

УДК 544.478

Механохимический синтез нанодисперсных катализаторов на основе оксида молибдена

*В. А. Зажигалов¹, К. Вечорек-Цюрова (K. Wieczorek-Ciurowa)²,
Е. В. Сачук¹, Е. А. Диук¹, И. В. Бачерикова¹*

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Наумова, 13, Киев 03164, Украина. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Tadeusz Kościuszko University of Technology
Warszawska St., 24, 31-155 Cracow, Poland

Проведено механохимическое модифицирование различных оксидных композиций на основе оксида молибдена и установлены основные физико-химические характеристики полученных в результате обработки композитов и соединений. Показано, что в результате механохимической обработки активность и селективность данных композиций в реакциях окисления различных углеводородов и их производных возрастает с уменьшением размера частиц, формированием нанодисперсных частиц, соединений и композитов.

Ключевые слова: механохимия, оксид молибдена, наноразмерные соединения, катализ.

В последние годы опубликовано более 30 монографий и обзорных статей, посвященных использованию механохимии в различных областях, в том числе и для получения наноразмерных материалов (см. например, [1—7]), но лишь одна из них [8] касается применения механохимии для синтеза и модификации катализаторов различных процессов. Анализ результатов, представленных в данных публикациях, показывает, что в результате использования данной обработки в первую очередь наряду с образованием дефектов происходит разрушение твердых тел, приводящее к изменению их дисперсности и увеличению удельной поверхности. При определенных энергетических нагрузках возможно изменение кристаллической структуры твердого тела, его фазового состава, образование новых соединений, приводящее к изменению как морфологии поверхности, так и ее состава, наблюдается изменение степени окисления некоторых катионов. Показано, что при обработке происходит как разрушение пористой структуры соединений, так и ее формирование при использовании в качестве исходных веществ непористых материалов. Установлено, что данная обработка позволяет получать из первоначальных микрометровых твердых тел наноразмерные частицы или наноразмерные новые соединения. Результатом всех этих изменений в состоянии твердого тела является повышение его реакционной способ-

ности, в том числе и при его использовании в качестве катализатора различных процессов. В последнем случае это касается как изменения активности катализатора, так и его селективности.

Известно, что эффекты, достигаемые в результате механической активации веществ, в значительной степени связаны со способностью твердых тел накапливать некоторую долю подведенной механической энергии:

$$\Delta F = \Delta L = \Delta(E_f S) + \Delta E_u,$$

где ΔF — изменение свободной энергии; ΔL — доля механической работы, использованная в процессе; E_f — удельная поверхностная энергия; S — величина поверхности; E_u — энергия решетки кристалла. При этом повышение содержания энергии в твердом теле в ее потенциальной форме ведет к изменению термодинамических характеристик этого тела и прежде всего химических потенциалов веществ, из которых состоит частица. Из соотношения Гиббса — Дюгема следует, что для процесса одномерного деформирования твердого тела:

$$\varepsilon d\sigma = \Delta Q + \sum C_k \mu_k,$$

подводимая к твердому телу механическая энергия, во-первых, переходит в тепловую энергию (Q) и,

во-вторых, изменяет химические потенциалы веществ (μ_k) твердой фазы.

Таким образом, энергия механической активации либо будет израсходована в физико-химическом процессе, либо через какое-то время она будет выделена в виде тепла (рассеивание поглощенной энергии или релаксация). Если исходить из идеализированных моделей с диссипативными элементами (тело Максвелла и тело Фойхта — Кельвина), то соотношение между скоростями накопления и рассеивания энергии механоактивации может быть определено следующим уравнением:

$$K_{\text{эф}} = dE_m/dQ = \lambda/\eta[1/(1 - e^{-E/\eta})^2],$$

где E_m — коэффициент накопления упругой энергии (модуль упругости); η — коэффициент тепловой диссипации (динамическая вязкость); λ — коэффициент пропорциональности; t — время. Следовательно, эффективность механического воздействия для простейшего случая линейной деформации повышается при сокращении длительности механического импульса и при увеличении частоты его следования, а также величины данного импульса.

С практической точки зрения анализ способов механической обработки твердых тел, проведенный в работах [9, 10], показывает, что в максимальной степени данные условия наблюдаются при использовании планетарной мельницы, в которой ускорение мелющих тел по своей величине может в 50 раз превышать ускорение свободного падения. При этом количество подведенной энергии на единицу обрабатываемого материала (кВт·ч/т) в планетарных мельницах может составлять 9000—36000, тогда как в вибрационных мельницах 250—4000, а в барабанных шаровых мельницах 30—50. Современное оборудование для эффективной механохимической обработки твердых тел, позволяющее обрабатывать от десятков грамм до сотен килограммов образца, т. е. от лабораторных до промышленных партий катализаторов, представлено в работах [2, 3, 8].

В целом, оценивая возможности применения механохимии для синтеза эффективных каталитических композиций, можно выделить три направления: активация катализаторов, приготовленных традиционными методами — МХА (наиболее часто описано в литературе); активация исходных реагентов при их последующем использовании в синтезе катализаторов традиционными методами — МХО; прямой механохимический синтез катализаторов из исходных материалов — МХС (реже всего описано в литературе). Результаты, полученные при применении данных направлений в отношении синтеза ванадийсодержащих катализаторов (как индивидуаль-

ного оксида, так и смешанных композиций на его основе), детально рассмотрены в работах [8, 11], в том числе и в отношении влияния образующихся наноразмерных композиций на каталитические свойства. В настоящей работе представлены результаты, полученные при применении данных подходов к другим оксидным системам на основе MoO_3 , не описанным в работах [8, 11].

Среди базовых соединений, которые используются при получении многих катализаторов селективного окисления, можно выделить оксид молибдена [12]. Известно, что в связи с большим значением прочности связи кислорода с поверхностью данный оксид обладает низкой активностью в процессах окисления углеводородов, однако она может быть увеличена при введении других оксидов и создании сложных оксидных композиций на его основе [12]. Другим возможным путем повышения показателей MoO_3 может быть механохимическая обработка данного оксида.

Так, в одной из первых работ по его механохимической обработке на воздухе [13] показано, что происходит существенное уменьшение размера частиц (средний размер 70 нм) при увеличении удельной поверхности и образец состоит из бездефектного орторомбического MoO_3 и структур кристаллографического сдвига. В более поздней работе [14] показано, что среда обработки (воздух, вода, этанол) оказывает существенное влияние на свойства оксида (уменьшение размера частиц до нанодиапазона) и приводит к образованию субоксидов молибдена $\text{MoO}_{2,8}$ и Mo_8O_{23} . В этом же исследовании впервые показано влияние механохимической обработки на каталитические свойства MoO_3 и установлено не только повышение его активности в реакции окисления бензола при одновременном росте селективности по малеиновому ангидриду, но и возникновение нового пути реакции — прямого окисления бензола молекулярным кислородом в фенол. Правда, максимальная селективность по этому продукту невысока и равна 7 % (конверсия бензола 30 %). Следует отметить, что в данном случае механохимическая обработка проводилась при использовании металлических шаров и емкости, поэтому нельзя исключить роль нанодисперсного железа, показанную в работе [15], в процессе, в особенности в протекании новой реакции — образовании фенола. Накопление нанодисперсного оксида железа в образцах после обработки в данных условиях экспериментально показано в работе [8]. Следует отметить также работу [16], в которой показано улучшение каталитических свойств MoO_3 после его механохимической обработки в процессе селективного окисления метанола в формальдегид. Однако в дан-

ном случае обработку проводили при использовании аппаратуры из нержавеющей стали.

Для того чтобы исключить влияние железа на физико-химические и каталитические свойства полученных композиций, все остальные исследования, результаты которых будут представлены ниже, проведены при использовании шаров и емкости из высокопрочных и инертных материалов — нитрида кремния и оксида циркония. Результаты, полученные при механохимической обработке MoO_3 [17], во многом совпадали с описанными ранее, однако при этом были обнаружены и некоторые отличия. Во всех средах наблюдается уменьшение размера частиц (рис. 1) и увеличение удельной поверхности, при этом максимальное при обработке на воздухе (в 10—15 раз) и минимальное (в 2 раза) при обработке в воде. При этом в первом случае наблюдается очень быстрый (1 ч обработки) переход орторомбической модификации в моноклинную, хотя обычно такой переход MoO_3 наблюдается при повышенных температурах. (Следует отметить, что для того, чтобы избежать влияния разогрева оксида, обработку проводили в режиме 20 мин обработки — 20 мин охлаждения.) Быстрый переход орторомбической модификации MoO_3 в моноклинную был позже подтвержден в работах [18, 19]. При этом стадия охлаждения системы в 10 раз превышала по длительности стадию обработки [18]. Соотношение веса шаров к весу обрабатываемого оксида было как больше ($\text{BPR} = 18$ [18]), так и меньше ($\text{BPR} = 5$ [19]), чем использованное нами ($\text{BPR} = 10$). Во втором случае, при обработке в воде, наблюдается образование гидратированного оксида молибдена или фазы сидвилита. В результате обработки в этаноле в полученном образце обнаружены рефлексы как орторомбической, так и моноклинной модификации, а также образование по механизму кристаллографического сдвига субоксидов молибдена Mo_8O_{23} и Mo_4O_{11} .

Исследование каталитических свойств полученных образцов в реакции окисления бензола показало практически такое же увеличение селективности образования малеинового ангидрида, что и в работе [14]. Анализ, проведенный в настоящей работе, показывает, что изменение селективности образования малеинового ангидрида (при конверсии бензола 50 %) достаточно хорошо коррелирует с изменением размера частиц, при этом селективность существенно растет при формировании частиц размером 15—20 нм (рис. 2). Присутствие фенола в продуктах реакции обнаружено лишь на образцах, обработку которых проводили в этаноле, при этом его селективность была несколько ниже (5 %), чем сообщалось ранее в работе [14]. Таким образом, предпо-

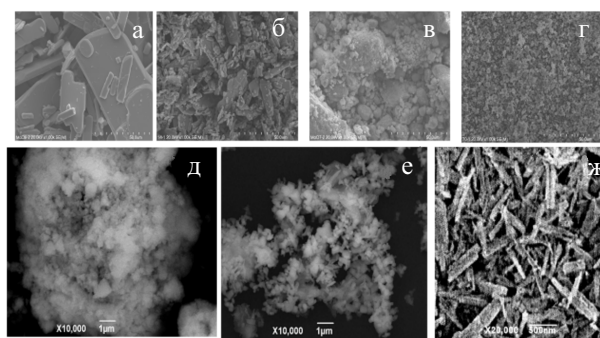


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ MoO_3 исходного (а), обработанного (4 ч) на воздухе (б), в воде (в), в этаноле (z) и ZnO-MoO_3 после МХО на воздухе 2 (д), 4 (е) и 8 ч (z).

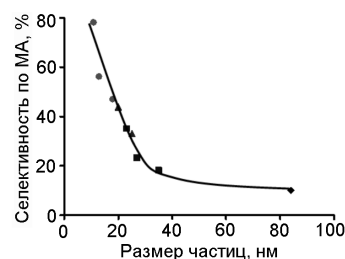


Рис. 2. Зависимость селективности образования малеинового ангидрида (МА) от размера частиц MoO_3 (◆ — исходный MoO_3 ; ■ — после обработки в этаноле; ▲ — после обработки в воде; ● — после обработки на воздухе).

жение о влиянии примесей железа в данном образце [14] на эффективность образования фенола в определенной степени было подтверждено. Однако установленный факт возможности протекания реакции прямого окисления бензола молекулярным кислородом в фенол на модифицированном MoO_3 повлек за собой дальнейшие исследования в этом направлении, результаты которых представлены ниже.

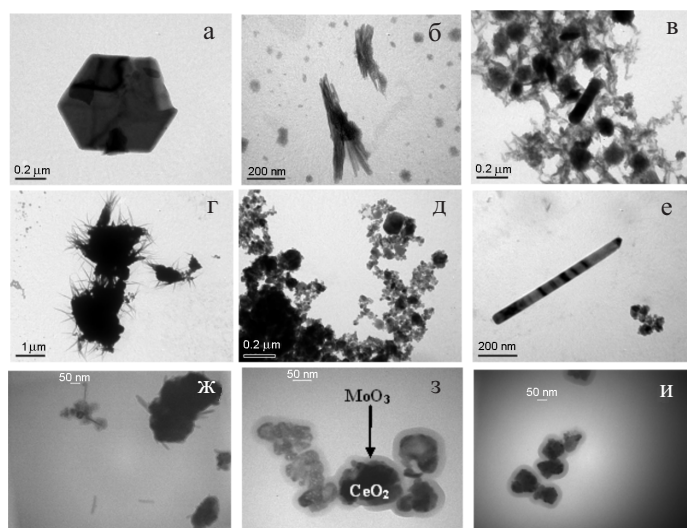
В работе [17] получены перспективные данные по окислению этанола на MoO_3 после его механохимической обработки (табл. 1). С одной стороны, на образце, обработанном на воздухе, достигается высокая селективность по ацетальдегиду, с другой стороны, в присутствии образца после обработки в воде наблюдается высокая селективность по этилену. При этом с повышением конверсии этанола селективность по этим продуктам несколько снижается. Следует отметить, что конверсия этанола, равная 50 %, на модифицированных образцах достигается при температурах 120—150 °С, тогда как на исходном MoO_3 эта температура на 100 °С выше. Таким образом, установлено, что формирование наноразмерных частиц оксида молибдена в результате механохимической обработки и образование различных фаз оксида позволяют не только повысить активность катализатора в реакциях окисления, но и изме-

Таблица 1

Свойства образцов после механохимической обработки (МХО) в реакции окисления этанола при его разной степени превращения*

Образец, условия обработки	Конверсия этанола 50 %			Конверсия этанола 100 %		
	$S_{AA}, \%$	$S_{C_2}, \%$	$S_{H_2}, \%$	$S_{AA}, \%$	$S_{C_2}, \%$	$S_{H_2}, \%$
MoO ₃ исходный	12	0	0	8	0	0
MoO ₃ , МХО, воздух	97	1	0	72	7	0
MoO ₃ , МХО, вода	10	85	0	5	78	0
MoO ₃ , МХО, этанол	30	68	0	25	70	0
ZnO-MoO ₃ , МХО, 2 ч	97	2	0	90	6	0
ZnO-MoO ₃ , МХО, 4 ч	98	1	0	93	2	0
ZnO-MoO ₃ , МХО, 8 ч	100	0	0	96	0	0
CeO ₂ -MoO ₃ , МХО, 2 ч	98	0	0	95	0	0
CeO ₂ -MoO ₃ , МХО, 4 ч	100	0	0	97	0	0
CeO ₂ -MoO ₃ , МХО, 8 ч	100	0	0	96	0	0

*В продуктах реакции кроме указанных веществ также присутствуют оксиды углерода.


 Рис. 3. Микрофотографии ТЭМ системы MoO₃-TiO₂ после обработки на воздухе (а), в воде (б) и этаноле (в), системы ZnO-MoO₃ после обработки на воздухе в течение 2 (д), 4 (е) и 8 ч (е) и системы CeO₂-MoO₃ после обработки на воздухе в течение 2 (ж), 4 (з) и 8 ч (и).

нить направление процесса (образование фенола при окислении бензола или альтернативное образование ацетальдегида и этилена при окислении этанола после различной обработки). Полученные показатели каталитических реакций оказались перспективными для дальнейших исследований, результаты которых представлены ниже.

С целью получения исходного оксида молибдена с иными характеристиками и развитой поверхностью (товарный реактив MoO₃ имеет удельную поверхность около 2 м²/г) для его последующей ме-

ханохимической модификации реализована попытка его синтеза путем механохимической обработки димолибдата аммония (NH₄)₂Mo₂O₇ [20]. Однако она показала, что обработка на воздухе и в этаноле ведет лишь к частичному разложению соли, а обработка в воде — к образованию парамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. В связи с этим во всех дальнейших исследованиях нами был использован товарный реактив MoO₃.

Как показано выше, механохимическая обработка MoO₃ позволила получить катализатор, который от-

Таблица 2

Окисление бензола на образцах, содержащих MoO_3 , после механохимической обработки

Образец, условия обработки	L_{MoO_3} , нм	X_{C_6} , %	$S_{\text{Ф}}$, %	$Y_{\text{Ф}}$, %
MoO_3 , МХО, этанол	22	33	6	2
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, МХО, этанол	23	40	6	2
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, МХО, воздух	25	80	2	2
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, МХО, вода	—	45	3	1
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, МХО, этанол, 4 ч	14	56	22	12
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, МХО, этанол, 8 ч	8	62	28	17

Примечание. L_{MoO_3} — размер частиц оксида молибдена из данных РФА, нм; X_{C_6} — конверсия бензола, %; $S_{\text{Ф}}$ — селективность образования фенола, %; $Y_{\text{Ф}}$ — выход фенола, %.

крывал перспективы реализации газофазного окисления бензола молекулярным кислородом в фенол. В связи с этим нами были проведены исследования по механохимической обработке смесей MoO_3 с SiO_2 (аэросил-200, Degussa) и TiO_2 (GB Specialities Ltd, $S = 54 \text{ м}^2/\text{г}$, анатаз + брукит) при мольном соотношении оксидов 1 : 1. Наиболее интересными с точки зрения каталитических свойств оказались образцы $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$. Установлено, что в результате механохимической обработки в течение 8 ч на рентгенограммах образцов, обработанных на воздухе и в воде, присутствуют рефлексы оксида титана (анатаз) и оксида молибдена (моноклинная модификация) или сидвилита соответственно. При обработке в этаноле зафиксированы только рефлексы, принадлежащие MoO_3 (орторомбическая модификация) и субоксиду молибдена Mo_8O_{23} , рефлексы оксида титана не наблюдались, однако отмечено появление гало, которое может свидетельствовать об аморфизации оксида титана. Подобную частичную аморфизацию оксида титана наблюдали при обработке его смеси с BaO [21].

Исследование образцов методом ТЭМ показало, что при обработке на воздухе (рис. 3, а) формируются гексагональные кристаллы с общим габитусом 0,3—0,6 мкм, содержащие вкрапления более мелких кристаллов размером 70—100 нм. Форма больших кристаллов характерна для оксида молибдена [17], тогда как темные вкрапления могут быть оксидом титана, внедренным в структуру MoO_3 . Оценка размера кристаллов из данных РФА показывает, что для оксида молибдена эта величина составляет 25 нм, а для оксида титана — 14 нм. Таким образом, фиксируемые крупные кристаллы состоят из более мелких частиц оксидов. Обработка в воде (рис. 3, б) приводит к формированию двух типов кристаллов, отличающихся по своей форме: мелких неопределенной формы размером от 10 до 50 нм и про-

долговатых игольчатой формы, собранных в жгуты длиной 200—400 нм и поперечным размером 5—15 нм. Эти игольчатые кристаллы по своей форме характерны для фазы сидвилита [17]. Следовательно, обработка в воде ведет к формированию смеси двух раздельно существующих оксидов — оксида титана (22 нм, по данным РФА) и игольчатого гидратированного оксида молибдена (15 нм, РФА).

Обработка смеси оксидов молибдена и титана в этаноле (рис. 3, в) приводит к формированию рыхлых кристаллов (темные), форма которых изменяется от округлой до квадратной или призматической, с размерами от 30 до 100 нм. При этом они распределены в сетке, «сотканной» из мелких образований. Данные РФА фиксируют наличие рефлексов только оксида молибдена (это подтверждают и электронографические данные), что позволяет определить темные кристаллы как принадлежащие данному соединению. Их рыхлая структура может быть связана с тем, что они формируются из значительно более мелких кристаллов (согласно РФА размер частиц MoO_3 составляет 8 нм), при этом наряду с MoO_3 в их состав может входить также субоксид молибдена, которые могут сосуществовать в данных крупных кристаллах. Аморфный оксид титана при этом формирует сетку, в которой и располагаются кристаллы оксида молибдена.

Результаты исследования каталитических свойств полученных образцов на основе оксида молибдена в реакции окисления бензола представлены в табл. 2. Как можно видеть из полученных данных, резкое уменьшение размера частиц оксида молибдена при обработке его смеси с оксидом титана в этаноле ведет к существенному увеличению селективности образования фенола. При этом нельзя исключить влияния образующего при обработке субоксида молибдена, находящегося в плотном контакте с оксидом мо-

Таблица 3

 Влияние механохимической обработки на размеры частиц оксидов и удельную поверхность в системах ZnO-MoO₃ и CeO₂-MoO₃

Соединение	Исходная смесь		МХО 2 ч		МХО 4 ч		МХО 8 ч	
	L, нм	S _{уд} , м ² /Г	L, нм	S _{уд} , м ² /Г	L, нм	S _{уд} , м ² /Г	L, нм	S _{уд} , м ² /Г
MoO ₃	56	2,2	9	5,1	8*	6,0	—	8,9
ZnO	86		33		10		—	
Новая фаза	—		13*		18**		15**	
MoO ₃	93	1,7	7	4,7	—	2,7	—	3,0
CeO ₂	53		21		18		15	

 * MoO₃·0,5H₂O; ** β-ZnMoO₄.

либдена, так же как и их нанодиспергирования в сетчатой структуре аморфного оксида титана. Конечно, достигаемый выход продукта (17 %) на механохимически синтезированном катализаторе MoO₃/TiO₂ ниже такового, полученного в процессе газофазного окисления бензола закисью азота [15] (>40 %). Однако при оценке потенциальных возможностей следует учесть, что в процессе окисления молекулярным кислородом используется воздух, цена которого несравнимо ниже, чем N₂O, которая, к тому же, в реакционной смеси находится в некотором избытке по отношению к бензолу.

Результаты влияния среды и времени механохимической обработки на свойства системы MoO₃-V₂O₅ при использовании в качестве исходного соединения как оксида молибдена MoO₃, так и его солей (NH₄)₂Mo₂O₇ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O детально проанализированы в работе [8]. В соответствии с этим, не останавливаясь детально на результатах изменения физико-химических характеристик образцов в результате обработки, отметим, что их удельная каталитическая активность в реакциях окисления бензола, *n*-бутана, пропилена, пропана существенно возрастает (в 4—10 раз) с уменьшением размера частиц (независимо от среды обработки) от 67—70 до 13—15 нм. Аналогичная зависимость, показывающая рост скорости окисления пропилена при уменьшении размера частиц, установлена и для катализатора MoO₃-V₂O₅, синтезированного традиционным методом, после его механохимической обработки [8].

Интересные результаты получены при механохимической обработке тройной оксидной системы V₂O₅-MoO₃-ZrO₂ с различным соотношением оксидов [22]. Показано, что при мольном соотношении оксидов V₂O₅/MoO₃/ZrO₂ = 1/1/2 и 1/2/1 и обработке в воде происходит аморфизация оксида молибдена и образование наноразмерного соединения Zr₃V₃O_{0,31}H_{9,57}.

Формирование водородсодержащей фазы может быть связано с внедрением атомарного водорода, образующего при механокаталитическом разложении воды, как это показано для процесса механохимической обработки V₂O₅ в воде [8].

Перспективными объектами исследования являются смешанные оксидные системы, содержащие в своем составе оксиды MoO₃, ZnO, CeO₂, которые, кроме того, что являются катализаторами некоторых процессов, используются как материалы для сенсоров, детекторов, проявляют люминесцентные и пьезоэлектрические свойства и др. [23—25]. В системе MoO₃-ZnO привлекает внимание такое соединение, как молибдат цинка. Для его получения используются многие традиционные методики, такие как соосаждение, темплатный синтез, гидротермальный синтез, золь-гель метод и др. [25—29]. Недостатки этих методов в первую очередь связаны с использованием солей данных металлов в качестве исходных соединений. В результате требуется дополнительное выделение анионов солей из полученного продукта и его последующая термическая обработка, которая ведет к укрупнению частиц и снижению удельной поверхности. Более того, в большинстве случаев авторы получают смесь различных молибдатов цинка [27—29] и необходимо выделение целевой фазы. Успешное применение механохимической обработки для прямого синтеза нанодисперсного молибдата никеля показано в работе [30]. Нами в работе [31] представлены результаты по механохимической обработке композиций MoO₃-ZnO с различным мольным соотношением оксидов.

Установлено [31], что при механохимической обработке композиции с эквимолекулярным соотношением оксидов происходит образование нанодисперсной фазы β-молибдата цинка ZnMoO₄. Как показывают результаты, представленные на рис. 3, *d*-ж и табл. 3, увеличение времени обработки сопро-

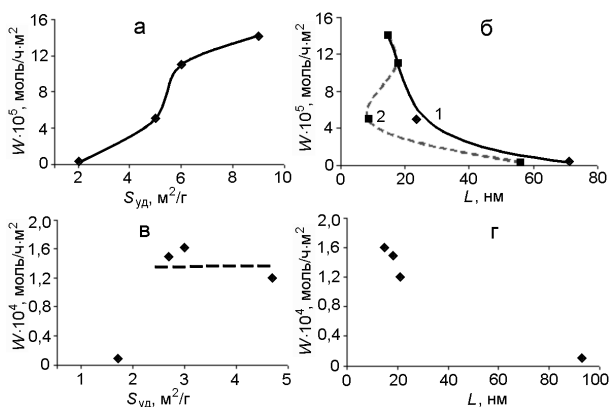


Рис. 4. Зависимость удельной скорости окисления этанола от удельной поверхности образцов (а, б) и размера частиц композитов (б, в) для систем ZnO-MoO₃ (а, б) и CeO₂-MoO₃ (в, г).

вождается уменьшением размера частиц исходных соединений при одновременном увеличении удельной поверхности и объема пор [31]. При этом через 2 ч обработки в образце появляется фаза гидратированного оксида молибдена, рефлекссы которой имеют максимальную интенсивность (образование данного соединения происходит за счет воды, адсорбированной оксидами, что подтверждают расчеты по данным ДТА). Образование данной фазы подтверждают данные ТЭМ (рис. 3, з), показывающие наличие иглоподобных структур (см. выше). Увеличение времени обработки сопровождается их разрушением и в результате взаимодействия с оксидом цинка приводит к образованию наноразмерных кристаллов фазы β -ZnMoO₄ (табл. 3 и рис. 3, д). Участие гидратированных соединений в формировании молибдата цинка предполагали в работе [27]. В то же время в работах [32, 33] показано, что механохимическая обработка оксида цинка резко повышает его реакционную способность. В дальнейшем реакция образования данного соединения завершается и наночастицы этой фазы начинают формирование его наноструктур в виде стержней (рис. 3, е). Следует отметить, что формирование данной фазы в виде наноразмерных стержней до сих пор установлено только в случае электрохимического синтеза и использования в качестве исходного соединения монокристалла молибдена [34].

Учитывая, что оксид молибдена, механоактивированный на воздухе, проявляет перспективные свойства в реакции окисления этанола до ацетальдегида [17], нами проведены исследования каталитической активности полученных образцов MoO₃-ZnO в данной реакции. Представленные в табл. 1 данные показывают, что образцы, полученные механохимической обработкой смеси оксидов молибдена и

цинка, обладают более высокой селективностью в процессе окисления этанола до ацетальдегида, чем MoO₃. Это особенно проявляется при полной конверсии спирта, которая, к тому же, достигается при более низких температурах (около 200 °С). Установлено, что максимальный выход ацетальдегида, равный его селективности, т. е. 96 %, может быть получен на образце, представляющем собой нанодисперсную фазу β -ZnMoO₄ в виде наностержней.

Представленные на рис. 4, а данные показывают, что для системы MoO₃-ZnO не выполняется известное правило Борескова [35] о постоянстве удельной каталитической активности — она растет более чем на порядок. Полученную кривую можно условно разделить на две части: нижняя ветвь, где активность катализатора определяет наличие оксида молибдена (гидратированного оксида), и верхняя ветвь, где активность связана с образованием фазы β -ZnMoO₄. Результаты, представленные на рис. 4, б (кривая 1), показывают, что наблюдается рост удельной скорости окисления этанола с уменьшением среднего размера частиц композиции (независимо от их природы). Однако более интересны данные, представленные на кривой 2, где удельная активность отнесена к размерам частиц MoO₃ (нижняя ветвь) и β -ZnMoO₄ (верхняя ветвь). Как видно, наблюдается резкий перегиб на общей кривой с несомненным ростом активности при образовании молибдата цинка. В обоих случаях можно отметить рост активности катализаторов при уменьшении размеров частиц. Однако полученные данные позволяют утверждать, что высокоактивным и селективным компонентом катализатора является фаза нанодисперсного молибдата цинка.

Механохимическая обработка смеси оксидов MoO₃-CeO₂ (1 : 1) на воздухе (исследования выполнены при содействии О. Ю. Посудиевского, Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины) первоначально ведет практически к таким же эффектам, как и в случае композиции MoO₃-ZnO. Наблюдается резкое уменьшение размера частиц оксидов (табл. 3), при этом, как видно из данных ТЭМ (рис. 3, ж), происходит частичная аморфизация оксида молибдена (светлые частицы) и возникают иглоподобные частицы, характеризующие образование гидратированного оксида молибдена.

Увеличение времени обработки ведет к формированию композитов типа ядро — оболочка (рис. 3, з), где ядром являются частицы оксида церия (20—100 нм), а роль оболочки играет аморфный оксид молибдена (толщина 10—12 нм). Число таких композитов возрастает при дальнейшей обработке системы (рис. 3, и). Следует отметить, что в последнем обзоре, посвященном свойствам CeO₂ и композиций

на его основе [36], отсутствуют сведения о системе $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$, а в работе [37] на основании изменения кислотности поверхности предполагали возможность формирования слоя оксида молибдена на поверхности CeO_2 при механическом (не механохимической обработке) смешении оксидов и прогреве, аналогично установленному [38] образованию композитов ядро — оболочка для системы $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$.

Исследование каталитических свойств образцов данной системы в процессе окисления этанола показывает, что они также демонстрируют высокую селективность образования ацетальдегида (табл. 1). На рис. 4, в представлена зависимость удельной скорости окисления спирта от величины удельной поверхности. За исключением исходной смеси оксидов (наименьшая активность), остальные образцы демонстрируют практическое постоянство удельной скорости окисления этанола, т. е. для них соблюдается правило Борескова. В этом случае каталитическая активность определяется наличием в образцах одинаковых структур типа ядро — оболочка с аморфизированным оксидом молибдена на поверхности оксида церия. Можно предположить, что данные структуры начинают уже формироваться после 2 ч обработки, хотя они не были отмечены на снимках ТЭМ, а лишь установлено присутствие аморфизованного оксида молибдена. В результате возникла дилемма, размер каких частиц можно использовать для корреляции с удельной активностью (ядра или оболочки). Учитывая, что в результате механохимической обработки образуются структуры типа ядро — оболочка на основе ядра из оксида церия, именно его размеры и были выбраны в качестве параметра корреляции с удельной каталитической активностью (представленной на рис. 4, д). Полученные результаты показывают рост активности образцов при уменьшении размера частиц оксида церия, играющего роль ядра в образующихся композитах ядро — оболочка. В то же время совокупность представленных данных по окислению этанола в ацетальдегид на различных системах, содержащих MoO_3 , однозначно показывает, что решающую роль в этом процессе играет данный оксид, уменьшение наночастиц которого приводит к росту эффективности процесса.

Таким образом, представленные в работе данные показывают, что в результате механохимической обработки различных композиций, содержащих в своем составе оксид молибдена, происходит образование наноразмерных частиц данного оксида, новых фазовых соединений и композитов. Установлена возможность синтеза наноразмерных частиц молибдата цинка и композитов типа ядро — оболочка при обработке смесей ZnO-MoO_3 и $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ соответственно. Показана высокая эффективность образцов, содер-

жащих оксид молибдена, полученных в результате механохимической обработки в реакциях частичного окисления бензола в фенол, этанола в формальдегид, а также в реакциях окисления пропана, бутана и пропилена. Установлена связь удельной скорости окисления с размерами частиц оксида молибдена, при уменьшении которых удельная скорость реакции увеличивается. Показана перспективность применения механохимии для получения различных наноразмерных композитов на основе оксида молибдена, обладающих высокой каталитической эффективностью в процессах частичного окисления различных углеводородов и их производных.

Работа выполнена при финансовой поддержке целевой комплексной программы НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» (проект 7-17/18).

Литература

1. *Avvakumov E., Senna M., Kosova N.* Soft mechanochemical synthesis. — New York etc. : Kluwer Acad. publ., 2001.
2. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. — New York : Marcel Dekker, 2004.
3. *Baláz P.* Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. — Berlin : Springer-Verlag, 2008.
4. *Vasiliiu-Oprea C., Dan F.* Macromolecular mechanochemistry. — Cambridge : Cambridge Int. Sci. publ. Ltd, 2007.
5. *High-energy ball milling.* Mechanochemical processing of nanopowders / Ed. M. Sopicka-Lizer. — Amsterdam : Elsevier, 2010.
6. *Polymer mechanochemistry* / Ed. R. Boulatov. — Springer Int. publ., Switzerland, 2014.
7. *Margetic D., Štrukil V.* Mechanochemical organic synthesis. — Amsterdam : Elsevier, 2016.
8. *Zazhigalov V. A., Wieczorek-Ciurowa K.* Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych. — Krakow : Wyd. Polytechn. Krakowska, 2014.
9. *Хеегн Х.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. — 1988. — 2, № 1. — С. 3—9.
10. *Зырянов В. В.* // Успехи химии. — 2008. — 77, № 2. — С. 107—137.
11. *Зажигалов В. А.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — 49, № 3. — С. 166—171. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — 49, N 3. — P. 178—184 (Engl. Transl.)].
12. *Golodets G. I.* Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen. — Amsterdam etc. : Elsevier, 1983.
13. *Полубояров В. А., Киселевич С. И., Кириченко О. А. и др.* // Неорган. материалы. — 1998. — 34, № 11. — С. 1365—1372.
14. *Богущая Л. В., Халамейда С. В., Зажигалов В. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 1999. — 35, № 4. — С. 257—261. — [Theor. Exp. Chem. — 1999. — 35, N 4. — P. 242—246 (Engl. Transl.)].
15. *Pirutko L. V., Chernyavsky V. S., Uriarte A. K., Panov G. I.* // Appl. Catal. A. — 227, N 1. — P. 143—157.

16. Румянцев Р. Н., Ильин А. А., Ильин А. П., Пазухин И. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 1. — С. 37—40. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 1. — P. 41—44 (Engl. Transl.).]
17. Wiczorek-Ciurowa K., Litvin N., Zazhigalov V. // Przem. chem. — 2011. — N 7. — P. 1404—1411.
18. Сивак М. В., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В. и др. // Коллоидн. журн. — 2015. — **77**, № 3. — С. 355—363.
19. Santos-Beltrán M., Paraguay-Delgado F., Santos-Beltrán A., Fuentes L. // J. Alloys and Compd. — 2015. — **648**. — P. 445—455.
20. Халамейда С. В., Зажигалов В. А., Вечорек-Цюрова К., Литвин Н. С. // Журн. неорган. химии. — 2009. — **54**, № 3. — С. 415—423.
21. Sydorчук V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al. // Adv. Sci. Eng. and Med. — 2017. — **9**, N 3. — P. 235—246.
22. Khalameida S., Wiczorek-Ciurowa K., Zazhigalov V. // Acta Phys. Polon. — 2014. — **126**, N 4. — P. 963—966.
23. Spassky D., Vasil'ev A., Kamenskikh I. et al. // Phys. status solidi a. — 2009. — **206**, N 7. — P. 1579—1583.
24. Dubovik A. M., Vostretsov Yu. Ya., Grinyov B. V. et al. // Acta Phys. Polon. — 2010. — **117**, N 1. — P. 15—19.
25. Jiang Y.-R., Lee W. W., Chen K.-T. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. — 2014. — **45**, N 1. — P. 207—218.
26. Zhang G., Yu S., Yang Y. et al. // J. Crystal Growth. — 2010. — **312**, N 11. — P. 1866—1874.
27. Keereeta Y., Thongtem T., Thongtem S. // Superlattices Microstruct. — 2014. — **69**. — P. 253—264.
28. Ait ahsaine H., Zbair M., Ezahri M. et al. // Ceram. Int. — 2015. — **41**, N 10. — P. 15193—15201.
29. Karekar S. E., Bhanvase B. A., Sonawane S. H. et al. // Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensif. — 2015. — **87**. — P. 51—59.
30. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R. et al. // J. Alloys and Compd. — 2006. — **422**, N 1. — P. 53—57.
31. Зажигалов В. А., Сачук Е. В., Копачевская Н. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 96—102. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 97—103 (Engl. Transl.).]
32. Damonte L. C., Hernández-Fenolloza M. A., Marf B. // J. Alloys and Compd. — 2007. — **434/435**. — P. 813—815.
33. Glushenkov A. M., Zhang H. Z., Chen Y. // Mater. Lett. — 2008. — **62**, N 4/5. — P. 715—718.
34. Liang Y., Liu P., Li B., Yang G. W. // Crystal Growth and Design. — 2012. — **12**, N 9. — P. 4487—4493.
35. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986.
36. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornaserio P. // Chem. Rev. — 2016. — **116**, N 9. — P. 5987—6041.
37. Xue M., Gu X., Chen J. et al. // Thermochim. acta. — 2005. — **434**, N 1/2. — P. 50—54.
38. Li N., Li Y., Li W. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2016. — **120**, N 6. — P. 3341—3349.

Поступила в редакцию 31 мая 2018 г.

В окончательном варианте 2 июля 2018 г.

Механохімічний синтез нанодисперсних каталізаторів на основі оксиду молібдену

В. О. Зажигалов¹, К. Вечорек-Цюрова (K. Wiczorek-Ciurowa)², О. В. Сачук¹, О. А. Діюк¹, І. В. Бачерикова¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Наумова, 13, Київ 03164, Україна. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Tadeusz Kościuszko University of Technology
Warszawska St., 24, 31-155 Cracow, Poland

Проведено механохімічне модифікування різних оксидних композицій на основі оксиду молібдену і встановлено основні фізико-хімічні характеристики одержаних у результаті обробки композитивів і сполук. Показано, що в результаті механохімічної обробки активність і селективність даних композицій у реакціях окиснення різних вуглеводнів та їх похідних зростає зі зменшенням розміру частинок, формуванням нанодисперсних частинок, сполук і композитивів.

Ключові слова: механохімія, оксид молібдену, нанорозмірні сполуки, катализ.

Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Catalysts Based on Molybdenum Oxide

V. A. Zazhigalov¹, K. Wiczorek-Ciurowa², O. V. Sachuk¹, E. A. Diyuk¹, I. V. Bacherikova¹

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Henerala Naumova St., 13, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Tadeusz Kościuszko University of Technology
Warszawska St., 24, 31-155 Cracow, Poland

The mechanochemical modification of different oxide compositions on the base of molybdenum oxide was realized. The principal physical-chemical properties of composites and compounds obtained as result of treatment were determined. It was shown that catalytic activity and selectivity of the compositions obtained after mechanochemical treatment in reactions of oxidation of different hydrocarbons and its derivatives increase with a decrease of particle size and with formation of nanodimensional particles, compounds, and composites.

Key words: mechanochemistry, molybdenum oxide, nanodimensional compounds, catalysis.