

УДК 541.128

© 1991 г.

**СИЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛ — НОСИТЕЛЬ
И ЕГО РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ***Ермолов Л. В., Слинкин А. А.*

Проанализировано современное состояние проблемы сильного взаимодействия металла с носителем и рассмотрены основные причины, приводящие к возникновению этого эффекта. Представлены данные, демонстрирующие влияние сильного взаимодействия металла с носителем на адсорбционные и каталитические свойства нанесенных металлических катализаторов.

Библиография — 175 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	689
II. Источники эффекта сильного взаимодействия металла с носителем	690
III. Проявления эффекта в нанесенных металлических катализаторах	698
IV. Кажущиеся эффекты сильного взаимодействия металла с носителем	706

I. ВВЕДЕНИЕ

Термин «сильное взаимодействие металл — носитель», так широко используемый сейчас для описания разнообразных эффектов в восстановленных нанесенных металлических катализаторах, был введен Тостером [1] для обозначения взаимодействия, суть которого заключается в образовании ковалентной связи между атомами нанесенного металла и катионами таких носителей, как TiO_2 [1], оксиды V, Mn, Nb, Ta [2].

В работах [3, 4] предложена классификация взаимодействий металл — носитель: слабое (на невосстанавливающихся оксидах типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.), среднее (в цеолитах) и сильное взаимодействие (на оксидах, способных к восстановлению при повышенных температурах). Не говоря о деталях механизмов, можно дать следующее феноменологическое определение эффекта сильного взаимодействия металла с носителем (СВМН): эффектом СВМН называется группа явлений, приводящих к изменению электронных и структурных свойств нанесенных металлических частиц, что сопровождается соответствующими изменениями адсорбционных и каталитических (скорость реакции, селективность) свойств.

За прошедшие с момента появления работы Тостера годы появилось большое число исследований, посвященных изучению природы эффекта СВМН. Оказалось, что это явление значительно сложнее, чем предпола-

галось в первых исследованиях, поэтому цель настоящего обзора — сопоставить полученные ранее данные с результатами, опубликованными в последнее время для того, чтобы яснее представить себе природу эффекта и направление дальнейших работ.

II. ИСТОЧНИКИ ЭФФЕКТА СИЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С НОСИТЕЛЕМ

В современной литературе выделяют следующие источники эффекта СВМН [3, 5—10]: электронные (коллективные и локальные) взаимодействия, миграция носителя на поверхность металлических частиц и инкапсулирование металла в носитель, образование сплавов и интерметаллических соединений, термодинамические факторы.

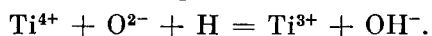
1. Электронные взаимодействия

Объяснение эффекта СВМН, базирующееся на коллективных электронных явлениях, основано на представлениях Шваба [11] о применимости теории Шоттки к границе металл — носитель в каталитических системах. Если в контакте находятся *n*-полупроводник с работой выхода φ_n (а TiO_2 при восстановлении становится именно таким полупроводником) и металл с работой выхода φ_m , причем $\varphi_n < \varphi_m$, то в этом случае электроны из полупроводника будут переходить в металл до тех пор, пока химические потенциалы обоих твердых тел (уровни Ферми) не сравняются. При этом слой полупроводника, примыкающий к металлу, обедняется носителями тока и заряжается положительно, а слой металла — отрицательно. На границе возникает потенциальный барьер, называемый барьером Шоттки. Если к нанесенным металлическим катализаторам применима теория Шоттки и изменение концентрации электронов проводимости действительно влияет на каталитические и адсорбционные свойства, то это один из путей объяснения эффекта СВМН, который и использовался в некоторых работах [12]. Однако что значит изменить концентрацию электронов проводимости в металле, если их число в последнем составляет 10^{23} на 1 см^3 . Для определения реальной концентрации электронов, переходящих из носителя в металл в соответствии с теорией Шоттки из экспериментальных данных [13] была рассчитана разность потенциалов на границе раздела Ni-Ge . Оказалось, что на 10^4 атомов из зоны проводимости Ge переходит 1 электрон. Очевидно, что такой переход не может сколько-нибудь существенно изменить ни концентрацию электронов проводимости, ни характер заполнения *d*-зоны, и сильно повлиять на его адсорбционные и каталитические свойства. Этот довод приводится и в других работах [14, 15], рассматривающих Pd -нанесенные катализаторы. Многие исследователи вообще ставят под сомнение такой подход, при котором электроны проводимости считаются ответственными за каталитические и адсорбционные свойства металла. Кроме того, нет никакой уверенности в применимости теории Шоттки к границе металл — носитель в реальных катализаторах, поскольку скачок потенциала на границе раздела может быть обусловлен присутствием посторонних плохо проводящих слоев между металлом и полупроводником, например пленок оксидов, а также химических примесей или дефектов решетки на поверхности. Тем не менее, несмотря на явные недостатки коллективного подхода, некоторые исследователи [16, 17] в последние годы пытались применить его для объяснения механизма влияния носителя на каталитические и адсорбционные свойства нанесенного металла. А в работе [18] для Pt , нанесенной на TiO_2 с добавками Ta^{5+} , Sb^{5+} или W^{6+} для повышения электропроводности носителя, предложена модель, согласно которой частица Pt диаметром 20 \AA создает на носителе

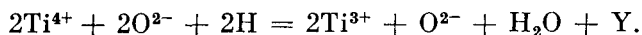
обедненную электронами полусферическую зону радиусом (r) 640 Å (рис. 1). При этом авторы полагают, что перенос электронов в Pt достигает величины, достаточной для изменения свойств нанесенного металла по сравнению с Pt на нелегированном TiO_2 после восстановления при 473 К.

Более обоснованными являются объяснения, связанные с локальным взаимодействием атомов металла с определенным центром поверхности носителя.

Наиболее типичным для эффекта СВМН и хорошо изученным носителем является TiO_2 , который восстанавливается, теряя O_2 , при нагревании в вакууме [5]. Водород, диссоциативно адсорбируемый на нанесенном металле, способен восстанавливать TiO_2 при повышенных температурах. По данным спектроскопии ЭПР [19] нанесенный Pt/ TiO_2 катализатор после восстановления в H_2 при 573 К содержит около 0,3% ионов Ti^{3+} , образующихся по реакции



Для этой же системы в [20] обнаружены 4 различные формы Ti^{3+} , две из которых находятся на поверхности и чувствительны к адсорбции CO и H_2 , причем одна форма с $g_{\perp} = 1,969$ и $g_{\parallel} = 1,936$ присутствует только на Pt/ TiO_2 и отсутствует в восстановленном TiO_2 . Восстановление при 773 К приводит еще и к образованию анионных вакансий (Y) на поверхности носителя



В обзоре [5] и более поздней работе [20] однако отмечается, что далеко не всегда удается обнаружить сигнал от Ti^{3+} в спектрах ЭПР, кроме того, в [21] подчеркивается легкость миграции анионных вакансий с поверхности в объем носителя. Таким образом, восстановленный TiO_2 представляет собой подвижную систему с поверхностными и объемными анионными вакансиями, OH^- -ионами и Ti^{3+} -катионами, находящимися в состоянии динамического равновесия. Отметим, что в работах [22, 23], кроме изолированных Ti^{3+} в нанесенных металлических катализаторах, восстановленных при 743, 773 К, наблюдается появление фаз Магнели ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), обладающих проводимостью. При этом нанесение металла (в данном случае Pd) понижает величину работы выхода электрона из фаз Магнели и предотвращает их окисление в O_2 при 300 К [22].

Эксперименты с использованием XPS, ЯМР ^1H , ЭПР и адсорбции H_2 доказали, что при температурах выше 573 К происходит спилловер водорода, адсорбированного на металле (Ni, Pt, Rh), в кислородные вакансии восстановленного TiO_2 с образованием гидридоподобных форм $\text{Ti}-\text{H}^{3+}$ [24].

Следует обратить внимание на то, что в ряде последних работ [25–27] подчеркивается взаимосвязь эффекта СВМН и фазового перехода анатаз-рутил в нанесенных металлических катализаторах, восстановленных при 643–873 К.

При определении термина СВМН [1] было сделано предположение об образовании ковалентной связи между атомом металла и катионом Ti^{3+} , образующимся при восстановлении носителя. Квантовохимические расчеты взаимодействия Pt и TiO_2 с использованием 2 кластерных моделей (рис. 2) [28] подтвердили это предположение. Более выгодной является модель (II), в которой атомы Pt внедрены в кислородные вакансии носи-

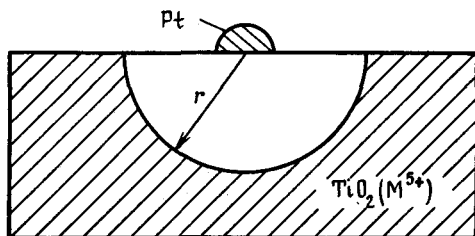


Рис. 1. Модель локализации кристаллов Pt на поверхности модифицированного TiO_2 [18]

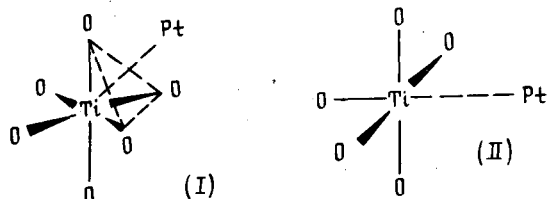


Рис. 2

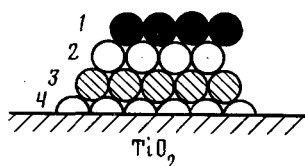


Рис. 3

Рис. 2. Кластерные модели для квантовохимических расчетов локального взаимодействия атома Pt с TiO_2 [28]

Рис. 3. Структура кластера Rh, закрепленного на поверхности TiO_2 . 1—3 — верхний, 2- и 1-й слои атомов Rh соответственно, 4 — слой ионов кислорода носителя [34]

теля с образованием связи между Pt и Ti^{3+} , причем в этой модели реализуется не только ковалентное взаимодействие, но и ионное за счет перехода электрона от Ti^{3+} к атому Pt. Размещение атомов металла вне TiO_6 октаэдра дает только слабое взаимодействие вследствие отталкивания между Pt и ближайшими ионами O^{2-} . Косвенные доказательства взаимодействия металл — носитель в высокодисперсных металлических системах получены спектроскопическими методами. Так, в работе [29] методом XPS показано, что после восстановления в H_2 при 773 K в системе 5% Pt/ TiO_2 энергия связи $4f_{7/2}$ -уровня Pt уменьшается на 9,4 эВ по сравнению с тем же образцом, восстановленным при 473 K. Перенос электрона от TiO_2 к атомам Ni наблюдается методами XPS и AES в системе Ni/ TiO_2 , в которой Ni наносился тонким слоем на предварительно обработанный в вакууме при 673 K TiO_2 [30]. Степень электронного переноса составляет 0,1 электрона на атом Ni [30]. Методами XPS, AES, SIMS и ISS обнаружено повышение электронной плотности на кластерах Rh и Pt в результате взаимодействия их с катионами Ti^{3+} после высокотемпературного восстановления [31]. В рамках этой модели легко объяснить разрушающее эффект СВМН воздействие O_2 , приводящее к исчезновению кислородных вакансий в носителе и соответственно катионов Ti^{3+} .

Недавно методом EXAFS получены прямые доказательства образования непосредственной химической связи Rh— Ti^{n+} в Rh/ TiO_2 -катализаторах после восстановления при 773 K [32] и Rh— Ta^{n+} в Rh/ Ta_2O_5 -катализаторах после восстановления при 858 K [33], при этом катион носителя находится в первой координационной сфере Rh с радиусом 2,55 Å (в сплаве Rh—Ti — 2,68 Å) и около 1,7 Å (в сплаве Rh—Ta — 2,73 Å) соответственно. В то же время, если катализатор Rh/ TiO_2 получать не пропиткой раствором RhCl_3 , а путем взаимодействия $\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ с OH-группами на поверхности TiO_2 с последующим восстановлением, то по данным EXAFS и электронной микроскопии на поверхности TiO_2 образуются тонкие трехслойные положительно заряженные кластеры Rh (рис. 3), сильно взаимодействующие с поверхностным кислородом, который остается в катализаторе даже после восстановления в H_2 при 773 K [34].

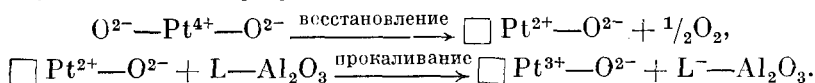
Интересный подход для доказательства взаимодействия кластеров Ni с Ti^{3+} в системе Ni/ TiO_2 использован в работе [35], где свойства Ni, нанесенного на поверхность SiO_2 , модифицированную катионами Ti^{3+} путем закрепления $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ с последующим удалением лигандов в вакууме при 423 K, оказались близки к свойствам восстановленного при 773 K Ni/ TiO_2 -катализатора. Аналогичный результат получен для Pd, нанесенного на поверхность SiO_2 и C, легированную катионами Pr^{3+} через металлоорганические предшественники [36]. Однако рассмотренный выше механизм СВМН, по-видимому, не является единственным.

В литературе неоднократно указывалось на возможность сильного

взаимодействия нанесенного металла с кислотными центрами носителя. К примеру авторы [37] изучали магнитные свойства катализатора 1% Ni/TiO₂, приготовленного разными способами. При этом оказалось, что удельная намагниченность (σ) катализатора, полученного ионным обменом и восстановленного при 773 К, при экстраполяции к нулевому полю близка к σ порошка металлического Ni, а σ катализатора, полученного путем пропитки, после восстановления в тех же условиях понижена и соответствует тому, что 36% Ni реагирует с TiO₂. Сделано предположение о том, что разница в поведении данной системы обусловлена различием в концентрации поверхностных OH-групп, которая сильно понижена в образце, полученном ионным обменом.

Если исходить из взаимодействия металла с кислотными центрами, то эффект СВМН должен проявляться на цеолитах, алюмосиликатах, Al₂O₃, ZrO₂, модифицированном SiO₂ и других носителях, обладающих кислотными свойствами. В [38] при исследовании серии катализаторов Ru, нанесенных на SiO₂, Al₂O₃, SiO₂·Al₂O₃ и цеолит HY, с помощью ИК-спектроскопии и термопрограммированного восстановления доказано наличие электронного взаимодействия между кластерами Ru и льюисовскими и бренстедовскими кислотными центрами, причем повышение кислотности в ряду SiO₂ < Al₂O₃ < SiO₂·Al₂O₃ < HY коррелирует с увеличением электронного дефицита на Ru-центрах адсорбции CO. Методом XPS при исследовании нанесенных на SiO₂, γ -Al₂O₃ и цеолиты Ni, Pd, Re, Rh, Ru и Pt установлено максимальное взаимодействие металлов с цеолитами, что вероятно обусловлено присутствием в них наиболее сильных кислотных центров [39]. По данным XPS, EXAFS и электронной микроскопии кластеры Pt₁₈ и Pt₄₅ размером 6—7 и 11—13 Å, локализованные внутри структуры цеолита H-ZSM-5, координированы с каркасным кислородом даже после восстановления при 773 К и имеют заметную электронодефицитность [40]. О взаимодействиях Pt с кислотными центрами L-цеолитов, модифицированных катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, после восстановления при 623 К за счет процесса с переносом заряда сообщается в работе [41], в которой исследовалась каталитическая активность системы Pt/L-цеолит в реакции гидрирования бензола и толуола.

Другим примером взаимодействия металла с определенными центрами носителя является образование парамагнитных катионов Pt³⁺ при прокаливании в O₂, нанесенного на Al₂O₃ аммиаката платины, которое, по-видимому, протекает в присутствии льюисовского кислотного центра на поверхности носителя [42]



Вообще, вопрос о связи СВМН с кислотными свойствами требует серьезного систематического исследования, которое может дать интересные результаты при использовании изученных в последние годы кислотных носителей (таких, как TiO₂, модифицированный Al³⁺ [43], γ -Al₂O₃, обработанного парами SiCl₄ [44] и тетраэтоксисилана [45], химически смешанные TiO₂—SiO₂, TiO₂—Al₂O₃, Al₂O₃—SiO₂, ZrO₂—SiO₂ [46—48], SiO₂, модифицированный катионами Sc³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Ga³⁺ [49]) для получения нанесенных металлических катализаторов.

Итак, объяснения эффекта СВМН в рамках локальных представлений сводятся к изменению электронного состояния атома металла и соответственно каталитических и адсорбционных свойств под влиянием какого-либо центра на поверхности носителя. По-видимому, это справедливо для атомарно диспергированного металла и небольших двумерных кластеров, а также для атомов более крупных металлических частиц на границе раздела металл — носитель [8].

2. Миграция носителя на поверхность металлических частиц и инкапсулирование металла в носитель

Значительные изменения свойств металлических частиц размером 50 Å и более после высокотемпературного восстановления нельзя объяснить только электронными эффектами. Несколько групп исследователей [50, 51] выдвинули гипотезу, согласно которой часть поверхности металлических кристаллитов экранируется частично восстановленным TiO_2 . Серия тщательных экспериментов, проведенных в 1984 г., подтвердили это предположение [52—54]. Оказалось, что TiO_x (где $x < 2$) обладает удивительной способностью мигрировать на значительные расстояния за короткое время. Например, в атмосфере H_2 при 698 К на поверхности пленки Ni толщиной 120 Å, нанесенной на TiO_2 , фрагменты TiO_x появляются уже через 10 мин, включая время, необходимое для восстановления поверхности TiO_2 [54]. Поверхность пленок Pt или Rh толщиной 30 Å на предварительно восстановленном TiO_2 после 2 мин выдержки образцов в H_2 при 673 К покрывается половиной монослоя TiO_x [9]. Механизм миграции TiO_x все еще не ясен. С одной стороны, в некоторых работах [54, 55] доказывается диффузия TiO_x внутрь кристаллитов нанесенного металла, с другой — поскольку часто миграция протекает с высокой скоростью, логично предположить, что носитель проникает между зернами металла [56]. В любом случае миграция требует разрыва связей в кристаллической решетке носителя, а это может происходить при условии компенсации потери энергии Маделунга более сильным взаимодействием TiO_x — металл. Таким образом, появление слоя TiO_x на поверхности металла свидетельствует в пользу СВМН. Отметим, что не только фаза TiO_x может экранировать поверхность нанесенных металлических частиц. В работе [57] по результатам исследований адсорбции H_2 и O_2 , XPS и электропроводности катализаторов Ni/TiO₂, восстановленных при 623 и 773 К, с размером частиц Ni 100—200 Å дана следующая картина распределения фаз (рис. 4). В исходном катализаторе на поверхности в зависимости от содержания NiO имеется либо фаза титаната никеля (при концентрации NiO ≤ 35 мол. %), либо смесь титаната никеля и фазы NiO (при концентрации NiO > 35 мол. %) [58]. Восстановление при 623 К сопровождается появлением кристаллов Ni, стабилизированных на поверхностном слое твердого раствора $\text{Ni}_8\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2$, который частично экранирует поверхность Ni, и объемной фазы TiO_x . Увеличение температуры до 773 К ведет к разрушению твердого раствора $\text{Ni}_8\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2$ и образованию на поверхности проводящей TiO_x крупных кристаллов Ni, поверхность которых экранирована этой же фазой TiO_x .

Эффект натекания носителя на поверхность металла в ходе восстановления наблюдается не только в катализаторах металл — TiO_2 , но и в системах Ni/Nb₂O₅ при 773 К [59], Ni/CeO₂ при 673 К [60], Pt и Rh/V₂O₃ при 773 К [61], а также для таких трудновосстанавливаемых носителей, как La₂O₃ в катализаторах Pd/La₂O₃ при 573 К [29], ZrO₂ в Rh/ZrO₂-катализаторах при 873 К [62], SiO₂, модифицированный WO₃, в Pt/WO₃—SiO₂-катализаторах при 673 К [29]. В последних случаях большую роль в восстановлении носителей до ZrO_x (где $x < 2$) и WO₂ играет спilloвер водорода. По-видимому, даже SiO₂ и Al₂O₃ обладают некоторой подвижностью в H_2 при высоких температурах (около 1200—1300 К) и способны частично экранировать поверхность нанесенного металла [4]. В то же время существуют носители, которые мигрируют с еще большей скоростью, чем TiO_x . Так, на пленках Ni толщиной 150 Å, отложенных на MnO, заметное количество MnO_x зафиксировано уже через 100 с прогрева в вакууме при 503 К [63].

Заметим, что в литературе довольно часто используется термин «инкапсуляция» [64, 65], который означает погружение металлической час-

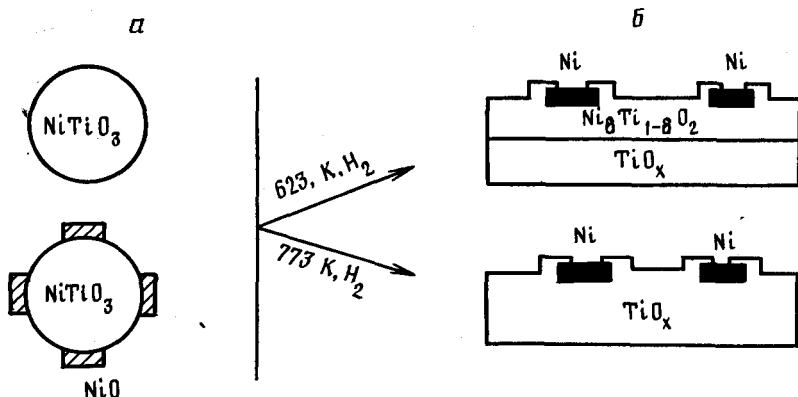


Рис. 4. Распределение фаз на поверхности исходных (а) и восстановленных (б) никелевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 [57, 58]

тицы в носитель. В конечном счете полная инкапсуляция металла (рис. 5) отличается от полного экранирования носителем поверхности металла, пожалуй, лишь тем, что инкапсулированный металл не восстанавливает свои свойства после окислительной обработки [66], а для экранированного металла в O_2 происходит сегрегация пленки носителя и существенное освобождение поверхности металла с частичным или полным снятием эффекта СВМН после дальнейшего мягкого восстановления (рис. 6).

Тостер, Венис, Халлер, Думесик и др. исследователи [9, 24, 29, 31, 67, 68], детально изучающие эффект СВМН, неоднократно обращали внимание на то, что часто носитель не просто механически наползает на

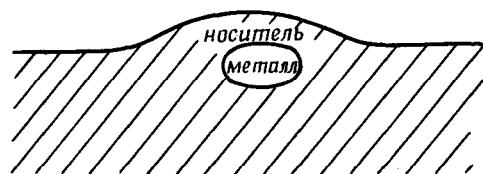


Рис. 5. Модель полностью инкапсулированной частицы металла

металл, уменьшая его поверхность, но и вступает с ним в электронные взаимодействия, изменяя его свойства. Особенно наглядно это видно при исследовании металлов, покрытых неполным монослоем TiO_x [53, 67].

Экранирование поверхности металла TiO_x совместно с электронными взаимодействиями наблюдаются также в том случае, когда металл нанесен на подложку, модифицированную TiO_2 . Так, исследование Pt, нанесенной на SiO_2 , покрытый 1—2 монослоем TiO_2 , методами ХРС и Оже-спектроскопии указывает на то, что помимо частичного экранирования поверхности металла при высоких температурах восстановления оксидом TiO_x , обнаружено образование анионных вакансий и ионов Ti^{3+} , а также взаимодействие атомов Pt с Ti^{3+} [69]. Правда, в отличие от катализаторов Pt/ TiO_2 в системе Pt— TiO_2 — SiO_2 фаза TiO_2 имеет меньшую подвижность и труднее восстанавливается вследствие образования прочных связей типа Si—O—Ti.

3. Термодинамические факторы

В этом разделе рассмотрим термодинамический аспект эффекта СВМН. Из теоретических расчетов взаимодействия Pt с TiO_2 сделан вывод о том, что при сильном взаимодействии после высокотемпературного восстанов-

ления кристаллиты Pt должны стать пластинчатыми [16]. Это действительно наблюдалось при электронномикроскопическом исследовании катализатора Pt/TiO₂ в атмосфере H₂ при 1075 К (рис. 7), причем TiO₂ в этих условиях восстанавливался до Ti₄O₇, в то время как частицы Pt на SiO₂ имеют глобулярную форму [70]. Бейкер показал [71], что в H₂ при 875 К растекание Pt происходит через 10 с. Последующая обработка восстановленного при высокой температуре Pt/TiO₂ катализатора в O₂ при 875 К обратимо изменяет морфологию кристаллов Pt на глобулярную (рис. 7) [71]. С термодинамической точки зрения данный эффект можно объяснить тем, что Pt лучше смачивает поверхность восстановленной фазы носителя, чем оксид платины — поверхность TiO₂.

Растекание металла по поверхности восстановленного TiO₂ обнаружено также в случае Ni [72], Fe [73], но не наблюдалось в случае Pd [74] и Rh [75].

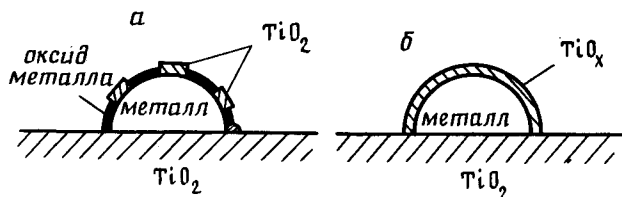


Рис. 6. Модель экранирования носителем поверхности металла при различных обработках: а — O₂, 673 К, б — H₂, 773 К

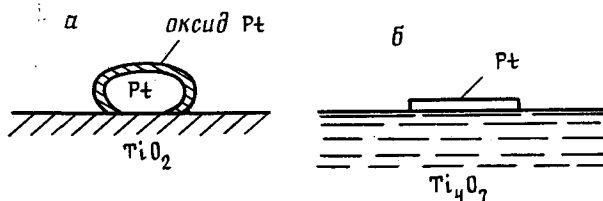


Рис. 7. Изменение формы кристаллов Pt, нанесенных на TiO₂ и обработанных в атмосфере O₂ при 875 К (а) и H₂ при 1075 К (б) [70, 71]

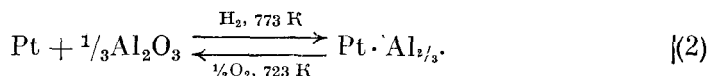
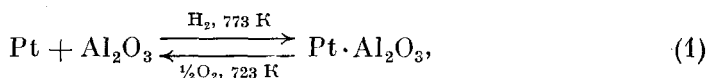
Существование пластинчатых кристаллов металла не является однозначным доказательством СВМН. Во-первых, это связано с экспериментальными трудностями идентификации низкоконтрастных изображений, а во-вторых, пластинчатые кристаллы обнаружены на катализаторах Ni/SiO₂ [76], Ru/SiO₂ [77] и Ru/Al₂O₃ [78], где эффект СВМН, по-видимому, отсутствует. Очевидно, в некоторых системах слабых физических сил достаточно для изменения степени смачивания металлом оксидной поверхности.

Термодинамический подход может объяснить и высокую подвижность некоторых носителей, покрывающих поверхность металла. Ко и Гортэ [79] показали, что TiO_x и NbO_x смачивают поверхность Pt в 5 раз эффективнее, чем Al₂O₃ и SiO₂. Сравнительное исследование адсорбированных слоев TiO₂ и Al₂O₃ на Ni дало аналогичные результаты, причем TiO_x, монослойно занимающий 0,1 поверхности Ni, изменяет каталитические и адсорбционные свойства металла в такой же степени, как и при покрытии поверхности 0,7 монослоя Al₂O₃ [67].

И, наконец, для инкапсулирования металла также разработана термодинамическая модель, согласно которой свободная энергия нанесенной системы уменьшается при погружении металлической частицы в носитель, если поверхностная энергия металла существенно превышает энергию на границе раздела металл — носитель [65].

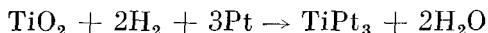
4. Образование сплавов и интерметаллических соединений

Выше уже упоминалось, что эффект СВМН может проявляться и при нанесении металла на SiO_2 и Al_2O_3 . Процесс восстановления катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно представить уравнениями (1) и (2). Авторы [80] полагают, что более реальным процессом является образование поверхностного сплава по реакции (2).



Образование интерметаллических соединений Pt_xAl_y наблюдалось в случае пленки Pt толщиной 200 нм, отложенной на Al_2O_3 , после восстановления в H_2 при 1200 К [81], а также при изучении катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в электронном микроскопе при высокой температуре под влиянием электронного пучка [82]. Магнитные измерения Ni/SiO_2 -катализатора, восстановленного около 1180 К, показали присутствие сплава Ni—Si [83]. Если такие поверхностные сплавы и соединения образуются, то они действительно могут объяснить изменение адсорбционных и каталитических свойств нанесенных металлов.

Изменение свойств системы Pt/TiO_2 также может быть обусловлено образованием поверхностных интерметаллических соединений, поскольку реакция



термодинамически возможна при 773 К [84]. Однако в этом случае не удается обнаружить сдвига энергии связи $4d_{5/2}$ -уровня Pt [80]. В [1] наблюдали образование сплава металлов с Ti при температурах выше 1120 К. Вообще для металлов, нанесенных на TiO_2 , состояние СВМН индуцируется восстановлением при более низких температурах, чем необходимо для образования интерметаллических соединений, таких, как Pt_3Ti , Ir_3Ti , Ni_3Ti , а, кроме того, ни при каких условиях не удалось идентифицировать металлический Ti [85, 86]. Тем не менее, для Ni/TiO_2 - и $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -катализаторов, восстановленных при 773 К, методом EXAFS установлено наличие двух типов расстояний Ni—Ti (Ni—Nb), причем наиболее короткое—2,62 Å (2,65) сопоставимо с расстоянием, характерным для соответствующих сплавов [87]. По-видимому, происходит реорганизация структуры носителя вблизи частиц Ni. В недавней работе [88] с использованием электронной микроскопии высокого разрешения в восстановленных при 773 К и выше Pt/TiO_2 - и Pt/ZnO -катализаторах обнаружены интерметаллические соединения Pt_3Ti , PtTi и PtZn . Прямые доказательства образования RhTi и особенно Rh_3Ti после восстановления Rh/TiO_2 -катализаторов при температурах выше 623 К получены методом XANES [89].

Таким образом, вопрос об образовании сплавов и интерметаллических соединений и влиянии их на каталитические и адсорбционные свойства, особенно при температурах восстановления 700—900 К, остается дискуссионным. Хотя для некоторых каталитических систем необходимо считать с глубоким восстановлением носителя. Например, восстановление катализаторов Pt/GeO_2 уже при 573 К сопровождается образованием интерметаллического соединения Pt_5Ge [90], а в случае Pt—ZnO-системы PtZn появляется на границе раздела металл — носитель после обработки в H_2 выше 573 К [91].

Таблица 1

Хемосорбция H_2 и CO на металлах (М), нанесенных на TiO_2 (50 m^2/g)

Металлы	$T_{вос}$, К	H/М	CO/М	Ссылки
2% Ir	473	1,60	1,19	[1,92]
	773	0,00	0,00	
2% Os	473	0,21	—	[1,92]
	773	0,11	—	
2% Pt	473	0,88	0,65	[1,92]
	773	0,00	0,03	
2% Ru	473	0,23	0,64	[1,92]
	773	0,06	0,11	
2% Rh	473	0,71	1,15	[1,92]
	773	0,01	0,02	
2% Pd	448	0,93	0,53	[1,92]
	773	0,05	0,02	
1,01% Ni	573	0,102	—	[5]
	723	0,064	—	
4,67% Ni	573	0,086	—	[5]
	723	0,055	—	
10% Ni	573	0,099	—	[93]
	773	0,025	—	
15% Ni	725	0,043	—	[76]
	1023	0,001	—	
6,3% Fe	673	—	0,043	[94]
	723	—	0,026	
	773	—	0,012	
	873	—	0,002	
5,0% Fe	723	0,014	0,014	[95]

* $T_{вос}$ — температура восстановления.

III. ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА В НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

1. Влияние СВМН на хемосорбционные свойства

Типичным внешним проявлением эффекта СВМН считается подавление хемосорбции H_2 и CO после высокотемпературного восстановления металлических катализаторов, нанесенных на TiO_2 , при сохранении диссоциативного характера хемосорбции H_2 . В табл. 1 приведены литературные данные по хемосорбции H_2 и CO для различных металлов, нанесенных на TiO_2 . После восстановления при 473 К для Ir, Pt, Ru, Rh, Pd отношение числа адсорбированных атомов H или молекул CO к общему числу атомов металла характеризует дисперсность металла на носителе. Это отношение резко уменьшается в 4—7 и более раз, если катализаторы восстановить в H_2 при 773 К. В последнем случае размеры частиц металлов, рассчитанные по хемосорбции H_2 или CO, не соответствуют реальному размеру частиц, определенному рентгеновским и электронномикроскопическим методами. Следовательно, падение хемосорбции H_2 и CO не связано с увеличением размеров кристаллов металлов при высокотемпературной обработке.

Аналогичные эффекты наблюдались и для Ni, Fe, Co, нанесенных на TiO_2 . Однако необходимо отметить ряд особенностей. Во-первых, обычно низкую дисперсность этих металлов на TiO_2 (5—10%). Во-вторых, меньшую степень падения хемосорбции H_2 (в 1,5—2 раза) после высокотемператур-

Хемосорбция H_2 на нанесенных Ir-катализаторах [2]

Содержание металла, %	Носитель ($S_{уд}^*$, m^2/g)	$T_{вос}$, К	H/Ir
2	TiO_2 (145)	393	1,17
		523	0,32
		774	0,02
1	V_2O_3 (11)	476	0,84
		624	0,11
		774	0,046
1	Ta_2O_5 (135)	573	1,01
		774	0,06
		976	0,015
1	Nb_2O_5 (26)	476	0,67
		724	0,04
		774	0,01

* $S_{уд}$ — удельная поверхность.

ного восстановления. Явно выраженный эффект для 15% Ni/TiO_2 -катализатора после восстановления при 1023 К (см. табл. 1) очевидно связан с инкапсуляцией Ni в носитель.

Подавление адсорбции H_2 происходит после высокотемпературного восстановления металлов, нанесенных не только на TiO_2 . В работе [2] исследована хемосорбция H_2 на Ir-содержащих катализаторах. Результаты сведены в табл. 2.

Тостер подчеркнул корреляцию между температурой восстановления, требуемой для появления эффекта СВМН, и восстанавливаемостью оксидных носителей. Для Ir-систем можно дать следующий ряд носителей в порядке убывания температуры восстановления для создания эффекта подавления хемосорбции H_2 : $ZrO_2 > Ta_2O_5 > TiO_2$, $V_2O_3 > Nb_2O_5$ [2, 92], хотя величины отношения H/Ir после восстановления при 774 К близки для всех катализаторов, кроме Ir/ ZrO_2 , и лежат в пределах 0,06—0,01.

Можно привести примеры и для других нанесенных металлов. Так, для 7,5% Ni/CeO_2 хемосорбция H_2 падает в 20 раз при переходе от температуры восстановления 523 к 673 К, для 3% Rh/Ta_2O_5 — более чем в 15 раз после восстановления при 858 К [33], а для 15% Ni/TiO_2-ZiO_2 — примерно в 8 раз после подъема температуры восстановления с 573 до 793 К [96].

Падение хемосорбционной способности часто сопровождается качественными изменениями. В работе [97] сообщается об уменьшении начальных теплот адсорбции H_2 на Pt/TiO_2 -катализаторе с 22,2 до 19,1 ккал/моль и средних теплот адсорбции с 14,9 до 12,9 ккал/моль при увеличении температуры восстановления с 523 до 773 К. Используя метод термопрограммированной десорбции и ИК-спектроскопии, Раупи и Думесик [67] показали, что при протекании TiO_x на поверхность Ni блокируются сильные центры адсорбции CO (вершинные атомы Ni) с энергией активации десорбции около 134 кДж/моль, и CO адсорбируется на более слабых центрах, которые при адсорбции на чистой поверхности Ni не заполняются из-за значительного отталкивания между молекулами CO. Дальнейшее электронное влияние TiO_x считается ответственным за снижение на 6 кДж/моль прочности связи адсорбированного CO при степени заполнения TiO_x поверхности Ni, равной 0,1. В [98] обнаружено медленное поглощение H_2 после высокотемпературного восстановления Ni/TiO_2 - и Pt/TiO_2 -катализаторов с уменьшением силы адсорбции. Авторы объясняют это

медленным связыванием водорода на границе раздела металл — носитель или на TiO_x , покрывающем поверхность металлических частиц.

При исследовании состояний адсорбированного СО на поверхности Ni/TiO_2 (пленка толщиной 120 Å на тонком слое TiO_2), восстановленного при 700 К, и на поверхности монокристаллов Ni в спектрах высокого разрешения энергетических потерь электронов для нанесенного Ni наблюдается более быстрое уменьшение интенсивности полосы 1910 см^{-1} (мостиковая форма СО) со временем обработки образца в H_2 по сравнению с интенсивностью полосы 2020 см^{-1} (линейная форма) из-за блокирования поверхностных центров Ni фазой TiO_x подобно кластерному эффекту в сплавах [54]. Похожий эффект блокирования центров Ni оксидом MnO_x (где $x = 0,2-0,5$), когда количество хемосорбированного СО линейно падает с увеличением площади экранирования поверхности металла, обнаружен после восстановления монокристаллов Ni(III), покрытых MnO_2 [99]. Кроме того, отмечено появление новых форм СО, адсорбированного в местах соприкосновения частиц Ni и островков MnO_x , которым соответствует пик при 305 К в спектре термодесорбции и полоса 1620 см^{-1} в спектрах высокого разрешения энергетических потерь электронов. Венис с соавт. [68] указывают на сдвиг полосы в ИК-спектрах СО, адсорбированного на Pt/TiO_2 -катализаторе, с 2050 см^{-1} до 2070 или 2080 см^{-1} после высокотемпературного восстановления и объясняет это ослаблением связи Pt—C вследствие увеличения заполнения d-орбиталей Pt в состоянии СВМН.

Как правило, отношение СО/Н в состоянии СВМН увеличивается для металлов Pt-группы примерно с 1 до 2—3 [5], а для Ni, Fe, Co величина СО/Н обычно изменяется в меньшей степени.

При совместной адсорбции H_2 и СО на поверхности Ni, частично покрытой TiO_x , связь СО с Ni ослабляется, а концентрация прочносвязанного Н увеличивается на 1—2 порядка по сравнению с чистой поверхностью Ni, т. е. в данном случае Н успешно конкурирует с СО за адсорбционные центры Ni [72].

Одной из особенностей эффекта СВМН является его частичная или полная обратимость после обработки в O_2 при 673 К [100, 101], адсорбции O_2 при 298 К [5] с последующим мягким восстановлением в H_2 (см. рис. 5), что приводит к возвращению у нанесенного металла его нормальной адсорбционной способности по отношению к H_2 и СО.

В конце 70-х годов считалось, что на металлах, нанесенных на SiO_2 , Al_2O_3 и некоторые другие невосстанавливаемые носители, хемосорбция H_2 и СО не подавляется. Однако последующие эксперименты показали падение хемосорбции H_2 на Ni/SiO_2 (температура восстановления 1120—1180 К) в 3—7 раз по сравнению с Ni/SiO_2 (920 К) [83], на $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, восстановленном при 773 К (степень уменьшения хемосорбции зависит от формы Al_2O_3) [102]. Для катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (873 К) размер частиц Ni, определенный по хемосорбции H_2 , больше, чем оцененный из электронно-микроскопических данных, прочность адсорбции H_2 на Ni понижена из-за взаимодействия металла с носителем, а отношение СО/Н достигает 4,4 [103].

Введение в SiO_2 добавок TiO_2 или Nb_2O_5 в количестве 1 монослоя приводит к эффекту СВМН в катализаторах $\text{Ni/TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5)\text{—SiO}_2$, восстановленных при 673 К. В этом случае по степени подавления хемосорбции H_2 получается следующий ряд катализаторов: $\text{Ni/TiO}_2(\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5) > \text{Ni/TiO}_2\text{—SiO}_2(\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2) > \text{Ni/SiO}_2$ [104, 105]. Аналогичный результат наблюдается на 1% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ после введения в носитель 4% Ti [106].

В противоположность СО и H_2 хемосорбция O_2 на нанесенных металли-

¹ $\text{Ni}_{\text{пов}}$ — атомы Ni на поверхности.

ческих катализаторах в расчете на 1 м^2 поверхности металла при повышении температуры восстановления катализатора не изменяется, и размеры частиц металла, определенные по хемосорбции O_2 и данным рентгеновского и электронномикроскопического анализа, совпадают. В работе [107] для нанесенных никелевых катализаторов отмечается изменение стехеометрии адсорбции O_2 при комнатной температуре на Ni/TiO_2 -катализаторе, приготовленном пропиткой TiO_2 хлоридом никеля(II) ($\text{O/Ni}_{\text{пов}} = 1$), по сравнению с Ni/SiO_2 и $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{O/Ni}_{\text{пов}} = 2$), восстановленными при 773 и 573 К, а также на Ni/TiO_2 , полученном пропиткой TiO_2 нитратом никеля(II), при повышении температуры восстановления с 573 К ($\text{O/Ni}_{\text{пов}} = 2$) до 773 и 973 К ($\text{O/Ni}_{\text{пов}} = 1$). Этот вывод сделан на основе сопоставления размеров частиц Ni, оцененных по хемосорбции O_2 , рентгену и магнитным измерениям. При приведенных выше значениях стехиометрии эти размеры

Таблица 3

Влияние температуры восстановления катализатора на адсорбцию N_2 при 523 К и CO при 298 К на 2% Rh/ TiO_2 [109]

$T_{\text{вос}}, \text{ К}$	CO/Rh	N_2/Rh	N_2/CO
773 *	0,01	0,023	0,032
473 *	0,7	0,01	0,01
773 *	0,01	0,024	0,034

* Повторное восстановление после обработки в O_2 при 673 К.

хорошо совпадают. Следует отметить, что природа носителя может влиять не только на стехиометрию адсорбции O_2 , но и на прочность его связи с нанесенным металлом. Например, прочность связи Ir—O при нанесении Ir на сильноосновную поверхность MgO больше, чем при нанесении на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [108].

Дополнительную информацию о состоянии СВМН можно извлечь с помощью адсорбции N_2 . Ресаско и Халлер [109] сообщили о том, что при повышении температуры восстановления катализатора 2% Rh/ TiO_2 адсорбция N_2 при 523 К возрастает, в то время как адсорбция CO при 298 К подавляется (табл. 3), причем эти эффекты не наблюдались на 2% Rh/ Al_2O_3 -катализаторе.

Барч и Фламбард [110] хотя и обнаружили увеличение адсорбции N_2 при 273 К на катализаторах 1% Ni/ TiO_2 и 5% Ni/ TiO_2 , восстановленных при 723 К, по сравнению с 1% Ni/ SiO_2 и 5% Ni/ SiO_2 , сделали вывод о том, что центрами адсорбции являются катионы Ti^{3+} , расположенные по соседству с кислородными вакансиями, поскольку восстановленный TiO_2 адсорбировал большее количество N_2 на единицу поверхности носителя, чем Ni/ SiO_2 -катализаторы, а невосстановленный TiO_2 вообще не адсорбировал N_2 . В присутствии Ni адсорбционная способность TiO_2 увеличивалась благодаря более легкому восстановлению TiO_2 атомарным водородом, образовавшимся на Ni. Таким образом, увеличение количества N_2 , адсорбированного на нанесенных металлических катализаторах, с ростом температур предварительного восстановления, хотя и имеет спорную интерпретацию, может служить одним из признаков существования СВМН.

2. Каталитические свойства и сильное взаимодействие металла с носителем

Эффект СВМН проявляется не только в адсорбционных, но и в каталитических свойствах нанесенных систем. С повышением температуры восстановления металлов, нанесенных на TiO_2 , наблюдается падение их

**Влияние температуры восстановления металлов, нанесенных на TiO_2 ,
на их активность в реакциях гидрирования и дегидрирования**

М, %	$T_{\text{вос}}, \text{ K}$	$W \cdot 10^{-2}$, молекул $\cdot \text{M}_{\text{пов}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Исходные реагенты	Ссылки
3,2% Rh	473	3,0	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	[112]
	793	2,4		
2% Rh	573	6,0	C_6H_{12}	[100]
	773	4,7		
2,7% Ir	473	1,2	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	[112]
	793	0,1		
6,8% Pt	473	3,68	C_6H_{12}	[113]
	793	0,24		
4,8% Pt	473	1 **	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	[90]
	773	0,08 **		

* W — активность катализатора.

** Относительно активности образца, восстановленного при 473 К.

активности в реакциях гидрогенолиза углеводородов, гидрирования бензола, дегидрирования циклогексана, изомеризации метилпентанов и, напротив, увеличения активности в D_2 — H_2O -обмене, в реакциях $\text{H}_2 + \text{CO}$ и $\text{NO} + \text{CO}$, изменение селективности в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ по сравнению с металлами, нанесенными на SiO_2 и Al_2O_3 , или нанесенными металлами.

Рассмотрим сначала структурно-нечувствительные (по классификации Будара [111]) реакции углеводородов, такие, как гидрирование, дегидрирование, изомеризация.

Экспериментальные данные для реакции гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана на Rh, Ir, Pt, нанесенных на TiO_2 (табл. 4), показывают уменьшение активности Ir- и Pt-катализаторов на порядок с увеличением температуры их восстановления.

Для гидрирования бензола при 403 К активность 9,8% Ni/ TiO_2 -катализатора, восстановленного при 723 К, составляет $44 \cdot 10^3$ молекул $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Ni}^{-1}$, что в 4,75 раза меньше активности этого же катализатора, восстановленного при 523 К, и в 3,61 раза ниже активности 9,8% Ni/ SiO_2 -катализатора, восстановленного при 723 К [114]. Падение конверсии бензола в гидрировании при 393 К с 83 до 30% с повышением температуры восстановления от 673 до 793 К соответственно наблюдали на катализаторе, содержащем 15% Ni, отложенного на смешанный носитель TiO_2 — ZrO_2 ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) [96], причем состояние СВМН снималось после последовательного окисления и восстановления образца при 573 К.

В работе [115] определялась относительная вероятность десорбции и гидрирования при взаимодействии этилена с дейтерием. Оказалось, что на Pt/ TiO_2 вероятность десорбции этилена в 6 раз выше, чем на Pt/ SiO_2 . Авторы объясняют это ослаблением прочности адсорбции этилена в случае Pt/ TiO_2 в результате электронного переноса от носителя к металлу, хотя следует отметить, что катализатор был восстановлен при 573 К.

В реакции изомеризации метилпентанов на Pt/ TiO_2 -катализаторе при небольшом давлении адсорбции H_2 удельная активность в 50 раз меньше, чем на Pt/ Al_2O_3 -катализаторе [116]. При этом изомеры образуются в основном по механизму перемещения связей в промежуточных соединениях.

Структурно-чувствительные реакции гидрогенолиза насыщенных углеводородов и взаимодействия в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ являются хорошим тестом на изменение каталитических свойств под влиянием СВМН.

В табл. 5 приводятся данные, полученные в [117], для реакции гидрогенолиза этана при 478 К на металлах, нанесенных на TiO_2 и SiO_2 , вос-

Активность нанесенных металлов VIII группы, восстановленных при 773 К, в гидрогенолизе этана при 478 К [117]

M	W, моль·г ⁻¹ ·м ⁻²		Относительная удельная активность SiO ₂ /TiO ₂
	SiO ₂	TiO ₂	
Fe	1,2·10 ⁻⁵	<10 ⁻¹³	>10 ⁸
Co	3,4·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁹	3,4·10 ⁴
Ni	8,0·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁷	10 ³
Ru	1,8·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,3
Rh	2,2·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁵	7,6
Pd	6,7·10 ⁻¹⁰	2,6·10 ⁻¹³	2,6·10 ³
Os	4,2·10 ⁻²	9,6·10 ⁻⁵	4,4·10 ²
Ir	1,1·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁷	3,7·10 ²
Pt	7,2·10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹³	>7·10 ³

становленных при 773 К в течение 16 ч. Следует обратить внимание на то, что удельная активность рассчитана исходя из 100%-ной дисперсности металла на TiO₂ и это не вносит серьезных ошибок для благородных металлов. Но для Fe, Ni и Co такое предположение неверно, поскольку их дисперсность обычно лежит в пределах 5—10%. Таким образом, реальное относительное падение активности в 10—20 раз выше величин, приведенных в табл. 5. Кроме того, Fe в состоянии СВМН практически неактивно, вероятно, из-за эффекта инкапсуляции. По влиянию СВМН на уменьшение активности металла в гидрогенолизе этана в сравнении с активностью в состоянии слабого взаимодействия (M/SiO₂) благородные металлы VIII группы можно расположить в ряд: Pt > Pd > Os, Ir > Rh > Ru, причем для Ru активность не изменяется.

Замечено резкое снижение активности в гидрогенолизе *n*-бутана и неопентана для Ir/TiO₂ в состоянии СВМН [118], в гидрогенолизе *n*-гексана для Pt/TiO₂ [90] и Ni/TiO₂ [114], в гидрогенолизе *n*-гептана для Ru/TiO₂ [119].

При нанесении 9% Ni на SiO₂, покрытый монослоем TiO₂, активность его в гидрогенолизе этана падает на 2—3 порядка по сравнению с активностью Ni на SiO₂ [104]. Отмечено также падение активности системы 9% Ni/SiO₂—TiO₂ с 5,6·10⁻⁵ до 9,5·10⁻⁶ молекул·с⁻¹Ni_{пов}⁻¹ при повышении температуры восстановления образца с 573 до 773 К.

Такие эффекты характерны не только для катализаторов с TiO₂-носителем. Так, с повышением температуры восстановления системы 10% Ni/Nb₂O₅ от 573 до 773 К активность ее в гидрогенолизе этана снижается в 35 раз [120], а активность 9% Ni/Nb₂O₅—SiO₂-катализатора (монослой Nb₂O₅ на поверхности SiO₂) в аналогичных условиях уменьшается в 14 раз [105].

Каталитические свойства нанесенных металлов в состоянии СВМН наиболее детально исследованы в реакции CO + H₂, причем их активность существенно выше, чем у монокристаллов металлов и металлов, нанесенных на Al₂O₃ и SiO₂. В табл. 6 приведены величины активности для Ru-, Rh-, Pt- и Ir-катализаторов.

Видно, что удельная активность M/Al₂O₃-катализаторов выше, чем у M/SiO₂-катализаторов (активность последних сравнима с ненанесенными металлами). Это объясняют обычно большей степенью взаимодействия металла с носителем для M/Al₂O₃-систем [5]. Сильное взаимодействие металла с носителем не влияет на активность Ru, что коррелирует с легкостью растекания Ru по поверхности различных носителей [77, 78]. Однако селективность Ru/TiO₂ по углеводородам C₂ и более высокомолеку-

Удельные активности нанесенных благородных металлов VIII группы в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ при 548 К и отношении $\text{CO}/\text{H}_2 = 3$

М, %	$T_{\text{вос}}, \text{ К}$	$W \cdot 10^3, \text{ М}_{\text{пов}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Относительная активность		Ссылки
			$\frac{\text{M}/\text{TiO}_2}{\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{M}/\text{TiO}_2}{\text{M}/\text{SiO}_2}$	
2% Ru	723	320	1	1	[95]
1% Rh	673	321	8,2	57	[121]
2% Rh	723	430	25	36	[95]
1,86% Pt	448	5,5	1	25	[122]
1,86% Pt	773	40	7	200	[122]
2% Pt	723	130	38	65	[95]
2% Ir	723	45	17	45	[95]

лярным значительно увеличивается [123]. Удельная активность Rh, Ir и Pt, нанесенных на TiO_2 , примерно на 1 и 2 порядка выше, чем соответствующие величины для Al_2O_3 - и SiO_2 -нанесенных катализаторов, причем наибольшая активность Rh/ TiO_2 коррелирует с наивысшей реакционной способностью адсорбированного на нем CO [124]. Что касается селективности, то для Ir и Pt она заметно не меняется, в то время как на Rh/ TiO_2 и Rh/ Al_2O_3 основным продуктом реакции является метан, а на Rh/ SiO_2 — метанол [121, 125]. Данные, полученные японскими учеными по катализаторам Rh/ TiO_2 и Ir/ TiO_2 [126], противоречат приведенным выше результатам, так как величины константы скорости реакции метанирования CO почти не изменяются при переходе к состоянию СВМН. В то же время для Pt и Pd в состоянии СВМН эта величина в 10 раз выше, чем в «нормальном» состоянии [127].

Нанесенные Fe, Co и Ni по-разному ведут себя в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$. Из-за эффекта инкапсуляции Fe трудно обнаружить изменения каталитических свойств на различных носителях. Кобальт, нанесенный на TiO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 , имеет сопоставимую активность [4]. Зато на каталитические свойства Ni/ TiO_2 -системы СВМН оказывает заметное влияние. Поэтому эта система заслуживает более пристального внимания.

Вэнис [95] отмечает, что активность различных образцов Ni/ TiO_2 -катализаторов, восстановленных при 723 К, в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ при 548 К в 2—37 раз превышает активность Ni/ Al_2O_3 и Ni/ SiO_2 . В другой работе [128] отношение активностей катализаторов 5% Ni/ TiO_2 и 5% Ni/ SiO_2 , восстановленных при 723 К, равнялось 33,8 при температуре реакции 553 К. Изменение активности для Ni в состоянии СВМН, как правило, сопровождается улучшением селективности по высшим углеводородам. Так, если на 9,8% Ni/ SiO_2 (температура восстановления 723 К) селективность составляла 9,3%, то для 9,8% Ni/ TiO_2 (723 К) — 27,7% [114]. При температуре реакции 600 К селективность по метану для 9% Ni/ Al_2O_3 (700 К) достигала 99,82%, а для 13% Ni/ TiO_2 и 12,5% Ni/ Nb_2O_5 (700 К) — 54,6 и 68,1% соответственно (температура реакции 503 К) [129].

Известно, что лимитирующей стадией реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ в присутствии нанесенных Ni-катализаторов является либо диссоциация адсорбированного CO [130], либо гидрирование поверхностного углерода [131]. Для Ni/ TiO_2 -катализаторов в состоянии СВМН предложен ряд кинетических моделей [132, 133], согласно которым увеличение доли адсорбированного на поверхности водорода, ослабление связи CO с металлом и другие факторы, подробно рассмотренные выше, увеличивают скорость лимитирующей стадии. Эти выводы подтверждаются кинетическими экспериментами по гидрированию атомарного C и диссоциации CO на Ni-содержащих катализаторах, восстановленных в H_2 при 723 К. Оказалось, что

при неизменной энергии активации удельная скорость реакции гидрирования С для Ni на разных носителях отличается более чем на порядок, и уменьшается в ряду $\text{Ni/TiO}_2 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/SiO}_2$ [134]. Кроме того, порядок реакции по H_2 для Ni/TiO_2 вдвое превышает порядки реакции для других катализаторов. Диссоциация CO на Ni/TiO_2 также протекает значительно быстрее.

В работе [114] предложена модель для системы Ni/TiO_2 , содержащей большие частицы Ni, в которой особое влияние носителя ограничено областью границы раздела на контакте металла с носителем. Повышенная

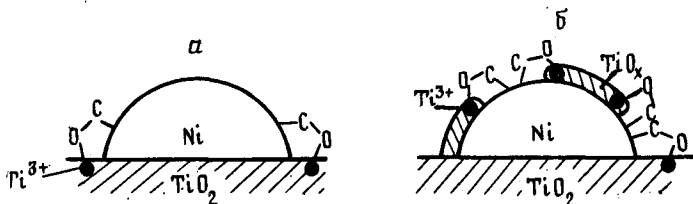


Рис. 8. Модель активного центра в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ на границе раздела между частицей Ni и поверхностью носителя после восстановления при 573 К (а) и при 773 К (б) [114]

активность в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ для Ni/TiO_2 объясняется появлением специфических центров на границе раздела, на которых активируются молекулы CO (рис. 8, а).

Аналогичной точки зрения придерживаются Понец [8], Такатани и Чанг [54]. В более поздних исследованиях [135], в которых не было обнаружено увеличения активности в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ в случае Ni, Pd и Ir, нанесенных на TiO_2 , в состоянии СВМН (подавление хемосорбции H_2 и активности в реакции гидрогенолиза этана), модель, учитывающая явления на границе раздела, получила дальнейшее развитие (рис. 8, б). По мнению авторов [135], восстановление катализатора при температурах около 723 К приводит к миграции TiO_x на поверхность металлических частиц и созданию новых сверхактивных центров на границе раздела. Но при этом существенная часть менее активных металлических центров экранируется, и в итоге суммарная активность практически не изменяется.

Авторы работы [136] отвергают модель Барча и Фламбарда на основе данных, полученных для напыленных образцов Ni/TiO_2 (100) и для Ni (111), частично покрытого TiO_2 , которые были обработаны в H_2 при 773 К. Они считают, что если бы активные центры были локализованы по периферии островков Ni, то максимальная концентрация таких центров, а значит и активность, наблюдалась бы при покрытиях 0,6 монослоя Ni на TiO_2 или 0,6 монослоя TiO_2 на Ni. В то же время в эксперименте наибольшей активностью обладали образцы, содержащие 3 монослоя Ni на TiO_2 (100) и 8% TiO_x на Ni (111), каталитические свойства которых к тому же оказались подобными. Сделано заключение о решающем влиянии диффундирующего на поверхность катализатора TiO_x на активность Ni. О таких же выводах (диффузия CeO_x) сообщается в работе [60] для Ni/CeO_2 -системы.

В ряде работ [129, 137, 138] выдвинута гипотеза о том, что изменения активности и селективности при смене носителя связаны с присутствием Ni^{n+} в $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ и Ni/SiO_2 и его взаимодействием с Ni^0 . Предполагают, что электронный перенос от Ni^0 к Ni^{n+} увеличивает прочность связи С—О в адсорбированном состоянии, уменьшая вероятность ее разрыва. Так, в [138] именно этой причиной объясняется ряд удельных активностей (на $1 \text{ м}^2 \text{ Ni}$) в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ для Ni в «нормальном состоянии» в услов-

ных единицах относительно Ni/SiO_2 : $14\% \text{ Ni/TiO}_2$ (15) $> 24\% \text{ Ni/ZrO}_2$ (8) $> 21\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3$ (2) $> 24\% \text{ Ni/SiO}_2$ (1); а также двух- и трехкратное повышение селективности Ni/TiO_2 - и Ni/ZrO_2 -катализаторов по сравнению с Ni/SiO_2 . Зафиксировано падение активности Ni в состоянии СВМН для Ni/TiO_2 и Ni/ZrO_2 . Обработка O_2 с последующим низкотемпературным восстановлением возвращает этим катализаторам их исходную активность.

Таким образом, вопрос об уникальных каталитических свойствах металлов, нанесенных на TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 и некоторые другие носители, в реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ остается открытым и требует дальнейших исследований.

Примеры других реакций, в которых изучалось влияние СВМН на каталитические свойства нанесенных металлов, в литературе встречаются довольно редко. Имеются данные по каталитической активности Pt , нанесенной на TiO_2 , который легирован катионами Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+} (для проверки гипотезы о природе СВМН, связанной с электронным переносом) в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ [139]. При этом в первой реакции легированные катализаторы снижают активность в 3–5 раз с повышением энергии активации на 45%, а во второй реакции активность падает в 80 раз. В работах [140, 141] отмечено увеличение активности в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ у Rh/TiO_2 - и Pt/TiO_2 -катализаторов в состоянии СВМН. Для реакции гидрирования ацетона имеются противоречивые данные по влиянию эффекта СВМН. Так, в работе [142] наблюдалось резкое уменьшение активности Rh/CeO_2 -катализатора после его восстановления при 653 К, а для Pt/TiO_2 в состоянии СВМН [143] активность значительно возрастала. Изящное исследование каталитических свойств $\text{Ir/Nb}_2\text{O}_5$ -системы, восстановленной при 473 К («нормальное» состояние) и при 773 К (состояние СВМН), в реакции гидрирования и дейтерирования акролеина проведено японскими учеными [144]. Ими установлено, что на катализаторе в состоянии СВМН при 353 К образуется преимущественно аллиловый спирт, а не пропаналь, как на катализаторе, восстановленном при 473 К, причем энергия активации образования основного продукта падает с 12 (для нормального состояния) до 5 кДж/моль, а энергия активации образования пропанала возрастает с 12 до 35 кДж/моль соответственно. С помощью кинетического исследования скорости образования каждого продукта как функции времени восстановления катализатора в сочетании с изучением распределения изотопов водорода в акролеине, аллиловом спирте и пропанале удалось идентифицировать активные центры двух типов. Образование пропанала, $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, части аллилового спирта, диссоциация D_2 протекают на чисто металлических центрах, в то время как $\text{CHD}=\text{CHCHO}$ и оставшаяся часть аллилового спирта образуются на металлических центрах, прилегающих к границе островков NbO_x , которые появляются на катализаторе, восстановленном при 773 К.

IV. КАЖУЩИЕСЯ ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С НОСИТЕЛЕМ

В настоящее время часто полагают, что изменение каталитических свойств нанесенных металлов вместе с потерей способности адсорбировать H_2 и CO являются убедительным доказательством существования СВМН. Поэтому полезно рассмотреть некоторые эффекты, ошибочно принимаемые за истинные проявления СВМН.

Прежде всего, спекание металлических частиц при повышенных температурах восстановления приводит к снижению активной поверхности металла, а следовательно, и к уменьшению его хемосорбционной емкости и изменению активности и селективности катализатора. Поэтому необходимо контролировать размер частиц металла при различных температурах восстановления. Кроме того, активная поверхность металла может

уменьшаться за счет миграции металла в носитель, как в случае Fe/TiO₂-системы. В этом случае при сравнении с другими катализаторами величины удельной активности в расчете на 1 г металла дают неискаженную информацию только при получении дополнительных данных методами адсорбции, рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, анализа протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения и т. д.

Не следует забывать и о том, что поверхность металла, загрязненная каким-либо путем (отравленная, к примеру, примесями серы или железа, которые могут содержаться в носителе [145] или анионами Cl⁻, оставшимися после приготовления катализатора из хлоридов металла [107]) не способна адсорбировать H₂ и CO либо адсорбирует их в гораздо меньшей степени, чем чистая поверхность, и имеет существенно отличные каталитические свойства. При получении катализаторов, представляющих собой металл, нанесенный на SiO₂ и особенно на Al₂O₃ путем пропитки их кислых растворов, очень небольшая часть носителя может раствориться и в конечном счете после восстановления при повышенных температурах дать пленку или островки кислородно-дефицитных SiO_x и Al₂O_x на поверхности металлических частиц, в результате чего свойства катализатора качественно изменятся также как и в системе металл — TiO₂ в состоянии СВМН [146, 147]. Так, при повышении температур восстановления катализаторов Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ с 523 до 773 К их активность в реакции CO + H₂ при 498 К возрастает соответственно в 5,1 и в 1,8 раза [146].

Необходимо помнить, что катионы металлов VIII группы имеют известную тенденцию реагировать с оксидами алюминия и кремния, образуя трудновосстанавливаемые алюминаты и силикаты, или образовывать твердые растворы при прокаливании, которые также нелегко восстанавливаются [137, 148, 149]. Если известна активная удельная поверхность металла и степень восстановления, это не создает серьезных трудностей при исследовании СВМН. Однако следует учесть влияние невосстановленных катионов на поведение восстановленного металла из-за возможного переноса электронов [138, 150]. Имеются данные, что некоторые носители, особенно оксид алюминия, могут стабилизировать металл в промежуточных состояниях, таких, как Rh⁺, Pt³⁺, Re⁴⁺ и Ni⁺, и, таким образом, тормозить их восстановление [151—153].

Энергетические, электронные и геометрические свойства нанесенных металлических частиц могут одновременно модифицироваться взаимодействиями металл — носитель и изменениями свойств металла, как объемными, так и атомными. Оба эффекта приобретают большую важность при уменьшении размера металлических частиц и, как отмечают Бонд [4] и Понец [8], не всегда бывает просто разграничить вклад этих двух эффектов в адсорбционные и каталитические свойства металлов.

При анализе зависимости каталитических свойств нанесенных металлических кристаллов от их структуры было предложено [154] различать 3 случая структурно-чувствительных реакций: а) структурная чувствительность, при которой скорость реакции зависит от дисперсности кристаллов, влияющей на число специфических центров в них (например, центров B₂), называется первичной структурной чувствительностью; б) случаи, когда скорость реакции не зависит от дисперсности при проведении ее в «чистых» условиях, но становится структурно-чувствительной при частичном отравлении поверхности катализатора (как уже упоминалось ранее), составляют группу явлений, которые называются вторичной структурной чувствительностью; в) наконец, третий тип структурной чувствительности может быть обусловлен изменением электронных свойств кристаллов при изменении их размера.

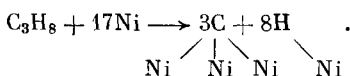
Приведем несколько примеров. В работе [155] исследовано влияние

размеров частиц Ni в интервале 22—100 Å на селективность реакции гидрирования пропаналя при 473 К на Ni/SiO₂-катализаторах. Установлено резкое возрастание селективности по пропанолу при размерах частиц Ni менее 50 Å. Принимая во внимание возрастание доли вершинных и реберных атомов от общего числа поверхностных атомов при уменьшении размера кристаллов, авторы сделали вывод о том, что гидрирование альдегида идет на реберных и вершинных атомах Ni, а разложение — на плоской поверхности кристалла.

Помимо числа реберных и вершинных атомов, а также специфических центров, концентрация которых определяется дисперсностью кристалла, на поверхности кристалла может меняться соотношение различных граней, активности которых по отношению к данной реакции иногда сильно отличаются [156]. Так, в работе [157] для объяснения изменения селективности в реакции превращения неопентана на Pt выдвинуто предположение о том, что изомеризация неопентана протекает путем его трехточечной адсорбции на триплетах атомов, локализованных в плоскости (111), и доля изомеризации возрастает с увеличением концентрации этих граней на поверхности. Этот результат подтвержден в работах [158, 159].

Катализаторы Ni/SiO₂, содержавшие ориентированные плоскостью (111) и неориентированные кристаллы Ni [160], обладали различными каталитическими свойствами в реакциях гидрирования бензола и диспропорционирования циклогексена [161]. Если скорость первой реакции была практически одинакова на обоих катализаторах, то вторая с существенно большей скоростью протекала на ориентированных кристаллах.

Анализ механизма структурно-чувствительных и нечувствительных реакций непосредственно связан с выяснением строения каталитически активного центра, которым могут быть группировки из нескольких атомов. Так гидрогенолиз C₃H₈ может протекать на ансамбле из 17 атомов Ni по схеме [162]



Тогда для мелких частиц Ni с уменьшением размера наблюдается падение скорости реакции.

Влияние дисперсности на каталитические свойства проявляется не только в изменении скорости и селективности реакции, но и в изменении природы хемосорбционной связи на стадии адсорбции в зависимости от размера кристаллов. Например, при исследовании адсорбции H₂ на нанесенных на SiO₂ микрокристаллах Ni [163] удалось показать, что доля необратимо хемосорбированного H₂ связана с долей поверхностных атомов Ni, находящихся на ребрах и вершинах кристаллов. Различное координационное состояние поверхностных атомов металла, зависящее от дисперсности, существенно влияет на формы адсорбции CO, что удалось показать в работе [164] на примере Ni/SiO₂- и Ni/Al₂O₃-катализаторов в широком интервале размеров кристаллов Ni и в работе [165] при исследовании взаимодействия CO и H₂ на Ni/SiO₂-катализаторах. В [166] отмечается, что в ходе адсорбции H₂ и CO на катализаторах Pt/SiO₂ может изменяться форма самих частиц Pt, а следовательно, и их каталитические свойства.

При исследовании адсорбции H₂ и CO на высокодисперсном Ir, нанесенном на Al₂O₃, было показано, что отношение H/Ir и CO/Ir приближается к двум и это не связано с эффектом спилловера [167]. Установлено, что такое высокое соотношение H/M характерно для адсорбции на атомнодиспергированном Ir, а не на угловых и реберных атомах малых кристаллов, поскольку на кристаллитах Ir размером более 6 Å стехиометрия адсорбции примерно равна единице.

Теперь обратим внимание на электронные свойства самих металлических кристаллов и кластеров в зависимости от размера, не учитывая влияния носителя. Общие положения по этой проблеме приведены в обзорной статье [10]:

1. В зависимости от числа атомов (n) в кластере последние могут иметь различную структуру (линейную, двумерную, трехмерную), причем при $n > 10$ трехмерные кристаллы, вероятно, более стабильны, чем линейные и двумерные структуры. Среди трехмерных структур, по данным расчетов, могут быть тетраэдр, квадратная пирамида, пятиугольная пирамида, тригональная бипирамида, треугольная призма, икосаэдр, т. е. структуры, нехарактерные для массивных металлов. Икосаэдрические структуры для небольших кластеров Pd и Ni, по-видимому, более стабильны, чем гранецентрированные кубические структуры, которые в свою очередь более предпочтительны для кластеров Cu и Ag.

2. Энергия связи в кластере в расчете на один атом меньше, чем в кристалле, но увеличивается с ростом n . Средняя энергия связи в кубических и октаэдрических кристаллах с $n > 50$ не очень сильно отличается от энергии макрокристаллов. Во многих случаях равновесные расстояния между атомами в кластере больше, чем в решетке металла.

3. Потенциал ионизации кластера больше работы выхода металла и уменьшается с увеличением размера кластера, приближаясь к работе выхода массивного металла. Таким образом, работа выхода зависит от дисперсности металла.

4. В кластерах Cu, Ag, Au, Ni заселенность d -АО повышена за счет p -АО по сравнению с конфигурацией $d^8s^1p^2$ (правило Энгела-Бревера), а для кластера Pd заселенность d -АО возрастает с увеличением n , приближаясь к массивному металлу, т. е. d -характер зависит от дисперсности металла. Показано, что для Ni средний магнитный момент на атом уменьшается с уменьшением n , составляя 0,46 μ_B для Ni_{13} и 0,25 μ_B для Ni_8 по сравнению с 0,54 μ_B для кристаллического Ni.

5. При увеличении размера кластера уровни отдельных атомов группируются в зоны и ширина d -зоны возрастает с увеличением размера кластера. При этом ширина запрещенной зоны уменьшается. Интересно отметить, что для кубооктаэдрических кластеров Ni_{13} и Pt_{13} обнаруживаются все основные признаки объемной зонной структуры.

Подводя итог этой главы, следует упомянуть еще о ряде важных факторов, усложняющих рассмотрение эффекта СВМН. Это обратимость СВМН в зависимости от условий реакции [168, 169], его чувствительность к присутствию воды [169, 170] и связь со спилловером водорода [171—173], зависимость от способа получения катализатора [34, 37, 174], наличие прочноудерживаемых форм водорода [175].

* * *

Кратко подытоживая представленные выше данные, можно отметить, что внимание, проявленное широким кругом исследователей к экспериментальному и теоретическому изучению эффекта СВМН, привело к резкому увеличению числа работ, направленных на выяснение физико-химических и каталитических свойств нанесенных металлических катализаторов. Этот факт сам по себе имеет важное значение, поскольку эта группа контактов представляет существенный интерес для промышленности. Однако при этом следует отметить, что эффектом СВМН часто объясняют изменения адсорбционных и каталитических свойств, вызванные совсем другими причинами, например, изменением дисперсности нанесенных металлических частиц в зависимости от природы носителя и количества

нанесенного металла, полным инкапсулированием частиц металла в объеме носителя при спекании, явлениями спилловера и т. п.

Такая широкая трактовка явления в определенной степени затрудняет его объективное исследование и анализ, поэтому целесообразно, на наш взгляд, при рассмотрении эффекта СВМН ограничиваться только следующими явлениями, влияющими на адсорбционные и каталитические свойства: а) изменение электронной структуры локализованных на носителе атомов или кластеров металлов, а также электронной структуры атомов на границе раздела металлический кристалл — носитель; б) образование вследствие восстановления носителя атомов металлов, легирующих нанесенные кристаллы каталитически активного металла; в) частичное экранирование поверхности нанесенных кристаллов наполняющей пленкой носителя, сопровождающееся изменением энергетических, структурных и электронных свойств поверхности.

Разумеется, иногда трудно выделить эти явления в чистом виде, поэтому применение комплекса современных физико-химических методов и широкое варьирование методов получения данного нанесенного металлического катализатора являются необходимыми условиями для понимания механизма эффекта СВМН и синтеза новых эффективных каталитических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 170.
2. Tauster S. J., Fung S. C. // J. Catal. 1978. V. 55. P. 29.
3. Fogar K. // Catal. Sci. and Technol. Berlin. 1984. V. 6. P. 288.
4. Bond G. C. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 27. P. 1.
5. Bond G. C., Burch R. // Catalysis. Royal Soc. Chem. London. 1983. V. 6. P. 227.
6. Kunimori K., Uchijima T. // Сёкубай (Catalyst). 1986. V. 28. N 7. P. 509.
7. Haller G. L., Resasco D. E. // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 173.
8. Ponec V. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 27. P. 63.
9. Tauster S. J. // Accounts Chem. Res. 1987. V. 20. P. 389.
10. Салункин А. А. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: Изд-во ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 48.
11. Schwab G. M. // Adv. Catal. 1978. V. 27. P. 1.
12. Astier M., Bertrand A., Teichner S. J. // Bull. Soc. Chem. France. 1980. V. 5. P. 218.
13. Baddour R. F., Deibert M. C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2173.
14. Takasu Y., Unwin R., Tesch B. et al. // Surf. Sci. 1978. V. 77. P. 219.
15. Unwin R., Brandshaw A. M. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58. P. 58.
16. Solimosy F., Tombacz I., Koszta J. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 578.
17. Matsuo K., Nakano K. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33/34. P. 269.
18. Akubuiro E. C., Verykios X. E. // J. Catal. 1988. V. 113. P. 106.
19. Huizinga T., Prins R. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2156.
20. Bonneviot L., Haller G. L. // J. Catal. 1988. V. 113. P. 96.
21. Iyengar R. D., Codell M., Gisser H., Weisberg J. // Z. Phys. Chem. N. F. 1975. B. 89. S. 325.
22. Полубояров В. А., Дергалёва Г. А., Ануфриенко В. Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 700.
23. Zur Loye H.-C., Faltens T. A., Stacy A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2488.
24. Gonzalez-Elipe A. R., Munuera G., Espinos J. P. et al. // Proc. IX Int. Congr. on Catal. Calgary. 1988. V. 3. P. 1392.
25. Nobile A., Davis M. W. // J. Catal. 1989. V. 116. P. 383.
26. Fogar K., Jaeger H. // Ibid. 1989. V. 120. P. 465.
27. Xie K., Zhu S. // Фэнцзи Кунхуа (J. Mol. Catal.) 1988. V. 2. № 1. P. 31.
28. Horsley J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2870.
29. Fleisch T. H., Bell A. T., Regalbuto J. R. et al. // Proc. X N. Amer. Mect. Catal. Soc. San Diego. 1987. P. 791.
30. Kao C. C., Tsai S. C., Chung Y. W. // J. Catal. 1982. V. 73. P. 136.
31. Shpiro E. S., Dysenbina B. B., Tkachenko O. P. et al. // Ibid. 1988. V. 110. P. 262.
32. Sakellson S., McMillan M., Haller G. L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1733.
33. Martens J. H. A., Prins R., Koningberger D. C. // Catal. Lett. 1989. V. 2. P. 211.
34. Asakura K., Iwasawa Y., Kuroda H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84(5). P. 1329.

35. Ермаков Ю. И., Рындин Ю. А., Алексеев О. С. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1017.
36. Ногин Ю. Н., Пашиш А. В., Калинин А. В., Рындин Ю. А. // Докл. VII Междунар. семинара по электронной спектроскопии. Бургас, 1988. С. 516.
37. Zur Loye H.-C., Faltens T., Stucky A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8105.
38. Xin Qin, Shi Xianxiang, Ying Pinliang, Guo Xierian // React. Kinet. and Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 279.
39. Antoshin G. V., Shpiro E. S., Tkachenko O. P. et al. // Proc. VII Int. Congr. on Catal. Tokyo. 1980. Preprint A19.
40. Шпиро Е. С., Джойнер Р., Тулеулова Г. Ж., Миначёв Х. М. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 165.
41. Larsen G., Haller G. L. // Catal. Lett. 1989. V. 3. P. 103.
42. Katzer J. R., Schuit G. C. A., van Hoof J. H. C. // J. Catal. 1979. V. 59. P. 278.
43. Boronicolos A., Vickerman J. C. // Ibid. 1986. V. 100. P. 59.
44. Bertoti I., Mink G., Szekely T. et al. // Surface and Interface Analysis. 1986. V. 9. P. 237.
45. Sato S., Toita M., Yu Y. Q. et al. // Chem. Lett. 1987. P. 1535.
46. Midzukami F., Niva S., Furugo R. et al. // Сёкүбай (Catalyst). 1986. V. 28. N 2. P. 89.
47. Nakabayashi H., Kubo H., Morimoto K. // Bull. of Kochi Techn. Coll. 1989. V. 31. P. 73.
48. Ko E. I., Chen J.-P., Weissman J. G. // J. Catal. 1987. V. 105. P. 511.
49. Connell G., Dumesic J. A. // Ibid. 1987. V. 105. P. 285.
50. Santos J., Phillips J., Dumesic J. A. // Ibid. 1983. V. 81. P. 147.
51. Resasco D. E., Haller G. L. // Ibid. 1983. V. 82. P. 279.
52. Sadeghi H. R., Henrich V. E. // Ibid. 1984. V. 87. P. 279.
53. Belton D. N., Sun Y. M., White J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3059.
54. Takatani S., Chung Y. W. // J. Catal. 1984. V. 90. P. 75.
55. Tang S., Xiong G.-X., Cai H. L., Wang H. L. // Цуйхуа Сюэбао-J. Catal. 1987. N 3. P. 225.
56. Sun Y. M., Belton D. N., White J. M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5178.
57. Слинкин А. А., Дулов А. А., Шпиро Е. С. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 699.
58. Rubinstein A. M., Dulov A. A., Slinkin A. A. et al. // J. Catal. 1974. V. 35. P. 80.
59. Marcelin G., Ko E. I., Lester J. E. // Ibid. 1985. V. 96. P. 202.
60. Barrault J., Alouche A., Paul-Boncour V. et al. // Appl. Catal. 1989. V. 46. P. 269.
61. Lin Y. J., Resasco D. E., Haller G. L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2091.
62. Dall'Agnol C., Gervasini A., Morazzoni F. et al. // J. Catal. 1985. V. 96. P. 106.
63. Chung Y. W., Zhao Y. B. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1986. N 298. P. 54.
64. Tatarchuk B. J., Dumesic J. A. // J. Catal. 1981. V. 70. P. 308.
65. Powell B. R., Whittington S. E. // Ibid. 1983. V. 81. P. 382.
66. Bernal S., Botana F. J., Garcia R. et al. // Catal. Today. 1988. V. 2. P. 653.
67. Raupp G. B., Dumesic J. A. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 587.
68. Vannice M. A., Twu C. C., Moon S. H. // Ibid. 1983. V. 79. P. 70.
69. Аньок Й., Шпиро Е. С., Дмитриев Р. В. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 196.
70. Baker R. T. K., Prestidge E. B., Garten R. L. // J. Catal. 1979. V. 56. P. 390.
71. Baker R. T. K., Prestidge E. B., Garten R. L. // Ibid. 1979. V. 59. P. 293.
72. Raupp G. B., Dumesic J. A. // Ibid. 1986. V. 97. P. 85.
73. Xie K., Zhu S. // Фэнцзи Кунхуа (J. Mol. Catal.) 1988. V. 2. P. 35.
74. Baker R. T. K., Prestidge E. B., McViker G. B. // J. Catal. 1984. V. 89. P. 422.
75. Newcomb S. B., Little J. A., Stobbs W. M. // Proc. VIII Int. Congr. on Catal. Berlin, 1984. V. 3. P. 81.
76. Mustard D. G., Bartholomew C. H. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 186.
77. Prestidge E. B., Via G. H., Sinfelt J. H. // Ibid. 1977. V. 50. P. 115.
78. Yates D. J. C., Murrell L. L., Prestidge E. B. // Ibid. 1979. V. 57. P. 41.
79. Ko C. S., Gorte R. J. // Surf. Sci. 1985. V. 155. P. 296.
80. Кунимори Х., Юсидзима Т. // VII Советско-япон. семинар по катализу. Новосибирск, 1983. С. 46.
81. Cairns J. A., Baglin J. E. E., Coark G. J., Ziegler J. F. // J. Catal. 1983. V. 83. P. 301.
82. Sprys J. W., Mencik Z. // Ibid. 1975. V. 40. P. 290.
83. Praliaud H., Martin G.-A. // Ibid. 1981. V. 72. P. 394.
84. Dickinson J. G., Katz L., Ward R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 170.
85. Chien S. H., Shelimov B. N., Resasco D. E. et al. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 301.
86. Sexton B. A., Hughes A. E., Fogar K. // Ibid. 1982. V. 77. P. 85.
87. Sankar G., Vasudevan S., Rao C. N. R. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1878.
88. Wang L., Qiao G. W., Ye H. Q. et al. // J. Electron Microscopy Techn. 1988. V. 10. P. 7.

89. Resasco D. E., Weber R. S., Sakellson S. et al. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 189.
90. Meriaudeau P., Dutel J. F., Dufaux M., Naccache C. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 95.
91. Wenzhao L., Yixuan C., Chungying Y. et al. // Proc. IX Int. Congr. of Catal. Calgary. 1988. V. 5. P. 205.
92. Tauster S. J., Fung S. C., Baker R. T. K., Horsley J. A. // Science. 1981. V. 211. P. 1121.
93. Ko E. I., Winston. S., Woo C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 740.
94. Noble A., Davis M. W. // J. Catal. 1989. V. 116. P. 389.
95. Vannice M. A. // Ibid. 1982. V. 74. P. 199.
96. Wang I., Huang W.-H. // Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 273.
97. Herrman J.-M., Gravelle-Rumeau-Maillot M., Gravelle P. C. // J. Catal. 1987. V. 104. P. 145.
98. Jiang X. Z., Hayden T. F., Dumesic J. A. // Ibid. 1983. V. 83. P. 168.
99. Zhao Y.-B., Chung Y.-W. // Ibid. 1987. V. 106. P. 369.
100. Haller G. L., Resasco D. E., Rouco A. J. // Faraday Discuss. Nottingham. 1981. Paper 72/7.
101. Hirashima Y., Ueno A. // Сёкыбай (Catalyst). 1986. V. 28. N 4. P. 250.
102. Kunimori K., Okouchi T., Uchijima T. // Chem. Lett. 1980. P. 1513.
103. Sannomiya A., Tashiro T., Yano M., Harano Y. // Сёкыбай (Catalyst). 1982. V. 24. N 1. P. 112.
104. Ko E. I., Wagner N. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1274.
105. Ko E. I., Bajrali R., Nuhfer N. T., Wagner N. J. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 260.
106. Fruma A. // Z. Phys. Chem. 1981. B. 262. S. 257.
107. Hoang-Van C., Kachaya Y., Teichner S. J. et al. // Appl. Catal. 1989. V. 46. P. 281.
108. Frety R., da Silva P. N., Guenin M. // Ibid. 1990. V. 58. P. 175.
109. Resasco D., Haller G. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 1150.
110. Burch R., Flambard A. R. // Ibid. 1981. P. 965.
111. Boudart M. // Proc. VI Int. Congr. on Catal. London. 1976. V. 1. P. 2.
112. Ellestad O. H., Naccache C. // Proc. XII Swed. Symp. Catal. Lund. 1980. P. 20.
113. Meriaudeau P., Pommier B., Teichner S. J. // Compt. rend. Acad. Sci. Ser. C. 1979. T. 289. P. 395.
114. Burch R., Flambard A. R. // J. Catal. 1982. V. 78. P. 389.
115. Briggs D., Dewing J., Burden A. G. et al. // Ibid. 1980. V. 65. P. 31.
116. Dausher A., Garin F., Luck F., Maire G. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 113.
117. Ko E. I., Garten R. L. // J. Catal. 1981. V. 68. P. 233.
118. Foger K. // Ibid. 1982. V. 78. P. 406.
119. Пат. 2713457 ФРГ // С. А. 1977. V. 87. 207272.
120. Ko E. I., Hupp J. M., Wagner N. J. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 315.
121. Solymosi S., Tombacz I., Kocsis M. // Ibid. 1982. V. 75. P. 78.
122. Wang S. Y., Moon S. H., Vannice M. A. // Ibid. 1981. V. 71. P. 167.
123. Vannice M. A., Garten R. L. // Ibid. 1980. V. 63. P. 255.
124. Mochida I., Ikeyama N., Ishibashi H., Fujitsu H. // Ibid. 1988. V. 110. P. 159.
125. Katzer J. R., Sleight A. W., Gajardo P. et al. // Faraday Discuss. Nottingham. 1981. Paper 72/8.
126. Mori T., Taniguchi S., Mori Y. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1401.
127. Mori T., Masuda H., Imai H. et al. // Ibid. 1986. P. 1244.
128. Burch R., Flambard A. R. // J. Catal. 1984. V. 85. P. 16.
129. Jiang X. Z., Song B. H., Chen Y., Wang Y. W. // Ibid. 1986. V. 102. P. 260.
130. Okamoto Y., Matsunaga E., Imanaka T., Teranishi S. // Ibid. 1982. V. 74. P. 183.
131. Dalmon J. A., Martin G. A. // Ibid. 1983. V. 84. P. 45.
132. Kao C. C., Tsai S. C., Chung Y. W. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 211.
133. Raupp G. B., Dumesic J. D. // J. Catal. 1985. V. 96. P. 597.
134. Bartholomew C. H., Vance C. K. // Ibid. 1985. V. 91. P. 78.
135. Anderson J. B. F., Bracey J. D., Burch R., Flambard A. R. // Proc. IX Int. Congr. on Catal. Calgary. 1988. V. 5. P. 120.
136. Chung Y.-W., Xiong G., Kao C. C. // J. Catal. 1984. V. 85. P. 237.
137. Turler P., Praliaud H., Dalmon J. A., Martin G. A. // Proc. V Int. Symp. Heterog. Catal. Varna. 1983. Pt II. P. 21.
138. Turler P., Dalmon J. A., Martin G. A. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 203.
139. Akubutro E. C., Verykios X. E., Ioannides T. // Appl. Catal. 1989. V. 46. P. 297.
140. Rives-Arnau V., Munuera G. // Appl. Surf. Sci. 1980. V. 6. P. 122.
141. Nakamura R., Yamagami K., Nishiyama S. et al. // Chem. Lett. (Japan.). 1981. P. 275.
142. Cunningham J., O'Brien S., Sanz J. et al. // J. Mol. Catal. 1990. V. 57. P. 379.
143. Sen B., Vannice M. A. // J. Catal. 1988. V. 113. P. 52.

144. Yoshitake H., Asakura K., Iwasawa Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1989. V. 85(8). P. 2021.
145. Fuentes S., Figueras F. // Ibid. 1978. V. 74. P. 174.
146. Taniguchi S., Mori Y., Hattori T. et al. // Ibid. 1989. V. 85(10). P. 3135.
147. Stockwell D. M., Bertuccio A., Coulston G. W., Bennett C. O. // J. Catal. 1988. V. 113. P. 317.
148. Espinos J. P., Gonzalez-Elise A. R., Munuera G. et al. // J. Phys. B. 1989. V. 158. P. 174.
149. Montes M., Soupart J.-B., de Saedeleer M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 3209.
150. Huang K.-H. // Appl. Catal. 1985. V. 15. P. 175.
151. Worley S. D., Rice C. A., Mattson G. A., Curtis C. W. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2714.
152. Katzer J. R., Schuit G., van Hooff J. // J. Catal. 1979. V. 59. P. 280.
153. Bonneviot L., Olivier D., Che M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 952.
154. Katzer J. R., Manogue W. H. // J. Catal. 1974. V. 32. P. 166.
155. Suzuki H., Takasaki S., Koga F. et al. // Chem. Lett. 1982. P. 127.
156. Cristmann K., Ertl G. // Surf. Sci. 1976. V. 60. P. 365.
157. Bowdard M., Alday A., Ptak D. L., Benson J. E. // J. Catal. 1968. V. 11. P. 35.
158. Yacaman M. J., Dominguez E. J. M. // Ibid. 1980. V. 64. P. 213.
159. Dominguez E. J. M., Yacaman M. J. // Ibid. 1980. V. 64. P. 223.
160. Dalmat-Imelik G., Massardier J. // Proc. VI Int. Congr. Catal. London. 1976. V. 1. P. 90.
161. Массардые Ж., Бертолини Ж., Дальма-Имелик Г., Имелик Б. // IV Советско-франц. семинар по катализу. Тбилиси, 1978. С. 90.
162. Guilleux M. F., Dalmon J. A., Martin G. A. // J. Catal. 1980. V. 62. P. 235.
163. Слинкин А. А., Кучеров А. В., Рубинштейн А. М. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 520.
164. Bartholomew C. H., Pannel R. B. // J. Catal. 1980. V. 65. P. 390.
165. Bouwman R., Freriks I. L. C. // Appl. Surf. Sci. 1980. V. 4. P. 21.
166. Shi A.-C., Masel R. I. // J. Catal. 1989. V. 120. P. 421.
167. McVicker G. B., Baker R. T. K., Garten R. L., Kugler E. L. // J. Catal. 1980. V. 65. P. 207.
168. Anderson J. B., Burch R. // Appl. Catal. 1986. V. 21. P. 179.
169. Kunimori K., Abe H., Yamaguchi E. et al. // Proc. IX Int. Congr. on Catal. Calgary. 1988. V. 5. P. 251.
170. Duprez D., Miloudi A. // Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 179.
171. Underwood R. P., Bell A. T. // J. Catal. 1988. V. 109. P. 61.
172. Sen B., Falconer J. L. // Ibid. 1990. V. 122. P. 68.
173. Conesa J. C., Malet P., Munos A. et al. // Proc. IX Int. Congr. on Catal. Calgary. 1988. V. 5. P. 217.
174. Puxley D. C., Kitchener I. J., Komodromos C., Parkyns N. D. // Preparation of Catalysis III. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 237.
175. Lambert J.-F., Poncelet G., Fripiat J. // Acta Chim. Hung. 1987. V. 124. (1). P. 121.

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