Co				углеводороды	$\text{CO} + \text{CO}_2$
1	Без нанесения			653	32.5	27.0	2.8	2.7
2	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1.5		653	68.0	56.5	4.5	8.0
3	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1.5		693	86.0	59.3	14.7	12.0
5	$\text{Co}(\text{acac})_2$		1.5	653	78.0	52.5	14.7	10.8
6	$\text{FeCo}_x(\text{acac})_y$	0.45	1.05	653	86.0	61.0	12.5	11.6
7	$\text{FeCo}_x(\text{acac})_y$	0.45	1.05	693	90.0	66.1	13.7	10.2
8	$\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Co}(\text{acac})_2$	0.45	1.05	653	74.0	46.7	15.9	11.4
9	$\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Co}(\text{acac})_2$	0.94	0.56	653	70.0	46.3	12.8	10.9

Таким образом, в ряде работ^{239–242} показана высокая каталитическая активность высокодисперсных железосодержащих оксидных и железокобальтовых интерметаллических кластеров, получаемых из металлооксидных предшественников и стабилизированных на межфазной границе углеродных гранул и природных неорганических оксидных примесей.

VII. Заключение

Представленные в обзоре работы по исследованию смешанных медь- и железосодержащих катализаторов на основе оксидов различных металлов демонстрируют значительные достижения в области гетерогенного катализа за последние 20 лет. Разработанные различными исследователями модифицированные методики синтеза таких катализаторов, в частности золь–гель процесса, позволили получить материалы, каталитические свойства которых сравнимы, а в некоторых реакциях и превосходят свойства катализаторов, содержащих благородные металлы.

Анализ приведенных результатов показал, что алкоксометоды играют особую роль в создании сложных металлооксидных катализаторов. Введение допирующих ионов переходных металлов в оксидную матрицу на стадии гелеобразования приводит к формированию твердых растворов замещения лишь на поверхности оксидной матрицы. Для формирования оксидов с однородным распределением допантов по всему объему требуются более высокие температуры отжига. Это обуславливает привлекательность алкоксометодов для направленного синтеза гетерогенных катализаторов, в которых высокодисперсные активные центры на поверхности различных носителей имеют сложную структуру.

Применение алкоксометода с использованием фосфорсодержащих темплатов в синтезе титанатных катализаторов привело к созданию материалов, обладающих уникальными свойствами. Так, полученные однофазные оксиды $P_xTi_{1-0.75x}O_{2\pm\delta}$, помимо узкого распределения микрокристаллитов по размерам, обладают однородной пористостью. При этом размеры пор можно регулировать от 2 до 4 нм, изменяя объем молекул фосфорсодержащего предшественника. Мембраны, созданные на основе этих оксидов, проявили анизотропию каталитических свойств в зависимости от направления потока газообразного субстрата, что делает возможным создание на их основе мембранно-каталитического диода.

На сегодняшний день одной из важнейших задач гетерогенного катализа является исследование полиморфизма активных компонентов на границе раздела фаз с носителем, а также кооперативных взаимодействий между нанокластерами, в том числе и в процессе эволюции каталитических систем. Показано, что многие наноструктурированные металлооксиды формируются в виде метастабильных фаз. Фазовые превращения активных компонентов катализаторов зависят как от метода синтеза в целом (пропитка, соосаждение, золь–гель процесс и др.), так и от многочисленных параметров реакции (например, типа металлосоодержащих предшественников, природы и структуры носителей, введения темплатов и т.п.). Установление закономерности «метод и условия синтеза катализатора → структура катализатора → каталитические свойства», несомненно, определяется возможностями современной базы физико-химических методов исследования, позволяющими изучать строение активных центров и механизмы протекания реакций на них.

В ряде работ по железосодержащим смешанным оксидам, являющимся рентгеноаморфными на всех стадиях своего формирования, наглядно продемонстрирована перспективность сочетания спектроскопических и магнитных методов исследования строения катализаторов. Детальное изучение наноструктурированных смешанных железосодержащих оксидов, полученных как алкоксометодами, так и нанесением на различные подложки, выявило целый пласт новых материалов, являющихся эффективными и экономичными катализаторами в ряде важных промышленных процессов, таких как переработка органической массы угля в углеводороды, образование алкилароматических углеводородов из CO и H₂ и др.

Среди прочих результатов следует отметить необычные превращения нанокластеров, содержащих атомы Pt и Pd, которые протекают в метастабильных неравновесных системах на поверхности оксида алюминия, характеризующейся повышенной концентрацией дефектов. Впервые установлено, что восстановление алюмоплатинового катализатора приводит к формированию интерметаллических платиноалюминиевых кластеров, распределенных на поверхности оксидной матрицы.

В целом, результаты, приведенные в обзоре, могут рассматриваться как новый этап в направленном синтезе смешанных металлооксидных катализаторов, в которых дефектность поверхности и нестехиометричность состава обуславливают протекание неравновесных фазовых превращений, приводящих к формированию активных компонентов.

Литература

1. N.Ya.Turova, E.P.Turevskaya, V.G.Kessler, M.I.Yanovskaya. *Chemistry of Metal Alkoxides*. Kluwer Academic Publ., Amsterdam, 2001
2. G.Frenzer, W.F.Maier. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 281 (2006)
3. D.A.Ward, E.I.Ko. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 421 (1995)
4. M.A.Cauqui, J.M.Rodríguez-Izquierdo. *J. Non-Cryst. Solids*, **147–148**, 724 (1992)
5. M.Fernández-García, A.Martínez-Arias, J.C.Hanson, J.A.Rodríguez. *Chem. Rev.*, **104**, 4063 (2004)
6. I.E.Wachs. *Catal. Today*, **100**, 79 (2005)
7. K.R.M.Rao, F.E.Huggins, V.Mahajan, G.P.Huffman, V.U.S.Rao, B.L.Bhatt, D.B.Bukur, B.H.Davis, R.J.O'Brien. *Top. Catal.*, **2**, 71 (1995)
8. S.Li, G.D.Meitzner, E.Eglesia. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5743 (2001)
9. P.S.Sai Prasad, J.W.Bae, K.-W.Jun, K.-W.Lee. *Catal. Surv. Asia*, **12**, 170 (2008)
10. N.D.Spencer, R.C.Schoonmaker, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **74**, 129 (1982)
11. M.Boudart, D.G.Löffler. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5763 (1984)
12. J.Sehested, C.J.H.Jacobsen, E.Törnqvist, S.Rokni, P.Stoltze. *J. Catal.*, **188**, 83 (1999)
13. A.Corma. *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997)
14. G.Gottardi. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 479 (1989)
15. E.Coker, J.C.Jansen, J.A.Martens, P.A.Jacobs, F.DiRenzo, F.Fajula, A.Sacco Jr. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **23**, 119 (1998)
16. В.И.Бухтияров, И.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
17. J.A.Schwarz. *Chem. Rev.*, **95**, 477 (1995)
18. S.P.Jiang. *Mater. Sci. Eng. A*, **418**, 199 (2006)
19. G.A.Somorjai, J.Y.Park. *Top. Catal.*, **49**, 126 (2008)
20. V.Meille. *Appl. Catal. A*, **315**, 1 (2006)
21. J.E.Sunstrom IV, W.R.Moser, B.Marshik-Guerts. *Chem. Mater.*, **8**, 2061 (1996)

22. A.G.Chakinala, P.R.Godate, A.E.Burgess, D.H.Bremmer. *Chem. Eng. J.*, **152**, 498 (2009)
23. L.S.Ott, R.G.Finke. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 1075 (2007)
24. R.V.Kumar, Y.Diamant, A.Gedanken. *Mater. Chem.*, **12**, 2301 (2000)
25. Пат. 2234979 Россия (2004)
26. У.Ф.Завьялова, В.Ф.Третьяков, Т.Н.Бурдейная, В.В.Лунин, Н.Б.Шитова, Н.Д.Рыжова, А.Н.Шмаков, А.И.Низовский, П.Г.Цырульников. *Кинетика и катализ*, **46**, 795 (2005)
27. R.C.Mehrotra, A.K.Ray. *Polyhedron*, **10**, 1103 (1991)
28. A.Pintar, J.Batista, S.Hocevar. *J. Colloids Interf. Sci.*, **285**, 218 (2005)
29. Y.Abe, T.Gundji, Y.Kimata, M.Kuzamator, A.Kasaor, T.Misonj. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 21 (1990)
30. D.Gamarra, G.Munuera, A.B.Hungria, M.Fernández-Garcia, J.C.Conesa, P.A.Midgley, X.Q.Wang, J.C.Hanson, J.A.Rodriguez, A.Martinez-Arias. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11026 (2007)
31. M.Schultz, E.Matijević. *Colloids Surf. A*, **131**, 173 (1998)
32. J.G.Morales, R.R.Clemente, E.Matijević. *J. Colloid Interf. Sci.*, **151** (2), 555 (1992)
33. J.Livage. *J. Solid State Chem.*, **64**, 322 (1986)
34. D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, D.P.Gau. *Metal Alkoxides*. Academic Press, London; New York; San Francisco, 1978
35. M.V.Tsodikov, O.V.Bukhtenko, O.G.Ellert, D.I.Kochubey. *J. Mater. Sci.*, **30**, 1087 (1995)
36. O.G.Ellert, I.A.Petrunenko, M.V.Tsodikov, O.V.Bukhtenko, D.I.Kochubey, Yu.V.Maksimov, E.L.Cumbrera, A.Dominguez-Rodriguez. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 213 (1997)
37. М.В.Цодиков, О.В.Бухтенко, О.Г.Эллерт, В.В.Маркевич, Ю.В.Максимов, С.М.Локтев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 295 (1991)
38. O.G.Ellert, I.A.Petrunenko, M.V.Tsodikov, O.V.Bukhtenko, D.I.Kochubey, Yu.V.Maksimov, A.Dominguez-Rodriguez. *J. Mater. Chem.*, **6**, 207 (1996)
39. W.Von Bidell. In *Inagural — Dissertation*. Stutgardt, 1992. P. 334
40. R.Schmid, H.Ahamdane, A.Mosset. *Inorg. Chim. Acta*, **190**, 237 (1991)
41. I.-H.Tseng, W.-Ch.Chang, J.C.S.Wu. *Appl. Catal. B*, **37**, 37 (2002)
42. I.-H.Tseng, J.C.S.Wu, H.Y.Chou. *J. Catal.*, **221**, 432 (2004)
43. K.Hirano, K.Inoue, T.Yatsu. *J. Photochem. Photobiol. A*, **64**, 255 (1992)
44. L.Yeung, S.T.Yau, A.J.Maira, J.M.Coronado, J.Soria, P.L.Yue. *J. Catal.*, **219**, 107 (2003)
45. P.Yang, D.Zhao, D.I.Margoles, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *Nature*, **396**, 152 (1998)
46. P.Yang, D.Zhao, D.I.Margoles, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999)
47. E.L.Crepaldi, G.J.A.A.Soler-Illia, D.Crosso, F.Cagnol, F.Ribot, C.Sanchez. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9770 (2003)
48. H.Fujii, M.Ohtaki, K.Eguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6832 (1998)
49. S.Y.Choi, M.Mamak, N.Coombs, N.Chopra, G.A.Ozin. *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 335 (2004)
50. G.J.A.A.Soler-Illia, E.L.Crepaldi, D.Grosso, D.Durand, C.Sanchez. *Chem. Commun.*, 2298 (2002)
51. G.J.A.A.Soler-Illia, A.Louis, C.Sanchez. *Chem. Mater.*, **14**, 750 (2002)
52. D.M.Antonelli, V.Y.Ying. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2014 (1995)
53. G.J.A.A.Soler-Illia, C.Sanchez, B.Lebeau, J.Patarin. *Chem. Rev.*, **102**, 4093 (2002)
54. M.Cozzolino, M.Di Serio, R.Tesser, E.Santacesaria. *Appl. Catal. A*, **325**, 256 (2007)
55. A.D.Wadsley. *Persp. Struct. Chem.*, **3**, 1 (1970)
56. М.В.Цодиков, Е.В.Сливинский, В.В.Ющенко, Л.Е.Китаев, В.В.Кривенцов, Д.И.Кочубей, А.Т.Телешев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 152 (2000)
57. Р.А.Козловский, В.В.Ющенко, Л.Е.Китаев, О.В.Бухтенко, А.М.Волощук, Л.Н.Васильева, М.В.Цодиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 887 (2002)
58. В.В.Тепляков, М.В.Цодиков, М.И.Магсумов, Ф.Каптейн. *Кинетика и катализ*, **48**, 139 (2007)
59. И.М.Курчатов, Н.И.Лагунцов, М.В.Цодиков, А.С.Федотов, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **39**, 120 (2008)
60. H.Chun, T.Yuchao, T.Hongxiao. *Catal. Today*, **90**, 325 (2004)
61. J.Araña, C.Fernández Rodríguez, O.González Díaz, J.A.Herrera Melián, J.Pérez Peña. *Catal. Today*, **101**, 261 (2005)
62. J.Araña, J.M.Doña-Rodríguez, O.González Díaz, E.Tello Rendón, J.A.Herrera Melián, G.Colón, J.A.Navío, J.Pérez Peña. *J. Mol. Catal. A*, **215**, 153 (2004)
63. C.He, Y.Xiong, X.Zhu. *Catal. Commun.*, **4**, 183 (2003)
64. K.Chiang, R.Amal, T.Tran. *Adv. Environ. Res.*, **6**, 471 (2002)
65. F.Boccuzzi, A.Chiorino, G.Martra, M.Gargano, N.Ravasio, B.Carrozzini. *J. Catal.*, **165**, 129 (1997)
66. J.C.S.Wu, I.-H.Tseng, W.-C.Chang. *J. Nanopart. Res.*, **3**, 113 (2001)
67. J.C.S.Wu, H.-M.Lin. *Int. J. Photoenergy*, **7**, 115 (2005)
68. X.Bokhim, O.Novaro, R.D.Gonzalez, T.López, O.Chimal, A.Asomoza, R.Gómez. *J. Solid State Chem.*, **144**, 349 (1999)
69. M.V.Tsodikov, Ye.A.Trusova, Ye.V.Slivinskii, G.G.Hernandez, D.I.Kochubey, V.G.Lipovich, J.A.Navío. In *Studies in Surface and Catalysis. Vol. 118*. (Eds B.Delmon, J.T.Yates). Lonvain-la-Neuve, Belgium, 1998. P. 679
70. E.A.Trusova, M.V.Tsodikov, E.V.Slivinskii, G.G.Hernandez, O.V.Bukhtenko, T.N.Gdanova, D.I.Kochubey, J.A.Navío. *Mendelev Commun.*, **8**, 102 (1998)
71. G.A.Somorjai, A.S.Mujumdar. In *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley-Interscience, New York, 1994. P. 291
72. W.R.Moser, K.E.Connolly. *Chem. Eng. J.*, **64**, 239 (1996)
73. F.Boccuzzi, A.Chiorino, M.Gargano, N.Ravasio. *J. Catal.*, **165**, 140 (1997)
74. G.L.Haller, D.E.Resasco. *Adv. Catal.*, **108**, 364 (1987)
75. M.S.Wainwright, D.L.Trimm. *Catal. Today*, **23**, 29 (1995)
76. Y.Okamoto, K.Fukino, T.Imanaka, S.Taranishi. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3737 (1983)
77. M.G.Sanchez, J.L.Gazquez. *J. Catal.*, **104**, 120 (1987)
78. M.S.Vong, M.A.Yates, P.Reyes, A.Perryman, P.A.Sermon. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis Calgary, 1988. Vol. 2*. (Eds M.J.Phillips, M.Ternan). Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988. P. 545
79. F.S.Delk, A.Vanvere. *J. Catal.*, **85**, 380 (1984)
80. V.Di Castro, M.Gargano, N.Ravasio, M.Rossi. In *Preparation of Catalysts V*. (Eds G.Poncelet, P.A.Jacobs, B.Delmon). Elsevier, Amsterdam, 1991. P. 95
81. J.Nakamura, I.Nakamura, T.T.Uchijima, Y.Kanai, T.Wanabe, M.Saito, T.Fujitani. *Catal. Lett.*, **31**, 325 (1995)
82. J.D.Grunwaldt, A.M.Molenbroek, N.Y.Topsoe, B.S.Clausen. *J. Catal.*, **194**, 452 (2000)
83. J.R.Rostrup-Nielsen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 283 (2001)
84. T.Fujitani, J.Nakamura. *Appl. Catal. A*, **191**, 11 (2000)
85. B.L.Kniep, T.Ressler, A.Rabis, F.Girgsdies, M.Baenitz, F.Steglich, R.Schlögl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 112 (2004)
86. M.M.Günter, T.Ressler, B.Bems, C.Büscher, T.Genger, O.Hinrichen, M.Muhler, R.Schlögl. *Catal. Lett.*, **71**, 37 (2001)
87. B.Bems, M.Schur, A.Dasenoy, H.Junkes, D.Herein, R.Schlögl. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 2039 (2003)
88. G.C.Chinchen, K.C.Waugh, D.A.Whan. *Appl. Catal.*, **25**, 101 (1986)
89. G.C.Chinchen, M.S.Spencer, K.C.Waugh, D.A.Whan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 2193 (1987)
90. W.X.Pan, R.Cao, D.L.Roberts, G.L.Griffin. *J. Catal.*, **114**, 440 (1988)
91. R.B.Rasmussen, M.Kazuta, I.C.Horkendorff. *Surf. Sci.*, **318**, 267 (1994)

92. P.B.Rasmussen, P.M.Holmblad, C.V.Askgaard, C.V.Ovesen, P.Stoltze, J.K.Norskov, I.Chorkendorff. *Catal. Lett.*, **26**, 373 (1994)
93. T.S.Asgaad, J.K.Norskov, C.V.Ovesen, P.Stoltze. *J. Catal.*, **156**, 229 (1995)
94. R.G.Herman, K.Klier, G.W.Simmons, B.P.Finn, J.B.Bulko, T.P.Kobylinski. *J. Catal.*, **56**, 407 (1979)
95. G.R.Sheffer, T.S.King. *J. Catal.*, **115**, 376 (1989) 376
96. J.Szanyi, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **10**, 383 (1991)
97. R.Burch, R.J.Chappel, S.E.Golunski. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 3569 (1989)
98. R.Burch, S.E.Golunski, M.S.Spencer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2683 (1990)
99. R.Burch, R.J.Chappell, S.E.Golunski. *Catal. Lett.*, **1**, 439 (1988)
100. J.Yoshihara, C.T.Campbell. *J. Catal.*, **161**, 776 (1996)
101. C.V.Ovesen, B.S.Clausen, J.Schiotz, P.Stoltze, H.Topsoe, J.K.Norskov. *J. Catal.*, **168**, 133 (1997)
102. R.A.Hadden, B.Sakakini, J.Tabatabaei, K.C.Waugh. *Catal. Lett.*, **44**, 45 (1997)
103. Y.Kanai, T.Watanabe, T.Fujitani, M.Saito, J.Nakamura, T.Uchijima. *Catal. Lett.*, **27**, 67 (1994)
104. J.Nakamura, Y.Kanai, T.Uchijima, T.Fujitani. *Catal. Today*, **28**, 223 (1996)
105. Y.Kanai, T.Watanabe, T.Fujitani, T.Uchijima, J.Nakamura. *Catal. Lett.*, **38**, 157 (1996)
106. G.R.Sheffer, T.S.King. *J. Catal.*, **116**, 488 (1989)
107. J.Nakamura, I.Nakamura, T.Uchijima, Y.Kanai, T.Watanabe, M.Saito, T.Fujitani. *J. Catal.*, **160**, 65 (1996)
108. J.Nakamura, I.Nakamura, T.Uchijima, T.Watanabe, T.Fujitani. *11th Int. Congr. Catal., Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1389 (1996)
109. T.Fujitani, I.Nakamura, T.Uchijima, J.Nakamura. *Surf. Sci.*, **383**, 285 (1997)
110. T.Fujitani, T.Matsuda, Y.Kushida, S.Ogihara, T.Uchijima, J.Nakamura. *Catal. Lett.*, **49**, 175 (1997)
111. I.Nakamura, Y.Nakano, T.Fujitani, T.Uchijima, J.Nakamura. *Surf. Sci.*, **402–404**, 92 (1998)
112. I.Nakamura, T.Fujitani, T.Uchijima, J.Nakamura. *Surf. Sci.*, **400**, 387 (1998)
113. G.C.Miller, C.H.Rochester, K.C.Waugh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1033 (1992)
114. J.E.Bailie, C.H.Rochester, G.J.Millar. *Catal. Lett.*, **31**, 333 (1995)
115. H.Praliaud, S.Mikhailenko, Z.Chajar, M.Primet. *Appl. Catal. B*, **16**, 359 (1998)
116. F.Radtke, R.A.Koeppel, E.G.Minardi, A.Baiker. *J. Catal.*, **167**, 127 (1997)
117. J.B.Ko, C.M.Bae, Y.S.Jung, D.H.Kim. *Catal. Lett.*, **105**, 157 (2005)
118. H.Yahiro, K.Nakaya, T.Yamamoto, K.Saiki, H.Yamaura. *Catal. Commun.*, **7**, 228 (2006)
119. J.Agrell, H.Birgersson, M.Boutonnet, I.Melian-Gambrera, R.M.Navarro, J.L.G.Fierro. *J. Catal.*, **219**, 389 (2003)
120. T.W.Kim, M.W.Song, H.L.Koh, K.L.Kim. *Appl. Catal. A*, **210**, 35 (2001)
121. Z.-Y.Ma, C.Yang, W.Wei, W.-H.Li, Y.-H.Sun. *J. Mol. Catal., A*, **231**, 35 (2005)
122. J.P.Breen, J.R.H.Ross. *Catal. Today*, **51**, 521 (1999)
123. P.H.Matter, D.J.Braden, U.S.Ozkan. *J. Catal.*, **223**, 340 (2004)
124. P.J.Wild, M.J.F.M.Verhaak. *Catal. Today*, **60**, 3 (2000)
125. S.Velu, K.Suzuki, M.Okazaki, M.P.Kaqqoor, T.Ozaki, F.Ohashi. *J. Catal.*, **194**, 373 (2000)
126. A.Saadi, Z.Rassoul, M.M.Bettahar. *J. Mol. Catal. A*, **164**, 205 (2000)
127. R.Rao, A.Dandekar, R.T.K.Baker, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **171**, 406 (1997)
128. K.V.R.Chary, G.V.Sagar, C.S.Srikanth, V.V.Rao. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 543 (2007)
129. M.T.Fabina, M.Schmal. *Appl. Catal. A*, **163**, 153 (1997)
130. V.Z.Fridman, A.A.Davydov. *J. Catal.*, **195**, 20 (2000)
131. K.Chen, S.Xie, E.Iglesia, A.T.Bell. *J. Catal.*, **189**, 421 (2000)
132. E.E.Ortelli, J.Wambach, A.Wokaun. *Appl. Catal. A*, **216**, 227 (2001)
133. K.Tanabe, T.Yamaguchi. *Catal. Today*, **20**, 185 (1994)
134. T.Yamaguchi. *Catal. Today*, **20**, 199 (1994)
135. I.A.Fisher, A.T.Bell. *J. Catal.*, **172**, 222 (1997)
136. F.Arena, K.Barbera, G.Italiano, G.Bonura, L.Spadaro, F.Fruster. *J. Catal.*, **249**, 185 (2007)
137. A.S.Lisityn, V.L.Kuznetsov, V.L.Yermakov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 445 (1980)
138. L.A.Bruce, G.H.Hope, J.F.Matthews. *Appl. Catal.*, **8**, 349 (1983)
139. H.Miyata, S.Tokuda, T.Ono, T.Ohno, F.Hatayama. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2291 (1990)
140. D.Kulkarni, I.E.Waches. *Appl. Catal. A*, **237**, 121 (2002)
141. M.L.Cubeiro, J.L.Fierro. *Appl. Catal.*, **168**, 307 (1998)
142. L.J.Burcham, I.E.Waches. *Catal. Today*, **49**, 467 (1999)
143. M.Ilyas, Ikramullah. *Catal. Commun.*, **5**, 1 (2004)
144. R.A.Koppel, C.Stocker, A.Baiker. *J. Catal.*, **179**, 515 (1998)
145. K.T.Jung, A.T.Bell. *Catal. Lett.*, **80**, 63 (2002)
146. M.D.Rhodes, A.T.Bell. *J. Catal.*, **233**, 198 (2005)
147. M.D.Rhodes, K.A.Pokrovski, A.T.Bell. *J. Catal.*, **233**, 210 (2005)
148. S.Chang, R.Doong. *Chem. Mater.*, **17**, 4837 (2005)
149. M.C.Muoz, S.Gallego, J.I.Beltrán, J.Cerdá. *Surf. Sci. Rep.*, **61**, 303 (2006)
150. Z.Y.Ma, C.Yang, W.Wei, W.H.Li, Y.H.Sun. *J. Mol. Catal., A*, **231**, 75 (2005)
151. Y.Zhao, K.Nao, H.L.Wan. *Catal. Commun.*, **5**, 249 (2004)
152. R.A.Koeppel, A.Baiker, A.Wokaun. *Appl. Catal. A*, **84**, 77 (1992)
153. L.-C.Wang, Q.Liu, M.Chen, Y.-M.Liu, Y.Cao, H.-Y.He, K.-N.Fan. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16549 (2007)
154. M.Li, Z.Feng, G.Xiong, P.Ying, Q.Xin, C.Li. *Phys. Chem. B*, **105**, 8107 (2001)
155. A.A.Mirzaei, H.R.Shaterian, M.Habibi, G.J.Hutchings, S.H.Taylor. *Appl. Catal. A*, **253**, 499 (2003)
156. M.Krämer, T.Schmidt, K.Stöwe, W.F.Maier. *Appl. Catal. A*, **302**, 257 (2006)
157. M.Kang, E.D.Park, J.M.Kim, J.E.Yie. *Catal. Today*, **111**, 236 (2006)
158. Y.Tanaka, T.Utaka, R.Kikuchi, T.Takeguchi, K.Sasaki, K.Eguchi. *J. Catal.*, **215**, 271 (2003)
159. M.R.Morales, B.P.Barbero, L.E.Cadús. *Appl. Catal. B*, **67**, 229 (2006)
160. F.Wang, G.Yang, W.Zhang, W.Wu, J.Xu. *Chem. Commun.*, 1172 (2003)
161. F.Wang, G.Yang, W.Zhang, W.Wu, J.Xu. *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 633 (2004)
162. Y.F.Han, K.Ramesh, L.W.C.Chen, S.Chilukoti, E.Widjaja, F.X.Chen. *J. Phys. Chem. C*, **11**, 2830 (2007)
163. K.Ramesh, L.W.Chen, F.X.Chen, Z.Y.Zhong, J.H.Chin, H.W.Mook, Y.F.Han. *Catal. Commun.*, **8**, 1421 (2007)
164. Y.F.Han, F.X.Chen, Z.Y.Zhong, K.Ramesh, L.W.Chen, J.H.Chin, E.Widjaja. *Catal. Commun. J. Phys. Chem. B*, **110**, 24450 (2006)
165. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T.Ioannides. *Appl. Catal. B*, **66**, 168 (2006)
166. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T.Ioannides. *J. Catal.*, **251**, 7 (2007)
167. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, T.Ioannides. *Catal. Commun.*, **6**, 497 (2005)
168. I.Spasoova, M.Khrystova, D.Panayotov, D.Mehandjiev. *J. Catal.*, **185**, 43 (1999)
169. G.Schwab, S.Kanungo. *J. Phys. Chem.*, **107**, 109 (1977)
170. Q.Liu, L.-C.Wang, M.Chen, Y.-M.Liu, Y.Cao, H.-Y.He, K.-N.Fan. *Catal. Lett.*, **121**, 144 (2008)
171. M.Salou, F.Kooli, Y.Kiyozumi, F.Mikazumi. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1476 (2001)

172. S.Kaliaguine, A.V.Neste, V.Szabo, J.E.Gallot, M.Bassir, R.Muzuchuk. *Appl. Catal. A*, **209**, 345 (2001)
173. D.A.Bulushev, L.K.Minsker, V.I.Zaikovskii, A.Renken. *J. Catal.*, **193**, 145 (2000)
174. V.V.Boldyrev, K.Tkacova. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 121 (2000)
175. A.Tschöpe, W.Liu, M.Flytzani-Stephanopoulos, J.Y.Ying. *J. Catal.*, **157**, 42 (1995)
176. A.Pintar, J.Batista, S.Hocevar. *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 145 (2007)
177. D.H.Kim, J.E.Cha. *Catal. Lett.*, **86**, 107 (2003)
178. G.Sedmak, S.Hocevar, J.Levac. *J. Catal.*, **222**, 87 (2004)
179. G.Sedmak, S.Hocevar, J.Levac. *Top. Catal.*, **30–31**, 445 (2004)
180. M.Flytzani-Stephanopoulos. *MRS Bull.*, **26**, 885 (2001)
181. Y.Li, Q.Fu, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B*, **27**, 885 (2000)
182. H.Kušavar, S.Hocevar, J.Levac. *Appl. Catal. B*, **63**, 194 (2006)
183. T.Tabakova, F.Boccuzzi, M.Manzoli, J.W.Sobczak, V.Idakiev, D.Andreeva. *Appl. Catal. A*, **298**, 127 (2006)
184. S.Hocevar, J.Batista, J.Levac. *J. Catal.*, **184**, 39 (1999)
185. S.Hocevar, U.Opara, Krašovec, B.Orel, A.S.Aricó, H.Kim. *Appl. Catal. B*, **28**, 113 (2000)
186. P.Bera, K.R.Priolkar, P.R.Sarode, M.S.Hegde, S.Emura, R.Kumashiro, N.P.Lalla. *Chem. Mater.*, **14**, 3591 (2002)
187. X.Wang, J.A.Rodriguez, J.C.Hanson, D.Gamarra, A.Martínez-Arías, M.Fernández-García. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19595 (2005)
188. G.Avgouropoulos, T.Ioannides, H.Matralis. *Appl. Catal. B*, **56**, 87 (2005)
189. X.Tang, B.Zhang, Y.Li, Y.Xu, Q.Xin, W.Shen. *Appl. Catal. A*, **288**, 116 (2005)
190. W.Liu, M.Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.*, **153**, 304 (1995)
191. G.Sedmak, S.Hocevar, J.Levac. *J. Catal.*, **213**, 135 (2003)
192. G.Avgouropoulos, T.Ioannides, H.Matralis. *Catal. Lett.*, **73**, 33 (2001)
193. W.Liu, M.Flytzani-Stephanopoulos. In *Environmental Catalysis. ACS Symp. Ser. Vol. 552. Ch. 31*. (Ed. J.N.Armor). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1994. P. 375
194. W.Liu, A.F.Sarofim, M.Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B*, **4**, 167 (1994)
195. P.Zhu, J.Li, Q.Huang, S.Yan, M.Liu, R.Zhou. *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 346 (2009)
196. V.P.Pakharukov, E.M.Moroz, V.V.Kriventsov, D.A.Zyuzin, G.R.Kosmambetova, P.E.Striznak. *Appl. Catal. A*, **365**, 159 (2009)
197. E.Moretti, L.Storaro, A.Talon, R.Moreno-Tost, E.Rodríguez-Castellón, A.Jiménez-López, M.Lenarda. *Catal. Lett.*, **129**, 323 (2009)
198. E.Moretti, M.Lenarda, L.Storaro, A.Talon, R.Frattini, S.Polizzi, E.Rodríguez-Castellón, A.Jiménez-López. *Appl. Catal. B*, **72**, 149 (2007)
199. E.Moretti, M.Lenarda, L.Storaro, A.Talon, T.Montanari, G.Busca, E.Rodríguez-Castellón, A.Jimenez-Lopez, M.Tureo, G.Bagnasco, R.Frattini. *Appl. Catal. A*, **335**, 46 (2008)
200. Y.-M.Liu, L.-C.Wang, M.Chen, J.Xu, Y.Cao, H.-Y.He, K.-N.Fan. *Catal. Lett.*, **130** (3–4), 350 (2009)
201. A.Hornés, D.Gamarra, G.Munuera, A.Fuente, R.X.Valenzuela, M.J.Escudero, L.Daza, J.C.Conesa, P.Bera, A.Martínez-Arias. *J. Power Sources*, **192**, 70 (2009)
202. X.Zhong, J.Zhu, J.Liu. *J. Catal.*, **236**, 9 (2005)
203. A.Pietraszek, P.Da Costa, R.Marques, P.Kornelak, T.W.Hansen, O.J.Camra, M.Najbar. *Catal. Today*, **119**, 187 (2007)
204. J.H.Kang, L.D.Menard, R.G.Nuzzo, A.I.Frenkel. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12068 (2006)
205. Ф.А.Яндиева, М.В.Цодиков, А.В.Чистяков, В.Я.Кугель, Я.В.Зубавичус, А.А.Велигжанов, Л.Е.Китаев, В.В.Ющенко, А.Е.Гехман, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **51**, 572 (2010)
206. В.К.Дуплякин, А.С.Белый, Н.М.Островский, М.Д.Смоликов, Е.М.Челганов, А.И.Низовский. *Докл. АН. Сер. физ. хим.*, **305** (3), 648 (1989)
207. В.А.Матышак, Т.И.Хомченко, Н.К.Бондарева, В.И.Панчишный, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **39**, 100 (1998)
208. А.С.Белый. *Кинетика и катализ*, **46**, 728 (2005)
209. J.H.Kwark, J.Hu, D.Mei, Ch.-W.Yi, D.H.Kim, Ch.H.F.Peden, L.F.Allard, J.Szanyi. *Science*, **325**, 1670 (2009)
210. О.П.Ткаченко, А.Ю.Стакхеев, Л.М.Кустов, I.S.Mashkovsky, M.van den Berg, W.Grunert, N.Yu.Kozitsyna, S.E.Nefedov, Zh.V.Dobrokhotova, V.I.Shilov, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev. *Catal. Lett.*, **112**, 155 (2006)
211. I.S.Mashkovsky, A.Yu.Stakheev, M.N.Vargaftik, O.P.Tkachenko, G.N.Bayeva, N.Yu.Kozitsyna, M.van den Berg, W.Grunert, I.I.Moiseev. In *Proceedings of the 9th European Congress Catalysis. EUROPACAT IX*. Salamanka, Spain, 2009. P. 10
212. М.В.Цодиков. Дис. д-ра хим. наук. ИХХС РАН, Москва, 1992
213. М.В.Тсодиков, Ю.В.Максимов, В.Я.Кугель, О.Г.Эллерт, О.В.Бухтенко. *J. Catal.*, **148**, 113 (1994)
214. Yu.V.Maksimov, I.P.Suzdalev, M.V.Tsodikov, V.Ya.Kugel, O.V.Bukhtenko, E.V.Slivinskii, J.A.Navio. *J. Mol. Catal. A*, **105**, 167 (1996)
215. М.В.Цодиков, В.Я.Кугель, Ю.В.Максимов, Т.Н.Жданова, Г.А.Клигер, Т.С.Виноградова, Д.И.Кочубей. *Нефтехимия*, **34** (3), 202 (1994)
216. V.Ya.Kugel, M.V.Tsodikov, G.N.Bondarenko, Ye.V.Slivinskii, D.I.Kochubey, M.C.Hidalgo, J.A.Navio. *Langmuir*, **15**, 463 (1999)
217. M.V.Tsodikov, V.Ya.Kugel, E.V.Slivinskii, G.N.Bondarenko, Yu.V.Maksimov, M.A.Alvarez, M.C.Hidalgo, J.A.Navio. *Appl. Catal. A*, **193**, 237 (2000)
218. O.S.Morozova, Yu.V.Maksimov, D.P.Shashkin, P.A.Shiryaev, V.A.Zorin, O.V.Krylov, G.N.Krjukova. *Appl. Catal.*, **78**, 227 (1991)
219. A.N.Gritsov, V.A.Shvets, V.B.Kazansky. *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 511 (1975)
220. Yu.V.Maksimov, V.V.Matveev, I.P.Suzdalev, M.V.Tsodikov, O.G.Ellert. *Hyperfine Interaction*, **57**, 1983 (1990)
221. Yu.V.Maksimov, M.V.Tsodikov, O.V.Bukhtenko, O.G.Ellert, V.V.Matveev. *J. Catal.*, **148**, 119 (1994)
222. Ch.-Y.Wang, C.Böttcher, D.W.Bahnmann, J.K.Dohrmann. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2322 (2003)
223. V.Kesavan, D.Dyar, Y.Kolypin, N.Perkas, O.Palchik, A.Gedanken, S.Chandrasekaran. *J. Indian Inst. Sci.*, **82**, 113 (2002)
224. X.Cao, Y.Kolypin, R.Prozorov, G.Kataby, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2447 (1997)
225. Y.Wang, X.Tang, L.Yin, W.Huang, Y.Rosenfeld Hachohen, A.Gedanken. *Adv. Mater.*, **12**, 1183 (2000)
226. S.T.Murashashi, Y.Oda, T.Naota. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7913 (1992)
227. M.V.Tsodikov, T.N.Rostovshchikova, V.V.Smirnov, O.I.Kiseleva, Yu.V.Maksimov, I.P.Suzdalev, V.N.Ikorski. *Catal. Today*, **105**, 634 (2005)
228. М.В.Цодиков, Я.Р.Кацобашвили, О.В.Бухтенко, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев. В кн. *Физико-химия ультрадисперсных систем. (Сборник)*. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987. С. 132
229. Т.Н.Ростовщикова, О.И.Киселева, В.В.Смирнов, Ю.В.Максимов, И.П.Суздаев, В.Е.Прусаков, М.В.Цодиков, В.Н.Икорский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1705 (2006)
230. Т.Н.Ростовщикова, М.В.Цодиков, О.В.Бухтенко, В.В.Смирнов, О.И.Киселева, Ю.В.Максимов, Д.А.Панкратов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1376 (2005)

231. Ю.В.Максимов, И.П.Суздаlev, В.Н.Икорский, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, В.М.Цодиков, Х.А.Навио. *Неорг. матер.*, **42**, 430 (2006)
232. Yu.V.Maksimov, M.V.Tsodikov, M.A.Perederii, O.V.Bukhtenko, I.P.Suzdalev, J.A.Navio. *Surf. Interface Analysis*, **30**, 74 (2000)
233. В.В.Смирнов, М.В.Цодиков. В кн. *Тезисы докладов II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии»*. Уфа, 2005. С. 62
234. М.В.Цодиков, В.В.Тепляков, А.С.Федотов, И.М.Курчатов, М.С.Карасева. В кн. *Тезисы доклада на Всероссийской конференции по новым проблемам химической физики*. Туапсе, 2007. С. 55
235. Ю.В.Максимов, М.В.Цодиков, М.А.Передерий, И.П.Суздаlev, А.И.Нехаев, В.Т.Попов, О.В.Бухтенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 86 (1997)
236. И.В.Калечиц. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева)*, **29**, 63 (1984)
237. Б.Н.Кузнецов. *Катализ химических превращений угля и биомассы*. Наука, Новосибирск, 1990
238. F.Derbyshire, T.Hager. *Fuel*, **73**, 1087 (1994)
239. М.В.Цодиков, Ю.В.Максимов, О.Г.Эллерт, М.А.Передерий, М.М.Грожан. *Химия тв. топлива*, 96 (1989)
240. М.В.Цодиков, М.А.Передерий, М.М.Грожан. *Химия тв. топлива*, 49 (1990)
241. М.В.Цодиков, М.А.Передерий, О.В.Бухтенко, М.М.Грожан. *Химия тв. топлива*, 35 (1989)
242. М.В.Цодиков, Ю.В.Максимов, Г.А.Теплякова, М.А.Передерий, М.М.Грожан, С.М.Локтев. *Химия тв. топлива*, 92 (1992)

SOME ASPECTS OF THE FORMATION AND IDENTIFICATION OF NANOSIZED OXIDE COMPONENTS IN HETEROGENEOUS CATALYSTS OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

O.G.Ellert, M.V.Tsodikov, V.M.Novotortsev

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954-1279*

*A.B.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954-2292*

The results of studies of the relationship «method and conditions of synthesis of the catalyst → catalyst structure → catalytic properties» in X-ray amorphous copper- and iron-containing highly efficient heterogeneous systems obtained by different chemical methods are generalized. The polymorphism of active phases and the catalytic properties of nanostructured copper-containing zinc, zirconium, manganese and cerium oxides are discussed. Unusual transformations of the nanosized components containing Pt and Pd atoms on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface in nanostructured catalysts of ethanol vapour conversion to synthesis gas and reductive dehydration of ethanol to alkanes are considered. The results of a comparative study of X-ray amorphous mixed iron oxide catalysts obtained by the alkoxo method and by application onto various substrates carried out by Mössbauer and XAFS spectroscopy and magnetic susceptibility measurements are presented. It was shown that these materials are effective catalysts for important processes such as liquid-phase oxidation of hydrocarbons, formation of olefins and alkylaromatic hydrocarbons from CO and H₂, hydrogenization transformation of the brown coal organic mass to hydrocarbons.

Bibliography — 242 references.

Received 5th October 2009