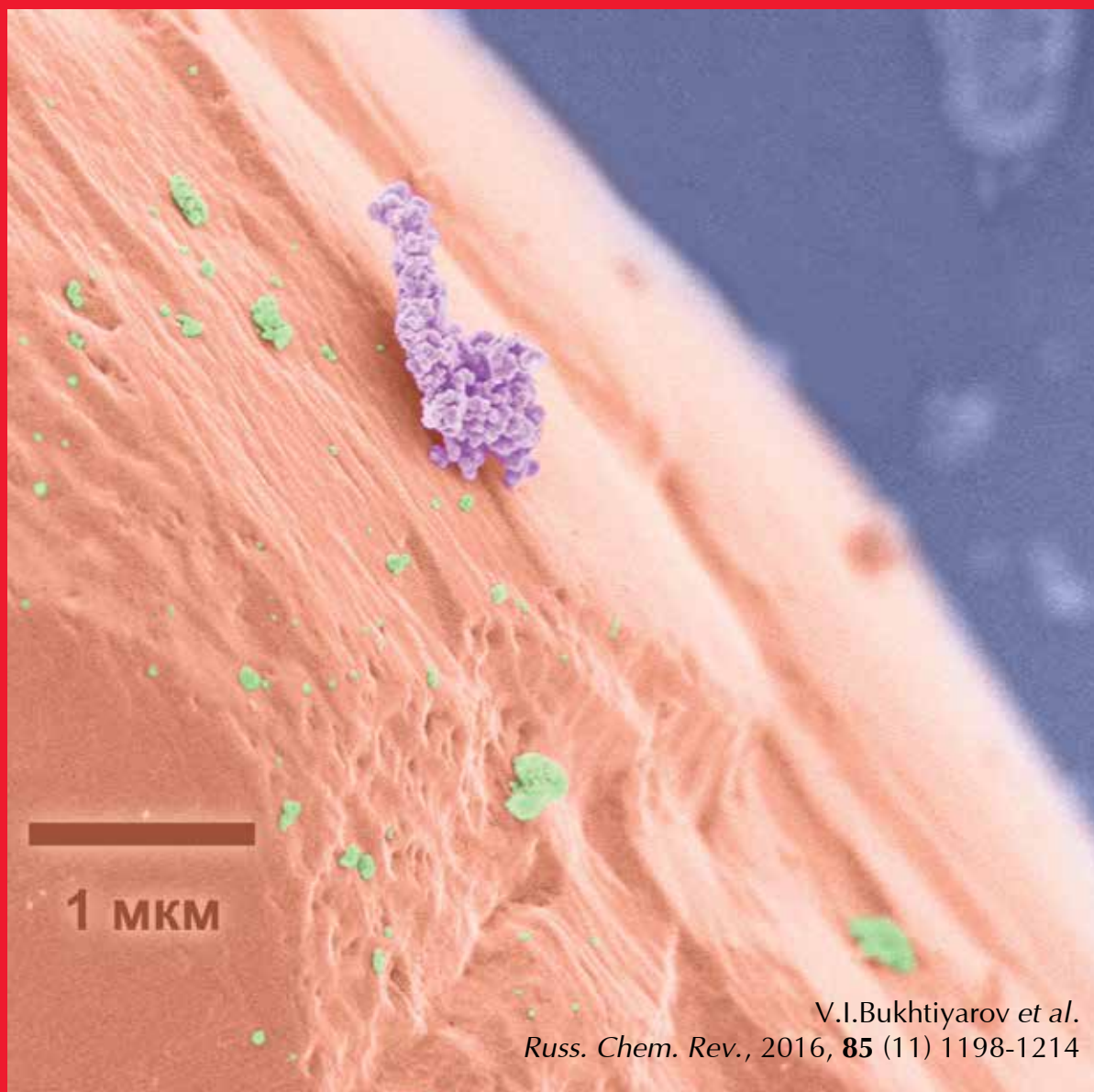


Успехи ХИМИИ



Российская
академия наук



Обзорный журнал по химии

Том 85

Номер 11 2016

стр. 1185–1276

Современная электронная микроскопия в изучении химических систем на стыке органического синтеза и катализа †

В.И.Бухтияров,^{a,b} В.И.Зайковский,^{a,b} А.С.Кашин,^c В.П.Анаников^{c,d}

^a Институт катализа имени Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

^b Новосибирский государственный университет

Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^c Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского Российской академии наук

Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

^d Санкт-Петербургский государственный университет

Россия, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9

Метод электронной микроскопии, хорошо зарекомендовавший себя в материаловедении, гетерогенном катализе, металлургии и ряде других областей, в настоящее время привлекает все большее внимание специалистов в области тонкого органического синтеза. Современные возможности прямой визуализации микро- и нанообъектов, пригодной для исследования высокочувствительных к электронному пучку органических молекулярных и гибридных систем, расширяют области применения электронной микроскопии в химии. Описаны репрезентативные примеры электронно-микроскопических исследований, находящихся на стыке органического синтеза и катализа.

Библиография — 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1198
II. Электронная микроскопия в исследованиях гетерогенного катализа и процессов на поверхности	1200
III. Электронная микроскопия в исследованиях органических молекулярных и гибридных систем	1206
IV. Заключение	1211

I. Введение

Органический синтез и катализ составляют основу современной промышленности и занимают лидирующее положение в высокотехнологичных секторах экономики.^{1,2} В настоящее время на стыке именно этих областей формируется междисциплинарное направление, от развития которого во многом зависит состояние химической науки в ближайшем будущем.^{1–3} Ключевым аспектом, определяющим прогресс в

данной междисциплинарной области, является понимание природы химических явлений и изучение механизмов химических реакций. Сложность синтезируемых молекулярных систем такова, что поиск новых реакций и создание новых катализаторов путем перебора вариантов и традиционной

† Обзор посвящается академику О.М.Нефедову в связи с 85-летним юбилеем.

В.И.Бухтияров (V.I.Bukhtiyarov). Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой НГУ, директор ИК СО РАН.

Телефон: +7(383)330–6771, e-mail: vib@catalysis.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, наука о поверхности, физические методы исследования поверхности, каталитически активные функциональные наноматериалы

В.И.Зайковский (V.I.Zaikovskii). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института, доцент НГУ.

Телефон: +7(383)326–9762, e-mail: viz@catalysis.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, наука о поверхности, электронная микроскопия.

А.С.Кашин (A.S.Kashin). Кандидат химических наук, научный сотрудник ИОХ РАН.

Телефон: +7(499)135–9094, e-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

Область научных интересов: катализ, органический синтез, электронная микроскопия, рентгеновская спектроскопия

В.П.Анаников (V.P.Ananikov). Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН, руководитель лаборатории СПбГУ.

Телефон: +7(499)135–9094, e-mail: val@ioc.ac.ru

Область научных интересов: катализ, органический синтез, нанотехнологии, химия графена, фотохимия, молекулярное моделирование, физическая химия.

Дата поступления 8 июля 2016 г.

последовательной оптимизации уже не представляются возможными либо являются нерентабельными. Проблема построения «молекулярной сложности» с недоступной ранее «атомарной точностью» возникла в связи с потребностью в разработке селективных органических реакций для получения сложных молекул.^{3,4}

Следует отметить интересную особенность применения физико-химических методов при изучении природы химических реакций в рассматриваемых областях. В исследованиях процессов тонкого органического синтеза, как правило, протекающих в растворах и гомогенных каталитических системах, ключевое значение имеют спектроскопия ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрия.^{5–7} Применение электронной микроскопии в этой сфере до недавнего времени было весьма ограничено.

В исследованиях гетерогенного катализа и поверхностных явлений электронная микроскопия является основным методом с многолетним опытом использования, который дает уникальную информацию о микро- и наноструктуре гетерогенных катализаторов. Причина этого — высокое пространственное разрешение, прежде всего метода просвечивающей электронной микроскопии, обеспечивающее эффективное извлечение таких структурных параметров, как форма и распределение по размерам нанесенных оксидных и металлических частиц, а в режиме высокого разрешения — межслоевые и межатомные расстояния, структура границ между частицами разного состава и т.д.

Пионерским микроскопом, который показал рабочее разрешение лучше 0.5 Å, был построенный компанией Hitachi (Япония) в начале 2000 г. просвечивающий электронный микроскоп с ускоряющим напряжением 1 МВ и когерентным электронным пучком, работавший на источнике с холодной полевой эмиссией.⁸ Позднее продемонстрирована успешная работа просвечивающего электронного микроскопа Hitachi H-3000 с ускоряющим напряжением до 3.5 МВ, с помощью которого можно было изучать образцы большой толщины, а также получать 3D-томограммы объектов толщиной > 300 нм.⁹

Следует отметить, что исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения уже давно не ограничиваются получением только механистических параметров или морфологической характеристикой объектов. Прежде всего это связано с получением пространственного разрешения < 1 Å для микроскопов ведущих фирм, таких как FEI (США), JEOL (Япония), Hitachi и др. Прогресс в данной области был достигнут за счет разработки корректоров сферических аберраций электромагнитных линз (Сс-корректоров), сводящих к минимуму искажения изображений.^{10,11} Безабберационные линзы используют для получения узкого электронного зонда в методах сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Отметим, что первый метод позволяет накапливать большие массивы аналитической цифровой информации в пиксельных элементах изображений. Как следствие, получаемые изображения обеспечивают наблюдение отдельных атомов кристаллической решетки,^{12–15} одновременно возможно проведение элементного и химического анализа веществ методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами на атомном уровне разрешения.^{14,16}

Приборы серий SU9000 (Hitachi), ARM-200, 300 (JEOL) и TITAN (FEI) в настоящее время дают наивысшие значения пространственного разрешения — до 0.4 Å. Это позволяет в стандартных режимах видеть отдельные тяжелые атомы (Pd, Au, Pt и т.д.). Более того, анализ интенсивности изображений

отдельных атомов или малых кластеров позволяет сделать вывод о природе металла (чем больше атомная масса металла, тем выше интенсивность), что чрезвычайно важно при изучении нанесенных биметаллических катализаторов.

Еще одним достижением, реализованным в последние годы в электронной микроскопии, является возможность прямого наблюдения изменений в образце при проведении химической реакции в режиме *in situ*. В исследованиях *in situ* с цифровой записью состояния образца в реальном масштабе времени реакции получают качественно новые данные о динамике преобразования катализатора в процессе его работы. Наиболее совершенные электронные микроскопы дают возможность проведения исследований в контролируемой газовой среде при давлениях до 0.1 атм и температурах до 1000°C. Наконец, метод темнопольной сканирующей просвечивающей микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов позволяет реализовать 3D-томографию объектов.¹⁷ Перечисленные возможности современных микроскопов являются опциональными и служат также предпосылкой для осуществления электронно-микроскопических исследований на еще более высоком уровне. Однако следует отметить, что, несмотря на достигнутые успехи в развитии новых методик получения электронно-микроскопических изображений, существуют типичные проблемы, неучет которых нивелирует упомянутые выше достижения, даже при изучении стандартных гетерогенных каталитических систем, не говоря уже о микроскопических исследованиях процессов органического синтеза.

К числу репрезентативных примеров развития современной электронной микроскопии и ее востребованных приложений следует отнести работы по определению трехмерных структур нанокристаллов,^{18,19} изучению биологических и фармацевтических систем,^{20,21} исследованию мультикомпонентных каталитических систем.^{22–25} Ключевое значение для тонкого органического синтеза и катализа имеют микроскопические исследования непосредственно в жидкой фазе.^{26–30}

В настоящее время наблюдается интересная тенденция переноса знаний и опыта исследований методом электронной микроскопии из области гетерогенного катализа и науки о поверхности в область органического синтеза. В данном случае микроструктурные исследования выступают в роли важнейшего связующего элемента, что обеспечивает их междисциплинарный характер. В настоящем обзоре рассмотрены основные методические аспекты и конкретные примеры практического применения электронной микроскопии в этих смежных областях.

Прогресс в области самой электронной микроскопии (как развитие методологии, так и совершенствование оборудования) во многом обусловлен потребностями в исследовании катализаторов и поверхностных явлений. В обзоре эти области приложения электронной микроскопии рассмотрены в разделе II.

Органические молекулярные и гибридные системы долгое время оставались «камнем преткновения» для электронной микроскопии высокого разрешения ввиду чувствительной природы образцов, легко разрушающихся под действием электронного пучка. Только в последнее время с развитием микроскопической техники и появлением приборов нового поколения с полевой эмиссией стало возможным изучение органических систем на рабочем уровне. В данном обзоре эта область приложения электронной микроскопии рассмотрена в разделе III.

Примеры практических приложений электронной микроскопии, представленные в обзоре, взяты из литературных источников, опубликованных в последние 5 лет, а также из

экспериментальных работ с участием авторов (так, микрофотографии, представленные на рис. 1, 4, 7, 11, в свое время не вошли в соответствующие оригинальные публикации из-за ограничения объема).

В обзоре приняты следующие сокращения:

BF — Bright Field (светлое поле);

BMIM — 1-Butyl-3-Methylimidazolium (1-бутил-3-метил-имидазолий);

DF — Dark Field (темное поле);

EDX (EDX Spectroscopy) — Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия);

EDS — Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (same as EDX) (энергодисперсионная спектроскопия, то же, что EDX);

EELS — Electron Energy Loss Spectroscopy (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами);

EXAFS (EXAFS spectroscopy) — Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения);

FFT — Fast Fourier Transform (быстрое преобразование Фурье);

FIB — Focused Ion Beam (сфокусированный ионный пучок);

HRTEM — High-Resolution Transmission Electron Microscopy (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения);

MOF — Metal-Organic Framework (металл-органический каркас);

MWCNT — Multi-Walled Carbon Nanotubes (многостенные углеродные нанотрубки);

NFs — Nanofibers (нановолокна);

Ox — Oxidative Conditions (окислительные условия);

SAED — Selected Area Electron Diffraction (электронная дифракция с выбранной площади);

SEM — Scanning Electron Microscopy (сканирующая электронная микроскопия);

STEM — Scanning Transmission Electron Microscopy (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия);

STEM-BF — Scanning Transmission Electron Microscopy – Bright Field (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в светлом поле);

STEM-HAADF — Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field (темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов);

TEM — Transmission Electron Microscopy (просвечивающая электронная микроскопия);

XRD — X-Ray Diffraction (рентгенография);

XPS — X-Ray Photoelectron Spectroscopy (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия).

II. Электронная микроскопия в исследованиях гетерогенного катализа и процессов на поверхности

II.1. Методологические особенности проведения электронно-микроскопического эксперимента

Обычно гетерогенные катализаторы представляют собой сформованные в гранулы нанопорошки, обладающие необходимой текстурой и пористостью. В нанесенных системах активный компонент закреплен на пористых носителях разного химического состава, которые не всегда инертны и также могут проявлять каталитические свойства (простые и сложные оксиды, цеолиты, углерод и др.). Кроме того,

существует большой класс блочных систем, в которых катализатор в виде вторичного слоя нанесен на стенки ячеистых блоков, они обладают высокой термической и механической устойчивостью. Наиболее представительный класс таких систем составляют автомобильные катализаторы очистки выхлопных газов. Для проведения электрохимических реакций катализатор наносят на торцы электропроводящих угольных стержней. Несмотря на различия в форме образцов и мест закрепления активного компонента, для проведения исследований методом TEM все они должны пройти предварительную подготовку с помощью одной из стандартных процедур.

Прежде всего отметим, что механизм формирования изображений и процедуры приготовления образцов для растровой и просвечивающей электронной микроскопии различны. Ускоряющие напряжения в методе SEM имеют порядок величины в несколько десятков килоэлектронвольт (обычно не более 40 кэВ). Для получения SEM-изображений анализируются интенсивности вторичных либо отраженных (более чувствительных к рельефу поверхности) электронов. В задачу метода SEM входит изучение топологии поверхности как на низких, так и на высоких увеличениях. Для улучшения пространственного разрешения можно уменьшать ускоряющее напряжение до нескольких сотен вольт. При исследовании диэлектриков требуется напыление слоев тяжелых металлов (Au, Pt, Ir и др.), желательнее всего как можно меньшей толщины. Если же параллельно с получением изображений определяется элементный состав с помощью EDX, то приходится использовать проводящие углеродные слои, жертвуя пространственным разрешением. Следует сказать, что получение SEM-изображений с атомным разрешением зачастую нецелесообразно. Для исследования поверхности с атомным разрешением используют методы зондовой либо атомно-силовой микроскопии.

Подготовка образца для TEM-исследования заключается в уменьшении его толщины для просвечивания быстрыми электронами с ускоряющим напряжением 100–400 кэВ или в диспергировании образца на частицы размерами несколько десятков нанометров. Метод ионного уточнения сфокусированным пучком (обычно ионов галлия при ускоряющем напряжении 30 кВ) применяется в процессе пробоподготовки монокристаллических слоев, полупроводниковых гетероструктур и других объектов, имеющих первостепенное значение в микроэлектронике. Ведущими корпорациями выпускаются уникальные высокотехнологичные аппараты для пробоподготовки, например такие как FIB (GATAN, США).

Однако для исследования гетерогенных катализаторов в форме наноразмерных порошков аппаратура такого рода не требуется. Наиболее популярным методом приготовления катализаторов для TEM-исследования является классический метод диспергирования порошков и прежде всего его разновидность, получившая название метода жидкостных суспензий. Этот способ подготовки образца очень распространен, и в данном обзоре не требуется его дополнительного освещения. Отметим лишь важность применения перфорированных углеродных пленок толщиной 10–20 нм, которые, удерживая диспергированные частицы, позволяют избежать мешающего фона от аморфной углеродной подложки.

Для выяснения строения биологических объектов в основном применяют метод ультрамикротомирования образцов, заключающийся в приготовлении ультратонких срезов алмазными или стеклянными ножами. Образцы стабилизируют полимерной заливочной средой. Ограничения этого метода связаны с нестабильностью в условиях вакуума заливочной среды (эпоксидных смол) под действием электрон-

ного пучка, что препятствует исследованию образцов при высоких увеличениях.

Отметим также, что для нестандартных задач, которые можно решить с помощью электронной микроскопии (электронной томографии, ТЕМ-исследований *in situ* в контролируемой газовой среде и др.), требуется специальное устройство камеры и держателей образцов электронного микроскопа.

II.2. Приложение электронной микроскопии для решения конкретных исследовательских задач

Активный компонент гетерогенных катализаторов, как правило, представлен наноразмерными частицами и их агрегатами, иногда сложного состава и структуры. Для целенаправленного синтеза активных и стабильных в химических процессах катализаторов требуется детальное исследование свойств частиц с применением наиболее информативных физико-химических методов.

Электронная микроскопия — единственный метод, позволяющий наблюдать атомную структуру многокомпонентного каталитического объекта с высоким пространственным разрешением. Использование на современных электронных микроскопах обычного и сканирующего просвечивающего режимов, совмещение режима получения изображения с рентгеновской спектроскопией и спектроскопией потерь энергии электронами позволяет проводить аналитические исследования с определением элементного состава при локальности вплоть до размеров отдельных атомов. Метод EELS, кроме того, дает возможность анализировать химические связи атомов в частицах катализаторов.

Далее остановимся на некоторых особенностях электронно-микроскопического исследования наночастиц катализаторов и его роли для изучения систем органического синтеза.

II.2.a. Нанесенные металлические катализаторы

Образцы большинства нанесенных металлических катализаторов достаточно стабильны под действием электронного луча, поэтому возможно их электронно-микроскопическое исследование. В большинстве случаев они содержат металлический компонент с высокой массовой плотностью (Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Ni, Co и др.), закрепленный на пористом носителе. В качестве носителя обычно используют оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO и др.), а также углеродные материалы разной структуры с небольшой плотностью. При исследовании необходимо учитывать возможность окисления металлов в процессе препарирования. Не окисляются Pt и Au, слабо подвержены окислению Pd, Ru, Ag, и довольно быстро окисляются такие металлы, как Fe, Ni и Co.

Изображения, полученные при помощи метода микроскопии, двумерны и отражают структуру распределенных в пространстве трехмерных агрегатов катализаторов, что проявляется в особенностях формирования изображений. При получении изображений необходимо учитывать как свойства самого катализатора (особенности текстуры, химический состав частиц, радиационно-термическую устойчивость носителя и металла и т.д.), так и аппаратные условия наблюдения (плотность и фокусировку электронного пучка, aberrации линз и многое другое).

Электронная микроскопия позволяет проводить статистический анализ размеров частиц с определением таких параметров, как средний статистический размер, стандартное отклонение и т.д. Кроме того, электронная микроскопия дает информацию о местах локализации активных центров

на поверхности и в объеме, текстуре носителя, характере взаимодействия металла с носителем. Ограничения возникают в случае широких многомодальных распределений частиц по размерам, включающих как частицы атомной дисперсности, так и частицы, не входящие в нанометровый диапазон размеров (> 100 нм). Вопросы корректности интерпретации изображений мелких частиц решаются с применением математического моделирования электронно-микроскопических изображений. Далее отметим некоторые особенности применения новых электронно-микроскопических методов для исследования нанесенных катализаторов.

II.2.b. Методы наблюдения нанесенных частиц металла и определение их размеров

Метод Z-контраста в STEM–HAADF. Лучшим электронно-микроскопическим методом определения размеров частиц тяжелых металлов на носителях низкой плотности является метод Z-контраста (контраста по атомному номеру),^{10, 12, 13} реализуемый в сканирующем режиме электронного микроскопа в неупруго рассеянных на большие углы ($\sim 10^\circ$) электронах (STEM–HAADF). Вследствие квадратичной зависимости интенсивности STEM–HAADF-изображения от Z частицы металла дают высокий контраст на фоне более легкого носителя. На изображениях, полученных на приборах с пространственным разрешением ~ 1 Å, которые оснащены детекторами темного поля, можно видеть отдельные атомы. Происходит прямое проецирование зарядовой плотности атомной структуры образца на плоскость STEM–HAADF-изображения, на котором можно различить расположение отдельных атомов. Таким образом, достижимый предел обнаружения тяжелых металлов составляет размер одного атома; размеры частиц с помощью метода STEM–HAADF определяются с высокой достоверностью.

Детальные исследования на атомном уровне дают возможность определять химический состав и визуализировать геометрию кристаллической решетки материала. Можно найти достаточно много примеров получения отчетливых изображений с большим увеличением ($\times 5 - 10$ млн) с Z-контрастом атомной структуры частиц палладия, платины, золота и других тяжелых металлов. Так, на рис. 1 представлены STEM–HAADF-изображения частиц Au, включенных в полости макроциклического кавитанда кукурбит[6,7]урилы. Это органическое соединение способно включать молекулы

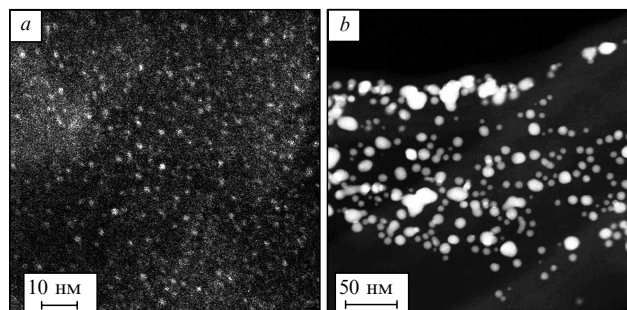


Рис. 1. STEM–HAADF-Изображения частиц Au, закрепленных в органическом кавитанде кукурбит[6,7]уриле. Микрофотографии получены В.И.Зайковским (ИК СО РАН) по методике, описанной в работе³¹.

a — частицы размером < 1 нм, локализованные во внутренних молекулярных полостях кавитанда; *b* — частицы размером 5–20 нм, расположенные на внешней поверхности крупных агрегатов.

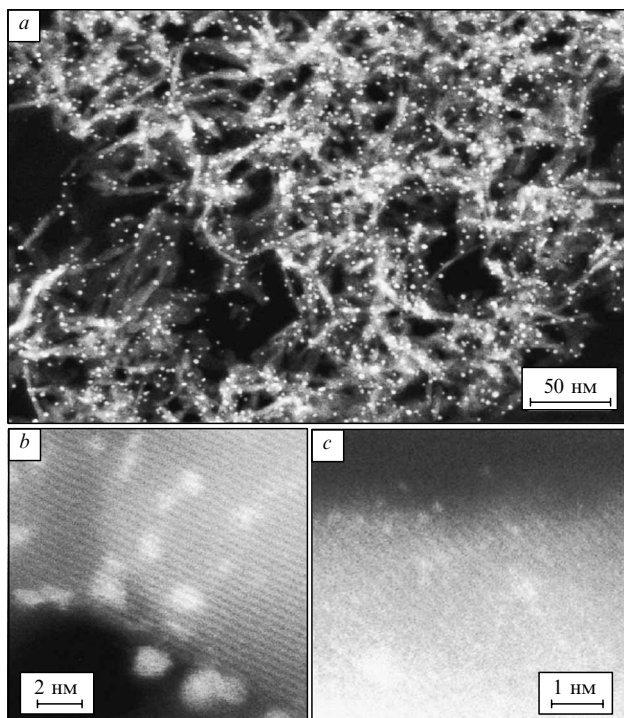


Рис. 2. HAADF-Изображения сплава PdCu/ γ -Al₂O₃ (a), предшественника катализатора 5 мас.% Au/TiO₂ с кластерами и наночастицами Au (b) и отдельными атомами Au (c), закрепленными на поверхности диоксида титана.¹¹

«гостя» и связывать их в полостях.³² Видно, что золото в полостях присутствует в атомном виде или в форме кластеров размерами ≤ 1 нм. Данные о размерах наиболее мелких частиц металла согласуются с результатами их исследований методом EXAFS с использованием синхротронного излучения.³¹ Вместе с тем золото, расположенное на внешней поверхности кавитанда, формирует грубодисперсные частицы размерами 5–20 нм.

Другие примеры достижения субнанометрового и даже атомарного разрешения при исследовании нанесенных металлических катализаторов представлены на рис. 2 и 3. Так, на HAADF-изображении коммерческого катализатора PdCu/ γ -Al₂O₃ (рис. 2,a) отчетливо видно пространственное распределение наночастиц сплава PdCu размерами до 0.5 нм, закрепленных на поверхности пористого носителя γ -Al₂O₃.¹¹

На HAADF-изображениях высокого разрешения предшественника катализатора Au/TiO₂ низкотемпературного окисления CO (см. рис. 2,b,c) видны частицы, кластеры и отдельные атомы золота, закрепленные на поверхности диоксида титана. На представленных изображениях можно также проследить взаимодействие Au-наночастиц с дефектами на поверхности TiO₂. Предполагается, что кислородные вакансии на поверхности диоксида титана выступают в качестве мест закрепления молекул-предшественников активного компонента и являются центрами нуклеации наночастицы золота при последующей восстановительной обработке.

К последним успехам в области получения атомарного изображения можно отнести результаты работы¹⁴, в которой получены STEM-изображения атомов водорода в структуре гидрида VH₂ (см. рис. 3) с помощью специально модернизированного варианта электронного микроскопа JEM-2100F, оборудованного корректором сферических аберраций; разрешение при этом составило 0.1 Å.

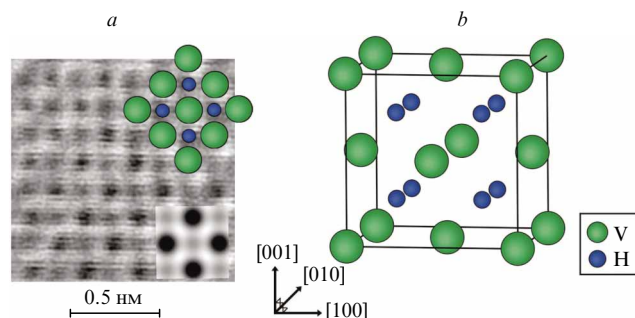


Рис. 3. Изображение гидрида VH₂, полученное на электронном микроскопе JEM-2100F в режиме STEM – BF.¹⁴ Атомы водорода помещаются в пространстве между узлами кристаллической решетки ванадия. a — STEM – BF-изображение гидрида ванадия (VH₂). Сверху наложена проекция решетки, снизу — моделированное изображение (для толщины образца 5 нм). Атомы водорода помещаются в пространстве между узлами кристаллической решетки ванадия; b — модель структуры гидрида VH₂.

Исследование свойств моно- и биметаллических катализаторов на носителях, приготовленных из слоистых алюмомагниевого гидроксидов, показало их эффективность в процессах дегидрирования углеводородов.^{33,34} Строение гидроксидного предшественника влияет на закрепление комплексов металла и места их локализации в структуре слоистого материала. ТЕМ-Изображения образцов, полученных методом обмена межслоевых анионов на [PtCl₆]²⁻ в структуре гидроталцита (Mg : Al = 3.3) представлены на рис. 4,a,b. Z-Контраст на STEM – HAADF-изображении образца 1 мас.% Pt/MgAlO_x, восстановленного при 450°C, показывает лишь слабые признаки регулярности атомной структуры многоатомных кластеров платины размерами 1–3 нм, локализованных в пористой структуре MgAlO_x (см. рис. 4,b). С увеличением содержания платины до 10 мас.%, кроме кластерной платины, появляются двумерные образования с регулярной структурой, толщина которых близка к межслоевому расстоянию ($d_{003} = 0.75$ нм) в исходном алюмомагневом гидроксиде (см. рис. 4,c).³³ Частичное замещение катионов Mg²⁺ на Zn²⁺ в структуре носителя приводит, согласно данным XPS, к взаимодействию Pt^{δ-} – Zn^{δ+}, что оказывает диспергирующее влияние на активный компонент катализатора и увеличивает стабильность последнего при дегидрировании пропана до пропилена.³⁴

Вместе с тем с помощью серийных электронных микроскопов установить локализацию легких атомов в структуре материала достаточно сложно,^{35,36} требуется применение дополнительных методик. В работе³⁴ при комбинировании методов EELS и STEM – HAADF удалось обнаружить атомы азота на углероде в наноразмерных палладиевых катализаторах окисления CO,³⁶ нанесенных на модифицированные азотом углеродные нановолокна (N – CNFs). HRTEM-Изображения показали, что структура таких волокон принципиально не отличается от структуры графита. В катализаторах после реакции были обнаружены частицы Pd и PdO, расположенные на поверхности или частично инкапсулированные в приповерхностный слой волокон N – CNFs с графитоподобной структурой (рис. 5). Это объясняется тем, что в допированных углеродных волокнах сохраняется многослойная графеновая структура, однако атомы азота частично замещают атомы углерода в плоскости графена (образуются пиррол-, пиридин- или графитоподобные N-содержащие кольца).^{37,38}

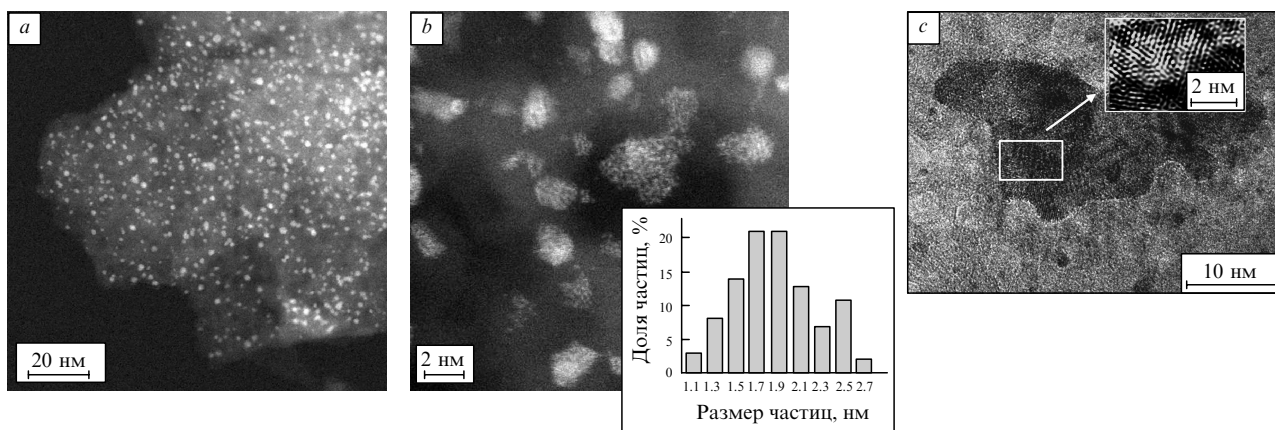


Рис. 4. Результаты электронно-микроскопического исследования образцов Pt/MgAlO_x разного состава, восстановленных при 450°C в течение 2 ч. Микрофотографии получены В.И.Зайковским (ИК СО РАН) по методике, опубликованной в работе³³. *a, b* — STEM – HAADF-изображения кластеров Pt среднего размера 1.9 нм, содержание металла 1 мас.%; *c* — HRTEM-изображение кластеров и частиц Pt изометричной и плоской морфологии, интеркалированных в структуру носителя; содержание металла 10 мас.%; на вставке — граница двойникования в структуре Pt по плоскости (111) после FFT-фильтрации.

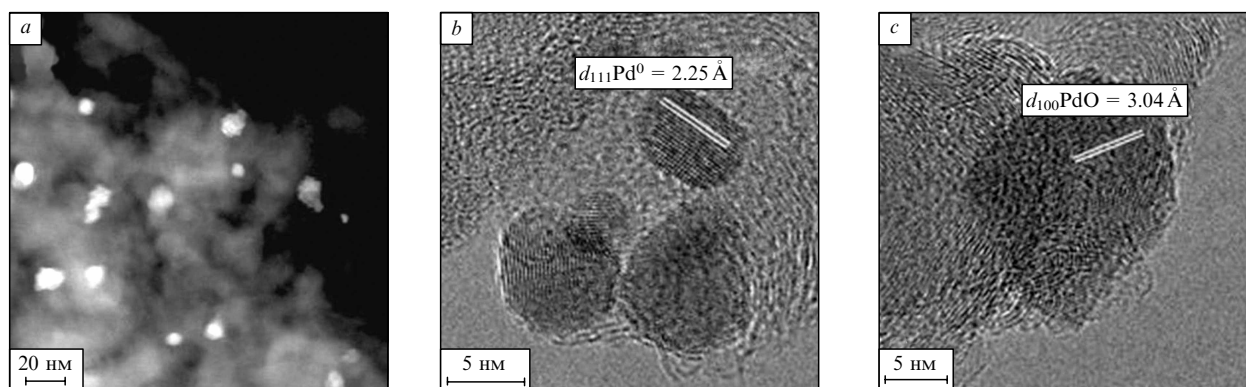


Рис. 5. STEM – HAADF-Изображение катализатора Pd/N – CNFs – Ox (*a*), HRTEM-изображения частично инкапсулированных в слой N – CNFs частиц Pd⁰ (*b*) и PdO (*c*).³⁵

Теоретические предпосылки указывают на то, что при замещении углерода азотом может на порядок увеличиться энергия связи металла с модифицированным носителем.³⁹ Анализ полученных в исследовании³⁵ STEM – HAADF-изображений и EELS-спектров катализаторов Pd/N – CNFs – Ox показал тесную корреляцию Pd и N с закреплением Pd-наночастиц на азотсодержащих участках CNFs (рис. 6). Установлено, что реакция окисления CO на катализаторах Pd/N – CNFs – Ox имеет автоколебательный характер во всем температурном режиме реакции, а на катализаторах Pd/CNFs автоколебания происходят только при охлаждении реактора. Авторы предположили, что причина этого — более дисперсное состояние активного компонента и сильное взаимодействие с нановолокнами N – CNFs, а колебания скорости происходят вследствие окислительно-восстановительных переходов Pd – PdO в испытываемых образцах с участием металлооксидных палладиевых структур.

Метод дифракционного и фазового контраста в TEM. Несмотря на относительную простоту использования дифракционного контраста в TEM-исследованиях катализаторов, интерпретация изображений металлических частиц, нанесенных на поликристаллические носители с высокой удельной поверхностью (Al₂O₃, TiO₂, MgO и др.), иногда

бывает осложнена. Контрасты изображений кристаллитов металла и носителя зависят от угла, под которым электронный луч проходит через них, и варьируются в широких диапазонах, что зачастую не дает возможности распознавать частицы по различию их массовой плотности. Если кристаллиты металла и носителя имеют сходные морфологию и размеры, отличить их на TEM-изображении трудно, например как наночастицы палладия размером ~ 5 нм на носителе из оксида алюминия.

Фазовый контраст на HRTEM-изображениях позволяет наблюдать наиболее мелкие частицы металлов (Pt, Pd, Ru, Au и др.). Частицы металлов размерами до 1 нм дают высокий контраст, если находятся на аморфном SiO₂, на кристаллитах оксида алюминия пластинчатой формы или на углеродных носителях. При использовании электронных микроскопов с разрешением ~ 1 Å на изображениях наблюдаются периодический контраст от кристаллической решетки с известными параметрами, что дает возможность наиболее точно подойти к определению размеров этих частиц.

Однако фазовоконтрастные HRTEM-изображения частиц тяжелых металлов размерами 1–2 нм сильно зависят от функции передачи фазового контраста Шерцера, которая в свою очередь зависит от ряда параметров — дефокусировки

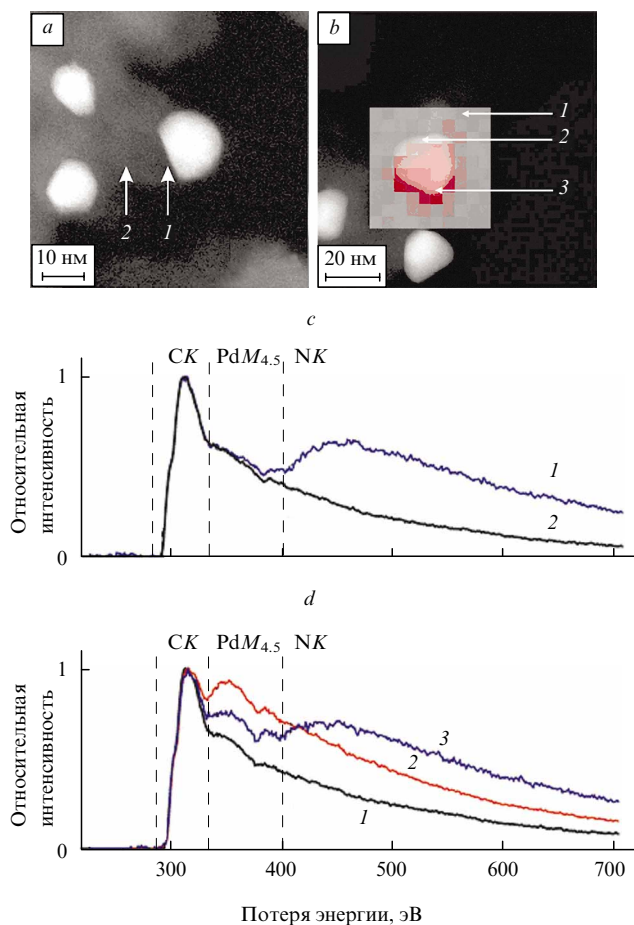


Рис. 6. Результаты исследования катализатора Pd/N–CNFs–Ox.³⁵

a — HAADF–STEM-изображение наночастицы Pd⁰ с плоской границей раздела с носителем N–CNFs; *b* — EELS-карта распределения K-линии азота, $E = 401$ эВ (красный цвет), совмещенная с HAADF–STEM-изображением; *c* — EELS-спектры от участков, обозначенных на рис. *a*: 1 — граница Pd/N–CNFs, 2 — N–CNFs; *d* — EELS-спектры от участков, обозначенных на рис. *b*: 1 — N–CNFs, 2 — наночастицы Pd⁰, 3 — граница Pd/N–CNFs.

электронного пучка, вертикальной координаты положения частицы в агрегате, апертурного угла объективной линзы и др. Это приводит к изменениям вида функции передачи контраста для пространственно распределенных частиц металла, а также их размеров на HRTEM-изображении. Оптимальной фокусировкой, обеспечивающей наиболее адекватное определение размеров мелких частиц металлов (1–2 нм), является точная фокусировка по Шерцеру.⁴⁰

Таким образом, для определения распределения частиц размерами от 1 нм и более требуется, чтобы они были расположены в одной плоскости, нормальной к пучку электронов. В случае пространственно-распределенных частиц необходимо выбирать узкие интервалы дефокусировки, для которых ошибка измерения распределения частиц по размерам минимальна. Ошибки измерения можно оценить методом теоретического расчета фазового контраста в электронно-микроскопических изображениях. Результаты таких расчетов для частиц тяжелых металлов показали, что более надежно определяются размеры частиц > 2 нм.

Структура поверхности носителя. Эпитаксия частиц металла на носителе. Как правило, на HRTEM-изображениях технически легче реализовать разрешение плоскостей кри-

сталлической решетки, чем на STEM-изображениях, для получения которых требуется более тщательная и продолжительная настройка оптической системы формирования тонкого электронного зонда. Вследствие этого, а также с учетом отмеченных особенностей формирования фазового контраста, метод HRTEM более эффективен в исследованиях кристаллографических особенностей реальных наносистем и катализаторов.

HRTEM-Изображение катализатора 0.5% Pt/Al₂O₃ полного окисления углеводородов представлено на рис. 7, *a*; пространственное расположение образца позволяет корректно рассчитать размеры платиновых частиц. Отметим, что практически все частицы металла огранены и одинаково ориентированы под влиянием эпитаксии на кристаллической решетке подложки (γ -Al₂O₃). После статистической обработки достаточного количества аналогичных микрофотографий возможно построение довольно точного распределения высокодисперсных частиц Pt по размерам (см. рис. 7, *b*). Это позволило точно определить средние размеры частиц Pt для серии нанесенных платиновых катализаторов (от 1 до 10 нм) и выявить корреляцию размеров платиновых частиц с их активностью в реакции полного окисления метана.⁴¹

С помощью метода HRTEM установлено, что структура поверхности частиц кристаллических носителей, как правило, неоднородна и содержит много поверхностных дефектов. Эти дефекты служат местами образования активных центров: на них в процессе термической активации катализатора закрепляются атомы металла и формируются кластеры и наночастицы.

Рельеф и кристаллографические свойства поверхности носителя (несмотря на поликристаллическое состояние и большую удельную поверхность) сильно влияют на кристаллизацию на ней частиц металла. Анализ полученных в дифракционном контрасте HRTEM-изображений нанесенных высокодисперсных катализаторов показал, что эпитаксия нанесенных частиц на носителе является сильным фактором их стабилизации при функционировании в довольно жестких условиях.

В качестве примера приведем исследование причин высокой стабильности никелевых катализаторов, нанесенных на пористый никель, с подложкой из оксида магния.^{42, 43} Исследование методом ТЕМ показало, что в катализаторах значительная часть кристаллитов нанесенного никеля имеет размеры 3–7 нм и эпитаксиально связана с оксидом магния. После испытаний в течение 100 ч в реакциях парциального окисления и паровой конверсии метана сохраняется высокодисперсное состояние металлического никеля вследствие

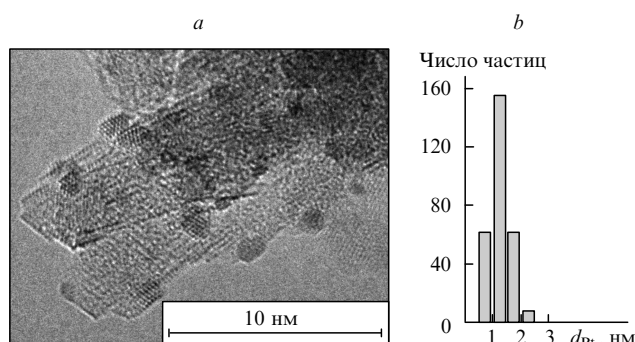


Рис. 7. HRTEM-Изображение катализатора 0.5% Pt/Al₂O₃ (*a*) и распределение частиц Pt по размерам (*b*).

Микрофотография получена В.И.Зайковским (ИК СО РАН) по методике, опубликованной в работе⁴¹.

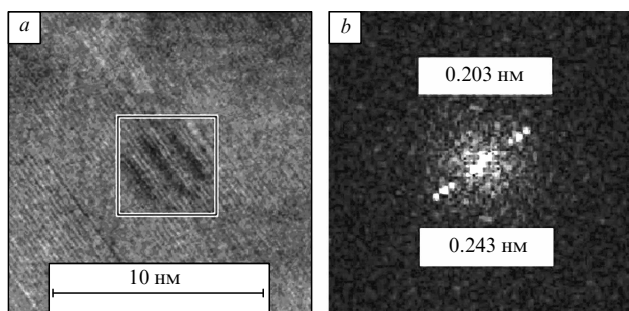


Рис. 8. ТЕМ-Изображение катализатора Ni/MgO.⁴³
a — полосы Муара от наложенных решеток Ni и MgO с параллельными направлениями [111]; *b* — линейное расположение точечных рефлексов на моделированной дифрактограмме с указанием межплоскостных расстояний d_{111} для Ni (вверху) и MgO (внизу).

сильной эпитаксиальной связи с носителем MgO. Кроме того, эпитаксия на MgO никеля препятствует его окислению и активный металл сохраняется в дисперсной форме. ТЕМ-Изображение, иллюстрирующее эпитаксиальное наращивание металлического никеля на MgO, представлено на рис. 8*a*. При моделировании электронной дифракции (см. рис. 8*b*) подтверждено абсолютное соответствие кристаллографических направлений, несмотря на некоторое различие параметров решеток.

Образование эпитаксиальных кластеров меди обнаружено в медно-цинковом катализаторе синтеза

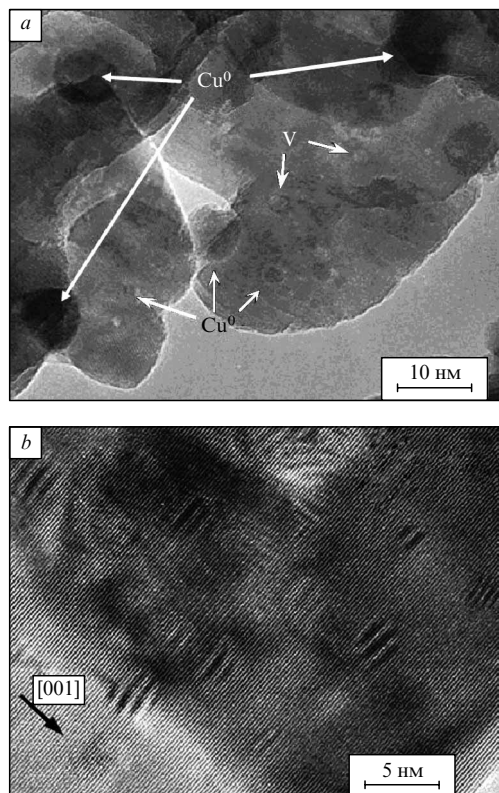


Рис. 9. ТЕМ-Изображения катализатора Cu_{0.08}Zn_{0.92}O после восстановления в H₂ при 473 К.⁴⁴
 Наночастицы Cu⁰ (5–10 нм) на поверхности (*a*) и эпитаксиальные кластеры Cu⁰ (2–4 нм) в мезопорах ZnO (*b*).

спиртов, имевшего состав Cu_{0.08}Zn_{0.92}O после восстановления в H₂ при 473 К (рис. 9). Соотношение эпитаксии соответствовало кристаллографической связи: $[\bar{1}\bar{1}2]\text{ZnO}||[110]\text{Cu}$; $[0001]\text{ZnO}||[111]\text{Cu}$. Кристаллографические закономерности образования частиц металлической меди с эпитаксией на ZnO позволили определить механизм действия и обратимой окислительно-восстановительной регенерации катализатора.^{44,45}

II.2.в. Другие примеры

Органо-неорганические гибридные материалы на основе дисульфида молибдена и полимеров представляют большой интерес для использования в качестве антифрикционных покрытий, ионных проводников, твердых электролитов для батарей, а также компонентов фотовольтаических элементов и светодиодов. Возможность создания из монослоев MoS₂ и полимеров гетерослоистых структур, упорядоченных в наноразмерном диапазоне, существует благодаря двумерному характеру кристаллической структуры дисульфида молибдена, которая образована слоями трехатомной толщины S–Mo–S, связанными ван-дер-ваальсовыми силами. Для создания гибридных структур авторы работ^{46–48} использовали активированные формы MoS₂, полученные эксфолиацией материала на монослой в жидкой среде. Было показано, что химическая природа полимеров разных типов, включая поликатионные (хлорид полидиаллилдиметиламмония, хлорид полигексаметиленгуанидиния и др.) и нейтральные (поливинилкарбазол, полиэтиленоксид, поливиниловый спирт и др.), влияет на строение и упорядоченность гибридных соединений.

Из данных, полученных методами XRD, HRTEM, SAED, следует, что в зависимости от реакционных условий в гибридных соединениях реализуется чередование гетерослоев с разными периодичностью и регулярностью, зависящими от толщины слоев полимерного «гостя» и упаковки его молекул между слоями MoS₂. Наблюдаются сверхструктурные упорядочения, возникающие в атомной структуре MoS₂ вследствие переноса заряда при получении гибридных соединений.

Данные по ТЕМ-исследованию интеркаляционного соединения (C₁₈H₃₇(CH₃)₃N)_{0.35}MoS₂, содержащего молекулы алкиламмония в промежутке между слоями MoS₂, представлены на рис. 10. Период *C* для структуры соединения с расположением молекул алкиламмония перпендикулярно слоям MoS₂ составляет 3.5 нм. Однако профильный анализ интенсивности изображения показал отклонение реальной структуры от этой модели.

Морфология и строение образцов MOF в виде Ti–MIL-125, использованных в жидкофазном катализе окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона пероксидом водорода, были изучены с применением комбинированной методики STEM–HAADF–EDX, SAED и HRTEM.⁴⁹ Установлено, что размер частиц катализатора оставался постоянным на протяжении как минимум трех операционных циклов (рис. 11). Исходно микропористый образец Ti–MIL-125 после реакции превращается в мезопористый материал, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота. После первого использования материала образца имел необычную морфологию: разупорядоченные мезопористые аморфные частицы диаметром ~500 нм состояли из мелких (~1 нм) плотных корпускул, соединенных в глобулы и окруженных концентрическими титансодержащими оболочками толщиной ~5 нм (см. рис. 11*b,c*). После третьего цикла использования оболочки исчезали, и, по данным методов HRTEM и SAED, возникла глобулярная слабо упорядоченная анатазоподоб-

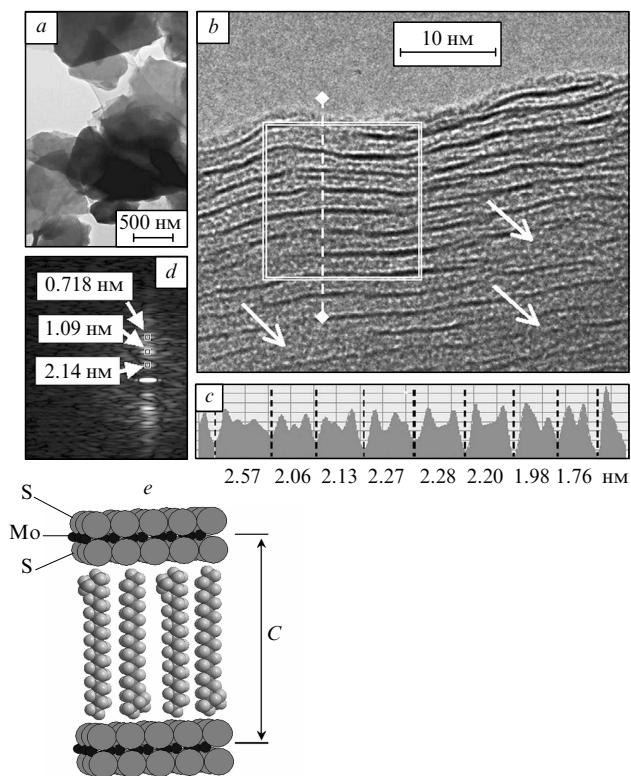


Рис. 10. ТЕМ-Изображение частиц $(C_{18}H_{37}(CH_3)_3N)_{0.35}MoS_2$ (a); HRTEM-изображение боковой проекции структуры, стрелками отмечены дефекты структуры (b); профиль интенсивности сигнала ТЕМ по линии, пересекающей слои (c); FFT от выделенного участка (d) и модель расположения молекул алкиламмония между слоями MoS_2 (e).⁴⁸

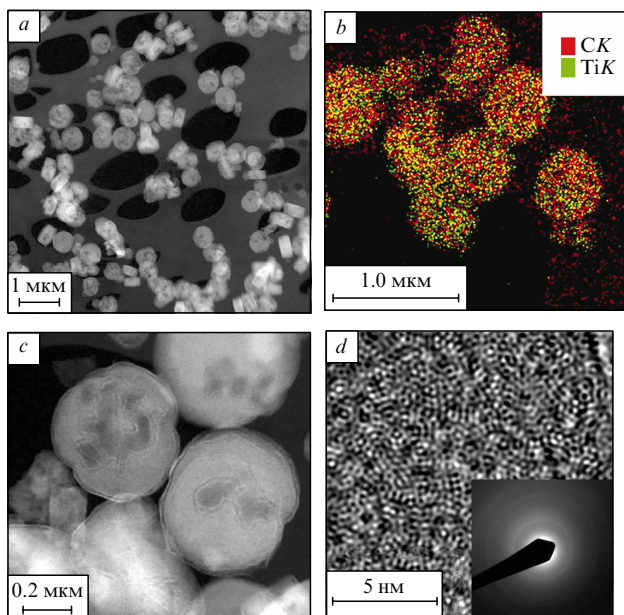


Рис. 11. Изображения образца Ti-MIL-125 после окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона. Микрофотографии получены В.И.Зайковским (ИК СО РАН) по методике, опубликованной в работе⁴⁹. a — STEM-NAADF-изображение, b — Ti-C элементная карта (STEM-NAADF-EDX), c — мезопористая структура глобул, d — HRTEM-изображение после FFT-фильтрации и картина электронной дифракции от анатазоподобной структуры.

ная структура (см. рис. 11, d, межплоскостные расстояния — 0.35, 0.24, 0.19 нм и т.д.).

III. Электронная микроскопия в исследованиях органических молекулярных и гибридных систем

III.1. Методологические особенности проведения микроскопического эксперимента

По сравнению с традиционными методами исследования органических соединений и реакций, такими как спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия и масс-спектрометрия, электронная микроскопия применяется в данной области химии значительно реже. Можно обозначить ряд принципиальных факторов, ограничивающих применение электронной микроскопии химиками-органиками:

— в традиционном тонком органическом синтезе довольно мало представлены объекты, исследование строения которых на микро- и наноуровнях позволяет получать объем полезной структурной информации, сравнимый с массивом данных о молекулярной структуре; использование электронной микроскопии обычно оправдано только при работе со структурированными органическими материалами, полимерами и т.п.;

— достаточно жесткие условия наблюдения; высокий уровень вакуума в рабочей камере микроскопа не позволяет исследовать объекты, содержащие летучие компоненты; не могут быть исследованы как легколетучие вещества сами по себе, так и практически любые растворы, что делает фактически невозможным изучение реакций *in situ*;

— воздействие электронов высоких энергий на образцы органических соединений может приводить к разложению последних и, соответственно, утрате структурной информации.

Использование метода электронной микроскопии ограничено в случае органических соединений, не обладающих сложной структурной организацией, а также гомогенных органических реакций. Гетерогенные и коллоидные системы являются более ценными объектами для электронной микроскопии, однако жесткие условия наблюдения все равно должны приниматься во внимание при постановке эксперимента в каждом конкретном случае. В этом ключе интересно рассмотреть работу,⁵⁰ в которой приведена количественная оценка воздействия электронного пучка на соединения, содержащие легкие элементы. Сечения выброса атомов для модельных соединений (содержащих H, C и S) как функции кинетической энергии электронов пучка представлены на рис. 12. Для относительно тяжелых элементов, таких как углерод и сера, кривые не имеют максимумов, а вероятность выброса атома с увеличением энергии электронов монотонно возрастает. В случае водорода кривая имеет ярко выраженный максимум при достаточно низких значениях энергии электронов пучка, а после прохождения этого максимума — асимптотически убывает.

Таким образом, можно заключить, что потенциальная возможность исследования органических соединений в жестких условиях электронного микроскопа имеет количественное выражение. Энергетические «окна», соответствующие низкой вероятности выброса атомов, могут быть рассчитаны и использованы в эксперименте.

Можно выделить три подхода к изучению гетерогенных (или микрогетерогенных) органических реакций при помощи метода электронной микроскопии. Первый заключается в исследовании твердых реагентов или катализаторов до реак-

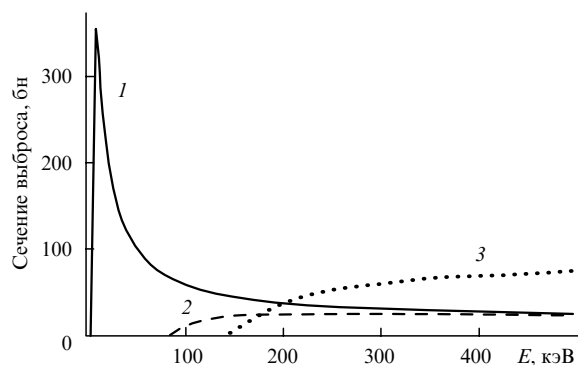


Рис. 12. Сечения выброса атомов водорода (1), углерода (2) и серы (3) как функции кинетической энергии электронов пучка (E).⁵⁰
Расчет для модельных соединений, содержащих атомы водорода, углерода и серы.

ции, второй — в исследовании твердой фазы реакционной смеси после ее отделения от остальных компонентов, а третий — в наблюдении поведения гетерогенных смесей без предварительной обработки.

В двух первых случаях образцами служат твердые вещества в чистом виде или осажденные на подложки, например на алюминиевую фольгу. Исследование таких объектов предваряется стандартной пробоподготовкой, включающей следующие операции: нанесение небольшого количества образца на специальный столик, закрепление образца при помощи проводящего клея или проводящей липкой ленты, тщательное высушивание образца и напыление на его поверхность нанометрового слоя металла либо углерода для обеспечения электрической проводимости и, соответственно, подавления эффекта зарядки, ухудшающего качество получаемых изображений. Однако следует отметить, что металлическое напыление должно использоваться с осторожностью, поскольку оно влияет на морфологию и химический состав образца. Например, было продемонстрировано,⁵¹ что при напылении на поверхность образцов относительно толстых слоев (25 и 50 нм) хрома и слоев сплава палладия с платиной толщиной 5–50 нм на ней осаждаются хорошо различимые наночастицы металлов размером порядка 5–15 нм. Данный факт необходимо учитывать при разработке стратегии пробоподготовки, а также при интерпретации результатов микроскопического исследования. Избежать негативного влияния напыления на морфологию образца можно за счет использования ультратонких покрытий, подбора состава металлического покрытия или замены металлов и их сплавов на более нейтральный углерод.

Для наблюдения гетерогенных систем без предварительной обработки требуется стабилизация жидкой фазы в условиях вакуума. Эта задача может быть решена при помощи специальных герметичных камер, которые имеют тонкое окно, пропускающее электронный пучок, но в то же время изолирующее образец от среды камеры микроскопа. Другой подход заключается в использовании нелетучих ионных жидкостей в качестве непосредственно жидкой фазы образца или стабилизирующей матрицы.

III.2. Приложение электронной микроскопии для решения конкретных исследовательских задач

Исследование твердого компонента реакционной смеси методом электронной микроскопии до реакции с последующим определением его активности или реакционной способности является широко распространенной практикой. Так, в работе⁵² в реакции окислительного сочетания оксимов с 1,3-дикарбонильными соединениями исследована активность окислителя — перманганата калия — в зависимости от степени его измельчения. Было показано, что при использовании окислителя в макрокристаллической форме или в форме грубоизмельченного порошка удается получить выход продукта модельной реакции 90%, а при использовании тонкоизмельченного порошка при тех же условиях выход продукта составляет 64%. Качественная оценка степени измельчения была проведена на основании данных сканирующей электронной микроскопии (рис. 13).

Повышение активности катализатора — хлорида церия — в реакции присоединения β -дикетонатов к винилкетонам при переходе от макрокристаллической формы к микроструктурированной продемонстрировано в работе⁵³. При использовании исходного макрокристаллического вещества в качестве катализатора выход продукта модельной реакции был равен всего 3%, тогда как при использовании микроструктурированного CeCl_3 выход продукта увеличился до 91%. Морфология использованного в работе катализатора была изучена при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 14).

Аналогичное увеличение активности гетерогенного катализатора при его дегидратации, сопровождающейся появлением выраженной микроструктуры, продемонстрировано в работе⁵⁴ на примере реакции пероксидирования β,δ -трикетонатов в присутствии фосфорномолибденовой кислоты.

Метод сканирующей электронной микроскопии в комбинации со сканирующей просвечивающей электронной микроскопией хорошо зарекомендовал себя в исследованиях нанесенных катализаторов, которые также применяют в органическом синтезе и в ряде других областей каталитической химии. При помощи метода STEM была исследована морфология катализаторов на основе палладия и золота.

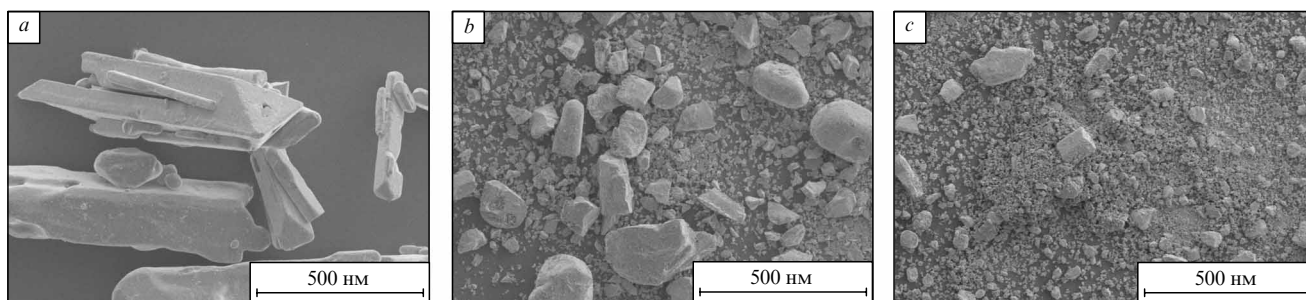


Рис. 13. SEM-Изображения образцов KMnO_4 в макрокристаллической форме (a), форме порошка грубого (b) и тонкого (c) помола.⁵²

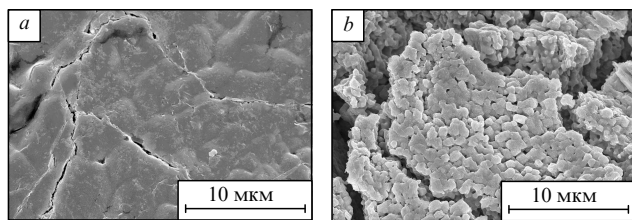


Рис. 14. SEM-Изображения образцов CeCl_3 в макрокристаллической форме (a) и в микроструктурированном виде (b).⁵³

Охарактеризованные катализаторы были успешно применены в реакциях кросс-сочетания,⁵⁵ жидкофазного гидрирования,^{56–58} окисления спиртов,^{59–61} а также окисления монооксида углерода.^{62–63}

На примере реакции гидрирования 1-фенилэтилфосфоновой кислоты исследовано влияние подложки на активность палладиевого катализатора.⁵⁸ Авторы показали, что при использовании в качестве подложки материала на основе многостенных углеродных нанотрубок и диоксида титана ($\text{MWCNT}/\text{TiO}_2$) получается катализатор, обладающий высокой активностью и устойчивостью. Выход продукта реакции гидрирования составил 100% при использовании 1 мол.% палладия на протяжении свыше 10 циклов работы катализатора. Микроструктуры $\text{Pd}/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2$, а также Pd/MWCNT были охарактеризованы при помощи метода STEM–BF (рис. 15).

Данный метод был также успешно применен для характеристики наночастиц палладия в катализаторах на основе MOF — металл-органического каркаса MIL-53(Al) и его модифицированного аналога $(\text{NH}_2)\text{-MIL-53(Al)}$.⁵⁷ Показано, что палладий в катализаторах существует в виде наночастиц, средний размер которых не превышает 4 нм (рис. 16). Полученные образцы Pd/MIL были протестированы в реакции гидрирования дифенилацетилена. Установлено, что использование данных катализаторов позволяет получать *cis*-стильбен с селективностью более 97–98% при 95%-ной конверсии исходного алкина. Как видно из приведенных примеров, метод STEM–BF — удобный инструмент для определения формы и размеров наночастиц металлов на твердых носителях.

Метод SEM позволяет провести исследование морфологии носителя, поскольку характеризуется более высокой чувствительностью, чем метод STEM (TEM) к особенностям структуры поверхности. Так, при помощи метода SEM были охарактеризованы катализаторы процесса селективного восстановления оксидов азота.^{64–66} Микрофотографии одного из использованных носителей — цеолита HBeta — и катализатора ($\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$)/HBeta (16% Mn–16% Ce) приведены на рис. 17. На основании данных электронной микроскопии установлено, что структура поверхности катализатора с

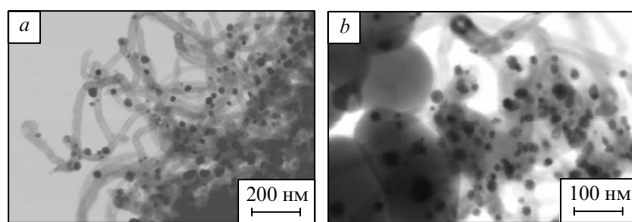


Рис. 15. STEM–BF-Изображения образцов Pd/MWCNT (a) и $\text{Pd}/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2$ (b).⁵⁸

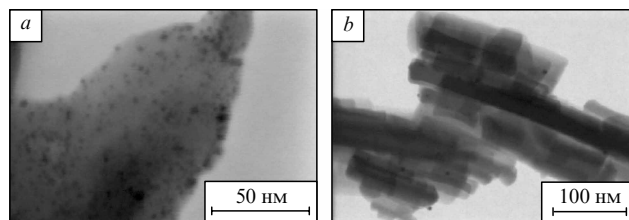


Рис. 16. STEM–BF-Изображения образцов $\text{Pd}/\text{MIL-53(Al)}$ (a) и $\text{Pd}/(\text{NH}_2)\text{-MIL-53(Al)}$ (b).⁵⁷

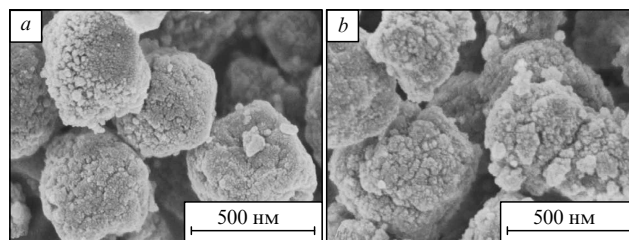


Рис. 17. SEM-Изображения образцов HBeta (a) и (16% Mn–16% Ce)/HBeta (b).⁶⁶

нанесенной фазой $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$ заметно отличается от структуры поверхности исходного цеолита, что объясняется образованием плотного поверхностного слоя частиц $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x$.

Возможность применения электронной микроскопии для изучения микроstructures нанесенных катализаторов процессов тонкого органического синтеза продемонстрирована в работе, посвященной использованию гетерогенного катализатора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$ в реакции пероксидирования β -дикетон и β -кетозэфиров *трет*-бутилгидропероксидом.⁶⁷ При помощи метода SEM исследованы морфологии поверхностей катализатора, полученного путем нанесения $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ на SiO_2 из раствора в метаноле, а также исходного носителя (рис. 18).

Показано, что поверхность катализатора близка по структуре к поверхности чистого SiO_2 . Катализатор проявил высокую активность в реакции пероксидирования, выход соответствующих пероксидов составил 65–82%, продемонстрирована возможность повторного использования катализатора с незначительной потерей активности.

В ряде случаев частицы металла могут быть идентифицированы на поверхности носителя при помощи метода SEM. Обычно этому способствуют относительно большой размер частиц металла, их резко выделяющаяся форма и природа подложки, позволяющая получать приемлемый уровень контраста между наблюдаемыми фазами.

Примером успешного применения метода SEM для характеристики активной фазы катализатора могут служить исследования, посвященные получению и использованию катализаторов на основе кобальта синтеза Фишера–Тропша.^{68,69} Так, в работе⁶⁹ при помощи электронной микроскопии было установлено, что в нанесенных катализаторах $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Co/SiO_2 активная фаза представляет собой агрегированные частицы кобальта размером 50–100 нм (рис. 19).

Контраст, достаточный для визуализации даже небольших металлических частиц, может быть достигнут в случае образцов с углеродными подложками. Это свойство пары металл–носитель использовано для детектирования частиц

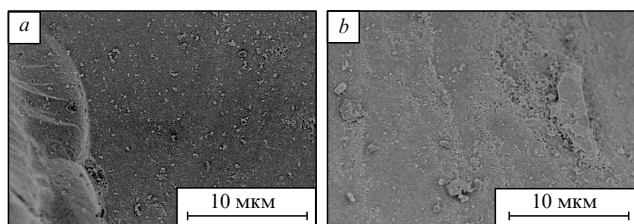


Рис. 18. SEM-Изображения образцов SiO₂ (a) и Cu(ClO₄)₂/SiO₂ (b).⁶⁷

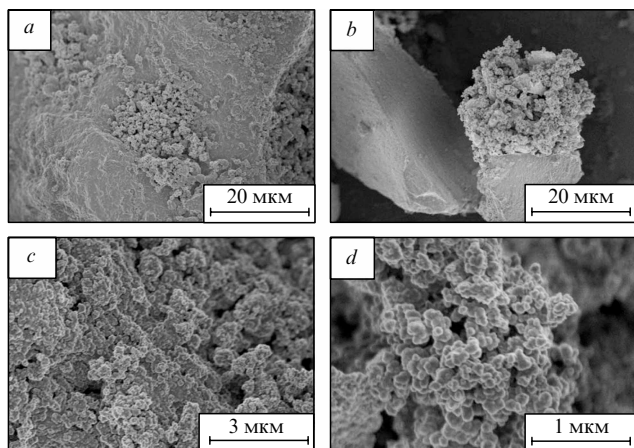


Рис. 19. SEM-Изображения образцов Co/Al₂O₃ (a, b) и Co/SiO₂ (c, d).⁶⁹

платины в активном слое электрода топливного элемента.⁷⁰ Частицы металла размером несколько нанометров были зафиксированы в виде ярких светлых точек на поверхности углеродной подложки (рис. 20).

Способность наноразмерных частиц металла выступать в качестве контрастного агента в системе металл–углерод используется для визуализации дефектов на углеродной подложке при помощи метода SEM.⁷¹ С этой целью частицы палладия наносят на углеродный материал из раствора Pd₂(dba)₃ (dba — дибензилиденацетон) в хлороформе, затем их детектируют при помощи электронной микроскопии (рис. 21).

Анализ распределения частиц по поверхности углеродного материала дает представление о наличии тех или иных дефектов. С использованием разработанной методики были охарактеризованы различные типы дефектов: точечные, линейные, топологические и т.д. В работе⁷² данная методика визуализации дефектов успешно использована для демон-

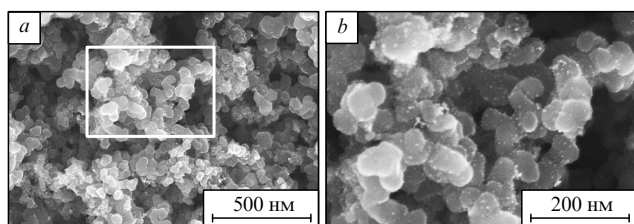


Рис. 20. SEM-Изображения частиц платины в активном слое электрода.⁷⁰
 a — обзорная микрофотография, b — увеличенный фрагмент.

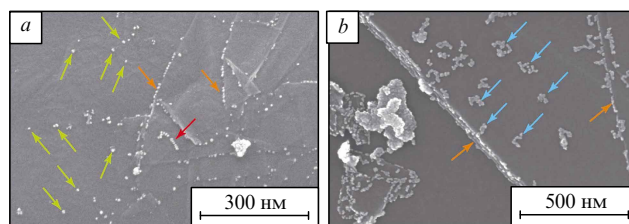


Рис. 21. SEM-Изображения, демонстрирующие распределение частиц палладия на поверхности углеродного материала.⁷¹ Стрелками указаны различные типы дефектов: точечные, линейные (a), а также дефекты на границах листов графена (b).

страции явления экранирования активных поверхностных центров на графене при помощи тонких углеродных пленок толщиной 1–2 нм.

Стоит отметить, что работа со свободными частицами металла или однородными металлическими пленками не представляет сложности. Такие объекты легко детектируются, их морфология может быть изучена с достаточно высоким разрешением. Образцы таких частиц характеризуются высокой устойчивостью и стабильностью под действием электронного пучка. Например, при помощи электронной микроскопии были изучены частицы палладия⁷³ и золота,⁷⁴ а также пленки на их основе.⁷⁵ Микрофотографии образцов наночастиц палладия, полученных при разложении раствора Pd₂(dba)₃ в хлороформе, представлены на рис. 22. Размер частиц Pd варьируется в широком диапазоне — от 60 до 200 нм. Частицы меньших размеров (10–20 нм) были зафиксированы в незначительном количестве.

Большинство описанных выше примеров касалось использования микро- и наноразмерных материалов в качестве катализаторов различных химических процессов. Однако не менее важны реакции с использованием твердых микро- или наноструктурированных реагентов. Гетерогенные системы с твердофазными реагентами представляют интерес ввиду наличия возможности регулирования химических свойств веществ в таких системах за счет контроля морфологии.

Микрофотографии наноструктурированных координационных полимеров с общей формулой [Ni(SAg)₂]_n (Ag — арил) представлены на рис. 23. Показано,⁷⁶ что данные соединения способны вступать в реакции кросс-сочетания углерод–сера с различными арилгалогенидами в присутствии соединений меди или палладия и добавки трифенилфосфина с

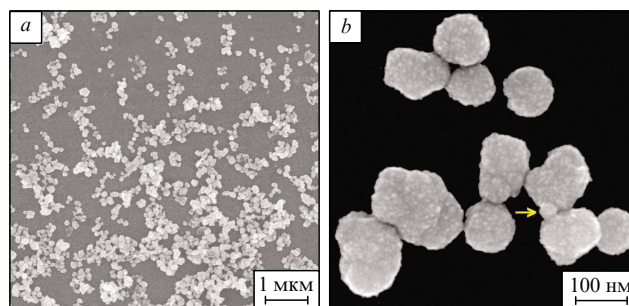


Рис. 22. SEM-Изображения частиц палладия, полученных при разложении раствора Pd₂(dba)₃ в хлороформе.⁷³
 a — обзорная микрофотография, b — микрофотография с большим увеличением; стрелкой отмечена частица маленького размера.

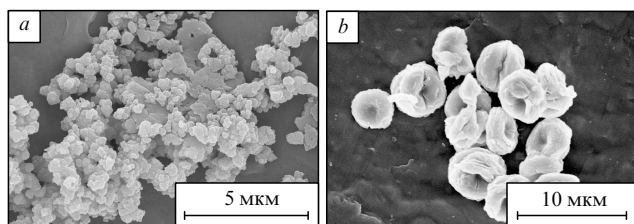


Рис. 23. SEM-Микрофотографии образцов наноструктурированных арилсульфидов никеля $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$.⁷⁶
Ar = Ph (a), 4-Br-C₆H₄ (b).

образованием соответствующих диарилсульфидов с выходами до 86%. Также установлено, что реакционная способность частиц $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$ в значительной степени определяется их морфологией. Высокая степень структурной организации координационного полимера обуславливает его высокую активность в реакции кросс-сочетания.

В общем случае исследование продуктов тонкого органического синтеза методом электронной микроскопии не дает полезной структурной информации, однако для изучения самоорганизованных или иных структурированных органических материалов его применяют. При этом существенным ограничением, как было сказано выше, является низкая устойчивость органических соединений к действию электронного пучка. Эту проблему можно достаточно легко решить, используя низковольтную микроскопию (в том числе с торможением электронов) и щадящие токи электронного пучка. Дополнительным преимуществом данных режимов является снижение влияния эффектов зарядки, что позволяет исследовать образцы без специальной пробоподготовки.

Микрофотографии пленок димерных фталоцианиновых комплексов магния на алюминиевой фольге представлены на рис. 24. Установлено,⁷⁷ что в процессе самоорганизации фталоцианиновые комплексы образуют агрегаты различных форм, среди которых преобладают сферические. Размеры агрегатов варьируются от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров.

С использованием метода сканирующей электронной микроскопии была успешно исследована структура микронизированной субстанции стероидного препарата мецигестона.⁷⁸ Микрофотография субстанции, распыленной на поверхности алюминиевой фольги, представлена на рис. 25. Размер кристаллов микронизированного препарата составляет ~10 мкм. В результате биологических испытаний полученного препарата установлено, что его биодоступность в 7.5 раз больше, чем у исходной субстанции.

Строение мицелл на основе блок-сополимера полистирола и поли(4-винилпиридина) в исходном виде и декорированных наночастицами палладия было охарактеризовано

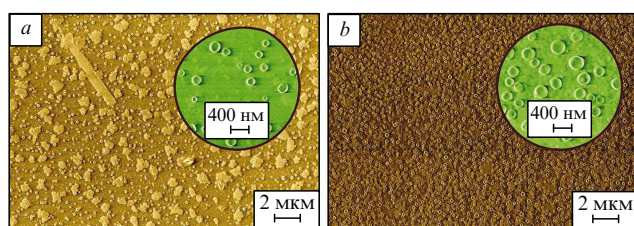


Рис. 24. SEM-Изображения пленок димерных фталоцианиновых комплексов магния.⁷⁷
На рис. a и b микрофотографии двух разных комплексов.

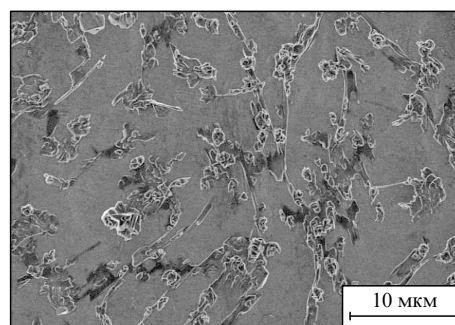


Рис. 25. SEM-Изображение субстанции препарата мецигестона.⁷⁸

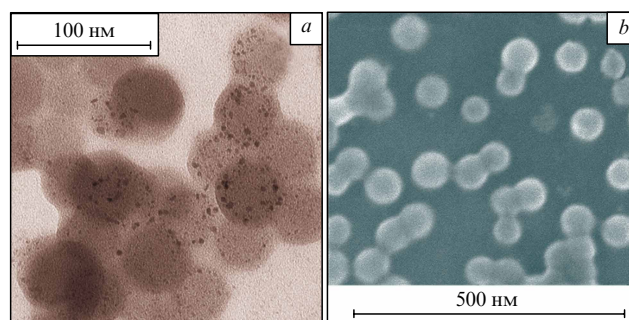


Рис. 26. TEM- (a) и SEM-Изображения (b) мицелл блок-сополимера полистирола и поли(4-винилпиридина), декорированных наночастицами палладия.⁷⁹

при помощи комбинации методов атомно-силовой, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.⁷⁹ TEM- и SEM-Изображения мицелл, содержащих наночастицы палладия, представлены на рис. 26. На основании данных просвечивающей электронной микроскопии был определен размер частиц металла, который составил ~3 нм. Сканирующая электронная микроскопия послужила дополнительным источником информации о морфологии самих мицелл-носителей.

Используя технику низковольтной микроскопии, можно изучать не только органические соединения, но и различные материалы биологического происхождения. Так, при помощи сканирующей электронной микроскопии с торможением электронов были исследованы образцы бычьего перикарда, служащего основой для изготовления протезов клапанов сердца.⁸⁰ Изучен характер изменения морфологии поверхности при обработке образцов перикарда чистой угольной кислотой (рис. 27) и раствором хитозана в угольной кислоте. На основании данных сканирующей электронной микроскопии оценена толщина нанесенного слоя хитозана.

Дополнительные примеры использования электронной микроскопии при изучении строения твердых образцов можно найти в публикациях, посвященных исследованию микроструктур ряда металл-органических каркасов,^{81–83} терморасширенного графита,⁸⁴ наночастиц оксида железа,⁸⁵ а также систем Ag-сапфир⁸⁶ и кремнийсодержащая пленка-текстолит.⁸⁷ Практически важные результаты были получены при исследовании методом SEM явления ингибирования арабиногалактаном процесса отложения карбоната кальция.⁸⁸

Наиболее интересной задачей с точки зрения химика-органика, решаемой с помощью электронной микроскопии, является исследование реакционных смесей в чистом виде без

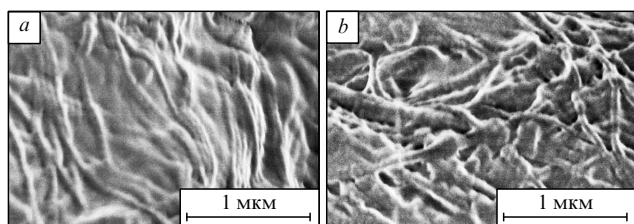


Рис. 27. SEM-Изображения поверхности образцов бычьего перикарда.⁸⁰
a — в исходном виде (стабилизирован глутаровым альдегидом),
b — после обработки в угольной кислоте.

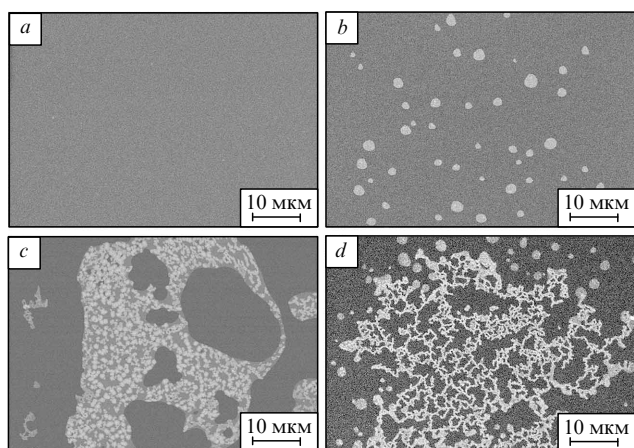


Рис. 28. SEM-Изображения образцов чистой ионной жидкости [BMIM][BF₄] (*a*), ионной жидкости со следами воды (*b*) и ионной жидкости, в которую было добавлено 10 (*c*) и 20 об.% (*d*) воды.⁸⁹

выделения твердой фазы. Это нетривиальная задача, поскольку для подавляющего большинства растворителей, используемых в органических реакциях, неприемлемы условия высокого вакуума в камере электронного микроскопа. Единственным пригодным типом растворителей являются ионные жидкости. Они характеризуются крайне низким давлением паров и остаются стабильными в камере микроскопа в течение всего времени наблюдения.

Не только чистые ионные жидкости, но и их смеси с летучими соединениями могут быть исследованы методом SEM.⁸⁹ Микрофотографии образцов чистой ионной жидкости [BMIM][BF₄], ионной жидкости со следами воды и ионных жидкостей, в которые предварительно добавили 10 и 20 об.% воды, представлены на рис. 28.

При помощи метода электронной микроскопии были зафиксированы и описаны различные структуры, которые образует вода в растворе ионной жидкости: капли, плотные частицы и каналы. В общей сложности изучено более десятка образцов различных бинарных смесей ионных жидкостей с водой и спиртами.⁸⁹

Помимо бинарных систем, при помощи метода электронной микроскопии можно изучать реакционные смеси.⁸⁹ Микрофотографии реакционных смесей для конверсии фруктозы в 5-гидроксиметилфурфурол в смеси ионных жидкостей [BMIM][BF₄]–[BMIM][Cl] в присутствии катализатора (серной кислоты) и различных количеств воды представлены на рис. 29. Установлено, что добавление 10 мас.% воды в реакционную смесь способствует образованию плотных агрегатов фруктозы, что отрицательно сказывается на степени ее

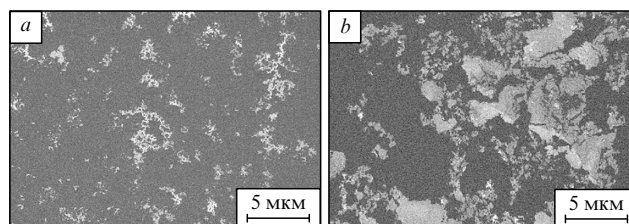


Рис. 29. SEM-Изображения образцов смесей фруктозы, серной кислоты и ионных жидкостей, содержащих следовые количества (*a*) и 10 мас.% воды (*b*).⁸⁹

конверсии (20% против 66% для системы со следовыми количествами воды) в 5-гидроксиметилфурфурол. Дальнейшее исследование влияния воды и условий синтеза позволило разработать специальный подход для использования растительной биомассы в тонком органическом синтезе.⁹⁰

IV. Заключение

Подводя итог представленному материалу в части исследования гетерогенных катализаторов, следует выделить две современные тенденции в развитии электронной микроскопии, которые, на наш взгляд, будут интенсивно развиваться в ближайшие годы:

— увеличение максимального разрешения электронно-микроскопических изображений, в пределе до атомарной точности;

— обязательное проведение химического анализа для отнесения контрастирующих элементов изображения к определенным компонентам катализатора.

Первое направление связано с тем, что в последние годы укрепляется тенденция уменьшения размеров нанесенных частиц металлов вплоть до нескольких нанометров. При этом повышается дисперсность металла, вследствие чего возрастает число поверхностных атомов, на которых и протекает каталитическая реакция, и меняется их реакционная способность, что приводит к появлению размерных эффектов. Последние могут быть использованы на практике, особенно для увеличения селективности по целевым продуктам в реакциях селективного окисления и гидрирования углеводородов.^{91–94} Отчетливой демонстрацией тенденции к уменьшению размеров нанесенных металлических частиц является переход к отдельным атомам, что стало весьма популярным направлением в последние годы и получило название «катализ отдельными атомами».^{95,96} Изучение процессов спекания атомов и наночастиц нанесенного металла, особенно на начальной стадии, также чрезвычайно важно для решения проблемы стабильности нанесенных гетерогенных катализаторов.

Необходимость химического анализа в микроскопических экспериментах диктуется бурным развитием исследований биметаллических катализаторов, поскольку их использование во многих случаях приводит к значительному улучшению каталитических процессов по сравнению с монометаллическими образцами.^{97–100} Очевидно, что идентификация отдельных элементов таких катализаторов чрезвычайно важна, так как позволяет определить структуру и пространственное распределение элементов, задающееся в процессе приготовления катализаторов, а также возможные нарушения однородности биметаллических систем, например за счет формирования монометаллических частиц. Следует также отметить, что контрастности ряда компонентов сложных модифицированных катализаторов

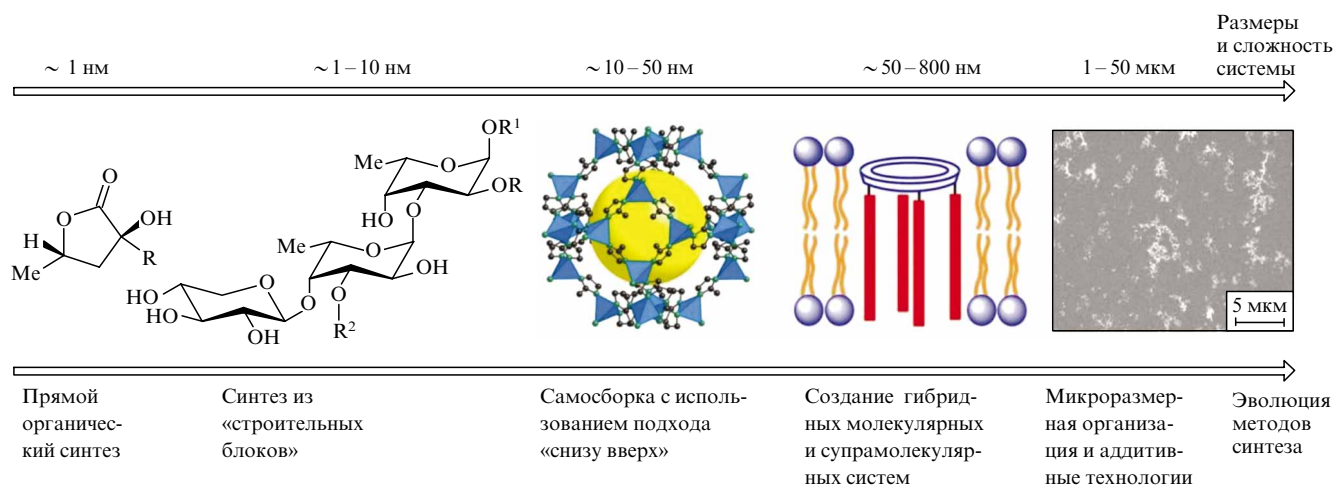


Рис. 30. Формирование сложных структур в химии молекулярных и гибридных систем.¹⁰²

(например, катализаторов дожигания выхлопных газов Pd/CeO₂–Al₂O₃) весьма близки (PdO и CeO₂), что затрудняет идентификацию этих компонентов непосредственно на электронно-микроскопических изображениях.

Наконец, ТЕМ-исследования в ходе каталитической реакции также чрезвычайно важны, так как при этом может формироваться совершенно иная структура активных центров, что отразится на механизме каталитической реакции.¹⁰¹

Подводя итог представленному материалу в части органического синтеза, следует подчеркнуть, что современные химические исследования выходят на уровень получения сложных молекул с высокой селективностью, которую в концептуальном смысле можно рассматривать как «атомарную точность».^{3,4} Именно применение катализаторов нового поколения и передовых металлсодержащих материалов предопределило стремительный прогресс в области тонкого органического синтеза молекулярных и гибридных систем с возрастающим уровнем сложности (рис. 30). Электронной микроскопии принадлежит ведущая роль в характеристике микро- и наноразмерных структурных элементов, а усовершенствование оборудования в последние годы вывело рутинные исследования на атомарный уровень.

Таким образом, в распоряжении химиков впервые появился универсальный инструмент для визуальной фиксации морфологических изменений в процессе эволюции молекулярных и гибридных химических систем (см. рис. 30). Помимо получения статических изображений, с помощью электронной микроскопии был успешно проведен видеомониторинг физико-химических превращений в жидкофазной среде.⁸⁹ В рамках выполняющегося в настоящее время проекта по исследованию молекулярных и гибридных систем к числу нерешенных вопросов в методологии органической химии и катализа можно отнести визуализацию процессов с участием малых молекул,^{103–106} динамическую природу сложных биомолекул^{107–110} и рациональный дизайн многофункциональных систем.^{111–114}

Несомненно, в ближайшие годы будет наблюдаться заметный рост числа исследовательских работ в области классической органической химии, выполненных с помощью метода электронной микроскопии. В недалеком будущем электронная микроскопия станет таким же необходимым и удобным методом исследования органических систем, каким в настоящее время являются масс-спектрометрия и ядерный магнитный резонанс.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00146 для сотрудников ИК СО РАН и проект 14-50-00126 для сотрудников ИОХ РАН).

Литература

1. M.P.Egorov. *Russ. Chem. Rev.*, **83** (10) (2014) [*Успехи химии*, **83** (10) (2014)]
2. I.P.Beletskaya, V.P.Ananikov. *Russ. J. Org. Chem.*, **51**, 145 (2015) [*Журн. орг. химии*, **51**, 159 (2015)]
3. V.P.Ananikov, L.L.Khemchyan, Y.V.Ivanova, V.I.Bukhtiyarov, A.M.Sorokin, I.P.Prosvirin, S.Z.Vatsadze, A.V.Medved'ko, V.N.Nuriev, A.D.Dilman, V.V.Levin, I.V.Koptyug, K.V.Kovtunov, V.V.Zhivonitko, V.A.Likhobolov, A.V.Romanenko, P.A.Simonov, V.G.Nenajdenko, O.I.Shmatova, V.M.Muzalevskiy, M.S.Nechaev, A.F.Asachenko, O.S.Morozov, P.B.Dzhevakov, S.N.Osipov, D.V.Vorobyeva, M.A.Topchiy, M.A.Zotova, S.A.Ponomarenko, O.V.Borshchev, Y.N.Luponosov, A.A.Rempel, A.A.Valeeva, A.Y.Stakheev, O.V.Turova, I.S.Mashkovsky, S.V.Sysolyatin, V.V.Malykhin, G.A.Bukhtiyarova, A.O.Terent'ev, I.B.Krylov. *Russ. Chem. Rev.*, **83**, 885 (2014) [*Успехи химии*, **83**, 885 (2014)]
4. V.P.Ananikov, X.Liu, U.Schneider. *Chem. Asian J.*, **11**, 328 (2016)
5. V.V.Kachala, L.L.Khemchyan, A.S.Kashin, N.V.Orlov, A.A.Grachev, S.S.Zaleskiy, V.P.Ananikov. *Russ. Chem. Rev.*, **82**, 648 (2013) [*Успехи химии*, **82**, 648 (2013)]
6. A.M.Tsedilin, A.N.Fakhrutdinov, D.B.Eremin, S.S.Zaleskiy, A.O.Chizhov, N.G.Kolotyorkina, V.P.Ananikov. *Mendeleev Commun.*, **25**, 454 (2015)
7. S.S.Zaleskiy, E.Danieli, B.Blumich, V.P.Ananikov. *Chem. Rev.*, **114**, 5641 (2014)
8. T.Kawasaki, T.Yoshida, T.Matsuda, N.Osakabe, A.Tonomura, I.Matsui, K.Kitazawa. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1342 (2000)
9. *What is the H3000 UHVEM?* Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University. <http://www.uhvem.osaka-u.ac.jp/en/what.html>
10. S.J.Pennycook, M.F.Chisholm, A.R.Lupini, M.Varela, A.Y.Borisevich, M.P.Oxley, W.D.Luo, K.van Benthem, S.-H.Oh, D.L.Sales, S.I.Molina, García-Barriocanal, C.Leon, J.Santamaria, S.N.Rashkeev, S.T.Pantelides. *Philos. Trans. R. Soc. A*, **367**, 3709 (2009)
11. J.Liu. *J. Electron Microsc.*, **54**, 251 (2005)
12. *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 71.* (Ed. L.Reimer). Springer-Verlag, Berlin, 1995

13. *Progress in Transmission Electron Microscopy I: Concepts and Techniques. Springer Series in Surface Sciences. Vol. 38.* (Eds X.-F.Zhang, Z.Zhang). Springer-Verlag, Berlin, 2001
14. S.D.Findlay, T.Saito, N.Shibata, Y.Sato, J.Matsuda, K.Asano, E.Akiba, T.Hirayama, Y.Ikuhara. *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 116603 (2010)
15. D.Shindo, K.Hiraga. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science.* Island Press, 1998
16. R.F.Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.* (3rd Edn.). Springer Science Business Media, New York, 2011
17. M.Weyland. *Top. Catal.*, **21**, 175 (2002)
18. J.Park, H.Elmlund, P.Ercius, J.M.Yuk, D.T.Limmer, Q.Chen, K.Kim, S.H.Han, D.A.Weitz, A.Zettl, A.P.Alivisatos. *Science*, **349**, 290 (2015)
19. B.Goris, S.Turner, S.Bals, G.Van Tendeloo. *ACS Nano*, **8**, 10878 (2014)
20. V.Klang, C.Valenta, N.B.Matsko. *Micron*, **44**, 45 (2013)
21. T.Tsuda, N.Nemoto, K.Kawakami, E.Mochizuki, S.Kishida, T.Tajiri, T.Kushibiki, S.Kuwabata. *ChemBioChem*, **12**, 2547 (2011)
22. D.S.Su, B.Zhang, R.Schlögl. *Chem. Rev.*, **115**, 2818 (2015)
23. W.C.H.Kuo, M.Briceno, D.Ozkaya. *Platin. Met. Rev.*, **58**, 106 (2014)
24. J.M.Thomas, C.Ducati, R.Leary, P.A.Midgley. *ChemCatChem*, **5**, 2560 (2013)
25. G.Van Tendeloo, S.Bals, S.Van Aert, J.Verbeeck, D.Van Dyck. *Adv. Mater.*, **24**, 5655 (2012)
26. F.M.Ross. *Science*, **350**, 9886 (2015)
27. M.T.Proetto, A.M.Rush, M.-P.Chien, P.A.Baeza, J.P.Patterson, M.P.Thompson, N.H.Olson, C.E.Moore, A.L.Rheingold, C.Andolina, J.Millstone, S.B.Howell, N.D.Browning, J.E.Evans, N.C.Gianneschi. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1162 (2014)
28. Y.Kimura, H.Niinomi, K.Tsukamoto, J.M.García-Ruiz. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1762 (2014)
29. Y.Liu, X.-M.Lin, Y.Sun, T.Rajh. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3764 (2013)
30. F.Tao, M.Salmeron. *Science*, **331**, 171 (2011)
31. S.B.Erenburg, S.V.Trubina, E.A.Kovalenko, O.A.Gerasko, V.I.Zaikovskii, D.K.Toporkov, K.O.Kvashnina, S.G.Nikitenko. *J. Surf. Invest.*, **9**, 1031 (2015)
32. O.A.Gerasko, D.G.Samsonenko, V.P.Fedin. *Russ. Chem. Rev.*, **71**, 741 (2002) [*Учену хуму*, **71**, 840 (2002)]
33. O.V.Belskaya, T.I.Gulyaeva, N.N.Leonteva, V.I.Zaikovskii, T.V.Larina, T.V.Kireeva, V.P.Doronin, V.A.Likhoholov. *Kinet. Catal.*, **52**, 876 (2011) [*Кинетика и катализ*, **52**, 899 (2011)]
34. O.Belskaya, L.Stepanova, T.Gulyaeva, S.Erenburg, S.Trubina, K.Kvashnina, A.Nizovskii, A.Kalinkin, V.Zaikovskii, V.Bukhtiyarov, V.Likhoholov. *J. Catal.*, (2016) (in the press)
35. O.A.Stonkus, L.S.Kibis, O.Y.Podyacheva, E.M.Slavinskaya, V.I.Zaikovskii, A.H.Hassan, S.Hampel, A.Leonhardt, Z.R.Ismagilov, A.S.Noskov, A.I.Boronin. *ChemCatChem*, **6**, 2115 (2014)
36. E.M.Slavinskaya, R.V.Gulyaev, A.V.Zadesenets, O.A.Stonkus, V.I.Zaikovskii, Y.V.Shubin, S.V.Korenev, A.I.Boronin. *Appl. Catal. B*, **166–167**, 91 (2016)
37. Z.R.Ismagilov, A.E.Shalagina, O.Y.Podyacheva, A.V.Ischenko, L.S.Kibis, A.I.Boronin, Y.A.Chesalov, D.I.Kochubey, A.I.Romanenko, O.B.Anikeeva, T.I.Buryakov, E.N.Tkachev. *Carbon*, **47**, 1922 (2009)
38. O.Y.Podyacheva, Z.R.Ismagilov, A.I.Boronin, L.S.Kibis, E.M.Slavinskaya, A.S.Noskov, N.V.Shikina, V.A.Ushakov, A.V.Ischenko. *Catal. Today*, **186**, 42 (2012)
39. S.H.Yang, W.H.Shin, J.W.Lee, H.S.Kim, J.K.Kang, Y.K.Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 013103 (2007)
40. O.Scherzer. *J. Appl. Phys.*, **20**, 20 (1949)
41. I.E.Beck, V.I.Bukhtiyarov, I.Y.Pakharukov, V.I.Zaikovskii, V.V.Kriventsov, V.N.Parmon. *J. Catal.*, **268**, 60 (2009)
42. Z.A.Sabirova, M.M.Daniilova, V.I.Zaikovskii, N.A.Kuzin, V.A.Kirillov, T.A.Kruger, V.D.Meshcheryakov, N.A.Rudina, O.F.Brizitskii, L.N.Khrobostov. *Kinet. Catal.*, **49**, 428 (2008) [*Кинетика и катализ*, **49**, 449 (2008)]
43. M.M.Daniilova, Z.A.Fedorova, V.I.Zaikovskii, A.V.Porsin, V.A.Kirillov, T.A.Krieger. *Appl. Catal. B*, **147**, 858 (2014)
44. T.M.Yurieva, L.M.Plyasova, V.I.Zaikovskii, T.P.Min'yukova, A.Bliek, J.C.van den Heuvel, L.P.Davydova, I.Y.Molina, M.P.Demeshkina, A.A.Khassin, E.D.Batyrev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4522 (2004)
45. T.P.Min'yukova, N.V.Shtertser, A.A.Khassin, L.M.Plyasova, G.N.Kustova, V.I.Zaikovskii, Y.G.Shvedenkov, N.A.Baronskaya, J.C.van den Heuvel, A.V.Kuznetsova, L.P.Davydova, T.M.Yur'eva. *Kinet. Catal.*, **49**, 821 (2008) [*Кинетика и катализ*, **49**, 685 (2008)]
46. A.S.Golub, V.I.Zaikovskii, N.D.Lenenko, M.Danot, Y.N.Novikov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **53**, 1914 (2004) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1837 (2004)]
47. A.S.Golub, N.D.Lenenko, V.I.Zaikovskii, Y.N.Novikov. *Solid State Sci.*, **14**, 54 (2012)
48. N.D.Lenenko, E.N.Semina, V.I.Zaikovskii, A.S.Golub. *Mater. Chem. Phys.*, **141**, 5 (2013)
49. O.A.Kholdeeva, I.D.Ivanchikova, N.V.Maksimchuk, M.S.Mel'gunov, J.-S.Chang, M.Guidotti, A.A.Shutilov, V.I.Zaikovskii. *Top. Catal.*, **57**, 1377 (2014)
50. T.W.Chamberlain, J.Biskupek, S.T.Skowron, P.A.Bayliss, E.Bichoutskaia, U.Kaiser, A.N.Khlobystov. *Small*, **11**, 622 (2015)
51. A.S.Kashin, V.P.Ananikov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **60**, 2602 (2011) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 2551 (2011)]
52. I.B.Krylov, A.O.Terent'ev, V.P.Timofeev, B.N.Shelimov, R.A.Novikov, V.M.Merkulova, G.I.Nikishin. *Adv. Synth. Catal.*, **356**, 2266 (2014)
53. A.O.Terent'ev, V.A.Vil', I.A.Yaremenko, O.V.Bit'yukov, D.O.Levitsky, V.V.Chernyshev, G.I.Nikishin, F.Fleury. *New J. Chem.*, **38**, 1493 (2014)
54. A.O.Terent'ev, I.A.Yaremenko, A.P.Glinushkin, G.I.Nikishin. *Russ. J. Org. Chem.*, **51**, 1681 (2015) [*Журн. орг. химии*, **51**, 1716 (2015)]
55. A.N.Kashin, O.G.Ganina, A.V.Cheprakov, I.P.Beletskaya. *ChemCatChem*, **7**, 2113 (2015)
56. A.Yu.Stakheev, P.V.Markov, A.S.Taranenko, G.O.Bragina, G.N.Baeva, O.P.Tkachenko, I.S.Mashkovskii, A.S.Kashin. *Kinet. Catal.*, **56**, 733 (2015) [*Кинетика и катализ*, **56**, 721 (2015)]
57. A.Yu.Stakheev, V.I.Isaeva, P.V.Markov, O.V.Turova, I.S.Mashkovskii, G.I.Kapustin, B.R.Saifutdinov, L.M.Kustov. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **64**, 284 (2015)
58. G.N.Bondarenko, O.G.Ganina, R.K.Sharma, I.P.Beletskaya. *Russ. Chem., Bull. Int. Ed.*, **63**, 1856 (2014) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1856 (2014)]
59. E.Redina, A.Greish, R.Novikov, A.Strelkova, O.Kirichenko, O.Tkachenko, G.Kapustin, I.Sinev, L.Kustov. *Appl. Catal. A*, **491**, 170 (2015)
60. E.A.Redina, O.A.Kirichenko, A.A.Greish, A.V.Kucherov, O.P.Tkachenko, G.I.Kapustin, I.V.Mishin, L.M.Kustov. *Catal. Today*, **246**, 216 (2015)
61. E.A.Redina, A.A.Greish, I.V.Mishin, G.I.Kapustin, O.P.Tkachenko, O.A.Kirichenko, L.M.Kustov. *Catal. Today*, **241**, 246 (2015)
62. O.A.Kirichenko, N.A.Davshan, E.A.Redina, G.I.Kapustin, I.V.Mishin, O.P.Tkachenko, A.V.Kucherov, L.M.Kustov. *Chem. Eng. J.*, **292**, 62 (2016)
63. O.A.Kirichenko, G.I.Kapustin, O.P.Tkachenko, V.D.Nissenbaum, I.V.Mishin, N.A.Davshan, E.A.Redina, L.M.Kustov. *Mater. Res. Bull.*, **80**, 139 (2016)
64. A.I.Mytareva, D.A.Bokarev, G.N.Baeva, D.S.Krivoruchenko, A.Yu.Belyankin, A.Yu.Stakheev. *Petrol. Chem.*, **56**, 211 (2016)
65. A.Yu.Stakheev, A.I.Mytareva, D.A.Bokarev, G.N.Baeva, D.S.Krivoruchenko, A.L.Kustov, M.Grill, J.R.Thøgersen. *Catal. Today*, **258**, 183 (2015)

66. D.S.Krivoruchenko, N.S.Telegina, D.A.Bokarev, A.Yu.Stakheev. *Kinet. Catal.*, **56**, 741 (2015)
67. A.O.Terent'ev, V.A.Vil', O.V.Bitukov, G.I.Nikishin. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **63**, 2461 (2014) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 2461 (2014)]
68. A.P.Savost'yanov, R.E.Yakovenko, S.I.Sulima, V.G.Bakun, G.B.Narochnyi, V.M.Chernyshev, S.A.Mitchenko. *Catal. Today*, (2016); doi: 10.1016/j.cattod.2016.02.037
69. O.L.Eliseev, M.A.Kamornin, P.E.Davydov, A.S.Volkov, A.V.Kazakov, A.L.Lapidus. *Kinet. Catal.*, **56**, 625 (2015) [*Кинетика и катализ*, **56**, 634 (2015)]
70. I.V.Elmanovich, M.S.Kondratenko, D.O.Kolomytkin, M.O.Gallyamov, A.R.Khokhlov. *Int. J. Hydr. Energy*, **38**, 10592 (2013)
71. E.O.Pentsak, A.S.Kashin, M.V.Polynski, K.O.Kvashnina, P.Glatzel, V.P.Ananikov. *Chem. Sci.*, **6**, 3302 (2015)
72. A.E.Sedykh, E.G.Gordeev, E.O.Pentsak, V.P.Ananikov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 4608 (2016)
73. S.S.Zalesskiy, V.P.Ananikov. *Organometallics*, **31**, 2302 (2012)
74. S.S.Zalesskiy, A.E.Sedykh, A.S.Kashin, V.P.Ananikov. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3550 (2013)
75. A.P.Simakova, M.D.Vedenyapina, V.V.Kuznetsov, N.N.Makhova, A.A.Vedenyapin. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **88**, 331 (2014)
76. A.S.Kashin, V.P.Ananikov. *Top. Catal.*, **56**, 1246 (2013)
77. A.Yu.Tolbin, A.V.Dzuban, V.I.Shestov, Yu.I.Gudkova, V.K.Brel, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *RSC Adv.*, **5**, 8239 (2015)
78. A.K.Назаров, И.В.Заварзин, Г.В.Назаров, А.В.Аксенов, И.С.Левина. *Хим.-фарм. журн.*, **49** (10), 44 (2015)
79. M.A.Pigaleva, M.V.Bulat, G.N.Bondarenko, S.S.Abramchuk, T.V.Laptinskaya, M.O.Gallyamov, I.P.Beletskaya, M.Moller. *ACS Macro Lett.*, **4**, 661 (2015)
80. M.O.Gallyamov, I.S.Chaschin, M.A.Khokhlova, T.E.Grigorev, N.P.Bakuleva, I.G.Lyutova, J.E.Kondratenko, G.A.Badun, M.G.Chernysheva, A.R.Khokhlov. *Mater. Sci. Eng. C*, **37**, 127 (2014)
81. V.I.Isaeva, A.L.Tarasov, V.V.Chernyshev, L.M.Kustov. *Mendeleev Commun.*, **25**, 466 (2015)
82. V.I.Isaeva, M.I.Barkova, A.V.Kucherov, M.M.Ermilova, E.V.Orekhova, L.M.Kustov, A.B.Yaroslavtsev. *Nanotechnol. Russ.*, **9**, 416 (2014)
83. E.V.Belyaeva, V.I.Isaeva, E.E.Said-Galiev, O.P.Tkachenko, S.V.Savilov, A.V.Egorov, L.M.Kozlova, V.Z.Sharf, L.M.Kustov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **63**, 396 (2014) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 396 (2014)]
84. D.A.Borisova, M.D.Vedenyapina, E.D.Strel'tsova, V.L.Maslov, K.-H.Rosenwinkel, D.Weichgrebe, P.Stopp, A.A.Vedenyapin. *Solid Fuel Chem.*, **47**, 298 (2013)
85. A.Stepanov, A.Mustafina, R.G.Mendes, M.H.Rümmeli, T.Gemming, E.Popova, I.Nizameev, M.Kadirov. *J. Iran. Chem. Soc.*, **13**, 299 (2016)
86. N.A.Toropov, P.S.Parfenov, T.A.Vartanyan. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 18010 (2014)
87. В.В.Андреев. *Прикладная физика*, (6), 24 (2014)
88. F.G.Ishmuratov, E.I.Koptyaeva, A.I.Voloshin, A.G.Telin, Yu.V.Tomilov, N.E.Nifant'ev, V.A.Dokichev. *Russ. J. Appl. Chem.*, **88**, 1920 (2015)
89. A.S.Kashin, K.I.Galkin, E.A.Khokhlova, V.P.Ananikov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 2161 (2016)
90. K.I.Galkin, E.A.Khokhlova, L.V.Romashov, S.S.Zalesskiy, V.V.Kachala, J.V.Burykina, V.P.Ananikov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 8338 (2016)
91. A.M.Gololobov, I.E.Bekk, G.O.Bragina, V.I.Zaikovskii, A.B.Ayupov, N.S.Telegina, V.I.Bukhtiyarov, A.Yu.Stakheev. *Kinet. Catal.*, **50**, 830 (2009) [*Кинетика и катализ*, **50**, 864 (2009)]
92. B.L.Moroz, P.A.Pyrjaev, V.I.Zaikovskii, V.I.Bukhtiyarov. *Catal. Today*, **144**, 2927305 (2009)
93. I.L.Simakova, Yu.S.Solkina, B.L.Moroz, O.A.Simakova, S.I.Reshetnikov, I.P.Prosvirin, V.I.Bukhtiyarov, V.N.Parmon, D.Yu.Murzin. *Appl. Catal. A*, **385**, 136 (2010)
94. E.A.Artiukha, A.L.Nuzhdin, G.A.Bukhtiyarova, S.Yu.Zaytsev, P.E.Plyusnin, Yu.V.Shubin, V.I.Bukhtiyarov. *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 4741 (2015)
95. J.D.Kistler, N.Chotigkrai, P.H.Xu, B.Enderle, P.Praserthdam, C.-Y.Chen, N.D.Browning, B.C.Gates. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 8904 (2014)
96. B.Qiao, J.-X.Liang, A.Wang, C.-Q.Xu, J.Li, T.Zhang, J.J.Liu. *NanoRes.*, **8**, 2913 (2015)
97. V.Ponec. *Appl. Catal. A*, **222**, 31 (2001)
98. J.C.Pritchard, Q.He, E.N.Ntainjua, M.Piccinini, J.K.Edwards, A.A.Herzing, A.F.Carley, J.A.Moulijn, C.J.Kiely, G.J.Hutchings. *Green Chem.*, **12**, 915 (2010)
99. F.Gao and D.W.Goodman. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 8009 (2012)
100. A.Wang, X.Y.Liu, C.-Y.Mou, T.Zhang. *J. Catal.*, **308**, 258 (2013)
101. I.Y.Pakharukov, A.Y.Stakheev, I.E.Beck, Y.V.Zubavichus, V.Yu.Murzin, V.N.Parmon, V.I.Bukhtiyarov. *ACS Catal.*, **5**, 2795 (2015)
102. V.P.Ananikov, K.I.Galkin, M.P.Egorov, A.M.Sakharov, S.G.Zlotin, E.A.Redina, V.I.Isaeva, L.M.Kustov, M.L.Gening, N.E.Nifantiev. *Mendeleev Commun.*, **26**, 365 (2016)
103. S.G.Zlotin, S.V.Kochetkov. *Russ. Chem. Rev.*, **84**, 1077 (2015) [*Успехи химии*, **84**, 1077 (2015)]
104. V.G.Lisnyak, A.S.Kucherenko, E.F.Valeev, S.G.Zlotin. *J. Org. Chem.*, **80**, 9570 (2015)
105. E.V.Filatova, O.V.Turova, I.V.Kuchurov, A.A.Kostenko, A.G.Nigmatov, S.G.Zlotin. *J. Supercrit. Fluids*, **109**, 35 (2016)
106. S.G.Zlotin, A.M.Churakov, O.A.Luk'yanov, N.N.Makhova, A.Yu.Sukhorukov, V.A.Tartakovskiy. *Mendeleev Commun.*, **25**, 399 (2015)
107. B.S.Komarova, M.V.Orekhova, Y.E.Tsvetkov, R.Beau, V.Aimanianda, J.-P.Latge, N.E.Nifantiev. *Chem. Eur. J.*, **21**, 1029 (2015)
108. B.S.Komarova, Y.E.Tsvetkov, N.E.Nifantiev. *Chem. Rec.*, **16**, 488 (2016)
109. A.Roy, T.Saha, M.L.Gening, D.V.Titov, A.G.Gerbst, Y.E.Tsvetkov, N.E.Nifantiev, P.Talukdar. *Chem. Eur. J.*, **21**, 17445 (2015)
110. N.E.Ustyuzhanina, M.I.Bilan, A.G.Gerbst, N.A.Ushakova, E.A.Tsvetkova, A.S.Dmitrenok, A.I.Usov, N.E.Nifantiev. *Carbohydr. Polym.*, **136**, 826 (2016)
111. M.Zabitskiy, P.Djinović, E.Tchernychova, O.P.Tkachenko, L.M.Kustov, A.Pintar. *ACS Catal.*, **5**, 5357 (2015)
112. V.I.Isaeva, M.I.Barkova, L.M.Kustov, D.A.Syrtsova, E.A.Efimova, V.V.Teplyakov. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 7469 (2015)
113. O.P.Tkachenko, A.A.Greish, A.V.Kucherov, K.C.Weston, A.M.Tsybulevski, L.M.Kustov. *Appl. Catal. B*, **179**, 521 (2015)
114. N.Chilingarov, A.Medvedev, G.Deyko, L.Kustov, E.Chernikova, L.Glukhov, V.Markov, V.Senyavin, M.Polyakova, L.Sidorov. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **29**, 1227 (2015)