

УДК 544.478+669.018.73

ДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© 2024 г. Ю. В. Руднева^a, *, С. В. Корнев^a^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rudneva@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.02.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Обзор посвящен дисперсным порошкообразным пористым (в том числе нанесенным) двойным и тройным металлическим сплавам. Рассмотрены различные подходы к синтезу данных сплавов, а также области их практического применения. Дана оценка актуальности исследования высокодисперсных сплавов и целесообразности создания новых методик их получения.

Ключевые слова: дисперсные сплавы, пористые сплавы, металлы, сплавные катализаторы, порошкообразные сплавы, нанесенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044457X24080112, EDN: XJKBDA

ВВЕДЕНИЕ

Металлсодержащие системы являются распространенными катализаторами в различных химических процессах. Один из очевидных способов изменения свойств и характеристик такого катализатора — добавление к исследуемому металлу другого металла. Синергетический эффект [1], возникающий при образовании сплавов и значительно улучшающий их каталитические свойства по сравнению с индивидуальными металлами, является причиной появления целого раздела гетерогенного катализа с участием сплавных катализаторов. Стремление исследователей к получению дисперсных катализаторов объясняется повышением активности катализаторов с увеличением площади их поверхности. Различные комбинации металлических дисперсных сплавов и соотношения металлов в них ограничены их термодинамическими свойствами, которые можно изучить по фазовым диаграммам состояния. Получение метастабильных сплавов в областях не смешивания или ограниченного смешивания некоторых систем частично решает даже эту проблему [2–9]. Разнообразие химических подходов к синтезу дисперсных сплавов, возможность их совершенствования, а также наличие ряда практически важных процессов, катализируемых ими, способствуют сохранению высокой актуальности исследования данных объектов в настоящее время.

В обширной обзорной статье, посвященной синергетическому эффекту катализаторов на основе биметаллических сплавов в различных реакциях [1], приведено подробное описание множества интересных исследований в данном направлении до 2013 г. За последние 10 лет было дополнительно описано значительное количество исследований сплавных катализаторов в ряде практически значимых реакций (рис. 1). Таким образом, во избежание напрасного дублирования информации из указанной выше обзорной статьи в разделе, посвященном каталитическим свойствам дисперсных сплавов, будут описаны лишь наиболее примечательные исследования ка-

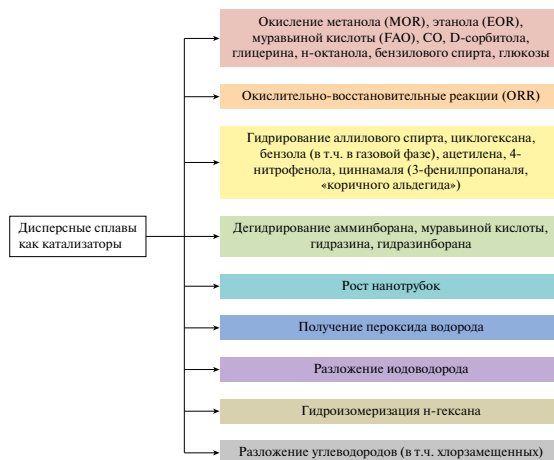


Рис. 1. Практически значимые процессы, катализируемые дисперсными сплавами.

талитических свойств дисперсных сплавов в ряде наиболее практически значимых реакций за период 2014–2023 гг. Анализ литературы показал, что наибольшее количество статей в указанном периоде относится к исследованию свойств дисперсных сплавов как катализаторов в процессе окисления СО, электроокислению различных спиртов, а также к разложению углеводородов и хлоруглеводородов. Повышенный интерес к указанным реакциям можно объяснить возможностью решения с их помощью экологических проблем нашей планеты [10–14].

Исследования в области сплавных материалов, опубликованные в последние годы, посвящены также изучению массивных объектов и монокристаллов [15–19], обладающих интересными термическими, магнитными и прочностными характеристиками. Знания о существующих комбинациях биметаллических и триметаллических систем и их свойствах, приведенные в данном обзоре, могут быть полезны исследователям, работающим с массивными и монокристаллическими сплавами.

Таким образом, в данной обзорной статье рассмотрены существующие классификации дисперсных сплавов, подробно описаны методики их синтеза. Приведены последние исследования дисперсных сплавов как катализаторов наиболее практически значимых процессов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Дисперсными сплавами называют порошки изолированных частиц и нанесенные частицы, содержащие атомы двух и более металлов, с размером частиц от 1 нм до 5 мкм. В сфере гетерогенного катализа разные авторы предлагают различные определения термина “сплав”. Так, в обзорной статье, посвященной металлическим сплавам в гетерогенном катализе [20], авторы называют сплавными катализаторами системы, содержащие в качестве активной фазы биметаллические или полиметаллические композиции различного строения. Тошима в своей известной обзорной статье [21] сплавами называют структуры различного строения, состоящие из атомов двух металлов. Автор указанной статьи относит к биметаллическим сплавам твердые растворы, интерметаллиды и структуры core-shell. В работе [22] сплав определяют как металлическую систему, состоящую из двух или более элементов и не зависящую от того, в какой степени и каким образом эти элементы перемешаны. В этой же работе предлагается более широкий вариант классификации сплавов по составу, который используют иссле-

дователи в области гетерогенного катализа. Все металлические сплавы можно разделить на четыре группы (рис. 2а–2г):

1) твердые растворы (атомы металлов в кристаллической решетке распределены статистически, сверхструктурное упорядочение отсутствует); по данным рентгенофазового анализа, они являются однофазными;

2) индивидуальные соединения или интерметаллиды (атомы металлов в структуре упорядочены); согласно рентгенофазовому анализу, они являются однофазными;

3) системы, состоящие из отдельных компонентов (би- и полифазные сплавы); дифракционная картина данных структур зависит от особенностей их строения;

4) структуры core-shell (структура, в которой атомы одного металла образуют ядро в структурной единице, а атомы другого — оболочку); дифракционная картина данных структур, как и в случае полифазных систем, зависит от особенностей их строения.

В обзорной статье [23] авторы дополнительно к представленным выше группам сплавов добавляют многослойные сплавные структуры core-shell (рис. 2д, 2е).

Частицы тройных сплавов в большинстве случаев представляют собой либо твердый раствор трех металлов, либо структуры core-shell трех типов [24–26]:

- смесь двух металлов в ядре и третий металл в оболочке;
- один металл в ядре и смесь двух остальных металлов в оболочке;
- один металл в ядре и два других металла по отдельности в двух разных оболочках (структура ядро–оболочка–оболочка).

Для изолированных частиц и порошков классификация может быть проведена по размеру [27, 28]:

- 1) грубодисперсные частицы (1–100 мкм);
- 2) высокодисперсные частицы (10 нм–1 мкм);
- 3) ультрадисперсные частицы (1–10 нм).

В научной литературе также встречается термин “наносплавы”, применяемый к ультрадисперсным сплавам [20].

На рис. 3 представлены микрофотографии высокодисперсных сплавов Ni–Pd с различным размером зерен, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Несмотря на то, что разветвленная структура, построенная из свя-

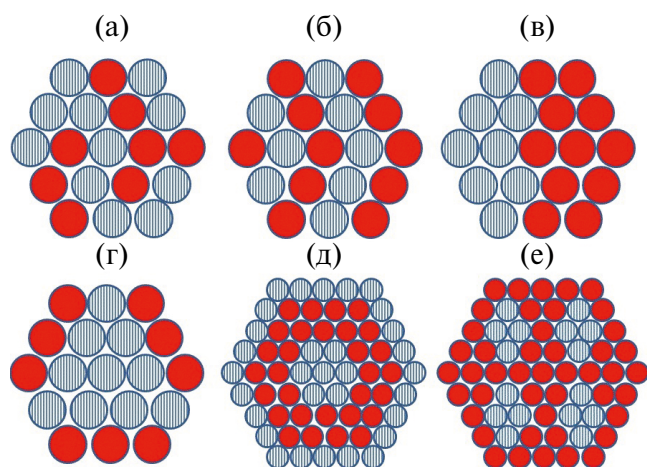


Рис. 2. Модельные изображения частиц различных типов сплавов: твердый раствор (а); интерметаллид (б); полифазный сплав (в); однослойная структура core-shell (г), варианты многослойных сплавов структуры core-shell (д, е).

занных между собой зерен диаметром ~ 200 нм (рис. 3а), с увеличением температуры синтеза спекается в блоки с диаметром зерен 500–600 нм (рис. 3б) и 1–2 мкм (рис. 3в), данные образцы представляют собой именно высокодисперсные порошки сплавов [29]. При этом сплавы Ni–Pd, полученные при 600 и 800°C, не являются пористыми. Экспериментально показано, что удельный объем пор составляет для них <0.001 см³/г. В обзорных статьях [30, 31] на примере платиносодержащих наноструктурированных материалов показано, что частицы как изолированных, так и нанесенных дисперсных сплавов могут принимать самые различные формы (полиэдры, цилиндры, сферы и т.д.) в зависимости от их качественного состава и условий синтеза.

Пористыми сплавами в литературе называются би- и полиметаллические системы, построенные из нано- или микроразмерных зерен, связанных перемычками в трехмерную структуру [32]. Они харак-

теризуются развитой площадью поверхности, устойчивостью к спеканию и разветвленной структурой, способствующей процессам массопереноса. Согласно ИЮПАК, пористые материалы разделяют на макропористые (диаметр пор >50 нм), мезопористые (диаметр пор от 2 до 50 нм) и микропористые (диаметр пор <2 нм). Объекты с диаметром пор <100 нм называют в том числе нанопористыми. Основными свойствами пористых материалов являются развитая поверхность (значения удельной площади поверхности пор для сплавов составляют в среднем 5–50 м²/г [32]) и наличие жесткого каркаса. Поэтому представляется логичным тот факт, что наиболее важным применением дисперсных пористых сплавов является катализ. В ожидании синергетического эффекта в отношении активности и стабильности сплавных катализаторов на данный момент исследованы различные комбинации металлов.

В зависимости от целей применения дисперсных сплавов используются различные подходы к их синтезу. Все они имеют как преимущества, так и недостатки, и при выборе метода, а затем конкретной методики синтеза порошкообразных сплавов исследователю необходимо учитывать предполагаемые свойства, которыми будет обладать полученный сплав, а именно: размер частиц целевого сплава, степень однородности частиц по размеру, пористость, морфологию, степень чистоты продукта, тип сплава (твердый раствор, интерметаллид, core-shell и т.д.). Кроме того, при разработке методов синтеза также следует учитывать наличие необходимого оборудования и реагентов. Многообразие методик, описанных в научной литературе, позволяет получать сплавы с любым набором указанных параметров. Оптимизация уже имеющихся методик синтеза также способствует улучшению тех или иных свойств сплавов в зависимости от цели их применения.

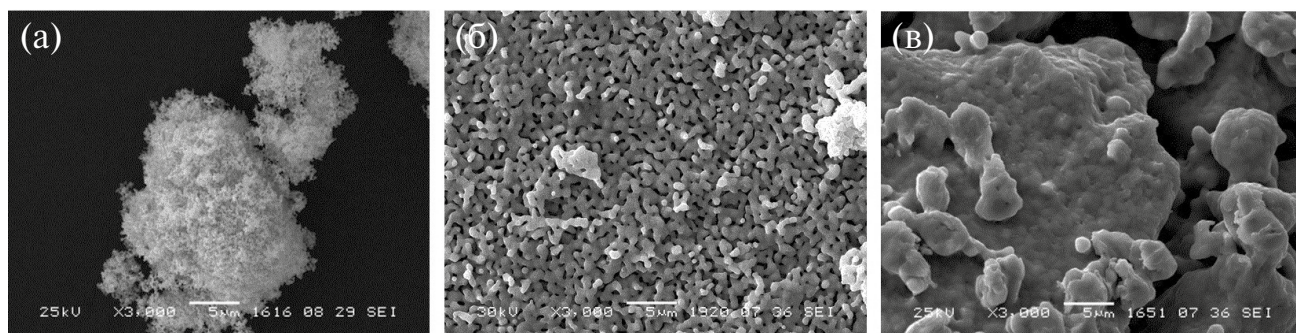


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии интер дисперсных сплавов Ni_{1-x}Pd_x (5 вес. % Pd), полученных при температурах синтеза 400 (а), 600 (б), 800°C (в) [29].

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Способы получения изолированных порошков дисперсных сплавов условно разделяют на механические и физико-химические [33].

Суть механических способов заключается в измельчении металлического сплава в результате воздействия внешних сил без изменения химического состава. К ним относятся измельчение в твердом состоянии и грануляция — получение порошков из расплава [34].

Измельчение в твердом состоянии

Измельчение в твердом состоянии производят в шаровых, вихревых, вибромельницах и мельницах планетарно-центробежного размола путем дробления и истирания в барабанах между размалывающими телами (обычно используются стальные или твердосплавные шары) или при помощи мощного вихревого потока. Размер частиц порошков сплавов составляет 40–300 мкм при шаровом размоле, 50–200 мкм при вихревом и до 60 мкм в вибромельницах и планетарно-центробежных мельницах. Недостатками данного способа получения порошков сплавов как потенциальных катализаторов являются большой размер частиц и загрязненность получаемых порошков продуктами истирания размалывающих тел и футеровки барабана.

Метод грануляции

Из расплава порошки сплавов получают методом грануляции, при котором тонкая струя расплава после дробления о ленту транспортера охлаждается в воде. Порошки, полученные таким способом, имеют сферическую или каплеобразную форму размером 500–1000 мкм. Они поступают, как правило, на дальнейшее измельчение. Кроме того, грануляция легкоплавких сплавов может осуществляться методом распыления расплава газовым потоком (воздухом, азотом, инертными газами), жидкостями, центробежным распылением в аргоне, гелии или вакууме [35]. В этом случае размер полученных частиц может достигать от 50 до 100 мкм. Кроме того, в металлургии распространены подходы к грануляции металлов и сплавов, основанные на контактном охлаждении капель расплава. В этих способах тепло частицы отводится через теплоотводящую поверхность, с которой контактирует охлаждаемая частица. В частности, это расплющивание капель о холодный барабан, двухроликовое дробление, способ распыления ударной волной, способ намораживания на холодную подложку [36]. Особо крупный размер

частиц и сложность процесса являются недостатками метода грануляции сплавов, не позволяющими получать эффективные двойные и тройные сплавные катализаторы.

К физико-химическим методам относятся метод электрического взрыва, синтез в плазменном дуговом разряде, сонохимический синтез, химическое восстановление солей металлов из раствора, гидротермальный синтез, травление (химическое, электрохимическое, при помощи жидкого металла), термолит многокомпонентных соединений-предшественников (табл. 1).

Метод электрического взрыва

Принцип метода электрического взрыва комбинации различных проволок в атмосфере инертного газа характеризуется двумя важными процессами [37, 38]. Во-первых, это образование расплавленных кластеров, происходящее в условиях нагревания и последующего одновременного взрыва двух скрученных между собой проволок из разных металлов. Во-вторых, это коагуляция кластеров разных металлов с образованием наночастиц биметаллических сплавов. Соотношение металлов в сплаве задается путем варьирования диаметра металлических проволок. Так, в работе [37] указанным методом получены биметаллические сплавы в системе Ag–Cu. Размер полученных частиц составил 75–82 нм. Образцы сплавов, полученные в данной работе, содержали от одной до трех фаз биметаллических твердых растворов различного состава. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы и смеси сплавов в системах Ti–Ag, Fe–Ag [39], Ta–Cu [40], Fe–Pb [41], Ni–Cu, Al–Cu [42], Cu–Zn [43]. Несомненными преимуществами метода являются его простота и удобство, но трудности с воспроизводимостью состава конечных продуктов и получением полифазных смесей сплавов являются серьезным препятствием на пути к применению данного метода для потокового получения сплавных катализаторов.

Плазменный дуговой разряд

Способ получения дисперсных порошков наноразмерных сплавов в плазменном дуговом разряде по своей сути схож с методом электрического взрыва проволок. В качестве предшественников используют механическую смесь металлических порошков компонентов сплава [44, 45], а также двойные комплексные соли [46] или специально приготовленные массивные сплавы [47]. Через образец предшественника, помещенный в специальную установку, проходит плазменный дуговой разряд в атмосфере ре-

Таблица 1. Дисперсные сплавы, получаемые физико-химическими методами

Метод получения	Получаемые объекты	Ссылки	Метод получения	Получаемые объекты	Ссылки
Электрический взрыв проволок	Ag–Cu	[37]	Химическое вытравливание	Co–Cr	[79]
	Al–Cu	[42]		Co–Pt	[73]
	Cu–Zn	[43]		Cr–Ta	[74]
	Fe–Ag	[39]		Fe–Co	[80]
	Fe–Pb	[41]		Fe–Cr	[80]
	Ni–Cu	[42]		Fe–Pt	[78]
	Ta–Cu	[40]		Pd–Au	[77]
	Ti–Ag	[39]		Pd–Ni	[68, 72]
Плазменный дуговой разряд	Co–Pt	[46]		Pt–Cu	[71]
	Fe–Pt	[46]		Pt–Fe	[69, 78]
	Mg–Al	[47]		Pt–Ni	[70]
	Mn–Al	[44]		Pt–Ru	[67]
	Co–Cr–Cu–Fe–Ni	[45]		Rh–Ni	[71]
Сонохимический синтез	Au–Pd	[23]	Метод термолиза многокомпонентных предшественников	Au–Cu	[101, 102]
	Au–Ru	[23]		Au–Ir	[98, 100]
	Co–Cu	[23]		Au–Pd	[95, 96, 97]
	Co–Ni	[51]		Au–Pt	[94]
	Fe–Co	[50]		Au–Rh	[98, 99]
	Fe–Ni	[52]		Co–Fe	[90]
	Fe–Pt	[23]		Co–Pd	[84, 87, 91]
	Hg–Pd	[23]		Co–Pt	[84, 87, 91]
	Pt–Cu	[23]		Cr–Pd	[87, 93]
	Fe–Ag–Pt	[23]		Cr–Pt	[87, 93]
	Pd–Co–Pt	[53]		Ir–Pd	[93]
Химическое восстановление солей металлов	Co–Cu	[55]		Ir–Pt	[5]
	Co–Ni	[54, 55]		Ni–Pd	[29]
	Ni–Au	[57]		Ni–Pt	[106]
	Ni–Cu	[54]		Pd–Rh	[81, 86, 88, 89]
	Ni–Zn	[54]		Pd–Zn	[83–85]
	Pt–Co	[56]		Pt–Cd	[85]
	Co–Ni–Cu	[59]		Pt–Zn	[83, 85]
	Ni–Au–Pd	[61]		Ru–Co	[92]
	Pd–Pt–Ni	[58]		Ru–Cu	[103]
	Pt–Pd–Co	[60]		Ru–Ni	[92]
Гидротермальный синтез	Ni–Cu	[63]		Ru–Pd	[87, 93]
	Ni–Fe	[62]		Ru–Pt	[87, 93]
				Au–Ir–Rh	[98, 100]
				Pd–Ir–Rh	[104]

акционной газовой смеси водорода и аргона, обеспечивая плавление металлических частиц или разложение комплексных солей с последующей возгонкой паров металлов и сплавлением. В настоящее время данным методом получен ограниченный ряд дисперсных би- и полиметаллических сплавных систем в виде смесей различного состава: Mn–Al (размер частиц 95 нм) [44], Co–Cr–Cu–Fe–Ni (80–120 нм) [45], Co–Pt (3–12 нм), Fe–Pt (7–9 нм) [46], Mg–Al (52–160 нм) [47]. Достоинства данного подхода заключаются в возможности легко контролировать химический состав сплавов, форму и размер наночастиц путем изменения параметров процесса: состава предшественников, концентрации водорода в реакционной газовой смеси, времени реакции. Недостатком метода, как и в случае электрического взрыва проволок, является образование полифазных смесей сплавов различного строения, что затрудняет исследование их физико-химических свойств, в том числе каталитических.

Сонохимический синтез

Сонохимический синтез дисперсных металлов и сплавов осуществляют путем ультразвукового воздействия на исходные реагенты, содержащие переходные металлы. Сонохимический синтез проводят в реакционной установке, оснащенной высокочастотным генератором, титановой воронкой, газовой или вакуумной линией и водяной баней [48]. В качестве предшественников используют растворы карбониллов металлов ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и др.) в высококипящих алканах либо ацетилацетонаты металлов в присутствии восстанавливающих агентов, например трифенилфосфина или диэтилалюмогидрида [49]. При этом размер полученных частиц в указанных исследованиях не превышает 10 нм. При использовании в качестве исходных реагентов смеси карбониллов металлов получают дисперсные сплавы. В работе [50] ультразвуковым воздействием на раствор карбониллов железа и кобальта в декане получен ультрадисперсный сплав Fe–Co с размером частиц 6–10 нм. Аналогичным образом из раствора соответствующих карбониллов получены серии сплавов в системах Co–Ni [51] и Fe–Ni [52]. Размер частиц не превышал 10 нм в случае сплавов Co–Ni и 25 нм в случае сплавов Fe–Ni. Тот же подход был взят за основу при разработке методик сонохимического синтеза тройных сплавов: в работе [53] ультрадисперсные сплавы Pd–Co–Pt с размером частиц <10 нм получены из смеси ацетилацетонатов соответствующих металлов. Помимо сплавов в описанных выше системах, ука-

занным методом получены разнообразные дисперсные двойные и тройные сплавы: Au–Pd, Co–Cu, Fe–Pt, Hg–Pd, Au–Ru, Pt–Cu, Fe–Ag–Pt [23]. Преимущество сонохимического синтеза заключается в простоте и удобстве применяемой методики. Недостатками данного подхода являются ограниченный выбор предшественников и, следовательно, качественного состава сплавов, а также неоднородность структуры получаемых частиц сплавов. В работах [51, 52] показано, что в рамках одной методики авторы получили как аморфные, так и кристаллические дисперсные порошки сплавов. Следует отметить, что неоднородность структуры получаемых сплавов напрямую влияет на воспроизводимость и корректную оценку результатов каталитического эксперимента, что может быть критическим для применения указанных объектов в катализе.

Химическое восстановление

Химическое восстановление солей металлов в растворе с получением порошковых пористых дисперсных двойных и тройных сплавов характеризуется многообразием методик синтеза. Этим способом получены двойные сплавы в системах Ni–Au, Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Pt–Co [54–57] и тройные сплавы в системах Pd–Pt–Ni, Co–Ni–Cu, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Pd [58–61]. В качестве восстановителей использовали водород (Pd–Pt–Ni), гидразин (Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Co–Ni–Cu) и боргидрид натрия (Pt–Co, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Pd). Во всех указанных работах были получены нанодисперсные порошки сплавов, размер зерен в которых не превышал 40 нм. Суть метода химического восстановления заключается в растворении исходных солей металлов в органическом растворителе (например, этиленгликоле) или воде с последующим добавлением в полученный раствор восстановителя. Полученная смесь активно перемешивается в течение определенного времени до восстановления металлов при невысокой температуре, что является важным преимуществом данного метода. Существенным недостатком метода является необходимость добавления в ходе синтеза стабилизирующего агента ПАВ, например поливинилпирролидона, который, будучи примесью, может оказывать влияние на каталитическую активность получаемых сплавов.

Гидротермальный синтез

Гидротермальным синтезом называют метод получения веществ с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протека-

ющих в водных растворах при температурах $>100^{\circ}\text{C}$ и давлениях >1 атм [23]. В работе [62] в системе Ni–Fe методом гидротермального синтеза получены однофазные дисперсные частицы сплава размером 750 нм. Суть подхода заключалась в восстановлении гидразином растворенных в воде предшественников Ni^{2+} и Fe^{2+} в присутствии стабилизатора в автоклаве при 120°C . По сообщению авторов [63], аналогичным способом получены дисперсные частицы сплава в системе Ni–Cu, однако, согласно дифрактограмме, приведенной в работе, авторами получена смесь двух фаз – никеля и меди. Кажущаяся простота гидротермального синтеза нивелируется созданием сложных условий его проведения. Возникает вопрос о рентабельности данного подхода к синтезу сплавных катализаторов в отношении перспективы его широкого применения на производственном уровне.

Химическое вытравливание

Другой метод получения дисперсных материалов заключается в химическом вытравливании наиболее активного металла из заранее приготовленного массивного сплава. Синонимами данного термина в англоязычной научной литературе являются термины dealloying, selective leaching, demetalification, parting и selective corrosion [64]. Данный метод представляет собой процесс удаления вспомогательных компонентов заранее приготовленного полиметаллического сплава в контролируемых условиях. Сплав, как правило, состоит из благородных и неблагородных металлов. При определенном воздействии, чаще всего путем обработки приготовленных сплавов реагентами, наиболее активный компонент селективно удаляется из кристаллической решетки сплава. В это время атомы металлов-компонентов целевого сплава быстро диффундируют на границе раздела сплав–реакционная среда и претерпевают самосборку в разветвленные пористые структуры. Необходимым условием протекания процесса травления является существенное различие равновесного электрохимического потенциала окисления вымываемого компонента и компонентов получаемого дисперсного пористого сплава.

Характерным представителем нанопористых дисперсных материалов, известным с давних времен и полученным данным способом, является никель Ренея – пористый никелевый катализатор, широко применяемый в процессах гидрирования или восстановления водородом органических соединений (например, гидрирования аренов, алкенов, растительных масел и т.п.), а также в процессах изомеризации и окисления [65]. Никель Ренея представляет

собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400–800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 вес. %) и насыщенный водородом (до 33 ат. %). Частицы порошка имеют большое количество пор, удельная поверхность составляет ~ 100 м²/г. Структурная и термическая стабильность никеля Ренея в восстановительной атмосфере позволяет использовать его в качестве катализатора различных реакций [66]. Получают никель Ренея по различным методикам. В качестве примера можно привести методику сплавления никеля с алюминием при 1200°C с последующей обработкой размолотого сплава горячим водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 10–35% для удаления алюминия. Остаток промывают водой в атмосфере водорода. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы в системах Pt–Ru [67] и Pd–Ni [68].

При получении пористых сплавов в системах Pt–Fe [69], Pt–Ni, Pt–Cu, Rh–Ni, Pd–Ni и Co–Pt использован метод химического травления кислотами (азотной, серной) [70–73]. При получении дисперсного порошка интерметаллида Cr_2Ta используют травление соляной кислотой с удалением кальция и его оксида [74]. Травление массивного сплавного предшественника может быть осуществлено также электрохимическим способом [75, 76]. Его суть заключается в растворении компонента сплава с образованием пористой структуры под действием постоянного электрического тока. Так были получены биметаллические пористые порошки сплавов в системах Pd–Au [77] и Fe–Pt [78] из тройного сплава Pd–Au–Ni и Fe–Pt–В соответственно. Размер зерен и перемычек полученных сплавов в случае Pd–Au составляет 10–20 нм, в случае Fe–Pt – 7 нм.

Помимо традиционных способов травления существуют и более экзотические подходы к получению дисперсных пористых сплавов, такие как травление жидким металлом. Принцип получения пористой структуры сплава заключается в том, что травление протекает за счет селективного растворения компонентов сплава в жидком металле. В качестве металла-растворителя обычно применяют Cu, Mg, Bi. “Жертвенный” компонент травящегося сплава подбирают с учетом значений энтальпии смешения компонентов сплава и жидкого металла. Важно, чтобы для вымываемого компонента значение этой величины было отрицательным, а для компонентов получаемого пористого сплава – положительным. Таким образом были получены дисперсные пористые порошки сплавов в системах Co–Cr [79], Fe–Co и Fe–Cr [80]. В случае Co–Cr травление мас-

сивного тройного сплава Co–Cr–Ni проводили расплавленным висмутом. Размер фрагментов сплава после травления составлял 55 нм. В случае Fe–Co травление проводили жидкой медью, а в роли предшественника выступал тройной сплав Fe–Co–Ni. Полученный биметаллический сплав представлен системой перемычек диаметром 1–2 мкм. Аналогичным образом был получен сплав в системе Fe–Cr–Ni травлением жидким магнием. Общие недостатки методов травления заключаются в ограниченном выборе металлов–компонентов получаемого сплава и неполном удалении вспомогательного компонента (особенно данная проблема актуальна при работе со сплавами благородных металлов).

Метод термолиза многокомпонентных предшественников

Метод термолиза многокомпонентных предшественников (single-source precursors), которые содержат в своем составе все необходимые компоненты сплава, является одним из перспективных способов получения наносплавов. Возможность задавать необходимое соотношение атомов металлов составом предшественника является ключевым преимуществом данного метода.

Одним из вариантов такого предшественника являются изоморфные твердые растворы изоструктурных солей металлов, например $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$ в работе [5]. Данные соединения содержат атомы металлов в различном соотношении, которые находятся в близком контакте в структуре прекурсора. Это условие обеспечивает образование при термолизе гомогенного наносплава с заданным составом. Подбор изоструктурных солей не является простой задачей, так как исходные соли могут сильно различаться по термическим свойствам, что при термолизе неизбежно приведет к получению двухфазных сплавов.

Помимо изоморфных твердых растворов солей металлов в качестве многокомпонентного предшественника могут выступать двойные комплексные соли (ДКС) – комплексные соединения, содержащие в своем составе атомы разных металлов в анионной и катионной части, которые можно описать формулой $[\text{ML}_n][\text{M}'\text{L}'_m]$, где M и M' – комплексообразующие металлы, а L и L' – соответствующие лиганды. Термолиз ДКС при низких температурах (100–400°C) приводит к получению наноразмерных сплавов (рис. 4). Данные сплавы обычно представляют собой либо фазы неупорядоченных твердых растворов, либо интерметаллиды. Синтез большин-

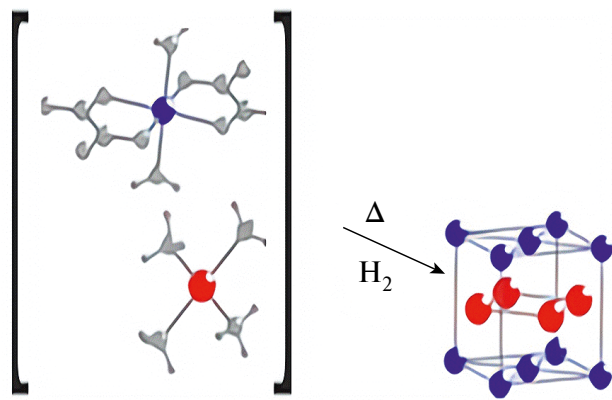


Рис. 4. Принципиальная схема получения биметаллических сплавов методом термолиза ДКС на примере реакции, описанной в [91]. Символ Δ означает воздействие на систему (в данном случае это повышение температуры).

ства ДКС легко осуществляется в водном растворе ввиду их малой растворимости, поэтому указанный метод приобретает серьезные преимущества в технологическом отношении. Например, трехмаршрутные катализаторы (TWC) очистки выхлопных газов (окисление CO и углеводородов, восстановление оксидов азота), содержащие в качестве активных компонентов мелкодисперсные металлические частицы Pd–Rh, получены путем разложения ДКС $[\text{PdEn}_2]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ [81]. Этот метод, в отличие от традиционного в промышленности способа приготовления TWC, позволяет получать на поверхности носителя устойчивые высокодисперсные металлические частицы. В промышленности традиционным методом является пропитка по влагеомкости оксидных носителей водными растворами солей металлов с последующим прокаливанием полученных образцов в различной газовой атмосфере [82]. ДКС служат предшественниками для множества биметаллических сплавов, которые применяют в гетерогенном катализе: Ni–Pd, Ni–Pt, Pd–Zn, [83, 84] Pt–Zn [83, 85], Rh–Pd [86–89], Co–Fe [90], Co–Pd, Co–Pt [84, 87, 91], Ru–Co, Ru–Ni [92], Ir–M, Cr–M, Ru–M, где M = Pt, Pd [87, 93], Au–Pt [94], Au–Pd [95–97], Au–Ir, Au–Rh [98–100], Au–Cu [101, 102], Ru–Cu [103]. Уникальность данных предшественников также заключается в том, что они позволяют успешно получать однофазные двойные и тройные сплавы в случае несмешивающихся (Au–Ir, Au–Rh, Au–Ir–Rh, Pd–Ir–Rh) или частично смешивающихся металлов (Pd–Rh; Pd–Ru, Au–Pt) [98, 100, 104]. Основным недостатком данного подхода заключается в невозможности непрерывного регулирования состава получаемых сплавов.

Другим многокомпонентным предшественником, позволяющим путем восстановительного термоллиза получать однофазные сплавы, являются микрогетерогенные смеси, которые обычно получают соосаждением соединений металлов в неравновесных условиях. Конкретным примером получения микрогетерогенной смеси служит совместное соосаждение гидроксокомплексов кобальта и никеля из водного раствора нитратных солей этих металлов при воздействии гидроксида натрия в качестве осадителя [105]. При разработке методики синтеза сплавов для конкретной системы необходимо учитывать особенности химических свойств металлов, составляющих сплав. Так, в случае синтеза предшественника сплава Ni–Pd соосаждение проводят из водного раствора солей K_2PdCl_4 и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при pH среды 7–9, так как в более щелочной среде палладий образует растворимые гидроксокомплексы и остается в растворе [29]. По этой причине осаждение проводят не гидроксидом натрия, а гидрокарбонатом натрия ($NaHCO_3$). Смешанные гидроксокарбонаты никеля-палладия выпадают в осадок одновременно, в результате чего достигается высокая степень перемешивания никеля и палладия в полученном предшественнике. Бывает и так, что наиболее полное соосаждение микрогетерогенных смесей затруднено даже при контроле pH среды, как в случае предшественника сплава Ni–Pt [106]. В таком случае оптимальным является метод замены растворителя: водный раствор исходных солей переносят в многократный избыток другого растворителя, например ацетона. Растворимость обеих солей резко понижается, в результате чего происходит мгновенное выпадение высокодисперсного осадка предшественника, в котором атомы металлов тесно перемешаны. В качестве основных преимуществ получения сплавов путем восстановления микрогетерогенных смесей можно выделить следующие:

- исходные соединения могут быть неизоструктурными, что позволяет использовать практически любую их комбинацию при условии, что они способны сосуществовать в одном растворе;
- микрогетерогенные смеси позволяют варьировать соотношение металлов в дисперсном сплаве.

Недостатком метода является то, что микрогетерогенные смеси обладают худшей степенью перемешивания атомов различных металлов по сравнению с ДКС, что может затруднить получение гомогенных по составу дисперсных сплавов.

Нанесенные дисперсные сплавы

Нанесенные дисперсные сплавы получают пропиткой носителя по влагоемкости [3–8, 58, 101, 102].

Данный подход является наиболее распространенным способом получения сплавных катализаторов. Суть метода заключается в пропитке пористого носителя (C, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2) раствором соли переходных металлов с последующей сушкой и прокаливанием, при этом объем раствора должен быть полностью поглощен носителем. Например, в работе [101] нанесенный катализатор Au–Cu/CeO₂ готовили путем двухстадийной последовательной пропитки оксида церия. Для этого к носителю сначала добавляли необходимое количество водного раствора $[Au(en)_2](NO_3)_3$, а затем после высушивания водный раствор $(NH_4)_2[Cu(ox)_2]$ (при этом во второй раствор добавляли небольшое количество $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ для повышения растворимости оксалата меди в воде). После каждой пропитки образец сушили при температуре 80°C в течение 12–16 ч. Затем полученный предшественник восстанавливали в атмосфере H_2/Ag при 400°C в течение 2 ч. Содержание золота и меди в катализаторе составило 3.37 и 1.63 вес. % соответственно. В дальнейшем этими же авторами было показано, что изменение порядка добавления растворов комплексных солей золота и меди при последовательной пропитке носителя не влияет на состав и свойства получаемых катализаторов [102].

Многообразие методик синтеза сплавов напрямую связано с их свойствами и применением. Основным направлением в применении порошковых сплавов закономерно является гетерогенный катализ.

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ

Как было сказано выше, во избежание напрасного дублирования информации из обширной обзорной статьи [1] в разделе, посвященном каталитическим свойствам дисперсных сплавов, будут описаны лишь наиболее примечательные исследования каталитических свойств дисперсных сплавов в ряде практически наиболее значимых реакций за период 2014–2023 гг. (табл. 2).

Каталитическое окисление CO

Каталитическое окисление CO является значимой реакцией в фундаментальных исследованиях и практическом применении (очистка воздуха [107], контроль выхлопных газов в автомобилях [108] и удаление следов CO в водороде в случае топливных элементов с протонообменной мембраной [12]). “Золотой классикой” катализаторов в данной реак-

Таблица 2. Дисперсные сплавы как катализаторы в ряде практически значимых реакций (2014–2023 гг.)

Процесс	Объекты	Ссылки
Каталитическое окисление СО	Au–Cu/ γ -Al ₂ O ₃	[102]
	Au–Cu/CeO ₂	[102]
	Au–Cu/SiO ₂	[102]
	Pd–Rh/ γ -Al ₂ O ₃	[6]
	Pt–Ag/SiO ₂	[119]
	Pt–Co/SiO ₂	[115–118]
	Pt–Cu/SiO ₂	[119]
	Pt–Fe/SiO ₂	[117]
	Pt–Ni/SiO ₂	[117]
	Zn–Pd/TiO ₂	[114]
	Pd–Rh–Ru/ γ -Al ₂ O ₃	[120]
Электрокатали- тическое окис- ление спиртов	Au–Pd/xZrO ₂ – γ -Al ₂ O ₃	[142]
	Au@PdPt	[143]
	Ni–Pt/N–GAG	[144]
	Pd–In	[148]
	Pt–Ru	[145]
	Pt–Sn–Bi	[146]
Каталитическое разложение углеводородов и хлоруглеводо- родов с образо- ванием углерод- ных наномате- риалов	Pt–Cu–Fe	[147]
	Co–Pt	[195]
	Fe–Pd	[196]
	Ni–Co	[105]
	Ni–Cr	[186–187]
	Ni–Cu	[105, 185, 193]
	Ni–Fe	[185, 188]
	Ni–Mo	[185, 198–203]
	Ni–Pt	[189]
	Ni–Sn	[194]
	Ni–W	[190–191]
	Au–Pd/CeO ₂	[204]
	Ni–Fe/ α -Al ₂ O ₃	[181]
	Ru–Au/CeO ₂	[205]
	Ru–Pd/CeO ₂	[205]
	Ru–Pt/CeO ₂	[205]
	Ni–Mo–W	[192]

ции являются нанесенные на различные носители сплавы, содержащие в своем составе благородный металл (Pd, Pt) и/или золото [109]. Несмотря на хорошо изученный [13, 110–113] механизм окисления СО на указанных катализаторах, интерес к ним не угасает. Одной из важных причин этого является стремление исследователей к снижению стоимости

таких катализаторов, т.е. к переходу от благородных металлов к неблагородным с сохранением их высокой активности в реакции окисления СО.

Такой промежуточной группой сплавов можно считать сплавы палладия, платины и золота с неблагородными металлами. В работе [114] показана высокая эффективность наночастиц сплава Zn–Pd, закрепленных на носителе TiO₂, в реакции окисления СО под действием ультрафиолетового излучения: начальная скорость реакции в разы выше, чем при использовании аналогичного катализатора на основе чистого палладия. Приготовление катализаторов происходило в два этапа. Сначала раствор ДКС [$\{Zn(H_2O)_3(PdOx_2)\}_2(\mu-H_2O)_2\} \cdot 4H_2O$ методом пропитки по влагоемкости наносили на TiO₂ и сушили при комнатной температуре в течение суток, затем полученный предшественник прокачивали при 300°C в атмосфере гелия и водорода. В обоих случаях методом XAFS-спектроскопии было показано образование наноразмерных частиц интерметаллида ZnPd.

Кроме того, опубликован целый цикл работ, посвященных получению сплавных катализаторов на основе платины из ДКС и их испытаниям в реакции избирательного окисления СО. В частности, это сплавные системы Pt–М (М = Co [115–118], Ni [117], Fe, Cu [117, 119], Ag [119]), а также Au–Cu [102]. В случае системы Pt–Co в качестве предшественника была использована ДКС [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂] · 2H₂O, полученная при смешении водных растворов комплексов [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ и (NH₄)₂[Co(C₂O₄)₂]. Подтверждено (РФА, ПЭМ), что продуктом ее термического разложения в токе He при 400°C в течение 2 ч является твердый раствор Pt_{0,5}Co_{0,5}. При этом в атмосфере воздуха при 300°C за тот же промежуток времени образуются нанокон-
 позитные частицы Pt–Co₃O₄ [115]. При нанесении частиц на SiO₂ носитель последовательно пропитывали растворами монометаллических комплексов-предшественников, вследствие чего образование ДКС происходило непосредственно на носителе. Аналогично в работе [102] последовательная пропитка носителей CeO₂, γ -Al₂O₃ и SiO₂ растворами комплексов [Au(en)₂](NO₃)₃ и (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂] приводила к формированию на поверхности носителей плохо растворимого в воде соединения [Au(en)₂][Cu(C₂O₄)₂]₃. Путем термолиза полученного предшественника были синтезированы и испытаны в реакции избирательного окисления СО сплавные нанесенные катализаторы Au–Cu с соотношением металлов 2 : 3 соответственно (Au_{0,4}Cu_{0,6}). Наилуч-

шие результаты в каталитических испытаниях продемонстрировал катализатор Au—Cu/CeO₂.

В работе [6] биметаллические катализаторы Pd—Rh/ γ -Al₂O₃ получали разложением ДКС [RhEn₃]₂[Pd(NO₂)₄]₃, предварительно нанесенной на γ -Al₂O₃ методом пропитки по влагоемкости, в токе водорода при 200°C в течение 2 ч. ДКС была получена путем смешения комплексных соединений [RhEn₃](NO₃)₃ и K₂[Pd(NO₂)₄] в определенном соотношении. Полученные наносплавы представляют собой твердые растворы замещения с соотношением металлов Pd : Rh = 3 : 2, которые проявляют высокую активность и стабильность в реакции окисления СО по сравнению с аналогичными монометаллическими катализаторами. Этими же авторами в работе [120] были получены сплавные катализаторы Pd—Rh—Ru/ γ -Al₂O₃. Методика их получения практически аналогична таковой для катализаторов Pd—Rh/ γ -Al₂O₃, описанных выше, за тем исключением, что нанесенный предшественник подвергали термолизу не только в восстановительной, но и в окислительной атмосфере. Состав предшественника — твердого раствора ДКС — [Rh(NH₃)₅Cl]_{0,5}[Ru(NH₃)₅Cl]_{0,5}—[Pd(NO₂)₄]. Показано, что наночастицы сплава более стабильны в реакции окисления СО по сравнению с катализаторами аналогичного состава, но полученными механическим смешением отдельных монометаллических катализаторов. По данным РФЭС, этот эффект обусловлен постоянным соотношением металлов на поверхности носителя в ходе каталитической реакции. Термолиз прекурсора в восстановительной атмосфере способствует более высокой начальной активности катализатора в указанном процессе.

В значительной части работ, посвященных катализаторам процесса окисления СО, описаны получение и испытание наноструктурированных оксидных биметаллических катализаторов. Например, твердые растворы смешанных оксидов Ce₁Zr_{1-x}O₂ с различной концентрацией циркония и золото, нанесенное на эти твердые растворы (Au/Zr—Ce) [121], CuO/CeO₂ [122–125], MnO_x/CeO₂ [126], Ce_{0,7}Mn_{0,3}O_{2- δ} [127], Au—CoO_x [128]; дисперсные наночастицы типа core-shell, представляющие собой сплавы Au—Cu, покрытые оболочкой из оксида меди и нанесенные на оксиды титана и кремния с целью исследования их каталитических свойств [129]; 1%Pt—1%Ni/1%CeO₂/ γ -Al₂O₃ [130], Fe—Ni—OH—Pt [131], In₂O₃—CuO_x—CeO₂ [132]. Данные объекты не являются по своей природе дисперсными сплавами, потому не рассмотрены в этой обзорной статье подробно. В некоторых опубликованных работах [133–

135] в качестве объектов исследования заявлены именно биметаллические сплавы, нанесенные на оксидные носители, однако явное подтверждение этому методом РФА в указанных работах, к сожалению, отсутствует.

Исследования в области получения сплавных катализаторов в данном процессе активно продолжают. Несмотря на то, что наибольшую активность и стабильность в процессе окисления СО демонстрируют дисперсные катализаторы, содержащие благородные металлы, в ближайшем будущем, скорее всего, будет наблюдаться тенденция тщательного исследования катализаторов, содержащих менее дорогостоящие элементы.

Электрокаталитическое окисление спиртов

Каталитическое окисление спиртов является практически важнейшей реакцией в современной промышленности и нефтехимии. Продуктами окисления спиртов являются альдегиды, которые служат сырьем для получения пластмасс (в частности, продукты конденсации формальдегида с различными органическими субстратами), в органическом синтезе, в целлюлозно-бумажной, текстильной, кожевенной промышленности, фармакологии (глиоксаль). Поиск новых катализаторов, повышающих эффективность указанных реакций, до сих пор является актуальной задачей. Современные реалии требуют от науки и производства постепенного перехода к более экологичным процессам, протекающим с минимальными затратами энергии, образованием нетоксичных и/или легкоперерабатываемых побочных продуктов. Именно поэтому в последнее время особый интерес у исследователей вызывает реакция электроокисления спиртов.

Металлическим сплавам в качестве катализаторов окисления спиртов посвящено несколько крупных и исчерпывающих обзорных статей. Отечественная обзорная статья 2018 года подробно описывает значимые результаты по прямому парциальному каталитическому окислению спиртов с участием сплавных катализаторов, содержащих как благородные (Cu—Au/ γ -Al₂O₃, Ni—Au и Cu—Au, интеркалированные в гидроталькит Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O, Pd—Co (в частности, интерметаллиды Pd₄₈Co₅₂), нанесенные на углеродный наноматериал, допированный азотом, Au—Pd/TiO₂), так и неблагородные металлы (Ni—Mn (Ni₄Mn₆), Ni—Cu, Cu—Ag) [136]. Обзор 2021 года [137] посвящен катализаторам, выступающим в качестве материалов для анодов в процессах электрохимического окисления метанола, этанола, изопропанола и этиленгликоля. Это сплавные сис-

темы Pt–Ru, Pt–Pd, Pt–Ni, Pt–Fe, Pt–Cu, Pt–Au, Pt–Nb, Pt–Co, Pt–Mo, Pt–Sn, Pt–Cu–Fe/C, Pt–Pb, Pt–Bi, Pt–Pd–Bi, Pt–Ru–Ni, Pt–Ru–W, Pt–Ru–Pd, частицы типа core-shell Pt@Ru, PtRu@IrNi, PdAg@Pd, Pd–Co, Pd–Co–Cu, Pd–Co/Sn, Pd–Cu, Pd–Ni, Ni–Co, Ni–Cr, Ni–Mo, Ni–Co–Fe. В мини-обзоре [138] подробно раскрывается тема нанокатализаторов в процессе электрохимического окисления этанола. Большая часть мини-обзора посвящена описанию структуры и свойств наночастиц металлов и сплавов на основе благородных металлов, а именно: двойных Pt–Ru, Pt–Rh, Pt–Au (в том числе Au@Pt), Pt–Co, Pt–Cu, Pt–Ir, Pt–Ni, Pt@Pt–Pb, Pt–Pd, Pt–Y, Pt–Zr, Pd–Au (в том числе Au@AuPd, Au@Pd), Pd–Ag, Pd–Co, Pd–Cu, Pd–Fe, Pd–Ge, Pd–Ni (в том числе Ni@Pd–Ni), Pd–Pb, Pd–Ru, Pd–Sn, Ir–Sn, Rh–Sn и тройных Pt(Au@Pd) (частицы, содержащие золото в ядре, Pd в оболочке, Pt в самых внешних слоях оболочки), Pt–Mo–Ni Pt–Rh–Sn, Pt₃RhM (M = Fe, Co, Ni, Cu; Ga, In, Sn, Pb). Две другие обзорные статьи посвящены исключительно платиносодержащим катализаторам. В статье [139] подробно рассказано про катализаторы типа сплав [Pt–PM3 металл]/оксид в реакциях окисления алифатических спиртов и кислорода. В статье [140] рассмотрен механизм электрокаталитического окисления метанола и применимые в данном процессе сплавные катализаторы на основе платины: Pt–M (M = Sn, Pb, Fe, Pd, Au, Ni, Cu, Ru, Zn, Ag), наноллисты со структурой core-shell PtBi@Pt, интерметаллид Pt₂Bi, PtCuPd@Ru, Pd–Pt–Cu. Особое внимание следует уделить двум обзорам, вышедшим в 2020 году. В одном из них критически обсуждаются последние достижения в катализе процесса окисления метанола и этанола, последовательно рассмотрены катализаторы на основе не только металлов и сплавов, но и оксидов, гидроксидов, карбидов, композитов; оценены дальнейшие перспективы мировых исследований в данном направлении [14]. Второй обзор представляет собой впечатляющего объема труд с высокой степенью подробности и проработанности материала [141]. В подтверждение своего названия – “A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction” – данный обзор действительно является исчерпывающим и демонстрирует все стороны вопроса электрокаталитического окисления метанола. Подробно раскрыты не только механизм реакции и типы катализаторов, но и методики их синтеза, а также перечислены факторы, влияющие на кинетику процесса.

Во избежание дублирования в текущей статье информации из указанных выше обзоров в данном разделе будут приведены работы за период 2021–2023 гг.

В работе [142] исследовали активность нанесенных сплавов Au–Pd/xZrO₂–γ-Al₂O₃ в реакции окисления бензилового спирта. Катализаторы готовили путем последовательного добавления при перемешивании к предварительно полученному носителю xZrO₂–γ-Al₂O₃ сначала водного раствора PdCl₂, а затем после фильтрации и высушивания к промежуточному образцу добавляли при перемешивании водный раствор HAuCl₄. Полученный предшественник высушивали и прокаливали в восстановительной атмосфере при 400°C в течение 2 ч. В результате была получена серия катализаторов с различным содержанием оксида циркония (0, 5, 10, 15 вес. %). Содержание Au и Pd в катализаторе сохраняли неизменным – 0.2 и 0.5 вес. % соответственно. Образование наносплавов Au–Pd на поверхности носителя подтверждено методом РФА. Комбинированным методом STEM/EDX показано равномерное распределение металлов в полученных сплавных катализаторах. Выявлено, что наибольшую активность в реакции окисления бензилового спирта проявляет сплав с содержанием оксида циркония 5 вес. %. Авторы утверждают, что оксид циркония выполняет роль промотора в катализаторе, поскольку в его отсутствие активность катализаторов сильно уменьшается.

Комбинации металлических систем сплавов и их носителей в указанном направлении довольно разнообразны: core-shell катализаторы Au@PdPt, в которых сплав Pd–Pt образуется на поверхности золотых наноцилиндров [143]; дисперсные частицы сплава Ni–Pt, нанесенные на поверхность графенового аэрогеля, допированного азотом [144]; дисперсные сплавы Pt–Ru с пористой структурой без носителя [145]; тройные дисперсные сплавы Pt–Sn–Bi [146] и Pt–Cu–Fe [147] без носителя; твердые растворы Pd–In с разветвленной пористой структурой [148]. Полученные с использованием различных подходов катализаторы проявляют высокую активность и стабильность в реакции окисления спиртов. По всей видимости, повышенный интерес к данной области исследований сохранится в ближайшее десятилетие, но будет наблюдаться стремление к снижению стоимости катализаторов за счет применения неблагородных элементов, как в случае катализаторов процесса окисления СО.

*Каталитическое разложение углеводородов
и хлоруглеводородов с образованием
углеродных наноматериалов*

За последнее время разложению углеводородов на поверхности металлических сплавов посвящено ограниченное число работ. Большая их часть посвящена разложению метана. В обзорной статье 2021 года [149] подробно приводится механизм реакции и описание работ, посвященных исследованию сплавных катализаторов и их носителей. Отмечено, что наиболее активными в данной реакции являются никельсодержащие сплавы. В другой обзорной статье, написанной в этом же году [150], помимо никелевых катализаторов подробно описаны кобальт-, железо- и медьсодержащие катализаторы. Отмечено, что в результате разложения метана на указанных катализаторах наблюдается образование углеродных наноматериалов (УНМ). Этот момент является ключевым в повышении интереса и сохранении актуальности исследования сплавов как катализаторов процесса разложения углеводородов, в том числе хлорсодержащих.

Комбинации различных структурных, морфологических и размерных характеристик порождают широкое разнообразие свойств УНМ, благодаря которым они находят применение в различных областях науки, техники и производства. Наиболее часто УНМ используются в качестве адсорбентов [151], в электронике [152], при производстве резины и бетона с улучшенными свойствами, а также их исследуют как перспективные компоненты систем хранения водорода (hydrogen storage systems) [153, 154]. Показано, что введение в резину углеродного волокна повышает ее стойкость к абразивному износу, термическую стойкость и эластичность [155, 156]. Бетон, модифицированный УНМ, демонстрирует намного более высокую прочность, морозостойкость и водонепроницаемость по сравнению с бетоном без добавок [157, 158]. Широко применяются полимерные нанокомпозиты, синтезируемые на основе УНМ. Указанные композиты используются в автомобилестроении (улучшение характеристик автомобильных шин, уменьшение массы и увеличение прочности элементов кузова) уже много лет, и с каждым годом объем их применения растет [159]. Наиболее важным преимуществом углеродного волокна является высокая прочность при небольшом весе. Использование композитов в автомобилестроении позволяет снизить массу транспортного средства на 20–25%. За счет этого заметно снижается расход горючего [160]. В области электроники нановолокна наряду с нанотрубками вы-

зывают повышенный интерес как компоненты вакуумного микроэлектронного оборудования [161] для создания дисплеев нового поколения [162]. Композиты с УНМ находят применение в аккумуляторных батареях [163] (используются в качестве электродов или вспомогательных материалов, так как обладают химической и термической стабильностью и безвредны для окружающей среды [164]).

УНМ широко применяются в катализе в качестве носителей активных частиц [165–169]. Углеродные нановолокна являются мезопористыми материалами с большой доступной поверхностью, что является преимуществом носителя в быстрых реакциях с газообразными и жидкими реагентами.

В основе первых методик получения УНМ лежал продолжительный отжиг при высоких температурах различных волокнистых материалов: вискозы, полиакрилонитрила и др. (PAN-процесс) [170, 171]. Длительное время этот процесс являлся основным способом синтеза УНМ. С быстрым развитием сферы нанотехнологий у исследователей возник интерес к получению наноструктурированных волоконных углеродных материалов более простыми и удобными способами. Так, был предложен способ каталитического разложения углеводородов разной природы на частицах металлов триады железа и их сплавах с другими металлами [172–178]. Важными преимуществами данного подхода являются сравнительно невысокая температура реакционной среды (300–800°C) и возможность получения углеродных волокон с различными кристаллографическими и морфологическими характеристиками. Для синтеза углеродных нанотрубок используют чистые углеводороды, такие как метан, ацетилен, этилен и т.д., а для получения углеродных нановолокон других конфигураций – смеси углеводородов, в том числе хлорзамещенных [179–183]. Образование УНМ наблюдалось также при каталитическом диспропорционировании СО [184]. В результате разложения хлорзамещенных углеводородов происходило образование коаксиально-конических углеродных волокон [177].

Так, разложению чистых и хлорсодержащих углеводородов на металлических катализаторах посвящено большое число работ. Высокую активность продемонстрировали различные би- и триметаллические системы как в модельных реакциях разложения 1,2-дихлорэтана и трихлорэтилена: Ni–Cu и Ni–Co [105, 185], Ni–Cr [186, 187], Ni–Fe [185, 188], Ni–Pt [189], Ni–W [190, 191], Ni–Mo–W [192], так и в смеси углеводородов C₂–C₄: Ni–Cu [193], Ni–Sn [194], Co–Pt [195], Fe–Pd [196]. Процесс разложения

хлоруглеводородов может быть масштабирован [197], следовательно, имеет реальную практическую ценность и перспективу применения в промышленности для утилизации хлорсодержащего сырья, что подтверждено экспериментально. Молибден также описан в литературе в качестве промотирующей добавки к нанесенным никелевым и медным катализаторам при синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон [198–202] методом CCVD при высокой температуре ($>800^{\circ}\text{C}$). В качестве источников углерода использовали метан, этилен, полипропилен. Получение углеродных волокон при разложении этилена на катализаторах Ni–Mo при $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ описано в работе [203], где показано, что добавление молибдена позволяет значительно повысить производительность нанесенных никелевых катализаторов. Кроме того, добавление Mo оказывает благоприятное влияние на структурные свойства и качество получаемого продукта [199, 203].

Каталитическую активность проявляют также металлические частицы, закрепленные на носителях: Au–Pd/CeO₂ [204], Ni–Fe/ α -Al₂O₃ [181], Ru–M (Au, Pd, Pt)/CeO₂ [205]. Процесс создания новых катализаторов разложения углеводородов активно продолжается: ведется непрерывный поиск и совершенствование подходов к получению катализаторов с заданными характеристиками, варьируются условия каталитической реакции с целью поиска простого, высокоэффективного и контролируемого способа синтеза УНМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор современной научной литературы показал, что синтезу и исследованию каталитических свойств двойных и тройных дисперсных сплавов в изучаемых системах с различным строением, составом и морфологией посвящен большой объем исследований. Однако каждый описанный подход имеет свои недостатки и ограничения, такие как использование сложных методик и установок, трудности в контроле соотношения компонентов получаемого сплава, наличие примесей в целевом продукте, отсутствие воспроизводимых результатов в рамках одной методики. В некоторых работах описаны методики получения неоднородных или аморфных пленок с неоднозначным составом, что не удовлетворяет требованиям по проведению полноценных фундаментальных исследований сплавных катализаторов и не позволяет оценить реальную перспективу их практического применения. Также показано, что дисперсные сплавы играют значимую роль в ряде ключевых каталитических процессов, таких как окисление СО,

электроокисление спиртов и разложение углеводородов (в том числе хлорзамещенных), демонстрируя в них свою высокую активность и стабильность. Поэтому проведение исследований, направленных на разработку новых эффективных методов получения дисперсных сплавов и исследование их свойств, а также на расширение списка каталитических процессов с участием дисперсных сплавов, еще долгое время будет оставаться актуальным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д.х.н. Юрию Викторовичу Шубину и к.х.н. Павлу Евгеньевичу Плюснину за ценные советы и рекомендации по оформлению и предоставлению материалов в обзорной статье.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh A.K., Xu Q. // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 3. P. 652.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200591>
2. Rudneva Yu.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E. et al. // 20th Annu. Conf. YUCOMAT-2018. Herceg Novi, Montenegro, Sept. 3–7, 2018. P. 95.
3. Lagunova V., Rubilkin P., Filatov E. et al. // New J. Chem. 2024. V. 48. № 4. P. 1578.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ05311C>
4. Filatov E.Y., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 39. P. 19009.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ03402F>
5. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Kenzhin R.M. et al. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 998. P. 151.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.151>
6. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M. et al. // ToP. Catal. 2019. V. 62. № 1–4. P. 305.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1093-0>
7. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 20. P. 205302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6bc9>
8. Volodin V.N., Tuleushev Y.Z., Zhakanbaev E.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2023. V. 124. № 5. P. 479.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X23600422>

9. *Sarakinos K., Greczynski G., Elofsson V. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. № 9.
<https://doi.org/10.1063/1.4942840>
10. *Воронков М.Г., Татарова Л.А., Трофимова и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 393.
11. *Конорев О.А., Занавескин Л.Н., Сурис А.Л., Ускач Я.Л.* // Экология и промышленность России. 2003. Т. 1. С. 8.
12. *Nilekar A.U., Alayoglu S., Eichhorn B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 21. P. 7418.
<https://doi.org/10.1021/ja101108w>
13. *Kondoh H., Toyoshima R., Monya Y. et al.* // Catal. Today. 2016. V. 260. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.016>
14. *Zhao X., Liu Q., Li Q. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125744.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125744>
15. *Gadenin M.M.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 15. P. 1565.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523150049>
16. *Ievlev V.M., Pavlov I.S., Solntsev K.A. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 12. P. 1295.
<https://doi.org/10.1134/S002016852312004X>
17. *Bogatov Y.V., Shcherbakov A.V., Shcherbakov V.A. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 10. P. 1148.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523100011>
18. *Volkov A.Y., Podgorbunskaya P.O., Novikova O.S. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 6. P. 563.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523060171>
19. *Bagiyeva G.Z., Abidinova G.J., Aliyeva T.J. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 12. P. 1289.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523120014>
20. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
21. *Toshima N., Yonezawa T.* // New J. Chem. 1998. V. 22. № 11. P. 1179.
<https://doi.org/10.1039/a805753b>
22. *Ponec V.* // Appl. Catal., A: Gen. 2001. V. 222. № 1–2. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00828-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00828-6)
23. *Huynh K.H., Pham X.H., Kim J. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 14. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
24. *Basavegowda N., Mishra K., Lee Y.R.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 456.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.122>
25. *Bhunja K., Khilari S., Pradhan D.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 44. P. 15558.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02608K>
26. *Gholivand M.-B., Jalalvand A.R., Goicoechea H.C. et al.* // Talanta. 2015. V. 131. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.040>
27. *Birdi K.S.* Handbook of Surface and Colloid Chemistry. N.Y.: CRC Press, 2003. 756 p.
28. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2006. 240 с.
29. *Rudneva Y.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 782. P. 716.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.207>
30. *Chen A., Holt-Hindle P.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 6. P. 3767.
<https://doi.org/10.1021/cr9003902>
31. *Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>
32. *Jibowu T.* // Front. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 2. № 4. P. 165.
<https://doi.org/10.15761/FNN.1000129>
33. *Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н.* Порошковые материалы. М.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. 74 с.
34. *Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.* Материаловедение. М.: Химиздат, 2020. 640 с.
35. *Первов М.Л., Васильева А.В.* Производство изделий из гранулируемых алюминиевых сплавов. Рыбинск: РГАТУ им. П. А. Соловьева, 2015. 48 с.
36. *Балахонцев Г.А., Барбанель Р.И., Бондарев Б.И. и др.* Производство полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1985. 352 с.
37. *Pervikov A.V., Lozhkomoev A.S., Bakina O.V. et al.* // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. № 9. P. 1557.
<https://doi.org/10.1007/s11182-021-02206-8>
38. *Shi H., Wu J., Li X. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. № 8. P. 085010.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab216f>
39. *Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Pervikov A.V. et al.* // Russ. Phys. J. 2020. V. 62. № 9. P. 1580.
<https://doi.org/10.1007/s11182-020-01879-x>
40. *Pervikov A.V., Dvilis E.S., Khrustalev A. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. № 3. P. 755.
<https://doi.org/10.1134/S207511332103028X>
41. *Pervikov A.V., Lerner M.I., Bakina O.V. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. № 3. P. 699.
<https://doi.org/10.1134/S2075113319030328>
42. *Kim W., Park J.-S., Suh C.-Y. et al.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. № 21. P. 4259.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.106>
43. *Wang Q., Yang H., Shi J. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 2001. V. 307. № 1–2. P. 190.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01966-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01966-3)
44. *Lee J.-G., Li P., Choi C.-J. et al.* // Thin Solid Films. 2010. V. 519. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.063>
45. *Mao A., Xiang H., Ran X. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 775. P. 1177.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.170>

46. *Filatov E.Y., Novopashin S.A., Korenev S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613010063>
47. *Karbalaei Akbari M., Derakhshan R., Mirzaee O.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 259. P. 918.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.053>
48. *Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 3. P. 1057.
<https://doi.org/10.1021/cm000910f>
49. *Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 147.
50. *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 1995. V. 204. № 1–2. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09958-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09958-1)
51. *Shafi K.V.P.M., Gedanken A., Prozorov R.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 3. P. 769.
<https://doi.org/10.1039/a706871i>
52. *Shafi K.V.P.M., Gedanken A., Goldfarb R.B. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 10. P. 6901.
<https://doi.org/10.1063/1.365250>
53. *Matin M.A., Jang J.-H., Kwon Y.-U.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 8. P. 3710.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.137>
54. *Singh G., Kapoor I.P.S., Dubey S.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 270.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.024>
55. *Srivastava P., Dubey R., Kapoo P.S.I. et al.* // Indian J. Chem. 2010. V. 49A. P. 1339.
56. *Xu Y., Yuan Y., Ma A. et al.* // ChemPhysChem. 2012. V. 13. № 10. P. 2601.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201100989>
57. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 1. P. 1008.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
58. *Zhang J.-M., Wang R.-X., Nong R.-J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 10. P. 7226.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.198>
59. *Singh S., Srivastava P., Singh G.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 562. P. 150.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.034>
60. *Liu X., Fu G., Chen Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 2. P. 585.
<https://doi.org/10.1002/chem.201302834>
61. *Wang Z.-L., Ping Y., Yan J.-M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 10. P. 4850.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.148>
62. *Liu Y., Shen X.* // J. Saudi Chem. Soc. 2019. V. 23. № 8. P. 1032.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.05.012>
63. *Mohamed Saeed G.H., Radiman S., Gasaymeh S.S. et al.* // J. Nanomater. 2010. V. 2010. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2010/184137>
64. *Perry R.H., Green D.W.* Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Professional, 1997. 2640 p.
65. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. 340 с.
66. *Yang T.-K., Lee D.-S., Haas J.* // Encycl. Reagents Org. Synth. 2005. P. 1.
67. *Xu C., Wang L., Mu X. et al.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 10. P. 7437.
<https://doi.org/10.1021/la9041474>
68. *Qi Z., Geng H., Wang X. et al.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 14. P. 5823.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.083>
69. *Shui J.L., Chen C., Li J.C.M.* // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 17. P. 3357.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201100723>
70. *Liu L., Scholz R., Pippel E. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 27. P. 5621.
<https://doi.org/10.1039/C0JM00113A>
71. *Wang D., Zhao P., Li Y.* // Sci. Rep. 2011. V. 1. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1038/srep00037>
72. *Du C., Chen M., Wang W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 2. P. 105.
<https://doi.org/10.1021/am100803d>
73. *Liu L., Pippel E., Scholz R. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. № 12. P. 4352.
<https://doi.org/10.1021/nl902619q>
74. *Guryanov A.M., Yudin S.N., Kasimtsev A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2023. V. 59. № 5. P. 463.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523050059>
75. *Snyder J., Asanithi P., Dalton A.B. et al.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 24. P. 4883.
<https://doi.org/10.1002/adma.200702760>
76. *Erlebacher J., Investigator P., Program D.O.E. et al.* // Rev. Lit. Arts Am. 2010. P. 1.
77. *Chen L.Y., Chen N., Hou Y. et al.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 6. P. 1220.
<https://doi.org/10.1021/cs400135k>
78. *Ou S., Ma D., Li Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.203>
79. *Zeng L., You C., Cai X. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 3. P. 6909.
80. *Joo S.-H., Kato H.* // Mater. Des. 2020. V. 185. P. 108271.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108271>
81. *Кирилович А.К., Плюснин П.Е., Пирязев Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 905.
82. *Heck R.M., Farrauto R.J.* // Appl. Catal., A: Gen. 2001. V. 221. № 1–2. P. 443.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00818-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00818-3)
83. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Yusenkov K.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 1. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.07.006>
84. *Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Plyusnin P.E. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8843.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ00956B>

85. Zadesenets A.V., Venediktov A.B., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 4. P. 500.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607040067>
86. Vedyagin A.A., Plyusnin P.E., Rybinskaya A.A. et al. // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.038>
87. Shubin Y.V., Zadesenets A.V., Venediktov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 2. P. 202.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606020070>
88. Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Korenev S.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 622. P. 1055.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.187>
89. Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 749. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.250>
90. Семушина Ю.П., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Изв. Акад. наук. 2015. V. 8. P. 1963.
91. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 7. P. 1305.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.012>
92. Kostin G.A., Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 457. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.016>
93. Asanova T.I., Asanov I.P., Kim M.-G. et al. // J. Nanoparticle Res. 2013. V. 15. № 10. P. 1994.
<https://doi.org/10.1007/s11051-013-1994-6>
94. Shubin Y.V., Vedyagin A.A., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 740. P. 935.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.127>
95. Potemkin D.I., Maslov D.K., Loponov K. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00085>
96. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 40. P. 405302.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/40/405302>
97. Simonov A.N., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V. 76. P. 344.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.043>
98. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 20. P. 205302.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6bc9>
99. Plyusnin P.E., Makotchenko E.V., Shubin Y.V. et al. // J. Mol. Struct. 2015. V. 1100. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.023>
100. Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 15.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17010111>
101. Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Semitut E.Y. et al. // Catal. Ind. 2014. V. 6. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1134/S2070050414010073>
102. Potemkin D.I., Semitut E.Y., Shubin Y.V. et al. // Catal. Today. 2014. V. 235. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.026>
103. Martynova S.A., Filatov E.Y., Korenev S.V. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 212. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.008>
104. Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1041.
105. Руднев А.В., Лысакова А.С., Плюснин П.Е. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 6. С. 613.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14060153>
106. Бауман Ю.И., Руднева Ю.В., Мишаков И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 371.
<https://doi.org/10.7868/s0453881118030176>
107. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q. et al. // Nature. 2009. V. 458. № 7239. P. 746.
<https://doi.org/10.1038/nature07877>
108. Twigg M.V. // Appl. Catal., B: Environ. 2007. V. 70. № 1–4. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.029>
109. Loza K., Heggen M., Epple M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 21.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909260>
110. Ha H., Yoon S., An K. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 12. P. 11491.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03539>
111. Yuan W., Zhu B., Fang K. et al. // Science (80-). 2021. V. 371. № 6528. P. 517.
<https://doi.org/10.1126/science.abe3558>
112. Saavedra J., Pursell C.J., Chandler B.D. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 10. P. 3712.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12758>
113. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 14. P. 4347.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00045F>
114. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1371.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20100062>
115. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Commun. 2017. V. 100. P. 232.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.008>
116. Potemkin D.I., Filatov E.Y., Zadesenets A.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 260. P. 126915.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126915>
117. Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S2070050418010099>
118. Potemkin D.I., Konishcheva M.V., Zadesenets A.V. et al. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 4. P. 514.
<https://doi.org/10.1134/S0023158418040110>
119. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д. и др. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 215.
120. Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Kenzhin R.M. et al. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 6. P. 922.
<https://doi.org/10.1134/S0023158423060149>
121. Laguna O.H., Pérez A., Centeno M.A. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 176–177. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.019>

122. Hossain S.T., Azeeva E., Zhang K. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 455. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.101>
123. Zhu C., Ding T., Gao W. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 27. P. 17457.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.088>
124. Elazab H.A. // Biointerface Res. Appl. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 3278.
125. Zhang X., Zhang X., Song L. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 39. P. 18279.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.060>
126. Zhang X., Deng Y.-Q., Tian P. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 191. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.030>
127. Venkataswamy P., Rao K.N., Jampaiah D. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 162. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.038>
128. Li L., Chai S.-H., Binder A. *et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 121. P. 100212.
<https://doi.org/10.1039/C5RA11487J>
129. Zhan W., Wang J., Wang H. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 26. P. 8846.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b01784>
130. Kumar J., Deo G., Kunzru D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 41. P. 18494.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.109>
131. Chen G., Zhao Y., Fu G. *et al.* // Science. 2014. V. 344. № 6183. P. 495.
<https://doi.org/10.1126/science.1252553>
132. Zhang X., Tian P., Tu W. *et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 6. P. 5261.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04287>
133. Wu C.H., Liu C., Su D. *et al.* // Nat. Catal. 2018. V. 2. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0190-6>
134. Michalak W.D., Krier J.M., Alayoglu S. *et al.* // J. Catal. 2014. V. 312. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.005>
135. Zhang H., Liu X., Zhang N. *et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2016. V. 180. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.032>
136. Оленин А.Ю., Мингалиев П.Г., Лисичкин Г.В. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 367.
137. Wala M., Simka W. // Molecules. 2021. V. 26. № 8. P. 2144.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082144>
138. Bai J., Liu D., Yang J. *et al.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 10. P. 2117.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201803063>
139. Peera S.G., Lee T.G., Sahu A.K. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 3. № 8. P. 1866.
<https://doi.org/10.1039/C9SE00082H>
140. Tian H., Yu Y., Wang Q. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 61. P. 31202.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.006>
141. Yuda A., Ashok A., Kumar A. // Catal. Rev. 2020. V. 64. № 1. P. 126.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1802811>
142. Wu P., Song L., Wang Y. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 537. P. 148059.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148059>
143. Yang X., Wang Q., Qing S. *et al.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 26.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202100812>
144. Ding X., Li M., Jin J. *et al.* // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2687.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.09.076>
145. Ren F., Zhang Z., Liang Z. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. P. 800.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.054>
146. Zhang J., Zhao T., Yuan M. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 602. P. 504.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.028>
147. Fan F., Chen D.-H., Yang L. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 628. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.032>
148. You H., Gao F., Wang C. *et al.* // ChemElectroChem. 2021. V. 8. № 19. P. 3637.
<https://doi.org/10.1002/celec.202100864>
149. Alves L., Pereira V., Lagarteira T. *et al.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 137. P. 110465.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110465>
150. Gamal A., Eid K., El-Naas M.H. *et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 5. P. 1226.
<https://doi.org/10.3390/nano11051226>
151. Park C., Engel E.S., Crowe A. *et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 21. P. 8050.
<https://doi.org/10.1021/la9916068>
152. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 12. P. 2887.
<https://doi.org/10.1039/b105058n>
153. Rzepka M., Bauer E., Reichenauer G. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 31. P. 14979.
<https://doi.org/10.1021/jp051371a>
154. Fan Y.-Y., Liao B., Liu M. *et al.* // Carbon N. Y. 1999. V. 37. № 10. P. 1649.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00165-7)
155. Шадринов Н.В., Нартахова С.И. // Науч. журн. КубГАУ. 2016. Т. 115. № 1. С. 1.
156. Шадринов Н.В., Нартахова С.И. // Перспективные материалы. 2016. Т. 4. С. 53.
157. Дрянин Р.А., Суздальцев О.В., Ананьев С.В. // Технические науки. 2014. Т. 5–6. № 27–28. С. 39.
<https://doi.org/10.15350/2221-9552.2014.5-6.0005>
158. Гербер Д.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 6. С. 22.
159. Pelsoci T.M. Composites Manufacturing Technologies: Applications in Automotive, Petroleum and Civil Infrastructure Industries. NIST GCR 04-863. National Institute of Standards and Technology, 2004. P. 74.

160. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. // Труды ВИАМ. 2017. № 6. С. 7.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7>
161. Kim J.M., Choi W.B., Lee N.S. et al. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. № 3–6. P. 1184.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00266-6)
162. Saito Y., Hamaguchi K., Uemura S. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 1998. V. 67. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1007/s003390050743>
163. Endo M., Kim Y., Hayashi T. et al. // Carbon N.Y. 2001. V. 39. № 9. P. 1287.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5)
164. Subramanian V., Zhu H., Wei B. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 14. P. 7178.
<https://doi.org/10.1021/jp057080j>
165. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 12. P. 3956.
<https://doi.org/10.1021/ja058282w>
166. Takasaki M., Motoyama Y., Higashi K. et al. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 8. P. 1601.
<https://doi.org/10.1021/ol800277a>
167. Maiyalagan T., Scott K. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 16. P. 5246.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.022>
168. Zhu J., Zhou J., Zhao T. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2009. V. 352. № 1–2. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.012>
169. Pham-Huu C., Keller N., Ehret G. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 170. № 1–2. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00055-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00055-3)
170. Chand S. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 1303.
171. Wangxi Z., Jie L., Gang W. // Carbon N.Y. 2003. V. 41. № 14. P. 2805.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00391-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00391-9)
172. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
173. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2002. № 4. С. 33.
174. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
175. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А. и др. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18.
176. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2008. V. 49. № 6. С. 916.
177. Nieto-Marquez A., Valverde J.L., Keane M.A. // Appl. Catal., A: Gen. 2007. V. 332. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.028>
178. Chary K.V.R., Rao P.V.R., Vishwanathan V. // Catal. Commun. 2006. № 7. P. 974.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.013>
179. Wang X., Feng Y., Unalan H.E. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.006>
180. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N. et al. // Phys. Status Solidi. 2007. V. 244. № 11. P. 3920.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200776143>
181. He L., Hu S., Yin X. et al. // Fuel. 2020. V. 276. P. 118116.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118116>
182. Yao D., Wang C.-H. // Appl. Energy. 2020. V. 265. P. 114819.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114819>
183. Ayillath Kutteri D., Wang I.-W., Samanta A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 3. P. 858.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01927K>
184. Audier M., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon N. Y. 1983. V. 21. № 2. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90162-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90162-8)
185. Mishakov I.V., Kutaev N.V., Bauman Y.I. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 769.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620050133>
186. Бауман Ю.И., Лысакова А.С., Руднев А.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 31.
187. Mishakov I.V., Bauman Y.I., D'yachkova S.G. et al. // Dokl. Chem. 2023. V. 508. № 2. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S0012500823600086>
188. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. et al. // Top. Catal. 2017. V. 60. № 1–2. P. 171.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0729-1>
189. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V. et al. // Catal. Today. 2020. V. 348. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.015>
190. Potylitsyna A.R., Rudneva Y.V., Bauman Y.I. et al. // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 2. P. 845.
<https://doi.org/10.3390/ma16020845>
191. Mishakov I.V., Bauman Y.I., Potylitsyna A.R. et al. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S0023158422010037>
192. Shubin Y.V., Bauman Y.I., Plyushin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 866. P. 158778.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158778>
193. Afonnikova S.D., Bauman Y.I., Stoyanovskii V.O. et al. // C. 2023. V. 9. № 3. P. 77.
<https://doi.org/10.3390/c9030077>
194. Shubin Y.V., Maksimova T.A., Popov A.A. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2024. V. 670. P. 119546.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119546>
195. Afonnikova S.D., Popov A.A., Bauman Y.I. et al. // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 21. P. 7456.
<https://doi.org/10.3390/ma15217456>
196. Popov A.A., Afonnikova S.D., Varygin A.D. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2023. V. 137. P. 323.
<https://doi.org/10.1007/s11144-023-02549-y>
197. Wang C., Bauman Y.I., Mishakov I.V. et al. // Processes. 2022. V. 10. № 3. P. 506.
<https://doi.org/10.3390/pr10030506>

198. Song R., Ji Q. // Chem. Lett. 2011. V. 40. № 10. P. 1110.
<https://doi.org/10.1246/cl.2011.1110>
199. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 621. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.220>
200. Zhou L.P., Ohta K., Kuroda K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4439.
<https://doi.org/10.1021/jp045284e>
201. Li Y., Zhang X.B., Tao X.Y. et al. // Carbon N. Y. 2005. V. 43. № 2. P. 295.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.014>
202. Bauman Y.I., Rudneva Y.V., Mishakov I.V. et al. // Heliyon. 2019. V. 5. № 9. P. e02428.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02428>
203. Jang E., Park H.K., Choi J.H. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. № 5. P. 1452.
<https://doi.org/10.1002/bkcs.10285>
204. Zhang X., Liu Y., Deng J. et al. // Appl. Catal., B: Environ. 2019. V. 257. P. 117879.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117879>
205. Zhang X., Dai L., Liu Y. et al. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 11. P. 3755.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00681E>

DISPERSED METAL ALLOYS: SYNTHESIS METHODS AND CATALYTIC PROPERTIES (REVIEW)

Yu. V. Rudneva^{a,*}, S. V. Korenev^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rudneva@niic.nsc.ru

The review is devoted to dispersed powdery porous (including deposited) double and ternary metal alloys. Various approaches to the synthesis of these alloys, as well as modern areas of their practical application are considered. An analysis of the relevance of the study of highly dispersed alloys and the feasibility of developing new methods for their production is presented.

Keywords: dispersed alloys, porous alloys, metals, alloy catalysts, alloy powders, supported catalysts