

УДК 541.128.13

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 1992 г. АЛЕКСЕЕВ О.С., РЫНДИН Ю.А.

Приведен обзор данных по изучению хемосорбционных и катализических свойств металлов VIII группы, нанесенных на оксиды переходных элементов. Обсуждены механизмы, объясняющие появление эффектов сильного взаимодействия металл–носитель. На основании данных по изучению свойств $(M + E^{IV})/SiO_2$ модельных систем проведен анализ причин, вызывающих эффекты сильного взаимодействия металл–носитель.

Библиография – 187 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	765
II. Свойства металлов VIII группы, нанесенных на оксиды переходных элементов	766
III. Модели взаимодействия металлов с оксидами переходных элементов	770
IV. Изучение механизма взаимодействия металлов VIII группы с оксидами переходных элементов с помощью $(M + E^{IV})/SiO_2$ модельных систем	779

I. ВВЕДЕНИЕ

Нанесенные металлические катализаторы находят все более широкое применение в крупнотоннажных промышленных процессах химической переработки углеводородного сырья (риформинг, гидрирование, дегидрирование и т.д.), а в перспективе могут быть использованы также для синтеза широкого спектра углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2 , поэтому актуальной задачей является расширение пределов регулирования их катализических свойств. Эффективными методами контроля за активностью и селективностью нанесенного металла являются изменение его дисперсности, использование промоторов, варьирование природы носителя.

Еще в 60-х годах Шваб и Шоймопи [1, 2] подвергли критике общепринятую в то время концепцию об инертности оксидного носителя, препятствующего спеканию металла. В 1978 г. Тостер с сотр. [3] открыл для металлов, нанесенных на оксиды переходных элементов (ПЭ), эффекты сильного взаимодействия металл–носитель (СВМН).. С этой пионерской публикации число работ в данной области стало экспоненциально расти (рис. 1), и уже в 1982 г. была организована международная конференция, посвященная влиянию носителей и добавок на катализические свойства металлов. Примечательным является то обстоятельство (кстати, отраженное в названии конференции), что уже тогда было интуитивное понимание общности механизмов действия оксидов ПЭ как носителей и как промоторов активных металлов. К настоящему времени по проблеме СВМН в литературе опубликовано более 1000 работ. Обобщая эти работы, можно отметить, что следствием СВМН являются: а) снижение удельной хемосорбции CO и H_2 на металле; б) резкое уменьшение удельной каталитической активности (УКА) металла в реакциях с участием углеводородов; в) увеличение УКА и изменение селективности в гидрировании CO ;

г) возрастание этих эффектов с ростом температуры восстановления катализатора и их обратимое исчезновение после окисления с последующей обработкой водородом при умеренной температуре.

Следует отметить, что эффекты, аналогичные эффектам СВМН, ранее были обнаружены Ермаковым с сотр. [4–8] для катализаторов, получаемых закреплением высокодисперсных частиц Pd и Pt на поверхностных низковалентных ионах Mo, W или Re. В этих работах впервые была сформулирована и экспериментально подтверждена

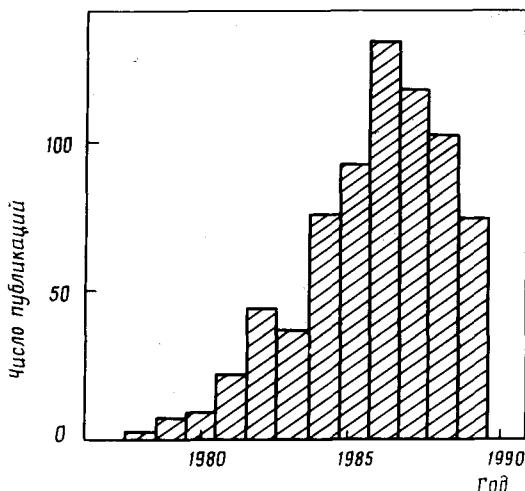


Рис. 1. Тенденция роста числа публикаций по проблеме СВМН [179]

концепция, согласно которой причиной эффекта добавки трудновосстановимого элемента на свойства Pd и Pt является взаимодействие кластеров металла с поверхностными ионами промотора. Такое взаимодействие повышает устойчивость дисперсного металла к спеканию и является причиной изменения его электронных свойств, которые приводят к изменению хемосорбционных и, как следствие, каталитических свойств.

Несмотря на то, что в настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по изучению свойств катализаторов с СВМН, в литературе практически отсутствуют обзоры, систематизирующие накопленные данные. В настоящем обзоре поставлена задача проанализировать результаты, полученные различными исследователями в области изучения СВМН. При этом особое внимание уделено анализу моделей, предложенных для объяснения эффектов СВМН.

II. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Хемосорбционные свойства

Первое систематическое изучение адсорбции CO и H₂ на различных металлах VIII группы, нанесенных на TiO₂, выполнено в [3]. Именно в результате этого исследования было замечено необычное явление, названное «сильным взаимодействием металл–носитель». Действительно, восстановление металлов VIII группы, нанесенных на TiO₂, при низкой температуре (473 K) приводит к образованию дисперсных катализаторов, способных хемосорбировать значительное количество CO и H₂. В то же время при увеличении температуры восстановления до 773 K количество хемосорбированного CO и H₂ на всех системах падает практически до нуля, причем это столь существенное изменение хемосорбционных свойств по данным электронной

микроскопии (ЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) не связано со спеканием нанесенного металла [3].

Круг носителей, на которых изменяются хемосорбционные свойства металлов, был значительно расширен в работах [9–12]. Так для Ir, нанесенного на Nb_2O_5 , V_2O_3 , Ta_2O_5 , при увеличении температуры восстановления до 773 К наблюдали почти полное подавление хемосорбционных свойств по отношению к CO и H_2 . Следует отметить, что обработка кислородом с последующим восстановлением при умеренной температуре (573 К) практически полностью восстанавливает хемосорбционную способность нанесенных металлов.

Аналогичное влияние на эффект СВМН оказывает вода. В работе [13] показано, что обработка Pt, Ni и Rh, нанесенных на TiO_2 , парами H_2O при 773 К полностью снимает эффект понижения хемосорбции H_2 . Вместе с тем, на ряде носителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Se_2O_3 , MgO , ZrO_2 , V_2O_3 в широком интервале температур восстановления не наблюдали заметных изменений хемосорбционных свойств нанесенных металлов. На основании этих данных авторы [9–12] предположили, что эффект СВМН характерен для легко восстанавливаемых оксидов переходных элементов. Действительно, в работе [14] при изучении хемосорбции H_2 на $\text{Ni}/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ показано, что отношение H/Ni существенным образом снижается при увеличении степени восстановления носителя. В работе [15] приводятся данные о снижении хемосорбции H_2 на Rh/ZrO_2 , хотя ранее в [9] для Ir/ZrO_2 этого обнаружено не было. Закономерности в изменении хемосорбционных свойств металлов VIII группы, обнаруженные в [3], подтверждены в работах других авторов [16–22].

Интересная взаимосвязь между хемосорбционными свойствами Pt и теплотами адсорбции H_2 и CO обнаружена в работах [23–25]. Показано, что теплоты адсорбции CO и H_2 на Pt, нанесенной на различные носители (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), при низкотемпературном восстановлении катализаторов не зависят от природы оксида, а определяются дисперсностью нанесенного металла и составляют 28 и 30 ккал/моль соответственно для CO и H_2 . Однако высокотемпературное восстановление Pt/ TiO_2 в водороде (773 К) приводит к существенному снижению теплот адсорбции для CO до 10 ккал/моль и для H_2 до 6–10 ккал/моль. Таким образом, для Pt/ TiO_2 при снижении степени покрытия поверхности платины CO и H_2 наблюдается снижение теплот хемосорбции этих газов. Вместе с тем для Pt/ TiO_2 аналогичных корреляций найдено не было [22]. Несмотря на противоречивый характер данных [22–25], уменьшение теплот адсорбции CO и H_2 на поверхности металла, приводящее к снижению прочности связи металл–адсорбат, может рассматриваться как одна из причин снижения степени покрытия поверхности нанесенного металла при высокотемпературном восстановлении.

2. Каталитические свойства

а) Реакции превращения углеводородов

Изменение хемосорбционных свойств металлов, нанесенных на оксиды переходных элементов, при высоких температурах восстановления должно существенно скрываться на каталитических свойствах $M/\text{E}_x\text{O}_y$ -систем. Так активность Pt/ TiO_2 в гидрировании бензола уменьшается после высокотемпературного восстановления (793 К) на полтора порядка по сравнению с катализатором, восстановленным при 473 К [26]. В дегидрировании циклогексана и гидрировании этилена активность Pt/ TiO_2 уменьшается в 10 раз. Для Ir/ TiO_2 и Rh/ TiO_2 после восстановления их при 793 К наблюдается аналогичная зависимость: в гидрировании бензола активность падает в 10–100 раз, в дегидрировании циклогексана – в 5 раз, в гидрировании этилена – на 1–2 порядка [26]. Окислительная обработка с последующим восстановлением при невысокой температуре восстанавливает 80% первоначальной активности этих катализаторов. Аналогичное падение активности в реакции гидрирования бензола при

высокой температуре восстановления (773 К) наблюдали также для Pt/TiO₂ [27], для (Ni, Pd, Ir)/TiO₂ [16], для Pt/TiO₂ [28], Rh/TiO₂ и Pt/TiO₂ [29].

В реакциях гидрогенолиза парафинов на активность катализаторов существенным образом влияет температура их предварительной обработки в водороде. При увеличении температуры восстановления от 523 до 773 К Берч наблюдал падение удельной катализитической активности Ni/TiO₂ в реакции гидрогенолиза *n*-гексана на 3 порядка [30]. При гидрогенолизе этана была обнаружена аналогичная зависимость для (Ni, Pt, Pd)/TiO₂ [16, 31], и для Rh/TiO₂ [28]. Для Ir/TiO₂ в этой же реакции при температуре восстановления 773 К наблюдалась полная дезактивация катализатора [26]. Данные по влиянию температуры восстановления на свойства M/TiO₂ приведены в работах [32–36]. Для всех металлов VIII группы, за исключением Ru, в реакции гидрогенолиза этана при увеличении температуры восстановления наблюдается резкое падение УКА. В то же время, как и в случае реакций гидрирования углеводородов, при окислительной обработке с последующим восстановлением в мягких условиях наблюдается регенерация первоначальной активности катализаторов [18, 26, 28, 33, 35].

Интересно, что не для всех оксидов переходных элементов влияние температурной обработки выражено в равной степени. Так, при гидрировании бензола на Pt/CeO₂ с увеличением температуры восстановления активность падает в 5 раз, а при гидрогенолизе *n*-гексана вообще не наблюдается падения активности [37], хотя активность Pt/TiO₂ в этих реакциях падает на 1,5–2 порядка.

б) Гидрирование оксида углерода

На влияние природы носителя на свойства металлов VIII группы в реакции гидрирования CO впервые указывалось в работах [38–40]. Изучая синтез CH₃OH на Rh, Pd, Ir и Pt катализаторах при атмосферном давлении, Итикава [38–40] показал, что активность и селективность катализаторов зависят не только от природы самого металла, но также от состава наносимого соединения и кислотно-основных свойств носителя. Так, при гидрировании CO на оксидах со слабо выраженным основными свойствами, таких как MgO, La₂O₃, V₂O₃, образуется в основном метанол, в то время как на оксидах с сильно выраженным основными или кислотными свойствами (Li₂O, SiO₂, TiO₂) образуется метан. Аналогичное влияние природы носителя на свойства нанесенного палладия в реакции гидрирования CO при повышенном давлении наблюдали в [41]. Однако в работах [38–41] нет анализа влияния дисперсности на активность и селективность процесса. Вместе с тем, дисперсность нанесенных металлических частиц играет существенную роль в этой реакции. Так, в работах [42, 43] показано, что удельная катализитическая активность Pd/SiO₂ в реакции гидрирования CO до метана возрастает с увеличением дисперсности Pd, однако в работе [44] найдено, что удельная катализитическая активность Pd/SiO₂ в синтезе метана не зависит от дисперсности Pd, а удельная катализитическая активность Pd/La₂O₃ с увеличением дисперсности Pd падает. В работах [45, 46] показано, что в синтезе метанола из CO удельная катализитическая активность Pd/SiO₂- и Pd/La₂O₃-катализаторов возрастает с понижением дисперсности нанесенного металла. В работе [47] показано, что для Rh-катализаторов с увеличением дисперсности Rh возрастает селективность реакции по кислородсодержащим продуктам. В целом, приводимые в литературе данные по влиянию дисперсности на активность нанесенных металлов в реакции гидрирования CO носят довольно противоречивый характер.

Природа носителя оказывается на свойствах нанесенного металла более сильно, чем изменение его дисперсности [48]. В работах [16, 30, 49–53] показано, что при температуре восстановления 723 К удельная катализитическая активность Ni/TiO₂ на 1–2 порядка выше чем Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃ и Ni/C. При этом наблюдалось увеличение селективности в сторону образования высших углеводородов.

Аналогичные закономерности обнаружены и для других металлов VIII группы [54,

55]. Так, Вэннайс [56, 57] показал, что УКА платиновых катализаторов в синтезе метана постоянна в широком интервале размеров частиц (от 12 до 1000 Å), в то же время природа носителя оказывает сильное влияние на их удельную активность, которая у Pt/TiO₂ в 10 раз выше, чем у Pt/Al₂O₃ и Pt/(SiO₂– Al₂O₃), и в 100 раз выше, чем у Pt/SiO₂. Постоянство УКА в широком интервале изменения размеров частиц Pd в реакции гидрирования CO до CH₄ установлено в [58], однако так же как и для Pt, удельная каталитическая активность Pd изменяется на 2 порядка при вариации природы носителя (при этом энергия активации реакции не зависит от природы оксида).

Повышение активности нанесенного металла имеет место и при переходе от SiO₂ и Al₂O₃ к оксидам переходных элементов. Например, активность Ni/Nb₂O₅ и Ni/ZrO₂ значительно выше активности Ni/SiO₂ и Ni/Al₂O₃ [59, 60], при этом селективность по высшим углеводородам достигает 55%. В работе [61] показано, что в синтезе метанола при атмосферном давлении удельная каталитическая активность Pt/ZrO₂ на 1,5 порядка выше активности Pt/SiO₂ и Pt/C, при этом селективность по CH₃OH достигает 50%.

В работах [59, 62] изучено влияние температуры восстановления на свойства никелевых катализаторов в синтезе CH₄ из CO и H₂. При увеличении температуры восстановления Ni/ZrO₂ и Ni/TiO₂ от 543 до 973 К активность, отнесенная к единице веса никеля, падает более чем на порядок, при этом дисперсность никеля изменяется незначительно [59]. Фанг [62] показал, что удельная каталитическая активность Ni/TiO₂ при повышении температуры восстановления от 523 до 723 К снижается в 2 раза, что связывают с уменьшением прочности связи Ni–CO, поскольку есть прямая корреляция между снижением активности и уменьшением прочности связи Ni–CO. Противоположная зависимость наблюдается для Pt и Pd, нанесенных на TiO₂. При температуре восстановления 773 К удельная каталитическая активность Pd/TiO₂ и Pt/TiO₂ выше, чем при 573 K [56, 58, 63].

Повышение температуры восстановления M/E_xO_y слабо влияет на селективность гидрирования CO в метан. В работе [59] показано, что селективность по CH₄ для Ni/TiO₂ и Ni/ZrO₂ при переходе от температуры восстановления 523 к 923 К практически не меняется. В [16] показано, что селективность Pd/TiO₂-катализатора в синтезе CH₄ практически не зависит от температуры восстановления, однако она на 20% выше, чем селективность Pd/SiO₂.

Интересные данные по сравнению каталитических свойств Pd и Rh, нанесенных на TiO₂ и Nb₂O₅, приведены в [21]. При увеличении температуры восстановления от 573 до 773 K для Rh/Nb₂O₅ и Pd/Nb₂O₅ помимо падения хемосорбции CO более чем на порядок, наблюдается падение удельной каталитической активности этих катализаторов в синтезе CH₄: для Rh/Nb₂O₅ на 2 порядка, а для Pd/Nb₂O₅ на 1 порядок. В то же время активность Rh/TiO₂ и Pd/TiO₂ при повышении температуры восстановления остается постоянной. Однако проведение длительных экспериментов по гидрированию CO на Rh/Nb₂O₅- и Pd/Nb₂O₅-катализаторах показало, что с течением времени их активность возрастает до величины свойственной образцам, восстановленным при 573 K. По мнению авторов [21], увеличение активности M/Nb₂O₅ связано с разрушением СВМН кислородом, образующимся при диссоциации CO, либо водой, образующейся в результате реакции. При этом более высокая активность M/TiO₂-катализаторов по сравнению с M/Nb₂O₅ (независимо от температуры восстановления) обусловлена более легким разрушением взаимодействия металла с носителем [21]. Истинная активность M/TiO₂-катализаторов при высоких температурах восстановления, по мнению авторов [21], должна быть на 1–2 порядка ниже, чем наблюдаемая величина.

В работе [64] обнаружено, что удельная каталитическая активность Ru/TiO₂-катализаторов, приготовленных из нанесенных карбонильных кластеров Ru, при увеличении температуры восстановления снижается, в то же время повышение темпе-

ратуры восстановления от 523 до 873 К не влияет на активность Rh/ZrO₂-катализаторов [65].

Таким образом, приводимые в литературе данные о влиянии температуры восстановления на активность металлов VIII группы, нанесенных на TiO₂ и другие оксиды переходных элементов, в реакции гидрирования CO носят противоречивый характер. Однако увеличение УКА металлов, нанесенных на TiO₂ или другие оксиды переходных элементов, по сравнению с УКА тех же металлов, нанесенных на SiO₂ или Al₂O₃, не вызывает сомнения [66].

III. МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Прямое взаимодействие атомов металла с низковалентными ионами носителя

Модель, предполагающую прямое взаимодействие атомов нанесенного металла с низковалентными ионами носителя, предложил Хорсли [67]. В основу данной модели легли теоретические расчеты с помощью метода самосогласованного поля рассеянных волн моделей молекулярных кластеров для Pt/TiO₂-катализатора. Рассматривались две различные модели (рис. 2). Согласно модели (A) (рис. 2, A) атом платины взаимодействует с октаэдрическим кластером (TiO₆)⁸⁻, причем атом металла находится вне октаэдра. Модель (Б) (рис. 2, Б) предполагает наличие в кластере (TiO₆)⁸⁻ кислородной вакансии, занятой атомом Pt. Если в модели (A) ближайшими соседями атома Pt являются ионы кислорода, то в модели (Б) предполагается непосредственная координация атома Pt на катионе титана.

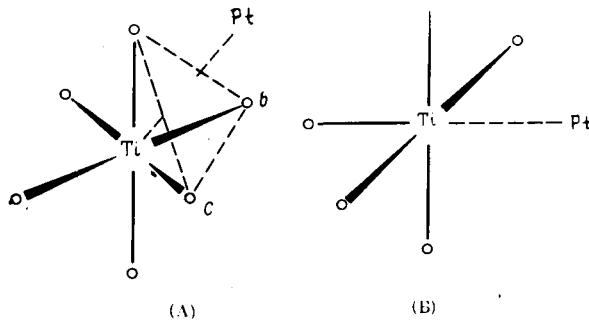


Рис. 2. Модели кластеров в Pt/TiO₂-катализаторе [67]

Теоретические расчеты показывают, что в случае модели (A) за счет сильного отталкивания между атомами Pt и ближайшими ионами кислорода атом платины не может находиться на достаточно близком расстоянии к кластеру (TiO₆)⁸⁻, и образование связи Pt-Ti невозможно [67]. В случае модели (Б) атом Pt и катион Ti могут находиться на достаточно близком расстоянии и возможно образование связи Pt-Ti³⁺[67]. Эта связь, по-видимому, является частично ионной с переносом электронов от Ti³⁺ к атому платины. Даже небольшой перенос электронной плотности на платину, по мнению авторов [67–69], будет вызывать изменения в гибридизации связей металл–металл, что предполагает значительные изменения расстояний металл–металл. Это может отразиться на заполнении или изменении симметрии d-орбиталей таким образом, что они не способны будут взаимодействовать с молекулярными орбиталью H₂ и CO. В результате будет наблюдаться снижение хемосорбции и прочности связи металла с CO и H₂. Очевидно, что взаимодействие атомов металла с катионами Ti³⁺ носит специфический характер и проявляется только на границе раздела металл–

носитель, поскольку атомы металла и катионы носителя ограничены в движении в пределах кристаллической решетки [70].

Гипотеза, предложенная Хорсли, позже была экспериментально подтверждена в ряде работ. Например, в [71–73] за счет электронного взаимодействия $\text{Ni}-\text{Ti}^{3+}$ наблюдали понижение прочности связи $\text{Ni}-\text{CO}$ и $\text{Ni}-\text{H}$ на Ni/TiO_2 -катализаторе. Аналогичную закономерность для $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ -катализатора наблюдали в [74]. Однако данные по изучению электронного состояния металлов носят противоречивый характер. Так, в работах [17, 75] не наблюдалось значительных изменений в E_{cb} (метод РФЭС) основных уровней Rh и Pt, нанесенных на TiO_2 , что позволило авторам заключить о незначительности электронного переноса от Ti^{3+} к атомам Rh и Pt. В то же время, в работах [28, 69, 76–82] показано, что восстановление водородом при 873 К ($\text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pt}/\text{TiO}_2$ -катализаторов приводит к уменьшению E_{cb} основных уровней металлов, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах металла.

Важным свидетельством в пользу механизма Хорсли стало экспериментальное подтверждение наличия взаимодействия катионов Ti^{3+} с металлами VIII группы. Комплексом физических методов (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения, УФ-фотоэлектронной спектроскопии) установлено, что при нанесении Ni [76, 83], Pt [84], Pd [85] и Rh [70] на поверхность носителя, содержащую катионы Ti^{3+} , спектроскопические параметры, характерные для катионов Ti^{3+} , либо уменьшаются, либо исчезают. В [70] методом Оже-спектроскопии показано, что нанесение Rh на TiO_2 сопровождается окислением поверхности, причем изменения в спектрах УФЭС аналогичны изменениям, наблюдаемым при адсорбции кислорода.

Впервые прямое экспериментальное подтверждение наличия связи $\text{Rh}-\text{Ti}$ было получено Шпиро [28, 79]. При изучении методом масс-спектрометрии вторичных ионов Rh/TiO_2 -катализатора, восстановленного при 773 К, наряду с Rh^+ и Ti^+ зарегистрированы смешанные кластеры RhTi^+ , причем при температурах восстановления 473 и 573 К кластеры RhTi^+ не наблюдались.

Вместе с тем в литературе практически нет данных о регистрации связи металл – Ti^{n+} методом протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (ПТСРП). Известно только два примера обнаружения таких связей методом ПТСРП. Так, Кенигсбергер [86] обнаружил наличие расстояния $\text{Rh}-\text{Ti}^{n+}$ длиной 3,4 Å в Rh/TiO_2 -катализаторе, восстановленном при 773 К. Однако наблюдаемое расстояние слишком велико для образования химической связи [70]. Халлер [87, 88] для аналогичного катализатора показал наличие связи $\text{Rh}-\text{Ti}^{n+}$ длиной 2,55 Å, что несколько короче, чем длина связи $\text{Rh}-\text{Ti}$ в большинстве стабильных интерметаллических соединений (2,68 Å). Однако в более ранних исследованиях Rh/TiO_2 -катализаторов методом ПТСРП связи $\text{Rh}-\text{Ti}^{n+}$ обнаружить не удалось [68]. Трудности прямой регистрации связи М– Ti^{n+} объясняются тем, что она носит специфический характер и образуется только на границе раздела металл–носитель, поэтому можно ожидать, что координационные числа по титану могут быть низкими и лежать ниже предела чувствительности этого метода.

2. Изменение морфологии папессенных металлических частиц

Впервые образование плоских металлических частиц (со структурой «pill box» или «raft like») на поверхности частично восстановленной TiO_2 было привлечено для объяснения существования СВМН Бакером [89]. При изучении методом электронной микроскопии высокого разрешения спекаемости Pt на различных носителях в интервале температур 425–1075 К было показано, что дисперсность Pt, нанесенной на TiO_2 , выше, чем нанесенной на другие носители. При этом частицы Pt имеют плоскую, однородную по толщине гексагональную форму, что указывает на образование плоских структур. Кроме того, в присутствии Pt наблюдалось восстановление TiO_2 до Ti_4O_7 , что сопровождалось изменением параметра решетки (5,6 Å). Действительно,

Принс [90] методом ЭПР показал, что Pt катализирует восстановление TiO_2 . После обработки водородом Pt/ TiO_2 -катализатора уже при температуре 573 К концентрация ионов Ti^{3+} становится в 30 раз выше, чем на чистом носителе.

Показано [91], что процесс образования плоских частиц металла в системе M/ TiO_2 обратим. Так, высокотемпературная обработка Pt/ TiO_2 парами H_2O или O_2 приводит к образованию кристаллитов Pt глобулярной формы, а повторное восстановление приводит к образованию плоских структур.

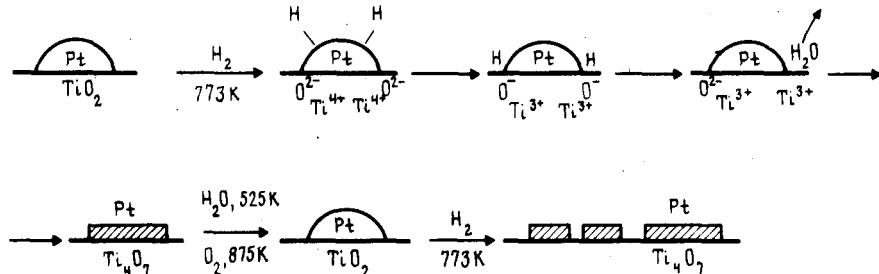


Рис. 3. Схема образования плоских металлических структур в системе Pt/ TiO_2 [90, 91]

Полная схема процесса образования плоских частиц представлена на рис. 3. В результате высокотемпературного восстановления атомы водорода, диффундируя с поверхности металла на носитель, восстанавливают ионы Ti^{4+} до Ti^{3+} . При этом в поверхностном слое происходит образование кислородных вакансий за счет удаления решеточного кислорода в виде H_2O . Образующиеся кислородные вакансии могут компенсироваться за счет образования связи между атомами металла и катионами Ti^{3+} . Действительно, в [92] показано, что связь Pt-Ti более прочная чем Pt-Pt. Таким образом, стремясь образовать связь M-Ti⁴⁺, атомы металла входят в кислородные вакансии, и на поверхности образуются плоские структуры, что и наблюдали методом ЭМ [91]. При окислении кислородом или H_2O связи M-Ti⁴⁺, разрушаются и Ti_4O_7 окисляется до TiO_2 . При этом частицы металла изменяют свою структуру, принимая более энергетически выгодную сферическую форму. За счет разрушения связей M-Ti³⁺ металл приобретает нормальные хемосорбционные и катализитические свойства [90, 91].

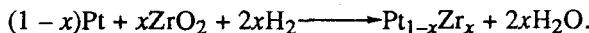
Следует отметить, что уникальную плоскую структуру частиц Pt не наблюдали на оксидах непереходных элементов (SiO_2 , Al_2O_3), а также на углероде. Однако показано [93], что плоские частицы Rh могут быть получены и на Al_2O_3 , при этом форма частиц не влияет на хемосорбционные свойства Rh. Таким образом, только изменение формы частиц не может объяснить изменение хемосорбционных и катализитических свойств металлов в состоянии сильного взаимодействия металл-носитель.

Отметим, что существование плоских структур для других металлов строго не доказано. Например, в работе [94] методом ЭМ показано образование плоских частиц Ni в Ni/ TiO_2 -катализаторе, в то же время, в работах [95-97] при изучении аналогичных катализаторов плоских структур обнаружено не было. В работе [98] для Pd/ TiO_2 также не наблюдали образование плоских структур.

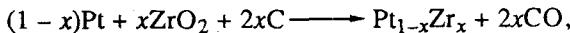
Не вызывают сомнения данные, свидетельствующие о том, что в присутствии металлов VIII группы происходит частичное восстановление TiO_2 . А тот факт, что нанесенный металл локализуется на восстановленных формах TiO_2 , а именно Ti_4O_7 , предполагает, что атомы металла образуют химическую связь с поверхностными катионами Ti^{3+} . За счет взаимодействия атомов металла с катионами Ti^{3+} и происходит изменение хемосорбционных и катализитических свойств нанесенного металла [89]. В этой части рассмотренный механизм повторяет предположения, высказанные Хорсли [67].

3. Образование интерметаллических соединений

Образование интерметаллических соединений как один из механизмов взаимодействия между нанесенным металлом и оксидом ПЭ впервые предложил Тостер [3]. Экспериментальное подтверждение этой гипотезы получено в [99, 100], где показано, что $\text{Pt}_{1-x}\text{Zr}_x$ -интерметаллические соединения образуются при высокотемпературном восстановлении Pt/ZrO_2 согласно реакции:



В случае $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -катализаторов образование интерметаллических соединений происходит по реакции:



где С выступает одновременно и как восстановительный агент, и как носитель. Заметное образование $\text{Pt}_{1-x}\text{Zr}_x$ соединений наблюдалось при температурах выше 873 К. Причем с ростом температуры величина x увеличивается и достигает максимального значения ($x = 0,25$) при 1273 К.

В работах [96, 101, 102] для $(\text{Ni}, \text{Pt})/\text{TiO}_2$ -катализаторов образование соединений типа M_3Ti наблюдали при 973 К. Однако в [26, 103] для Ni/TiO_2 отрицается возможность образования интерметаллических соединений даже при 1073 К, поскольку при такой температуре TiO_2 невозможно восстановить до металлического титана.

Снижение удельной хемосорбции CO на Ni_xZr_y наблюдали в [104], при этом установлено, что при температуре выше 300 К оксид углерода адсорбируется преимущественно в диссоциативной форме. Следует отметить, что после обработки водородом Pt_3Ti -катализатора спектры термопрограммируемой десорбции (ТПД) свидетельствовали об отсутствии десорбции H_2 . По мнению авторов [105, 106], либо H_2 вообще не адсорбируется на поверхности, либо адсорбируется и достаточноочноочно, так что десорбция не происходит вплоть до 900 К. Однако хорошо известно, что интерметаллические соединения способны образовывать гидриды. Так в работах [107–109] показано, что $\text{Zr}-\text{Ni}$, $\text{Zr}-\text{Co}$, $\text{Zr}-\text{Ni}-\text{Mo}$ интерметаллические соединения способны диссоциативно адсорбировать H_2 и содержать его в объеме в виде моноатомных частиц, что предполагает существование высокой концентрации активного водорода на поверхности.

В гидрогенолизе этана активность $\text{Pt}_{1-x}\text{Zr}_x/(\text{ZrO}_2, \text{C})$ в 15–20 раз ниже активности Pt/ZrO_2 - и Pt/C -катализаторов [99, 100]. В работах [61, 99, 100] показано, что в реакции гидрирования CO удельная каталитическая активность катализаторов $\text{Pt}_{1-x}\text{Zr}_x/\text{носитель}$ не зависит от типа носителя, однако их активность на порядок выше, чем активность катализаторов $\text{Pt}/\text{носитель}$, и селективность по CH_3OH достигает 80%.

Следует отметить, что интерметаллические соединения устойчивы к действию кислорода и не разрушаются при комнатной температуре [26, 110, 111]. Однако окисление при температурах выше 573 К приводит к сегрегации компонентов и ослаблению наблюдаемых изменений в хемосорбционных и каталитических свойствах [107, 109–114].

4. Электронное взаимодействие между металлом и оксидом переходного элемента

Изменение катализических свойств металлов при вариации природы носителя Шваб [1] и Шоймоши [2] пытались объяснить наличием электронного взаимодействия между нанесенным металлом и носителем. В конце 80-х годов вновь возрос интерес к этим концепциям. Например, в работах [115, 116] показано, что электронный перенос между металлом и носителем может играть существенную роль в катализической

реакции. Меридо [26] впервые предположил, что электронный перенос между металлом и носителем является основной причиной, вызывающей изменения хемосорбционных и катализических свойств металлов в состоянии СВМН. Модель, предложенная Меридо [26], основана на теории полупроводников и схематически представлена на рис. 4.

Поскольку при низкой температуре восстановления работа выхода электрона (Φ) для TiO_2 составляет 5,5 эВ, а для Pt — 5,6 эВ [26], то уровень Ферми (E_F) TiO_2 локализован около E_F платины. При высоких температурах восстановления за счет высокой концентрации дефектов в TiO_2 (кислородные вакансы и Ti^{3+}) работа выхода

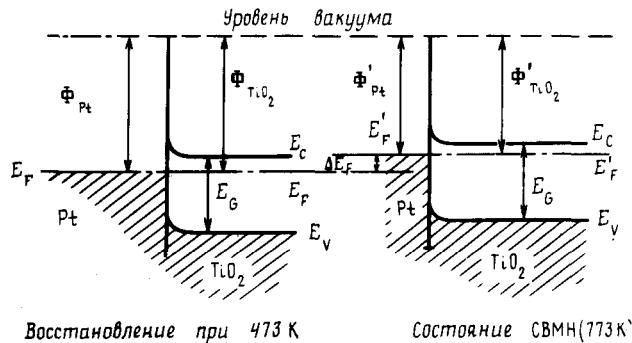


Рис. 4. Схематическое изображение энергетической диаграммы для системы Pt/TiO₂ [26].

E_F — уровень Ферми, Φ — работа выхода электрона, E_V — потолок валентной зоны, E_C — дно зоны проводимости, F_G — ширина запрещенной зоны, ΔE_F — увеличение уровня Ферми в состоянии СВМН

электрона уменьшается до 4,6 эВ, при этом значение E_F становится выше, чем у платины. В местах контакта платины с TiO_2 происходит выравнивание значений E_F за счет перетекания электронной плотности с носителем на платину. Избыток электронной плотности на Pt будет модифицировать ее электронную структуру благодаря прогрессивному заполнению d -орбиталей, при этом осуществляется переход от d^9 конфигурации к d^{10} , т.е. к такой же, как у золота. Известно, что золото не хемосорбирует H_2 , и не катализирует реакции, включающие диссоциативную хемосорбцию водорода.

При добавлении кислорода происходит реокисление TiO_2 . При этом носитель становится электронодефицитным, что способствует перетеканию электронной плотности с платины на носитель. В результате Pt приобретает нормальную d^9 -конфигурацию, при этом восстанавливаются ее нормальные хемосорбционные свойства.

Гипотеза, высказанная Меридо [26], нашла экспериментальное подтверждение в работах [117–120]. Например, в работах [118, 119] показано, что при восстановлении TiO_2 в присутствии платины электропроводность TiO_2 увеличивается на 2 порядка, что указывает на каталитическую роль платины в процессе восстановления TiO_2 и подтверждает данные работы [90]. В работе [119] установлено, что вакуумирование TiO_2 при 673 К увеличивает электропроводность на 2 порядка, а последующее нанесение Pt приводит к снижению электропроводности TiO_2 в 2 раза. Снижение электропроводности TiO и Ti_2O_3 при нанесении Pt наблюдали также в [117]. Найденные закономерности объясняются одновременным протеканием двух процессов [117, 119]: 1) образованием анионных вакансий за счет удаления решеточного кислорода и генерацией свободных электронов; 2) миграцией свободных электронов из объема носителя на металл, приводящей к снижению электронной плотности на носителе и снижению его электропроводности. В результате протекания последнего процесса, по мнению авторов [26], должны изменяться хемосорбционные свойства металла. Действительно, в [14] показано, что для Ni/Ti_nO_{2n-1} с увеличением степени восст-

новления носителя наблюдается снижение хемосорбции H_2 . Изменение хемосорбционных свойств Ni за счет изменения электронной структуры поддерживается в работе [121]. В то же время в работе [62] для аналогичных систем показано, что увеличение объемной концентрации Ti^{3+} не влияет на каталитические свойства Ni в реакции гидрирования CO. А в работе [122] методом РФЭС не зарегистрировано изменение электронного состояния Pt при изменении температуры восстановления Pt/TiO₂ от 483 до 823 К.

Из механизма, предложенного Меридо [26], следует альтернативное выдвинутому в [89] объяснение образования плоских частиц металла. Авторы [117] полагают, что при наличии переноса электронной плотности из объема TiO₂ на металл, отрицательно заряженная частица металла будет стремиться увеличить площадь своей поверхности, чтобы понизить поверхностную плотность заряда. Следовательно, образование частиц плоской формы при наличии электронного переноса становится более энергетически выгодным.

Несмотря на то, что предложенный в [26] механизм объясняет изменение хемосорбционных и каталитических свойств платины, имеющей d^9 -конфигурацию, он не может быть признан как основополагающий, поскольку не объясняет, почему Ir и Rh, имеющие соответственно d^7 - и d^8 -электронные конфигурации, при нанесении на оксиды ПЭ проявляют свойства, характерные для систем с СВМН.

5. Взаимодействие на границе раздела металл–носитель

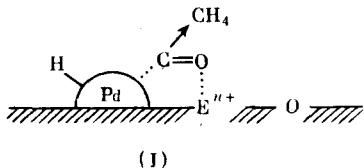
На наличие взаимодействия на границе раздела металл–носитель впервые указали Берч и Фламбард [50]. Согласно предложенной ими модели, образование на границе раздела фаз анионных вакансий и катионов Ti^{3+} может вызвать изменение каталитических свойств нанесенного металла за счет прямого и косвенного участия носителя в каталитическом процессе. Например, катионы Ti^{3+} , образованные на границе раздела фаз, могут принимать участие в активации молекул CO, которые гидрируются диссоциативно адсорбированным на поверхности водородом. Кроме того, носитель может входить в состав гетероатомного адсорбционного центра,ключающего атомы металла и катионы Ti^{3+} поверхности носителя. Предполагается, что при адсорбции на таких центрах молекула CO атомом углерода связывается с атомом металла, а атомом кислорода – с поверхностным катионом Ti^{3+} , это приводит к сильному разрыванию связи в молекуле CO и облегчению ее гидрирования. Авторы [49, 50] полагают, что при взаимодействии атомов металла с катионами Ti^{3+} за счет переноса электронной плотности на атомы металла происходит модификация электронных свойств нанесенного металла. При появлении избытка электронной плотности на металле можно ожидать, с одной стороны, уменьшения активности катализаторов в реакциях превращения углеводородов за счет уменьшения прочности хемосорбции реагентов на поверхности металла, а с другой стороны, ожидать увеличения активности в гидрировании CO за счет увеличения скорости диссоциации молекулы CO либо увеличения скорости десорбции продуктов реакции [49, 50].

Предположение об участии носителя в каталитическом процессе и об образовании специфических активных центров на границе раздела фаз нашло дальнейшее подтверждение в работах [123–128]. Например, в [125] методом РФЭС с угловым разрешением показано, что при обработке Pt/TiO₂ водородом, образующиеся катионы Ti^{2+} и Ti^{3+} локализованы на границе раздела металл–носитель. В [126] обнаружено, что высокая активность Pd/TiO₂-катализатора в гидрировании 1,5-гексадиена обусловлена координацией олефина на поверхностных катионах Ti^{3+} и гидрированием образующегося комплекса водородом, диссоциативно адсорбированным на поверхности палладия.

В работе [127] установлено, что при добавлении к Pt/TiO₂ и Pt/Nb₂O₅ ионов Sb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ за счет электронного взаимодействия на границе раздела между Pt и введенными ионами наблюдается снижение хемосорбции водорода. При добавлении ионов

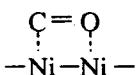
Na^+ к Ni/TiO_2 наблюдалось увеличение селективности катализатора в образовании высших спиртов из синтез-газа, что авторы [128] связывают с участием ионов Na^+ в активации CO .

Высокую активность Pd/TiO_2 - и $\text{Pd/La}_2\text{O}_3$ -катализаторов в гидрировании CO авторы [21, 45] связывают с участием носителей в процессе гидрирования. При этом, так же как и в [49, 50], авторы [21, 45] полагают, что катионы носителя могут входить в состав смешанного адсорбционного центра и участвовать в активации молекулы CO :

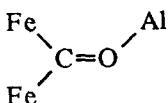


либо принимать участие в адсорбции интермедиатов реакции.

Таким образом, существование активных центров на границе раздела металл–носитель предполагает необычную, координированную параллельно к поверхности форму адсорбции CO . В работе [129] теоретически рассчитана возможность плоской координации CO одновременно на атомах Pt и Ti . Согласно [130], в ИК-спектрах колебания плоскокоординированной формы CO должны проявляться в области ниже 1800 cm^{-1} . Действительно, в работах [131, 132] методом ИК-спектроскопии показано, что при добавлении к катализатору Rh/SiO_2 ионов марганца, титана или циркония появляется новая полоса поглощения CO в районе $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$. При этом ее положение зависит от соотношения металл–промотор. Отметим, что еще в 1965 г. при изучении адсорбции CO на пленках Ni Гарланд [133] впервые обнаружил необычную полосу поглощения адсорбированного CO при 1620 cm^{-1} , которую предположительно отнесли к координации CO на двух атомах никеля:



Лишь развитие химии кластерных соединений показало правомерность отнесения полосы поглощения в области ниже 1700 cm^{-1} к колебаниям CO , координированной одновременно атомами углерода и кислорода на атомах металлов. Например, в [134] для различных карбонильных кластеров Fe установлено наличие фрагментов



с частотой колебания $\text{CO } 1527 \text{ cm}^{-1}$. В [135] показано, что для различных гетероядерных комплексов $\text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ru}$ полосы поглощения CO в фрагментах $\text{M}—\text{C}—\text{O}—\text{M}$ лежат в области $1700\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$.

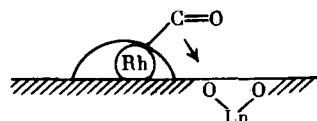
Заметный вклад в доказательство существования комплексов на границе металл–носитель в катализаторах типа $\text{M/E}_x\text{O}_y$ внесли Бредихин и др. [136–139], которые методом ИК-спектроскопии показали, что при адсорбции CO образование комплексов на границе металл–носитель наблюдается только для катализаторов, приготовленных нанесением металлов на оксиды переходных элементов ($\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{La}_2\text{O}_3$). В то же время, в случае металлов, нанесенных на оксиды p -элементов ($\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ga}, \text{Bi}$), а также массивных металлов или носителей без металлов, образование указанных комплексов не наблюдается. Кроме того, в [136–139] проведено систематическое изучение химических и спектроскопических свойств комплексов, образующихся на границе металл–носитель. При этом показано, что они обладают рядом особенностей:

1) имеют широкую полосу поглощения в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, при этом ее положение зависит от природы металла и используемого носителя;

2) имеют низкую величину изотопического сдвига ($^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$) и меньшую величину высокочастотного смещения с ростом степени заполнения поверхности по сравнению с поверхностными карбонилами, при этом теплота адсорбции CO близка к соответствующему значению для карбонильных комплексов;

3) окисляются кислородом, как и поверхностные карбонили.

Вместе с тем дискуссионным остается вопрос о форме адсорбции CO на центрах, образованных на границе металл–носитель. Если в работе [136] авторы отдают предпочтение комплексам типа

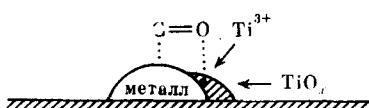


то в работах [20, 49, 50, 130, 131, 135] авторы полагают, что адсорбирующаяся молекула CO образует комплексы типа (I).

Несмотря на различие предлагаемых форм координации CO на границе раздела металл–носитель, можно полагать, что гидрирование CO на катализаторах $\text{M}/\text{E}_2\text{O}_y$ протекает с участием новых комплексов адсорбированного CO, что и объясняет своеобразие их каталитических свойств в реакции гидрирования CO. Несомненно, проверка данного предположения требует проведения дальнейших исследований, однако уже имеющиеся в литературе данные указывают на необходимость учитывать принципиальную возможность координации молекул на границе металл–носитель при описании механизмов каталитических реакций [138].

6. Диффузия TiO_x на поверхность металла

По количеству вышедших работ одним из наиболее признанных механизмов, объясняющих необычные свойства металлов на оксидах ПЭ является диффузия частично восстановленных фрагментов носителя на поверхность металлических частиц. Этот механизм впервые был предложен Меридо [37] и получил дальнейшее развитие в работах [16, 140, 141]. Сущность предложенного механизма заключается в частичном восстановлении TiO_2 по периметру частиц металла с последующей миграцией TiO_x -фрагментов на поверхность частицы. В результате поверхность металлической частицы блокируется островками TiO_x , что приводит к уменьшению доступной поверхности металла для хемосорбции углеводородов и водорода и, соответственно, к снижению активности катализаторов в реакциях превращения углеводородов [37, 140]. Вместе с тем, в результате миграции TiO_x на поверхность частицы металла увеличивается общая граница раздела металл–носитель. При этом, согласно [16], на границе металл–носитель увеличивается число адсорбционных центров, состоящих из атомов металла и катионов E^{n+} , способных участвовать в координации молекулы CO согласно схеме



Таким образом, в рамках предложенного механизма участие носителя в активации CO объясняет увеличение активности M/TiO_2 -катализаторов в реакции гидрирования CO [16, 142].

Экспериментальное подтверждение механизма декорирования поверхности металла приведено в ряде работ [143–160]. Вместе с тем, вопрос относительно механизма

миграции на TiO_x поверхности металла остается дискуссионным. Например, в работах [16, 162] наблюдали искажение кристаллической решетки платины при восстановлении Pt/TiO_2 при температуре выше 673 К, что связывают с диффузией TiO_x в объем Pt. Диффузию TiO_x в объем Pt в интервале температур 700–900 К наблюдали в [163, 164].

Предполагают также возможность транспорта TiO_x на поверхность металла за счет промежуточного образования метастабильных соединений $M-\text{TiO}_x$, которые сегрегируют при восстановлении с образованием на поверхности металла фрагментов TiO_x . Например, формирование структур $\text{Ni}-\text{TiO}_x$ наблюдали в работах [121, 165]. Образование структур LaPd_xO при восстановлении $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ -катализатора показано в [166], при этом методом РФЭС зарегистрировано увеличение электронной плотности на Pd. В [167] при добавлении ионов K^+ к катализатору Pt/TiO_2 наблюдалось снижение хемосорбции H_2 , что авторы связывают с участием ионов калия в транспорте TiO_x в виде K_2TiO_3 на поверхность Pt.

Вместе с тем, не исключается встречная диффузия атомов металла и образующихся на границе металл–носитель фрагментов TiO_x . Согласно [168], мобильность атомов металла определяется величиной температуры Хаттига (T_H), равной $1/3$ температуры плавления металла. Например, для Pt $T_H = 700$ К, для Rh – 750 К, для TiO_2 и TiO_x – 700 К. Можно ожидать, что при температурах восстановления выше 700 К механизм транспорта TiO_x на поверхность металла за счет взаимной диффузии атомов металла и фрагментов TiO_x является превалирующим [97, 168].

С целью подтверждения гипотезы декорирования поверхности металла исследовались модельные системы, полученные напылением TiO_2 на поверхность различных металлов. В работах [163, 169] показано, что при увеличении содержания TiO_x на поверхности Pt-фольги почти полностью подавляется хемосорбция CO и H_2 . Активность TiO_x/Pt -катализаторов в синтезе CH_4 из CO и H_2 близка к активности Pt/TiO_2 , при этом наблюдается снижение энергии активации реакции на 12 ккал/моль.

Увеличение активности модельных TiO_x/Rh -катализаторов в гидрировании CO с увеличением степени покрытия поверхности Rh-фольги частицами TiO_x наблюдали в [170]. Максимальное увеличение активности в синтезе CH_4 наблюдалось при степени покрытия поверхности металла TiO_x , равной 15%, что объясняется оптимальным количеством атомов Rh, локализованных вдоль границы TiO_x [170].

Для модельных TiO_x/Ni -катализаторов максимум активности в синтезе CH_4 наблюдался при 8%-ном покрытии [171]. В [172] показано, что в присутствии MnO_x на поверхности Ni(111) наблюдается снижение хемосорбции CO, причем количество хемосорбированного CO линейно падает с увеличением покрытия никеля частицами MnO_x . Кроме этого, в присутствии MnO_x на поверхности Ni (111) наблюдается новая форма адсорбированного CO с частотой колебаний 1620 cm^{-1} , причем интенсивность этой формы достигает максимума при средних покрытиях по MnO_x .

Таким образом, исследование модельных TiO_x/M -катализаторов показывает, что блокировка поверхности металла частично восстановленными фрагментами носителя (TiO_x) и модификация электронных свойств металла за счет взаимодействия атомов металла с TiO_x приводят к существенному снижению хемосорбционных свойств этих катализаторов. Однако присутствие на поверхности металла фрагментов носителя приводит к увеличению границы раздела металл–носитель и увеличению количества активных центров, включающих в себя атомы металла и носителя, что может быть причиной повышения активности катализаторов в реакции гидрирования CO. В заключение отметим, что модель декорирования поверхности металла фрагментами TiO_x является обобщающей моделью и включает в себя модели, предложенные Хорсли, Бакером и Берчем.

IV. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ $(M+E^{IV})/SiO_2$ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Анализируя приведенные выше данные можно заключить, что в литературе дискутируется шесть основных механизмов, объясняющих необычные свойства металлов, нанесенных на оксиды ПЭ. Однако экспериментальные данные, подтверждающие тот или иной механизм, носят, как правило, противоречивый характер, и ни одна из гипотез до настоящего времени не получила решающего экспериментального подтверждения. Отметим, что поиск решений проблемы СВМН проводится, в основном, в следующих направлениях:

- а) изучение комплексом физических методов реальных M/E_xO_y -катализаторов;
- б) создание и изучение модельных систем (главным образом катализаторов, полученных за счет покрытия поверхности металла фрагментами TiO_x);
- в) теоретические расчеты активных центров в катализаторах с сильным взаимодействием металл–носитель.

По-видимому, существенный прогресс в решении проблемы СВМН может быть достигнут либо в результате проведения более тонких экспериментов при исследовании M/E_xO_y -катализаторов комплексом физических методов, либо в результате создания принципиально новых модельных систем. В этой связи интересными представляются результаты работ [173–184], в которых с помощью методов металлоорганической химии на поверхности инертной матрицы проведен целенаправленный синтез гетероатомных активных центров $M-E^{IV+}$, аналогичных активным центрам, предположительно существующим в реальных M/E_xO_y -катализаторах. В основу синтеза $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторов положены представления, развитые Ермаковым [4–8]. В результате взаимодействия металлоорганических соединений IV группы с SiO_2 происходит связывание поверхностных гидроксильных групп, а обработка в H_2 приводит к образованию закрепленных координационно-ненасыщенных ионов E^{IV+} . При последующем нанесении металлоорганических соединений металлов VIII группы происходит их взаимодействие с координационно-ненасыщенными ионами E^{IV+} с образованием связей $M-E^{IV+}$. Применение этого метода позволяет получать активные центры не в результате высокотемпературного восстановления, как это происходит в случае M/E_xO_y -катализаторов, а непосредственно в процессе синтеза.

Кратко суммируем результаты, полученные при изучении модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -систем.

1. Данные о состоянии ионов E^{IV} на поверхности

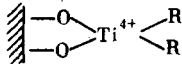
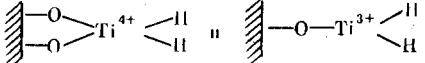
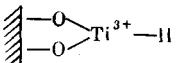
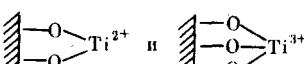
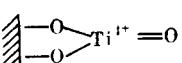
а) Состояние E^{IV} до нанесения металла VIII группы

Из полученных хемосорбционных и ТПД данных [180] следует, что обработка водородом закрепленных металлоорганических комплексов Ti и Zr приводит либо к образованию поверхностных гидридных комплексов, либо к образованию низковалентных ионов, не связанных с водородом. Состав поверхностных соединений зависит от условий обработки образцов, прежде всего от температуры обработки (табл. 1). Наличие низковалентных ионов в E^{IV}/SiO_2 образцах подтверждается данными РФЭС [180].

По данным ЭМ в восстановленных E^{IV}/SiO_2 образцах не происходит образование дисперсных фаз оксидов или протяженных двумерных образований соединений E^{IV} [180]. Из данных протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения следует, что восстановленные Zr/SiO_2 катализаторы содержат в основном изолированные ионы Zr , связанные с кислородом SiO_2 [179, 180].

Таблица 1

Состав поверхностных соединений для системы 1,1% Ti/SiO₂ [180]

Условия активации	Средняя степень окисления	H/Ti	Поверхностные соединения
Без обработки	4,0	-	
H ₂ , 423 K	3,4	2,3	
H ₂ , 573 K	3,0	1,2	
H ₂ , 873 K	2,7	0,1	
O ₂ , 673 K	4,0	-	

б) Состояние E^{IV} в присутствии M

Такие сведения могут быть получены по данным о количестве O₂, пошедшего на окисление (M-E^{IV})/SiO₂-образцов при различных температурах. Для всех (M-E^{IV})/SiO₂-систем количество CO₂, пошедшее на окисление, было выше, чем то, которое соответствует стехиометрии O/M=1, характерной для M/SiO₂ (табл. 2). Эти данные показывают, что в модельных катализаторах ионы промотора находятся в пониженной степени окисления [173-184].

Таблица 2

Количество O₂, пошедшее на окисление (M+E^{IV})/SiO₂-образцов при 673 K [176, 177, 183, 184]

Катализатор, вес. %	M _x M _t [*]	Атомное отношение		N**
		O/M	O/E ^{IV}	
2,5% Pt	0,66	0,97	-	-
0,9% Ni+1,1% Ti	1,00	2,44	1,00	2,7
2,0%Pd+5,2%Zr	0,84	1,35	0,12	3,8
3,2%Pt+1,1%Ti	0,71	1,52	0,37	3,2
2,7%Pt+5,3%Zr	0,79	1,31	0,11	3,8
2,0%Pt+4,0%Hf	0,78	1,26	0,13	3,7

* Доля поверхностных атомов металла.

** Средняя степень окисления E^{IV}.

2. Свойства частиц металла ($M+E^{IV}$)/ SiO_2 -катализаторов

а) Дисперсность частиц металла

Во всех случаях введение добавок E^{IV} в состав катализаторов, содержащих Ni, Pd или Pt на SiO_2 , приводит к уменьшению размера частиц металла и более узкому распределению частиц по размерам, при этом возрастает устойчивость частиц металла к спеканию. Об этом свидетельствуют данные ЭМ (рис. 5), хемосорбции (табл. 2) и РФЭС [176].

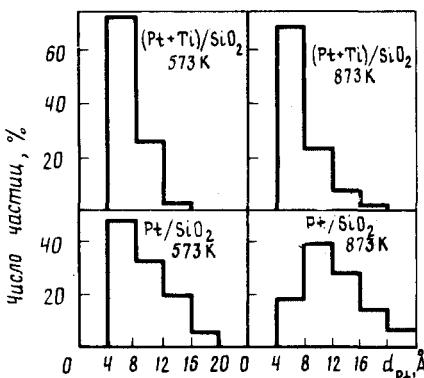


Рис. 5. Зависимость распределения частиц по размерам от температуры восстановления катализаторов [176]

б) Хемосорбционные свойства

Палладиевые и платиновые катализаторы на TiO_2 и ZrO_2 , полученные из металлоорганических соединений, содержат дисперсные частицы металла (15\AA после восстановления при 823 К). Такие катализаторы практически не адсорбируют H_2 ($\text{H/M} = 0,01$) и CO ($\text{CO/M} = 0,05$) [176, 183, 184].

Модифицированные Pd-катализаторы также характеризуются пониженной хемосорбией CO и H_2 . Из сопоставления дисперсности Pd в $(\text{Pd}+\text{Zr})/\text{SiO}_2$ - и $(\text{Pd}+\text{Ti})/\text{SiO}_2$ -катализаторах с количеством адсорбированных H_2 и CO следует, что степень покрытия поверхности Pd этими молекулами составляет менее половины. Платина в присутствии ионов Ti на поверхности SiO_2 также характеризуется пониженной хемосорбией H_2 и CO ($\text{H/Pt} = 0,2$, $\text{CO/Pt} = 0,2$) [176, 183, 184]. Таким образом, введение ионов E^{IV} на поверхность SiO_2 приводит качественно к тем же эффектам по отношению хемосорбции на металлах VIII группы, что и нанесение этих металлов на TiO_2 или ZrO_2 .

В [178] методом ТПД изучен характер адсорбции CO на Ni-катализаторах. Для спектра термодесорбции CO с поверхности Ni/SiO_2 (рис. 6) характерно наличие трех форм адсорбированного CO . Наблюдаются две молекулярные низкотемпературные формы α_1 и α_2 с температурами максимума десорбции (T_{\max}) 370 и 450 К, а также среднетемпературная β_2 форма с $T_{\max} = 620$ К, которая является результатом рекомбинации C и O на поверхности никеля.

Спектр ТПД оксида углерода с поверхности $(\text{Ni}+\text{Ti})/\text{SiO}_2$ -катализатора может быть качественно представлен суммой спектров ТПД с поверхности Ni/SiO_2 - и Ni/TiO_2 -катализаторов. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в модифицированном катализаторе двух типов частиц Ni: 1) частицы с хемосорбционными свойствами, аналогичными Ni/SiO_2 , и 2) со свойствами, близкими к Ni/TiO_2 .

Спектр термодесорбции CO с поверхности Ni/TiO_2 отличается от спектра термодесорбции с поверхности Ni/SiO_2 присутствием высокотемпературной диссоциативной γ -формы, которая представляет собой диссоциативно адсорбированную CO на границе

раздела металл–носитель. Это утверждение следует из того, что в случае Ni/TiO_2 -катализатора γ -форма принимает активное участие в реакции гетерообмена кислорода C^{18}O с кислородом решетки. В случае Ni/SiO_2 эта реакция не идет. Протекание реакции гетерообмена C^{18}O с кислородом носителя на катализаторе $(\text{Ni+Ti})/\text{SiO}_2$ свиде-

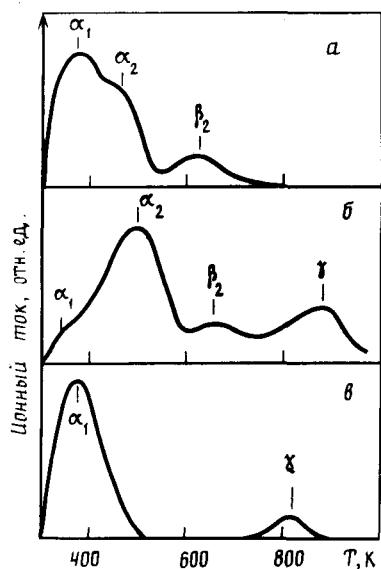
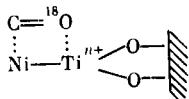


Рис. 6. Спектры термодесорбции ^{13}CO с никелевых катализаторов, восстановленных при 823 К [178].

a – 0,72% Ni/SiO_2 ; *b* – (0,94% Ni + 1,1% Ti) / SiO_2 ; *c* – 0,47% Ni/TiO_2

тельствует о том, что в состав активных центров, на которых идет диссоциативная адсорбция C^{18}O , входят ионы Ti в кислородном окружении [178]:

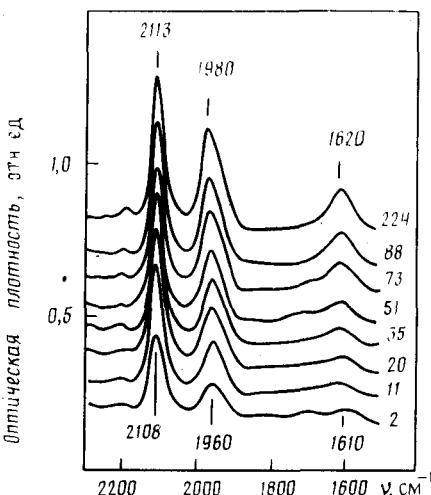


Для Pd-катализаторов характер активации CO изучен методом ИК-спектроскопии. Кроме полос поглощения, отвечающих линейной и мостиковой формам адсорбции CO на металлическом палладии, при адсорбции CO на $(\text{Pd+Zr})/\text{SiO}_2$ появляется дополнительная полоса поглощения при 1610 cm^{-1} , интенсивность которой растет с увеличением давления CO и для которой наблюдается сдвиг в высокочастотную область на 10 cm^{-1} (рис. 7) [184]. На основании полученных, а также литературных данных полосу поглощения при 1600 cm^{-1} можно отнести к адсорбции CO на смешанных активных центрах, включающих атомы Pd и ионы Zr.

в) Изучение электронного состояния нанесенных элементов

Методом РФЭС была получена информация об электронном состоянии Pd в $(\text{Pd+Zr})/\text{SiO}_2$ -системах. При нанесении Pd на модифицированный ионами Zr силикагель наблюдается увеличение E_{cb} $3d_{5/2}$ -уровня Pd на 0,6–1,0 эВ по сравнению с E_{cb} этого уровня в Pd/SiO_2 , что соответствует снижению электронной плотности на атомах Pd в присутствии ионов Zr. На электронодефицитный характер Pd в $(\text{Pd+Zr})/\text{SiO}_2$ указывают также данные ИК-спектроскопии [183, 184]. Поскольку сравнивались образцы близкой дисперсности, этот положительный сдвиг не может быть связан с размерным эффектом, а обусловлен взаимодействием между нанесенными компонентами в $(\text{Pd+Zr})/\text{SiO}_2$ -системе. В случае $(\text{Pt+Ti})/\text{SiO}_2$ также наблюдается тенденция к увели-

Рис. 7. ИК-Спектры СО, адсорбированного на восстановленном при 573 К (1,7% Pd + 5,2% Zr)/SiO₂-катализаторе [184]. Цифры у кривых отвечают давлению CO (в торрах)



чению E_{cb} 4f_{7/2}-уровня Pt, однако наблюдаемые изменения соизмеримы с ошибкой эксперимента [176].

После нанесения Pd и Pt на образцы Zr/SiO₂ и Ti/SiO₂ не удалось наблюдать изменения энергий связи уровней Ti и Zr. Однако нанесение Pd и Pt приводит к уменьшению относительной интенсивности спектра промотирующего элемента в среднем на 20%. Эти данные указывают на экранирование части ионов промотирующих элементов частицами металла.

г) Каталитические свойства

Во всех случаях присутствие ионов E^{IV} в Ni-, Pd- и Pt-катализаторах приводит к увеличению активности нанесенного металла в реакции гидрирования CO. Меняется при этом и селективность процесса: в случае Ni выход (C₂–C₃)-углеводородов

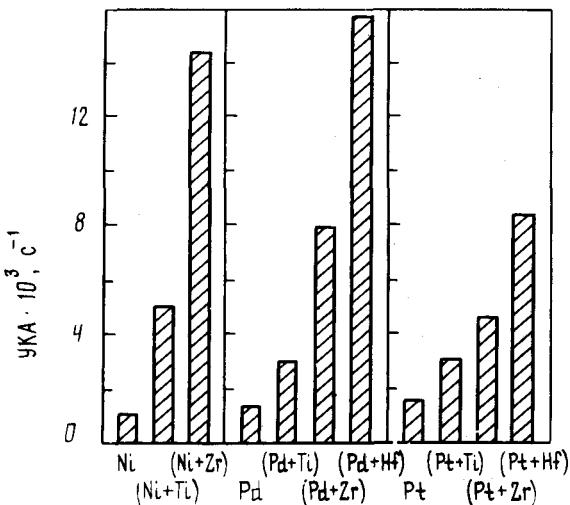


Рис. 8. Влияние природы элемента IV группы на активность металла VIII группы в реакции гидрирования CO при 523 К [176, 177, 183, 184]

возрастает до 30%, в случае Pd и Pt образование углеводородов снижается и возрастает выход метанола, достигая 95–99% при 523 К и давлении 10 атм. Причем для всех изученных металлов VIII группы промотирующий эффект ионов E^{IV} возрастал в ряду: Ti<Zr<Hf (рис. 8).

В реакции гидрирования бензола для (M+E^{IV})/SiO₂-катализаторов наблюдали сни-

жение активности по сравнению с M/SiO_2 в пределах одного ряда. При этом активность модельных систем была близка к активности M/TiO_2 - и M/ZrO_2 -катализаторов [173–184].

В реакции гидрогенолиза этана активность $(M+E^{IV})/SiO_2$ -систем, также как и M/E_xO_y -катализаторов, снижается на 2–3 порядка по сравнению с M/SiO_2 . Следует отметить, что после высокотемпературного окисления ингибирующее действие ионов E^{IV} на активность модельных систем в реакциях превращения углеводородов исчезает аналогично тому, как это наблюдается для M/E_xO_y -систем.

Подчеркнем, что падение активности $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторов проявляется уже при невысоких (573 К) температурах восстановления. В этом отношении изученные в [173–184] модельные системы отличаются от металлов на массивных оксидах, где СВМН возникает после восстановления их при высоких температурах (выше 773 К). Это различие обусловлено тем, что в M/E_xO_y -катализаторах активные центры, необходимые для возникновения СВМН, формируются только в процессе высокотемпературного восстановления. В то же время в случае модельных систем формирование активных центров происходит уже в процессе синтеза катализаторов, на стадии нанесения второго компонента на модифицированный ионами E^{IV} силикагель [181, 184]. Поэтому для проявления эффектов СВМН при использовании модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторов не требуется высоких температур восстановления.

3. Возможные причины влияния элементов IV группы на свойства нанесенных металлических частиц

Рассмотрим возможные модели поверхностных образований в нанесенных модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторах (рис. 9) [179].

Модель А. На поверхности носителя находятся частицы металла, не связанные с E^{IV} . Такая раздельная локализация M и E^{IV} не объясняет увеличения дисперсности, а также уменьшения каталитической активности в реакциях превращения углеводородов. Однако нельзя исключить, что на поверхности SiO_2 , часть металлических частиц локализуется на поверхности SiO_2 , не взаимодействуя E^{IV} .

Модель Б. В этом случае предполагается, что частицы металла непосредственно взаимодействуют с поверхностными ионами переходного элемента аналогично тому, как это ранее предполагалось [8].

Модель В. Эта модель предполагает образование частиц сплава модифицирующего элемента с металлом. Такого рода гипотезы выдвигались и для объяснения свойств M/E_xO_y -систем [3]. Однако для изученных в [173–184] модельных систем такая модель противоречит наличию в катализаторах ионов E^{IV} в промежуточной степени окисления.

Модель Г. На поверхности кластера металла M происходит адсорбция оксида E^{IV} . Но такая модель противоречит уменьшению поверхностной концентрации E^{IV} , о чем свидетельствуют данные РФЭС.

Таким образом, модель типа Б может объяснить следующие данные:

а) увеличение дисперсности частиц металла в присутствии E^{IV} за счет стабилизации кластеров металла на закрепленных ионах E^{IV} ;

б) изменение каталитических свойств благодаря изменению электронного состояния кластера металла;

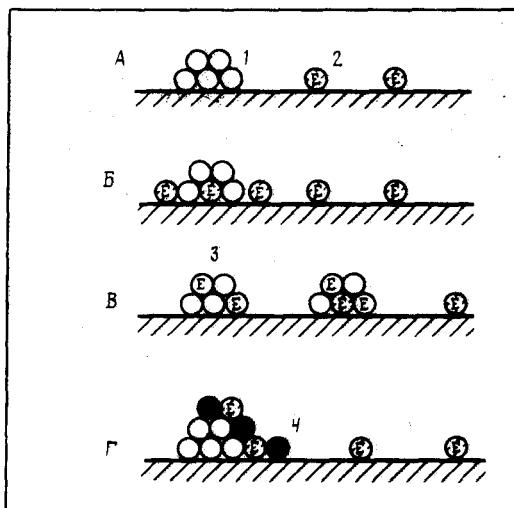
в) влияние предварительного окисления. Обработка $(M+E^{IV})/SiO_2$ -образцов кислородом при высокой температуре приводит к окислению и сегрегации компонентов (M и E^{IV}) с последующим спеканием металла;

г) изменение хемосорбционных свойств металла за счет изменения его электронного состояния.

Вместе с тем, в [173–184] не было обнаружено наличие связей $M-E^{IV}$ прямым методом ПТГСРП, что явились бы наиболее весомым доказательством реализации модели

Рис. 9. Возможные модели поверхностных образований в нанесенных на SiO_2 -катализаторах [179].

1 – атом металла VIII группы; 2 – поверхностный ион промотора элемента E^{IV} ; 3 – атом элемента E^{IV} в нульвалентном состоянии; 4 – ион кислорода



Б в случае модельных систем. По-видимому, отсутствие информации о наличии связей $\text{M}-\text{E}^{\text{IV}}$ в спектрах ПТСРП связано с причинами, обсужденными в гл. III. Однако в [173–184] получен ряд доказательств наличия взаимодействия между металлом и промотором в $(\text{M}+\text{E}^{\text{IV}})/\text{SiO}_2$ -катализаторах. Так, показано, что имеет место

- 1) изменение спектральных характеристик ионов Ti^{3+} при нанесении активного металла (данные ЭПР);
- 2) изменение электронного состояния компонентов в модельных системах, а также экранирование части ионов промотора кластерами металла (данные ИКС, РФЭС);
- 3) наличие в модельных катализаторах дополнительной полосы поглощения CO в области 1600 cm^{-1} (данные ИКС);
- 4) наличие в спектрах ТПД модельных систем высокотемпературной γ -формы адсорбированного CO, а также данные по гетерообмену C^{18}O с кислородом носителя (данные ТПД);

5) сохранение для ионов E^{IV} химической связи с поверхностью силикагеля при восстановлении катализаторов (данные ИКС, ПТСРП).

Таким образом, данные ТПД, ЭПР, РФЭС и ИКС, полученные при изучении модельных систем [173–184], в совокупности с данными ЭМ, хемосорбционными и катализитическими подтверждают реализацию модели Б в случае $(\text{M}+\text{E}^{\text{IV}})/\text{SiO}_2$ -катализаторов. Такая модель не исключает и дополнительных (помимо изменения электронных свойств кластера металла M) причин изменения каталитической активности. Например, увеличение активности в гидрировании CO может происходить за счет активации CO на смешанных активных центрах по схеме (I), предложенной в [18, 49, 130, 131, 135]. При этом становится понятным увеличение активности $(\text{M}+\text{E}^{\text{IV}})/\text{SiO}_2$ -катализаторов в реакции гидрирования CO в ряду промоторов $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$, поскольку в этой же последовательности увеличивается прочность связи $\text{E}^{\text{IV}}-\text{O}$ [185]. Таким образом, при вариации природы иона IV группы в хемосорбционном комплексе (схема I) в приведенной выше последовательности будет возрастать прочность связи атома кислорода молекулы CO с ионом E^{IV} . Это может облегчить стадию присоединения адсорбированного на металле водорода к атому углерода с образованием формильного комплекса, являющегося интермедиатом реакции синтеза метанола из CO и H_2 [185].

4. Механизм взаимодействия металлы–носитель в $\text{M}/\text{E}_x\text{O}_y$ -системах

Как уже отмечалось в гл. III, в литературе при рассмотрении эффектов СВМН предлагается целый ряд причин для объяснения необычных свойств металлов, нанесенных на TiO_2 и другие оксиды переходных элементов. Однако ни одна из

гипотез не получила решающего экспериментального подтверждения. Возможно, в случае катализаторов, содержащих частицы металла на оксидах переходных элементов, и не существует единственной причины, вызывающей эффекты так называемого СВМН, а за разные особенности свойств металлов отвечают различные причины. Рассмотрим предложенные выше механизмы с точки зрения полученных в [173–184] результатов.

В работах Бейкера, например в [89], найдено, что в Pt/TiO₂-катализаторе частицы Pt размером в несколько десятков ангстрем имеют плоскую, часто гексагональную форму и локализованы на восстановленных участках поверхности TiO₂ (субоксид Ti₄O₇), что, по мнению автора, является причиной СВМН. Различие в форме и размерах частиц металлов в M/TiO₂-катализаторах [89], обусловлено различием методов приготовления этих катализаторов. Изучение M/TiO₂-катализаторов, приготовленных с помощью метода закрепленных металлокомплексов, показало, что в широком интервале температур восстановления (573–823 К) частицы нанесенного металла сохраняют сферическую форму [173–184]. Вместе с тем, такие катализаторы проявляют все каталитические и хемосорбционные свойства, характерные для СВМН. Следовательно, наличие плоских частиц металла, локализованных на поверхности субоксидов типа Ti₄O₇, не является необходимым условием возникновения эффектов СВМН.

Полученные в [173–184] данные по изучению (M+E^{IV})/SiO₂-катализаторов свидетельствуют об отсутствии в этих катализаторах интерметаллических соединений и дисперсных фаз оксидов E^{IV}. Следовательно, общность каталитических и хемосорбционных свойств M/E_xO_y- и (M+E^{IV})/SiO₂-катализаторов не может объясняться в рамках механизмов, предполагающих образование интерметаллических соединений и переноса электронной плотности на частицы металла из объема носителя.

В последнее время в литературе все чаще появляются данные, свидетельствующие о том, что причиной эффектов СВМН является прямое взаимодействие атомов активного металла с поверхностными низковалентными ионами переходного элемента [67, 161, 186, 187]. Теоретические расчеты кластеров PtTiO₅ [67] и Ni₃Ti₂O₅ [187] показали, что в этих случаях осуществляется сильная ковалентная связь между атомами металла и ионом Tiⁿ⁺. При этом оказывается, что вследствие переноса электронной плотности от атома Ni на ион Tiⁿ⁺ атомы металла заряжаются положительно. При анализе свойств модельных (M+E^{IV})/SiO₂-катализаторов в [173–184] была предложена модель активных центров, включающих в себя взаимодействие атомов металла и ионов промотора. Учитывая аналогию свойств (M+E^{IV})/SiO₂- и M/E_xO_y-систем, эта модель может быть распространена на M/E_xO_y-катализаторы. Действительно, в [28, 79] при изучении Rh/TiO₂-катализатора методом ВИМС были обнаружены RhTiⁿ⁺-кластеры, а в работах [86, 87] методом ПТСРП показано наличие связей Rh–Tiⁿ⁺ в Rh/TiO₂-катализаторе.

Гипотеза, предполагающая активацию реагентов на границе между металлом и носителем, является логическим дополнением к механизму Хорсли [67], поскольку в оригинальном изложении [49, 50] эта гипотеза предполагает изменение каталитических и хемосорбционных свойств M/E_xO_y-катализаторов как за счет изменения электронных свойств металла в результате взаимодействия атомов металла с низковалентными ионами носителя, так и за счет активации реагентов на границе металл–носитель. Участие катионов носителя в активации молекулы CO, по мнению [20, 45], будет облегчать гидрирование CO и тем самым способствовать увеличению активности M/E_xO_y-катализаторов. Существование смешанных активных центров в M/E_xO_y-катализаторах экспериментально доказано в работах [136–139]. В [173–184] показано наличие таких центров в (M+E^{IV})/SiO₂-катализаторах.

Механизм, предполагающий диффузию продуктов восстановления носителя на поверхность металлических частиц, является наиболее признанным в литературе [16, 37, 140]. Согласно этому механизму, снижение хемосорбционных свойств металла, а также снижение активности M/E_xO_y-катализаторов в реакциях превращения угле-

водородов объясняется блокированием поверхности активного металла частицами типа TiO_x , а увеличение активности этих систем в гидрировании CO объясняется увеличением границы раздела металл–носитель, что приводит к увеличению концентрации смешанных активных центров, включающих в себя атомы металла и ионы носителя [16, 140]. В [173, 184] при изучении M/E_xO_y -катализаторов не было получено данных, исключающих этот механизм.

Вместе с тем, для модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторов наблюдается экранирование части ионов E^{IV} вследствие их взаимодействия с атомами металла. Таким образом, в случае модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -систем реализуется ситуация, противоположная той, которая предполагается в механизме, предложенном Меридо и Халлером [37, 140]. Следовательно, при отсутствии фрагментов E_xO_y на поверхности металла (т.е. при отсутствии блокирования поверхности металла) в $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторах наблюдается снижение хемосорбции CO и H_2 , снижение активности этих катализаторов в реакциях превращения углеводородов, а также увеличение их активности в реакции гидрирования CO. Эти данные, а также данные [50], свидетельствующие о том, что M/TiO_2 -катализаторы обладают высокой активностью в реакции гидрирования CO уже при низких температурах восстановления, где эффект экранирования отсутствует, позволяют предположить, что для проявления СВМН экранирование поверхности металла частицами TiO_x не является необходимым условием.

Необходимо отметить, что в случае M/E_xO_y -катализаторов причины, приводящие к СВМН, могут носить более сложный характер по сравнению с модельными $(M+E^{IV})/SiO_2$ -системами. Поэтому для подтверждения механизма декорирования в случае M/E_xO_y -катализаторов требуются более строгие доказательства.

Таким образом, данные [4–8, 28, 79, 86, 136–139, 173–184], свидетельствуют о том, что СВМН в M/E_xO_y -катализаторах может объясняться в рамках механизма, предполагающего прямое взаимодействие атомов металла с низковалентными ионами носителя и образование на границе металл–носитель смешанных активных центров, включающих атомы металла и ионы носителя.

Приведенные выше данные показывают, что нанесенные металлические катализаторы, получаемые из металлоорганических соединений, являются удобными модельными объектами для изучения механизма сильного взаимодействия металл–носитель. Использование металлоорганических соединений позволяет не только получать высокодисперсные металлические катализаторы, но также проводить целенаправленный синтез активных центров на поверхности носителей и тем самым готовить катализитические системы с заданными химическими свойствами. Синтез и изучение модельных $(M+E^{IV})/SiO_2$ -катализаторов, полученных из металлоорганических соединений, позволяет критически рассмотреть известные в литературе механизмы, объясняющие эффекты СВМН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwab G.-M. // Adv. Catal. 1978. V. 27. P. 1.
2. Solymosi F. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1968. V. 1. P. 233.
3. Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 1. P. 170.
4. Yermakov Yu.I. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1976. V. 13. N 1. P. 77.
5. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 248 с.
6. Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A. et al. // J. Mol. Catal. 1978. V. 4. N 3. P. 167.
7. Ioffe M.S., Kuznetsov B.N., Ryndin Yu.A., Yermakov Yu.I. // Proc. 6th Intern. Congr. Catal. London: The Chemical Society. 1976. V. 1. P. 131.
8. Yermakov Yu.I. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1981. V. 7A. P. 57.
9. Tauster S.J., Fung S.C., Baker R.T.K., Horsley J.A. // J. Catal. 1978. V. 55. N 1. P. 29.
10. Tauster S.J., Fung S.C., Baker R.T.K., Horsley J.A. // Science. 1981. V. 211. N 4487. P. 1121.
11. Hu Z., Kunimori K., Asano H., Uchijima T. // J. Catal. 1988. V. 112. N 2. P. 478.

12. Burch R. Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamental and Practical Applications. New York: Basel, 1988. P. 348.
13. Duprez D., Miloudi A. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1981. V. 11. P. 179.
14. Loyer H.-C., Faltens T.A., Stacy A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 9. P. 2488.
15. Beringhelli T., Gervasini A., Morazzoni F., Strumolo D. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Dechema, 1984. V. 5. P. 63.
16. Anderson J.B.F., Bracey J., Burch R., Flambard A.R. // Ibid. P. 111.
17. Fung S.C. // J. Catal. 1982. V. 76. N 1. P. 225.
18. Menon P.G., Froment G.F. // Appl. Catal. 1981. V. 1. N 1-2. P. 31.
19. Hongli W., Sheng T., Maosong X. et al. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 19.
20. Bracey J.D., Burch R. // J. Catal. 1984. V. 86. N 2. P. 384.
21. Kunimori K., Abe H., Yamaguchi E. et al. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Dechema, 1984. V. 5. P. 251.
22. Vannice A., Chon P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. V. 1590.
23. Vannice M.A., Hasselbring L.C., Sen B. // J. Catal. 1985. V. 95. N 1. P. 57.
24. Vannice M.A., Hasselbring L.C., Sen B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 14. P. 2972.
25. Vannice M.A., Hasselbring L.C., Sen B. // J. Catal. 1986. V. 97. N 1. P. 66.
26. Meriaudeau P., Ellestad O.H., Dufaux M., Naccache C. // Ibid. 1982. V. 75. N 2. P. 243.
27. Vannice M.A., Chon P. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Dechema, 1984. V. 5. P. 99.
28. Шниро Е.С., Дюсенбина Б.Б., Ткаченко О.П. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т 27. С. 638.
29. Resasco D.E., Fenoglio R.J., Suarez M.P., Cechini O.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 18. P. 4330.
30. Burch R., Flambard A.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. N 1-2. P. 23.
31. Anderson J.B.F., Burch R., Cairns J.A. // J. Catal. 1987. V. 107. N 2. P. 364.
32. Ko E.I., Garten R.L. // J. Catal. 1981. V. 68. N 1. P. 233.
33. Burke P.A., Ko E.I. // Ibid. 1989. V. 116. N 1. P. 230.
34. Den Hartog A.J., Bastein A.G.T.M., Ponec V. // J. Mol. Catal. 1989. V. 52. N 1. P. 129.
35. Kunimori K., Nakamura H., Hu Z., Uchijima T. // Appl. Catal. 1989. V. 53. N 1. P. L11.
36. Fenoglio R.J., Nunez G.M., Resasco D.E. // J. Catal. 1990. V. 121. N 1. P. 77.
37. Meriaudeau P., Dutel J.F., Dufaux M., Naccache C. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 95.
38. Ichikawa M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. V. 13. P. 566.
39. Ichikawa M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. N 8. P. 2268.
40. Итикава М., Сикакура К. // Секьюбай. 1979. Т. 21. № 4. С. 253.
41. Ryndin Yu.A., Hicks R.F., Bell A.T., Yermakov Yu.I. // J. Catal. 1981. V. 70. N 2. P. 287.
42. Ichikawa M., Poppa H., Boudart M. // Ibid. 1985. V. 91. № 1. P. 1.
43. Doering D.L., Poppa H., Dickinson J.T. // Ibid. 1982. V. 73. N 1. P. 104.
44. Hicks R.F., Bell A.T. // Ibid. 1985. V. 91. № 1. P. 104.
45. Riess J.S., Bell A.T. // Ibid. 1985. V. 96. N 1. P. 88.
46. Kelly K.P., Tatsumi T., Uematsu T. et al. // Ibid. 1986. V. 101. N 2. P. 396.
47. Arakawa M., Takeuchi K., Matsuzaki T., Sugi Y. // Chem. Lett. 1984. N 9. P. 1607.
48. Saitoh Y., Ohitsy S., Makir Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1990. V. 63. N 1. P. 108.
49. Burch R., Flambard A.R. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 193.
50. Burch R., Flambard A.R. // J. Catal. 1982. V. 78. N 2. P. 389.
51. Burch R., Flambard A.R. // Ibid. 1984. V. 85. N 1. P. 16.
52. Vannice M.A., Garten R.L. // Ibid. 1979. V. 56. N 2. P. 236.
53. Song B., Jiang X. // J. Fuel Chem. and Technol. (Chinese). 1988. V. 16. N 4. P. 381.
54. Mori T., Taniuchi S., Mori Y. et al. // Shokubai Catalyst. 1988. V. 30. N 6. P. 496.
55. Mochida I., Ikeyama N., Ishibashi H., Fujitsu H. // J. Catal. 1988. V. 110. N 1. P. 159.
56. Vannice M.A., Twu C.C., Moon S.H. // Ibid. 1983. V. 79. N 1. P. 70.
57. Vannice M.A., Twu C.C. // Ibid. 1983. V. 82. N 1. P. 213.
58. Wang S.-Y., Moon S.H., Vannice M.A. // Ibid. 1981. V. 71. N 1. P. 167.
59. Turlier P., Dalmon J.A., Martin G.A. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 203.
60. Jiang Z., Song B.-H., Chen Y., Wang Y.-W. // J. Catal. 1986. V. 102. N 1. P. 257.
61. Szymanski R., Charcosset H., Perrichon V. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Dechema, 1984. V. 2. P. 151.
62. Fang S.-M., White J.M., Campione T.J., Ekerrdt J.G. // J. Catal. 1985. V. 96. N 2. P. 491.
63. Vannice M.A., Wang S.-Y., Moon S.H. // Ibid. 1981. V. 71. N 1. P. 152.
64. Jackson S.D., Moyes R.B., Wells P.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. V. 83. N 3. P. 905.
65. Dall'Agno C. // J. Catal. 1985. V. 96. N 1. P. 106.
66. Vannice M.A. // Ibid. 1982. V. 74. N 1. P. 199.
67. Horsley J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 11. P. 2870.
68. Short D.R., Mansour A.N., Cook J.W. et al. // J. Catal. 1983. V. 82. N 2. P. 299.
69. Koudelka M., Monnier A., Sanchez J., Augustynsky J. // J. Mol. Catal. 1984. V. 25. N 1-3. P. 295.
70. Tauster S.J. // Accounts Chem. Res. 1987. V. 20. N 11. P. 389.
71. Golodets G.I., Chashechnikova I.T., Svintsova L.G. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. N 2. P. 267.

72. Прохоренко Е.В., Павленко Н.В., Голодец Г.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 820.
73. Ильченко Н.И., Шмырко Ю.И., Раевская Л.Н., Голодец Г.И. // Журн. теорет. и эксперим. химии. 1988. Т. 24. № 5. С. 612.
74. Hicks R.F., Yen Qi-Jie, Bell A.T. // J. Catal. 1984. V. 89. N 2. P. 498.
75. Huizinga T., Van't Blik H.F.J., Vis J.C., Prins R // Surface Sci. 1983. V. 135. N 1-3. P. 580.
76. Kao C.-C., Tsai S.-C., Chung Y.-W. // J. Catal. 1982. V. 73. N 1. P. 136.
77. Sexton B.A., Hughes A.E., Fogar K. // Ibid. 1982. V. 77. N 1. P. 85.
78. Chien S.-H., Shelimov B.N., Resasco D.E. et al. // Ibid. 1982. V. 77. N 1. P. 301.
79. Шпиро Е.С., Дюсенбина Б.Б., Антошин Г.В. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1505.
80. Shpilo E.S., Dysenbina B.B., Tkachenko O.P. et al. // J. Catal. 1988. V. 110. N 2. P. 262.
81. Sadeghi H.R., Henrich V.E. // Ibid. 1988. V. 109. N 1. P. 1.
82. Ocal C., Ferrer S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 11. P. 6474.
83. Kao C.C., Tsai S.C., Bahi M.K., Chung Y.W. // Surface Sci. 1980. V. 95. N. 1. P. 1.
84. Chung Y.-W., Weissbard W.B. // Phys. Rev. 1979. V. B20. N 8. P. 3456.
85. Bastl Z., Mikusik P. // Czechosl. J. Phys. 1984. V. B34. N 9. P. 989.
86. Koningsberger D.C., Martens J.H.A., Prins R. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 14. P. 3047.
87. Sakellson S., McMillan M., Haller G.L. // Ibid. 1986. V. 90. N 9. P. 1733.
88. Resasco D.E., Weber R.S., Sakellson S. et al. // Ibid. 1988. V. 92. N 1. P. 189.
89. Baker R.T.K., Prestridge E.B., Garten R.L. // J. Catal. 1979. V. 56. N 3. P. 390.
90. Huizinga T., Prins R. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 15. P. 2156.
91. Baker R.T.K., Prestridge E.B., Garten R.L. // J. Catal. 1979. V. 59. N 2. P. 293.
92. Gingerich K.A., Shim I., Gupta S.K., Kingcade J.E. // Surface Sci. 1985. V. 156. N 1. P. 495.
93. Yates D.J.C., Murrell L.L., Prestridge E.B. // J. Catal. 1979. V. 57. N 1. P. 41.
94. Mustard D.G., Bartholomew C.H. // Ibid. 1981. V. 67. N 1. P. 186.
95. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Dumesic J.A. // Ibid. 1985. V. 93. N 2. P. 312.
96. Ruckenstein E., Lee S.H. // Ibid. 1987. V. 104. N 2. P. 259.
97. Dumesic J.A., Stevenson S.A., Sherwood R.D., Baker R.T.K. // Ibid. 1986. V. 99. N 1. P. 79.
98. Baker R.T.K., Prestridge E.B., McVicker G.B. // Ibid. 1984. V. 89. N 2. P. 422.
99. Szymanski R., Charcosset H. // Platinum Metals Rev. 1986. V. 30. N 1. P. 23.
100. Szymanski R., Charcosset H. // J. Mol. Catal. 1984. V. 25. N 1-3. P. 337.
101. Chen Yi-Xuan, Chen Yan-Xin // J. Catal. (Chineese). 1987. V. 8. N 3. P. 310.
102. Wang L., Quao G.W., Ye H.Q. et al. // J. Electron Microsc. Techn. 1988. V. 10. N 1. P. 7.
103. Simoens A.J., Baker R.T.K., Dwyer D.J. et al. // J. Catal. 1984. V. 86. N 2. P. 359.
104. Tomanek D., Hauert R., Oelhafen P. et al. // Surface Sci. 1985. V. 160. N 2. P. L493.
105. Bardi U., Dahlgren D., Ross P.N. // J. Catal. 1986. V. 100. N 1. P. 196.
106. Bardi U., Samorjai G.A., Ross P.N. // J. Catal. 1984. V. 85. N 1. P. 272.
107. Лунин В.В., Крюков О.В., Кожинский С.О. и др. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 2. С. 233.
108. Периханова Е.В., Эриванская Л.А., Лунин В.В. // Там же. 1986. Т. 26. № 5. С. 594.
109. Рудницкий Л.А., Соболев Т.Н., Бондарцова И.И. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 650.
110. Dauscher A., Müller W., Maire G. // Catal. Lett. 1989. V. 2. N 3. P. 139.
111. Baiker A., Gasser D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. 1989. V. 85. N 4. P. 999.
112. Tang Ren-Yuan, Wu Rong-An., Lin Li-Wu // Appl. Catal. 1984. V. 10. N 2. P. 163.
113. Kunimori K., Ikeda Y., Soma M., Uchijima T. // J. Catal. 1983. V. 79. N 1. P. 185.
114. Чернявский П.А., Киселев В.В., Якунина П.Я., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 29. № 4. С. 921.
115. Verykios X.E., Stein F.P., Coughlin R.W. // J. Catal. 1980. V. 66. N 1. P. 147.
116. Akubuiro E.C., Verykios X.E., Ioannides T. // Appl. Catal. 1989. V. 46. N 2. P. 297.
117. Chen B.-H., White J.M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 18. P. 3534.
118. Herrmann J.-M., Pichat P. // J. Catal. 1982. V. 78. N 2. P. 425.
119. Herrmann J.-M., Disdier J., Pichat P. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 27.
120. Полубояров В.А., Дергалева Г.А., Ануфриенко В.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 700.
121. Longe H.-C., Stacy A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 15. P. 4567.
122. Huizinga T., Prins R. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 11. P. 11.
123. Vannice M.A., Sen B. // J. Catal. 1989. V. 115. N 1. P. 65.
124. Taniguchi S., Mori Y., Hattori T. et al. // Ibid. 1989. V. 116. N 1. P. 108.
125. Tamaru K., Bardi U., Nihei Y. // Surface Sci. 1988. V. 197. N 3. P. L281.
126. Stadler K.-H., Schneider H., Kochloefl K. // Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Dechema, 1984. V. 5. P. 229.
127. Akubuiro E.C., Verykios X.E. // J. Catal. 1987. V. 103. N 2. P. 320.
128. Hayasaka T., Ohbayashi Y., Uchiyama S., Kawata N. // Catalysis by new materials: the 8th Japan-Soviet Catalysis Seminar. Tokyo, 1986. P. 55.
129. Mehandru S.P., Andersin A.B., Poss P.N. // J. Catal. 1986. V. 100. N 1. P. 210.
130. Rice R.W., Haller G.L. // Ibid. 1975. V. 40. N 2. P. 249.
131. Ichikawa M., Fukushima T. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1564.
132. Guglielminotti E. // J. Catal. 1989. V. 120. N 1. P. 287.

133. *Garland C.W., Lord R.C., Troiano P.F.* // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 1195.
134. *Nelson N.J., Kime N.E., Shriner D.F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 5173.
135. *Sachler W.M.H., Shriner D.F., Hollenberg W.B., Lang A.F.* // *J. Catal.* 1985. V. 92. N 2. P. 429.
136. *Бредихин М.Н., Лохов Ю.А., Кузнецов В.Л.* // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. № 3. С. 671.
137. *Бредихин М.Н., Лохов Ю.А.* // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. № 3. С. 678.
138. *Бредихин М.Н., Лохов Ю.А., Замараев К.И.* // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 301. № 5. С. 1124.
139. *Bredikhin M.N., Lohov Yu.A.* // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 55. N 1–3. P. 55.
140. *Resasco D.E., Haller G.L.* // *J. Catal.* 1983. V. 82. N 2. P. 279.
141. *Bonneviot L., Haller G.L.* // *Ibid.* 1988. V. 113. N 1. P. 96.
142. *Rieck J.S., Bell A.T.* // *Ibid.* 1986. V. 99. N 2. P. 262.
143. *Cairns J.A., Baglin J.E.E., Clark G.J., Ziegler J.F.* // *Ibid.* 1983. V. 83. N 2. P. 301.
144. *Sun Y.-M., Belton D.N., White J.M.* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. N 21. P. 5178.
145. *Hoflund G.B., Grogan A.L., Asbury J.D.A.* // *J. Catal.* 1988. V. 109. N 1. P. 226.
146. *Takatani S., Chung Y.W.* // *Appl. Surf. Sci.* 1984. V. 19. N 1–4. P. 341.
147. *Слиникин А.А., Дулоев А.А., Шнипро Е.С. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 3. С. 694.
148. *Belton D.N., Sun Y.-M., White J.M.* // *J. Catal.* 1986. V. 102. N 2. P. 338.
149. *Chung Y.-W., Xiong G., Kao C.-C.* // *Ibid.* 1984. V. 85. N 1. P. 237.
150. *Belton D.N., Sun Y.-M., White J.M.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. N 22. P. 5172.
151. *Takatani S., Chun Y.-W.* // *J. Catal.* 1984. V. 90. N 1. P. 75.
152. *Raupp G.B., Dumesic J.A.* // *Ibid.* 1985. V. 95. N 2. P. 587.
153. *Reick J.S., Bell A.T.* // *Ibid.* 1986. V. 99. N 2. P. 262.
154. *Levin M.E., Williams K.J., Salmeron M. et al.* // *Surface Sci.* 1988. V. 195. N 1–2. P. 341.
155. *Hoflund G.B., Grogan Jr.A.L., Asbury D.A.* // *J. Catal.* 1988. V. 109. N 1. P. 226.
156. *Levin M.E., Salmeron M., Bell A.T., Somorjai G.A.* // *Surface Sci.* 1988. V. 195. N 3. P. 429.
157. *Williams K.J., Salmeron M., Bell A.T., Somorjai G.A.* // *Ibid.* 1988. V. 204. N 3. P. 745.
158. *Bardi U., Tamari K., Nihei Y.* // *Catal. Lett.* 1989. V. 3. N 2. P. 117.
159. *Kraus L., Zaki M.J., Knözinger H., Tesche B.* // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 55. N 1–3. P. 6.
160. *Yoshitake H., Asakura K., Iwasawa Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1.* 1988. V. 84. N 12. P. 4337.
161. *Guoxing X., Sheng T., Hongli W.* // *Proc. China-Japan Symp. on the Noble Metals in Catalysis.* Dalina, 1987. P. 56.
162. *Tang S., Xiong G.-X., Cai H.-L., Wang H.-L.* // *J. Catal. (Chinese).* 1987. V. 8. N 3. P. 225.
163. *Ko C.S., Gorte R.J.* // *J. Catal.* 1984. V. 90. N 1. P. 59.
164. *Gorte R.J., Altman E.* // *Surface Sci.* 1987. V. 188. N 3. P. 327.
165. *DeBokz P.K., Bonne R.L.C., Geus J.M.* // *Appl. Catal.* 1987. V. 30. N 1. P. 33.
166. *Fleisch T.H., Hicks R.F., Bell A.T.* // *J. Catal.* 1984. V. 87. N 2. P. 398.
167. *Spancer M.S.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. N 5. P. 1046.
168. *Spancer M.S.* // *J. Catal.* 1985. V. 93. N 2. P. 216.
169. *Demmin R.A., Gorte R.J.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. N 7. P. 1151.
170. *Levin M.E., Salmeron M., Bell A.T., Somorjai G.A.* // *J. Catal.* 1987. V. 106. N 2. P. 401.
171. *Chung Y.-W., Xiong G., Kao C.-C.* // *Ibid.* 1984. V. 85. N 1. P. 237.
172. *Zhao Y.-B., Chung Y.-W.* // *Ibid.* 1987. V. 106. N 2. P. 369.
173. *Ермаков Ю.И., Рындін Ю.А., Алексеев О.С. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 4. С. 1017.
174. *Yermakov Yu.I., Ryndin Yu.A., Alekseev O.S. et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 1480.
175. *Ермаков Ю.И., Алексеев О.С., Шмаков В.А. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. № 5. С. 1270.
176. *Yermakov Yu.I., Ryndin Yu.A., Alekseev O.S. et al.* // *Appl. Catal.* 1986. V. 26. P. 313.
177. *Рындін Ю.А., Алексеев О.С., Василева М.Н. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. № 4. С. 900.
178. *Алексеев О.С., Шмаков В.А., Рындін Ю.А., Ермаков Ю.И.* // Там же. 1987. Т. 28. № 4. С. 908.
179. *Алексеев О.С. Дис... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР,* 1989. 245 с.
180. *Yermakov Yu.I., Ryndin Yu.A., Alekseev O.S. et al.* // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 49. P. 121.
181. *Alekseev O.S., Poluboyarov V.A., Ryndin Yu.A., Anufrienko V.F.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. N 2. P. 319.
182. *Володин А.М., Алексеев О.С., Большов В.А., Рындін Ю.А.* // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. № 1. С. 179.
183. *Alekseev O.S., Zaikovskii V.I., Ryndin Yu.A.* // *Appl. Catal.* 1990. V. 63. P. 37.
184. *Ryndin Yu.A., Alekseev O.S., Paukshtis E.A. et al* // *Appl. Catal.* 1990. V. 63. P. 51.
185. *Kiennemann A., Hindermann J.P., Chakor-Alami A.* // *Bull. Soc. chim. France.* 1985. N 3. P. 399.
186. *Levin M., Salmeron M., Bell A.T., Somorjai G.A.* // *Surface Sci.* 1986. V. 169. N 2. P. 123.
187. *Li Y., Chen R., Xiong G., Wang H.* // *J. Mol. Catal.* 1987. V. 42. N. 3. P. 337.

Институт катализа
СО РАН, Новосибирск

THE MECHANISM OF THE INTERACTION BETWEEN VIII GROUP METALS AND THE OXIDES OF THE TRANSITION ELEMENTS

Alekseev O.S., Rundin Y.A.

The literature data on the investigation of chemical sorption and catalytical properties of VIII group metals supported on the oxides of transition elements have been reviewed. The mechanisms which can account for the arising of the effects of strong metal-carrier interaction have been discussed. Basing on the data concerning the properties of $(M+E^{IV})/SiO_2$ model systems the analysis of the reasons leading to the strong metal-carrier interaction has been undertaken.

The bibliography contains 187 references.