

УДК 544.72

## МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ МОЛІБДЕНУ $\text{MoO}_3$ ШЛЯХОМ ЙОГО МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Н.С. Литвин, С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов\*

*Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна*

*Показано, що механохімічна обробка  $\text{MoO}_3$  в різних середовищах дозволяє змінювати кристалічну модифікацію оксиду і відносний вміст його кристалографічних площин на поверхні; при цьому в результаті обробки збільшується питома поверхня та зменшується розмір частинок. В залежності від умов обробки та характеристик поверхні одержані зразки при окисненні  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  демонструють високу селективність по ацетальдегіду або етилену.*

### ВСТУП

Відомо, що активність і селективність твердих тіл в різних каталітичних реакціях дуже часто залежить не лише від складу каталізатора, але і від методу його приготування. Така залежність пов'язана зі структурною чутливістю реакції [1, 2] або, іншими словами, впливом кристалографічної структури, концентрації різних площин на поверхні твердого тіла на ці показники, та, на нашу думку, визначається принципом геометричної відповідності, сформульованим А.А. Баландіним [3].

Оксид молібдену  $\text{MoO}_3$  входить до складу багатьох каталітичних систем парціального окиснення вуглеводнів [4, 5]. Стосовно каталітичної активності індивідуального  $\text{MoO}_3$  показано, що реакція окиснення метанолу до формальдегіду з найбільшою селективністю відбувається на кристалографічній площині (020) [6], а утворення акролеїну в реакції окиснення пропілену з найбільшим виходом цільового продукту відбувається на площині (120) [7], в той час як повне окиснення найкраще протікає на кристалографічній грані (010).

Отримання кристалічних зразків з переважною орієнтацією по одній з площин – складне завдання. Відомі традиційні методи (сублімація, глибоке окиснення тонкої молібденової фольги) не завжди дають суттєвий позитивний результат. Одним з перспективних методів приготування таких каталізаторів є механохімічна обробка (МХО).

Відносно МХО  $\text{MoO}_3$  існує незначна кількість публікацій [8–11], в яких дослідження проводили в дуже вузькому інтервалі зміни величини енергетичного навантаження і не завжди звертали увагу на зміни характеристик поверхні. У зв'язку з цим в даній роботі детально розглянуто вплив механохімічної обробки в різних умовах (середовище та час обробки, кількість обертів млина) на модифікацію поверхні оксиду молібдену  $\text{MoO}_3$  та її властивості.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для механохімічної обробки використовували оксид молібдену  $\text{MoO}_3$  ("Specpure"). МХО проводили у високоенергетичному планетарному млині Fritsch Pullverisette-6 (кулі діаметром 10 мм, співвідношення маси куль до маси оксиду 10:1, матеріал куль та ємності – карбід вольфраму). Енергетичне навантаження на зразки варіювали шляхом зміни кількості обертів (200–550 хв<sup>-1</sup>) та тривалості обробки (0,5–16 год). Механохімічну обробку  $\text{MoO}_3$  проводили в водному та органічному (етанол) середовищах, а також на повітрі. Питому поверхню зразків визначали за тепловою десорбцією азоту на приладі "Газохром-1". Фазовий склад зразків вивчали методом порошкової дифракції на дифрактометрі Philips PW 1830 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, монохроматор). Розмір кристалітів розраховували за шириною ліній на рентгенограмах з використанням формули Дебая - Шеррера [12]. ІЧ-спектри записували на спектрометрі FTSE2000 в області

\* "Контактний" автор [zazhigal@ispe.kiev.ua](mailto:zazhigal@ispe.kiev.ua)

400–4500  $\text{cm}^{-1}$ . Зразки для досліджень готувалися методом пресування з KBr. Мікро-Раман-спектри отримували на спектрографі Dilor Labram (HeNe лазер 632,8 нм). Дослідження каталітичної активності зразків в тестовій реакції окиснення етилового спирту проводили в установці проточного типу зі сталевим реактором, внутрішній діаметр якого становить 6 мм, а висота – 15 см. Завантаження реактора здійснювали шляхом почергового засипання інертного матеріалу (подрібнений кварц, фракція розміром 1–2 мм,  $V = 1 \text{ cm}^3$ ) та каталізатора (фракція діаметром 0,25–0,5 мм,  $V = 1 \text{ cm}^3$ ). Окиснення етилового спирту (1,5 % об. у повітрі) проводили в температурному інтервалі 150–350 °C і зміною часу контакту 3–5 с.

Аналіз вихідних компонентів та продуктів реакції здійснювали методом газової хроматографії on-line, аналогічно описаному в роботі [13].

#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що на рентгенограмі вихідного зразка  $\text{MoO}_3$  присутні всі рефлекси, які

співпадають з даними ASTM для його орторомбічної модифікації з максимальною інтенсивністю рефлексу від бокової площини (400).

Механохімічна обробка оксиду молібдену веде до змін його морфології. У випадку МХО на повітрі при зміні величини енергетичного навантаження (шляхом варіації кількості обертів (200–550  $\text{хв}^{-1}$ ) при постійному часі обробки – 4 год) спостерігаються наступні зміни в структурі  $\text{MoO}_3$ . При низьких енергетичних навантаженнях (200  $\text{хв}^{-1}$ ) відбувається зміна інтенсивності основних рефлексів. Відносна інтенсивність рефлексу (400)  $\text{MoO}_3$  суттєво знижується, в той час як інтенсивність рефлексу (210)  $\text{MoO}_3$  стає максимальною для орторомбічної модифікації. Для зразка  $\text{MoO}_3$ , обробленого при 400  $\text{хв}^{-1}$  характерна присутність на рентгенограмі рефлексів як орторомбічної, так і моноклінної модифікацій з домінуванням рефлексу (210) орторомбічної модифікації. Збільшення енергетичного навантаження (550  $\text{хв}^{-1}$ ) веде до повного переходу орторомбічної модифікації в моноклінну з максимальним рефлексом від кристалографічної грані (011)  $\text{MoO}_3$  (табл. 1).

**Таблиця 1.** Вплив кількості обертів МХО на властивості  $\text{MoO}_3$  при обробці на повітрі

$\text{Хв}^{-1}$	$S_{\text{пнт}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Орторомбічна				Моноклінна			
		$I_{400}$ , %	L, нм	$I_{210}$ , %	L, нм	$I_{002}$ , %	L, нм	$I_{011}$ , %	L, нм
Вихідний	2	100	46,8	7	48	-	-	-	-
200	24	51	21,2	100	37	-	-	-	-
400	25	37	20,0	100	22	32	30,0	-	-
550	31,5	-	-	-	-	26	22,6	100	25,1

Варіація величини енергетичного навантаження шляхом зміни тривалості обробки (0,5–16 год) при постійній кількості обертів (550  $\text{хв}^{-1}$ ) аналогічним чином впливає на структуру  $\text{MoO}_3$ . Вже після 1 год обробки відбувається повний перехід орторомбічної модифікації вихідного зразка в моноклінну. Збільшення часу обробки веде до зміни інтенсивності основних рефлексів. Відносна інтенсивність рефлексу (002) суттєво знижується, в той час як рефлекс бокової грані (011) залишається максимальним для всіх оброблених зразків. Одночасно відбувається збільшення величини площі питомої поверхні оксиду (найбільш істотне зростання  $S_{\text{пнт}}$  спостерігається при невеликому енергетичному навантаженні) та зменшення розміру кристалітів, розрахованих з даних рентгенофа-

зового аналізу за рівнянням Шеррера (стрімке зменшення розміру часток спостерігається вже при невеликому енергетичному навантаженні) (табл. 2). Дещо інша картина спостерігається при обробці в водному середовищі. МХО  $\text{MoO}_3$  протягом 2 год не веде до суттєвих змін в рентгенограмах зразків. Зі збільшенням часу обробки інтенсивності основних рефлексів зменшуються. На рентгенограмі зразка  $\text{MoO}_3$  після 4 год обробки з'являються рефлекси, що відповідають фазі сідвіліту ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ). Подальша обробка зразка веде до його аморфізації (рис. 1).

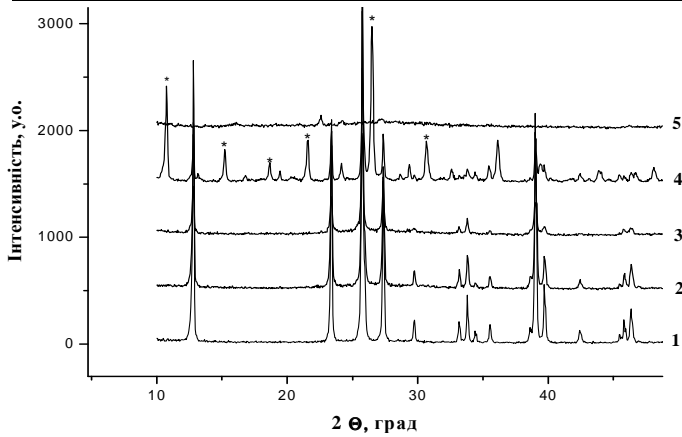
Наявність фази сідвіліту ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) підтверджують також дані мікро-Раман-спектроскопії (рис.2). Смути поглинання, що характеризують термінальний зв'язок  $\text{Mo-O-Mo}$  і подвійний зв'язок  $\text{Mo=O}$  (818  $\text{cm}^{-1}$

і 994  $\text{см}^{-1}$ ), присутні на спектрах всіх зразків незалежно від тривалості обробки. В той же час в спектрах зразків, оброблених протягом 4 год, з'являються нові смуги поглинання (955 і 971  $\text{см}^{-1}$ ), які свідчать про наявність зв'язку  $\text{Mo-OH}$ . Слід зазначити,

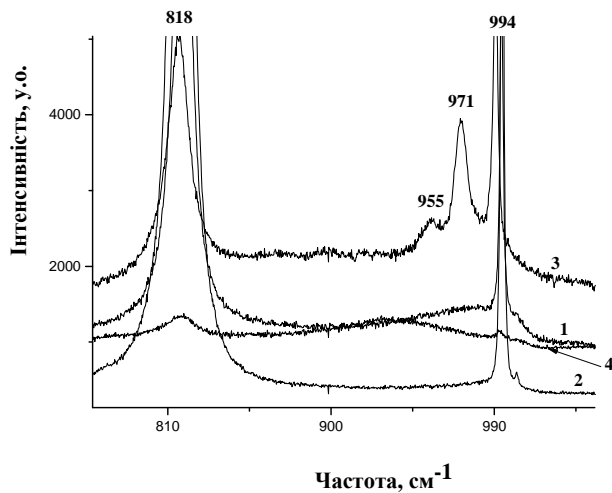
що МХО у воді також зумовлює збільшення величини площі питомої поверхні оксиду (але не таке значне, як у випадку сухої обробки) та зменшення розміру кристалітів до 20 нм.

**Таблиця 2.** Вплив тривалості обробки на властивості  $\text{MoO}_3$  (на повітрі)

Час, год	$S_{\text{пит}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Орторомбічна				Моноклінна			
		$I_{210},\%$	L, нм	$I_{400},\%$	L, нм	$I_{002},\%$	L, нм	$I_{011},\%$	L, нм
Вих.	2	7	48	100	46,8	-	-	-	-
1	30	-	-	-	-	49	25,0	100	20,9
2	28	-	-	-	-	47	26,0	100	24,3
4	31,5	-	-	-	-	26	26,6	100	25,1
8	32	-	-	-	-	23	12,3	100	24,9
16	30	-	-	-	-	17	11,3	100	24,0



**Рис. 1.** Рентгенограми  $\text{MoO}_3$  після МХО у воді: 30 хв – 1; 1 год – 2; 2 год – 3; 4 год – 4; 8 год – 5. \* – сингональна модифікація сідвіліту ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ).



**Рис. 2.** Мікро-Раман-спектри  $\text{MoO}_3$  після обробки у воді: 30 хв – 1; 2 год – 2; 4 год – 3; 8 год – 4.

Дещо відмінні результати, одержані для зразків після їх обробки в органічному середовищі. МХО  $\text{MoO}_3$  в етанолі протягом 4 год не приводить до суттєвих змін у рентгенограмах, на яких, як і у випадку вихідного зразка, присутні рефлекси орторомбічної модифікації. При збільшенні часу обробки до

8 год спостерігається частковий перехід орторомбічної модифікації  $\text{MoO}_3$  в моноклінну, але повного переходу однієї модифікації в іншу, як при “сухій” обробці, не відбувається. В той же час відмічено, що МХО в етанолі веде до зміни інтенсивності основних рефлексів (табл.3).

Таблиця 3. Вплив тривалості обробки на властивості MoO<sub>3</sub> (етанол)

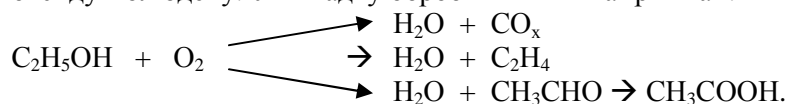
Час, год	S <sub>питт</sub> , м <sup>2</sup> /Г	Орторомбічна				Моноклінна			
		I <sub>210</sub> , %	L, нм	I <sub>400</sub> , %	L, нм	I <sub>002</sub> , %	L, нм	I <sub>011</sub> , %	L, нм
Вих.	2	7	48	100	47	-	-	-	-
0,5	4	10	26	100	32	-	-	-	-
1	4	28	24	100	27	-	-	-	-
4	6	42	25	100	25	-	-	2	-
8	8	61	22	100	23	27	25	8	20

Слід зазначити, що середовище обробки суттєво впливає на кількісні характеристики збільшення величини питомої площі поверхні зразків. Так, для MoO<sub>3</sub> після МХО у воді та етанолі спостерігається збільшення S<sub>питт</sub> у 3 та 4 рази, відповідно, в той час як при МХО на повітрі – у 16 разів. Зменшення розміру кристалітів оксиду молібдену у перших двох випадках має подібний характер.

ІЧ-спектри зразків, оброблених в етанолі, показують, що смуга поглинання при 998 см<sup>-1</sup>, яка відповідає подвійному зв'язку Мо=О, зміщується до 985 см<sup>-1</sup>. Це свідчить про скорочення цього зв'язку, а зсув смуги поглинання при 864 см<sup>-1</sup> до 880 см<sup>-1</sup>, можна пояснити подовженням термінального зв'язку Мо–О–Мо.

Аналогічні зміни в ІЧ-спектрах зразків відбуваються при МХО MoO<sub>3</sub> на повітрі.

Спираючись на дані РФА та ІЧ-спектроскопії можна припустити, що “суха” механохімічна обробка оксиду молібдену веде скоріше до хаотичного руйнування кристалу MoO<sub>3</sub>. В результаті відбувається зміна відстані між молібденом та киснем. Локальне підвищення температури твердого тіла веде до досить швидкої зміни кристалічної модифікації оксиду молібдену. У випадку обробки



Проведене дослідження каталітичної активності MoO<sub>3</sub> в реакції окиснення етанолу показало, що основними продуктами реакції як в присутності вихідного зразка MoO<sub>3</sub>, так і зразків після його механохімічної обробки є етилен, ацетальдегід, оцтова кислота і оксиди вуглецю. Слід зазначити, що активність вихідного зразка MoO<sub>3</sub> в цьому процесі мала, так при температурі 200 °С конверсія етанолу до

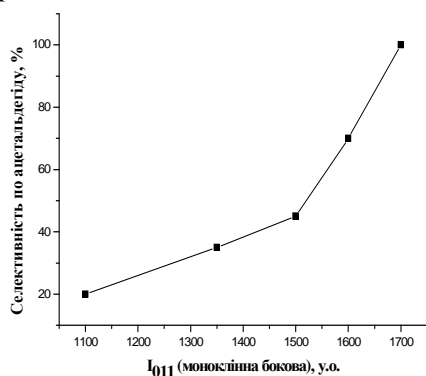
в етанолі відбувається упродовження спирту в міжшаровий простір оксиду молібдену (паралельно площині, що містить подвійний зв'язок Мо=О), розсування шарів та наступне анізотропне руйнування кристалу, що, відповідно, зумовлює скорочення довжини подвійного зв'язку Мо=О та збільшення відстані термінального зв'язку Мо–О–Мо. Аналогічний процес можна запропонувати для МХО в воді з тим, що в цьому випадку впровадження води до міжшарового простору супроводжується утворенням гідратованої фази оксиду молібдену – сідвіліту. Зміни кристалічної модифікації MoO<sub>3</sub> при МХО в розчинах відбуваються з деяким запізненням (при більш значних навантаженнях) мабуть з тієї причини, що розчинник має більшу теплопровідність ніж повітря і здатний відводити теплоту при локальних розігрівках.

Таким чином, встановлено що в результаті МХО відбувається зміна кристалічної модифікації оксиду молібдену та його просторової орієнтації і ці зміни мають впливати на властивості поверхні. Тестом на ці характеристики може бути каталітичне окиснення, наприклад етанолу, яке може взагалі протікати в наступних напрямках:

рівнює лише 35 %. Механохімічна обробка веде до суттєвого збільшення активності, так, незалежно від середовища обробки при 200 °С на всіх зразках досягається 100% конверсія спирту. Якщо порівняти активність зразків при більш низькій конверсії, наприклад 50 %, то слід відмітити, що на зразку обробленому на повітрі вона досягається при 110 °С, в той час як на обробленому в воді – при 145 °С, а в

етанолі – при 135 °С. Таким чином, порівнюючи активність зразків з їх структурними параметрами можна зробити висновок, що найбільш активною в окисненні етанолу є моноклінна модифікація оксиду з максимальним вмістом на поверхні бокової площини. Менш активною є орторомбічна модифікація  $\text{MoO}_3$ , при цьому при підвищеному вмісті базальної площини активність вища ніж у випадку переважної орієнтації по боковій площині.

За винятком вихідного зразка, де в досить значних кількостях утворюються оксиди вуглецю, основними продуктами реакції окиснення етанолу є етилен та ацетальдегід. Механохімічна обробка оксиду молібдену, незалежно від середовища МХО, значно зменшує



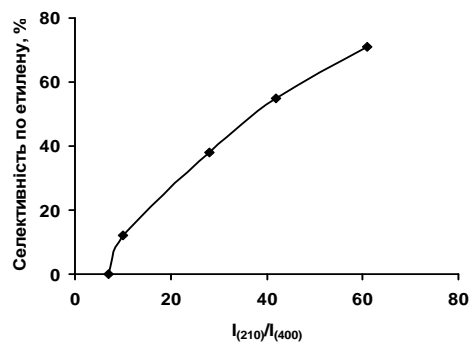
**Рис. 3.** Залежність селективності по ацетальдегіду від інтенсивності бокового рефлексу (011) моноклінної модифікації  $\text{MoO}_3$ .

На відміну від цього, при використанні зразків, обробку яких проводили в етанолі та воді основним продуктом неповного окиснення є етилен. При цьому для зразків, оброблених в воді спостерігається збільшення селективності по етилену з підвищенням часу обробки до 4 год, а в подальшому вона знижується. Максимальне значення селективності по етилену досягає 85 %. Якщо порівняти ці дані з фазовими перетвореннями, які відбуваються при обробці в воді, то можна зробити висновок, що утворення сідвіліту і його наявність в системі (низька концентрація цієї сполуки при обробці менше 4 год не дозволяє її зафіксувати методом РФА) сприяє окисненню етанолу до етилену.

Для зразків після МХО в етанолі спостерігається дещо інша картина. При малому часі обробки кількість ацетальдегіду перева-

жляє кількість оксидів вуглецю в продуктах реакції та збільшує концентрацію продуктів неповного окиснення спирту. Зміна кристалічної модифікації та відносного вмісту кристалічних площин, які відбуваються в результаті МХО, суттєво впливають на співвідношення цих продуктів та селективність їх утворення.

Зразки  $\text{MoO}_3$  після МХО на повітрі демонструють високу селективність по ацетальдегіду, яка зростає зі збільшенням часу обробки, тобто зі зростанням абсолютної інтенсивності рефлексу від бокової площини (011) моноклінної модифікації оксиду (рис.3), або його відносної інтенсивності. Максимальна селективність по цьому продукту досягає 97 %.



**Рис. 4.** Залежність селективності по етилену від співвідношення інтенсивності рефлексів площин (210) і (400) орторомбічної модифікації  $\text{MoO}_3$ .

жляє кількість етилену в продуктах реакції. Зі збільшенням часу обробки селективність по ненасиченому вуглеводню зростає і він стає головним продуктом неповного окиснення. Кількість ацетальдегіду в продуктах знижується, але селективність по ньому залишається досить високою. Максимальна селективність по етилену в цьому випадку нижча ніж для зразків після обробки в воді. Такі зміни в селективності по продуктах неповного окиснення можуть бути пов'язані зі збільшенням відносного вмісту площини (210) орторомбічної модифікації та одночасним формуванням моноклінної структури оксиду. Наведені на рис. 4 дані демонструють наявність певної залежності селективності утворення етилену від відносної інтенсивності рефлексу площини (210), хоча це може бути не єдиний фактор, який впливає на неї.

Дані по активності зразків в окисненні етанолу та селективності по продуктах, які утворюються в цьому процесі узагальнені в табл. 4 і демонструють залежність цих параметрів від морфологічних особливостей оксиду молібдену. Так, орторомбічна модифікація  $\text{MoO}_3$  з домінуванням бокової площини має низьку активність в реакції окиснення етанолу і веде процес до утворення в основному оксидів вуглецю. В той же час

моноклінна модифікація цього оксиду є високо активною в цій реакції і дозволяє одержати ацетальдегід з високою селективністю. Наявність двофазної системи: орторомбічної та моноклінної структур оксиду, обумовлює меншу каталітичну активність та одночасне утворення ацетальдегіду і етилену. Сідвіліт має високу селективність по етилену, хоча його активність нижча ніж в попередніх двох випадках.

**Таблиця 4.** Залежність селективності по продуктах від морфології  $\text{MoO}_3$

Середовище обробки (час обробки 4 год)	Модифікація $\text{MoO}_3$	Температура досягнення 50% конверсії	Селективність, %	
			Ацетальдегід	Етилен
Вихідний оксид	Орторомбічна	220 °C	32	-
Повітря	Моноклінна	110 °C	88	6
Вода	Сідвіліт	145 °C	10	85
Етанол	Орторомбічна + моноклінна	135 °C	36	55

#### ВИСНОВКИ

Механохімічна обробка оксиду молібдену  $\text{MoO}_3$  дозволяє змінювати як кристалічну модифікацію оксиду, так і його просторову орієнтацію (співвідношення кристалографічних площин). На інтенсивність цих змін впливає як енергетичне навантаження, так і природа середовища, в якому проводять обробку. При обробці в повітрі відбувається хаотичне руйнування кристалів оксиду і швидкий перехід орторомбічної модифікації в моноклінну з переважною орієнтацією по боковій площині. Наявність розчинника при МХО веде до впровадження останнього в міжшаровий простір оксиду паралельно базальній площині, розсування шарів та до уповільнення змін структури  $\text{MoO}_3$  за рахунок відводу тепла від точок локального розігріву. В присутності води її координація в міжшаровому просторі біля дефектів (ненасичених іонів молібдену) веде до формування фази сідвіліту  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , а при підвищенні навантаження до аморфізації зразка. Застосування спирту спричиняє анізотропне руйнування кристалу  $\text{MoO}_3$  з відповідним збільшенням відносного вмісту базальної площини, а при великих навантаженнях формування моноклінної структури.

В усіх випадках механохімічна обробка  $\text{MoO}_3$  веде до збільшення питомої поверхні

оксиду, при чому, як і можна очікувати, при хаотичному руйнуванні кристалу – до значного (в 14–16 разів), а при анізотропному – меншого (в 2–4 рази). Одночасно МХО сприяє суттєвому зменшенню розмірів часток оксиду.

Зміни кристалічної структури  $\text{MoO}_3$  відбиваються на її каталітичних властивостях в окисненні етанолу, що демонструє структурну чутливість цієї реакції. Орторомбічна модифікація з переважною орієнтацією по боковій площині є низько активною в цьому процесі і веде його до утворення в основному оксидів вуглецю, в той час як збільшення вмісту базальної площини змінює напрямок реакції в сторону утворення ацетальдегіду та етилену з деякою перевагою останнього продукту. В той же час моноклінна структура оксиду молібдену є високоактивною в окисненні етанолу і з високою селективністю веде процес до утворення ацетальдегіду. Навпаки, висока селективність утворення етилену спостерігається при формуванні фази сідвіліту.

Таким чином, одержані результати демонструють можливість зміни напрямку реакції в бік утворення бажаного продукту за рахунок модифікації структури оксиду шляхом його механохімічної обробки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
2. Vedrine J.C., Coudurier G., Forissier M., Volta J.C. Relations between catalytic properties and atomic arrangements of metallic oxides // Catal. Today. – 1987. – V. 1, N 3. – P. 261–280.
3. Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. – М.: Наука, 1968. – 202 с.
4. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – N.-Y.: Plenum Publ. – 2001. – 505 p.
5. Volta J.C., Portefaix J.L. Structure sensitivity of mild oxidation reactions on oxide catalysts - a review // Appl. Catal. – 1985. – V. 18, N 1. – P. 1–32.
6. Volta J.C., Desquesnes W., Moraweck B., Tatibouet J.M. On the reactive specificity of (020) crystalline faces of MoO<sub>3</sub> in selective oxidation // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1981. – V.7, N 2. – P.1398–1399.
7. Abon M., Massardier J., Mingot B. et al. New unsupported [100]-oriented MoO<sub>3</sub> catalysts II. Catalytic properties in propylene oxidation // J. Catal. – 1992. – V. 134, N 2. – P. 542–548.
8. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knozinger H. Mechanically Activated MoO<sub>3</sub>. 1. Particle size, cristallinity and morphology // Langmuir. – 1995. – V. 11. – P. 3027–3034.
9. Mestl G., Verbuggen N.F.D., Knozinger H. Mechanically activated MoO<sub>3</sub>. 2. Characterization of defect structures // Langmuir. – P.3035–3041.
10. Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Andryushkova O.A. Preparation of ultrafine particles by mechanical processing // Inorgan. Mater. – 2001. – V.37, N 5. – P. 496–499.
11. Богуцкая Л.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. и др. Влияние механохимической обработки на структуру и физико-химические свойства MoO<sub>3</sub> // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – Т. 35, № 4. – С.257–261.
12. Лунсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 379 с.
13. Зажигалов В.А. Влияние добавок висмута на свойства оксидного ванадий-фосфорного катализатора в реакции парциального окиснения *n*-пентана // Кинетика и катализ. – 2002. – Т.43, № 4. – С. 558–565.

Надійшла 17.02.2010, прийнята 06.03.2010

**Модифицирование поверхности оксида молибдена MoO<sub>3</sub> путем его механохимической обработки**

**Н.С. Литвин, С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов**

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, zazhigal@ispe.kiev.ua*

*Показано, что механохимическая обработка MoO<sub>3</sub> в различных средах позволяет изменять кристаллическую модификацию оксида и относительное содержание его кристаллографических плоскостей на поверхности; при этом увеличивается удельная поверхности и уменьшается размер частиц. В зависимости от условий обработки и характеристик поверхности полученные образцы при окислении C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH демонстрируют высокую селективность по ацетальдегиду или этилену.*

**Modification of Molybdenum Oxide MoO<sub>3</sub> Surface by Mechanochemical Treatment**

**N.S. Lytvyn, S.V. Chalamejda, V.O. Zazhigalov**

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Science of Ukraine 13, General Naumov st., Kyiv 03164, Ukraine, zazhigal@ispe.kiev.ua*

*It was shown that mechanochemical treatment of MoO<sub>3</sub> in various media permits to change the crystalline modification of oxide and relative content of the crystallographic planes on its surface. An increase of surface area and reduction of the particle sizes as a result of treatment was determined. The samples obtained demonstrate high selectivity on acetaldehyde or ethylene in reaction of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH oxidation which depends on the treatment conditions and surface characteristics.*