

УДК 54.057; 54-724; 54-78

А. А. Звеков, Б. П. Адуев, З. Р. Исмагилов, С. Р. Хайрулин

## РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

### Введение

Получение металлических катализаторов для переработки нефтепродуктов, продуктов угольной промышленности, топливных элементов и т.д. является важной задачей современной химии. Наибольший интерес представляют многокомпонентные катализаторы-наноразмерные частицы, нанесенные на различные носители, в том числе углеродные материалы. Известно, что варьированием размеров и состава наночастиц можно добиться повышенной каталитической активности в требуемом процессе.

Существует два основных метода синтеза наночастиц на различных матрицах-носителях. Первый заключается в импрегнировании растворов солей в пористый носитель с последующим прокаливанием и восстановлением, если требуется получить металлические частицы. Второй подход основан на радиационном восстановлении солей металлов в водных растворах, которыми пропитана матрица-носитель. Данная группа методов относительно слабо распространена в России, хотя за рубежом ей уделяется много значительное внимание. В настоящей статье будет представлен обзор литературы, касающейся радиационных методов синтеза катализаторов в виде наночастиц металлов на различных носителях, в основном углеродных.

### Основные закономерности радиационного получения наночастиц, стабилизированных в растворе

В обзоре [1] суммированы сведения о радиационном синтезе малых металлических частиц в водных растворах, в том числе полиметаллических. Основной акцент сделан на восстановление в присутствии полимеров или стабилизирующих лигандов. На качественном уровне рассмотрен процесс образования металлических наночастиц, написаны реакции восстановления атомов металла, их окисления, роста по механизму типа Митчелловского (схема образования скрытого изображения в фотографии) и коалесценции. Отмечается, что наночастицы меньшего размера получают в случае большей мощности дозы при прочих равных условиях. Обсуждается зависимость окислительно-восстановительного потенциала и потенциала ионизации наночастиц от числа атомов, исходя из которой делается вывод о существовании кластера порогового размера, который не подвергается разрушению или окислению. Рассмотрены особенности получения би- и поли-металлических

наночастиц. Приведены экспериментальные данные для системы золото-серебро, согласно которым при малых мощностях дозы наблюдается вначале формирование золотого ядра, затем – серебряного слоя на его поверхности, что следует из сдвига полосы поверхностного плазмона. При высоких мощностях дозы сдвига полосы не наблюдается, что свидетельствует об образовании сплава. Этот эффект объясняется тем, что образованию сплава (твердого раствора) способствует коалесценция атомов при их высокой концентрации. Если же мощность дозы невелика, излучение создает малую концентрацию восстановителя и концентрация атомов в растворе также мала. В этом случае становятся преобладающими процессы окисления атомов ионами. Поэтому возможность присоединится к кластеру у атомов металла с меньшим окислительно-восстановительным потенциалом появляется лишь тогда, когда большая часть ионов металла с большим потенциалом уже восстановилась. Обсуждается роль лиганда на примере цианидных комплексов, для которых наоборот в начале образуется серебряное ядро, а потом золотая оболочка из-за разности констант устойчивости. Отмечается, что хотя общие тенденции выполняются, каждая система индивидуальна и требует подбора параметров. Например, для систем медь-палладий или серебро-платина образование твердых растворов наблюдается даже при малоинтенсивном гамма-облучении, тогда как системы золото-платина и серебро-медь не образуют твердых растворов даже в условиях интенсивного облучения электронным пучком (возможно из-за быстрого переноса электронов). Кратко обсуждается приложение полученных закономерностей к фотографическим процессам и катализу. Отмечается, что радиационный метод позволяет в принципе получать наночастицы сплавов металлов в различных матрицах и регулировать окислительно-восстановительный потенциал (через состав и размер) так, чтобы он наилучшим образом способствовал катализу определенной окислительно-восстановительной реакции (условие типа  $E^0(D^+/D) < E^0(M_n^+/M_n) < E^0(A/A^-)$ ).

### Радиационный синтез катализаторов на оксидных носителях

В работе [2] проведено исследование ряда свойств палладиевых катализаторов на носителе из оксида алюминия, приготовленных тремя способами: А. радиационным восстановлением в присутствии изопропилового спирта, В.

восстановлением изопропиловым спиртом (без облучения) и С. кальцинацией в воздухе при 450 градусах Цельсия. Для облучения использованы гамма-лучи, доза облучения 27 КГр, мощность дозы 30 Гр/мин. Для характеристики использованы методы просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии рентгеновских электронов (XPS), фурье-ИК спектроскопии с временным разрешением. Показано методом XPS, что катализаторы А и В содержат металлическую платину, тогда как С – ее оксид. Наибольшей дисперсностью (42%) обладают наночастицы платины, полученные радиационным методом (А), наименьшую – химическим восстановлением (В). Кроме того, частицы катализатора В агрегированы, а полученного кальцинированием (С) – вплавлены в носитель. Для оценки сорбционных свойств исследовалась адсорбция на катализаторах монооксида углерода в режиме элюирования азотом методом ИК-фурье спектроскопии. Показано, что наибольшее время удерживания монооксида углерода показывает катализатор, полученный радиационным методом. Он же обладает и наивысшей селективностью в процессе гидрирования пропилена относительно метилацетилена при наибольшем ресурсе работы.

Для интерпретации результатов авторы предполагают, что радиационное восстановление может происходить как за счет электронов генерируемых облучением в растворе, так и в веществе-носителе. Дополнительным фактором является захват наночастиц металла дырочными состояниями на поверхности носителя. В результате палладий оказывается лучше закреплен на носителе, чем при химическом восстановлении. Облучение приводит и к несколько иной границе частиц, что сказывается на адсорбционных свойствах, и как следствие, на их каталитической селективности.

В [3] изучалось влияние природы носителя ( $\text{CeO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) на селективность медно-платинового катализатора в процессе окисления СО (относительно водорода). Показано, что медь восстанавливается при действии электронного пучка значительно хуже платины, поэтому ее содержание ниже вводимого. Кроме того, значительная часть меди оседает в виде оксида на поверхности катализатора. Авторы полагают, что данная часть меди может играть дополнительную роль в улучшении сорбции кислорода, однако этот процесс отравляется водой.

В [4] описана методика получения биметаллических катализаторов при помощи радиационно-стимулированного восстановления в растворе в присутствии носителя  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая заключалась в следующем. В качестве прекурсоров использовались  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Порошок носителя имел средний размер гранул

21 нм и был получен методом конденсации в инертном газе. Дополнительной модификации носителя не проводилось. Реакционная смесь заполняла на половину стеклянную пробирку на 100 мл (внешний диаметр 40 мм). Концентрация прекурсоров составляла 1 ммоль/л, количество оксида железа бралось так, чтобы его масса составляла 90 % от массы будущего катализатора. На каждый литр смеси добавлялось 10 мл 2-пропанола для усиления восстановительных свойств. Пробирка плотно закрывалась силиконовой крышкой и помещалась в ультразвуковую мойку для перемешивания. Дополнительной дегазации перед облучением не проводилось. Облучение проводили в облучателе динамитронного типа. Ток пучка электронов – 10 мА, энергия электронов 4.8 МэВ. Пучок выходил снизу, а на высоте 1 м над ним двигались пробирки так, чтобы каждая получала дозу 20 КГр (длительность облучения порядка нескольких секунд). Полученная доза контролировалась радиохромным дозиметром прикрепленным к стенке пробирки. Массовый пробег электронов такой энергии составляет около  $2.4 \text{ г/см}^2$ , поэтому потери на стенке пробирки толщиной 1.2 мм можно считать пренебрежимо малыми, а облучение практически однородным. Температура раствора не контролировалась, так как ожидаемый разогрев составлял 5 градусов. После облучения вещество собирали магнитом ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – ферритмагнетик), несколько раз ополаскивали чистой водой и сушили в течении ночи при 75 градусах Цельсия. Авторами показано, что соотношение металлов в случае введения меди и золота как примеси к платине соответствует ожидаемому, тогда как никель входит хуже (отклонения около 20 %). Гистограммы размеров полученных биметаллических наночастиц на носителе отвечают лог-нормальному распределению, средний размер 2 – 3 нм, дисперсия 1.20 – 1.73 нм (ТЕМ). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что платина и золото образуют твердый раствор, отвечающий закону Вегарда, тогда как для меди и платины этот закон выполняется только при малых концентрациях меди. Далее медь входит в виде оксида. Никель не образует с платиной твердого раствора при данных условиях. Методом EXAFS определены значения координационных чисел и средние межатомные расстояния. Они подтверждают образование твердых растворов с медью и не образование их с никелем. Авторы интерпретируют эти результаты с точки зрения легкости обратного процесса окисления никеля и меди в воде, либо их окисления платиной.

Приведены кинетические кривые окисления СО на полученных катализаторах. Показано, что ряд из биметаллических систем обладают большей каталитической активностью, чем чистая платина, имея меньшую стоимость (массовая доля

металлов поддерживалась одинаковой). Отмечается, что развиваемый радиационный метод с использованным носителем имеет преимущества перед стабилизацией наночастиц в полимере, поскольку последний понижает их каталитическую активность.

#### **Радиационные методы получения металлических катализаторов на углеродных носителях**

В работе [5] приведен метод получения платинового катализатора на углеродном носителе, используемого для прямого восстановления кислорода в топливных ячейках, основанный на гамма-облучении водной смеси носителя и прекурсора. В качестве носителя использовался углеродный материал, представляющий полые сферы с развитой поверхностью мезопор. Применялась следующая методика приготовления катализатора с 80% платины по массе. 1 г платинового прекурсора ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) растворялся в растворе состоящем из 850 мл деионизованной воды и 50 мл 2-пропанола при перемешивании. Отдельно углеродный носитель смешивался с 100 мл воды до образования однородной массы, потом добавлялся к прекуратору. Через смесь барботировали азот в течение 30 минут для удаления воздуха. После облучали источником на Co-60 до дозы 15 кГр, мощность дозы 2.5 Гр/час при непрерывном перемешивании. После облучения полученную массу фильтровали, промывали смесью воды со спиртом (1:1 по объему), деионизованной водой и сушили в течение ночи при 70 градусах Цельсия. Контрольная партия катализатора была получена восстановлением  $\text{NaBH}_4$ . Исследование размерных характеристик методами ТЕМ и рентгеноструктурным анализом (по уширению линий и уравнению Шеррера) показало, что при облучении образуются более мелкие наночастицы (3 нм), чем при восстановлении (3.9 нм). Авторы связывают это с большей однородностью протекания реакции в системе, так как реагенты образуются при радиолитическом расщеплении воды однородно и диффузионная стадия отсутствует. Каталитическая активность образца, полученного радиационным методом более чем в два раза выше, чем у образца полученного восстановлением.

В [6] было проведено исследование процесса радиационного получения наночастиц содержащих платину и рутений на углеродной матрице. Для получения металлов из водного раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{RuCl}_3$  (доля прекурсора подбиралась равной около 10 % по массе от продукта, концентрация прекурсоров 0.25 ммоль/л) в присутствии 2-пропанола (1 % по массе) в пробирке на 10 мл использовалось излучение Co-60 (мощность дозы 2 кГр/час, длительность 3 часа) и электронный пучок

(3 кГр/с, длительность 10 с). Исследовалось также влияние добавок гидрофосфита натрия (0.25 ммоль/л) и аммиака (до pH = 4). Показано (ТЕМ и XRD), что полученные радиационным методом катализаторы содержат более мелкие наночастицы (1.3-2.2 нм), чем промышленный образец (3.7 нм), распределение по размерам было также более узким. Соотношение платины и рутения было близко к 6:4, хотя вводимые концентрации соответствовали 1:1. На рентгенограммах наблюдалось уширение линий платины, линии рутения не наблюдались. Методом XANES было установлено, что значительная доля рутения находится в окисленном состоянии (до 89%), платина частично окислена (до 59%), причем при гамма-облучении образуется более окисленная платина, чем при электронном облучении. Методом EXAFS определены координационные числа и межатомные расстояния для рутения и платины. Средние значения координационных чисел для двух атомов плохо согласуются между собой, из чего сделан вывод, что рутений входит в наночастицу позже и, поэтому оседает преимущественно на поверхности, зачастую в окисленном состоянии (координационное число рутений-кислород варьируется от 2 до 5). Исследование каталитической активности показало, что образцы полученные при гамма-воздействии в присутствии гидрофосфата натрия имеют близкую скорость окисления метанола к наблюдаемой для промышленного образца в при потенциалах менее 0.45 В (относительно водородного электрода). Отмечается корреляция между каталитической активностью и средним количеством пар платина-рутений на поверхности. Считается, что подобные пары являются активными центрами катализатора.

В работе [7] рассмотрена функционализация углеродных нанотрубок готовыми наночастицами золота (получены восстановлением цитратом натрия). Оба вещества в облучались по отдельности в воде гамма-лучами (доза 78 Гр, мощность дозы 1.5 Гр/час, энергия кванта 0.67 МэВ при комнатной температуре). После вещества сливались. Методом ТЕМ показано, что наночастицы скапливаются в определенных местах на нанотрубках. Одновременно наблюдаются изменения в УФ и видимой области спектра. Облучение вызывает появление в спектре нанотрубок полос при 700 и 950 нм, первая из которых исчезает, а вторая сильно уменьшается в интенсивности при добавлении наночастиц золота. Авторы предполагают, что полосы связаны с группами, появившимися на поверхности нанотрубок при облучении и являются результатом окисления их гидроксил радикалами.

В работе [8] изучалось образование биметаллических наночастиц платины-кобальта

на поверхности многослойных углеродных нанотрубок. К взвеси нанотрубок в изопропанол (0.1 г на 20-30 мл) перемешанной в ультразвуковом диспергаторе добавлялись прекурсоры и перемешивание в диспергаторе продолжали. После через смесь пропускали азот для удаления воздуха и облучали гамма-лучами (источник на основе Co-60, мощность дозы 29.4 Гр/мин). В экспериментах варьировали соотношение прекурсоров платины и рутения, соотношение воды и изопропанола, дозу облучения. В некоторых экспериментах вводили поверхностно-активное вещество (2-додецилбензолсульфонат натрия). Показано, что образующиеся наночастицы равномерно распределены на носителе. Массовая доля металлов возрастает с увеличением дозы. Оптимальная доза, при которой образуются не слишком большие наночастицы в наибольшем количестве, составляет 30 – 40 кГр (большие частицы не удерживаются на носителе). Соотношения рутений-платина варьируется от 1 до 3 в зависимости от условий эксперимента. Показано, что хорошим способом управления долей платины является добавление прекурсора частями.

Кроме этого выполнен импульсный радиолитз раствора, содержащего один из прекурсоров (энергия электронов 10 МэВ, длительность импульса 5 нс, доза 10 Гр/импульс). Измерялась интенсивность поглощения при 640 нм, приписываемая сольватированному электрону. Показано, что константа скорости гибели электронов при восстановлении платины почти на порядок меньше, чем в случае рутения, что коррелирует с величинами стандартных электродных потенциалов восстановления. Константа скорости уменьшалась в присутствии ПАВ.

В [9] исследован процесс радиационного синтеза наночастиц серебра в водном растворе в присутствии поливинилпирролидона (стабилизатор) и 2-пропанола при варьировании дозы облучения (10 – 70 кГр, источник на основе Co-60) и концентрации прекурсора ( $\text{AgNO}_3$ , 0.74 – 1.84 ммоль/л). Для характеристики продуктов использованы методы УФ и видимой спектроскопии, корреляционной спектроскопии фотонов и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что средний размер полученных наночастиц уменьшается с ростом дозы от 35 до 10 нм (предложено эмпирическое уравнение для аппроксимации полученных данных), что авторы связывают с конкуренцией процессов коалесценции атомов и роста по механизму типа Митчелловского. Следует отметить, что хотя средние размеры полученные разными методами близки, ширина распределения по размерам различна. Например, авторы делают вывод, что распределение уширяется при росте

дозы, исходя из данных по корреляционной спектроскопии, тогда как гистограммы, построенные по данным ТЕМ, свидетельствуют об обратном эффекте.

В статье [10] сообщалось о получении катализатора в виде наночастиц Co/Pd (ядро-оболочка) на поверхности многослойных углеродных нанотрубок радиационным методом. 15 мг нанотрубок диспергировались в смеси вода-изопропанол (3:7) в ультразвуковой ванне. После добавлялись N-[3-(метоксисилил) пропил] анилин и прекурсоры (нитраты палладия и кобальта, 4.7 ммоль/л), после чего смесь подкислялась (0.3 М HCl) и облучалась (источник на основе Co-60, мощность дозы 6.48 кГр/час, доза 10 – 50 кГр). Полученный катализатор содержит крупные частицы кремния (200 нм) и более мелкие частицы металла. Размер биметаллических частиц находится в области 10 – 20 нм, индивидуальных частиц палладия и кобальта, если вводился один из прекурсоров, – 100 и 50 нм соответственно. Атомные доли металлов в катализаторе составляют 0.37 (Co) и 7.49 % (Pd). Структура ядро-оболочка подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (спектр катализатора представляет суперпозицию спектров кобальта и платины). Приведены результаты исследования каталитической активности в реакции электрохимического восстановления кислорода, свидетельствующие о большей эффективности биметаллического катализатора, возможно, из-за меньшего размера частиц.

В [11] получен дисковый электрод для каталитического окисления метанола в топливном элементе на основе наночастиц платины, нанесенных на модифицированные многослойные углеродные нанотрубки радиационным методом. Для модификации нанотрубки орошались азотной кислотой в течении 10 часов. Для приготовления катализатора модифицированные нанотрубки (10 мг) смешивались в ультразвуковой мойке с 10 мл раствора  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (0.25 ммоль/л), поле добавлялся изопропанол (0.2 мл) под азотной атмосферой, в которой также проводили облучение. Использовался источник на Co-60, доза 1.6 кГр, мощность дозы 300 Гр/час. Показано, что после облучения происходит сшивка нанотрубок, возможно из-за образования сложноэфирных перемычек. D-полоса в КР-спектре уменьшается в интенсивности относительно G-полосы, что интерпретируется как залечивание дефектов наночастицами платины в нанотрубках. Содержание платины оценивается по данным элементного анализа как 5.4 % по массе, что близко к ожидаемому из соотношения реагентов (6.2 %). Получены циклические вольт-амперограммы для электрода с данным катализатором, согласно которым пики, соответствующие окислению смещаются в

Таблица. Радиационный синтез металлических катализаторов на различных носителях

| Излучение      | Доза                                     | Мощность дозы | Прекурсор(ы)  | Носитель  | Продукт              | Лит. |
|----------------|--|---------------|---|---|----------------------|------|
| $\gamma$       | 27 кГр                                   | 30 Гр/мин     | PdCl <sub>2</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              |                      | [2]  |
| e, 4, 8 МэВ    | 20 кГр                                   |               | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , CuSO <sub>4</sub>  | CeO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ядро-оболочка        | [3]  |
| e, 4,8 МэВ     | 20 кГр                                   |               | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , HAuCl <sub>4</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub> | $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | Твердый раствор      | [4]  |
| $\gamma$       | 15 кГр                                   | 2.5 кГр/час   | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>  | Углеродный  | Pt, 3 нм             | [5]  |
| $\gamma$       | 6 кГр                                    | 2 кГр/час     | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>  | Углеродный  | Ядро-оболочка        | [6]  |
| $\gamma$       | 30 – 40 кГр                              | 29.4 Гр/мин   | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>  | Углеродные нанотрубки                                       |                      | [8]  |
| $\gamma$       | 10 – 70 кГр                              |               | AgNO <sub>3</sub>   | Поливинил-пирролидон  | Ag 10-35 нм          | [9]  |
| $\gamma$       | 10 – 50 кГр                              | 6.48 кГр/час  | Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Углеродные нанотрубки                                       | Твердый раствор      | [10] |
| $\gamma$       | 10 – 50 кГр                              | 0.3 кГр/час   | K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>  | Модифицированные углеродные нанотрубки                      |                      | [11] |
| e, 0.3 – 2 МэВ | Флюенс 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup> |               | NiCl <sub>2</sub> или PtCl <sub>2</sub>   | Углеродные нанотрубки                                       | Ni 5.2 нм, Pt 1.6 нм | [12] |

область более положительных потенциалов (относительно поликристаллического платинового электрода), что связывается с необходимостью переноса электрона к нанотрубке. Более важно то, что промежуточным продуктом окисления становится формиат ион, а не СО, отравляющий катализатор. В результате получаемые токи растут при увеличении числа циклов, в отличие от поликристаллического катализатора. Делается вывод о конкурентоспособности полученных образцов катализатора.

В [12] проведено декорирование многослойных углеродных нанотрубок наночастицами никеля и платины при помощи разрушения их хлоридов NiCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и PtCl<sub>2</sub>, предварительно осажденных на их поверхность. Для осаждения использовали растворы прекурсоров в тетрагидрофуране, причем образцы сушились после нанесения при 100 градусах Цельсия в токе аргона в течение 30 минут. Облучение проводили при комнатной температуре в стандартных условиях, флюенс 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, энергия 0.3 – 2 МэВ, длительность облучения не указана. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что после облучения на поверхности нанотрубок образуются кристаллические наночастицы никеля (5.16 ± 0.74 нм) и платины (1.63 ± 0.15 нм) – приведены гистограммы. В ходе облучения не наблюдается значительного дефектообразования в нанотрубках, так как C1s пик практически не сдвигается и рамановский спектр не изменяется в

ходе облучения.

В то же время полосы отвечающие атомам металлов в спектре рентгеновских электронов сдвигается, что связано с разрушением хлоридов и образованием металлических частиц. Следует отметить, что с возрастанием энергии электронов сдвиг линий металлов увеличивается. В рамановских спектрах при осаждении металлов наблюдается уширение линий и увеличение отношения интенсивности G и D линий углерода от 0.8 до 1.2. В конце статьи авторы приводят фотографии полученные электронной микроскопией, на которых видно образование небольших частиц никеля при энергии электронов 0.3 МэВ и крупных при 2 МэВ. Данные фотографии коррелируют с приведенными изменениями в спектрах рентгеновских электронов. Авторы утверждают, что нанотрубки декорируют дефектные места нанотрубок, служащие центрами нуклеации атомов, а разрушение солей происходит за счет их взаимодействия в основном с вторичными электронами.

### Заключение

Преимущества радиационного метода получения наноразмерных металлических катализаторов на различных носителях, в том числе углеродных -

1. Одностадийность синтеза. Вещество, полученное после облучения, может быть сразу без предварительного кальцинирования, восстановления и т.д. использоваться как

катализатор. Это особо отмечается всеми авторами.

2. Отсутствие дополнительных веществ-восстановителей, что позволяет получать более чистые каталитические системы.

3. Возможность получать более мелкие наночастицы по сравнению с методом восстановления, поскольку размер образующихся наночастиц металлов зависит от мощности дозы.

4. Метод предоставляет принципиальную возможность получать наночастицы твердых

растворов металлов и системы со структурой ядро-оболочка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belloni, J.* Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry Application to catalysis / J. Belloni // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 113. – pp. 141–156.
2. *Yua, H.* Highly selective Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogenation of methylacetylene and propadiene in propylene stream prepared by  $\gamma$ -radiation / H. Yua, Z. Maoa, W. Daia et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – No. 445–446. – pp. 246–251.
3. *Kugai, J.* Effect of support for Pt Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation / J. Kugai, T. Moriya, S. Seino et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 126. – pp. 306–314.
4. *Yamamoto, T.A.* Bimetallic nanoparticles of PtM (M= Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis / T.A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 387. – pp. 195–202.
5. *Chai, G.S.*  $\gamma$ -Ray irradiation as highly efficient approach for synthesis of supported high Pt loading cathode catalyst for application in direct methanol fuel cell / G.S. Chai, B. Fang, J.-S. Yu // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – Vol. 10. – pp. 1801–1804.
6. *Yamamoto, T.A.* Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process / T.A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino et al // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 396. – pp. 68–75.
7. *Salah, N.* Functionalization of gold and carbon nanostructured materials using gamma-ray irradiation / N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. – Vol. 78. – pp. 910–913.
8. *Zhang, X.* Deposition of platinum–ruthenium nano-particles on multi-walled carbon nano-tubes studied by gamma-irradiation / X. Zhang, Y. Ye, H. Wang et al // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 79. – pp. 1058–1062.
9. *Naghavi, K.* Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation / K. Naghavi, E. Saion, K. Rezaee et al // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 79. – pp. 1203–1208.
10. *Lee, K.-P.* Preparation of Co/Pd alloy particles dispersed multiwalled carbon nanotube supported nanocatalysts via gamma irradiation / K.-P. Lee, Se-H. Lee, K.Sh. Sundaram et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2012. – Vol. 81. – pp. 1422–1425.
11. *Samant, K.M.* Electrode of methanol oxidation on Pt-f-multiwalled carbon nanotube composite, prepared by  $\gamma$ -radiolysis / K.M. Samant, V.S. Joshi, G. Sharma et al // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56. – pp. 2081–2086.
12. *Song, W.* The decoration of multi-walled nanotubes with metal nanoparticles of uniform size using MeV electron beam irradiation / W. Song, Ch. Jeon, M. Kim et al // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – No. 5. – pp. 1692 – 1698.

□ Авторы статьи:

Звеков  
Александр Андреевич  
канд. физ.-мат. наук,  
научный сотрудник  
Института углехимии и  
химического  
материаловедения СО  
РАН,  
email: [zvekova@gmail.com](mailto:zvekova@gmail.com).

Адуев  
Борис Петрович  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор, зам. дир. по  
научной работе Института  
углехимии и химического  
материаловедения СО  
РАН, email: [lesinko-  
iuxm@yandex.ru](mailto:lesinko-iuxm@yandex.ru).

Исмагилов  
Зинфер Ришатович  
– член-корреспондент РАН,  
профессор, директор  
Института углехимии и  
химического  
материаловедения СО РАН,  
email: [IsmagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru).

Хайрулин  
Сергей Рифович  
канд.хим. наук, старший  
научный сотрудник  
Института катализа СО  
РАН, email:  
[sergk@catalysis.ru](mailto:sergk@catalysis.ru).