

УДК 542.97

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С НОСИТЕЛЕМ И ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*А. А. Слинкин и Э. А. Федоровская*

В обзоре рассмотрено состояние вопроса о применении теории граничного слоя металл—полупроводник к исследованию каталитических свойств нанесенных металлических катализаторов. На основании зависимости каталитической активности от дисперсности нанесенного металла обсуждены работы, касающиеся структуры высокодисперсных металлических кристаллов в таких катализаторах и возникающих в них аномальных адсорбционных и каталитических центров.

Библиография — 103 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1857
II. Электронные представления о взаимодействии металла с носителем . . . .	1858
III. Влияние дисперсности и природы носителя на каталитическую активность нанесенных металлов . . . . .	1866

### I. ВВЕДЕНИЕ

Последние 15—20 лет были исключительно плодотворными для развития каталитической химии, поскольку разработка новых теоретических концепций, базирующихся на достижениях теории твердого тела, и применение современных физических методов исследования, позволили глубже подойти к пониманию природы каталитического действия и структуры катализаторов.

Разработанная Волькенштейном, Хауффе и другими электронная теория катализа на полупроводниках, а также примененные Дауденом для объяснения каталитических свойств переходных металлов и сплавов представления о заполнении *d*-зоны, показали важную роль коллективных свойств твердого тела в явлениях катализа.

Широкое использование электрических, магнитных, оптических и других методов, направленных на подтверждение и проверку этих концепций, привело к их уточнениям и одновременно к возникновению новых представлений, основанных на теории кристаллического поля и поля лигандов. Наряду с коллективными свойствами твердого тела стали рассматривать локальные свойства данного иона или атома в решетке, определяемые его электронным строением и координацией.

Достаточно много внимания этим проблемам было уделено на IV Международном конгрессе по катализу в Москве и Симпозиуме по электронным явлениям в катализе.

В настоящем обзоре мы рассмотрим вопросы, связанные с коллективным и локальным взаимодействием, на примере нанесенных металлических катализаторов, представляющих значительную часть современных промышленных контактов.

В теоретическом плане представляет интерес выяснить такие вопросы, как природа взаимодействия металла с носителем, специфиче-

ские свойства малых металлических кристаллов, соотношение между их размером и каталитической активностью и селективностью, зависимость активности и селективности катализатора от природы носителя и т. д.

Последнее десятилетие ознаменовалось определенными успехами в исследовании металлов на носителях<sup>1</sup>, что было обусловлено развитием физических методов непосредственного исследования диспергированного металла: магнитного, электронной микроскопии, рентгеновского и электронографического анализа, хемосорбции СО и Н<sub>2</sub>. Были выполнены детальные исследования нанесенных платины<sup>2, 3</sup> и никеля<sup>4-8</sup> на разные носители, которые будут рассмотрены ниже.

В настоящем обзоре мы не ставили своей целью рассмотреть все работы по нанесенным металлическим катализаторам, выполненные в последние годы. В первую очередь нас интересовали примеры комплексного изучения катализаторов как с точки зрения структуры и физических свойств, так и с точки зрения надежного определения каталитической активности.

## II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛА С НОСИТЕЛЕМ

Длительное время существовало мнение<sup>9</sup>, что роль носителя в смешанном контакте металл — носитель сводится лишь к структурному усилению, т. е. к защите диспергированного металла от спекания, сохранению его высокоразвитой поверхности и ориентации кристаллов. С развитием электронных представлений в катализе в работах Рогинского<sup>10</sup>, Волькенштейна<sup>11</sup>, Хауффе<sup>12</sup>, Даудена<sup>13</sup> и др. появился новый взгляд на роль носителя, представленный трудами Шваба и его школы<sup>14</sup>.

Сущность электронной теории катализа сводится к тому, что между концентрацией носителей тока и положением уровня Ферми в твердом теле, с одной стороны, и каталитической активностью твердого тела, с другой, — существует хотя и не непосредственная, но явная связь. В таком случае изменение полупроводниковых свойств носителя, по мнению Шваба, должно воздействовать на электронные свойства находящегося в контакте с ним металла и, следовательно, облегчать или затруднять протекание каталитической реакции, поскольку и сам акт каталитической реакции, и предшествующая ему хемосорбция реагентов сопровождаются перераспределением электронной плотности между катализатором и субстратом.

Экспериментальное подтверждение гипотезы Шваба можно было получить путем изучения модельной реакции известного типа, в качестве которой было выбрано дегидрирование муравьиной кислоты. Исходя из представлений о том, что эта реакция сопровождается переходом электронов от молекул муравьиной кислоты к нанесенному металлу, можно было предположить, что повышение уровня Ферми металла за счет электронного взаимодействия с полупроводником приведет к увеличению энергии активации дегидрирования и, наоборот, понижение уровня Ферми уменьшит энергию активации процесса. Такое исследование выполнили Шваб с сотр.<sup>15</sup> на следующих катализаторах: металлических никеле, кобальте и серебре, напыленных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированную различными добавками в количестве 2—5 мол. %. Окись алюминия, прокаленная при температуре выше 900°, обладает *n*-проводимостью и не активна в отношении реакции дегидрирования муравьиной кислоты. Добавки окислов металлов низшей валентности (NiO, BeO) понижают электропроводность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тогда как добавки окислов высшей валентности (GeO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>) повышают ее. Легированные носите-

ли прокаливали при  $1050^\circ$ , после чего на них напыляли в вакууме пленки никеля, кобальта и серебра. Для сравнения было изучено дегидрирование муравьиной кислоты на пленках, напыленных на соответствующие массивные металлы.

В полном согласии с ожидаемым эффектом энергия активации реакции оказалась пониженной по сравнению с чистой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в случае легирования окислами  $\text{NiO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и повышенной — в случае  $\text{TiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . Авторы попытались экспериментально доказать переход электронов из окиси алюминия с добавкой  $\text{TiO}_2$  в металл путем измерения намагниченности насыщения никеля и сравнения величины магнитного момента насыщения с магнитным моментом никеля на чистой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Авторы предполагали, что частицы металла очень малы и находятся в тесном контакте с носителем. В работе приведены (рис. 1) термомагнитные кривые для трех катализаторов:  $\text{Ni}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и  $\text{Ni}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$  в интервале температур от 77 до  $293^\circ\text{K}$  и проведена экстраполяция к  $0^\circ\text{K}$ , в результате которой магнитный момент в случае носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  оказался наибольшим, а в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$  — наименьшим из трех.

Следующая работа Шваба<sup>16</sup> была выполнена на никеле, нанесенном на  $n$ -полупроводник  $\text{ZnO}$  с добавкой  $\text{Li}^+$ , приводящей к уменьшению проводимости, и  $\text{Ga}^{3+}$ , увеличивающей проводимость. Катализаторы получали прокаливанием смеси нитратов с последующим восстановлением, в результате чего, по мнению авторов, никель получался в виде мелких кристаллитов в матрице  $\text{ZnO}$ . Была изучена другая донорная реакция — гидрирование этилена. Скорость гидрирования этилена, отнесенная к 1 г никеля, повышена, если  $\text{ZnO}$  содержит меньшее число электронов проводимости, т. е. при введении добавок  $\text{Li}^+$ , и понижена, если концентрация электронов проводимости в  $\text{ZnO}$  увеличивается (при введении  $\text{Ga}^{3+}$ ).

С изложенных позиций Шваб рассматривает также свойства катализаторов синтеза аммиака<sup>14</sup>. По его мнению, решающую роль здесь играет добавка окиси калия, которая оказывает на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  такое же действие, как  $\text{V}_2\text{O}_5$  (в работе<sup>15</sup>), т. е. понижает концентрацию электронов проводимости. Поскольку синтез аммиака является сложным процессом, на катализаторах синтеза аммиака с добавкой  $\text{K}_2\text{O}$  и без нее была изучена более простая реакция дегидрирования муравьиной кислоты. Введение 1%  $\text{K}_2\text{O}$  приводит к снижению энергии активации от 18 ккал/моль до 13 ккал/моль, а введение 2%  $\text{K}_2\text{O}$  — до 7 ккал/моль. При добавлении окисла высшей валентности —  $\text{GeO}_2$ , увеличивающего проводимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается обратный эффект — энергия активации возрастает до 23 ккал/моль. Таким образом, по мнению Шваба, не остается сомнений в том, что при дегидрировании муравьиной кислоты добавки к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывают решающее влияние как на электропроводность окиси алюминия, так и на каталитическую активность железа.

Аналогичный подход применили Сабо и Шольмоши<sup>17</sup> при изучении разложения муравьиной кислоты на катализаторах  $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}-\text{TiO}_2$ , в которых носители были легированы ионами различной валентности ( $\text{Be}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ), изменяющими их проводимость. Чистые и легированные носители прокаливали при  $900^\circ$ , после чего пропитывали нитра-

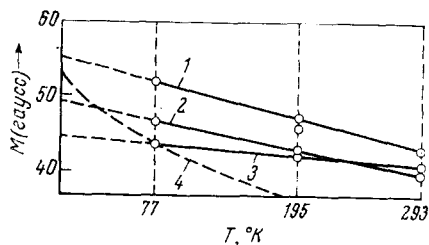


Рис. 1. Термомагнитные кривые  $\text{Ni}$  на носителях: 1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ ; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ; 4 — форма термомагнитной кривой для малых частиц никеля

том никеля и восстанавливали водородом. В отличие от работ Шваба в данном случае определялась степень восстановления никеля по количеству водорода, выделяющегося при растворении катализатора в хлорной кислоте. Мерой активности также служила энергия активации реакции дегидрирования муравьиной кислоты. На чистых  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ni}$  процесс протекает с энергией активации, равной соответственно 31 и 24,6 ккал/моль. При нанесении  $\text{Ni}$  на  $\text{TiO}_2$  в количестве 0,2—3% энергия активации понижается и становится равной 22,0 ккал/моль. Введение в носитель 2%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  повышает его электропроводность, и энергия активации возрастает на 2 ккал/моль; добавка 1—5%  $\text{V}_2\text{O}_5$  понижает и электропроводность, и энергию активации. Легирование носителя окисью хрома приводит к обратному эффекту: по данным Хауффе, добавка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  к  $\text{TiO}_2$  повышает проводимость последней, но Сабо и Шольмоши обнаружили, что при этом энергия активации понижается. Авторы полагают, что проводимость этой системы зависит от того, в какой атмосфере проводятся измерения и что в восстановительной атмосфере проводимость легированной двуокиси титана уменьшается, т. е. ионы  $\text{Cr}^{3+}$  действуют как другие ионы низшей валентности. Что касается катализаторов  $\text{Ni—Cr}_2\text{O}_3$ , то легирование окиси хрома двуокисью титана (0,5—5%) повышает, а закисью никеля (0,3—5%) понижает энергию активации в соответствии с аналогичным влиянием добавок на электропроводность носителя. Авторы изучили также влияние температуры (400 и 500°) и продолжительности (1—10 час) восстановления на энергию активации реакции разложения муравьиной кислоты. В обоих случаях при 500° и с увеличением длительности восстановления энергия активации увеличивалась. Этот факт, по мнению Сабо и Шольмоши, объясняется тем, что при большей полноте восстановления в системах уменьшается содержание контактов  $\text{Ni/NiO}$ , которые, как было показано авторами ранее<sup>18</sup>, активнее в реакции разложения муравьиной кислоты, чем чистый  $\text{Ni}$ . В случае катализаторов  $\text{Ni—Cr}_2\text{O}_3$  было показано, что образующаяся шпинель является лучшим носителем для  $\text{Ni}$ , чем чистая окись хрома, что обуславливает понижение энергии активации реакции до 7 ккал/моль с повышением температуры прокаливания носителя, содержащего 5%  $\text{NiO}$ .

Влияние окислов металлов с электронной проводимостью на каталитические свойства никеля в реакции превращения циклогексана изучали Лангенбек, Неринг и Дрейер<sup>19</sup>. Авторы нашли, что присутствие в катализаторах *n*-полупроводниковых окислов:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  — резко изменяет селективность процесса в сторону дегидрирования циклогексана до бензола. В данной работе было изучено несколько серий препаратов. Сначала окись цинка вводили как третий компонент в катализаторы  $\text{Ni—MgO}$  и  $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3$  на стадии совместного осаждения оксалатов или гидроокисей, и тройные контакты давали значительно больший выход бензола, чем двойные контакты, не содержащие  $\text{ZnO}$ . Затем авторы нашли, что для получения высокой дегидрирующей активности достаточно механически смешивать  $\text{ZnO}$  с теми же бинарными катализаторами или даже добавлять к ним цинковую пыль. Кроме того, в качестве примесей испытывали  $\text{CdO}$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Малая добавка  $\text{CdO}$  оказалась весьма эффективной, но уже при температуре несколько выше 300°  $\text{CdO}$  восстанавливается водородом до металлического кадмия, который затем испаряется из объема катализатора и селективность катализатора становится такой же, как и без добавки. Введение  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  оказывает заметное действие только на катализатор  $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3$ , а добавки окислов, не являющихся *n*-полупроводниками ( $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), не влияют на свойства никеля. Объяснение наблюдаемых эффектов Лангенбек и сотр. так же,

как Шваб, видят в возможности перехода электронов *n*-полупроводниковых окислов в *3d*-оболочку никеля, что приводит к следующему: 1) активация водорода с переходом электронов на никель, как необходимое условие деструктивного гидрирования циклогексана до метана, в результате заполнения *3d*-зоны никеля становится недостаточной, 2) уменьшается и возможность перехода электронов от молекулы циклогексана к никелю и, следовательно, деформации хемосорбированной молекулы, приводящей к разрыву C—C-связей, т. е. к деструкции. Возможно, что в действительности дегидрирование, а не разложение до метана, является следствием обеих перечисленных причин. Важно отметить другую особенность: промоторами являются окислы, которые в условиях реакции частично восстанавливаются до металла, способного образовать сплав с никелем<sup>20</sup>, что в итоге также приводит к заполнению *3d*-зоны никеля. Провести четкую грань между электронным влиянием *n*-полупроводникового окисла и эффектом образования сплава на основании имеющихся данных, по мнению авторов, невозможно. Главный результат работы заключается в том, что увеличивающее селективность действие окиси цинка является следствием изменения электронных свойств никеля.

Продолжением рассмотренной работы является выполненное Нерингом и Дрейером<sup>21</sup> подробное исследование реакций циклогексана в присутствии катализатора Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легировалась TiO<sub>2</sub> и ThO<sub>2</sub>.

Авторы попытались объяснить наблюдаемую зависимость дегидрирующей активности катализатора от состава окисного носителя на основе найденных изменений электропроводности носителя. Добавки ThO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> вводили на стадии совместного осаждения гидроокисей. Для измерения электропроводности носители прокаливали при 1200° (с ThO<sub>2</sub>) и при 1050° (с TiO<sub>2</sub>), так как попытки измерять электропроводность образцов, прокаленных при 900°, не увенчались успехом из-за нестабильности результатов. Измерения электропроводности проводили в токе водорода. Электропроводность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками ThO<sub>2</sub> обнаружила резкий максимум при содержании ThO<sub>2</sub> 1—2%, а в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> таковой отсутствует, и электропроводность растет при увеличении содержания TiO<sub>2</sub> сначала быстро (до ~5%), а затем медленно вплоть до 100%. Никель наносили пропиткой носителя формиатом никеля и после восстановления его содержание в катализаторах составляло 5 вес.%. Разложение циклогексана изучали при 400° и нашли, что в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ThO<sub>2</sub> максимальный процент бензола в конденсате соответствует содержанию 10% добавки, а в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> — 1%, т. е. в тех областях, где отсутствуют экстремумы электропроводности. Была также сделана попытка сопоставить наблюдаемые изменения каталитической активности с измененной величиной общей поверхности контактов. Оказалось, что в обеих системах, действительно, наблюдается резкое уменьшение поверхности в области малых добавок. В случае TiO<sub>2</sub> уменьшение поверхности происходит в той же области составов, где находится максимум процента дегидрирования, но в случае ThO<sub>2</sub> так и остается непонятным, почему максимум электропроводности и активности не совпадают. В работе дается ставшее традиционным в такого рода исследованиях обсуждение полученных результатов с точки зрения изменения электронных свойств носителя. Авторы полагают, что причина высокой дегидрирующей активности катализатора Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Зелинского и Комаревского<sup>22</sup> заключается в модифицировании свойств никеля электронами проводимости слабо *n*-проводящей окиси алюминия. Поскольку добавка окислов высшей валентности повышает электропроводность любого *n*-полупроводника, в том числе и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то обнаруженное в работе увеличение селективности при добавках ThO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> приписывается исключительно этому эффекту.

Мы рассмотрели группу работ, объединенных общим подходом к проблеме каталитических свойств металла на носителях. Работа Шваба<sup>15</sup> была пионерской в этом направлении и стимулировала дальнейшие исследования. Однако, на наш взгляд, эта и последующие работы вызывают серьезные возражения.

Во-первых, необходимым условием постулированного перехода электронов от носителя к металлу и обратно по аналогии с явлениями в контактном слое металл — полупроводник является тесный контакт двух фаз и достаточная величина поверхности раздела, которая может быть достигнута лишь в результате высокой дисперсности нанесенного металла. Но и в этом случае, как указывал Блок в дискуссии по докладу Сабо на 2-м Конгрессе по катализу<sup>23</sup>, даже если размер частиц металла настолько мал, что в них содержится от 1000 до 10 000 атомов, перенос заряда вряд ли может изменить концентрацию электронов и уровень Ферми в металле. Посмотрим, выполняется ли указанное условие в рассматриваемых работах. Во всех случаях носители прокаливались при температурах порядка 1000° и, следовательно, обладали очень малой поверхностью, поэтому трудно поверить, что в этих условиях размер частиц никеля был достаточно малым. В работе<sup>15</sup> авторы, полагая, что имеют дело с мелкодисперсным никелем, привели в качестве основного довода в пользу перехода электронов из носителей изменение магнитного момента насыщения никеля с введением легирующих добавок. Однако, форма термомagnetных кривых, приведенных на рис. 1, типична для крупнокристаллического металла, а небольшие различия в намагниченности трех катализаторов при 77° К, самой низкой температуре измерения, очевидно, были обусловлены различной степенью восстановления, которую авторы полагали равной 100% и специально не проверяли. При правильной экстраполяции к 0° К с учетом степени восстановления авторы должны были получить одно и то же значение намагниченности насыщения, а не три разных величины. В работе<sup>16</sup> основное исходное положение авторов о том, что Ni в катализаторах присутствует в виде малых частиц в матрице из ZnO, не доказано и противоречит данным, полученным в работе<sup>24</sup>, в которой было показано, что окись цинка стабилизирует кристаллы никеля размером 360—400 Å.

Во-вторых, в рассматриваемых работах приводится корреляция величины электропроводности, измеренной при 900°, с величиной энергии активации реакции, проведенной в интервале 250—400°. Совершенно очевидно, что при температурах каталитической реакции электронные свойства носителя могут быть иными.

В-третьих, энергия активации как мера активности не свободна от недостатков ввиду существования компенсационного эффекта, о котором и сообщают авторы работы<sup>15</sup>, между тем как в той же работе отсутствуют доказательства выполнения одного и того же кинетического уравнения для всех изученных катализаторов. В работе<sup>17</sup> обсуждаются изменения  $E_{\text{акт.}}$  на 2 ккал/моль, что лежит на границе точности эксперимента, по утверждению самих авторов, а в работах Лангенбека<sup>19</sup> об активности судят по проценту превращения циклогексана в бензол. Между тем задача обоснования тонких физических эффектов требует надежного сравнения каталитической активности<sup>25</sup>.

В-четвертых, в цитированных работах не рассматривается направление перехода электронов, т. е. переходят ли электроны в зону проводимости металла, не меняя его магнитных свойств, или заполняют уровни узкой  $d_e$ -зоны, изменяя магнитный момент насыщения атома Ni. Хотя в настоящее время неизвестно, участвуют ли  $d$ -электроны, определяющие магнитные свойства ферромагнетиков, в электропроводности<sup>26</sup>, направ-

ление этого перехода следует определить, поскольку оно существенно для обсуждения каталитических свойств. Если переход электрона осуществляется с изменением магнитного момента, т. е. эффект аналогичен действию диамагнитных металлов, вводимых в Ni, то, по теории Даудена, это должно сопровождаться уменьшением каталитической активности. Если же электрон переходит в зону проводимости Ni, поскольку у него самого концентрация носителей тока очень велика.

Чтобы уяснить физическую сущность обсуждаемого эффекта переноса заряда, рассмотрим подробнее явления, возникающие на границе металл — полупроводник. Допустим, в контакте находятся *n*-полупроводник с работой выхода  $\varphi_n$  и металл с работой выхода  $\varphi_m$ , причем  $\varphi_m > \varphi_n$  (рис. 2).

Поскольку  $\varphi_n < \varphi_m$ , то электроны из полупроводника будут переходить в металл до тех пор, пока их химические потенциалы (уровни Ферми) не сравняются. В результате слой полупроводника, примыкающий к металлу, обедняется носителями тока и заряжается положительно, а слой металла — заряжается отрицательно. На границе возникает потенциальный барьер, называемый барьером Шоттки, который играет существенную роль в создании выпрямляющих контактов.

Из приведенного рассмотрения видно, что определяющая роль в контактных явлениях принадлежит не концентрации носителей тока в полупроводнике, а соотношению работ выхода металла и полупроводника. Между тем в цитированных работах проводилась корреляция между каталитической активностью и электропроводностью, а работа выхода вообще не принималась во внимание. Необходимо отметить, что изменение электропроводности при легировании полупроводника далеко не всегда симбатно с изменением работы выхода, например, для *n*-полупроводников.

Таким образом, для правильной оценки возникающего в граничном слое скачка потенциала необходимо, чтобы, во-первых, система могла быть описана с помощью теории Шоттки<sup>27\*</sup>; и, во-вторых, чтобы соотношение величин работы выхода обеих фаз не менялось под воздействием реакционной системы. Однако и эти условия являются необходимыми, но недостаточными. Как следует из теории поверхностного и контактного выпрямления, развитой в физике полупроводников<sup>28</sup>, скачок потенциала на границе раздела может быть обусловлен присутствием посторонних плохо проводящих слоев между металлом и полупроводником, например, пленок окислов (так называемые химические барьерные слои), а также в результате существования химических примесей или дефектов решетки на поверхности (так называемые поверхностные состояния). Кроме того, легирование часто влияет неконтролируемым образом и на такие факторы, определяющие каталитическую активность, как струк-

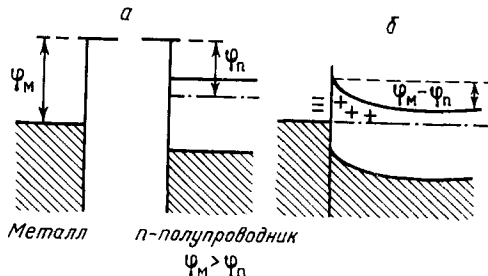


Рис. 2. Схема энергетических уровней в области контакта металл — полупроводник *n*-типа: а — до соприкосновения б — после соприкосновения

\* Это условие само по себе предполагает наличие тесного контакта двух фаз и развитой поверхности раздела, что достигается при высокодисперсном состоянии металла в катализаторе (см. выше).

тура решетки, пористость и размер зерен, т. е. на величину поверхности (примером может служить работа<sup>21</sup>). Из сказанного ясно, что состояние и свойства граничного слоя в системе металл — носитель обусловлены многими факторами, так что априорные суждения о переходе электронов из носителя в металл, основанные только на измерении электропроводности носителя, практически имеют малую ценность. В связи с этим в последнее время на электронную структуру полупроводниковых катализаторов стали воздействовать не легированием, а другими способами, например, облучением в процессе реакции видимым и УФ-светом<sup>29</sup>; (обзор новейших данных см. в<sup>30</sup>).

Носители, использованные в рассмотренных выше работах Шваба, Сабо и Неринга, представляли собой прокаленные окислы, обладающие слабо выраженными полупроводниковыми свойствами. Во всех этих работах электронное влияние носителя на каталитические свойства никеля оценивалось лишь качественно. Поэтому особый интерес представляет попытка количественно продемонстрировать промотирующий эффект электронного взаимодействия носителя и металла в реакции разложения муравьиной кислоты, предпринятая Баддуром и Дейбертом<sup>31</sup>. В качестве носителя был выбран германий, чистый и легированный 0,01% Zn, Sb и As, причем с помощью эффекта Холла были определены концентрация и подвижность носителей тока в соответствующих монокристаллах. Германий, легированный Zn, приобретает свойства *p*-полупроводника, а содержащий добавки Sb и As — *n*-полупроводников с известными концентрациями электронов проводимости. Носители готовили дроблением монокристаллов Ge с введенными добавками в вакууме во избежание окисления. Нанесение никеля проводили количественно путем разложения карбонила никеля, после чего определяли поверхность образцов ( $658\text{--}1143\text{ см}^2/\text{г}$ ) и рассчитывали число атомных слоев Ni, которое изменялось от 1 до 18,5. Для вычисления разности потенциалов на границе раздела Ni/Ge авторы применили теорию Шоттки<sup>27</sup>, описывающую контактные явления на границе металл — полупроводник, на том основании, что подобный расчет<sup>32</sup> для различных металлов, находящихся в контакте с кремнием, дал хорошее согласие с экспериментом. Зная работу выхода для Ni (4,96 эв) и Ge (4,78 эв), авторы оценили концентрацию электронов в граничном слое германия при 240° (температура реакции), равную  $1,4 \times 10^{15}$ , а также величину переноса электронов от германия к Ni для всех трех случаев легирования. Результаты определения электронных свойств германиевых носителей приведены в табл. 1.

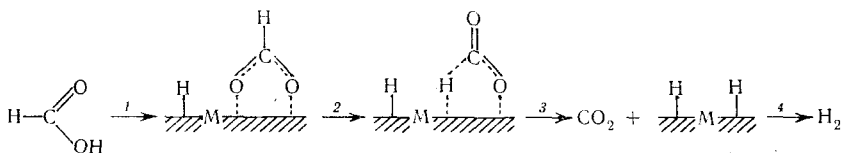
Активность чистого Ni и Ni/Ge-катализаторов в реакции дегидрирования муравьиной кислоты изучали в проточном реакторе, при температурах  $240 \pm 30^\circ$ , причем активность уменьшалась во времени и наиболее заметно на чистом никеле. В связи с этим активность оценивали по скорости процесса в начальный момент времени. Порядок реакции по муравьиной кислоте на Ni/Ge-катализаторах был близок к первому, а на чистом Ni — к нулевому. Помимо удельных скоростей, отнесенных к  $1\text{ м}^2$  общей поверхности, определялись энергии активации и предэкспоненциальные множители. Авторы установили, что с уменьшением числа атомных слоев Ni на носителях энергия активации резко увеличивается от 10 ккал/моль для 13—18 атомных слоев до 18—34 ккал/моль для соответственно 6 и 4 слоев. Однако вследствие компенсационного эффекта удельные скорости реакции отличались менее чем на порядок и, как было показано, увеличивались с числом атомных слоев, например, на Ni/Ge—Sb-катализаторах от  $4 \times 10^{-4}$  до  $22 \times 10^{-4}$  молей/час,  $\text{м}^2$  с ростом числа атомных слоев от 1 до 18. Интересно отметить, что удельная скорость дегидрирования муравьиной кислоты на чистом Ni на 3—4 порядка выше,

чем на нанесенном никеле. Авторы сопоставили удельную активность трех типов Ni/Ge-контактов (легированных Zn, Sb и As) и число слоев нанесенного никеля, т. е. толщину покрытия. Было показано, что в интервале 4—13 атомных слоев соотношение активностей постоянно и равно  $\text{Zn} : \text{Sb} : \text{As} = 1 : 3 : 4$ . Как видно из табл. 1, в этом же ряду величина переноса электронов увеличивается в 100 раз. Авторы подсчитали, что переход одного электрона из носителя на каждые  $10^5$  атомов Ni увеличивает активность последнего в дегидрировании муравьиной кислоты в 1,33—3 раза. По мнению авторов, это обусловлено тем, что лимитирующей ста-

ТАБЛИЦА 1

Тип носителя	Электронные свойства	
	Концентрация электронов проводимости $n$ при $210^\circ$ , $n_{\Sigma}$ , электронов/ $\text{см}^3$	Равновесный перенос заряда на границе раздела Ni—Ge $\sigma$ , электронов/ $\text{см}^2$
<i>p</i> -Полупроводник, легированный Zn	$3 \times 10^{16}$	$7,3 \times 10^{10}$
<i>n</i> -Полупроводники		
легирование Sb	$3,4 \times 10^{17}$	$5,3 \times 10^{11}$
легирование As	$2,4 \times 10^{19}$	$3,7 \times 10^{12}$

дией разложения муравьиной кислоты является диссоциативная хемосорбция последней с образованием на поверхности отрицательно заряженной форматной группы (стадия 1):



При этом электрон переходит от катализатора к молекуле муравьиной кислоты. Естественно, что повышение концентрации электронов проводимости в катализаторе должно облегчать эту стадию реакции. Таким образом, по мнению авторов, перенос электронов от носителя к металлу является очень важным фактором в катализе. Несмотря на то, что в целом рассматриваемая работа является хорошо задуманным и оригинальным физико-химическим исследованием, анализ ее результатов обнаруживает ряд слабых мест. Начать с того, что, как справедливо отмечают сами авторы, необходимым условием электронного взаимодействия на поверхности раздела металл — носитель является значительная величина этой поверхности, т. е. малый размер частиц металла. Это условие в работе, по-видимому, не выполняется, так как германиевые носители имеют очень маленькую поверхность ( $600\text{—}1100\text{ см}^2/\text{г}$ ) и трудно предположить, что никель остается на них в виде мелких кристаллов. Каталитическая активность в работе отнесена к  $1\text{ м}^2$  общей поверхности, а не к  $1\text{ м}^2$  поверхности активной фазы, которая, по-видимому, уменьшается с увеличением толщины покрытия, поэтому заключение об увеличении активности с увеличением числа нанесенных слоев не кажется убедительным. Кроме того, изменение каталитической активности всего в 3 раза часто рассматривается как ее постоянство<sup>33, 34</sup>. Далее известно, что объемные свойства германия сильно отличаются от свойств его поверхности<sup>35, 36</sup>, которую можно рассматривать как «квазиизолированную». Поэтому характеристика электронных свойств германия<sup>37, 38</sup>, чистого и содержащего

легирующие добавки, по результатам эффекта Холла в соответствующих монокристаллах, может не иметь ничего общего с реальными электронными свойствами поверхности германиевого носителя. Более того, работа выхода одинакова для легированного германия, обладающего *n*- и *p*-проводимостью<sup>39</sup>. К тому же характеристики электронных свойств носителей определялись до их дробления, предшествующего нанесению никеля. Тем не менее известно, что при дроблении в кристаллической решетке могут образоваться различные дефекты и дислокации, что приводит к возникновению большого числа поверхностных состояний, способных резко изменить электронные свойства поверхности носителя. И, наконец, вызывает сомнения основной вывод работы о том, что переход 1 электрона проводимости из носителя на 10 000 атомов никеля может заметно изменить каталитическую активность последнего.

В плане оценки каталитической активности данная работа представляет значительный шаг вперед по сравнению с работами Шваба и Сабо, поскольку в качестве меры активности была выбрана не энергия активации, а удельная скорость реакции. Но тот факт, что активность катализаторов, которая падала во времени, определялась по скорости в начальный момент, делает сравнение каталитических и физических свойств изученных контактов не столь убедительным.

Представления о том, что переход электронов проводимости из полупроводникового носителя в металл, где концентрация собственных электронов проводимости на несколько порядков выше, может заметно изменить каталитические свойства последнего, представляются мало вероятными. Очевидно, поэтому в последние годы Шваб стал развивать новое направление: объектами исследования стали катализаторы-полупроводники, нанесенные на металл, инертный в отношении каталитической реакции. Так, было изучено окисление СО на катализаторе закись никеля на серебре<sup>40</sup>; окисление SO<sub>2</sub> в присутствии окиси железа, нанесенной на серебро, легированное палладием и ртутью<sup>41</sup>; и, наконец, окисление метанола в присутствии смеси ZnO·Ag и равных весовых количеств ZnO и Ag, помещенных в разных местах реактора и тем не менее обнаруживших синергетический эффект<sup>35</sup>. В присутствии металлического носителя, по мнению авторов, активная фаза — полупроводник — обогащается или обедняется носителями тока, что и регулирует ее каталитическую активность. Физическим обоснованием перечисленных работ является обнаруженное Швабом и Критикосом изменение электропроводности ZnO, NiO и Cu<sub>2</sub>O при введении в них нескольких процентов Ag<sup>36</sup>. Последняя работа этой серии была опубликована в 1969 г.<sup>42</sup>, но подробный анализ ее результатов выходит за рамки настоящего обзора.

### III. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Вопрос о соотношении между каталитической активностью и степенью дисперсности активного компонента — один из центральных вопросов гетерогенного катализа. В применении к металлическим катализаторам на носителях решение этой проблемы требует ответа на следующие вопросы: зависит ли каталитическая активность от размера частиц нанесенного металла; является ли необходимым условием его каталитического действия наличие сформированной кристаллической решетки, обладающей свойствами массивного металла, и, наконец, существует ли оптимальный размер кристаллитов, обеспечивающий максимальную каталитическую активность. Еще в 30-х годах Данков и Кочетков<sup>43</sup> при изучении разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и гидрирования этилена на платине обнару-

жили максимум активности при размерах кристаллов 40—50 Å и быстрый спад до нулевой активности при диаметре 20 Å. Оптимум дисперсности никеля на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при дегидрировании спирта обнаружил Рубинштейн<sup>44</sup> в области 60—80 Å. Но только в последние годы тщательное исследование удельной каталитической активности, отнесенной к 1 м<sup>2</sup> поверхности металла, в сочетании с разнообразными физическими методами определения дисперсности металла (электронная микроскопия, рентгеновское уширение линий, магнитный метод, хемосорбция  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  и др.) приблизили нас к более глубокому пониманию поставленных вопросов. Тем не менее и сегодня они остаются дискуссионными.

### 1. Платина на носителях

В 1953 г. Боресков сформулировал представления о постоянстве удельной каталитической активности катализаторов постоянного химического состава<sup>33</sup>. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, по его мнению, является химический состав и химическое строение катализатора. Наглядным подтверждением этому послужили работы школы Борескова, показавшие, что удельная активность Pt в окислении  $\text{SO}_2$ <sup>45</sup> и водорода<sup>46</sup> изменяется менее чем на порядок для катализаторов, отличающихся по удельной поверхности на 4 порядка: Pt на  $\text{SiO}_2$  и массивная платина — губчатая, проволока и фольга.

Однако в работах Борескова не рассматривался вопрос о влиянии строения поверхности кристаллов платины на их каталитическую активность. Впервые такая задача была поставлена Полтораком, предложившим для ее решения «митоэдрический метод»<sup>47</sup>. Сущность этого метода, основанного на кристаллографическом рассмотрении координационных чисел атомов и их доли для различных состояний в решетке, заключается в следующем. Для выделения эффектов, связанных с различием свойств трех типов атомов: 1) представляющих собой микродефекты поверхности крупных кристаллов, 2) расположенных на ребрах и 3) гранях, — необходимо сравнить удельные активности равновесных кристаллов соответственно в трех областях их размеров: 10—20 Å (среднее координационное число  $\bar{x} < 6$ , это микродефекты), 20—40 Å ( $\bar{x} = 7$ , реберные элементы) и 100—∞ ( $\bar{x} = 9$ , как на идеальных гранях бесконечных кристаллов). Металлические катализаторы с необходимой дисперсностью авторам удалось получить в виде платинированных силикагелей, а поверхность Pt на носителе определялась по хемосорбции водорода (несколько позже авторы разработали для этой цели метод «абсолютных» изотерм адсорбции<sup>48</sup>). В результате изучения большого числа различных реакций гидро-дегидрогенизации: гидрирования гексена-1, циклогексена, аллилового спирта<sup>47</sup>, дегидрирования циклогексена<sup>49</sup> и изопропилового спирта<sup>50</sup>, гидрогенолиза пентана<sup>50</sup> и др. — было обнаружено примерное постоянство удельной активности при переходе от граней к ребрам и дефектам кристаллической платины. Отличия в активности оказались связанными не со строением поверхности, а с изменениями химического состава адсорбционного слоя — влиянием кислорода, различной дезактивацией катализаторов под влиянием побочных процессов и т. д. Казалось бы, данные Полторака подтверждают вывод Борескова<sup>33</sup> о постоянстве удельной активности, с той лишь разницей, что в работах Полторака исследован интервал дисперсности кристаллов, в котором принципиально возможно обнаружить зависимость каталитических свойств от структуры, т. е. 10—50 Å. Боресков же искал эту зависимость в той области размеров частиц (>50 Å), где, по мнению Полторака, ее вообще нельзя найти.

В противоположность результатам по гидро-дегидрогенизационному катализу при исследовании окисления этанола на платинированных силикагелях было обнаружено уменьшение удельной активности в 100 раз при переходе от частиц с размером  $\sim 40$  Å к частицам 11 Å<sup>51</sup>. При изменении размеров частиц выше 40 Å активность оставалась постоянной и равной активности платиновой черни. Таким образом, в окислении более активными оказались грани кристаллов. Интересно отметить, что ни в одном из исследованных случаев Полторака с сотр. не обнаружили преимущественной активности ребер или структурных дефектов, и этот факт не подтверждает широко распространенной гипотезы о повышенной удельной активности координационно ненасыщенных атомов в решетке платины.

Будар и сотр.<sup>54</sup> продолжили начатое школой Борескова изучение удельной активности Pt на носителях. Они исследовали новую систему — Pt на  $Al_2O_3$  ( $\gamma$ - и  $\eta$ -формах), отличающуюся высокодисперсным состоянием платины, причем размер частиц металла можно было регулировать в нужных пределах повышением температуры прокаливания катализаторов. Авторы показали, что удельная активность изученных препаратов в гидрогенизации циклопропана не зависит ни от содержания платины на двух формах окиси алюминия, ни от природы носителя ( $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ). При переходе от высокодисперсной Pt, когда почти каждый атом Pt является поверхностным, к платиновой фольге удельная активность изменяется в среднем в 2 раза, в то время как удельная поверхность изменяется на 4 порядка. Таким образом, в цитируемой работе, был также найден замечательный факт «нечувствительности» каталитической активности к размеру кристаллов, природе носителя и способу приготовления.

Следующая работа Будара и сотр.<sup>52</sup> была посвящена изучению каталитической активности Pt в другой реакции — превращениях неопентана, который в присутствии Pt, как известно, претерпевает изомеризацию в изопентан и гидрогенолиз до изобутана и метана. Носителями служили  $SiO_2$ , уголь,  $\eta$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Дисперсность Pt, рассчитанная как отношение числа поверхностных атомов металла к общему числу атомов, изменялась от  $3 \times 10^{-2}$  для порошков Pt до более чем 70 для металла на носителях. Авторы определили удельную активность катализаторов по двум направлениям и коэффициент селективности  $s$ , равный отношению удельной активности в реакции изомеризации к удельной активности в реакции гидрогенолиза. Величина  $s$  изменялась на изученных катализаторах в 100 раз, причем самыми селективными оказались Pt на угле и Pt в виде порошка. Селективность нанесенной Pt увеличивалась по мере повышения температуры предварительного прокаливания катализаторов от 425 до 900°. Полученные результаты авторы, следуя Андерсону и Эвери<sup>53</sup>, объяснили тем, что изомеризация протекает через трехточечную адсорбцию неопентана на поверхности платины, а гидрогенолиз — через двухточечно-адсорбированное промежуточное состояние. Чем больше на поверхности группировок из трех атомов («триплетов»), тем в большей степени протекает изомеризация по сравнению с гидрогенолизом. На основании геометрического и термодинамического рассмотрения строения и устойчивости различных кристаллографических плоскостей решетки Pt авторы пришли к выводу, что максимальное число необходимых триплетов должно содержаться на грани {111}, обладающей наибольшей стабильностью вплоть до 1500°, а также на ребрах граней. Таким образом, селективность должна непосредственным образом зависеть от дисперсности платины и предшествующей реакции термообработки катализатора. Так, например, порошок Pt, активированный перед восстановле-

нием поочередно в атмосфере кислорода и водорода, должен иметь «шевроховатую» поверхность с большой концентрацией триплетов, чем и объясняется его высокая селективность.

В хорошем согласии с результатами описанной выше работы Будара по гидрогенизации циклопропана находятся результаты Дорлинга и Мосса<sup>13</sup>, которые изучали гидрирование бензола в присутствии серии катализаторов Pt/SiO<sub>2</sub> и обнаружили всего двукратное изменение активности катализаторов, различающихся по дисперсности на два порядка. Удельную активность Pt на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от концентрации платины и ее дисперсности в реакции дегидрирования циклогексана изучили Зайдман, Дзисько и др., которые показали, что изменение дисперсности Pt не влияет на активность катализаторов<sup>54–56</sup>.

По данным других исследователей — Зинфельта с сотр.<sup>57</sup> — удельная каталитическая активность Pt в реакции дегидрирования циклогексана зависит от природы носителя и от дисперсности металла. Так, средний размер кристаллов Pt, нанесенной на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определенный по хемосорбции H<sub>2</sub>, равен 10 Å, а при нанесении Pt на алюмосиликат — 85 Å. Соответственно удельная каталитическая активность высокодисперсной платины оказалась в 6 раз выше.

Данные работы Мак-Ки<sup>58</sup> также противоречат результатам Будара с сотр.<sup>52</sup> Мак-Ки показал, что в реакции крекинга пропана удельная активность платиновой черни резко уменьшается по мере спекания катализаторов.

## 2. Никель на носителях

Изучение влияния дисперсности никеля на его удельную каталитическую активность явилось предметом многочисленных исследований, выполненных Зинфельтом и Картером с сотр. и суммированных в работе<sup>59</sup>. Красной нитью в этих работах проходит мысль о том, что *a priori* нет причин ожидать постоянства удельной активности металла при изменении его дисперсности в широких пределах. Авторы исходят из представлений о том, что электронные свойства малых частиц металла должны отличаться от электронных свойств больших кристаллитов и массивного материала в силу того, что в малых частицах велика доля поверхностных атомов, которые являются координационно-ненасыщенными. И поскольку электронные свойства нанесенного металла имеют определяющее значение для его каталитических свойств, можно ожидать существования непосредственной связи между каталитической активностью и размером частиц металла на носителях. Аналогичные соображения можно найти в магнетохимических работах Мишеля<sup>60</sup>, Селвуда<sup>61</sup> и др. авторов, по мнению которых температура Кюри ферромагнитного металла должна быть функцией его дисперсности, т. е. параметр обменного взаимодействия в мелких кристаллах должен существенно отличаться от его значения в крупных частицах, что и обуславливает особые электронные свойства мелких частиц<sup>62</sup>. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов не может однозначно ответить на вопрос о связи электронных свойств с дисперсностью, а экспериментальные данные противоречивы. Так, в одной из последних работ<sup>63</sup> было показано, что температура Кюри и намагниченность насыщения мелких частиц Ni не отличаются от аналогичных характеристик массивного металла. Однако Картер и Зинфельт экспериментально показали<sup>64</sup>, что Ni в катализаторах Ni/SiO<sub>2</sub> с малым содержанием металла (1–7%) имеет заниженный магнитный момент, измеренный в парамагнитной области, по сравнению с массивным металлом, что послужило физическим обоснованием развиваемой ими точки зрения. Зинфельт с сотр. детально исследовали удель-

ную каталитическую активность всех металлов VIII группы на носителях:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  в одной модельной реакции — гидрогенолизе этана<sup>4–8, 65–68</sup>. Подробнее других был исследован никель<sup>4–8, 65</sup>. В одной из первых работ<sup>5</sup> авторы обнаружили интересный факт: изменение температуры прокалывания  $\text{NiO/SiO}_2$ -катализаторов, содержащих ~10 вес. % Ni, от 100 до 760°, обусловившее уменьшение поверхности восстановленного Ni в 3 раза, не оказало влияния на удельную каталитическую активность. Однако при нанесении Ni на различные носители, указанные выше, удельная активность изменилась в 50 раз (наибольшая в случае  $\text{SiO}_2$ , наименьшая — на алюмосиликате)<sup>4</sup>, хотя поверхность Ni в соответствующих катализаторах уменьшилась всего в 2 раза.

Влияние размеров кристаллов Ni, нанесенного на алюмосиликат, на его каталитическую активность изучено в работе<sup>7</sup>. Было показано, что увеличение размеров частиц Ni в 3 раза (~30–90 Å) снижает удельную активность металла в 20 раз.

Авторы исследовали также катализаторы, содержащие от 1 до 5% Ni в высокодисперсном состоянии на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ <sup>6, 8</sup>. В тех случаях, когда не удалось определить поверхность металла по хемосорбции водо-

ТАБЛИЦА 2

Катализатор	Размер кристаллов Ni, Å	Удельная активность в реакции гидрогенолиза этана
1) Ni на $\text{SiO}_2$		
1% Ni	12	11
10% Ni	24	500
2) Ni на $\text{Al}_2\text{O}_3$		
10% Ni	23	260
3) Ni на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$		
1% Ni	26	>0,08
10% Ni	29	9,5

рода ввиду малых величин адсорбции, был применен магнитный метод оценки дисперсности<sup>8</sup>. Данные по сопоставлению каталитической активности Ni на носителях с размерами его кристаллов приведены в табл. 2:

Подчеркивая, что различие в активности изученных катализаторов не обусловлено различной степенью их восстановления, авторы полагают, что причиной обна-

руженного явления может быть изменение размеров частиц никеля (см. выше, стр. 1869). Авторы отмечают, что речь идет об особой активности малых частиц, которая не связана с увеличением поверхности металла, поскольку сравниваются удельные активности катализаторов. Табл. 2 показывает, что повышенная активность Ni на  $\text{SiO}_2$  по сравнению с Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  может объясняться его большей дисперсностью в случае  $\text{SiO}_2$ . Однако на одном и том же носителе увеличение концентрации металла приводит к росту и размеров кристаллов, и удельной активности. На этом основании авторы приходят к выводу, что для полного объяснения имеющихся данных недостаточно оперировать только размером кристаллов. Влияние носителя на каталитические свойства металла представляет собой сложное явление, которое нельзя сводить только к изменению дисперсности металла.

Недавно была сделана попытка<sup>69</sup> дать другое объяснение результатам Зинфельта с сотр., приведенным в табл. 2. Автор этой работы — Шефард — считает, что определение активной поверхности металла по хемосорбции водорода может привести к неверным выводам относительно удельной активности. Если в катализаторе имеются «блокированные» поры, доступные для водорода, но недоступные для реагирующей молекулы — этана, то это может привести к завышению реально участвующей в реакции поверхности металла. Однако это скажется только в том случае, если удельная активность уменьшается в серии ка-

тализаторов, как в<sup>7</sup> с повышением температуры прокаливания; тогда можно думать, что в действительности удельная активность не изменяется или даже растет и только по указанной причине наблюдается ее кажущееся падение. Если же удельная активность растет<sup>8</sup> (табл. 2, случай 1), то внесение уменьшающей поправки в величину поверхности металла (с учетом меньшей доступности узких пор для молекул этана) может только еще больше увеличить полученную величину удельной активности. Развиваемые взгляды не являются новыми, так как в работе<sup>70</sup> еще в 1951 г. был разработан метод определения эффективной удельной поверхности при помощи адсорбции паров веществ, молекулы которых соизмеримы с размерами молекул, подвергаемых катализу.

Интересные результаты получили Йетс и Зинфельт при изучении каталитической активности родия на  $\text{SiO}_2$ <sup>67</sup> в реакции гидрогенолиза этана в зависимости от его дисперсности. Катализаторы с концентрацией Rh от 0,1 до 10%, содержащие частицы 11—40 Å, отличались по удельной активности всего в 4 раза, но активность самых высокодисперсных катализаторов (0,1—0,3% Rh) была меньше. В отличие от данных Будара, активность массивного родия и высокопрокаленного образца с размером частиц больше 120 Å оказалась в 20—40 раз меньше, чем активность дисперсных катализаторов. Авторы пришли к выводу, что область высокой каталитической активности, по-видимому, совпадает с промежуточной степенью дисперсности металла.

Катализаторы, содержащие никель на  $\text{SiO}_2$  и алюмосиликате, изучались и в других реакциях — гидрогенизации циклопропана<sup>71</sup> и гидрировании бензола<sup>72</sup>. В первом случае было обнаружено так же, как при исследовании гидрогенолиза этана, сильное влияние носителя на активность и селективность никеля (процесс идет по двум направлениям — гидрогенизация циклопропана до пропана и гидрогенолиз до этана и метана). Так, удельная активность Ni на  $\text{SiO}_2$  оказалась в 16 раз выше по сравнению с Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  в реакции гидрогенизации и в 44 раза выше в реакции гидрогенолиза. Во втором случае те же препараты, которые были изучены в реакции гидрогенолиза этана, сравнивались по активности в реакции гидрирования бензола. Удельная активность катализаторов, содержащих 1 и 10% Ni на  $\text{SiO}_2$  (см. табл. 2), в этом процессе оставалась примерно одинаковой, в то время как размер частиц изменился в 2 раза. Таким образом, авторы установили факт независимости активности катализаторов Ni/ $\text{SiO}_2$  в реакции гидрирования бензола от степени дисперсности никеля. Совершенно иная картина наблюдалась в случае Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ . Наряду с незначительным изменением размера кристаллов Ni (26 и 29 Å, см. табл. 2), активность катализаторов в гидрировании бензола с уменьшением концентрации Ni до 1% резко падает, что, по мнению авторов, объясняется влиянием носителя. В этой части цитируемая работа подтверждает результаты Хилла и Селвуда<sup>73</sup>, согласно которым удельная активность катализаторов Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в той же реакции резко уменьшается с понижением концентрации Ni в области ~8%, а препараты с содержанием Ni < 3% вообще не активны, т. е. показано, что мелкие частицы менее активны. Напротив, активность катализаторов Ni— $\text{SiO}_2$  в области 1% Ni, как уже было сказано, не отличается от активности 10%-ного образца.

Рассмотрим некоторые другие примеры изучения дисперсности и каталитических свойств Ni с интересующей нас точки зрения о возможном влиянии носителя. Так, Любарский<sup>74</sup> обнаружил постоянство удельной активности никеля на носителях:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , а также полученного разложением оксалата и формиата, в реакции гидрирования бензола.

Николаенко, Данеш и Крживанек<sup>75</sup> при исследовании удельной активности катализаторов Ni—MgO, полученных термическим разложением смешанных оксалатов, в реакции гидрирования бензола нашли, что удельная каталитическая активность никеля остается постоянной при изменении размеров частиц от 3000 Å до значений меньших 17 Å.

Абен, Платью и Стоутхамер<sup>76</sup> при изучении зависимости удельной каталитической активности в реакции гидрирования бензола на платиновых, палладиевых и никелевых катализаторах, нанесенных на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> и MgO—SiO<sub>2</sub>, от размера частиц металла и природы носителя обнаружили, что величина активности, отнесенная к одному поверхностному атому металла, не зависит от размеров кристаллов и от типа носителя.

Диксон и Сингх<sup>77</sup> для той же реакции на катализаторах Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком интервале концентраций Ni (от 5 до 75 вес. %) показали, что удельная активность, отнесенная к 1 м<sup>2</sup> поверхности никеля, постоянна и не зависит от его дисперсности.

С другой стороны, Свифт, Лютинский и Тобин<sup>78</sup>, изучавшие физические и каталитические свойства Ni и Pt, нанесенных пропиткой на η- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции дегидрирования циклогексана отмечают, что в случае Ni носитель оказывает влияние на его активность, в то время как активность Pt не зависит от природы носителя. Правда, выводы этой работы вызывают серьезную критику, так как за меру активности был принят процент превращения, отнесенный к единице веса катализатора и к 1 м<sup>2</sup> его поверхности. В результате катализатор Ni—γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который имел почти вдвое большую удельную поверхность активной фазы и более активный по проценту превращения, чем образец Ni—η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после отнесения активности к 1 м<sup>2</sup> поверхности никеля оказался менее активным.

В работе Хардевелида и Хартога<sup>79</sup> исследовались катализаторы Ni на аэросиле, различавшиеся средним размером частиц и их распределением по размерам. На основании интенсивности полос поглощения в ИК-спектре адсорбированных молекул N<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> авторы оценили долю активных центров (о природе этих центров см. ниже) на поверхности никеля и сопоставили ее с каталитической активностью и селективностью в реакциях обмена и дейтерирования бензола. Авторы показали, что отношение скоростей обмена и дейтерирования и начальное изотопное распределение бензола испытывают значительные колебания в зависимости от типа катализатора. Высокая активность в реакциях обмена обусловлена присутствием крупных кристаллитов и предположительно связана с наличием в них дефектов. Эта высокая активность почти полностью компенсирует уменьшение числа поверхностных атомов по мере увеличения размера кристаллов, в результате чего поверхность Ni кажется однородной по отношению к реакции дейтерирования. Таким образом, данные цитируемой работы показывают, что величина кристаллов оказывает решающее влияние на активность и селективность никелевых катализаторов.

В большинстве сравнительных исследований каталитической активности и селективности, как следует из приведенных примеров, удельная поверхность металла рассматривалась как некий параметр без уточнения вопроса о распределении частиц по размерам. В последнее время в связи с усилившимся интересом к свойствам малых частиц появились работы, подробно обсуждающие природу активных центров катализаторов, содержащих высокодисперсный металл на носителе<sup>80–82</sup>. В фундаментальной работе Хардевелида и Мондфорта<sup>80</sup>, посвященной изучению влияния размеров кристаллов на адсорбцию молекулярного азота на Ni, Pd и Pt, было показано, что для того чтобы валентное колебание

в молекуле азота могло быть активным в ИК-спектре,  $N_2$  должен адсорбироваться на особых центрах поверхности. Эти центры присутствуют в значительном количестве только в мелких частицах с  $20 < d < 70$  Å и имеют координацию 5 (центры  $B_5$ ), т. е. атом, адсорбированный на таком центре входит в контакт с 5 атомами Ni. Размер частиц в катализаторах Ni—SiO<sub>2</sub> был определен с помощью электронной микроскопии. Авторы рассмотрели модели частиц с разным числом атомов в виде правильных и незавершенных кубооктаэдров. В первом случае, когда на поверхности имеются только плоскости {111} и {100}, центры  $B_5$  отсутствуют и координационное число атомов, адсорбированных на этих плоскостях, равно соответственно 3 и 4.

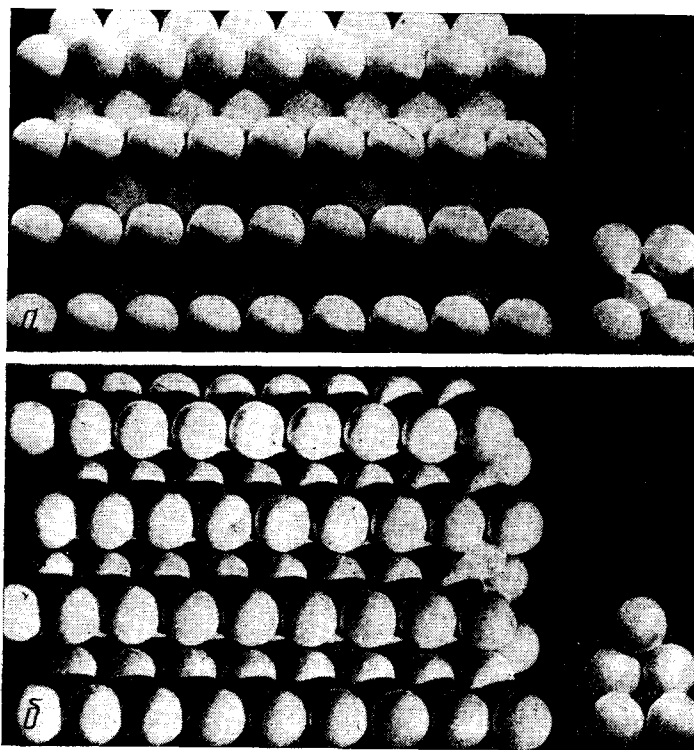


Рис. 3. Модели дефектных плоскостей, содержащих центры  $B_5$ : а — плоскость {110}, б — плоскость {113}. Справа показаны конфигурации центров  $B_5$  двух типов

Во втором случае появились, кроме вышеупомянутых плоскостей {100} и {111}, дефектные плоскости {113} и {110}, а вместе с ними два различных по геометрии типа центров  $B_5$  (рис. 3). Применяв математический метод нахождения максимального числа центров  $B_5$ , а также  $B_3$  и  $B_4$  в зависимости от диаметра кристалла, авторы получили кривые распределения этих центров и показали, что в очень мелких частицах ( $d < 10$  Å) и в частицах с  $d > 40$ —50 Å центры  $B_5$  отсутствуют, а максимальная вероятность их присутствия приходится на область 18—25 Å. В работе подробно обсуждается природа адсорбции молекулярного азота на Ni, Pt и Pd, впервые обнаруженной Эйшенсом и Джекнау<sup>83</sup>.

Высказано предположение, что хотя высокое значение теплоты адсорбции (12 ккал/моль) может привести к выводу о наличии хемосорбции, но ввиду неспецифичности адсорбции на благородных металлах, адсорбция, по-видимому, имеет физическую природу. Главным результатом работы является следующий вывод. Прежде чем говорить о влиянии носителя на каталитические и хемосорбционные свойства металла, проявляющемся в том числе и в изменении спектров адсорбированных молекул (см. например, работы О'Нейла и Йетса<sup>84</sup> на никелевых катализаторах и Эйшенса<sup>85</sup> на платине), надо уточнить распределение частиц по размерам, которое в первую очередь и определяется типом носителя. Количественное определение числа центров  $B_5$ , а, следовательно, и относительного вклада дефектных плоскостей в величину удельной поверхности металла можно провести по интенсивности полос поглощения адсорбированного азота. Такой подход уже был рассмотрен выше в связи с работой Хардевелида и Хартога по изучению дейтерирования и обмена бензола на никелевом катализаторе<sup>79</sup>.

Продолжением исследования, посвященного анализу числа центров  $B_5$  в различных кубооктаэдрических моделях, начатого Хардевелидом и Монфортсом, является работа Шлоссера<sup>81</sup>. Он рассмотрел модели кубооктаэдров различной симметрии и степени дефектности, а именно формы, получающиеся из правильного кубооктаэдра путем срезания углов и ребер в самых разных сочетаниях, которые могут присутствовать в реальных катализаторах. Автор показал, что вследствие появления новых плоскостей, преимущественно с низкими индексами: {311}, {210} и др. — возрастает количество активных  $B_5$  — центров, которое было сопоставлено с каталитической активностью на большом числе примеров, известных из литературы.

Аналогичная задача в плане обсуждения механизма некоторых каталитических реакций в связи с ролью центров  $B_5$  составляет содержание доклада Бонда на IV Международном конгрессе по катализу<sup>82–85</sup>.

При сопоставлении активности катализаторов с их дисперсностью необходимо учитывать, что под влиянием реакции может изменяться размер частиц металла по сравнению с исходными препаратами в связи с увеличившейся подвижностью отдельных атомов. Например, в ходе гидроизомеризации бутена-1 на Pd-графитовом катализаторе даже при 40° размер кристаллов Pd изменился от 65 Å до 1300 Å<sup>86</sup>. Совершенно очевидно, что в результате воздействия реакционной системы может измениться и число активных центров, например, центров  $B_5$ , определенных предварительно, до работы катализатора. Из сказанного ясно, что очень важно исследовать физические свойства катализаторов не только до проведения реакции, но и после нее, как это сделано, например, в работе<sup>24</sup>.

\* \* \*

Несмотря на многообразие и кажущуюся противоречивость накопленных в литературе фактов о влиянии дисперсности и природы носителя на каталитическую активность металлов, часть из которых мы рассмотрели выше, наметился некоторый общий подход к указанной проблеме, который позволяет систематизировать имеющийся материал и сформулировать задачи будущих исследований. Впервые наиболее четкое выражение этот подход получил в работе Будара с сотр.<sup>84</sup>, результаты которой приведены на стр. 1868. Здесь Будар сформулировал положение о том, что все каталитические реакции можно разделить на два класса: «незатрудненные» и «затрудненные». Первые — это такие, по

отношению к которым активные центры катализатора обладают примерно одинаковой активностью и удельная активность не зависит от размера частиц и от способа приготовления контакта, как в работе<sup>34</sup>. Ко вторым относятся такие реакции, для протекания которых необходимы специальные конфигурации атомов на поверхности, образующиеся только в результате подбора соответствующих условий получения. Затрудненные реакции всегда чувствительны к размеру частиц металла, неоднородностям поверхности катализатора и природе носителя. Очевидно, что идея Будары о такой классификации каталитических реакций перекликается с представлениями Баландина о роли геометрического фактора в катализе. Аналогичные соображения, как указывает Будар, содержатся еще в работе Тэйлора<sup>87</sup>, который отмечал, что доля каталитически активной поверхности определяется самой катализируемой реакцией. Будар подчеркивает, что для систематического исследования катализаторов существенно, чтобы модельные реакции не были затрудненными. Только в том случае, когда имеется полная уверенность в отсутствии структурных осложнений для изучаемой реакции, корреляции активности со структурой катализаторов могут дать надежные результаты. Кроме реакций неопентана на  $Pt$ <sup>52</sup>, Будар приводит другие известные из литературы примеры обоих обсуждаемых типов реакций, изученных школой Кемболла на никелевых катализаторах<sup>88</sup> и Краем — на палладии, нанесенном на уголь<sup>89</sup>. Например, дейтерирование этилена на никеле — незатрудненная реакция в отличие от обмена алкилбензолов с дейтерием. Как было показано выше, гидрирование бензола<sup>75–77</sup> относится к незатрудненным реакциям, и это кажется удивительным, если исходить из представлений о секстетном механизме этого процесса. Однако, как отмечает Бонд<sup>82</sup>, еще в нескольких работах, доложенных на III Международном конгрессе по катализу, было обнаружено образование олефинов в качестве продуктов частичной гидрогенизации ароматических соединений, что приводит к выводу о возможности дублетного механизма. В работе Хардевелда и Хартога, представленной на IV Конгрессе по катализу<sup>79</sup>, вообще принято, что адсорбированный бензол связан с одним атомом никеля, по-видимому, с образованием на поверхности соединения типа  $\pi$ -комплекса. Такая точка зрения согласуется с данными о незатрудненном характере гидрогенизации бензола. С другой стороны, реакции с участием линейных молекул, например парафиновых углеводородов, примером которых может служить гидрогенолиз этана, изученный в работах Зинфельта с сотр., относятся к затрудненным. Подробный анализ литературных данных, приведенных в табл. 3, в свете классификации, предложенной Бударом, содержится в упомянутой выше работе Шлоссера<sup>81</sup>. Несмотря на то, что на данном этапе невозможно найти исчерпывающие объяснения всем известным фактам и тем более предсказать зависимость или независимость удельной активности катализаторов на носителях от размера частиц и природы носителя в различных типах реакций, рассмотренный подход, опирающийся на анализ конформаций реагирующих молекул и геометрии предполагаемых активных центров, представляется значительно более продуктивным по сравнению с рассмотренными выше электронными представлениями о влиянии носителя на свойства металла. На основании всего сказанного очевидно, что задачи экспериментаторов в настоящее время заключаются в сопоставлении каталитической активности (желательно в нескольких типах реакций) со средним размером частиц, а предпочтительнее с распределением частиц по размерам. Осуществление этих задач является необходимым условием дальнейшего прогресса в области понимания природы каталитического действия металлов на носителях.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость активности от дисперсности для нанесенных металлических катализаторов

Реакции	Катализатор	Зависимость от		Ссылки на литературу
		дисперсности металла	при, оды носителя	
Окисление $\text{SO}_2$	Pt, Pt/SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	45
Окисление $\text{H}_2$	Pt, Pt/SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	46
Гидрирование бензола	Ni, Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/MgO	не зависит	не зависит	79
	Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/C, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , Ni/MgO·SiO <sub>2</sub>			74—76, 90—92
	Co/SiO <sub>2</sub> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/C	не зависит	не зависит	93
	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SO <sub>2</sub>			
	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , Pt/MgO·SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	3, 76
Дегидрирование циклогексана	Pd/SiO <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , Pd/MgO·SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	76
	Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	78, 93
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	не зависит	не зависит	54—57, 94, 95
Гидрирование фенола	Ni, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ZnO, Ni/NiO	не зависит	не зависит	96
Гидрирование или гидрогенолиз циклопропана	Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	не зависит	зависит	72
	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит	зависит	34
Гидрогенолиз этана	Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит	зависит	4, 5, 7
	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	или положительный эффект *	зависит	
H—D-обмен в смеси	Co/SiO <sub>2</sub> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>		зависит	97
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + D <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	отрицательный эффект		80
Гидрирование CO <sub>2</sub>	Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит		93, 99
Дегидроциклизация <i>n</i> -гексана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит		100
Изомеризация <i>n</i> -гексана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит	зависит	95, 101
Гидрокрекинг <i>n</i> -гептана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	переход от положительного к отрицательному эффекту		
		не зависит		
Дегидроциклизация <i>n</i> -гептана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		зависит	102
Изомеризация <i>n</i> -гептана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	отрицательный эффект		
Гидрирование печного масла	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не зависит		
Гидрокрекинг печного масла	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	переходит от положительного к отрицат. эффекту		
Гидрциклизация метилциклопентана	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	отрицат. эффект		103

\* Термин «положительный» или «отрицательный» эффект употребляется в смысле классификации, предложенной Бондом в докладе на IV Международном конгрессе по катализу в Москве, 1968 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, N. Y., 1962; Н. М. Попова, Д. В. Сокольский, Труды Института хим. наук АН Каз. ССР, **13**, 3 (1965).
2. J. E. Benson, M. Boudart, *J. Catalysis*, **4**, 704 (1965).
3. T. A. Dorling, R. L. Moss, Там же, **5**, 111 (1966).
4. W. F. Taylor, D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2962 (1964).
5. D. J. C. Yates, W. F. Taylor, J. H. Sinfelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2996 (1964).
6. W. F. Taylor, J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3857 (1965).
7. J. L. Carter, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, Там же, **70**, 2257 (1966).
8. J. L. Carter, J. H. Sinfelt, Там же, **70**, 3003 (1966).
9. G. Natta, R. Rigamonti, *Handbuch der Katalyse*, Bd. 5, 415 (1957).
10. С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, **8**, 110 (1955).
11. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960 г.
12. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1962 г.
13. D. A. Dowden, D. Wells, *Actes 2 Congr. Int. Catalysis*, Paris, 1961, стр. 1499.
14. G.-M. Schwab, *Angew. Chem.*, **73**, 399. (1961).
15. G.-M. Schwab, J. Block, G. Schultze, *Naturwiss.*, **44**, 482 (1957); *Angew. Chem.*, **71**, 101 (1959).
16. G.-M. Schwab, G. Mutzbauer, *Naturwiss.*, **46**, 13 (1959); *Ztschr. Phys. Chem.*, **32**, 367 (1962).
17. Z. G. Szabo, F. Solymosi, см. <sup>13</sup>, стр. 1627.
18. Z. G. Szabó, F. Solymosi, I. Batta, *Ztschr. phys. Chem.*, **17**, 125 (1958); **23**, 56 (1960).
19. W. Langenbeck, D. Nehring, H. Dreyer, *Z. anorg. Chem.*, **304**, 37 (1960).
20. W. Trzebiatowski, W. Romanowski, *Bull. Acad. polon. Sci.*, **8**, 113 (1960).
21. D. Nehring, H. Dreyer, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **315**, 27 (1962).
22. Н. Д. Зелинский, В. А. Камаревский, *Ber.*, **57**, 667 (1924).
23. J. H. Block, см. <sup>13</sup>, стр. 1644.
24. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Д. П. Шашкин, А. Л. Клячко-Гурвич, М. И. Дашевский, А. В. Сагалович, Э. А. Федоровская, И. В. Мельникова, Кинетика и катализ, **9**, 295 (1968).
25. А. В. Сагалович, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, Москва, 1968.
26. Дж. Ван-Флек, Сб. Магнитные свойства металлов и сплавов, ИЛ, М., 1961, стр. 34.
27. W. Schottky, *Ztschr. Physik*, **113**, 367 (1939).
28. У. Данлэп, Введение в физику полупроводников, ИЛ, М., 1959 г., стр. 146.
29. G.-M. Schwab, *Adv. Catalysis*, **9**, 229 (1957).
30. Ф. Штейнбах, Сб. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, «Мир», М., 1969, стр. 292.
31. R. F. Baddour, M. C. Deibert, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2173 (1966).
32. R. J. Archer, M. M. Atalla, *Ann. N. Y. Sci.*, **101**, 697 (1963).
33. Г. К. Боресков, Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955 г., стр. 5.
34. M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. Catalysis*, **6**, 92 (1966).
35. G.-M. Schwab, K. Koller, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3078 (1968).
36. G.-M. Schwab, A. Kritikos, *Naturwiss.*, **55**, 228 (1968).
37. K. U. Sancier, S. R. Morrison, H. U. D. Wiesendanger, *Catalysis*, **5**, 361 (1966).
38. R. C. Bracken, Там же, **6**, 57 (1966).
39. В. М. Фролов, Кинетика и катализ, **7**, 564 (1966).
40. G.-M. Schwab, R. Siegert, *Ztschr. phys. Chem.*, **50**, 191 (1966).
41. G.-M. Schwab, H. Derleth, Там же, **53**, 1 (1967).
42. G.-M. Schwab, H. Zettler, *Chimia*, **23**, 489 (1969).
43. П. Д. Данков, А. А. Кочетков, ДАН, **2**, 359 (1934).
44. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, 815; **1940**, 135.
45. Г. К. Боресков, В. С. Чесалова, ЖФХ, **30**, 2560 (1956).
46. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, В. С. Чесалова, Там же, **30**, 2787 (1956).
47. О. М. Полторак, В. С. Боронин, Там же, **40**, 2671 (1966).
48. О. М. Полторак, В. С. Боронин, А. Н. Митрофанов, IV Междунар. конгресс по катализу, «Наука», М., 1970 г., т. II, стр. 258.
49. А. Н. Митрофанова, В. С. Боронин, О. М. Полторак, Вестн. МГУ, сер. хим. **1966**, № 5, 40.
50. А. Н. Митрофанова, В. С. Боронин, О. М. Полторак, Там же, **1967**, № 1, 95.
51. Н. М. Дмитриенко, В. С. Боронин, О. М. Полторак, Там же, **1966**, № 6, 108.

52. M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, J. Catalysis, **11**, 35 (1968).
53. J. R. Anderson, N. R. Avery, Там же, **5**, 446 (1966).
54. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Г. П. Вишнякова, Кинетика и катализ, **9**, 862 (1968).
55. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Л. М. Кефели, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, И. Д. Ратнер, Там же, **10**, 386 (1969).
56. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Там же, **10**, 652 (1969).
57. J. A. Cusumano, G. M. Dembinski, J. H. Sinfelt, J. Catalysis, **5**, 471 (1966).
58. D. W. McKee, J. Phys. Chem., **67**, 841 (1963).
59. I. H. Sinfelt, Catalysis Rev., **3**, 175 (1969).
60. A. Michel, R. Bernier, G. LeClerc, J. chim. phys., **47**, 169 (1950).
61. P. W. Selwood, S. F. Adler, R. F. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1462 (1955).
62. Л. Валента, в сб. Тонкие ферромагнитные пленки, «Мир», М., 1964, стр. 37.
63. G. A. Martin, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **66**, 140 (1969).
64. J. L. Carter, J. H. Sinfelt, J. Catalysis, **10**, 134 (1968).
65. J. H. Sinfelt, W. F. Taylor, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **69**, 95 (1965).
66. J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, J. Catalysis, **8**, 82 (1967).
67. D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, Там же, **8**, 348 (1967).
68. J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, Там же, **10**, 362 (1968).
69. F. E. Shephard, Там же, **14**, 148 (1969).
70. А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг, ДАН, **79**, 263 (1951).
71. W. F. Taylor, D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, J. Catalysis, **4**, 374 (1965).
72. W. F. Taylor, H. K. Staffin, Trans. Faraday Soc. **63**, 2309 (1967).
73. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2522 (1949).
74. Г. Д. Любарский, см. <sup>13</sup>, стр. 1559.
75. В. Николаенко, Вл. Данеш, М. Крживанек, Кинетика и катализ, **7**, 816 (1966).
76. П. С. Абен, И. С. Платтью, Б. Стоутхаммер, см. <sup>48</sup>, «Наука», М., 1970 г., т. I стр. 322.
77. G. M. Dixon, K. Singh, Trans. Faraday Soc., **65**, 1128 (1969).
78. H. E. Swift, F. E. Lutinski, H. H. Tobin, J. Catalysis, **5**, 285 (1966).
79. Р. ван Хардевелд, Ф. Хартог, см. <sup>48</sup>, «Наука», М., 1970 г., т. II, стр. 275.
80. R. van Hardeveld, A. van Montfoort, Surf. Science, **4**, 396 (1966).
81. E.-G. Schlösser, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **73**, 358 (1969).
82. Дж. К. Бонд, см. <sup>48</sup>, «Наука», М., 1970 г., т. II стр. 250.
83. R. P. Eischens, J. Jacknow, Proc. 3rd. Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, стр. 627.
84. C. E. O'Neil, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **65**, 901 (1961).
85. Р. Эйшенс, В. Плискин, Сб. Катализ. Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, М., 1960., стр. 9.
86. I. C. Brownlie, J. R. Fryer, G. Webb, J. Catalysis, **14**, 263 (1969).
87. H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc., **A108**, 105 (1925).
88. J. W. Hightower, C. Kemball, J. Catalysis, **4**, 363 (1965).
89. H. Kral, Chemiker-Ztg, **61**, 41 (1967).
90. V. Nikolajenko, V. Bosaček, V. Danes, J. Catalysis, **2**, 127 (1963).
91. Г. Д. Любарский, Л. Б. Авдеева, Н. В. Кулькова, Кинетика и катализ, **3**, 123 (1962).
92. W. M. F. Taylor, H. K. Staffin, J. Phys. Chem., **71**, 3314 (1967).
93. А. А. Слинкин, А. В. Сагалович, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **9**, 1148 (1968).
94. G. A. Mills, S. Weller, E. B. Cornelius, см. <sup>13</sup>, стр. 2221.
95. M. Kraft, H. Spindler, см. <sup>48</sup>, «Наука», М., 1970 г., т. II, стр. 268.
96. P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering, см. <sup>13</sup>, стр. 1245.
97. D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, W. M. F. Taylor, Trans. Faraday Soc., **61**, 2044 (1965).
98. В. М. Власенко, М. Т. Русов, Г. Е. Юзефович, Кинетика и катализ, **2**, 394 (1961).
99. J. Müller, V. Pour, A. Regner, J. Catalysis, **11**, 326 (1968).
100. G. Weidenbach, H. Fürst, Chem. Techn., **15**, 589 (1963).
101. M. J. Maat, L. Moscou, Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalysis, 1965, стр. 1277.
102. O. A. Larson, D. S. MacIver, H. H. Tobin, R. A. Flinn, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., **1**, 300 (1962).
103. T. R. Hughes, R. J. Houston, R. Sieg, Там же, **1**, 96 (1962).