

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVIII

1969 г.

Вып. 4

УДК 542.941 : 537.57

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И РОЛЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ФАКТОРОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

Г. М. Жаброва В. И. Владимира

Проведен широкий анализ литературных данных о катализитических процессах, происходящих при действии ионизирующей радиации. Показано, что сочетание гетерогенного катализа и воздействия ионизирующей радиации — новая область действия электронных факторов, позволяющая выявить роль свободных и локализованных носителей электрических зарядов в элементарных актах катализитических процессов. Изложены некоторые вопросы электронной теории катализа, связанные с действием облучения, приведены данные о роли катализитически активных центров, образующихся при предварительном облучении катализаторов. Рассмотрены закономерности катализитических процессов, происходящих под непосредственным воздействием ионизирующего излучения, и обсужден их возможный механизм с участием в большинстве случаев электронных и радикальных стадий. Библиография — 138 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Некоторые вопросы электронной теории катализа, связанные с действием облучения на твердое тело	711
II. Природа активных центров, образующихся при предварительном облучении катализаторов	713
III. Закономерности катализитических процессов под непосредственным действием ионизирующего излучения	717

I. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА, СВЯЗАННЫЕ С ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Применение ионизирующего излучения при изучении гетерогенных катализитических процессов открывает широкие возможности для направленного изменения электронных свойств твердых тел, используемых в качестве катализаторов.

Как известно из многочисленных исследований¹⁻⁵, под действием ионизирующего излучения в твердом теле создаются, в основном, избыточные носители заряда — электроны и дырки. В некоторых случаях возникают также и структурные нарушения.

Эти эффекты, сопровождающиеся в ряде случаев изменением окраски кристалла, увеличением электропроводности и появлением парамагнитных свойств, тесно связаны с каталитической активностью твердых тел. Поэтому применение ионизирующей радиации при исследовании катализаторов и катализитических процессов может дать дополнительные сведения о роли различных дефектов и примесей, а также об образовании каталитически активных центров и о влиянии концентрации избыточных носителей тока на каталитические свойства твердых тел *.

Таким образом, основной целью использования в гетерогенном катализе такого мощного фактора, как радиация, является создание струк-

* В обзоре не рассматриваются фотокатализитические и фотоадсорбционные эффекты, поскольку они представляют самостоятельную область исследования.

турных и электронных дефектов, могущих служить катализитически активными центрами. С точки зрения электронной теории катализа особый интерес представляет появление избыточных носителей заряда в твердых телах под воздействием радиации, т. е. электронов и дырок, которые могут участвовать в элементарных актах химических процессов на поверхности катализаторов.

Более 30 лет назад основоположник электронной теории катализа Писаржевский⁶ предпринял первые исследования совместного действия радиации и катализаторов на химические процессы. При этом было установлено, что скорость окисления водорода на платине значительно увеличивается под влиянием УФ излучения. Характер действия УФ и рентгеновского излучения на катализаторы реакции разложения перекиси водорода (платина, графит, перекись свинца) оказался более сложным. В этом случае, в зависимости от условий опыта и обработки образцов, наблюдалось как ускорение, так и замедление реакции, что, по мнению Писаржевского, связано с относительным числом активных центров, увеличивающимся или уменьшающимся на различных участках поверхности.

Не останавливаясь на некоторых других работах этого начального периода развития исследований по действию излучений на катализаторы, следует заметить, что серьезное развитие радиационного катализа началось лишь с конца 50-х годов, когда были достигнуты значительные успехи в создании атомной техники и в области физики и физико-химии твердого тела. К этому времени были также существенно продвинуты исследования электронного механизма катализитических процессов и их первичных актов⁷⁻⁹.

Современная электронная теория катализа, основанная на представлениях зонной модели твердого тела, в первую очередь, интересуется катализаторами, которые являются полупроводниками⁹. Однако выводы электронной теории могут быть вполне применимы и в случае диэлектриков, так как эти два класса твердых тел различаются только шириной запрещенной зоны. Согласно электронной теории за адсорбционные и катализитические свойства твердых тел ответственны свободные либо локализованные на дефектах электроны или дырки. Равновесные концентрации этих носителей заряда определяются положением уровня Ферми на поверхности, зависящим от его положения в объеме твердого тела. Различные факторы, изменяющие положение уровня Ферми, должны приводить к изменению адсорбционных и катализитических свойств полупроводника.

В настоящее время электронные представления теории адсорбции и катализа стали привлекать для объяснения действия радиации на катализитические и адсорбционные свойства полупроводников. В работах Волькенштейна¹⁰⁻¹³ действие излучения рассматривается как фактор, существенно изменяющий электронную структуру твердого тела. При этом возможны два предельных случая. В первом случае действие облучения сводится только к непосредственной ионизации, т. е. к созданию неравновесных концентраций носителей заряда в полупроводнике и, следовательно, к нарушению электронного равновесия в твердом теле. Нарушение электронного равновесия очень быстро исчезает после прекращения облучения. Эффект «памяти» полупроводника, т. е. изменение катализитических и адсорбционных свойств, вызванное действием облучения, практически не проявляется. Радиационная «память» сохраняется надолго в другом случае, когда предварительное облучение (например, нейтронами) вызывает ядерную реакцию в полупроводнике и обогащает его химическими добавками. Возможен и промежуточный, очень рас-

пространенный случай, когда облучение, не изменяя химического состава полупроводника, создает структурные дефекты. Возникающий при этом радиационный «беспорядок» в решетке смещает уровень Ферми, и, таким образом, сдвигает электронное равновесие. После прекращения облучения постепенно восстанавливается электронное равновесие в полупроводнике, этот процесс ускоряется нагреванием. Волькенштейн рассматривает также случай аномальной радиационной «памяти», которая более или менее длительное время сохраняется после прекращения облучения, хотя структурные дефекты при облучении не возникают. Этот аномальный эффект памяти выражается в изменении каталитических и адсорбционных свойств катализатора и объясняется захватом неравновесных носителей заряда, созданных облучением, биографическими дефектами поверхности, т. е. дефектами нерадиационного происхождения. Следует заметить, что таким образом явление аномальной радиационной памяти тесно связано с представлениями о F , V и других центрах, которые рассматриваются как электроны и дырки, захваченные катионными и анионными вакансиями. Существование этих центров установлено в ряде работ по радиационной физике твердого тела^{1, 4, 5}. В следующем разделе приведены экспериментальные данные, показывающие, что в случае предварительно облученных катализаторов (в основном изоляторов) такого рода центры могут являться также активными каталитическими центрами.

На основе общих представлений электронной теории в работе^{12, 13} обсуждается механизм влияния предварительного облучения на кинетику и равновесие адсорбции и скорость каталитической реакции. При этом показано, что при данных условиях облучения степень и характер этого влияния зависят от температуры и исходного положения уровня Ферми в кристалле.

Бару и Волькенштейн^{14, 15} с точки зрения электронной теории хемосорбции и катализа рассматривают механизм появления заряда и механизм ионизации полупроводникового образца при радиоактивном самооблучении (в этом случае в состав катализатора входит радиоактивный элемент). В работе также определены условия, при которых один из этих двух конкурирующих механизмов преобладает над другим.

Кекельбергсом с сотр.¹⁶ теоретически рассмотрены эффекты, связанные с изменением стационарной концентрации носителей заряда и оценено влияние этого изменения на кинетику и равновесие гетерогенных каталитических реакций.

Таким образом, применение ионизирующего излучения создало предпосылки для дальнейшего развития электронной теории катализа. Необходимо отметить, что соответствующие теоретические представления носят пока в значительной степени качественный характер, так как в настоящее время отсутствуют важнейшие экспериментальные данные о положении локальных уровней как различных примесей и дефектов в твердом теле, так и локальных уровнях адсорбированных молекул. Отсутствуют сведения о концентрации избыточных носителей заряда, величинах поверхностных барьеров и т. д. в поле излучения. Для получения такого рода данных требуются специальные исследования, а также развитие и совершенствование методов эксперимента.

II. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В результате физических и химических процессов, происходящих при предварительном облучении, на поверхности катализаторов создаются «долгоживущие» активные центры. Такие модифицированные облучен-

ем катализаторы используются затем в обычных гетерогенно-катализитических реакциях.

Изучению влияния предварительного облучения на активность катализаторов посвящено большое число исследований; ссылки на более ранние работы можно найти в обзорах¹⁷⁻²². Следует заметить, что, кроме образования активных центров, влияние предварительного облучения на катализическую активность может быть связано с рядом других явлений. Так, например, в отдельных случаях роль предварительного облучения сводится к отравлению катализаторов²³, к удалению катализических ядов с поверхности^{24, 25} и к усилению адсорбции газов^{26, 27}, что также изменяет катализическую активность. Действие предварительного облучения может быть также обусловлено влиянием его на топохимическую стадию приготовления катализаторов²⁸. Поэтому исследование влияния радиации на катализическую активность требует исключения этих осложняющих факторов и тщательной дегазации катализаторов перед облучением для обеспечения воспроизводимости результатов.

Так как большинство известных катализитических реакций происходит при повышенной температуре, то вопрос стойкости активных центров, создаваемых радиацией, приобретает первостепенное значение. В связи с этим в качестве модельных реакций для изучения влияния облучения на катализическую активность выбирались, как правило, сравнительно простые низкотемпературные реакции, например, изотопный обмен водорода, разложение перекиси водорода, гидрирование этилена, окисление окиси углерода и др. Для удобства рассмотрения имеющиеся в литературе данные сгруппированы ниже по типам катализаторов (металлы, полупроводники и изоляторы).

В случае металлических катализаторов предварительное γ -облучение, как правило, приводило лишь к очень небольшому увеличению или уменьшению их активности в таких низкотемпературных реакциях, как разложение перекиси водорода^{29, 30}, и окисление водорода на платинированном алюмосиликате³¹, гидрирование нитробензола на никелевом и платиновом катализаторах³².

В случае высокотемпературных реакций, например, дегидрирования циклогексана на платинированном алюмосиликате²⁹ и дегидрирования циклогексана на медном катализаторе³³ предварительное облучение не влияло на активность катализаторов. При бомбардировке металлических катализаторов ионами инертных газов^{34, 35} и нейtronами³³ в отдельных случаях наблюдалось более резкое изменение активности.

Предварительное облучение катализаторов типа полупроводников и изоляторов может также приводить как к увеличению, так и к уменьшению катализической активности в зависимости от используемого катализатора, а также от условий и природы излучения и выбранной реакции.

Характерной особенностью радиационно-катализитических эффектов γ -излучения является их быстрое исчезновение (отжиг) при повышении температуры. Так, например, появившаяся при γ -облучении катализическая активность силикагеля и окиси алюминия в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием исчезает уже при 0° ³⁶. Изменение катализической активности, вызванное облучением нейтронами, значительно более устойчиво^{24, 36-39}.

Небольшие изменения катализической активности после предварительного облучения наблюдались при окислении окиси углерода на окиси меди⁴⁰, окиси никеля и окиси цинка⁴¹, при дегидрогенизации эти-

лового спирта на окислах меди⁴², при окислении муравьиной кислоты на угольном катализаторе⁴³ и при разложении перекиси водорода на окиси никеля⁴⁴.

Значительно большее влияние оказывало облучение на каталитическую активность изоляторов, например, окиси алюминия, силикагеля, окиси магния, алюмосиликата. По чувствительности к предварительному облучению катализатора резко выделяется реакция изотопного обмена водорода с дейтерием. При использовании предварительно γ -облученных катализаторов, например окиси алюминия^{24, 25}, двуокиси титана⁴⁵, силикагеля^{36, 37, 46–53} и алюмосиликата⁵⁴ скорость этой реакции при 77°К увеличивалась на несколько порядков. Заметное увеличение скорости реакции в результате облучения катализатора наблюдалось в случае окиси магния⁵⁵ и несколько меньшее — в случае окиси цинка⁵⁰.

Значительное влияние оказывало предварительное облучение силикагеля³⁶, окиси магния^{56, 57} и окиси алюминия⁵⁸ на скорость орто-пара-конверсии водорода. Леффлер и Остар⁵⁹ нашли, что на скорость орто-пара-конверсии водорода сильное влияние оказывает предварительное смешанное облучение нейтронами и γ -лучами малоактивных катализаторов этой реакции — окиси алюминия с небольшими добавками солей переходных металлов.

Хенц^{60, 61} обнаружил резкое увеличение активности алюмосиликатного катализатора в реакции разложения изопропилбензола при комнатной температуре после предварительного γ -облучения.

Следует отметить, что как увеличение, так и уменьшение активности предварительно облученных катализаторов наблюдалось также и в случае реакций кислотно-основного типа^{38, 39, 60–68}. Особый интерес в этой связи представляет работа Миковского и Вейса³⁹, где показано, что после облучения образцов силикагеля и алюмосиликата в ядерном реакторе потоком нейтронов с интегральной интенсивностью $10^{20} n^{\circ} \text{ см}^{-2}$ каталитическая активность в реакции изомеризации бутена заметно и устойчиво повышается, активность силикагеля увеличивается в ~ 50 раз. Любопытно, что нагревание катализатора не снижало его активности, что, по-видимому, связано с образованием при облучении активных центров примесного и структурного типа.

Бартер и Вагнер⁶⁷ обнаружили, что при облучении электронами с энергией 3 MeV силикагель становится каталитически активным в реакции изомеризации циклопропена и бутена.

Наиболее подробно исследована реакция изотопного обмена водорода с дейтерием Коном и Тейлором^{24, 25, 36, 37, 45–50}, а также Мищенко, Боресковым, Казанским и Парийским^{51–53}. По данным первых авторов активность силикагеля увеличивается с содержанием в нем алюминия и, по-видимому, обусловлена захватом электронов или дырок, образующихся под действием облучения, активными центрами твердого тела. Кон и Тейлор исследовали центры окрашивания и парамагнитные центры облученного силикагеля^{46–48}. На основании полученных данных они пришли к выводу, что возникновение окрашивания, появление адсорбционной способности и каталитической активности после облучения связаны с захватом образующихся носителей заряда (дырок) атомами примесей, в частности атомами алюминия. Природа центров адсорбции и катализа в облученном силикагеле, по мнению авторов, различна. Авторы не установили, какие именно центры на поверхности облученного катализатора являются каталитически активными, хотя и указали, что между парамагнитными и каталитическими центрами, возможно, имеется некоторая связь.

Изучение той же системы другими авторами⁵¹⁻⁵³ подтвердило выводы Кона и Тейлора о том, что удельная активность одинаково обработанных образцов силикагеля возрастает при увеличении в них содержания алюминия. Но, в противоположность результатам Кона и Тейлора, в этой работе было обнаружено, что адсорбционная и катализическая способность изменяется с температурой симбатно с изменением интенсивности сигнала ЭПР облученного силикагеля (рис. 1), что свидетель-

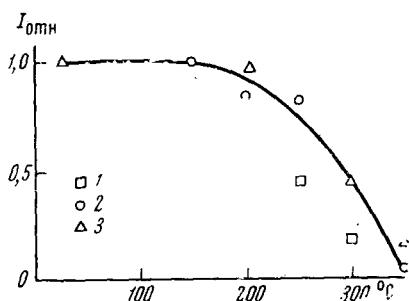
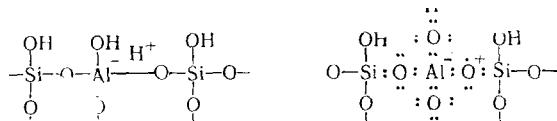


Рис. 1. Зависимость катализической активности (1), интенсивности сектета в спектрах ЭПР (2) и адсорбционной способности (3) облученного силикагеля (в относительных единицах) от температуры прогрева образцов в вакууме⁵¹

ствует об идентичности поверхностных центров адсорбции водорода и изотопного обмена. Появление этих поверхностных центров адсорбции и катализа связано с присутствием в силикагеле примеси алюминия. При этом примесные атомы алюминия создают кислые центры в поверхностном слое силикагеля, а свободные электроны, возникающие в силикагеле под действием облучения, захватываются протонами с образованием атомов водорода.

Заряд, возникающий на атоме алюминия при отрыве протона под действием облучения, компенсируется дыркой, стабилизированной атомом кислорода, ближайшим к атому алюминия:



Связь между появлением центров окрашивания при облучении алюмосиликатных катализаторов и возникновением катализической активности отметил также Хенц⁶⁹ при исследовании разложения изопропилбензола на предварительно γ -облученных алюмосиликатных катализаторах различного состава. Автор пришел к заключению, что источником энергии для реакции разложения изопропилбензола с образованием бензола, непредельных углеводородов и водорода являются долгоживущие центры возбуждения, созданные облучением и связанные с дефектами твердого тела. Роль дефектов в случае алюмосиликатного катализатора играют атомы алюминия, которые способны захватывать положительную дырку. Кроме этих центров возбуждения, предполагалось наличие других центров, не связанных с центрами окрашивания, но активных по отношению к дезалкилированию изопропилбензола.

Лунсфорд и Леланд^{55, 57} объяснили увеличение катализической активности окиси магния в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием и орто-пара-конверсии водорода, а также появление сигнала ЭПР окиси магния после облучения нейтронами изменением электрон-

ной структуры окиси магния. Авторы предположили, что ловушками для электронов становятся образующиеся при облучении дефекты, подобные примесному дефекту катиона трехвалентного железа.

Симбатное изменение каталитической активности и интенсивности сигналов ЭПР, свидетельствующих о появлении парамагнитных центров, обнаружено при исследовании действия излучения на алюмосиликатный катализатор реакции изомеризации бутена⁶⁵ а также при изучении крекинга изопропилбензола на алюмосиликate после облучения протонами или γ -лучами⁷⁰.

Сазонов, Соколовский и Митрофанова⁷¹ показали, что предварительное облучение окислов редкоземельных элементов (лантана, самария, гадолиния) на два порядка увеличивает скорость изотопного обмена кислорода. Авторы предположили, что каталитически активные центры образуются при облучении в результате захвата свободных электронов анионными вакансиями. При этом была отмечена аналогия⁷² между природой активных центров, образующихся при термической обработке образцов в вакууме и облученных образцов и высказано предположение, что в обоих случаях активные центры являются ионами металла с кислородной вакансией и отличаются различной прочностью связи избыточного электрона.

Таким образом, суммируя результаты ряда исследований, следует заметить, что в настоящее время наиболее распространенными представлениями о природе каталитически активных центров, возникающих при предварительном облучении окисных катализаторов типа изоляторов и некоторых полупроводников, являются представления, что данные центры — это носители электрических зарядов, локализованные на тех или иных дефектах поверхности. Активные центры, созданные действием радиации, могут быть аналогами активных центров, «работающих» в обычных каталитических процессах.

Применение ионизирующей радиации дает исследователям новые способы создания и изучения природы активных центров и их роли в каталитических и хемосорбционных процессах. Наиболее устойчивые активные центры при действии ионизирующей радиации создаются, как правило, в изоляторах, характеризующихся большой шириной запрещенной зоны.

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОД НЕПОСРЕДСТВЕННЫМ ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ширина запрещенной зоны катализатора, являющаяся существенным фактором для возникновения устойчивых радиационно-катализитических центров, приобретает особо важное значение для каталитической реакции с одновременным воздействием реакции, так как в этом случае в элементарном акте стадийного радиационно-катализитического процесса могут участвовать и менее активные центры — электроны и дырки, захваченные «мелкими» ловушками, и свободные избыточные носители электрического заряда.

Как известно, время жизни радиационных дефектов в твердом теле при одних и тех же условиях облучения в сильной степени зависит от температуры. Поэтому каталитические процессы при одновременном облучении можно разделить на две группы: процессы, происходящие при сравнительно высокой температуре, характерные для обычного катализа, и процессы при низкой температуре, скорость которых без облучения исчезающе мала.

1. Каталитические процессы под воздействием радиации при высокой температуре

В случае радиационно-катализитических процессов при повышенной температуре, протекающих с заметной скоростью и без облучения, действие радиации может приводить к появлению некоторой радиационной составляющей в суммарной скорости реакции. При этом, как правило, существует некоторая определенная температура, зависящая от природы катализитического процесса, катализатора и излучения, выше которой влияние радиации перестает сказываться и доля радиационной составляющей скорости реакции практически приближается к нулю. Аналогичная зависимость отмечается также при исследовании действия

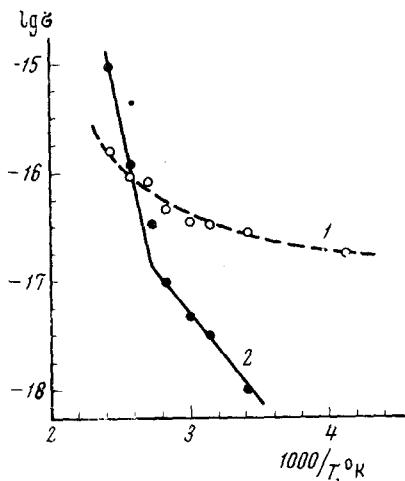


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма электропроводности кристаллического иодистого калия⁴: 1 — без облучения, 2 — при облучении рентгеновскими лучами⁴

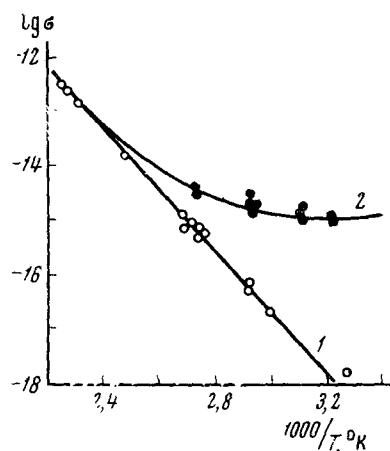


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма электропроводности кварца⁷²: 1 — без облучения, 2 — при облучении

радиации на электрофизические свойства твердых тел. К сожалению, одновременное исследование влияния температуры на изменение электрофизических свойств и катализитической активности твердых тел в радиационно-катализитическом процессе пока не проводилось. Получить такие данные в случае дисперсных твердых тел, используемых в качестве катализаторов, весьма сложно.

В литературе имеются данные об измерении радиационной составляющей электропроводности непосредственно во время облучения. На рис. 2 и 3 приводятся результаты изучения температурной зависимости электропроводности кварца⁷² и иодистого калия⁴, характеризующихся большой шириной запрещенной зоны. Как следует из этих кривых, радиационная составляющая электропроводности исчезает при температуре $\sim 140^\circ$ как в случае кварца, так и в случае монокристалла калия.

Барри и Робертс⁷³ обнаружили, что под действием γ -облучения в интервале температур $160—230^\circ$ скорость синтеза метанола из окиси углерода и водорода на окиси цинка (в проточной системе при атмосферном давлении) увеличивается в два-три раза, однако выше 230° действие радиации прекращалось.

При исследовании разложения метанола на окиси цинка⁷⁴ под действием γ -излучения также наблюдалось увеличение скорости процесса

в несколько раз при температуре ниже 400°. При более высокой температуре действие радиации не проявлялось.

Любопытно отметить, что в этой же работе было обнаружено различное влияние радиации на активность *n*- и *p*-полупроводников. При этом в случае окиси цинка (*n*-полупроводник) скорость разложения метанола при облучении увеличивалась, а в случае окиси хрома (*p*-полупроводник) при тех же условиях опыта — уменьшалась. По-видимому, это явление связано с особенностями механизма разложения метанола и электронной структурой катализаторов. Как отмечают авторы, влияние радиации быстро затухает при удалении катализатора от источника излучения. Интересен факт существования «насыщения» или своеобразного предела влияния радиации на каталитическую активность образцов окиси цинка и окиси хрома различной исходной активности. Радиационно-кatalитическая активность образцов окислов цинка и хрома, наиболее активных в обычном каталитическом процессе, не зависела от мощности дозы. Однако радиационно-кatalитическая активность малоактивной окиси цинка с увеличением мощности дозы приближалась к активности высокоактивного образца окиси цинка в необлученном состоянии. Этот факт согласуется с предположением Кекельбергса, Крука и Френе²², что радиация не должна влиять на полупроводники, обладающие максимальной концентрацией носителей тока.

Радиационно-кatalитическое окисление окиси углерода на окиси алюминия⁷⁵ при облучении рентгеновскими лучами изучалось динамическим методом в интервале 23—400°. Действие облучения проявлялось в возрастании скорости реакции при температуре ниже 300°.

Было установлено, что в области 80—300° энергия активации реакции равна нулю. Однако при температуре выше 300° энергия активации составляет 18 ккал/моль и практически совпадает с энергией активации термической реакции (рис. 4).

В работах Спицына с сотр.⁷⁶⁻⁸³ исследованы каталитические процессы также при повышенной температуре с использованием радиоактивных катализаторов. Эти системы являются значительно более сложными и специфическими, так как источником излучения в этом случае служит радиоизотоп одного из элементов кристаллической решетки катализатора. Исследования показали, что каталитическая активность сульфатов натрия и магния, а также трикальцийфосфата, содержащих ³⁵S, ⁴⁵Ca, ³²P в реакции дегидратации циклогексанола и изопропанола, возрасала с увеличением удельной радиоактивности катализатора и интенсивности β-излучения. Введение в катализаторы радиоизотопов приводило в ряде случаев^{76, 77} к снижению оптимальной температуры реакции на 100—120°. По мнению авторов^{14, 80, 81} эти эффекты объясняются зарядением образца.

Следует заметить, что каталитическая активность радиоактивных катализаторов сильно зависит от способа приготовления. По мнению

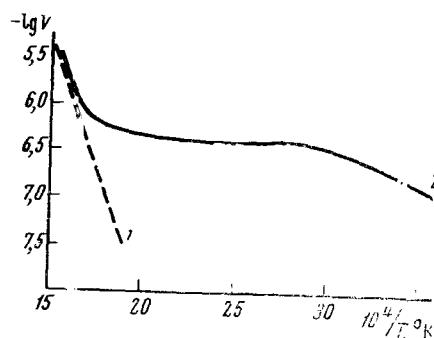


Рис. 4. Зависимость логарифма катализической активности $\text{Al}_2\text{O}_3(V)$ от температуры в реакции окисления окиси углерода⁷⁵. 1 — реакция без облучения, 2 — реакция при облучении

одного из авторов⁸³ этим объясняется расхождение результатов цитируемых работ и данных, полученных Кроном и Смитом⁸⁴.

В другой серии работ Спицына с сотр.⁸⁵⁻⁸⁸ изучалась реакция дегидратации *n*-декилового спирта и изомеризация децена-1 над окисью алюминия при 250—450° под действием различных видов радиации: рентгеновского, γ -излучения и излучения ядерного реактора. Наибольшее увеличение скорости реакции (в два-три раза) наблюдалось при облучении рентгеновскими лучами. Облучение γ -лучами и нейтронами приводило к уменьшению каталитической активности окиси алюминия, что, по мнению авторов, объясняется разрушением активных центров на поверхности катализатора. Скорость изомеризации увеличивалась при действии излучения всех видов за исключением γ -лучей ^{60}Co , при облучении которыми скорость изомеризации децена-1 уменьшалась. Снижение температуры процесса наблюдалось также при введении радиоактивной добавки ^{137}Cs . Влияние облучения уменьшалось с повышением температуры каталитической реакции, что, по-видимому, было также связано с «отжигом» радиационных дефектов. Такое же влияние температуры на радиационно-кatalитическую активность отметили Максим, Браун и Гланц⁸⁹ при исследовании окисления окиси углерода на окиси никеля с добавкой 2,5% лития под действием облучения в реакторе. Авторы нашли, что в случае катализаторов меньшей исходной активности и электропроводности и при пониженной температуре реакции облучение сильно изменяло как каталитическую активность, так и электропроводность системы.

Таким образом, имеющиеся данные показывают, что изменения каталитической активности в радиационно-катализитических процессах обычно невелики и сильнее всего проявляются при более низкой температуре, а при повышении температуры полностью исчезают.

2. Низкотемпературные радиационно-катализитические процессы

К этой группе процессов относятся, главным образом, радиационно-катализитические процессы в адсорбционном слое, которые проводят при низких температурах, когда скорость обычного катализитического процесса ничтожна. В этом случае влияние радиации выступает на первый план, так как низкотемпературные радиационно-катализитические реакции могут происходить только за счет энергии ионизирующего излучения. «Аррениусовская» энергия активации этих процессов, как правило, практически равна нулю.

Характерной особенностью этих процессов является передача энергии, поглощенной твердым телом, молекулам, адсорбированным на его поверхности. Факт передачи энергии ионизирующему излучению от твердого тела к молекулам в настоящее время подтверждается рядом экспериментальных данных, согласно которым радиационно-химический выход гетерогенной реакции (в расчете на адсорбированное вещество) значительно превышает соответствующий радиационно-химический выход гомогенного процесса.

Следует заметить, что расчет радиационно-химических выходов гетерогенно-катализитических процессов является сложной задачей, так как при этом необходимо знать распределение поглощенной энергии между катализатором и поверхностным слоем, механизм передачи поглощенной энергии и пр. В случае радиационно-катализитической реакции в адсорбционном слое можно принять, что энергия ионизирующего излучения поглощается твердым телом и адсорбированным соединением пропорционально их электронным долям. Практически можно определить радиационно-химический выход продуктов превращения адсорбированного вещества двояким образом, а именно: радиационно-химический выход в расчете на энергию, поглощенную всей системой, т. е. твер-

дым телом и адсорбированным веществом. Радиационно-химический выход в расчете на энергию, поглощенную только адсорбированным веществом, $G_{\text{адс}}^*$, не отражает истинного значения радиационно-химического выхода. Однако сравнение $G_{\text{адс}}$ с соответствующим значением радиационно-химического выхода гомогенного радиолиза $G_{\text{гом}}$ для одной и той же реакции позволяет сделать вывод о роли твердого тела в радиационно-катализитическом превращении и о возможной передаче энергии, поглощенной в объеме твердого тела, молекулам, адсорбированным на его поверхности. Радиационно-химические выходы в расчете на 100 eV энергии, поглощенной всей системой, обозначены $G_{\text{общ}}$, как и в ряде других исследований²². Большие значения этих выходов (порядка 100 и выше) служат указанием на возможный цепной механизм процесса. Значения радиационно-химических выходов $G_{\text{общ}}$ позволяют оценить, в какой мере используется энергия ионизирующего излучения, поглощенная системой в целом.

Следует заметить, что в процессе передачи энергии существенную роль играет химическая природа и, в особенности, электронные свойства твердого тела. Одни твердые тела могут заметно ускорять химические процессы на поверхности, т. е. действуют как радиационные катализаторы и являются эффективными передатчиками энергии; другие совершенно не обладают этим свойством. Первые исследования роли катализатора в процессе передачи энергии проводились на примере гетерогенного радиолиза алканов. Аллен, Кэфрей и Сазерленд⁹⁰⁻⁹⁴ изучали влияние γ -излучения на низкотемпературное превращение пентана, адсорбированного на силикагеле, окиси алюминия, окиси магния и различных молекулярных ситах. Зависимость радиационно-химического выхода водорода от электронной доли пентана, адсорбированного на поверхности твердых тел, привела авторов к выводу о существовании эффекта передачи энергии, поглощенной твердым телом, молекулам, адсорбированным на его поверхности. При этом передача энергии происходила только в первый слой адсорбированного вещества и скорость гетерогенного процесса в любом слое, кроме первого, была равна скорости гомогенного процесса.

При радиационном превращении пентана в адсорбированном состоянии наблюдалось образование большого количества продуктов различного состава, причем основными продуктами были водород и изомерные деканы. По сравнению с гомогенным радиолизом пентана в случае гетерогенного радиолиза выходы ненасыщенных углеводородов были намного ниже, а выходы продуктов изомеризации углеводородов — выше, т. е. имело место изменение селективности процесса. Радиационно-химический выход продуктов зависел от состава катализатора, а для катализатора одного и того же состава — от степени измельчения. На рис. 5 представлена зависимость⁹¹ радиационно-химического выхода от степени заполнения поверхности адсорбентов. Результаты радиолиза на молекулярном сите NaCoX отличались от всех остальных. В этом случае образование водорода практически не наблюдалось.

Следует отметить, однако, что кривые, приведенные на рис. 5, построены только на основании данных об образовании свободного водорода, поэтому они могут быть значительно искажены за счет радиационной хемосорбции водорода, различной на различных твердых телах⁹⁵⁻⁹⁷.

Авторы объясняют полученные результаты с точки зрения электронных представлений. При этом процесс передачи энергии, по их мнению, связан с перемещением и рекомбинацией свободных электронов и дырок, возникающих в твердом теле под действием радиации.

Топчиев, Полак, Колбановский и др.⁹⁸⁻¹⁰² изучали гетерогенный радиолиз пентана в адсорбционном слое на алюмосиликатных, алюмо-

* В зарубежной литературе²² иногда применяют другое обозначение этой величины: $G_{\text{газ}}$.

хромовых, алюмомолибденовых и других окисных катализаторах под действием γ -излучения. Процесс проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Состав продуктов гетерогенного радиолиза гептана отличался от состава продуктов гомогенного радиолиза, причем в случае гетерогенно-катализитической реакции уменьшалось количество непредельных углеводородов и возрастало количество продуктов изомеризации, т. е. наблюдалось изменение селективности процесса. В этих работах также изучали зависимость скорости процесса от степени заполнения поверхности и был подтвержден факт передачи энергии от твердого тела к адсорбированным молекулам, установленный в

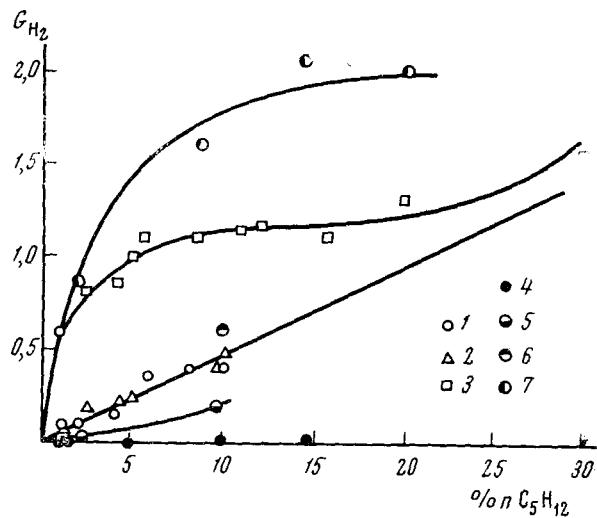


Рис. 5. Выход водорода в зависимости от количества адсорбированного *n*-пентана (вес. %)⁹¹: 1 — 100 мк SiO_2 , 2 — 62 мк SiO_2 , 3 — 0,02 мк SiO_2 , 4 — меньше 44 мк Fe_2O_3 , 5 — 1 мк атапульгит, 6 — 5 мк монтморилонит, 7 — силикагель

исследованиях Аллена. Кроме того, было показано, что скорость радиолиза углеводорода, адсорбированного в количествах, больших, чем требуется для заполнения монослоя, была равна скорости гомогенного процесса⁹⁹. Скорость гетерогенного радиолиза гептана резко снижалась при переходе к большим дозам (порядка $5 \cdot 10^8$ рад); одной из возможных причин этого является быстрая полимеризация образующихся непредельных соединений.

Хенц изучал действие излучения на превращение изопропилбензола, адсорбированного на мелкопористом алюмосиликате¹⁰³. В продуктах радиационно-катализитического превращения изопропилбензола были обнаружены: водород, метан, пропилен, пропан, изобутан, бензол, изопропилциклогексан и др. Эта реакция оказалась более специфической по сравнению с радиационным превращением жидкого или газообразного изопропилбензола. Так, выход бензола увеличивался по сравнению с выходами всех других продуктов, образование ненасыщенных углеводородов подавлялось, количество продуктов изомеризации возрастало, а изопропилциклогексан образовывался только в присутствии катализатора. Радиационно-химические выходы всех продуктов уменьшались с увеличением поглощенной дозы. Исследование зависимости выходов продуктов от электронной доли адсорбированного вещества привело автора к предположению, что механизм образования бензола отличается

от механизма образования других продуктов. В то время как выход метана медленно возрастал с увеличением электронной доли изопропилбензола (в области малых значений электронной доли), а выход водорода падал, выход бензола характеризовался острым максимумом при 1% покрытия поверхности. Такой характер зависимости выхода бензола автор объяснил насыщением центров, наиболее активных в процессе дезалкилирования. Своебразная зависимость выхода бензола от заполнения поверхности и высокие радиационно-химические выходы в присутствии твердого тела привела автора также к выводу, что энергия, поглощенная твердым телом, передается адсорбированным молекулам и превращается в энергию, необходимую для осуществления химической реакции.

В последнее время опубликован ряд исследований действия излучения на химические превращения неорганических и органических соединений, адсорбированных на различных сорбентах. При этом выходы таких реакций превышают соответствующие выходы гомогенных процессов.

Гетерогенный радиолиз двуокиси углерода изучен в нескольких работах различных авторов. Так, Кекельбергс, Крук и др.¹⁰⁴ изучали радиационно-химическое разложение двуокиси углерода, адсорбированной на окиси алюминия, силикагеле и окиси магния под действием γ -излучения ^{60}Co , β -излучения ^{90}Sr и рентгеновского излучения. Во всех случаях подтвержден перенос энергии от твердого тела к адсорбированным молекулам. В случае окиси алюминия отношение $G_{\text{адс.}} / G_{\text{общ.}}$ резко возрастило при уменьшении степени заполнения поверхности. В интервале температур 25—300° радиационно-химические выходы не изменялись, природа излучения также мало влияла на процесс.

Другие авторы¹⁰⁵ изучали эту же реакцию на силикагеле, окиси алюминия и полупроводниках различного типа. Радиационно-катализическая активность твердых тел уменьшалась при переходе от полупроводников с собственной проводимостью к полупроводникам с *n*- и *p*-проводимостью. Изменение мощности дозы в интервале 0,28—3,18 Мрад/час, а также повышение температуры до 180° не оказывало влияния на радиационно-катализический процесс.

Сазерланд, Сети и Гудрич¹⁰⁶ изучали зависимость скорости радиолиза двуокиси углерода, адсорбированной на силикагеле, от дозы поглощенной энергии, концентрации адсорбированных молекул, условий предварительной обработки катализатора и от содержания воды в силикагеле. Высокие радиационно-химические выходы окиси углерода авторы объясняли переносом энергии от сорбата к сорбенту.

В одной из ранних работ Кекельбергса с сотр.¹⁰⁷ исследовалось разложение окиси азота при 80° с образованием азота и кислорода в присутствии силикагеля или окиси алюминия при облучении осколками деления. В присутствии микропористых тел отношение $G_{\text{адс.}} / G_{\text{гом.}}$ увеличивалось в 3—10 раз. В той же работе исследовался процесс связывания азота при давлении 25 atm и 80° при облучении осколками деления. Общее количество связанного азота определяли в виде суммы окислов $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$. На процесс сильно влияло присутствие микропористых твердых тел, причем наибольшее влияние наблюдалось в случае силикагеля.

Кекельбергс, Декот и Френе¹⁰⁸ изучали синтез аммиака на окиси алюминия при атмосферном давлении под действием β -излучения ^{90}Sr и γ -излучения ^{60}Co ; β -излучение ^{90}Sr оказывало слабое влияние, при действии γ -излучения ^{60}Co выход аммиака был пропорционален дозе облучения и не зависел от давления водорода, но в то же время изме-

нялся с давлением азота. Была определена энергия активации в интервале 200—600° К, которая оказалась $\sim 0,5$ ккал/моль. Радиационно-химический выход $G_{\text{адс.}}$ составлял 100—500 молекул, столь высокое значение $G_{\text{адс.}}$ авторы объяснили передачей адсорбированным молекулам энергии, поглощенной твердым телом. Синтез аммиака происходил на окиси алюминия только одной марки. На других образцах окиси алюминия, а также на силикагеле, окислах магния и цинка реакция не наблюдалась.

Таким образом, наибольшее влияние ионизирующей радиации на превращение адсорбированных молекул наблюдалось при использовании твердых тел типа изоляторов, которые чаще всего и служили объектами исследований. Полупроводники изучались в немногих отдельных случаях, металлы с этой точки зрения практически не исследовались вовсе.

Радиационно-катализическая активность твердых тел с различной шириной запрещенной зоны (изоляторов, полупроводников и металлов) в одинаковых условиях эксперимента была впервые изучена Жабровой, Владимиевой, Каденаци, Казанским и Парижским^{109, 110} на примере радиационно-катализационного слоя. Облучение проводили ускоренными электронами и γ -излучением ^{60}Co . При этом оказалось, что наиболее активными катализаторами являются окислы типа изоляторов (силикагель, алюмосиликат и окись алюминия), а металлы и полупроводники с небольшой шириной запрещенной зоны, такие как окись цинка, окись никеля и активированный уголь, при облучении не проявляли катализической активности. Исследование зависимости радиационно-химических выходов водорода от степени заполнения поверхности силикагеля циклогексаном (рис. 6) показало, что степень превращения циклогексана с образованием водорода возрастает с уменьшением степени заполнения поверхности. На основе зонной модели твердого тела был предложен возможный механизм передачи энергии, поглощенной твердым телом, молекулам, адсорбированным на его поверхности. Необходимо отметить, что в этих исследованиях радиационно-катализическая активность оценивалась только по количеству водорода, поэтому адсорбция водорода на некоторых твердых телах могла вносить некоторую ошибку в полученные количественные характеристики радиационно-катализической активности твердых тел.

Этот недостаток был устранен в работах тех же авторов^{111—114}, изучавших радиационно-катализическое превращение метанола, адсорбированного на твердых телах с различной шириной запрещенной зоны. В этих работах радиационно-катализическая активность оценивалась по всем основным продуктам превращения метанола: водороду, формальдегиду и этиленгликолю. Было установлено, что максимальные радиационно-химические выходы $G_{\text{адс.}}$ наблюдались в случае изоляторов, обладающих большой шириной запрещенной зоны. Так, в случае силикагеля значение $G_{\text{адс.}}$ более чем в 10 раз превышало соответствующее

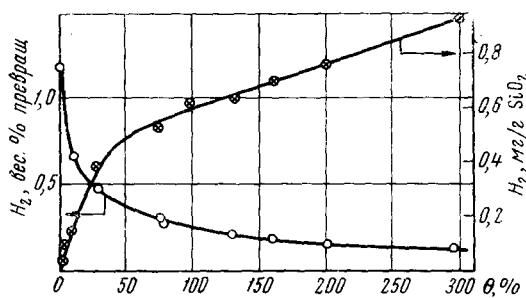


Рис. 6. Зависимость количества образующегося водорода и степени превращения циклогексана от заполнения поверхности силикагеля циклогексаном¹¹⁰

значение радиационно-химического выхода гомогенного радиолиза метанола. Заметную радиационно-катализическую активность проявляли также окись алюминия, алюмосиликат и фтористый калий, окислы с полупроводниковыми свойствами характеризовались меньшей активностью. Металлы, активированный уголь и графит радиационно-катализической активностью не обладали.

Значительное увеличение радиационно-химических выходов продуктов гетерогенного радиолиза метанола на поверхности изоляторов и некоторых полупроводников, по сравнению с радиационно-химическими выходами гомогенного процесса, свидетельствует о способности таких твердых тел передавать поглощенную энергию ионизирующего излучения молекулам, адсорбированым на их поверхности. У другой группы твердых тел (платина, палладий, закись никеля, активированный уголь и графит) такая способность, по-видимому, отсутствует.

Радиолиз азоэтана, адсорбированного на силикагеле, исследовали Дж. Рабе, Б. Рабе и Аллен¹¹⁵. При этом из всех возможных продуктов превращения азоэтана определяли только газы, состоящие в основном из азота (в меньших количествах присутствовали водород и метан). Возрастание выхода азота по сравнению с гомогенным процессом объясняется, по мнению авторов, тем, что для химического разложения адсорбированного азоэтана используется энергия излучения, поглощенная адсорбентом. В последнее время появилось сообщение тех же авторов¹¹⁶ об исследовании радиационного разложения азоэтана, адсорбированного на различных твердых телах: силикагеле, окисях магния и цинка, закиси никеля, двуокиси титана, галогенидах щелочных металлов и графите. В этой работе авторы показали, что, как и в случае радиационно-катализического превращения циклогексана и метанола, наибольшую способность к передаче энергии, поглощенной твердым телом, к адсорбированным на его поверхности молекулам, проявляют изоляторы. Некоторые полупроводники оказывают слабое влияние, другие вообще не влияют на процесс. Ряд радиационно-катализической активности твердых тел при радиолизе азоэтана виден из рис. 7, на котором приведена зависимость количества образующегося азота от степени заполнения азоэтаном поверхности исследуемых твердых тел. За исключением окиси магния, во всех случаях наблюдался рост количества азота с увеличением степени заполнения поверхности. В случае же окиси магния была получена более сложная экстремальная зависимость, причем для разных продуктов положение максимума было различным. С увеличением общей дозы поглощенной энергии наблюдалось уменьшение радиационно-химических выходов продуктов разложения азоэтана.

Сорокин, Котов и Пшежецкий¹¹⁷⁻¹¹⁹ подробно исследовали радиолиз аммиака, адсорбированного на поверхности цеолитов различных типов.

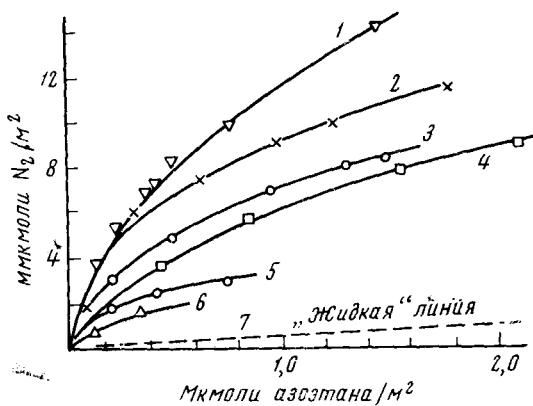


Рис. 7. Зависимость количества образующегося азота от количества азоэтана, адсорбированного на поверхности различных твердых тел¹¹⁵: 1 — SiO_2 (5,9 Мрад), 2 — KI (2 Мрад), 3 — NaF (2 Мрад), 4 — NaCl (2 Мрад), 5 — LiF (2 Мрад), 6 — SiO_2 (1,5 Мрад), 7 — гомогенный радиолиз, «жидкая линия»

излучения, поглощенная адсорбентом. В последнее время появилось сообщение тех же авторов¹¹⁶ об исследовании радиационного разложения азоэтана, адсорбированного на различных твердых телах: силикагеле, окисях магния и цинка, закиси никеля, двуокиси титана, галогенидах щелочных металлов и графите. В этой работе авторы показали, что, как и в случае радиационно-катализического превращения циклогексана и метанола, наибольшую способность к передаче энергии, поглощенной твердым телом, к адсорбированным на его поверхности молекулам, проявляют изоляторы. Некоторые полупроводники оказывают слабое влияние, другие вообще не влияют на процесс. Ряд радиационно-катализической активности твердых тел при радиолизе азоэтана виден из рис. 7, на котором приведена зависимость количества образующегося азота от степени заполнения азоэтаном поверхности исследуемых твердых тел. За исключением окиси магния, во всех случаях наблюдался рост количества азота с увеличением степени заполнения поверхности. В случае же окиси магния была получена более сложная экстремальная зависимость, причем для разных продуктов положение максимума было различным. С увеличением общей дозы поглощенной энергии наблюдалось уменьшение радиационно-химических выходов продуктов разложения азоэтана.

Сорокин, Котов и Пшежецкий¹¹⁷⁻¹¹⁹ подробно исследовали радиолиз аммиака, адсорбированного на поверхности цеолитов различных типов.

Авторы установили, что при облучении аммиака, адсорбированного на цеолите Na-формы, энергия излучения, поглощенная цеолитом, передается адсорбированному аммиаку. Выход гидразина — основного продукта радиационного превращения аммиака,— в расчете на энергию, поглощенную адсорбированным аммиаком, значительно превышал соответствующую величину при радиолизе жидкого или газообразного аммиака. С уменьшением степени заполнения поверхности цеолита аммиаком значения радиационно-химических выходов продуктов возрастали. При этом количество гидразина увеличивалось по сравнению с количеством

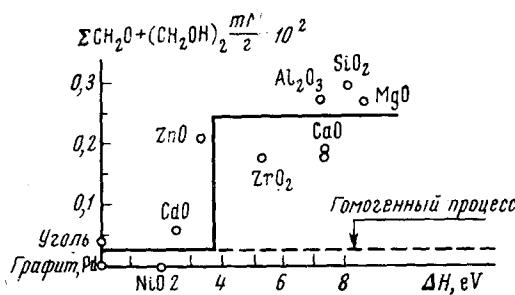


Рис. 8. Зависимость радиационно-катализитической активности твердых тел от ширины запрещенной зоны¹²²

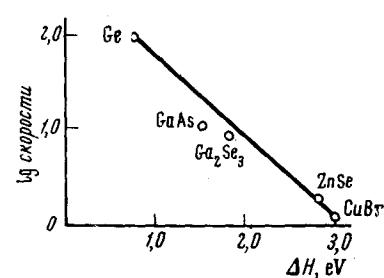


Рис. 9. Зависимость активности полупроводников-катализаторов от ширины запрещенной зоны¹²³

водорода, т. е. селективность процесса изменялась. При облучении аммиака, адсорбированного на цеолите Ca-формы, передача энергии не наблюдалась.

Влияние природы ионов, входящих в структуру цеолита, на его радиационно-катализитические свойства отмечалось также в случае радиолиза пентана⁹³ и циклогексана¹²⁰ в адсорбционном слое.

Радиолиз воды, адсорбированной на силикагеле, изучали Крылова и Долин¹²¹. Высокие значения радиационно-химического выхода водорода в расчете на энергию, поглощенную только адсорбированной водой, авторы объясняют тем, что адсорбированные молекулы получают дополнительную энергию от твердого тела. Влияние адсорбированной воды на спектр ЭПР облученного силикагеля при -196° подтверждает предположение о передаче энергии. В продуктах радиолиза была обнаружена двуокись углерода, которая, по мнению авторов, появилась в результате взаимодействия органических веществ, оставшихся на поверхности силикагеля, с окислителями, образующимися при радиолизе воды. Дополнительная очистка поверхности силикагеля от следов органических веществ приводила к снижению радиационно-химических выходов продуктов радиолиза воды.

Как указывалось выше, ряд имеющихся данных^{110, 113, 116} показывает, что в противоположность обычному катализу в радиационно-катализитических процессах активными являются изоляторы и полупроводники с достаточно большой шириной запрещенной зоны. Зависимость активности различных катализаторов от ширины запрещенной зоны в процессах радиационного и обычного катализа представлена на рис. 8 и 9. Из рис. 8 на примере радиационно-катализитического разложения метанола следует, что при ширине запрещенной зоны примерно 4 eV и выше полупроводники и изоляторы становятся активными катализаторами¹²². Следует заметить, что кислотно-основные свойства твердых тел, по-видимому, не играют существенной роли в радиационно-катализитических процес-

сах. Как следует из рис. 8, изоляторы с кислотными свойствами (SiO_2 , Al_2O_3) столь же эффективны в радиационно-катализическом превращении метанола, как и изоляторы с основными свойствами (MgO , CaO).

В противоположность радиационному катализу, в обычных окисительно-восстановительных каталитических процессах активность катализаторов уменьшается с ростом ширины запрещенной зоны¹²³.

Кекельбергс, Крук и Френе¹⁶ показали теоретически, что в случае изоляторов значительное количественное и качественное изменение каталитической активности достижимо даже при малой интенсивности излучения. В то же время, по мнению авторов, в случае «хороших» полупроводников даже при большой интенсивности излучения возможно лишь незначительное качественное изменение активности. Любопытно отметить, что эта закономерность наблюдается иногда и в случае цепных радиационно-катализических процессов. Так, радиационно-химический выход полимеризации этилена (в расчете на энергию, поглощенную всей системой) при использовании силикагеля, окиси алюминия или цеолитов возрастал примерно в 20—50 раз по сравнению с гомогенным процессом. При этом наименьшая каталитическая активность наблюдалась в случае полупроводника — окиси цинка, а активированный уголь ингибировал эту реакцию.

Скорость радиационно-катализической полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата при -78° возрастала на порядок в присутствии окиси магния и некоторых полупроводников *p*-типа¹²⁵, а полупроводники *n*-типа оказались мало эффективными. В результате этой реакции получались полимеры, с большим молекулярным весом, высокой плотностью и стереорегулярной структурой.

Радиационная привитая полимеризация метилметакрилата и стирола на порошках окиси магния и аэросиле (SiO_2) изучена группой авторов^{126, 127}. При этом было установлено, что скорость процесса зависит от концентрации мономера в адсорбционном слое. Высокое значение радиационно-химического выхода этой реакции, по мнению авторов, связано с передачей энергии, поглощенной катализатором, к его поверхности.

Радиационно-катализический синтез высших карбоновых кислот из этилена и углекислоты осуществлен в присутствии изолятора — окиси алюминия^{128, 129}. Расход этилена в расчете на общую поглощенную энергию составлял $G_{(-\text{C}_2\text{H}_4)} = 10^3$. Карбоновые кислоты содержали примерно 100 молекул, т. е. выход радиационных центров полимеризации был равен примерно 10. По-видимому, действие катализатора проявлялось не только в увеличении эффективности инициирования, но и в относительном подавлении процесса обрыва реакционных цепей. Без облучения, даже в присутствии свободно-радикальных инициаторов, реакция не происходила.

Радиолиз гептана в адсорбционном слое на окиси алюминия при температуре выше 150° ¹⁰¹ также является, по-видимому, цепным процессом.

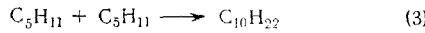
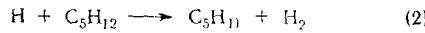
Кон¹³⁰ подробно исследовал радиационно-катализическое окисление ~ 70 различных углеводородов на силикагеле и окиси алюминия. При этом радиационно-химический расход кислорода в ряде случаев был очень высоким $G_{(-\text{O}_2)} \sim 100$, что указывает на возможность цепных процессов. Выход продуктов реакции не зависел от температуры и повышался с уменьшением давления кислорода. По мнению автора, существующие представления о механизме развития цепей на поверхности в случае нерадиационных гетерогенных процессов не могут объяснить развитие цепи при радиационно-катализическом окислении углеводородов. Для радиационно-катализических цепных процессов характерно

очень высокое значение радиационно-химического выхода в расчете на полную поглощенную энергию. Это можно, по-видимому, объяснить тем, что инициирование цепей поверхностью облучаемого твердого тела является более эффективным, а также тем, что подвижность растущих молекул в адсорбционном слое на поверхности твердого тела меньше. Последнее обстоятельство может приводить к уменьшению скорости обрыва цепи. Кроме того, на механизм развития цепи в этом случае может оказывать влияние «ориентированное» расположение молекул на поверхности твердого тела, что иногда приводит к образованию стереорегулярных полимеров¹²⁵ подобно тому, как это имеет место при термической гетерогенной полимеризации.

3. Возможный механизм и электронные стадии радиационного превращения адсорбированных молекул

Как сказано выше, в радиационно-катализических процессах энергия излучения, поглощенная твердым телом с большой шириной запрещенной зоны, передается хемосорбированным молекулам, что приводит к значительному увеличению радиационно-химического выхода продуктов реакции $G_{\text{адс}}$ по сравнению с соответствующим выходом при гомогенном радиолизе.

Для выяснения основных закономерностей передачи энергии в ранних исследованиях использован статистический подход^{98, 102}. По мнению других авторов¹³¹, радиационно-катализическая активность твердых тел определяется их теплоемкостью, причем более активный катализатор должен иметь меньшую теплоемкость. Эти представления не подтвердились экспериментально. В ряде исследований радиационно-катализической активности силикагеля рассматриваются различные схемы реакции с участием поверхностных атомов водорода. Например, одна из таких схем предложена Сазерландом и Алленом⁹⁴ для объяснения селективности гетерогенного радиолиза пентана на поверхности силикагеля и на молекулярном сите NaHX:



где SH — поверхностное соединение с группами Si—OH.

При радиолизе в жидкой фазе выход декана составляет $\frac{1}{2}$, причем почти исключительно образуются изомеры декана. При использовании силикагеля выход декана составляет $\frac{2}{3}$, при этом содержание *n*-декана в продуктах реакции равно $\frac{1}{6}$, а остальные $\frac{5}{6}$ представляют собой смесь изомеров. В случае NaHX при малых степенях покрытия поверхности отношение содержания изомеров декана к содержанию нормального декана увеличивалось.

При гетерогенном радиолизе двуокиси углерода, адсорбированной на силикагеле, согласно данным Сазерланда, Сети и Гудрич¹⁰⁶ энергия поглощается также поверхностными группами Si—OH, которые взаимодействуют с адсорбированными молекулами. Необходимо отметить, что схемы с участием OH-групп силикагеля, как правило, предлагались на основании только лишь косвенных данных. Стрелко и Супруненко¹³² отметили образование радикалов $\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{D}$ и $\cdot\text{C}_6\text{H}_7$ при изотопном обмене водородных атомов бензола, адсорбированного на силикагеле с частично дейтерированными OH-группами, под действием ионизирующего излучения.

Для однозначного доказательства участия поверхностных групп силикагеля в радиационно-катализитическом превращении органических соединений, очевидно, необходимо изучить обмен водорода поверхностных групп с реагирующими молекулами в процессе радиолиза.

С другой стороны, исследование радиационно-катализитического превращения метанола на силикагеле однозначно показало, что поверхностные атомы водорода не принимают участия в процессе, так как при замещении ионов водорода OH-групп ионами кальция радиационно-катализитическая активность силикагеля не изменялась¹³⁶.

Для объяснения закономерностей передачи энергии в радиационно-катализитических процессах широко привлекают электронные представления.

Гафри и Аллен⁹¹ на примере гетерогенного радиолиза пентана на силикагеле и молекулярных ситах рассмотрели возможный механизм передачи поглощенной энергии от твердого тела к адсорбированным молекулам посредством рекомбинации электронов с положительными зарядами, локализованными на адсорбированных молекулах. При этом авторы предполагали образование радикала пентила.

При исследовании радиационно-катализитического превращения циклогексана¹¹⁰ методом ЭПР наблюдалось образование адсорбированных радикалов $\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ и появление парамагнитных центров на поверхности окисей типа изоляторов и полупроводников с достаточно большой шириной запрещенной зоны, которые являлись катализаторами этой реакции. В случае полупроводников, не обладающих радиационно-катализитической активностью, образование адсорбированных радикалов $\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ и парамагнитных центров не наблюдалось. Предполагалось, что циклогексан адсорбируется на избыточном носителе заряда (дырке) с образованием положительно заряженной молекулы циклогексана. На этой адсорбированной заряженной молекуле происходит рекомбинация электрона, поступающего из зоны проводимости, причем энергия рекомбинации, величина которой зависит от ширины запрещенной зоны, локализуется на адсорбированной молекуле и приводит к ее распаду. По всей вероятности, распад молекулы сопровождается образованием радикалов, однако сложный состав продуктов радиационно-катализитического превращения циклогексана не позволил сопоставить количества образующихся продуктов и радикалов и выявить роль последних в данном процессе.

Более подробно изучен механизм радиационно-катализитического превращения метанола¹¹¹⁻¹¹³. При облучении метанола, адсорбированного

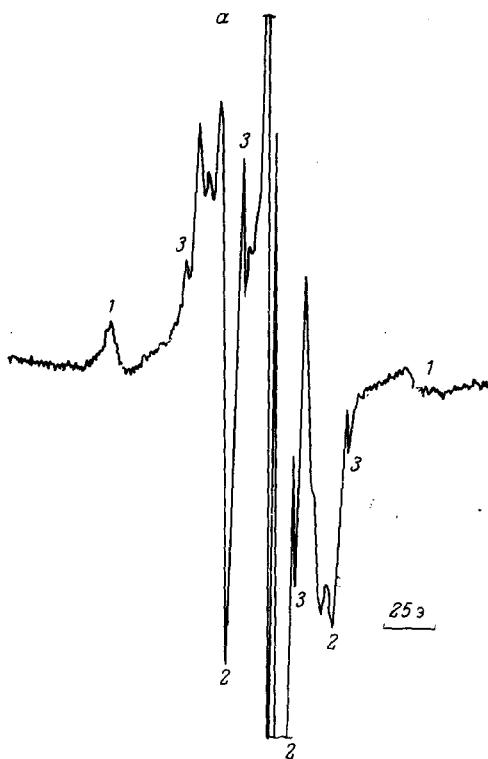


Рис. 10. Спектр ЭПР метанола, адсорбированного на силикагеле, облученного при -196°C . Поглощенная доза 10 Мрад¹¹³: 1 — радикал $\cdot\text{CHO}$, 2 — радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, 3 — радикал $\cdot\text{CH}_3$.

на поверхности изоляторов и полупроводников, обладающих значительной радиационно-катализитической активностью, наблюдалось образование адсорбированных радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и, в значительно меньшей степени, радикалов $\cdot\text{CHO}$ и $\cdot\text{CH}_3$. Типичный спектр ЭПР облученного метанола, адсорбированного на силикагеле, представлен на рис. 10. Для выяснения роли адсорбированных радикалов в специальной серии опытов сопоставлены количества образующихся радикалов и продуктов радиационно-катализического разложения метанола. Полученные данные приведены на рис. 11, на котором представлена зависимость числа образующихся молекул этиленгликоля (верхняя кривая) и радикалов CH_2OH (нижняя кривая) от поглощенной зоны.

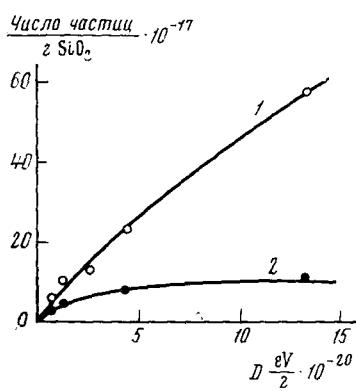
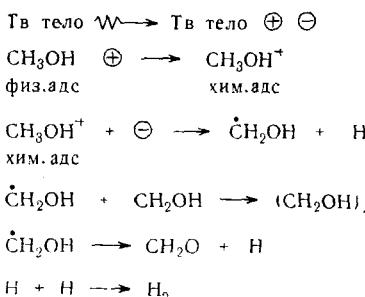


Рис. 11. Зависимость числа радикалов CH_2OH и количества молекул этиленгликоля (в пересчете на частицы CH_2OH) от поглощенной дозы. Заполнение поверхности силикагеля 30%, при -196° ¹¹³. 1 — $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, 2 — $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$

Как следует из рис. 11, в области больших поглощенных доз кривые расходятся, что, по-видимому, связано с рекомбинацией радикалов при возрастании их концентрации по мере увеличения дозы, но в области малых доз эти кривые достаточно близки. Это показывает, что радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ являются, по-видимому, промежуточными продуктами образования этиленгликоля. Аналогичные исследования роли радикала $\cdot\text{CHO}$ показали¹²², что радикал $\cdot\text{CHO}$ не является промежуточным продуктом процесса, а возникает, по-видимому, при разложении формальдегида под действием радиации.

Корреляция радиационно-катализитической активности твердых тел при гетерогенном радиолизе метанола с их электронными свойствами (шириной запрещенной зоны), а также с появлением адсорбированных радикалов позволила предположить, что гетерогенный радио-

лиз метанола состоит из электронных и радикальных стадий, а процесс передачи энергии связан с перемещением и рекомбинацией избыточных носителей заряда, возникающих в твердом теле под действием облучения. На основе экспериментальных данных была предложена следующая схема радиационно-катализического превращения метанола, адсорбированного на поверхности твердых тел:



Под действием излучения в твердом теле образуются избыточные неравновесные носители заряда — электроны и дырки. Молекулы метанола, адсорбированного на поверхности, взаимодействуют с этими носителями, причем вследствие электронно-донорного характера спиртов мо-

жно полагать, что молекулы метанола взаимодействуют именно с дырками. Как и в случае циклогексана, адсорбированная положительно заряженная молекула метанола служит центром рекомбинации для избыточного электрона, поступающего из зоны проводимости. При рекомбинации пары зарядов выделяется энергия, равная ширине запрещенной зоны за вычетом уровня энергии, соответствующей уровню хемосорбированной молекулы. Если эта энергия достаточно велика ($\geq 4\text{eV}$), то происходит отрыв атома водорода от молекулы метанола с образованием радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Рекомбинация радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к образованию молекулы этиленгликоля, а распад этого радикала — к образованию молекулы формальдегида. Молекула водорода образуется при рекомбинации двух водородных атомов.

График, изображающий зависимость концентрации радикалов от заполнения поверхности цеолита. Ось Y (вертикальная) имеет две шкалы: 'Кол-во' и '1g суммар.' с единицами 'мкмоль/г'. Ось X (горизонтальная) имеет единицу '% вес.' с делениями от 1 до 3. Три кривые обозначены цифрами 1, 2 и 3. Кривая 1 (суммарная концентрация) падает сильнее, чем кривые 2 и 3 (концентрация радикалов NH₂ и парамагнитных центров). Кривая 3 (парамагнитные центры) имеет наименьшую крутизну.

% вес.	1g суммар. (мкмоль/г)	2 (радикалы NH ₂) (мкмоль/г)	3 (парамагнитные центры) (мкмоль/г)
0	~1.5	~1.5	~1.5
1	~0.8	~0.8	~0.8
2	~0.5	~0.6	~0.6
3	~0.3	~0.4	~0.4

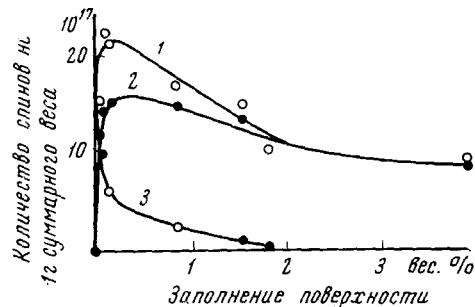
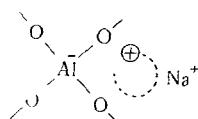
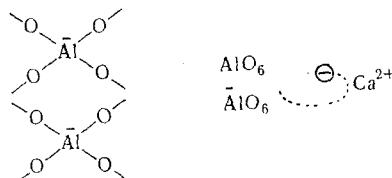


Рис. 12. Влияние заполнения поверхности на концентрацию радикалов¹¹⁹: 1 — суммарную, 2 — радикалов $\cdot\text{NH}_2$, 3 — парамагнитных центров цеолита



При облучении цеолита Ca-формы возникали парамагнитные F -центры, представляющие собой избыточные электроны, локализованные на связях Ca — O. По мнению авторов, центры имели следующую структуру:



В случае цеолитов обеих форм энергия, поглощенная в объеме твердого тела, должна выделяться при рекомбинации электронов и дырок. При адсорбции молекулы аммиака, имеющей большое сродство к положительному заряду, из-за наличия неподеленной пары электронов у атома азота, образуется донорно-акцепторная связь молекулы с поверхностью. В случае цеолита Na-формы, дырки, образующиеся при облучении, усиливали связь молекулы аммиака с поверхностью. В случае же цеолита Ca-формы, локализованные на его поверхности электроны ослабляли связь молекулы аммиака с поверхностью и передача энергии путем рекомбинации электрона с дыркой становилась мало вероятной. В согласии с этой схемой цеолит Ca-формы был неактивным в процессе гетерогенного радиолиза аммиака.

Подобные рекомбинационные схемы передачи энергии предполагаются и в ряде других исследований радиационно-катализитического превращения органических молекул, опубликованных в последнее время^{103, 117, 134}. При этом в большинстве предлагаемых схем центром рекомбинации избыточных носителей тока служит адсорбированная молекула органического вещества. Представления о промежуточных paramagnитных F- и V-центрах, возникающих в твердом теле при действии облучения путем захвата электрона или дырки на различных дефектах, в большинстве работ не используются. Очевидно, что такие центры должны играть основную роль в процессах с предварительным облучением катализаторов. Эти центры стабилизируют свободные носители заряда, в результате чего сохраняются «долгоживущие» возбуждения в твердом теле, т. е. проявляется эффект «памяти». Напротив, как было показано в ряде исследований, при одновременном воздействии радиации присутствие в катализаторе примесей или других структурных дефектов не играет существенной роли. Например, при радиолизе метанола¹¹¹ и изопропилбензола¹³⁴ радиационно-катализитическая активность силикагеля и алюмоцилката, содержащего 10% окиси алюминия, оказалась одинаковой. Образец спектрально чистого силикагеля, в котором содержание алюминия было меньше 10⁻⁴%, обладал такой же радиационно-катализитической активностью, как и образец силикагеля марки СМХ, содержащий значительную примесь окиси алюминия¹²². Таким образом, в большинстве исследований, за исключением¹¹⁷, предполагается, что передача энергии в случае диэлектриков происходит с участием свободных избыточных носителей заряда, а роль локализованных носителей заряда, если даже они образуются, весьма незначительна. По-видимому, основным процессом при радиационно-катализитическом превращении адсорбированных молекул является непосредственный захват избыточных носителей заряда адсорбированными молекулами.

4. Роль объема и поверхности твердых тел в процессе передачи энергии

Как уже отмечалось, в настоящее время наибольшее распространение получила схема передачи энергии путем рекомбинации избыточных неравновесных носителей заряда, образующихся в объеме твердого тела под действием излучения. С этой точки зрения, естественно, возникает вопрос о том, насколько полно используются эти избыточные носители заряда, образующиеся в объеме твердого тела, в радиационно-химическом процессе на его поверхности.

Следует заметить, что при этом сами радиационные превращения адсорбированных молекул позволяют следить за теми неравновесными физическими процессами, которые совершаются в объеме твердого тела

при действии ионизирующего излучения. Этот подход был использован Жабровой, Владимировой, Каденаци и др.^{122, 135, 136} на примере радиолиза метанола в присутствии двух наиболее радиационно-активных катализаторов — диэлектриков силикагеля и окиси алюминия при различном соотношении объема и поверхности твердого тела. Образцы силикагеля, полученные гидротермальным методом^{137, 138}, характеризовались

ТАБЛИЦА I

Зависимость радиационно-катализитического разложения метанола от величины удельной поверхности и размеров глобул силикагеля. Температура 20°, мощность дозы γ -радиации $1,3 \cdot 10^{16}$ еВ/г·сек, поглощенная доза 10^{20} еВ/г

Удельная поверхность S , m^2/g	Диаметр глобул D , Å	Покрытие поверхности θ , %	Количество образующихся продуктов, моль/г·10 ²		$G_{\text{адс.}}$, молекул, 100 еВ		Степень превращения, мол. %	
			CH_2O	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	CH_2O	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	CH_2O	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$
20	1400	100	0,22	0,12	220	120	1,5	0,8
50	550	51	0,19	0,14	190	140	1,1	0,8
100	270	25,5	0,14	0,10	140	100	0,8	0,6
150	180	17	0,14	0,12	140	120	0,8	0,7
190	140	11	0,16	0,12	160	120	0,9	0,7
350	80	7,2	0,16	0,14	160	140	0,9	0,8
360	75	7,1	0,21	0,12	210	120	1,2	0,7
390	70	6,4	0,21	0,16	210	160	1,2	0,9
540	50	4,7	0,18	0,17	180	170	1,7	1,0
620	40	4,1	0,18	0,18	180	180	1,1	1,0
640	40	4	0,16	0,17	160	170	0,9	1,0
800	30	3,2	0,24	0,18	240	180	1,4	1,0

совершенно одинаковым химическим составом, но обладали различной величиной удельной поверхности и различным диаметром D глобул. В первой серии опытов количество метанола, адсорбированного на поверхности образцов, было одинаковым и составляло 0,17 моль/г. Этого количества было достаточно, чтобы покрытьmonoслоем поверхность образца силикагеля с наименьшей величиной удельной поверхности (20 m^2/g); для образцов с большей удельной поверхностью покрытие составляло несколько процентов.

Из полученных данных, приведенных в табл. I, следует, что для всех образцов силикагеля значения радиационно-химических выходов продуктов примерно постоянны. Поскольку радиационно-катализитическое превращение метанола осуществлялось только за счет энергии, передаваемой твердым телом, то совершенно очевидно, что при одинаковой поглощенной дозе из объема всех исследованных образцов к их поверхности передавалось одно и то же количество энергии. Независимость количества передаваемой энергии от диаметра глобул силикагеля и от степени заполнения его поверхности свидетельствует о том, что диффузия носителей тока из объема к поверхности не лимитирует процесс, а также о значительном сродстве адсорбированных молекул спирта к носителям заряда (дыркам). В аналогичной серии экспериментов на образцах окиси алюминия наблюдалась такая же закономерность, как и в случае силикагеля.

В другой серии экспериментов изменялось количество адсорбированного метанола при одной и той же степени заполнения поверхности всех образцов силикагеля, составляющей 50% monoслоя. Кроме того, изучено влияние изменения количества метанола, адсорбированного на поверхности одного из образцов силикагеля. Полученная зависимость радиационно-химических выходов формальдегида и этиленгликоля от

количества метанола, адсорбированного на силикагеле, представлена на рис. 13.

Как следует из рис. 13, значения радиационно-химических выходов, и, следовательно, пропорциональная им степень превращения метанола на образцах силикагеля с различной величиной удельной поверхности.

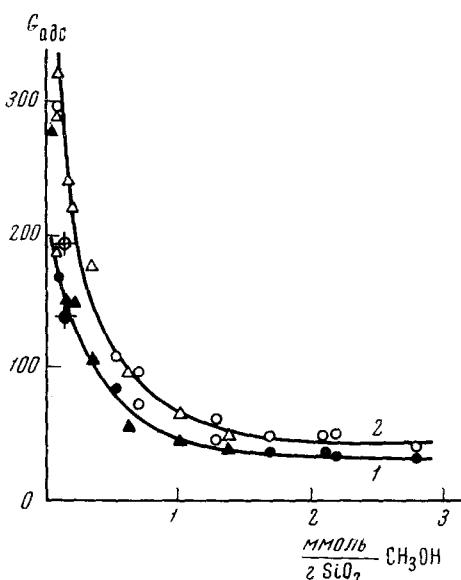


Рис. 13. Зависимость радиационно-химических выходов кислородсодержащих продуктов от количества метанола, адсорбированного на поверхности силикагеля¹³⁶: 1 — (CH₂OH), 2 — CH₂O

зующихся в объеме твердого тела (SiO₂, Al₂O₃), а величина удельной поверхности, размер пор и глобул и степень заполнения поверхности не оказывают влияния на процесс.

Поскольку независимо от степени заполнения поверхности все свободные носители заряда эффективно захватываются адсорбированными

ТАБЛИЦА 2
Значения $G_{\text{адс}}$ и $G_{\text{общ}}$ для радиационно-катализитического превращения метанола на силикагеле при различных степенях заполнения поверхности¹³⁵

Степень заполнения, %	$G_{\text{адс}}$, молекул/100 eV	$G_{\text{общ}}$, молекул/100 eV
3,8	1970	4,8
17,5	370	4,2
53	120	4,2
100	70	4,4

Как следует из табл. 2, для силикагеля среднее значение $G_{\text{общ}}$ составляет 4,4. Согласно электрофизическим измерениям², для некоторых изоляторов средняя энергия образования пары носителей заряда составляет 20 eV. Поскольку считается, что для изоляторов эта величина равна устроенной ширине запрещенной зоны, можно предположить, что

в случае диэлектриков типа SiO_2 выход пары носителей заряда на 100 eV поглощенной энергии лежит в пределах 4—5. Удовлетворительное согласие с экспериментальным значением 4,4, может служить дополнительным доводом в пользу предположения о том, что практически все избыточные носители заряда, образующиеся в объеме диэлектриков, участвуют в радиационно-химическом процессе на поверхности.

Этот вывод косвенно подтверждается также в ряде других исследований. Так, в работе Рожо и Хенца¹³⁴ найдено, что при разложении изопропилбензола на предварительно облученном силикагеле при -196° выход бензола (определенный по начальному участку кинетической кривой), был равен 4. При радиационно-катализическом дезактивировании адсорбированного изопропилбензола при комнатной температуре выход $G_{\text{общ}}$, составлял 2. Следует заметить, что эта величина была определена не по кинетической кривой зависимости от дозы, а при сравнительно большой поглощенной дозе, поэтому найденное значение радиационно-химического выхода может быть заниженным. По мнению авторов, эффективность захвата носителей тока адсорбированными молекулами близка к 100%.

В работе Рабе и Аллена¹¹² были получены кривые зависимости выхода продуктов радиолиза от степени заполнения поверхности ряда твердых тел азоэтаном (рис. 7). Во всех случаях, за исключением окиси магния, выход продуктов радиолиза азоэтана возрастал с увеличением степени заполнения поверхности до заполнения, соответствующего монослою, а скорость реакции при этом уменьшалась. Авторы полагают, что область действия возбуждений, создаваемых облучением в твердом теле, достаточно велика, а адсорбированные молекулы конкурируют за энергию, передаваемую твердым телом.

Таким образом, вывод о полном использовании избыточных носителей тока, образующихся в объеме твердого тела, в радиационно-химическом процессе на его поверхности, является, по-видимому, общим для твердых тел типа диэлектриков.

Из анализа имеющихся в литературе данных видно, что использование ионизирующего излучения в гетерогенном катализе — открывает новую область проявления электронных факторов, позволяющую выявить роль свободных и локализованных носителей электрических зарядов в элементарных актах катализических процессов и наметить пути управления этими процессами.

Применение ионизирующей радиации дает возможность проверить некоторые положения электронной теории катализа, сформулировать новые теоретические проблемы и наметить дальнейшие направления экспериментальных исследований элементарных актов катализических и хемосорбционных процессов.

При использовании ионизирующей радиации удалось установить способность адсорбированных молекул служить «ловушками» для электронов и дырок и конкурировать с другими ловушками — примесями и структурными дефектами на поверхности твердых тел.

Как было показано в ряде исследований, создание избыточных носителей заряда в полупроводниках и изоляторах приводит во многих случаях к образованию на поверхности различного рода заряженных и радикальных форм, играющих существенную роль в катализических и хемосорбционных процессах.

С особенностями механизма радиационно-катализических процессов тесно связаны явления передачи энергии, поглощенной твердым телом, к молекулам, адсорбированным на его поверхности. Следует заметить, что вопросы передачи энергии весьма существенны и для катализических

процессов обычного типа, хотя элементарный механизм передачи, связанный с перемещением электрических зарядов, может быть различным в этих двух случаях. Для катализаторов обычных окислительно-восстановительных процессов одним из существенных факторов является ширина запрещенной зоны. Этот фактор имеет также принципиально важное значение для радиационно-катализитических процессов. Однако в случае радиационного катализа, в противоположность обычному катализу, наиболее активными катализаторами являются твердые тела с большой шириной запрещенной зоны.

Как было показано на ряде примеров, увеличение активности радиационных катализаторов с ростом ширины запрещенной зоны связано с рекомбинационным механизмом взаимодействия заряженных комплексов адсорбат — дырка с электроном, поступающим из зоны проводимости. В связи с этим особый интерес представляет сопоставление ширины запрещенной зоны с энергией разрыва той или иной связи в реагирующих молекулах. Такое сопоставление намечает некоторые принципы подбора радиационно-активных катализаторов.

При изучении природы активных центров катализаторов, их возможного строения, роли свободных носителей зарядов, и их участия в элементарных стадиях каталитических процессов оказывается эффективным применение ионизирующего излучения в качестве мощного фактора, изменяющего концентрацию носителей электрических зарядов и приводящего к их локализации на биографических дефектах поверхности.

Существенно отметить наблюдаемую в некоторых случаях аналогию между природой активных центров, образующихся при обычных способах приготовления катализаторов, и активными центрами типа радиационных дефектов.

Таким образом, можно полагать, что дальнейшее развитие сравнительно молодой области науки о радиационно-катализитических процессах представит большой интерес для понимания элементарных актов катализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Динс, Д. Виннайд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.
- В. С. Вавилов, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, М., 1963.
- М. Н. Гайсинский, Ядерная химия, ИЛ, М., 1961.
- Б. В. Будылин, А. А. Воробьев, Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, М., 1962.
- G. H. Vipeyuard, Disc. Faraday Soc., 1961, 7.
- Л. В. Писаржевский, Избр. труды в области катализа, Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 41.
- С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. Катализ, Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 9.
- Сб. Проблемы кинетики и катализа, г. 8, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 79.
- Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
- Ф. Ф. Волькенштейн, В. Г. Бару, Усп. химии, 37, 1685 (1968).
- Ф. Ф. Волькенштейн, В. Г. Бару, ЖФХ, 62, 1317 (1968).
- Ф. Ф. Волькенштейн, Кинетика и катализ, 2, 481 (1961).
- Th. Th. Wolkenstein, Disc. Faraday Soc., 1961, 209.
- В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1935.
- V. Baru, Th. Wolkenstein, Ztschr. Phys. Chem., 228, 193 (1965).
- R. Coekelbergs, A. Cuccia, G. Decot, L. Degols, A. Frennet, G. Lienard, L. Timmerman, Industrial uses of large radiation sources, 2, Vienna, 1963.
- E. H. Taylor, J. Chem. Educ., 36, 396 (1959).
- E. H. Taylor, H. W. Kohn, G. E. Moore, Large Rad. Sources Ind., 2, 199 (1960).
- M. H. Haissinsky, Jaderna energie, 7, 73 (1961).

20. E. H. Taylor, Nucleonics, **20**, 53 (1962).
21. E. H. Taylor, Pure Appl. Chem., **9**, 409 (1964).
22. R. Coekelbergs, A. Cricq, A. Frennet, Adv. Catalysis, **13**, 55 (1962).
23. E. H. Taylor, I. A. Wethington, J. Am. Chem. Soc., **76**, 971 (1954).
24. E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Phys. Chem., **63**, 500 (1959).
25. E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Am. Chem. Soc., **79**, 252 (1957).
26. M. Nachman, I. Maxim, T. Braun, J. Phys. Chem. Solids, **20**, 307 (1961).
27. T. Braun, I. Maxim, Nature, **192**, 548 (1961).
28. E. I. Gibson, P. W. Clarke, Там же, **180**, 140 (1957).
29. X. M. Минаев, М. А. Марков, Ю. С. Ходаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1227.
30. X. M. Минаев, Ю. С. Ходаков, Там же, **1961**, 1430.
31. Н. С. Andersen, G. Сohn, C. D. Keith, P. N. Rylander, Nuclear Sci. Abstr., **15**, 1404 (1961).
32. G. Donald, J. Phys. Chem., **66**, 510 (1962).
33. П. Тетени, Л. Бабернич, ДАН, **143**, 616 (1962).
34. Н. Е. Farnsworth, R. F. Woodcock, Ind. Eng. Chem., **49**, 258 (1957).
35. Т. Hamashina, Н. Е. Farnsworth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Development, **2**, 34 (1963).
36. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., **63**, 966 (1959).
37. H. W. Kohn, E. H. Taylor, II Internat. Congr. on Catalysis, Paris, 1960, т. 2, стр. 1461; Paris, 1961.
38. Р. В. Weisz, F. E. Swegler, J. Chem. Phys., **23**, 1567 (1955).
39. R. J. Mikovsky, R. В. Weisz, J. Catalysis, **1**, 345 (1962).
40. N. I. Stevens, E. A. Major, R. C. Reid, J. Phys. Chem., **66**, 2613 (1962).
41. A. MacKenzie Peebles, J.-G. Gran, Sh. Ohano, J. chim. phys., **62**, 711 (1965).
42. Т. В. Цецхладзе, Т. Ш. Каландадзе, Тр. Ин-та физики АН Груз. ССР, **6**, 61.
43. D. Bergman, Ztschr. phys. Chem., **225**, 389 (1964).
44. J. Toshirō, S. Masakatsu, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1801 (1965).
45. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, Кинетика и катализ, **2**, 296 (1961).
46. H. W. Kohn, J. Chem. Phys., **33**, 1588 (1960).
47. H. W. Kohn, Nature, **184**, 630 (1959).
48. E. H. Taylor, Nucleonics, **20**, 153 (1962).
49. H. W. Kohn, J. Catalysis, **2**, 208 (1963).
50. H. W. Kohn, E. H. Taylor, Там же, **2**, 32 (1963).
51. Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Ю. А. Мищенко, Г. Б. Парийский, ДАН, **157**, 384 (1964).
52. Г. Б. Парийский, Ю. А. Мищенко, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **6**, 625 (1965).
53. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, Там же, **6**, 842 (1965).
54. G. F. Shipman, J. Phys. Chem., **70**, 1120 (1966).
55. J. H. Lunsford, T. W. Leland, Там же, **66**, 2591 (1962).
56. J. Hoigne, D. Ballantine, Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, **14**, 221 (1963).
57. J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., **68**, 2312 (1964).
58. G. M. Shwab, A. Konrad, J. Catalysis, **3**, 274 (1964).
59. A. J. Leffler, B. Ostag, Там же, **5**, 74 (1966).
60. R. R. Hentz, J. Phys. Chem., **66**, 2714 (1962); **68**, 2889 (1964).
61. R. R. Hentz, L. M. Pekey, R. H. Williams, J. Phys. Chem., **70**, 731 (1966).
62. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, ДАН, **143**, 1152 (1962).
63. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1515.
64. Г. Н. Пирогова, В. И. Спицын. Кинетика и катализ, **5**, 1034 (1964).
65. P. I. Lucchesi, D. L. Bader, G. Longwell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3235 (1959); **82**, 4530 (1960).
66. Turkevich, Ikava, Nozaki, см. ¹⁶, т. 2, стр. 41.
67. G. Barter, C. D. Wagner, J. Phys. Chem., **69**, 491 (1965).
68. A. Mitsutani, T. Equchi, Y. Hamamoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 695 (1965).
69. R. R. Hentz, J. Phys. Chem., **66**, 2714 (1962); **68**, 2889 (1964).
70. Г. М. Панченков, В. И. Яковлев, Л. Л. Козлов, Ю. М. Жоров, Д. А. Кузовкин, ЖФХ, **36**, 1113 (1962).
71. А. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. Н. Митрофанова. Химия высоких энергий, **2**, 359 (1968).
72. Б. М. Вул, Физика твердого тела, **3**, 2664 (1961).
73. T. Barr, R. Roberts, Nature, **184**, 1061 (1959).
74. A. J. Teller, F. L. Poska, H. A. Davies, Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **11**, 123 (1961).

75. R. Coekelbergs, R. Collin, A. Cuiscq, J. Decot, L. Degols, L. Timmerman, *J. Catalysis*, **7**, 85 (1967).
76. А. А. Баландин, В. И. Спицын, И. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, *ДАН*, **121**, 495 (1958); **137**, 628 (1968).
77. А. А. Баландин, В. И. Спицын, И. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 565.
78. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, *ЖФХ*, **39**, 478 (1965).
79. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, *Кинетика и катализ*, **6**, 735 (1965).
80. В. И. Спицын, А. А. Баландин, И. Е. Михайленко, Н. П. Добросельская, *ДАН*, **146**, 1128 (1962).
81. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, *ЖФХ*, **39**, 258 (1965).
82. A. A. Balandin, V. J. Spitsyn, N. P. Dobrosel'skaja, I. E. Mikhajlenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 299 (1964).
83. V. J. Spitzyn, *Ztschr. Phys. Chem.*, **226**, 360 (1964).
84. N. A. Kgochn, H. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1919 (1961); **67**, 1497 (1963).
85. Г. Н. Пирогова, В. И. Спицын, *Кинетика и катализ*, **5**, 1034 (1964).
86. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, *ДАН*, **140**, 1090 (1961), **143**, 1152 (1962).
87. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1515.
88. В. И. Спицын, И. Максим, Г. Н. Пирогова, И. Е. Михайленко, П. Н. Кадочиков, *ДАН*, **141**, 1143 (1961).
89. И. Максим, Т. Браун, Г. Гланц, *Кинетика и катализ*, **5**, 90 (1964).
90. А. О. Аллен, Д. М. Кэфрей, Изотопы и излучения в химии. Тр. Всес. научно-техн. конф. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 135.
91. J. M. Cafrey, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **62**, 33, 1958; **63**, 879 (1959).
92. A. O. Allen, *Radiation Res. Suppl.*, **2**, 471 (1960).
93. J. W. Sutherland, A. O. Allen, *Large Radiation Sources in Industry Warszaw*, 1959, **11**, III Intern. Atomic Energy Agency, Vienna (1960).
94. J. W. Sutherland, A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1040 (1961).
95. А. А. Гезалов, Г. М. Жаброва, *Кинетика и катализ*, **7**, 465 (1967).
96. Ш. А. Абляев, С. В. Стародубцев, Радиационные эффекты на поверхностях гелей, Изд. АН Уз. ССР, Ташкент, 1964.
97. Ю. А. Колбановский, Ю. В. Пепеляев, *Кинетика и катализ*, **6**, 237 (1965).
98. А. В. Топчиев, Ю. А. Колбановский, А. С. Полак, Ю. А. Хант, Э. Б. Шлихтер, *Нефтехимия*, **1**, 105 (1961).
99. Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Э. Б. Шлихтер, *ДАН*, **136**, 147 (1961).
100. Ю. А. Колбановский, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. С. Щербакова, *ДАН*, **129**, 145 (1959).
101. Ю. А. Колбановский, Ю. Б. Пепеляев, Л. С. Полак, *Нефтехимия*, **3**, 124 (1963).
102. Радиолиз углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 99.
103. R. R. Hentz, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1470 (1961); **66**, 1625 (1962).
104. R. Coekelbergs, A. Cuiscq, A. Freynet, J. Decot, L. Timmerman, *J. chim. phys.*, **60**, 891 (1963).
105. R. N. Ditz, In Chin Chu, M. Steinberg, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **7**, 314 (1964).
106. Дж. Сазерланд, Д. Сети, Р. Гудрич, Доклад В-116 на XX Междунар. конгр. по теоретической и прикладной химии, М., 1965.
107. См. ⁹³, т. 1, стр. 191.
108. R. Coekelbergs, A. Cuiscq, I. Decot, A. Freynet, *J. chim. phys.*, **60**, 899 (1963).
109. В. И. Владимира, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парицкий, *ДАН*, **143**, 101 (1963).
110. Г. М. Жаброва, В. Б. Казанский, В. И. Владимира, Б. М. Каденаци, Г. Б. Парицкий, *Нефтехимия*, **4**, 753 (1964).
111. В. И. Владимира, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парицкий, *ДАН*, **164**, 361 (1965).
112. G. M. Zhabrova, V. I. Vladimirova, B. M. Kadenatsi, V. B. Kazanskii, G. B. Paritskii, *J. Catalysis*, **6**, 411 (1966).
113. Г. М. Жаброва, В. И. Владимира, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парицкий, *ЖФХ*, **61**, 1898 (1967).
114. В. И. Владимира, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, *Кинетика и катализ*, **6**, 1112 (1967).
115. J. G. Rabe, B. Rabe, A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3887 (1964).
116. J. G. Rabe, B. Rabe, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1098 (1966).

117. Ю. А. Сорокин, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, ДАН, **159**, 1385 (1964).
118. Ю. А. Сорокин, В. Ф. Захаров, С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, ЖФХ, **40**, 2468 (1966).
119. А. Г. Котов, Ю. А. Сорокин, С. Я. Пшежецкий, ДАН, **166**, 1386 (1966).
120. В. С. Гутырян, А. А. Качан, Ю. А. Колбановский, Ю. К. Пезельский, Л. С. Полак, ДАН УССР, **1**, 82 (1964).
121. З. Л. Крылова, П. И. Долин, Кинетика и катализ, **7**, 977 (1966).
122. В. И. Владимирова, Канд. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1967.
123. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Кинетика и катализ, **5**, 184 (1964).
124. С. Mechelynck-David, F. Provoost, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, **10**, 191 (1961).
125. О. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, ДАН, **153**, 1373 (1963).
126. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Ю. А. Морозов, И. И. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цейтлин, ДАН, **158**, 141 (1964).
127. Е. В. Егоров, Ю. А. Морозов, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, сер. хим. **1965**, 2071.
128. В. Е. Глушнев, Ю. А. Колбановский, П. И. Паталах, Л. С. Полак, В. Т. Попов, В. А. Шахрай, Кинетика и катализ, **5**, 196 (1964).
129. В. Г. Березкин, Ю. А. Колбановский, Э. А. Кязимов, В. П. Пахомов, В. И. Шабуркина, Нефтехимия, **1**, 141 (1967).
130. Н. W. Kahn, J. Phys. Chem., **68**, 3129 (1964).
131. J. L. Magp, App. Rev. Phys. Chem., **12**, 389 (1959).
132. В. В. Стрелко, К. А. Супруненко, Журн. теор. и прикл. химии, **2**, 694 (1966).
133. О. В. Крылов, Катализ неметаллами, Химия, 1967, стр. 237.
134. E. A. Rojo, R. R. Hentz, J. Phys. Chem., **70**, 2919 (1966).
135. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, П. Г. Кривенкова, И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, **172**, 629 (1967).
136. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, П. Г. Кривенкова, И. Е. Неймарк, Химия высоких энергий, **1**, 576 (1967).
137. В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Колloid. ж., **27**, 279 (1965).
138. В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Укр. хим. ж., **31**, 1149 (1965).

Институт химической физики
АН СССР, Москва
