

УДК 541.128

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Слинкин

Рассмотрено современное состояние проблем в области катализа на нанесенных металлах и обсуждены три наиболее важных вопроса, прогресс в решении которых определит успех развития всей этой области катализа: 1) механизм спекания нанесенных металлов, 2) структура и каталитические свойства малых металлических кристаллов и 3) катализ кластерами металлов.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	771
II. Механизм спекания нанесенных металлических катализаторов.	771
III. Структура малых металлических кристаллов и их каталитические свойства	776
IV. Катализ кластерами металлов	781

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных проблем, возникающих при рассмотрении структуры и каталитических свойств нанесенных металлов, в данный момент, пожалуй, три имеют наибольшее значение:

- 1) механизм спекания нанесенных металлических катализаторов;
- 2) структура малых металлических кристаллов и их каталитические свойства;
- 3) катализ кластерами металлов.

Не претендуя на всестороннее рассмотрение этих сложных вопросов, попытаемся сформулировать основные идеи и подходы, наметившиеся за последние годы в этих направлениях.

II. МЕХАНИЗМ СПЕКАНИЯ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

За прошедшие несколько лет резко возросло число теоретических и экспериментальных работ в области исследования механизма спекания нанесенных металлических катализаторов. Это не случайно, ибо помимо огромного практического значения, которое имеет эта проблема для создания стабильных катализаторов, ее решение связано с пониманием ряда важных теоретических вопросов, существенных для катализа в целом: 1) взаимодействие и диффузия атомов металла на поверхности металла; 2) взаимодействие микрокристаллов и атомов металла с носителем; 3) природа влияния различных газов на процесс спекания; 4) механизм влияния примесей в металле и носителе на процесс спекания.

Кратко рассмотрим основные теоретические концепции в этой области и некоторые наиболее существенные экспериментальные данные.

1. Модель роста частиц за счет миграции, столкновения и коалесценции кристаллов

Феноменологическое описание разработано недавно Рюккенштейном и Пальвермахером ^{1, 2} (модель РП) и проанализировано в ³. Спекание описано моделью бинарных столкновений на плоской поверхности, и лимитирующей стадией роста частиц является либо процесс миграции, либо процесс коалесценции. В обоих случаях имеем уравнение:

$$\left[\frac{S_0}{S} \right]^n = 1 + (\text{const}) t \quad (1)$$

или

$$\frac{dS}{dt} = -kS^n, \quad n = 3 + m,$$

где n и m целые числа; m связано с коэффициентом диффузии (D) и радиусом частицы (R) уравнением:

$$D = c(1/R)^m;$$

S_0 — начальное значение S (поверхность частиц на единицу поверхности носителя).

В рамках этой модели можно получить кривые распределения частиц для случаев, когда скорость роста определяется миграцией или коалесценцией. Однако для $n=3$ получаем, что диффузионная способность не зависит от размера частиц, что сомнительно. Формализм модели РП был дополнен Винблаттом и Джостейном ³, рассчитавшими времена коалесценции (τ_c) и миграции частиц по поверхности (τ_p) (см. таблицу).

Расчет времен коалесценции и миграции частиц по поверхности *

$2R, \text{ \AA}$	$\tau_c, \text{ сек}$	$D_p, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\tau_p, \text{ сек}$
25	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12
100	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^4$
250	3,5	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^7$
2500	$3,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$1,2 \cdot 10^{13}$

* $T=700^\circ \text{C}$; путь миграции равен $10 \cdot 2R$.

Можно видеть, что время коалесценции значительно меньше времени миграции частицы на значительное расстояние и, следовательно, миграция является лимитирующей стадией процесса спекания. Анализ данных таблицы и имеющихся расчетов показывает, что процесс миграции частиц может определять их рост только для частиц размером меньше 50 Å. Модель РП была критически рассмотрена в работах ^{4, 5} и были высказаны следующие замечания:

1) не учитывается энергетическая и биографическая неоднородность поверхности;

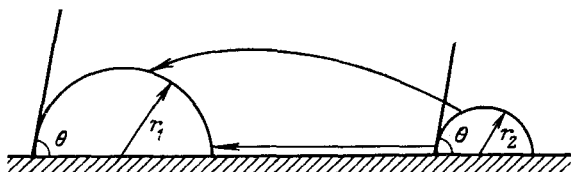
2) не объясняется наблюдавшееся увеличение дисперсности металла при высокой температуре в атмосфере O_2 ;

3) нет данных, показывающих, что движение частиц происходит в такой степени, чтобы объяснить спекание.

2. Модель роста частиц за счет миграции атомов или субатомных образований

Модель разработана рядом исследователей⁶⁻⁸, и ее идея иллюстрируется рис. 1. Рост частиц обусловлен переносом вещества между ними по двум механизмам: диффузия через газовую фазу и диффузия по поверхности носителя.

Рис. 1. Схема переноса вещества между двумя частицами, локализованными на плоской поверхности⁶



Угол θ определяется формулой:

$$\gamma_s = \gamma_{ms} + \gamma_m \cos \theta,$$

где γ_s и γ_m поверхностные энергии носителя и частицы соответственно, γ_{ms} — поверхностная энергия на границе раздела. Химический потенциал μ частицы зависит от ее радиуса кривизны r по уравнению Гиббса — Томсона:

$$\mu = \mu_0 + 2\gamma_m \Omega / r,$$

где Ω — атомный объем.

Таким образом, большие частицы будут расти за счет малых, имеющих больший химический потенциал, с результирующим общим уменьшением поверхностной энергии системы, причем спекание по атомному механизму может протекать в три стадии⁷: 1) отрыв атома металла или молекулярной частицы от кристалла с переходом на носитель; 2) миграция атома (молекулярной частицы) по поверхности носителя; 3) захват мигрирующих атомов (молекул) кристаллами при столкновении.

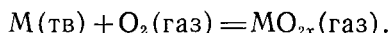
В этой модели процесс спекания можно описывать уже с учетом конкретных физико-химических особенностей системы. Например, в случае нанесенных кристаллов Pt в восстановительной системе диффундируют атомы Pt, а в окислительной — частицы PtO_2 или PtO. Скорость роста частиц в восстановительной атмосфере мала, поскольку энергия сублимации, входящая в экспоненту константы скорости, для Pt равна 135 ккал/моль. Однако поскольку энергия активации отрыва атома Pt в виде PtO_2 составляет ~ 42 ккал/моль, то скорость роста частиц в окислительной атмосфере должна быть существенно больше.

Рассмотренный механизм спекания позволяет предсказать³ некоторые явления, например:

1) возрастание скорости спекания при увеличении парциального давления O_2 ;

2) большее смачивание поверхности носителя частицами (или большее взаимодействие диффундирующего атома с дефектами носителя) должно уменьшать скорость спекания; таким образом введением примесей на поверхность носителя или металлического кристалла можно регулировать процесс спекания;

3) рост частиц в атмосфере O_2 должен сильно зависеть от энтальпии реакции



Таким образом можно предсказать примерный ряд стабильности нанесенных металлов в окислительной атмосфере: $\text{Os} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Pt} < \text{Pd}, \text{Rh}$;

4) стабильность в восстановительных условиях определяется тепловой сублимации, и на этой основе можно установить следующий ряд стабильности: $\text{Pd} < \text{Rh}, \text{Pt} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Os}$.

В настоящее время трудно с определенностью высказаться в пользу той или иной теории, хотя в одной из последних экспериментальных работ⁹ были подтверждены приведенные выше ряды стабильности для Rh , Pt и Ir , нанесенных на Al_2O_3 . Дискуссии по этому вопросу продолжают-

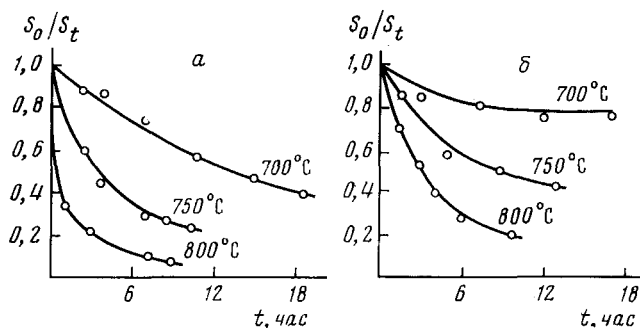


Рис. 2. Кинетика спекания катализатора $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в воздухе (а) и в Ar (б)¹²

ся^{10, 11}, хотя в одной из последних работ Рюккенштейна⁸ модель процесса спекания построена с учетом переноса атомов.

В дальнейшем будут приведены несколько примеров, показывающих, что наблюдаемые при спекании явления часто не укладываются в рамки предложенных теорий и требуют изыскания новых подходов.

На рис. 2 а, б представлены данные по кинетике спекания катализатора $\text{Pt}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,036 вес.% Pt) в воздухе (а) и в Ar (б)¹². Легко видеть, что скорость спекания на воздухе существенно больше скорости спекания в Ar ; при этом показатель n в уравнении (1) соответственно равен 2 и 3, и такие значения согласуются с теорией РП. Однако получен неожиданный результат, что скорость спекания в N_2 проходит через максимум; это, по мнению авторов¹², связано с химическим взаимодействием N_2 с Al_2O_3 при высоких температурах (800°C), приводящим к изменению морфологии носителя и механизма спекания.

Электронно-микроскопически действительно было показано¹³, что спекание в атмосфере O_2 происходит гораздо интенсивнее, чем в вакууме. Но более фундаментальным результатом этой работы было первое экспериментальное наблюдение движения кристаллов Pt по поверхности графита. Удалось наблюдать треки частиц, образующиеся по ходу их движения за счет выжигания графита кислородом, и, что самое удивительное, двигались частицы размером $\sim 1000 \text{ \AA}$, что теоретически невозможно, но в данном случае происходит за счет значительного уменьшения под влиянием O_2 энергии взаимодействия на границе раздела.

Воздействие O_2 на нанесенные кристаллы Pt приводит к еще одному эффекту, не предсказываемому теорией, а именно к диспергированию кристаллов^{14, 15}. В¹⁴ кристаллы Pt , нанесенные на Al_2O_3 , которые имели до спекания на воздухе диаметр 31 \AA , после спекания на воздухе и последующего медленного охлаждения увеличились до 107 \AA . Если этот образец вновь нагреть на воздухе до 500°C и так же медленно охладить до 20°C , то происходит диспергирование кристаллов до 41 \AA . Объяснение этого эффекта основано на известном факте образования комплексов $\text{Pt(IV)}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в окислительной атмосфере, причем критической температурой их образования является температура $\sim 500^\circ\text{C}$.

Возникновение комплексов на границе раздела металл — носитель сопровождается значительным возрастанием напряжений в металле, которые релаксируют за счет раскалывания кристаллов.

Несколько иное объяснение этому эффекту дано в ¹⁵. Оно основано на том, что молекулы PtO_2 , отрывающиеся от микрокристаллов, стабилизируются на неоднородных центрах носителя и служат зародышами новых кристаллитов. К стати, учет неоднородной структуры поверхности носителя — это еще одно уточнение теоретических концепций, обычно оперирующих с однородными поверхностями. Например, введение в ¹⁶ «центров захвата», выход микрокристаллитов из которых требует энергии активации, подтверждается работой ¹⁷, в которой показано, что дисперсность Pt на графитированной саже увеличивается (диаметр уменьшается с 68 до 19 Å) при изменении степени выжигания с 0 до 50%. В данном случае диспергирование не связано с возрастанием поверхности носителя, а обусловлено увеличением энергетической неоднородности его поверхности.

Существенно, что редиспергирование крупных металлических кристаллов наблюдалось не только для нанесенных платиновых катализаторов, но и для металл-цеолитных систем, в которых оно идет в окислительной атмосфере с образованием катионов и диффузией последних в объем цеолита ^{18, 19}.

Принципиальный интерес представляют работы, направленные на выяснение химической природы и механизма действия «центров захвата», ингибирующих спекание. Так, в ²⁰ удалось показать, что микрокристаллы Pt, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ напылением и разложением тетраамминовых комплексов, спекаются в атмосфере N_2 и O_2 , а кристаллы, полученные разложением H_2PtCl_6 , устойчивы до 800° С. Предполагается, что препятствуют спеканию ионы Cl^- . Аналогичный ингибирующий эффект ионов Mo^{2+} , внедренных в носитель, на спекание Pt и Pd обнаружен Ермаковым и сотр. ²¹.

Важное наблюдение сделали Таками и сотр. ²², обнаружившие весьма высокую активность катализатора Rh — MgWO_4 в реакции риформинга углеводородов с водяным паром. Интересно, что поверхность MgWO_4 составляла всего 3—5 $\text{м}^2/\text{г}$, и большая часть Rh была стабилизирована в виде крупных кристаллов. Высокая активность катализатора объяснена появлением катионов Rh^{3+} , изоморфно замещающих катионы Mg^{2+} в решетке вольфрамата. Применение вольфрамов других металлов (Be, Zn, Ca, Ba) в качестве носителей дает катализаторы с активностью ниже в 5—15 раз. Возможность растворения атомов (или катионов) металла в решетке носителя, например, атомов Au в решетках MgO и Al_2O_3 , была недавно показана с применением метода изучения тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения ²³. Эту возможность необходимо учитывать при анализе структуры и каталитических свойств нанесенных металлов.

До сих пор были рассмотрены процессы спекания, приводящие к изменению размеров кристаллов и соответствующему изменению каталитической активности. Однако процессы диффузии могут протекать не только между кристаллитами, но и на поверхности данного микрокристалла ²⁴. На рис. 3 представлена схема элементарных стадий при диффузии атомов по поверхности кристалла. Очевидно, что «залечивание» вакансий, исчезновение изломов и ступенек может приводить к уменьшению активности без изменения размеров кристаллов. Этот процесс, названный «качественным» спеканием, действительно наблюдался для катализаторов $\text{Pd} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ²⁵, причем введение катионов Al^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} препятствовало спеканию. Механизм стабилизирующего действия

этих катионов неясен, но можно думать, что, адсорбируясь на дефектных поверхностных центрах, они препятствуют процессу «внутреннего» * спекания.

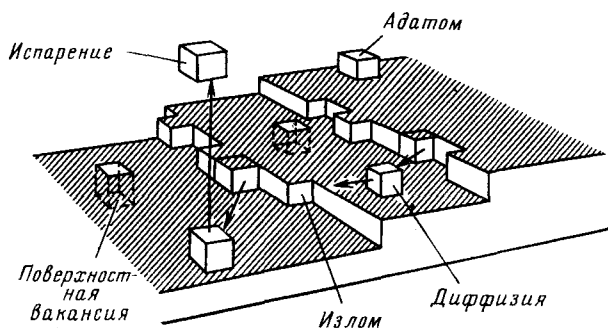


Рис. 3. Схема элементарных актов при диффузии по поверхности кристалла ²⁴

III. СТРУКТУРА МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Уже более 20 лет в центре внимания исследователей катализа на нанесенных металлах находится проблема, связанная с каталитическими и структурными свойствами малых металлических кристаллов; в последние годы ей было уделено значительное внимание ^{26–30}. Следует остановиться на некоторых аспектах этой проблемы, связанных с: а) структурой кристаллов, их каталитическими и адсорбционными свойствами; б) воздействием реакционной системы на нанесенный катализатор; в) образованием и свойствами поверхностных структур.

Интенсивно продолжали развиваться работы по изучению влияния размеров кристаллов на каталитическую активность и селективность. Удалось показать ³¹, что при дегидрировании 2,3-диметилбутана на катализаторах Pt — уголь суммарная скорость реакции уменьшается, а селективность образования 2,3-диметилбутена-1 возрастает с увеличением среднего размера кристаллов Pt (рис. 4). Этот факт объяснен различной природой промежуточных адсорбированных частиц на мелких и крупных кристаллах, и является признаком затрудненной реакции. Затрудненный или незатрудненный характер реакции в существенной мере зависит от исследуемой области размеров кристаллов. Гидрирование бензола на Pt—Al₂O₃ в интервале размеров кристаллов 10–50 Å протекает как незатрудненная реакция ³², а на кристаллах Ni размером ~5 Å — вероятно, затрудненная ³³. Та же ситуация наблюдалась при исследовании реакции гидрогенолиза этана ³⁴. Удельная активность не зависела от дисперсности Ni в интервале 15–70 Å, но возрастала втрое для кристаллов размером ≤10 Å. Экстремальная зависимость скорости окисления CO от дисперсности Pt наблюдалась авторами работы ¹².

Наличие подобных закономерностей объясняли как исходя из структурных особенностей малых кристаллов, так и учитывая возможные изменения их электронных свойств, хотя часто эти характеристики взаимосвязаны. Например, уменьшение удельной активности кристаллов Ag при увеличении их размера и одновременный рост селективности в реакции образования окиси этилена и CO₂ при окислении этилена были объ-

* Процесс, в котором исчезают дефекты на поверхности микрокристаллов без их спекания.

яснены³⁵ наличием двух типов центров и соответственно двух форм хемосорбированного кислорода. Атомарный кислород, локализованный на атомах, находящихся на вершинах, ребрах и ступеньках микрокристаллов, очень активен и приводит к образованию CO_2 . Молекулярный кислород, адсорбированный на гранях, окисляет этилен в окись этилена³⁵. Изменение в 40 раз активности кристаллов Pt при изменении размера от 9 до 100 Å в реакции обмена D_2 с CH_4 авторы³⁶ связывали с тем, что изменение дисперсности сопровождается увеличением выхода на поверхность наиболее термодинамически устойчивых граней (111), не эффективных в катализе. Действительно, каталитическая активность и селек-

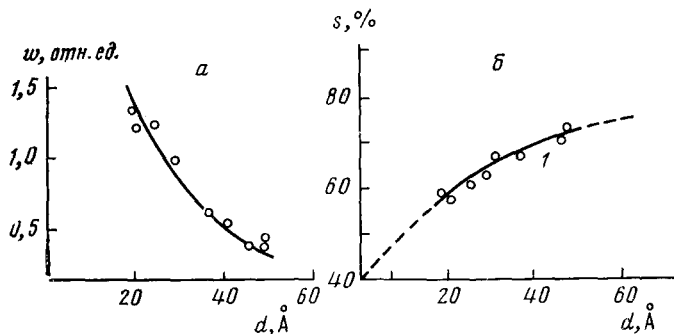


Рис. 4. Зависимость скорости w (а) и селективности s (б) реакции дегидрирования 2,3-диметилбутана от дисперсности Pt в катализаторе Pt — уголь³¹ (кривая 1)

тивность нанесенных неориентированных кристаллов Ni и кристаллов Ni, у которых на поверхность выходили преимущественно грани (111) и (110), оказались различными^{37, 38}. Ориентированные кристаллы Ni более активны в гидрировании этилена, и гидрогенолиз *n*-гептана на них идет более глубоко.

Дальнейшим развитием концепции о затрудненных и незатрудненных реакциях является работа³⁹, в которой изучен механизм изомеризации 2-метилпентана и *n*-гексана на нанесенных кристаллах Pt различной дисперсности с учетом высокой активности реберных (или вершинных атомов). Механизм реакции представлен на рис. 5 и включает следующие стадии:

- 1) слабую адсорбцию на атом Pt, локализованный на грани (α_a)
- 2) поверхностную диффузию к реакционному центру (реберный атом α_p);
- 3) образование на нем сильно дегидрированных фрагментов;
- 4) скелетная перегруппировка прочно адсорбированных частиц;
- 5) регидрирование, поверхностная диффузия и десорбция слабо адсорбированных изомеризованных молекул.

Предлагается новая классификация каталитических реакций³⁹. В реакциях I типа любой поверхностный атом катализатора является активным и ни скорость, ни селективность не зависят от дисперсности частиц. Для реакций II типа число реакционных центров больше числа слабо адсорбированных молекул, и в этом случае только селективность зависит от дисперсности. Если число реакционных центров меньше числа слабо адсорбированных молекул (тип III) или поверхностная диффузия очень медленна (тип IV), то и селективность и удельная скорость зависят от дисперсности.

Существенно различные адсорбционные и каталитические свойства атомов металла, имеющих различную координацию, отмечены и в ряде других исследований. Так, в ⁴⁰ высказано предположение, что реакция риформинга *n*-гептана на нанесенных родиевых катализаторах протекает с участием атомов, локализованных на гранях, а реакция ароматизации обусловлена реберными атомами Rh. В ⁴¹ рассмотрено существование трех типов центров на ступенчатой поверхности металла: центр А —

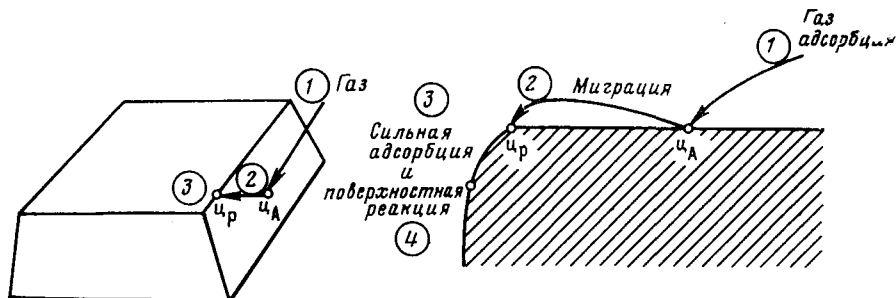


Рис. 5. Схема механизма изомеризации 2-метилпентана и *n*-гексана ³⁹

атом, локализованный в плоскости грани, центр В — атом на ребре, центр С — вершинный атом или атом, локализованный на поверхности плоской грани. Считается, что каждый из перечисленных центров ответствен за определенные реакции превращения олефинов (цит-транс-изомеризация, миграция двойной связи, гидрирование). Аналогичный подход использован в ⁴² для объяснения зависимости скорости реакции гидрирования циклопропана, метилциклопропана и пропилена от дисперсности Pt.

Расчет числа реберных и вершинных атомов Ni в дефектных микрокристаллах использован в ⁴³ для объяснения зависимости доли необратимой хемосорбции H₂ от дисперсности кристаллов Ni.

Изменения каталитической активности и селективности при изменениях размеров кристаллов могут быть обусловлены не только различиями в структурных особенностях кристаллов, но и зависимостью электронных свойств кристаллов от дисперсности. Например, структура валентной зоны малых кристаллов может отличаться от ее структуры в больших кристаллах, поскольку в малых кристаллах: а) потенциал за счет свободных валентных электронов может отличаться от периодического потенциала решетки; б) плотность поверхностных состояний может превышать плотность электронных состояний; в) электронная плотность состояний может изменяться под влиянием носителя.

Так, для нанесенных на SiO₂ кристаллов Pt размером 12–20 Å край валентной зоны сдвинут вниз относительно уровня Ферми на 1,5 эв и ее структура отличается от структуры валентной зоны в массивном кристалле Pt. Однако электронные свойства кристаллов Pt размером 20 Å и выше идентичны свойствам массивной Pt ⁴⁴. Расчеты показывают, что при изменении размеров кристаллов меняется соотношение между ионизационным потенциалом и сродством к электрону, а также свойства орбиталей ⁴⁵. Кроме того, под влиянием носителя и в зависимости от размера кристаллов природа хемосорбционной связи может значительно меняться ⁴⁶. Сейчас еще трудно сопоставить эти теоретические расчеты с опытом, однако некоторые исследователи пользуются их результатами для объяснения экспериментальных данных. Например, удель-

ная активность Pt в реакции метанирования CO увеличивается на два порядка при возрастании дисперсности в 200 раз, что объясняется образованием на малых кристаллах более слабо адсорбированной линейной формы CO. На Pd, напротив, изменение дисперсности не влияет на активность, которая сильно зависит от природы носителя (Al_2O_3 , SiO_2), что объясняется электронным взаимодействием с носителем микрокристаллов металла ⁴⁷.

Изменение природы связи хемосорбированной частицы в зависимости от дисперсности металла необходимо учитывать при анализе каталитических свойств соответствующих систем, поскольку этот эффект

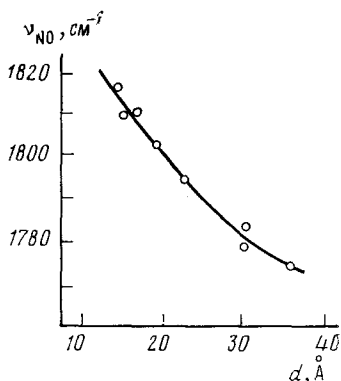


Рис. 6

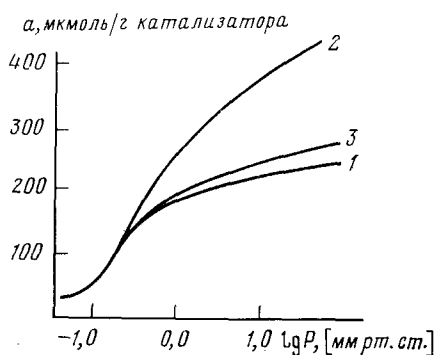
 Рис. 6. Зависимость ν_{NO} от дисперсности Pt ⁴⁸


Рис. 7

Рис. 7. Адсорбция H_2 при 22°C на поверхности нанесенных микрокристаллов Ni^{69} : 1 — чистая поверхность; 2, 3 — поверхность с кислородом, внедренным при 150 и 300°C соответственно

может влиять как на скорость, так и на селективность процесса. На рис. 6 показано, что частота валентных колебаний необратимо адсорбированной NO на кристаллах Pt уменьшается с увеличением их размера, т. е. уменьшается энергия связи $\text{N} - \text{O}$ ⁴⁸. Прочность связи водорода и его заряд также зависят от размеров кристаллов Ni ⁴⁹ и могут определять его реакционную способность. Показано, что одна из форм адсорбированного этилена на Pd гидрируется лишь отрицательно заряженной формой водорода, а положительно заряженная неактивна ⁵⁰.

До сих пор при рассмотрении структуры и каталитических свойств нанесенных микрокристаллов металлов мы не учитывали изменений, происходящих при воздействии реагирующей системы. Между тем, эти изменения могут быть очень существенными: а) диспергирование или спекание кристаллов; б) выход на поверхность граней, более стабильных в условиях катализа; в) внутренняя перестройка микрокристаллов без изменения их размеров; г) образование новых фаз на поверхности катализатора.

Диспергирование и спекание нанесенных кристаллов металлов в процессе катализа — факт хорошо известный. Из последних данных хотелось бы отметить удивительно быструю реорганизацию поверхности Ni под влиянием H_2 в условиях риформинга углеводородов с водяным паром, обусловленную, вероятно, образованием различных гидридов никеля ^{51, 52}. Интересно, что спекание Ni в H_2 протекает значительно более интенсивно, чем спекание Pt.

Перестройка поверхностных граней, например, граней (111) Pt в грани (100), под влиянием серы, приводящая к уменьшению свободной поверхностной энергии и каталитической активности, доказана в работах^{53, 54} и может быть характерна и для других металлов.

Особенно интересен случай внутренней перестройки микрокристалла под влиянием реакционной среды. Здесь следует отметить цикл работ Будара и сотр.⁵⁵⁻⁵⁹, посвященный исследованию скорости реакции синтеза NH_3 на кристаллах Fe размером 15—300 Å, стабилизированных на поверхности MgO. Скорость реакции возрастает при увеличении размера частиц, но она также возрастает и для кристаллов размером 15 и 40 Å, если их предварительно обработать азотсодержащей смесью. При этом происходит перестройка поверхности без изменения размеров кристаллов, сопровождающаяся уменьшением поверхностной магнитной анизотропии и адсорбции CO. Анализ показывает, что причина этих явлений лежит в образовании центров C_7^* , которые и являются активными в реакции синтеза NH_3 .

Образование новой фазы на поверхности катализатора в процессе работы и ее структура часто оказывают существенное влияние на течение каталитического процесса. Это наглядно продемонстрировано при исследовании монокристаллических граней^{60, 61}. Например, в процессе гидрогенолиза *n*-гептана на ступенчатых гранях Pt на поверхности образуется неупорядоченный слой углеродсодержащих продуктов, не тормозящий реакцию. Однако реакция дегидроциклизации с образованием толуола идет только на ступенчатых кристаллах, покрытых упорядоченным углеродсодержащим слоем, и этот слой не образуется на идеальных гранях (111).

Помимо углеродсодержащих ориентированных и неориентированных структур, образующихся при воздействии углеводородов на поверхность металла, под влиянием иных соединений могут возникать оксидные, нитридные, сульфидные и другие структуры, анализ свойств которых имеет существенное значение для понимания механизма адсорбционных и каталитических процессов. В последние годы особое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию взаимодействия кислорода с поверхностью металлов⁶²⁻⁶⁶. С применением монокристаллических поверхностей удалось разграничить разные этапы поверхностных и объемных реакций, ведущих к образованию двумерных и трехмерных фаз и перестройке поверхности.

Важные результаты удалось получить и при изучении металлкислородных структур, возникающих при реакции O_2 с микрокристаллами металлов. Полное разупорядочение поверхностных слоев микрокристаллов Pt при адсорбции O_2 наблюдали авторы работы⁶⁷, используя метод радиального распределения электронной плотности. Удалось показать⁶⁸, что дезактивация нанесенных микрокристаллов Pt в реакции низкотемпературного окисления NH_3 не связана с их спеканием, а обусловлена образованием нескольких атомных слоев окисла или полным окислением малых кристаллов. Эти данные могут заставить пересмотреть существующие взгляды на устойчивость благородных металлов к окислению. Воздействие O_2 в определенных условиях на микрокристаллы Ni, стабилизированные носителем, приводит к образованию поверхностных никелькислородных структур, имеющих квазиметаллический характер, в которых кислород обладает рядом интересных свойств⁶⁹, а именно:

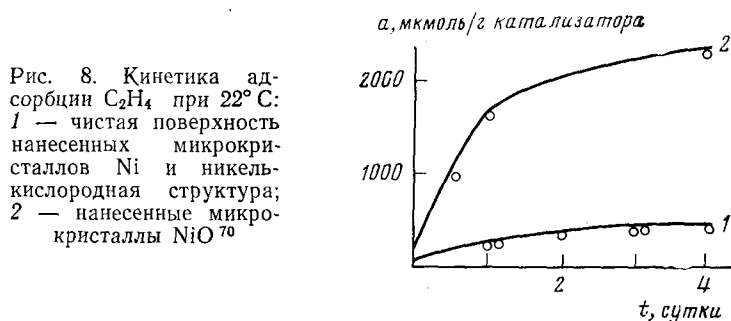
* Поверхностный центр с семью ближайшими атомами железа.

а) является дополнительным центром необратимой хемосорбции H_2 , что приводит к значительному увеличению адсорбции H_2 по сравнению с чистой поверхностью Ni (рис. 7);

б) легко диффундирует в глубь кристалла;

в) никелькислородная структура, в отличие от фазы NiO, легко восстанавливается водородом.

Следует отметить, что поляризация атома никеля в никелькислородной структуре и микрокристаллах NiO существенно различна, что про-



является в резко различной способности к адсорбции этилена (рис. 8) и указывает на значительно более сильное взаимодействие этилена с катионом Ni^{2+} нежели с поляризованным атомом никеля в никелькислородной структуре ⁷⁰.

IV. КАТАЛИЗ КЛАСТЕРАМИ МЕТАЛЛОВ

Теперь кратко коснемся проблем, возникающих при рассмотрении катализа кластерами металлов, причем в основном биметаллическими кластерами. В связи с важными теоретическими и практическими аспектами этого направления оно бурно развивается в настоящее время, и ряд полученных данных обобщен в обзорах ⁷¹⁻⁷⁵.

Интерес к этой области обусловлен несколькими причинами; а именно: а) появившимися возможностями теоретического анализа взаимодействий между атомами в кластере и кластера с носителем ^{76, 77}; б) резкими изменениями селективности в биметаллических кластерах по сравнению с селективностью исходных металлов; в) значительными изменениями каталитической активности кластера по сравнению с исходными компонентами.

Теоретический анализ физических, адсорбционных и каталитических свойств биметаллических кластеров учитывает обычно два эффекта, возникающих при добавлении одного металлического компонента к другому:

- 1) геометрический фактор (эффект «ансамблей»);
- 2) электронный фактор (лигандный эффект).

Сущность геометрического фактора наглядно видна из рассмотрения рис. 9, на котором представлены некоторые из форм адсорбированного

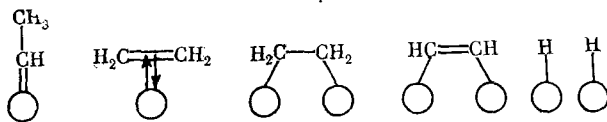


Рис. 9. Формы адсорбции C_2H_4 на одно-, двух- и четырехатомных кластерах

на никеле этилена, требующие наличия на поверхности одно-, двух и четырехатомных ансамблей. Очевидно, что увеличение на поверхности доли атомов второго компонента, например меди, уменьшает вероятность образования многоатомных ансамблей.

Сложнее обстоит дело с электронным фактором. При рассмотрении физических и каталитических свойств сплавов (нанесенные биметаллические кластеры можно считать частным случаем сплавных катализаторов)

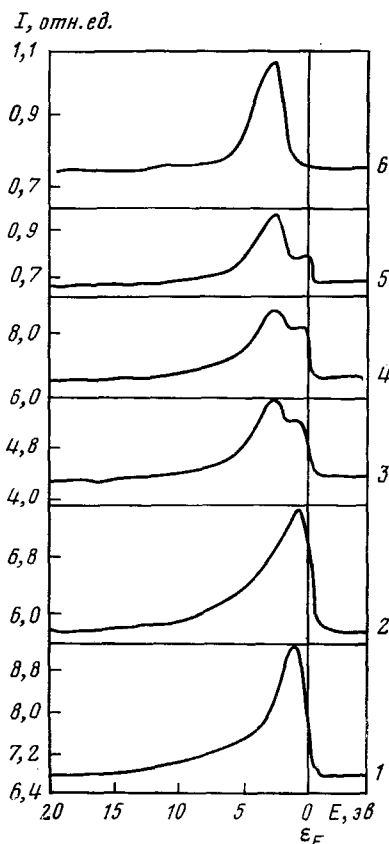


Рис. 10

Рис. 10. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной зоны сплавов Ni—Cu⁸¹: 1 — Ni, 2 — Cu (12%) Ni (88%); 3 — Cu (44%) Ni (56%); 4 — Cu (46%) Ni (54%); 5 — Cu (74%) Ni (26%); 6 — Cu

Рис. 11. Зависимость ν_{CO} для полос A и B от содержания Cu в сплаве Ni—Cu⁸³

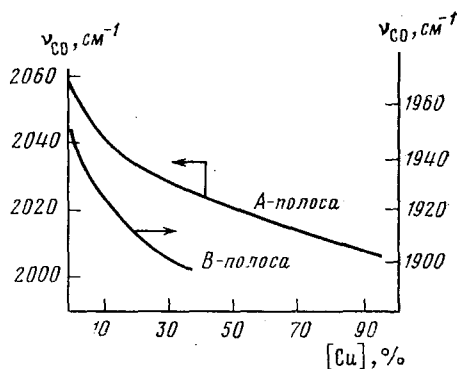


Рис. 11

ров) уже давно используется зонная модель или так называемая модель «жесткой» полосы (*rigid band*). Сущность модели состоит в том, что атом (например, никеля), введенный в решетку другого компонента (например, меди), теряет свою индивидуальность и его электронные уровни попадают в общую *d*-зону сплава. Эта модель хорошо описывает магнитные свойства сплавов при относительно небольших количествах добавки, когда сплав остается еще ферромагнитным⁷⁸. Однако теоретические и экспериментальные данные показывают, что введенный атом может в значительной степени сохранять свою индивидуальность^{79, 80}.

На рис. 10 представлены фотоэмиссионные рентгеновские спектры валентной зоны сплава Ni—Cu⁸¹. Можно видеть, что ширина и форма *d*-полосы Ni мало меняется при добавлении Cu. Характерно, что *d*-полоса Ni при всех составах пересекает уровень Ферми, т. е. в атомах Ni всегда имеются свободные *d*-уровни и электронное взаимодействие с атомами Cu мало. Это заключение подтверждено данными работы⁸².

о том, что в ИК-спектрах CO, адсорбированной на сплавах Ni—Cu, не наблюдалось сдвига частоты связи C—O при увеличении содержания Cu в сплаве; происходило лишь уменьшение интенсивности полосы, обусловленной мостиковой формой адсорбции CO. Это снижение было объяснено действием геометрического фактора, т. е. уменьшением числа дублетных центров на поверхности сплава по мере его разбавления медью.

Однако наличие в этой системе электронного взаимодействия между атомами Ni и Cu доказано в работе ⁸³. По мере обогащения сплава медью снижалась не только интенсивность полосы колебаний мостиковой формы адсорбированной CO, но и частота колебания связи CO как в линейной (А-полоса), так и в мостиковой (В-полоса) форме (рис. 11), что говорит об увеличении электронной плотности на атомах никеля. Магнитные данные тоже показывают (рис. 12), что увеличение содержания Cu в сплаве сопровождается уменьшением числа связей с поверхностью металла от 1,8 (Ni) до 1,0 (Cu), т. е. переходом от мостиковой к линейной форме адсорбции. Интересно, что ионы Ni^{2+} в неполностью восстановленных Ni—SiO₂ катализаторах приводят к снижению интенсивности полосы, характерной для многоцентровой формы адсорбции CO, т. е. действуют как разбавители аналогично атомам Cu, снижая вероятность наличия на поверхности кластеров из нескольких атомов Ni ⁸⁴.

Помимо кластеров Ni—Cu в последние годы были получены прямые доказательства наличия кластеров и в других системах. Например, измерение спектров Мессбауэра позволило обнаружить кластеры Pd—Fe при нанесении Pd и Fe на η -Al₂O₃ ^{85, 86}. Эффект Мессбауэра оказался весьма ценным при исследовании электронных взаимодействий в кластерах. Так, железо в кластерах Pt—Fe, нанесенных на γ -Al₂O₃, оказалось неактивным по сравнению с чистым Fe в реакции синтеза углеводородов из CO и H₂ ⁸⁷. Возможно, это связано с экспериментально наблюдавшимся уменьшением электронной плотности на атоме Fe в кластере за счет взаимодействия с более электроотрицательным атомом Pt.

Значительный электронный эффект наблюдался в кластерах на основе Pt и Sn за счет переноса электронов от Sn к Pt ⁸⁸. Например, в ряду Pt < Pt₃Sn < PtSn < PtSn₂ происходит обогащение поверхности атомами Sn и соответственно уменьшение прочности связи адсорбированных молекул CO, C₂H₄ и D₂ с поверхностью. Смещение температуры десорбции этилена в сторону низких температур при переходе от Pt₃Sn к PtSn представлено на рис. 13. Характерно, что в то время как адсорбция этилена на чистой Pt сопровождается значительным самогидрированием, введение Sn приводит к обратимой адсорбции этилена. Это объясняется отсутствием на поверхности PtSn ансамблей атомов Pt, но может быть и обусловлено повышением электронной плотности на атомах Pt. Замечательно, что адсорбированные молекулы CO как бы «выдергивают» атомы Pt из приповерхностных слоев и обогащают ими поверхность, причем этот эффект обратим и исходное состояние поверхности восстанавливается после откачивания CO при комнатной температуре.

Аналогичное явление наблюдалось при адсорбции O₂ на сплаве Ni—Au ⁸⁹. Поверхность сплава, вначале преимущественно состоявшая из атомов золота, после адсорбции O₂ состояла в основном из атомов никеля, что было объяснено вытягиванием атомов Ni на поверхность за счет большей энергии связи O—Ni по сравнению с энергией связи O—Au. Подобные эффекты необходимо учитывать при рассмотрении адсорбционных и каталитических свойств нанесенных би- и полиметаллических кластеров.

Выше на примере платиноооловянных кластеров было показано, что введение второго компонента может сильно изменять электронное со-

стояние активного центра⁸⁸ и, следовательно, характер взаимодействия с ним адсорбированной молекулы. Аналогичные эффекты наблюдали при введении Sn в Pd и Ni, нанесенные на SiO₂⁹⁰. Образование углеродистых отложений в процессе дегидрогенизации различных соединений подавляется при легировании Pd и Ni оловом, что свидетельствует о снижении энергии связи реагирующих веществ с катализатором. По данным

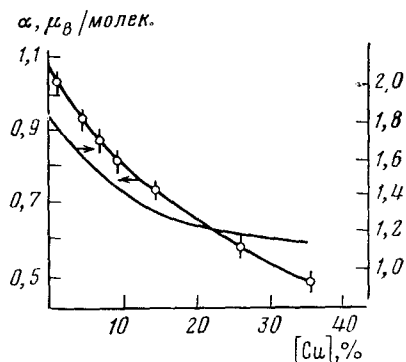


Рис. 12

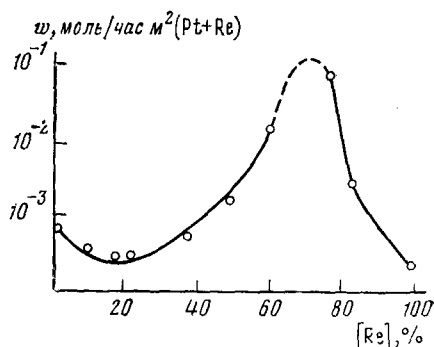


Рис. 14

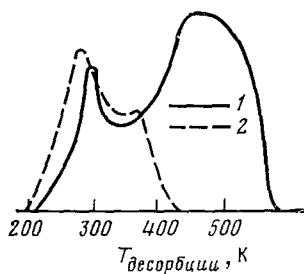


Рис. 13

Рис. 12. Изменение намагниченности (α) и числа связей (n) на одну молекулу СО в зависимости от количества Cu в сплаве Ni—Cu⁸³

Рис. 13. Десорбция этилена с поверхности Pt₃Sn (1) и PtSn (2)

Рис. 14. Зависимость удельной каталитической активности w от количества Re для реакции гидрогенолиза циклопентана на Pt—Re/Al₂O₃-катализаторе⁹³

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), Sn существенно влияет на электронное состояние Pd и Ni.

Другой пример ослабления энергии связи реагирующего компонента с активным центром приведен в работе⁹¹. Сплав Pd—Au (60 ат. % Au) примерно в 50 раз активнее Pd в реакции окисления водорода кислородом, что объясняется меньшей энергией связи кислорода с атомом Pd, окруженным на поверхности атомами Au.

Из кластеров, содержащих Pt, необходимо еще отметить кластеры Pt—Re, нанесенные на α - и γ -Al₂O₃. Из данных ИК-спектроскопии⁹² (адсорбция СО) следовало, что в кластере имеется взаимодействие за счет электронного перехода от Re к Pt. Изучение каталитических свойств этой системы в реакциях дейтерообмена и гидрирования бензола, гидрогенолиза циклопентана и бутана и дегидрирования 1,1,3-триметилциклогексана показало, что для большинства из изученных реакций активность проходит через один или несколько максимумов; при этом максимальная активность может быть больше активности исходных компонентов, что следует из рассмотрения изменения удельной активности в зависимости от состава кластера в реакции гидрогенолиза циклопентана (рис. 14)⁹³. В рамках локальной модели полученные данные, по мнению авторов⁹³, можно объяснить тем, что кластер в зависимости от состава за счет электронного взаимодействия может приобретать каталитические свойства,

близкие к свойствам Ir или Os, которые в некоторых из изученных реакций действительно обладают большей активностью, нежели Pt и Re.

Заканчивая данный обзор, хотелось бы кратко рассмотреть вопрос о влиянии состава кластера на селективность его каталитического действия. Этот вопрос, как отмечалось выше, является одним из принципиальных моментов катализа кластерами. Основные полученные к настоящему времени данные изложены в цитированных выше обзорах ⁷¹⁻⁷⁴. Хорошо известен результат, полученный Синфельтом ⁷⁴ при изучении каталитических свойств кластеров Ni—Cu в реакциях дегидрирования

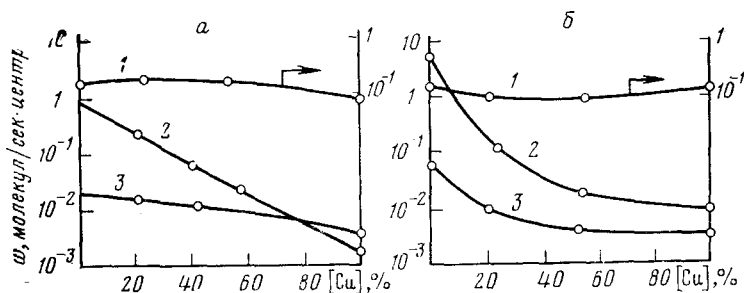


Рис. 15. Зависимость удельной каталитической активности w от состава нанесенных на SiO_2 Cu—Ru (а) и Cu—Os катализаторов (б) ⁹⁴: 1 — дегидрирование C_6H_{12} , 2 — гидрогенолиз C_2H_6 , 3 — гидрогенолиз C_6H_{12}

циклогексана и гидрогенолиза этана. Оказалось, что увеличение доли атомов Cu в сплаве в широком интервале практически не влияет на удельную скорость дегидрирования циклогексана, но скорость гидрогенолиза этана снижается на три порядка уже при добавлении 5 ат. % Cu к Ni. Аналогичные данные, как это видно на рис. 15, получены для нанесенных кластеров Ru—Cu и Os—Cu в тех же реакциях ⁹⁴. Взаимодействие в системе Ru—Cu исследовано методом РФЭС в работе ⁹⁵. Показано, что Cu покрывает микрокристаллы Ru, причем термическая обработка в H_2 приводит к увеличению поверхностной концентрации Cu и соответственно к уменьшению скорости реакции гидрогенолиза этана. Характерно, что никаких сдвигов полос поглощения в спектрах РФЭС Cu и Ru не наблюдалось, однако из этого не следует, как полагают авторы ⁹⁵, что между атомами Cu и Ru нет электронных взаимодействий.

Объяснение приведенных выше данных по каталитической активности сводится к следующему. В процессе гидрогенолиза C_2H_6 образуются промежуточные частицы, связанные с несколькими атомами Ni на поверхности, т. е. с кластером. При введении Cu вероятность наличия на поверхности кластеров из многих атомов Ni (Ru, Os) уменьшается (геометрический эффект), и уменьшается скорость реакции гидрогенолиза. Подобные частицы не образуются в процессе дегидрирования циклогексана, поэтому скорость этой реакции не изменяется в широком диапазоне составов.

С учетом рассмотренных выше фактов такое объяснение в настоящий момент нельзя признать удовлетворительным. В самом деле, уже давно было показано, что адсорбция молекулы циклогексана на Ni сопровождается образованием 8—12 связей на молекулу, т. е. требует наличия гораздо большего кластера из атомов Ni, чем превращение молекулы C_2H_6 ⁹⁶. В связи с этим скорость дегидрирования (или гидрогенолиза) циклогексана при введении Cu должна падать значительно сильнее, чем

скорость гидрогенолиза этана, если все определяется геометрическим фактором. На самом деле ситуация значительно сложнее из-за возможности изменения состава и структуры поверхности в процессе реакции и образования на поверхности углеродсодержащих структур и т. д., и вопрос о причинах изменения селективности еще ждет своего решения.

* *
*

Хотя рассмотренные выше проблемы в области катализа нанесены кристаллами металлов внешне кажутся достаточно далекими друг от друга, между ними существует тесная связь и успех в каждой из них приведет к несомненному прогрессу в других направлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, J. Catalysis, 29, 224 (1973).
2. B. Pulvermacher, E. Ruckenstein, Там же, 35, 115 (1974).
3. P. Wynblatt, Tae-Moon Ahn, Sintering and Catalysis, N. Y.—London, 1975, p. 83.
4. K. Kinoshita, J. A. S. Bett, P. Stonehart, Там же, p. 117.
5. J. C. Schlatter, Там же, p. 141.
6. P. Wynblatt, R. A. Dalla Betta, N. A. Gjostein, Physical Basis of Heterogenic Catalysis, Battelle Inst. Mater. Sci. Colloq., N. Y.—London, 1975, p. 501.
7. S. E. Wanke, Sintering and Catalysis, N. Y.—London, 1975, p. 107.
8. E. Ruckenstein, D. B. Dadyburjor, J. Catalysis, 48, 73 (1977).
9. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar, S. E. Wanke, Там же, 51, 193 (1978).
10. C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, Там же, 42, 477 (1976).
11. S. E. Wanke, Там же, 46, 234 (1977).
12. J. Zahradnik, E. F. McCarthy, G. C. Kuczynski, J. J. Carberry, Sintering and Catalysis, N. Y.—London, 1975, p. 199.
13. S. Wong, M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Chen, T. E. Hutchinson, L. D. Schmidt, J. Vac. Sci. Technol., 14, 452 (1977).
14. E. Ruckenstein, M. L. Malhorta, J. Catalysis, 41, 303 (1976).
15. R. M. J. Fiedorow, S. E. Wanke, Там же, 43, 34 (1976).
16. J. Bett, K. Kinoshita, K. Routsis, P. Stonehart, Там же, 29, 160 (1973).
17. P. Ehrburger, O. P. Mahajan, P. L. Walker, Jr., Там же, 43, 61 (1976).
18. А. А. Сликин, Г. В. Антошин, М. И. Локтев, Е. С. Шнуро, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Ю. А. Юсиков, Х. М. Миначев, Кинетика и катализ, 19, 754 (1978).
19. M. Che, J. F. Dutel, P. Gallezot, M. Primet, J. Phys. Chem., 80, 2371 (1976).
20. R. T. K. Baker, C. Thomas, R. B. Tomas, J. Catalysis, 38, 510 (1975).
21. Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, Yu. A. Ryndin, React. Kinet. Catal. Letters, 2, 151 (1975).
22. K. Takami, A. Igorashi, Y. Ogino, Bull. Jap. Petrol. Inst., 18, 127 (1976).
23. I. W. Bassi, F. W. Lytle, G. Paravano, J. Catalysis, 42, 139 (1976).
24. Г. Эрлих, в сб. Новое в исследовании поверхности твердого тела, вып. 1, «Мир», М. 1977, стр. 129.
25. I. Furuoya, Bull. Jap. Petrol. Inst., 13, 78 (1971).
26. Г. К. Боресков, ЖФХО им. Д. И. Менделеева, 72, 495 (1977).
27. G. C. Bond, Electronic Structure and Reactivity of Metal Surface, N. Y.—London, 1976, o. 523.
28. T. E. Fischer, CRC Critical Rev. in Solid State Sci., 6, 401 (1976).
29. A. Farkas, Catal. Rev.—Sci. Eng., 15, 173 (1977).
30. J. H. Sinfelt, Progress in Solid State Chemie, 10, pt. 2, Pergamon Press, N. Y., 1975, p. 59.
31. M. Nakamura, M. Yamada, A. Amano, J. Catalysis, 39, 125 (1975).
32. J. M. Basset, G. Dalmai-Imelik, M. Primet, R. Mutin, Там же, 37, 22 (1975).
33. J. W. E. Coenen, R. Z. C. van Meerten, H. Th. Rijnsten, Proc. V Int. Congr. on Catalysis, ed. J. W. Hightower, North Holland, 1973, p. 671.
34. Yu. A. Ryndin, B. N. Kuznetsov, Yu. I. Yermakov, React. Kinet. Catal. Letters, 7, 105 (1977).
35. J. C. Wu, P. Harriott, J. Catalysis, 39, 395 (1965).
36. N. Sageret, Canad. J. Chem., 51, 3588 (1973).

37. G. Dalamai-Imelik, C. Leclercq, J. Massardier, A. Maubert-Franko, A. Zalhout, Japan, J. Appl. Phys., 1974, Suppl. 2.
38. J. Massardier, G. Dalamai-Imelik, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 73, 90 (1976).
39. A. Chambellan, J. M. Dartiques, C. Corollour, F. G. Gault, Nouv. J. Chim., 1, 41 (1977).
40. E. Kikuchi, K. Ito, T. Ino, Y. Morita, J. Catalysis, 46, 382 (1977).
41. M. J. Ledoux, Nouv. J. Chim., 2, 9 (1978).
42. P. H. Otero-Schipper, W. A. Wachter, J. B. Butt, R. L. Burwell, Jr., J. B. Cohen, J. Catalysis, 50, 494 (1977).
43. А. А. Слинкин, А. В. Кучеров, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 19, 520 (1978).
44. P. N. Ross, K. Kinoshita, P. Stonehart, J. Catalysis, 32, 163 (1974).
45. R. C. Batzold, Там же, 29, 129 (1973).
46. E. Ruckenstein, Там же, 30, 309 (1973).
47. M. A. Vannice, Там же, 40, 129, 1975; 44, 152 (1976).
48. M. Primet, J. M. Basset, E. Garbowski, M. V. Mathieu, J. Am. Chem. Soc., 97, 3655 (1975).
49. А. А. Слинкин, М. Н. Локтев, А. М. Рубинштейн, ДАН СССР, 207, 1169 (1972).
50. R. Duš, Surf. Sci., 50, 241 (1975).
51. D. L. Trimm, Trans. Inst. Chem. Eng., 54, 119 (1976).
52. M. Moayeri, D. L. Trimm, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1245 (1977).
53. G. A. Somorgjai, Catal. Rev., 7, 87 (1972).
54. G. A. Somorgjai, J. Catalysis, 27, 453 (1972).
55. M. Boudart, H. Topsøe, J. A. Dumesic, Physical Basis of Heterogenic Catalysis, Battelle Inst. Mater. Sci. Colloq., N. Y.—London, 1975, p. 337.
56. M. Boudart, A. Delouille, J. A. Dumesic, S. Khammouma, H. Topsøe, J. Catalysis, 37, 486 (1975).
57. J. A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma, M. Boudart, Там же, 37, 503 (1975).
58. J. A. Dumesic, H. Topsøe, M. Boudart, Там же, 37, 513 (1975).
59. M. Boudart, J. A. Dumesic, H. Topsøe, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 74, 806 (1977).
60. G. A. Somorgjai, Physical Basis of Heterogenic Catalysis, Battelle Inst. Mater. Sci. Colloq., N. Y.—London, 1975, p. 395.
61. G. A. Somorgjai, Acc. Chem. Res., 9, 248 (1976).
62. P. H. Holloway, J. B. Hudson, Surf. Sci., 43, 123 (1974).
63. К. А. Дадаян, В. И. Савченко, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 18, 189 (1977).
64. К. А. Дадаян, Г. К. Боресков, В. И. Савченко, Н. Н. Булгаков, Там же, 18, 574 (1977).
65. В. П. Иванов, Г. К. Боресков, В. И. Савченко, В. А. Татауров, В. Ф. Эгельхофф, В. Г. Вайнберг, Там же, 18, 575 (1977).
66. V. A. Sobyenin, N. N. Bulgakov, V. V. Gorodetskii, React. Kinet. Catal. Letters, 6, 125, 1977.
67. P. Ratnasamy, A. J. Leonard, L. Rodrique, J. J. Fripiat, J. Catalysis, 29, 374, 1973.
68. J. J. Ostermaier, J. R. Katzer, W. H. Manogue, Там же, 41, 277 (1976).
69. А. А. Слинкин, А. В. Кучеров, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 18, 742 (1977).
70. А. А. Слинкин, А. В. Кучеров, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Там же, 19, 403 (1978).
71. J. K. A. Clarke, Chem. Rev., 75, 291 (1975).
72. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 18, 1111 (1977).
73. E. L. Muetterties, Science, 196, 838 (1977).
74. J. H. Sinfelt, Там же, 195, 641 (1977).
75. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Кинетика и катализ, 18, 1167 (1977).
76. Г. М. Жидомиров, Там же, 18, 1192 (1977).
77. K. H. Johnson, A. C. Balazs, H. J. Kolari, Surf. Science, 72, 733 (1978).
78. С. В. Вонсовский, Магнетизм, «Наука», М., 1971, стр. 615.
79. P. Soven, Phys. Rev., 156, 809 (1967).
80. B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, Там же, 175, 747 (1968).
81. C. Küfner, G. K. Wertheim, R. L. Cohen, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letters, 28, 488 (1972).
82. Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler, J. Catalysis, 34, 162 (1974).
83. J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin, B. Imelik, Surf. Sci., 50, 95 (1975).
84. M. Primet, J. A. Dalmon, G. A. Martin, J. Catalysis, 46, 25 (1977).
85. R. L. Garten, D. F. Ollis, Там же, 35, 232 (1974).
86. R. L. Garten, Там же, 43, 18 (1976).
87. M. A. Vannice, R. L. Garten, J. Molec. Catalysis, 1, 201 (1975/76).
88. H. Verbeek, W. M. H. Sachtler, J. Catalysis, 42, 257 (1976).
89. F. L. Williams, M. Boudart, Там же, 30, 438 (1973).

90. M. Masai, K. Hokda, A. Kurota, S. Ohnaka, Y. Nishikawa, K. Nakahara, K. Kishi, S. Ikeda, Там же, 50, 419 (1977).
91. Y. L. Law, J. Criado, M. Boudart, Nouv. J. Chim., 1, 461 (1977).
92. C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, J. Catalysis, 45, 163 (1976).
93. B. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, L. Tournayan, Там же, 45, 170 (1976).
94. J. H. Sinfelt, Там же, 29, 308 (1973).
95. C. R. Helms, J. H. Sinfelt, Surf. Science, 72, 229 (1978).
96. P. W. Selwood, Adsorption and Collective Paramagnetism, Acad. Press, N. Y., 1962.

Институт органической химии
АН СССР
им. Н. Д. Зелинского, Москва