

# Металлические наносистемы в катализе

В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 234–3766*

*Государственный научный центр Российской Федерации*

*«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»*

*103004, Москва, ул. Воронцово поле, 10, факс (095) 975–2450*

Рассмотрена реакционная способность металлических наносистем в каталитических процессах. Показано, что активность наночастиц в катализе обусловлена их уникальной микроструктурой, электронными свойствами и высокой удельной поверхностью активных участков. На примере ряда наносистем обсуждены проблемы повышения избирательности каталитических процессов. Отмечено взаимное влияние компонентов в биметаллических наночастицах. Оценены перспективы теоретических и экспериментальных исследований каталитических наносистем и создания промышленных катализаторов на их основе.

Библиография — 207 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	167
II. Физико-химические свойства наноструктур	167
III. Реакционная способность и каталитические свойства наноструктур	170
IV. Перспективы применения наноструктур в каталитических процессах	175
V. Заключение	179

## I. Введение

В химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также при очистке газообразных отходов предприятий и выхлопных газов автотранспорта от токсичных веществ широко используют металлические катализаторы на различных носителях ( $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолитах, оксидах магния и хрома, углеродистых материалах и др.). Для получения эффективного промышленного катализатора необходимо выбрать инертный носитель определенной пористой структуры, нанести на него активный металл в виде частиц с заданным составом, размером, структурой и распределить эти частицы по носителю наилучшим образом.

В ходе каталитической реакции на поверхности катализатора происходят адсорбция молекул исходных веществ, их миграция, химические превращения адсорбированных веществ и последующая десорбция образующихся продуктов. При этом компоненты газовой фазы могут растворяться в приповерхностных слоях катализатора, изменяя его реакционную способность. Иногда при определенной степени покрытия поверхности катализатора адсорбированными

частицами происходит ее спонтанная и индуцированная адсорбцией реконструкция. Основными параметрами, определяющими скорости перечисленных элементарных стадий катализа, являются энергии латеральных взаимодействий адсорбированных частиц, их подвижность и энергии связи реагирующих частиц с катализатором. Эффективность катализатора зависит от того, насколько быстро и согласованно активные места поверхности катализатора способны адсорбировать реагирующие вещества, сохранять их в течение химического превращения и затем освобождаться от продуктов реакции для осуществления нового каталитического цикла. Максимальная скорость реакции достигается, когда адсорбция, реакция и десорбция характеризуются оптимальными энергиями связи молекул с катализатором (принцип Сабатье – Баландина).

Скорости отдельных элементарных стадий могут по-разному зависеть от размера частиц активного металла, и, как следствие, общая скорость реакции также может изменяться при изменении размера частиц. Чтобы выяснить, как зависят состав и свойства каталитической поверхности от размера частиц, прежде всего необходимо знать структуру и свойства активных мест и их распределение на поверхности катализатора. Желательно установить, сколько взаимодействующих адсорбированных частиц и сколько атомов металла участвуют в элементарном каталитическом акте.

## II. Физико-химические свойства наноструктур

Промежуточное положение, которое занимают наночастицы при переходе от массивного (объемного) металла к отдельному атому, предопределяет отклонение их физико-химических свойств от свойств массивных металлов, с одной стороны, и от свойств изолированных атомов, с другой. Изменение претерпевают электронные, магнитные, оптичес-

**В.И.Бухтияров.** Доктор химических наук, заведующий лабораторией исследования поверхности ИК СО РАН. Телефон: (383) 234–1771, e-mail: vib@catalysis.nsk.su

**М.Г.Слинько.** Член-корреспондент РАН, советник по науке ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова». Телефон: (095) 917–7870, e-mail: slinko@polymer.chph.ras.ru  
Область научных интересов авторов: гетерогенный катализ, физико-химические свойства наносистем.

Дата поступления 20 ноября 2000 г.

кие и многие другие параметры наночастиц, характерный размер которых колеблется от нескольких десятков до единиц нанометров. Для специалистов в области катализа наибольший интерес представляют изменения структуры поверхности и электронных свойств металлических наночастиц. Именно эти характеристики, в первую очередь, определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность наносистем в гетерогенном катализе.

## 1. Структура и геометрия поверхности

Внутри объемного кристалла атомы имеют оптимальную химическую связь со всеми соседними атомами. Если число атомов металла в частице ( $N$ ) меньше 13, реализуется только такая плотная упаковка, в которой каждый атом является поверхностным. При  $N \geq 13$  возникают два сорта атомов — внутренние и поверхностные. Доля поверхностных атомов в кластере<sup>†</sup> зависит от общего числа атомов.

Число атомов в кластере	13	55	147	349	561
Доля поверхностных атомов, %	92	76	63	52	45

Приведенные данные относятся к кластерам «оболочечного» строения с плотной упаковкой атомов металла (см. ниже). При  $N = 13$  в таких кластерах имеется только один внутренний слой (состоящий из одного атома), при  $N = 55$  — два, а при  $N = 147$  — три внутренних слоя атомов. Размер частицы при этом возрастает от 0.8 до 2 нм. В частицах размером 2–10 нм числа поверхностных и внутренних атомов сравнимы, а в частицах размером более 30 нм доля поверхностных атомов составляет менее 2%. Таким образом, по мере увеличения размера частиц относительная доля поверхностных атомов уменьшается, изменяются и их координационные возможности по отношению к реагирующим веществам. Малые частицы образуют много разных граней, число и параметры которых зависят от метода получения. При увеличении размера частиц приближаются к свойствам объемного кристалла.

Для исследования структуры поверхности металлических частиц используют как теоретические, так и экспериментальные методы.<sup>1–4</sup> Теоретический подход основан на анализе равновесной формы кристалла,<sup>1</sup> которая определяется минимальным значением свободной энергии Гиббса. Суммарная энергия зависит от термодинамических свойств массивных фаз, вклада плоской поверхности и энергии пересечения плоскостей, соответствующей вкладу искривленных или шероховатых поверхностей. Очевидно, что структура поверхности наночастицы определяется соотношением вкладов плоской и шероховатой поверхностей, которое, в свою очередь, зависит от размера частицы. Для больших частиц вклад шероховатой поверхности незначителен, в этом случае равновесная форма кристалла определяется минимумом поверхностной энергии. Уменьшение размера частицы приводит к увеличению вклада искривленной поверхности. Таким образом, в зависимости от размера наночастицы ее поверхность может состоять преимущественно из плоских, из плоских и шероховатых или преимущественно из шероховатых участков.

Экспериментальное изучение структуры поверхности затруднено, так как для этого необходимо использовать методы с разрешением на атомном уровне. Одним из таких методов является просвечивающая электронная микроско-

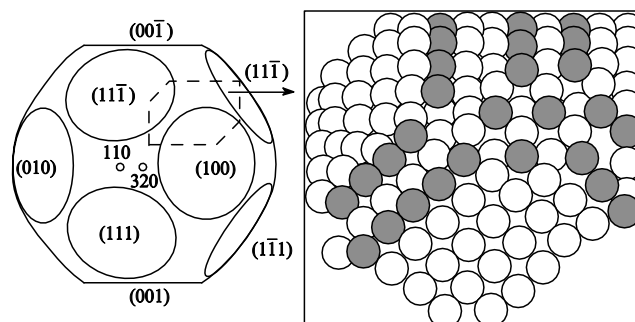


Рис. 1. Типы граней на поверхности частицы платины размером 8 нм и модель структуры участка, выделенного штриховой линией.<sup>5</sup> Светлыми и темными кружками обозначены атомы, расположенные на разных уровнях.

пия (ПЭМ). Исследование наночастиц методом ПЭМ подтвердило наличие плоских и шероховатых участков поверхности и позволило проследить за их изменением в зависимости от размера наночастиц.<sup>3,4</sup> Так, методом ПЭМ в комбинации с компьютерным моделированием структуры поверхности удалось показать, что на поверхности частиц платины размером ~8 нм имеется ~37% граней (111), 28% граней (100) и 35% шероховатых участков,<sup>4</sup> причем шероховатая поверхность включает грани с более высокими индексами Миллера, такими как (001), (113), (012) и (133). Результаты компьютерного моделирования шероховатой поверхности и частицы платины в целом представлены на рис. 1.

В последние годы для изучения структуры поверхности металлических наночастиц начали широко применять метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющий достичь атомного разрешения.<sup>5–9</sup> Оказалось, что структура поверхности малых металлических частиц размером 1–2 нм определяется их формой, которая, в свою очередь, сильно зависит от природы подложки. Вместе с тем отмечен большой вклад в структуру поверхности таких мест, как края и ребра, низкая координация которых должна сказываться на взаимодействии поверхности с адсорбированными частицами. Использование СТМ для анализа структуры поверхности металлических наночастиц представляется перспективным, так как, в отличие от ПЭМ, этот метод позволяет анализировать структуру в режиме *in situ*, т.е. в ходе каталитической реакции.

Еще один способ анализа структуры поверхности наночастиц основан на адсорбции молекул, спектральные характеристики которых чувствительны к структуре адсорбционного центра. Для эффективного использования этого метода необходимо, во-первых, выбрать подходящую молекулу-зонд, и, во-вторых, измерить ее спектральные характеристики в условиях адсорбции на монокристаллах с различной поверхностной структурой. Этот метод, как и метод СТМ, позволяет получать информацию *in situ*, что крайне важно при изучении каталитических реакций, особенно если молекула-зонд является одним из реагентов. Примером может служить изучение адсорбции СО на нанесенных на SiO<sub>2</sub> кластерах платины и палладия методами ЯМР и инфракрасной абсорбционной спектроскопии.<sup>10–12</sup> Было показано, что часть <sup>13</sup>СО адсорбируется на платиновых катализаторах в линейной, а не в мостиковой форме, причем доля первой увеличивается с ростом дисперсности платины от 16–19 до 56%.<sup>10</sup> Авторы объяснили этот эффект тем, что на поверхности платиновых частиц меньшего размера имеется больше мест с низкой координацией. Аналогичный вывод сделан в работе<sup>11</sup>, в которой показано, что на малых частицах палладия большая доля СО адсорбируется в линейной, а не в мостиковой форме. Это указывает на более высокую кон-

<sup>†</sup> Многие исследователи считают, что кластеры, в отличие от частиц, состоят из строго определенного числа атомов и, следовательно, представляют собой почти монодисперсные образования размером обычно меньше 10 нм.

центрацию дефектных (краевых) мест в малых наночастицах по сравнению с крупными.

Для изучения структуры поверхности нанесенного серебра нами было предложено использовать анализ спектров внутренних  $O1s$ -уровней после низкотемпературной адсорбции  $O_2$ . Этот подход основан на установленной ранее закономерности: чем больше дефектов содержит поверхность серебра, тем ниже температура, минимально необходимая для диссоциации молекул кислорода.<sup>13–15</sup> Иными словами, количество атомарного кислорода после низкотемпературной адсорбции коррелирует с дефектностью поверхности нанесенных серебряных частиц. При исследовании низкотемпературной ( $T = 140\text{ K}$ ) адсорбции  $O_2$  на серебряных частицах, напыленных на поверхность графита, было обнаружено, что форма хемосорбированного кислорода (атомная или молекулярная) зависит от размера частиц серебра. Молекулярная форма отсутствует на малых частицах (менее 10 нм), что свидетельствует о высокой дефектности структуры их поверхности, и появляется, когда размер частиц достигает 20–40 нм. Последнее указывает на образование низкоиндексных граней (111) и (110). Отметим, что в диапазоне размеров частиц серебра 40–50 нм проявляется размерный эффект в реакции эпексидирования этилена на серебряных катализаторах.

Суммируя приведенные выше данные, можно сделать вывод, что на поверхности малых кластеров представлены не только низкоиндексные плоскости, такие как (111), (110) или (100). Большая и возрастающая по мере уменьшения размера наночастицы доля поверхности приходится на искривленные участки. Это имеет огромное значение при катализе наночастицами, так как адсорбционные свойства дефектов шероховатой поверхности (углов, ступенек, ребер и пр.) отличаются от аналогичных свойств плоской поверхности. Поэтому автоматический перенос данных, полученных с использованием монокристаллов, на реальные каталитические системы невозможен. В связи с этим актуально изучение реакционной способности металлических наночастиц.

## 2. Электронные свойства

Поскольку число атомов в наночастицах ограничено, их электронная структура является переходной между дискретными уровнями энергии свободных атомов и непрерывными энергетическими зонами объемного металла. Зависимость электронной структуры металлических частиц от их размеров была рассмотрена, в частности, Кубо.<sup>16</sup> Он предположил, что спектр энергетических уровней нанометровых частиц должен быть более похожим на спектр большой молекулы, чем на спектр объемного твердого тела. Электронные уровни атомов в большой металлической частице расположены достаточно близко друг к другу, в результате чего они перекрываются и образуют энергетические полосы. Для оценки расстояния между соседними энергетическими уровнями ( $h$ ) было предложено выражение

$$h = \frac{E_F}{N}, \quad (1)$$

где  $E_F$  — энергия уровня Ферми,  $N$  — число атомов в частице металла. Оценка по этой простой формуле максимального размера частицы, при котором можно ожидать изменения электронных свойств, дает значение  $\sim 2\text{ нм}$ . По-видимому, это и есть тот самый критический размер, при котором происходят существенные изменения электронных свойств нанесенных металлических наночастиц. Экспериментальные исследования подтвердили это предположение. Было обнаружено, что в диапазоне размеров 2–5 нм свойства наночастиц изменяются настолько кардинально, что можно говорить о переходе металл–диэлектрик. Этот вывод основан на увеличении энергии связи электронов ( $E_b$ ) на внутрен-

них энергетических уровнях<sup>16</sup> (энергию связи измеряли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, РФЭС) с уменьшением размеров металлических наночастиц.

В общем случае в наблюдаемые изменения  $\Delta E_b$  вносят вклады следующие составляющие:

$$\Delta E_b = \Delta E + \Delta E_R + \Delta E_F, \quad (2)$$

где  $\Delta E$  — «истинный химический сдвиг», равный разности между энергиями различных начальных состояний изучаемого элемента,<sup>‡</sup>  $\Delta E_R$  — изменение энергии релаксации и  $\Delta E_F$  — разность между энергиями уровней Ферми.

Последние два слагаемых в уравнении (2) определяются эффектами конечного состояния, которые возникают в результате фотоэлектронной эмиссии: величина  $\Delta E_R$  отражает изменение энергии релаксации при заполнении электронных вакансий, образовавшихся после эмиссии фотоэлектрона, за счет перераспределения электронов в твердом теле;  $\Delta E_F$  отвечает возможному изменению уровня Ферми образца относительно уровня Ферми спектрометра.<sup>¶</sup> Если проводимость образца достаточно высока, то между образцом и спектрометром устанавливается электрохимическое равновесие. В этом случае положительный заряд, вызванный фотоэлектронной эмиссией, нейтрализуется благодаря переходу электронов с «земли» на образец, и, таким образом, вклад  $\Delta E_F$  в общее изменение  $\Delta E_b$  будет незначительным. Если же электронная проводимость образца недостаточно высока, чтобы компенсировать заряд, вызванный фотоэмиссией, на поверхности образца накапливается положительный заряд. Электроны, проходящие через этот положительно заряженный слой, теряют кинетическую энергию, что приводит к завышению кажущейся энергии связи. Это означает, что уровни Ферми образца и спектрометра больше не находятся в равновесии, и в результате возникает эффект подзарядки образца на величину, равную неизвестному поверхностному потенциалу.

Разбиение на составляющие оказалось полезным при анализе причин изменения  $\Delta E_b$  в результате уменьшения размера металлических наночастиц. Так, в ряде работ (см., например,<sup>17,18</sup>) высказано предположение, что именно эффект релаксации лежит в основе положительного сдвига энергии связи в малых металлических наночастицах (2–3 нм) на 0.5–1.0 эВ по сравнению с энергией связи в массивном металле. Однако при исследовании сплавов<sup>19,20</sup> и в работах, выполненных с использованием изохроматной спектроскопии,<sup>21,22</sup> показано, что одним только эффектом релаксации нельзя объяснить наблюдаемый сдвиг энергии связи. Был сделан вывод, что в металлических кластерах размером меньше 2–3 нм происходит изменение начального состояния атомов вследствие перехода металл–неметалл. Этот вывод имеет принципиальное значение, так как изменение начального состояния атомов в малых кластерах должно влиять (и, как будет показано ниже, действительно влияет) на их реакционную способность по отношению к адсорбируемым газам. Очевидно, что каталитические свойства кластеров при этом не могут оставаться неизменными.

В отличие от эффектов начального состояния и релаксации, вклад эффекта подзарядки в общее изменение  $\Delta E_b$  большинством авторов, изучавших электронные свойства металлических кластеров, не принимался во внимание. Такой подход оправдан в отношении однородных образцов-изоляторов, когда величина подзарядки одинакова для всех внутренних уровней и может быть легко учтена при использовании для анализа РФЭС-спектра метода внутреннего стан-

<sup>‡</sup> Составляющей  $\Delta E$  метод РФЭС обязан своим вторым названием, которое широко используют химики-исследователи — электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА).

<sup>¶</sup> Уровень Ферми спектрометра — часто употребляющийся термин, означающий уровень Ферми материала энергоанализатора спектрометра, в качестве которого в основном используют золото.

дарта. В неоднородных системах, где для разных фаз характерна различная проводимость, ситуация гораздо сложнее. В этом случае поверхностные заряды на отдельных фазах образца различаются, и возникает так называемая дифференциальная подзарядка более проводящей фазы по сравнению с менее проводящей. Очевидно, подобная ситуация вполне реальна в случае гетерогенных катализаторов, которые содержат металлические наночастицы, нанесенные на поверхность носителя-диэлектрика ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и т.п.). Действительно, было показано,<sup>23,24</sup> что металлические кристаллиты размером от 5 до нескольких десятков нанометров проявляют свойства проводящего металла, обеспечивая более эффективную компенсацию поверхностного заряда по сравнению с поверхностью носителя, обладающего свойствами диэлектрика. Как следствие, зарядовый потенциал на металлических частицах оказывается меньше, чем на носителе-диэлектрике, и соответствующие линии носителя в РФЭ-спектре проявляют больший наблюдаемый сдвиг энергии связи ( $\Delta E_b$ ), чем линии нанесенного металла. Тогда сдвиг спектров на величину подзарядки носителя, линии которого, как правило, используют в качестве внутреннего стандарта при калибровке РФЭ-спектров, будет приводить к кажущемуся отрицательному сдвигу в линиях РФЭ-спектра металла.

Последний эффект проявляется только в результате фотоэмиссии, однако он может иметь огромное значение для характеристики реакционной способности частиц, в частности частиц серебра. Предположение об участии электронов проводимости в образовании химической связи между поверхностью металла и хемосорбированными молекулами, высказанное еще в 1937 г.,<sup>25</sup> позже было подкреплено квантово-химическими расчетами.<sup>26</sup> Экспериментально участие электронов проводимости в образовании химической связи подтверждается наличием сдвига Найта в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксида углерода, адсорбированного на нанесенных металлических частицах.<sup>27,28</sup>

Выявить эффекты, связанные с дифференциальной подзарядкой, можно с помощью параметров РФЭ-спектров, не зависящих от поверхностного заряда. Одним из них является модифицированный оже-параметр  $\alpha$ , который представляет собой сумму значений энергии связи наиболее интенсивной линии в РФЭ-спектре изучаемого элемента и кинетической энергии, которая отвечает соответствующему оже-пику.<sup>29</sup> Так как зарядовый потенциал увеличивает энергию связи внутреннего уровня и уменьшает соответствующую кинетическую энергию оже-пика на одну и ту же величину, их сумма при изменении заряда остается неизменной. Использование оже-параметра позволило нам показать, что именно эффект дифференциальной подзарядки нанесенных частиц никеля и серебра является причиной изменения энергий связей их внутренних уровней (соответственно  $2p_{3/2}$  и  $3d_{5/2}$ ) в свежих и обработанных реакционной смесью катализаторов гидрирования бутадиена ( $\text{Ni/C}$ ) и эпексидирования этилена ( $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>30–32</sup>

При обработке частиц никеля, нанесенных на углеродные нити, реакционной смесью наблюдаются сдвиг всего спектра  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  на 1.1 эВ в сторону больших значений  $E_b$  и одновременное уменьшение отношения  $\text{Ni:C}$ .<sup>30</sup> Постоянство параметра  $\alpha$  и отсутствие сателлита «встряски» (shake-up-сателлита) в спектре  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  указывают, что и свежий, и обработанный реакционной смесью образцы содержат металлический никель, а сдвиг спектра  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  возникает из-за дифференциальной подзарядки.

При изучении катализаторов  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ , в которых размер частиц серебра изменяется в интервале от 10 до 100 нм, обнаружен отрицательный сдвиг спектров  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  на 0.3–0.4 эВ для частиц размером  $> 50$  нм.<sup>31,32</sup> При этом параметр  $\alpha$  для всех образцов оставался постоянным и равным 726.2 эВ. Сравнение параметра  $\alpha$  с известными значениями  $\alpha$  для металлического серебра (726.0–726.3 эВ) и оксидов серебра (724.0–724.5 эВ) указывает, что изученные

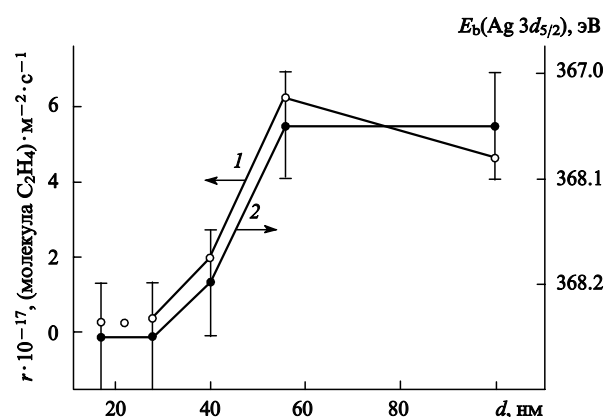


Рис. 2. Зависимость скорости эпексидирования этилена (1) и энергии связи  $E_b(\text{Ag } 3d_{5/2})$  (2) от среднего размера серебряных частиц в непромотированных катализаторах  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ .

образцы содержат частицы металлического серебра. Этот вывод был подтвержден данными рентгенофазового анализа и туннельной электронной микроскопии, с помощью которых в образцах были обнаружены фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и металлического серебра.<sup>33</sup>

Таким образом, наблюдаемое изменение  $E_b(\text{Ag } 3d_{5/2})$  определяется эффектом дифференциальной подзарядки нанесенного серебра, который обусловлен внутренней проводимостью крупных серебряных частиц и отсутствием проводимости поверхности непроводящего носителя.<sup>31</sup> Это утверждение хорошо согласуется с результатами исследования методом ЯМР серебряных катализаторов,<sup>34,35</sup> согласно которым сдвиг Найта резонансного сигнала  $^{147}\text{Ag}$  исчезает, если размер серебряных частиц менее 50 нм. Так как сдвиг Найта определяется сверхтонким взаимодействием ядер серебра с электронами проводимости, то ясно, что размер в несколько десятков нанометров является критическим в отношении проводимости нанесенных серебряных частиц. Важное значение обнаруженного изменения свойств электронов проводимости серебра для катализа иллюстрирует рис. 2. Видно, что при уменьшении размеров серебряных частиц ниже 50 нм скорость реакции эпексидирования этилена уменьшается более чем в 10 раз. Как будет показано ниже, эта взаимосвязь опосредованно определяется изменением формы адсорбированного на серебре кислорода.

В работах<sup>36–38</sup> также обнаружена корреляция между отклонением электронных свойств нанесенных наночастиц от свойств массивных металлов и каталитической активностью этих частиц.

### III. Реакционная способность и каталитические свойства наноструктур

Наличие размерных эффектов в электронных и структурных свойствах наноструктур означает, что их реакционная способность по отношению к газообразным молекулам также отличается от реакционной способности массивного металла, причем в тем большей степени, чем меньше размер частиц. Первые доказательства такой зависимости получены в ходе каталитических исследований, показавших, что скорости множества реакций, катализируемых металлическими наночастицами, изменяются в том же диапазоне величин,<sup>39</sup> в котором изменяются их электронные и структурные свойства.<sup>10–12,19–21,40–42</sup> Каталитические реакции, как правило, протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность катализатора принято относить к единице поверхности. Эта величина, называемая удельной каталитической активностью (УКА), определяется химическим составом, размером кристаллитов, а также структурой граней, выходя-

щих на поверхность, нарушениями в их строении и наличием всевозможных дефектов. Поэтому для теории и практики катализа важно знать, как изменяются каталитические свойства поверхности катализатора не только при изменении размера кристаллитов, но и при изменении структуры граней поверхности. Несмотря на то, что структура нанокристаллов может отличаться от структуры кристаллов макроскопических размеров за счет выхода на поверхность других типов граней,<sup>43</sup> мы сочли необходимым, хотя бы вкратце, проанализировать результаты работ, использовавших в качестве объектов монокристаллы с различной ориентацией поверхности. Это тем более важно, что, как будет показано ниже, данные подобных исследований очень часто используются в качестве стандартных при объяснении зависимости реакционной способности металлических наночастиц от их размеров.

### 1. Реакционная и каталитическая способность граней монокристаллов

Свойства атома в кристаллической решетке металла определяются его конкретным атомным окружением (числом ближайших и более удаленных соседей) и размером соответствующих координационных сфер. Поэтому реакционные свойства поверхности существенно зависят от положения атомов на той или иной кристаллографической грани и от параметров их атомного окружения. Связь между ориентацией кристаллических граней и их каталитической активностью была установлена А.А.Баландиным еще в 1929 г.<sup>44</sup> За прошедшие годы количество примеров таких исследований увеличилось многократно.

Скорости окисления монооксида углерода на гранях (111), (100), (410) и (210) монокристалла  $\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}$  при различных температурах, общем давлении  $2 \cdot 10^{-7}$  мбар и отношении  $\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$  сильно различаются.<sup>45</sup> При нагревании скорости реакции быстро, но по-разному возрастают на различных гранях в интервале 400–500 К, а затем, достигнув максимума, медленно уменьшаются. Температура, при которой достигается максимальная скорость, тем выше, чем больше сила латерального взаимодействия молекул СО. Подобным образом окисляется СО на гранях кристаллов Pt, Pd, Ir, Rh и Ru.

Каталитическая активность грани (111) железа в реакции синтеза аммиака из азота и водорода примерно в 430 раз выше активности плотноупакованной грани (110) и в 13 раз — активности грани (100).<sup>46</sup> Известно также, что на грани (111) платины протекают ароматизация и циклизация углеводородов, тогда как грань (100) осуществляет их изомеризацию и гидрогенолиз. Наличие поверхностей изгиба, таких как (10 8 7), способствует образованию нежелательных продуктов, например пропана и этана.

Атомы поверхностного слоя могут находиться в состоянии равновесия с атомами второго слоя. Вследствие некомпенсированности связей поверхностных атомов их равновесное положение может отличаться от положения атомов в объеме. Такая «реконструкция поверхности» наблюдалась на примере платины и ряда других металлов в реакциях окисления СО. Например, протекание реакции на грани (110) монокристалла платины сопровождается спонтанной реконструкцией поверхности из состояния  $(1 \times 1)$  в состояние  $(1 \times 2)$ . Перестройка поверхности обусловлена взаимодействиями между атомами платины, молекулами СО и атомами кислорода.<sup>47–49</sup> Благодаря более высокой реакционной способности грани (110) по сравнению с другими гранями платины могут возникать автоколебания скорости реакции.<sup>48–54</sup> На этой грани в нано- и микрометровом диапазоне отмечалась пространственно-временная самоорганизация в виде бегущих спиральных и стоячих реакционных волн, а также наблюдались хаотические режимы. В то же время окисление монооксида углерода кислородом на грани Pt(111) при низ-

ких парциальных давлениях СО и  $\text{O}_2$  и температурах 300–700 К не сопровождалось изменением структуры поверхности, и вследствие этого не были обнаружены автоколебания скорости реакции.

Энергия активации каталитической реакции зависит от покрытия поверхности кислородом и монооксидом углерода.<sup>47</sup> Адсорбированные атомы кислорода увеличивают скорость реакции, а соседние молекулы СО ее уменьшают. На зависимость скоростей элементарных стадий каталитической реакции от покрытия поверхности каталитической частицы существенно влияет расположение адсорбированных на ней атомов и молекул.

Явления пространственно-временной самоорганизации наблюдались в нанометровом масштабе также при взаимодействии NO и  $\text{H}_2$  на грани (110) монокристалла родия при парциальных давлениях оксида азота и водорода  $10^{-6} - 10^{-4}$  мбар и температуре поверхности катализатора 300–800 К.<sup>55–58</sup> Были обнаружены фазовые переходы типа порядок–беспорядок и различные сверхструктуры адсорбированных атомов водорода. Атомы азота инициировали перестройку исходной поверхности, что регистрировалось методом дифракции медленных электронов по появлению сверхструктуры  $(3 \times 1) - \text{N}$ . Увеличение покрытия поверхности адсорбированным азотом приводило к ее трансформации в  $(2 \times 1) - \text{N}$ .<sup>59</sup> Решающее влияние на образование структур в нанометровом диапазоне оказывают латеральные взаимодействия адсорбированных частиц и их подвижность. В системе  $\text{NO} + \text{H}_2$  на Rh(110) наблюдалась также анизотропия приповерхностного слоя и отмечены необычные реакционные автоволны различной формы. Нелинейные явления — процессы пространственно-временного упорядочения, — возникающие при нанометровом размере частиц, оказывают большое влияние на пространственную структуру реакционных автоволн на мезоуровне и на скорость каталитической реакции.

Влияние структурного фактора на УКА можно также объяснить, предположив, что на поверхности малых металлических кластеров находится существенно больше низкокоординированных атомов, чем в массивном металле.<sup>60</sup> Действительно, в кристаллитах размером  $> 5$  нм существенно возрастает доля атомов, находящихся на поверхности, в том числе в вершинах, на ребрах и гранях, и имеющих более низкие координационные числа, чем атомы, расположенные внутри кристалла. Если это так, то на УКА должно сказываться изменение размера кристаллитов в диапазоне не более 1–5 нм, в то время как каталитическая активность кристаллитов большего размера будет определяться структурой граней, выходящих на поверхность наночастицы.

### 2. Реакционная и каталитическая способность наноструктур

Первые попытки установить зависимость скорости каталитической реакции от размера частиц активного компонента, были предприняты в конце 1930-х годов Н.И.Кобозевым.<sup>61</sup> В начале 1950-х годов Г.К.Боресков с соавт.<sup>62, 63</sup> продолжил эти исследования. В результате им было сформулировано правило о приблизительном постоянстве УКА катализаторов, имеющих одинаковый химический состав. К похожему выводу впоследствии пришел и М.Будар с соавт.,<sup>64, 65</sup> который назвал реакции, подчиняющиеся этому правилу, структурно-нечувствительными. Однако скорость многих реакций зависит от степени дисперсности активного компонента, и такие реакции были названы им структурно-чувствительными. Дальнейшие многочисленные исследования влияния размера частиц на каталитическую активность металлов показали,<sup>66–76</sup> что все реакции, катализируемые металлами, могут быть разделены на четыре основные группы, в которых

а) УКА слабо зависит от размера частиц нанесенного металла (структурно-нечувствительные реакции);

б) УКА падает с уменьшением размера частиц (так называемый отрицательный размерный эффект);

в) УКА растет с уменьшением размера частиц (положительный размерный эффект);

г) максимальной УКА обладают частицы промежуточного размера.

Казалось бы, в случае структурной нечувствительности или положительного размерного эффекта размер наночастиц активного компонента в некоторых системах можно уменьшить до минимума, тем самым существенно улучшив экономические показатели промышленного процесса. Но, к сожалению, это предположение было опровергнуто на ряде примеров.<sup>77, 78</sup> Показано,<sup>77</sup> что скорость даже таких структурно-нечувствительных реакций, как гидрирование углеводородов, уменьшается более чем на два порядка, когда в качестве катализатора используют иридиевые нанокластеры ( $d \approx 2-3$  нм), нанесенные на MgO, вместо обычных катализаторов Ir/MgO. А десятикратное увеличение активности катализатора Ir<sub>n</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрирования толуола объясняют<sup>78</sup> образованием иридиевых агломератов при отжиге свежего образца в водороде при 573 К.<sup>78</sup>

Очевидно, что в основе столь серьезных различий в поведении УКА в зависимости от размера частиц лежит изменение реакционной способности последних по отношению к реагентам каталитической реакции. Этим можно объяснить большое число работ, посвященных исследованию реакционной способности наночастиц. Однако реальные образцы, используемые в каталитических исследованиях, оказались неподходящими объектами для установления точной корреляции между изменением каталитических свойств и реакционной способности. Для достижения прогресса в данной области было предложено использовать модельные системы, приготовленные посредством нанесения металлических частиц на плоские образцы носителя физическими (распыление массивного металла в условиях высокого вакуума) или химическими (введение химических соединений металла с последующим восстановлением и/или прокаливание) способами.

Впервые реакционная способность металлических кластеров была подробно исследована на примере процессов окисления СО на металлах платиновой группы.<sup>79-82</sup> Такой выбор был обусловлен наличием большого объема результатов прецизионных исследований данной реакции на массивных металлах.<sup>83-86</sup> Эти результаты можно было использовать при анализе реакционной способности нанесенных наноструктур.

Так, для объяснения особенностей окисления СО на кластерах палладия, нанесенных на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>79, 80</sup> был использован установленный ранее<sup>83</sup> механизм этой реакции на грани (111) палладия. Причиной трехкратного увеличения скорости образования СО<sub>2</sub> в области температур > 500 К при изменении размеров кластеров палладия от 4.9 до 1.5 нм посчитали повышение коэффициента прилипания СО к краевым и реберным атомам палладия, число которых возрастает по мере уменьшения размера частицы.<sup>79</sup> Это объяснение нашло подтверждение в работе<sup>87</sup>, где методом температурно-программированной десорбции (ТПД) была изучена реакционная способность кластеров палладия по отношению к СО. Оказалось, что спектры ТПД молекул СО, адсорбированных на частицах палладия размером 27 нм и на грани (111) монокристалла палладия совпадают, в то время как в спектре, отвечающем десорбции СО с частиц размером 2.5 нм, появляется дополнительный пик при более низкой температуре. Аналогичные спектры ТПД были зарегистрированы при изучении десорбции СО с частиц палладия размером менее 5 нм, нанесенных на поверхность слюды. Это позволило сделать вывод, что образование слабосвязанных форм монооксида углерода свойственно малым частицам палладия и не зависит от природы носителя.<sup>88</sup> Вероятно, именно появление слабосвязанной адсорбированной формы СО и

обеспечивает увеличение скорости образования СО<sub>2</sub> при уменьшении размера наночастиц палладия.<sup>79, 80</sup>

Противоположные закономерности наблюдались при ТПД молекул СО с частиц платины, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см.<sup>89</sup>) и слюду:<sup>90</sup> уменьшение размера частиц платины (> 4 нм) приводило к снижению интенсивности низкотемпературного пика десорбции СО. Был сделан вывод, что молекула СО прочнее адсорбируется на малых частицах. Этим объясняли уменьшение скорости окисления СО на малых частицах платины (< 2.5 нм).<sup>81</sup>

Сравнительное исследование адсорбции СО на нанесенных частицах платины и родия показало, что соотношение низко- и высокотемпературной составляющих в спектрах ТПД с частиц родия, в отличие от этих составляющих в спектрах ТПД с частиц платины, очень мало зависит от размера частиц металла.<sup>91</sup> По-видимому, именно этой особенностью адсорбции СО на родии и можно объяснить структурную нечувствительность реакции окисления СО на Rh-содержащих катализаторах.<sup>82</sup>

Представленные данные свидетельствуют, что, несмотря на существенные различия в проявлениях размерного эффекта в реакции окисления СО на различных металлах платиновой группы, существует корреляция между каталитической активностью и прочностью связи СО—металл. Тот факт, что с помощью «монокристаллических данных» удалось объяснить структурную нечувствительность реакции окисления СО на родии, ее негативную чувствительность на палладии и позитивную чувствительность на платине, послужил основанием для использования в дальнейшем этих данных при изучении поведения наночастиц в других каталитических системах.<sup>82, 92, 93</sup> Например, для объяснения причин снижения скорости реакции СО + NO в 45 раз при уменьшении размера частиц родия на Rh/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от ~70 до 1 нм (см.<sup>82</sup>) были привлечены результаты исследования ТПД молекул NO, описанные в работе<sup>92</sup>. Согласно этим данным, с крупных частиц большая часть азота десорбируется при температуре 463 К, и лишь незначительная доля — при 553 К. Уменьшение размера частиц способствует возрастанию доли азота, адсорбирующегося при высокой температуре. Более прочная адсорбция азота на поверхности малых частиц родия может быть причиной структурной чувствительности реакции СО + NO на родии.<sup>82</sup> Следует отметить, что природа носителя (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) практически не влияет на активность частиц родия в этой реакции.

Другим примером является реакция CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> и адсорбция O<sub>2</sub> на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером частиц платины < 2 и 20 нм.<sup>94</sup> Было обнаружено, что образцы с большим размером частиц в 9 раз активнее в реакции окисления метана, для них характерна более низкая теплота адсорбции кислорода (250 кДж·моль<sup>-1</sup> вместо 280 кДж·моль<sup>-1</sup> для малых частиц) и более высокая реакционная способность адсорбированного кислорода по отношению к водороду. Последнее утверждение основывается на том, что кислород, адсорбированный на катализаторе с размером частиц 20 нм, практически полностью снимается водородом при температуре 195 К, в то время как при малых размерах частиц платины кислород не реагирует с водородом вплоть до 276 К. Эти факты указывают на ослабление связи между поверхностью платины и адсорбированным кислородом по мере увеличения размера частиц металла, сопровождающегося повышением скорости реакции.<sup>94</sup>

Фундаментальное значение имеют работы, авторы которых попытались связать изменение реакционной способности наночастиц с их электронными и структурными свойствами.

Обнаружение зависимости теплоты десорбции СО от кристаллографической ориентации граней платины<sup>95-97</sup> вызвало дискуссию о влиянии структурного фактора на теплоту адсорбции СО при изменении размера частиц.<sup>94</sup> Известно, что в спектре ТПД монооксида углерода с плот-

ноупакованной грани (111) платины имеется основной пик при температуре 400 К,<sup>95</sup> а при его десорбции с более открытой грани (110) платины или с платиновой фольги появляется дополнительный пик при 510 К, причем относительная интенсивность высокотемпературного пика увеличивается по мере роста плотности моноатомных ступенек.<sup>96,97</sup>

При сравнении спектров ТПД молекул СО с монокристалла платины и частиц катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был сделан вывод, что ослабление связи СО—Pt на больших частицах обусловлено преобладанием на их поверхности террас со структурой грани (111), в то время как в мелких частицах имеется большое число координационно ненасыщенных мест и это способствует усилению указанной связи.<sup>89</sup> С наличием таких низкокоординированных мест связывали возможную диссоциацию молекул СО на малых платиновых частицах.<sup>87</sup> Их структуру моделировали в виде ступени (100), разделяющей террасы (111). Было высказано предположение, что отталкивание адсорбированных на таких местах атомов углерода и молекул СО, адсорбированных на грани (111) платины, ослабляет связь СО—металл.<sup>89</sup>

Целесообразность структурного подхода подтверждает также тот факт, что вид спектров ТПД молекул СО не зависел от ориентации граней монокристалла Rh,<sup>98,99</sup> что находится в полном соответствии со структурной нечувствительностью реакции СО + О<sub>2</sub> на родийсодержащих катализаторах. Причиной уменьшения теплоты адсорбции кислорода и соответствующее возрастание его реакционной способности при увеличении размеров наночастиц платины, нанесенных на оксид алюминия, считали повышение доли гладких участков поверхности.

Электронный подход для объяснения необычной реакционной способности металлических кластеров в основном развивался в работах, где использовали методы, позволяющие одновременно изучать как природу адсорбированных частиц, так и электронные свойства атомов металлов.<sup>10, 100–103</sup> Исследование адсорбции СО на кластерах палладия, меди и никеля, нанесенных на графит, показало, что переход металл—диэлектрик и усиление связи СО—М при уменьшении размера кластеров наблюдаются в одном и том же интервале размеров частиц.<sup>103</sup> Было обнаружено, что уменьшение интенсивности сигнала С 1s, отнесенного к адсорбированному СО ( $E_b = 285.9$  эВ), в случае мелких частиц происходит при более высокой температуре. Более того, усиление связи СО—М на частицах никеля приводит к диссоциации СО, о чем свидетельствует появление в спектре после нагревания образца до 300 К сигнала С 1s с  $E_b = 284.2$  эВ, характерной для элементарного углерода. Авторы предположили, что увеличение реакционной способности малых частиц никеля в отношении окисления СО объясняется близостью 3d-уровней Ni и 2p\*-орбитали СО.

Если размер наночастиц палладия и никеля менее 3 нм, их металлические свойства ослабевают, и это коррелирует с увеличением их реакционной способности по отношению к кислороду<sup>101</sup> и сероводороду<sup>102</sup> соответственно. Вывод об усилении связи О—Pd был сделан на основании микрокалориметрических данных, согласно которым теплота адсорбции кислорода остается практически постоянной ( $Q \approx 210$  кДж·моль<sup>-1</sup>) в интервале размеров частиц от 1000 до 3 нм и резко увеличивается (до 335 кДж·моль<sup>-1</sup>) в случае более мелких частиц.<sup>101</sup> Природа носителя не влияет на теплоту адсорбции О<sub>2</sub> на частицах палладия, диспергированных на SiO<sub>2</sub>, η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и системе SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вывод о возрастании степени диссоциации H<sub>2</sub>S на более мелких кластерах никеля основан на увеличении по мере уменьшения размера частиц относительной интенсивности линии S 2p с  $E_b = 162.0$  эВ, характерной для ионов S<sup>2-</sup>, по сравнению с линией с  $E_b = 164.5$  эВ, относящейся к молекулярно адсорбированному сероводороду.<sup>102</sup>

Не следует, однако, упускать из вида, что у частиц размером 3–5 нм доля шероховатой поверхности больше,

т.е. они содержат много низкокоординированных атомов на ступеньках, углах и т.д. По-видимому, электронный и структурный факторы тесно связаны между собой и их влияние на реакционную способность металлических кластеров невозможно разделить. Справедливость этого утверждения иллюстрируют результаты работы<sup>10</sup>. Анализируя спектры ЯМР <sup>13</sup>C адсорбированных молекул СО, авторы объясняли значительное уменьшение скорости диффузии монооксида углерода на поверхности малых частиц палладия усилением прочности связи СО с этими частицами. Такой вывод основывался на сравнении спектров ЯМР, записанных без вращения и при вращении под магическим углом. Авторы пришли к заключению, что сильносвязанный СО с пониженной способностью к диффузии адсорбирован в линейной форме на краевых и реберных атомах палладия, доля которых возрастает при уменьшении размера частиц. Более того, сравнение сдвига Найта для линейной и мостиковой форм СО показало, что эти низкокоординированные места характеризуются дефицитом электронной плотности, возникающим благодаря изменению их уровня Ферми по сравнению с уровнем Ферми объемного металла.

Следует отметить, что различие свойств электронов проводимости нанесенных частиц никеля<sup>30</sup> и серебра,<sup>31,32</sup> с одной стороны, и соответствующих массивных металлов, с другой, также коррелирует с изменением структуры поверхности частиц, которая становится более дефектной после ее обработки реакционной средой. В отношении Ni—С-катализаторов гидрирования бутадиена это заключение основывалось на данных ПЭМ, а в отношении частиц серебра, активных в реакции эпоксидирования этилена, на исчезновении в РФЭ-спектрах линии О 1s, характерной для адсорбированного кислорода.

Изменение маршрутов разложения NO и реакции СО + NO при уменьшении размера палладиевых частиц, нанесенных на диоксид кремния, объясняли влиянием низкокоординированных мест с дефицитом электронной плотности на процесс адсорбции NO.<sup>103</sup> Увеличение прочности связи NO—Pd на таких низкокоординированных местах, существование которых было доказано сравнением инфракрасных абсорбционных спектров молекул СО, адсорбированных на частицах палладия и гранях (111) и (110) монокристалла палладия,<sup>104,105</sup> способствует диссоциации NO на атомы азота и кислорода. В отсутствие молекулярно адсорбированного NO на поверхности малых частиц палладия невозможно образование N<sub>2</sub>O, что и было показано методом температурно-программированной реакции (ТПР).

Как мы уже говорили, число работ, в которых изменение селективности, вызванное уменьшением размеров металлических наночастиц, связывают с изменением химической природы адсорбции на их поверхности по сравнению с адсорбцией на массивных металлах, несомненно будет увеличиваться. Одним из первых шагов в данном направлении можно считать упоминавшееся исследование методом ЯМР адсорбции СО на палладии, нанесенном на SiO<sub>2</sub>.<sup>10</sup> Было показано, что два типа молекул СО на поверхности малых частиц палладия различаются по степени смешивания их электронных уровней с электронными зонами металла.

Корреляция между природой адсорбированных молекул и каталитическими свойствами (прежде всего селективностью) нанесенных частиц никеля и серебра была продемонстрирована в работах<sup>30,31,106</sup>. На рис. 3 представлены спектры ТПД водорода после его адсорбции в течение 2 мин на двух катализаторах селективного гидрирования бутадиена, отличающихся соотношением Ni:С. На образце с низкой концентрацией углерода (Ni:С = 0.4) селективность гидрирования бутадиена в бутен составляла 45%, а на катализаторе, содержащем больше углерода (Ni:С = 0.1), она достигала 95%.<sup>30</sup> Как видно из рис. 3, более селективный катализатор характеризуется одним пиком ТПД при 320 К, в то время как в спектре менее селективного образца

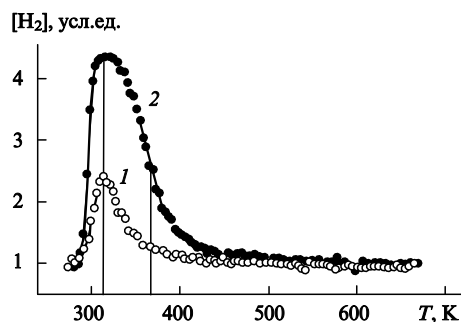
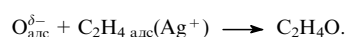


Рис. 3. Спектры ТПД водорода после его адсорбции в течение 2 мин при  $P = 10$  Па и  $T = 270$  К на Ni–C-катализаторах с отношением Ni : C, равным 0.1 (1) и 0.4 (2).

появляется слабо выраженный дополнительный пик более прочно связанного водорода (при 360 К). Для отнесения этих пиков были привлечены данные ТПД и значения работ выхода, полученные ранее при изучении адсорбции водорода на образцах массивного никеля — монокристаллах и фольге.<sup>107, 108</sup> В экспериментах с изменением экспозиции водорода было установлено, что первоначально на поверхности никеля адсорбируется водород в высокотемпературной форме, при этом работа выхода сильно возрастает. На этом основании авторы приписали пик ТПД при 360 К отрицательно заряженным ионам водорода  $H^-$ . При увеличении продолжительности экспозиции водорода интенсивность высокотемпературного пика становится постоянной, а пик при 320 К продолжает постепенно возрастать. В измеренном интервале покрытия поверхности никеля водородом работа выхода оставалась постоянной, что указывало на отсутствие заряда на низкотемпературной форме водорода.<sup>107</sup> Причиной неселективного гидрирования бутадиена на образцах с большим соотношением Ni : C ( $\sim 0.4$ ) может быть высокая реакционная способность гидрид-ионов. Отсутствие данной формы на образцах с соотношением Ni : C  $\approx 0.1$  (см. рис. 3) приводит к увеличению селективности. К сожалению, эти выводы невозможно подтвердить методом РФЭС, так как водород не дает фотоэлектронного спектра.

Для исследования форм адсорбции кислорода на серебре этот метод вполне пригоден. Чтобы устранить экранирование сигналов O 1s от адсорбированного кислорода кислородом носителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , используемого в промышленных катализаторах эпексидирования этилена, его заменили модельным носителем — графитом.<sup>106</sup> Кислороду, адсорбированному на поверхности частиц серебра размером до 10 нм, отвечает один пик с  $E_b = 530.5$  эВ, на частицах большего размера появляется дополнительный пик с  $E_b = 528.5$  эВ. Сравнение этих величин со значениями  $E_b$  кислорода, адсорбированного на образцах массивного серебра, позволило сделать вывод об образовании двух форм атомарно адсорбированного кислорода: пик с меньшей энергией связи относится к нуклеофильной ( $O^{2-}$ ), а второй пик — к электрофильной ( $O^{\delta-}$ ) форме. В работах<sup>109, 110</sup> показано, что для получения этиленоксида необходимо сосуществование этих форм адсорбированного кислорода на поверхности серебра: электрофильный кислород непосредственно участвует в образовании этиленоксида, вступая в реакцию с этиленом, а нуклеофильный служит для создания поверхностных ионов  $Ag^+$  (поверхностного оксида серебра) — центров адсорбции молекул этилена. Ключевая стадия эпексидирования этилена может быть представлена следующим образом:



Учитывая резкое падение концентрации нуклеофильного кислорода при уменьшении размеров серебряных частиц в

диапазоне 50–20 нм, на основе предложенного механизма можно объяснить резкое снижение скорости эпексидирования на катализаторах, в которых частицы серебра имеют размер меньше 50 нм.<sup>76</sup> Скорость реакции уменьшается в результате менее эффективной адсорбции этилена на малых частицах, в которых отсутствуют центры  $Ag^+$ . Так как нуклеофильный кислород активен только в реакции полного окисления этилена, его исчезновение при уменьшении размеров наночастиц катализатора должно приводить к увеличению селективности образования этиленоксида. Это предположение экспериментально подтверждено в работе<sup>111</sup>, авторы которой наблюдали непрерывный рост селективности при уменьшении размеров частиц серебра от 50 до 20 нм. На основании этих данных, а также результатов работ<sup>109, 110</sup> можно считать, что указанный диапазон размеров является оптимальным для частиц активного и высоко-селективного серебряного катализатора эпексидирования этилена.

При изучении влияния среднего размера нанесенных наночастиц активного компонента на селективность химических реакций были обнаружены как позитивные, так и негативные эффекты, а в некоторых случаях и независимость селективности от этого размера (см., например,<sup>112–114</sup>). Мы рассмотрим результаты только нескольких работ, перспективных для использования в практическом катализе.

В работе<sup>115</sup> установлено влияние размера нанесенных частиц кобальта на селективность Co–MgO- и Co–ZnO-катализаторов синтеза высших углеводов из CO и  $H_2$ . Селективность, выраженная через коэффициент распределения Андерсона–Шульца–Флори ( $\alpha$ ), была тем выше, чем меньше средний размер наночастиц кобальта. Авторы предположили, что при уменьшении размера частиц снижается количество растворенного водорода, ответственного за полное гидрирование углеводородных интермедиатов, что и приводит к образованию более тяжелых углеводов. В реакции гидрообессеривания тиюфена было зарегистрировано увеличение селективности при уменьшении размера наночастиц рутения, нанесенных на оксид алюминия.<sup>116</sup> При сравнительном исследовании катализаторов Co/ $Al_2O_3$ , ускоряющих реакцию паровой конверсии этанола и полученных с использованием различных Co-содержащих соединений-предшественников, было установлено, что селективность реакции уменьшается в ряду Co(карбонил) > Co(хлорид) > Co(ацетат) > Co(нитрат).<sup>117</sup> Поскольку размер металлических частиц увеличивается в обратной последовательности, авторы пришли к заключению, что наблюдаемое уменьшение селективности вызвано укрупнением наночастиц кобальта. Наконец, в работе<sup>118</sup> было обнаружено линейное увеличение селективности реакции гидрогенолиза *n*-пентана на Pt/Y-цеолитных катализаторах при уменьшении размера наночастиц металла.

Даже эти немногочисленные примеры свидетельствуют о существенном влиянии среднего размера наночастиц активного металла на относительные скорости отдельных стадий многомаршрутных каталитических реакций, что и приводит к изменению селективности образования тех или иных продуктов. Проявление наносистемами каталитической активности в таких реакциях, в которых массивные образцы или даже нанесенные крупные кристаллиты практически неактивны, подтверждает сказанное. Характерным примером могут служить наночастицы золота, которые, в отличие от массивного металла, проявляют каталитическую активность в ряде реакций, в том числе имеющих перспективу промышленного использования. Еще в конце 1980-х годов японскими исследователям удалось показать, что наночастицы Au, нанесенные на  $Fe_2O_3$  или  $Co_3O_4$ , являются активными катализаторами низкотемпературного окисления CO.<sup>119</sup> Это стимулировало появление множества работ, посвященных исследованию каталитических свойств данных систем. Изучалось влияние на эти свойства природы носителя, размера



частиц золота, способа нанесения золота и последующей обработки свежеприготовленных образцов.<sup>120–125</sup> Было показано, что ключевым фактором, определяющим активность катализатора в реакции окисления СО является размер наночастиц золота: при использовании различных носителей ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) активность изменялась в 2–3 раза, а при уменьшении размера частиц золота ниже 4 нм скорость реакции увеличивалась в десятки и даже сотни раз.<sup>120–122</sup> Максимум каталитической активности приходился на частицы размером 3.2 нм.<sup>123</sup> Следует отметить, что золото-содержащие катализаторы проявляют высокую активность уже при низких температурах (250–270 К), тогда как даже столь каталитически активный металл, как платина, в этом диапазоне температур неактивен из-за блокировки поверхности адсорбированными молекулами СО.<sup>126</sup>

Круг реакций, катализируемых наночастицами золота, оказался достаточно широким. Удалось показать, что приготовленные методом пропитки катализаторы  $\text{Au/SiO}_2$  и  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  проявляют высокую селективность в реакции гидрирования 1,3-бутадиена в бутен.<sup>127</sup> На катализаторах  $\text{Au/ZrO}_2$  была достигнута 100%-ная селективность гидрирования смесей диенов в алкены.<sup>128</sup> Исследование гидрирования  $\text{CO}_2$  на Cu-, Ag- и Au-содержащих катализаторах, нанесенных на  $\text{ZrO}_2$ , показало, что эти металлы могут быть каталитически активны в реакции синтеза метанола.<sup>129</sup> Определенные преимущества проявляют наночастицы золота в качестве катализатора низкотемпературного восстановления NO пропиленом.<sup>130</sup> В отличие от Rh-,<sup>131</sup> Pt-,<sup>132</sup> Pd-содержащих<sup>133</sup> катализаторов, на которых образование  $\text{N}_2$  вместо  $\text{N}_2\text{O}$  начинается при температурах выше 570 К, на образцах  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  азот активно образуется уже при 370 К.

Более интересным примером является использование наночастиц золота в качестве катализатора эпиксидирования пропилена. Газофазное окисление пропилена смесью кислорода и водорода на катализаторах  $\text{Au/TiO}_2$  обеспечивает почти 100%-ную селективность образования пропиленоксида при конверсии  $\text{C}_3\text{H}_6$ , равной 1%.<sup>134</sup> Детальное изучение различных факторов показало, что на селективность реакции очень сильно влияют как природа носителя, так и размер наночастиц золота. Так, на частицах золота размером менее 2 нм маршрут реакции изменяется таким образом, что почти со 100%-ной селективностью начинает образовываться пропан.<sup>135</sup> Это наблюдение хорошо согласуется с высокой активностью низкопроцентного катализатора  $\text{Au/SiO}_2$  в реакции гидрирования олефинов.<sup>136</sup> Следовательно, можно сделать вывод, что наночастицы золота размером 2–4 нм катализируют эпиксидирование пропилена, а частицы меньшего размера — его гидрирование. В работах<sup>137, 138</sup> обнаружено заметное увеличение избирательности образования ряда промышленно важных продуктов при уменьшении размера частиц. Например, кластеры  $\text{Pt}_n$ , входящие в структуру цеолита LTL, обеспечивали почти 100%-ную селективность гидрогенолиза *n*-гексана в бензол.<sup>137</sup>

В последние десятилетия XX в. для исследования поверхности катализатора на молекулярном уровне в гетерогенном катализе стали использовать многочисленные физические инструментальные методы: методы молекулярных пучков и дифракции медленных электронов, электронную оже- и рентгенофотоэлектронную спектроскопию, вакуумную туннельную микроскопию, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, рамановскую спектроскопию, калориметрию, методы ТПР и ТПД, инфракрасную спектроскопию, EXAFS, мессбауэровскую спектроскопию и др. Однако как бы ни была развита техника точных измерений и контроля состояния поверхности, применяемая в этих методах, «познавательная» сила, заключенная в экспериментальных данных, ограничена. Прежде всего это связано с тем, что измерения, как правило, не являются прямыми, а полученная из них информация требует количественной обработки и интерпретации. Подобная работа может быть выполнена

лишь на основе математических моделей. Разумеется, для успешной интерпретации результатов наблюдений математические модели и методы их анализа должны обеспечивать необходимую точность описания всего многообразия результатов экспериментов.<sup>139–146</sup>

Одной из подобных моделей является модель решеточного газа. Основное различие между обычным и решеточным газами заключается в том, что в первом случае координаты частицы могут принимать любые значения, тогда как в решеточном газе частица занимает лишь определенные положения в пространстве, определяемые наличием узлов некоторой регулярной решетки. На узлах решетки могут протекать элементарные процессы. Для описания этих процессов привлекают либо расчетные методы статистической физики (методы Монте-Карло и клеточных автоматов), либо кластерные приближения, позволяющие относительно просто оценить термодинамические параметры системы и скорости элементарных поверхностных актов, опираясь на классическую теорию переходного состояния, разработанную М.И. Темкиным для гетерогенного катализа.

Последовательное осуществление ряда элементарных стадий приводит к изменению состояния узлов решетки и эволюции системы. Метод Монте-Карло рассматривает эволюцию как случайную марковскую цепь элементарных событий в узлах решетки. Метод клеточных автоматов также является эффективным инструментом для моделирования динамики сложных пространственно распределенных систем на основе анализа их локального поведения. К недостаткам стохастических методов относятся значительные объемы вычислений, а к преимуществам — возможность точного учета положения частицы на поверхности катализатора. Детерминистический подход включает решение систем нелинейных дифференциальных уравнений, вытекающих из основного кинетического уравнения, с использованием некоторых аппроксимаций.

Основным параметром, характеризующим поверхностный слой реагирующих адсорбированных частиц, является энергия латерального взаимодействия этих частиц и их подвижность. Поверхностный слой представляет собой открытую, неидеальную, нелинейную систему, обменивающуюся массой и энергией с окружающей средой. Применение методов нелинейной динамики позволило накопить значительный опыт математического моделирования каталитических систем, начиная с молекулярного уровня.<sup>143–146</sup> Исследованы такие нелинейные явления, как самоорганизация, возникновение химической турбулентности и др. Однако попытки моделировать влияние размера частиц на подобные явления не предпринимались.

## IV. Перспективы применения наноструктур в каталитических процессах

### 1. Кластеры переходных металлов, стабилизированные лигандами

Каталитические свойства нанесенных частиц могут сильно отличаться от свойств массивных металлов, поэтому не исключена возможность возникновения новых маршрутов каталитических процессов. В связи с этим можно предположить, что преимущества наноструктур, приготовленных стандартными методами, как высокоселективных катализаторов зачастую оказываются нереализованными. Это может быть обусловлено широким распределением частиц по размерам и их укрупнением в процессе работы катализатора. В нанесенных металлических катализаторах, полученных промышленным синтезом, включающим стадии пропитки гранул носителя раствором соединения активного металла, последующего прокаливания и/или восстановления, как правило, нет сильного взаимодействия между частицами

металла и поверхностью носителя, что приводит к статистическому распределению частиц по размерам. Отсутствие сильного взаимодействия способствует также спеканию наночастиц.

Существует несколько путей решения данной проблемы, например модификация носителя с целью создания достаточного количества центров зародышеобразования металлических частиц,<sup>147</sup> подбор материалов (носителя и активного компонента), обеспечивающих эпитаксиальный рост наночастиц благодаря структурному соответствию параметров кристаллических решеток,<sup>148</sup> использование новых носителей с оригинальной геометрией порового пространства<sup>149</sup> и т.д. Обеспечить однородность размеров наноструктур можно, применяя кластеры металлов, стабилизированные лигандами.<sup>150, 151</sup> Изолированные нанокластеры переходных металлов, наиболее часто используемые в качестве активного компонента нанесенных металлических катализаторов, получают следующими методами: 1) восстановлением соли переходного металла; 2) восстановлением и удалением лигандов из металлоорганических соединений; 3) электрохимическим синтезом.<sup>151</sup> Изучение кинетики роста нанокластеров показало, что повышенной стабильностью обладают кластеры с так называемым магическим числом атомов, характеризующиеся правильной геометрией внешней поверхности. Другое название таких кластеров — кластеры с заполненной оболочкой — отражает существование полностью упакованных слоев вокруг центрального атома металла. Число металлических атомов ( $N$ ) в  $n$ -ом слое определяется уравнением<sup>151</sup>

$$N = 10n^2 + 2 \quad (n > 0). \quad (3)$$

Таким образом, кластеры с заполненной оболочкой содержат 13 (1 + 12); 55 (13 + 42); 147 (55 + 92); 309 (147 + 162) и т.д. атомов (см. раздел II.1). Повышенную стабильность этим кластерам придает то, что их плотноупакованная структура обеспечивает образование максимального числа связей металл — металл и тем самым минимальную поверхностную энергию.

Прекрасный обзор механизмов роста нанокластеров содержится в работах<sup>152–154</sup>. Было показано, что образование нанокластеров иридия, стабилизированных полиоксоанионом  $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ , происходит по автокаталитическому механизму поверхностного роста, и это позволяет объяснить, почему изолированные кластеры с заполненной оболочкой образуются при кинетически контролируемом режиме синтеза. Практическим подтверждением выводов этих работ стало формирование почти моносферных родиевых нанокластеров ( $d = 4 \pm 0.6$  нм) при восстановлении полиоксоанионных комплексов Rh(I) водородом в ацетоне.<sup>154</sup>

Природа нанокластеров, стабилизированных лигандами, предполагает возможность их дополнительной стабилизации за счет электростатических и стерических взаимодействий. Электростатическая, или неорганическая, стабилизация осуществляется путем адсорбции ионов на электрофильной поверхности металла.<sup>155</sup> Такая адсорбция приводит к появлению на поверхности нанокластера двойного электрического слоя, что обеспечивает кулоновское отталкивание одинаково заряженных индивидуальных частиц. Стерическая, или органическая, стабилизация достигается окружением металлического центра нанокластера слоем из объемных структур,<sup>155</sup> таких как полимерные звенья<sup>156</sup> или поверхностно-активные вещества.<sup>157</sup> Геометрические размеры этих адсорбатов обеспечивают появление стерического барьера, препятствующего контакту между металлическими центрами нанокластеров. Очевидно, что некоторые из стабилизаторов (например полиоксоанионы) могут совмещать электростатическую и стерическую функции.<sup>151, 158</sup> Стабилизация нанокластеров лигандами представляет чрезвычайный интерес не только с точки зрения синтеза нанесенных катализато-

ров, обладающих повышенной устойчивостью и однородным распределением частиц металла по размерам. Она, как будет показано ниже, делает перспективным применение металлических нанокластеров в гомогенном катализе.

Авторы обзора<sup>151</sup> перечисляют несколько групп исследователей, изучающих каталитические свойства нанокластеров металлов. В 1981 г. Шмиду и соавт. в Германии пропуская  $B_2H_6$  через бензольный раствор  $PPh_3AuCl$  удалось синтезировать<sup>159</sup> кластер состава  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ . Позднее способ синтеза с использованием диборана в качестве восстанавливающего агента был использован для приготовления таких кластеров, как  $Rh_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ ,  $Ru_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ ,  $Pt_{55}(AsBu_3)_{12}Cl_{20}$ .<sup>160, 161</sup> Замена диборана на водород позволила впоследствии синтезировать кластеры  $Pt \sim 309 Phen \sim 36 O \sim 30 \pm 10$  и  $Pt \sim 561 Phen \sim 36 O \sim 190 - 200$ .<sup>162, 163</sup> Видно, что все эти кластеры являются «магическими», и это подтверждает отмеченную выше устойчивость наноструктур с заполненной оболочкой. Первые попытки использовать Ru-кластеры в качестве катализаторов гомогенных реакций гидрирования оказались неудачными, поскольку они быстро разрушались.<sup>163</sup> Поэтому в дальнейшем усилия данной группы исследователей были направлены на использование нанокластеров для получения гетерогенных нанесенных катализаторов. Как удалось показать, кластеры палладия размером 3–4 нм, стабилизированные лигандами, проявляют высокую активность и селективность в реакции гидрирования гекс-2-ина в *цис*-гекс-2-ен. При этом активность каталитической системы зависит от природы стабилизирующих лигандов, а селективность во всех случаях остается равной 100%. Нанокластеры родия и палладия, нанесенные на  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , оказались весьма активными катализаторами различных реакций гидроформилирования<sup>164</sup> и гидрирования.<sup>165</sup>

В отличие от авторов цитируемых работ, М.Н.Варгафтику и И.И.Моисееву с соавт.<sup>166</sup> в начале 1980-х годов удалось синтезировать активные и стабильные в гомогенном катализе кластеры, стабилизированные лигандами. Кластеры  $Pd \sim 561 Phen \sim 60(OAc) \sim 180$  и  $Pd \sim 561 Phen \sim 60 O \sim 60(PF_6) \sim 60$  катализировали окислительное ацетоксилирование ряда легких органических веществ (этилена в винилацетат, пропилен в ацетилацетат, толуола в бензилацетат) с селективностью 95–98%. Кроме того, они окисляли первичные спирты в эфиры и альдегиды, вторичные спирты в кетоны.<sup>166</sup> Другой пример удачного использования металлических нанокластеров в гомогенном катализе приведен в работе<sup>154</sup>; в реакции гидрирования циклогексена высокую селективность проявили родиевые кластеры, стабилизированные полиоксоанионами. Авторы предположили, что это оказалось возможным благодаря двойной стабилизации кластеров полиоксоанионами: как электростатической, так и стерической.<sup>167</sup>

Тем не менее большинство случаев удачного использования металлических нанокластеров в качестве катализаторов связано с применением систем, закрепленных или иммобилизованных на поверхности пористых и непористых носителей, таких как  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  или  $TiO_2$ . Было, например, показано, что активность коллоидного родия, нанесенного в количестве 5% на активированный уголь с достаточно узким распределением кластеров по размерам (1.2–2.2 нм), в реакции гидрирования бутиронитрила почти в три раза выше активности соответствующего промышленного катализатора, который также содержит 5% Rh на активированном угле, но с большим разбросом частиц по размерам (1–5 нм).<sup>168</sup> В катализаторе, стабилизированном лигандами, размер частиц родия колеблется в пределах от 1.2 до 2.0 нм, в то время как в стандартном катализаторе присутствуют в основном большие кристаллиты (доля малых частиц размером 1–5 нм незначительна). Представительный перечень реакций, в которых кластеры, стабилизированные лигандами, проявили себя эффективными катализаторами, содержится в обзоре<sup>151</sup>. В этот перечень входят реакции энантиоселективного гидрирования,<sup>169</sup> гидросилилирова-

ния,<sup>170</sup> гидропирилиза и гидрогенолиза,<sup>171</sup> окисления CO и смесей CO + H<sub>2</sub>,<sup>172</sup> реакции циклоприсоединения<sup>173</sup> и ряд других.

Можно также привести примеры проявления повышенной устойчивости катализаторов, созданных на основе кластеров, стабилизированных лигандами, в условиях каталитической реакции. Так, в реакции гидрирования циклооктена «время жизни» катализатора, содержащего нанокластеры палладия, составило 96 000 циклов, тогда как для промышленного катализатора (палладий на активированном угле) оно равно 38 000 циклов.<sup>168</sup> Нанокластеры Ir<sub>~300</sub> сохраняют постоянный уровень активности в реакции гидрирования в течение 3200 ± 1000 циклов, что вполне сопоставимо с величиной 3950 ± 1000 циклов для промышленного катализатора 7.9% Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и значительно превышает «время жизни» катализатора Ir/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> компании «Еххон» (США), составляющее 1740 ± 250 циклов.

Кластеры металлов, стабилизированные лигандами, являются чрезвычайно интересными объектами для развития фундаментальных представлений о катализе наноструктурами, так как имеется возможность весьма точно регулировать распределение частиц по размерам, устанавливать зависимость между размером частиц и их каталитическими свойствами и даже управлять активностью и селективностью катализаторов на их основе. Широкому распространению катализаторов данного типа в промышленности препятствует их высокая стоимость по сравнению с обычными образцами. Лишь используя электрохимический синтез, можно получить относительно большие (сотни миллиграммов) количества катализаторов на основе кластеров металлов, стабилизированных лигандами. Поэтому промышленное использование таких нанокластеров в крупнотоннажных каталитических процессах маловероятно. Однако их применение в реакциях тонкого органического синтеза, где основным требованием к катализатору является высокая селективность образования основного продукта, может представлять практический интерес. Как полагают, достижение 100%-ной селективности станет одной из ключевых задач каталитической науки на ближайшие десятилетия.<sup>174</sup> Это предположение подтверждают появившиеся в последние годы примеры использования кластеров, стабилизированных лигандами, в реакциях гидрирования, включая энантиоселективное.<sup>175, 176</sup>

## 2. Биметаллические кластеры: молекулярный дизайн активных центров

Изучение биметаллических систем имеет такую же давнюю историю, как и исследование индивидуальных металлов. Это связано прежде всего, с поисками способов увеличения активности и селективности монометаллических катализаторов, а также повышения их стабильности. В 1960-х годах появились первые патенты, в которых предлагалось использовать в процессах конверсии углеводородов вместо палладиевых Pd–Au-катализаторы.<sup>177</sup> За прошедшие годы число разработок (в том числе и внедренных в промышленность), которые демонстрируют преимущества биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическими, многократно увеличилось.<sup>178–184</sup> Авторы большинства работ изучали зависимость активности катализатора, отнесенной к числу поверхностных атомов металла, и селективности от соотношения металлов. Например, максимальная активность катализаторов Pt–Re/SiO<sub>2</sub>, достигаемая при содержании рения 75%, более чем на два порядка превышает активность индивидуальных платины и рения, нанесенных на SiO<sub>2</sub>.<sup>180</sup> Добавки рудия, палладия или платины в несколько раз увеличивали активность никельсодержащих цеолитов в реакциях гидрирования бутронитрила как в газовой, так и в жидкой фазах.<sup>181</sup> Стационарная активность катализаторов Pd–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрогенолиза 2,2-метилпропана проходит через очевидный максимум при содержании рения

50 ат.%.<sup>182</sup> Еще более впечатляющие примеры увеличения селективности образования тех или иных продуктов в многомаршрутных каталитических реакциях. В уже упоминавшемся патенте<sup>177</sup> отмечалось, что при изменении соотношения Pd: Au в катализаторах Pd–Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 6:1 до 1:2 (в мас.%) селективность изомеризации *n*-гептана повышается с 66.9 до 81.3%. Селективность монометаллических палладиевых и золотых катализаторов составляет соответственно 50 и ~25%. При введении неактивных меди и серебра в количестве 1 мас.% в катализатор дегидрирования циклогексана в бензол 1% Ru/SiO<sub>2</sub> его селективность увеличивается с 76 до 94 и 87.9% соответственно.<sup>183</sup> Повышение селективности образования азота и уменьшение выхода аммиака наблюдалось в реакции восстановления NO водородом при повышении содержания рения в биметаллических катализаторах Pt–Re/SiO<sub>2</sub>.<sup>184</sup> Модифицирование вольфрамом наночастиц платины на диоксиде кремния позволило достичь 99.2%-ной селективности образования метанола в реакции CO<sub>2</sub> с водородом при конверсии 2.6%.<sup>185</sup> Следует отметить, что сама платина практически со 100%-ной селективностью катализирует образование CO, а вольфрам совсем не активен в данной реакции. В работе<sup>181</sup> отмечено, что все катализаторы M–Cu/NaY (M = Ru, Rh, Pd, Pt) проявляют высокую селективность в образовании третичных аминов из ацетонитрила.

Необычные свойства биметаллических катализаторов стимулировали изучение их поверхности. В исследованиях использовали модельные системы и применяли чувствительные физические методы. Достигнутые результаты обобщены в обзорах<sup>186, 187</sup>. Было установлено, что введение второго металла может воздействовать на каталитические свойства первого по следующим механизмам:

- 1) путем изменения электронных свойств атомов первого металла (как было показано ранее, электронные свойства металла влияют на природу и реакционную способность адсорбированных частиц);

- 2) путем изменения числа однотипных атомов в структуре адсорбционного центра (известно, что адсорбция молекул из газовой фазы зачастую требует наличия не одного «посадочного места», а некоторой совокупности атомов, расположенных определенным образом).

В первом случае говорят об электронном, или лигандном, эффекте, а во втором — о мультиплетном, или эффекте ансамбля.<sup>178, 186, 187</sup> По отношению к реальным катализаторам такое разделение является, скорее всего, искусственным, поэтому существование данных эффектов было показано именно на модельных системах.

Прямое доказательство электронного эффекта было получено в опытах по адсорбции простых газов на поверхности монокристалла металла, покрытой монослоем атомов другого металла. Конкретные системы для подобных экспериментов выбирали, исходя из структурного соответствия между таким монослоем и какой-либо гранью металла-подложки.<sup>188–191</sup> Например, монослой палладия наносили на грань (110) вольфрама, гексагональная структура которого обеспечивала практическое совпадение расстояний Pd–Pd в монослое (0.2740 нм) и на грани (111) массивного монокристалла Pd (0.2751 нм).<sup>188</sup> Энергия активации десорбции молекул CO с поверхности Pd/W(110) оказалась на 85 кДж·моль<sup>–1</sup> меньше, чем с поверхности монокристалла Pd(111), при этом предэкспоненциальный коэффициент в уравнении скорости десорбции CO возрастал на пять порядков. Оба эти фактора в совокупности в случае малых покрытий CO приводили к понижению температуры десорбции с 510 К на Pd(111) до 330 К на монослой Pd/W(110). Аналогичный эффект был зафиксирован при нанесении палладия на поверхность гексагональной грани Re(0001).<sup>189</sup> Анализ электронных УФ-спектров монослоя палладия на гранях (110) тантала<sup>190</sup> или ниобия<sup>191</sup> показал, что в этих системах плотность заполненных электронных состояний палладия вблизи уровня Ферми значительно понижена по сравнению

с плотностью на Pd(111). В результате электронная структура поверхностного слоя палладия уподобляется структуре металлов IA группы, для которых характерно образование слабых хемосорбционных связей с CO. Это можно объяснить возникновением ковалентных связей между палладием и ниобием за счет регибридизации *d*- и *sp*-орбиталей, хотя предполагается и небольшой перенос заряда. К системам, в которых чрезвычайно важен электронный эффект, относятся сплавы, характеризующиеся большой отрицательной энтальпией их образования.<sup>187</sup>

В зависимости от силы взаимодействия между вводимым и основным металлами эффект ансамбля принято разделять на чистый и смешанный.<sup>186, 187</sup> Чистый эффект ансамбля наиболее очевидно проявляется в системах, в которых реакционноспособный металл разбавляют инертным. Например, многосвязанное состояние CO на платине и никеле не реализуется при сплавлении этих металлов с медью.<sup>192, 193</sup> Трехсвязанная форма NO, которая является основной на грани (111) платины, не обнаруживается на поверхности сплава (3×3)-SnPt<sub>2</sub>/Pt(111), где полностью отсутствуют трехатомные мультиплеты платины.<sup>194</sup> Неопровержимое доказательство существования смешанного эффекта ансамбля было получено при напылении монослоя меди на грань (111) монокристалла никеля.<sup>195, 196</sup> Несмотря на более высокую прочность связи мостиковой формы CO с поверхностью никеля по сравнению с линейной, при низких покрытиях поверхности монооксидом углерода образовывалась только линейная форма (по результатам, полученным методом HREELS — high resolution electron energy loss spectroscopy), что свидетельствует об отсутствии пар Ni–Ni на поверхности данной биметаллической системы. Однако при более высоких покрытиях была зафиксирована и мостиковая форма, появление которой связано с существованием пар Ni–Cu.<sup>196</sup>

Взаимное влияние индивидуальных компонентов характерно для многих биметаллических систем. Поэтому были предприняты попытки использовать наблюдаемые закономерности для направленного синтеза биметаллических катализаторов с заданными свойствами. Например, авторами работы<sup>197</sup> предложено вводить атомы золота в никельсодержащий катализатор паровой конверсии метана для уменьшения скорости его закоксовывания. Выбор золота был сделан на основе проведенного с привлечением ряда физических методов фундаментального исследования монокристаллов и пористых образцов катализатора, а также квантово-химического расчета энергий активации процесса отщепления первого атома водорода от молекулы метана и адсорбции атома углерода на чистой и модифицированной поверхностях никеля. В этом исследовании установлены также условия введения золота. В результате был синтезирован биметаллический катализатор Au–Ni, который в отличие от никелевого катализатора сохранял стабильную активность в процессе конверсии *n*-бутана, поскольку на его поверхности не образовывались графитовые отложения.

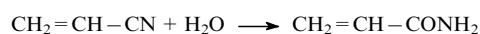
Наибольших успехов в области создания биметаллических катализаторов можно ожидать при использовании нанокластеров, поскольку в этом случае можно осуществлять молекулярный дизайн активных центров. Существуют несколько способов синтеза, позволяющих регулировать состав и свойства образующихся наноструктур:<sup>198</sup> совместное или последовательное восстановление солей металлов, электрохимический синтез и восстановление двойных комплексов. Особое значение приобретает исследование синтезированных нанокластеров физическими методами с целью установления их структуры, так как, помимо кристаллической структуры массивного сплава, в биметаллических нанокластерах могут присутствовать необычные структуры, которые не имеют аналогов в ряду массивных материалов. Из них следует выделить две: структуру с внутренним ядром и структуру типа «кластер в кластере».

Структура с внутренним ядром была обнаружена в кластерах Pd–Pt, стабилизированных поли(*N*-винил-2-пирролидоном) (ПВП), с соотношением Pd:Pt = 4:1; их готовили восстановлением смеси H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и PdCl<sub>2</sub>.<sup>199–201</sup> Для установления точной структуры этих нанокластеров потребовалось использование комплекса методов, таких как рентгенофазовый анализ, ПЭМ, РФЭС, УФ-видимая абсорбционная спектроскопия (UV-Vis), EXAFS. Анализ спектров UV-Vis и рентгеновских дифрактограмм позволил доказать образование биметаллических нанокластеров. Методом ПЭМ было установлено, что образующиеся кластеры Pd–Pt являются однородными по размерам (средний размер 1.5 нм) и относятся к разряду «магических» кластеров с *N* = 55.<sup>169</sup> Вывод об обогащении поверхности нанокластеров палладием был сделан на основании количественных данных, полученных методом РФЭС.<sup>202</sup> Наконец, методом EXAFS были определены координационные числа палладия и платины. Сравнение полученных величин с результатами расчета двух моделей (модели с внутренним ядром и модели статистического распределения) показало, что именно модель с внутренним платиновым ядром лучше всего описывает экспериментальные результаты.<sup>199</sup> На основе совокупности полученных данных была предложена структурная модель нанокластера Pd–Pt, в котором 42 атома палладия в виде монослоя покрывают ядро из 13 атомов платины.<sup>198</sup> Позднее биметаллические нанокластеры со структурой внутреннего ядра удалось успешно сформировать при стабилизации систем Pd–Au, Pt–Au и Rh–Pt поливинилпирролидоном.<sup>203, 204</sup>

В биметаллических наносистемах со структурой «кластер в кластере» атомы одного элемента образуют кластер, а атомы другого покрывают лишь некоторые его грани (не обязательно монослойно), образуя «переплет». Тот факт, что подобная структура возникает в кластерах Pd–Au при изменении соотношения Pd: Au от 4:1 до 1:1,<sup>203</sup> может означать, что она является модификацией структуры с внутренним ядром. Дополнительным подтверждением этого предположения является трансформация нанокластера Pd–Pt с внутренним ядром в структуру «кластер в кластере» при его нанесении на неорганические материалы.<sup>205</sup> Не вдаваясь в детали взаимосвязи и различия обеих структур, отметим, что на поверхности нанокластера со структурой «кластер в кластере» существуют центры, состоящие из атомов двух сортов, т.е. имеется возможность возникновения эффекта ансамбля, тогда как в структуре с внутренним ядром априори возможен только электронный (лигандный) эффект.

Именно лигандный эффект обуславливает возрастание каталитической активности кластеров Pd–Pt, стабилизированных ПВП, в реакции гидрирования циклоокта-1,2-диена в циклооктен. Действительно, максимальное увеличение активности (более чем в два раза по сравнению с чистым палладием) наблюдалось при соотношении Pd:Pt = 4:1,<sup>200</sup> т.е. при условии, когда атомы палладия полностью покрывают внутреннее платиновое ядро. Аналогичная зависимость наблюдалась для нанокластеров Pd–Au.<sup>203</sup> Четырехкратный рост активности катализатора (по сравнению с активностью индивидуальных компонентов) отмечен в реакции гидрирования *cis*-формы циклопента-1,3-диена в циклопентен на нанокластерах Pd–Rh.<sup>198</sup>

Примером использования эффекта ансамбля может служить реакция селективной гидратации акрилонитрила в акрилоамид



на стабилизированных ПВП биметаллических нанокластерах Cu–Pd.<sup>206</sup> Установлено, что реакция протекает на двух соседних атомах палладия и меди: на атоме палладия происходит координация двойной связи C=C, и это обеспечивает сближение связи C≡N с соседним атомом меди, активным в реакции гидратации. В результате происходит увеличение активности и достигается почти 100%-ная селективность

образования амида. Показано также, что нанесенный катализатор Pd–Mo/SiO<sub>2</sub>, приготовленный на основе биметаллического предшественника, обладает более высокой активностью и селективностью в реакции CO + NO + O<sub>2</sub>, чем аналогичные образцы, синтезированные из индивидуальных металлоорганических комплексов.<sup>207</sup>

## V. Заключение

Фундаментальные знания о каталитических свойствах наносистем на молекулярном уровне и практическое использование их особенностей в значительной мере определяют успехи промышленного катализа, от которого зависит экономический потенциал ряда отраслей химической промышленности и экологическое состояние окружающей среды.

Уникальная микроструктура наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями. Особенности нано- и микрогеометрии, а также высокая удельная поверхность наносистем открывают новые возможности для создания совершенных высокоизбирательных и активных катализаторов. Некоторые из этих особенностей, по-видимому, имеют синергетическую природу, например в биметаллических кластерах один элемент влияет на свойства смежного элемента. Детальное исследование таких взаимодействий позволит синтезировать новые избирательные катализаторы с заданными свойствами. Именно избирательность является ключевой проблемой теории и практики катализа. И если будут найдены ответы, например, на вопросы, каким должен быть размер нанокластеров, каким должен быть их состав, чтобы достигалась оптимальная избирательная активность, какова детальная электронная структура этих кластерных комплексов, то можно будет управлять реакционной способностью поверхности.

Наносистемы представляют собой «естественный мост» между гомогенным и гетерогенным катализом. Многие металлы, особенно элементы восьмой группы, проявляющие наибольшую активность в качестве гетерогенных катализаторов, способны образовывать множество кластерных соединений с уникальными каталитическими свойствами. Химия этих элементов достаточно хорошо изучена, установлена зависимость физико-химических свойств соответствующих кластеров от их размера. Однако в целом состояние современных исследований каталитической активности наносистем можно охарактеризовать как «изобилие без порядка». В ближайшие годы необходимо объединить экспериментальные исследования по созданию новых активных катализаторов на основе наносистем с теоретическими, в том числе с квантово-механическими расчетами, шире применять физические инструментальные и диагностические методы, кинетические исследования и математическое моделирование.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-33891 и № 00-15-99-335).

## Литература

1. W.L.Winterbottom. *Acta Metall.*, **15**, 303 (1967)

2. T.Wang, C.Lee, L.D.Schmidt. *Surf. Sci.*, **163**, 181 (1985)

3. M.Drechsler. *Surf. Sci.*, **162**, 755 (1985)

4. M.Drechsler, J.M.Dominguez. *Surf. Sci.*, **217**, L406 (1989)

5. K.Hayek, M.Fuchs, B.Klotzer, W.Reichl, G.Rupprechter. *Top. Catal.*, **13**, 55 (2000)

6. A.Piednoir, E.Perrot, S.Granjeaud, A.Humbert, C.Chapon, C.R.Henry. *Surf. Sci.*, **391**, 19 (1997)

7. X.Lai, T.P.St.Clair, M.Valden, D.W.Goodman. *Prog. Surf. Sci.*, **59**, 25 (1998)

8. K.H.Hansen, T.Worren, S.Stempel, E.Lægsgaard, M.Bäumer, H.-J.Freund, F.Besenbacher, I.Stensgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4120 (1999)

9. M.Bäumer, H.-J.Freund. *Prog. Surf. Sci.*, **61**, 127 (1999)

10. K.W.Zilm, L.Bonneviot, G.L.Haller, O.H.Han, M.Kermarec. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8495 (1990)

11. X.Xu, J.Szanyi, Q.Xu, D.W.Goodman. *Catal. Today*, **21**, 57 (1994)

12. D.W.Goodman. *Surf. Sci.*, **299/300**, 837 (1994)

13. C.Backx, C.P.M.de Groot, P.Biloen, W.M.H.Sachtler. *Surf. Sci.*, **128**, 81 (1981)

14. C.T.Campbell. *Surf. Sci.*, **143**, 517 (1984)

15. C.T.Campbell. *Surf. Sci.*, **157**, 43 (1985)

16. R.Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 975 (1962)

17. W.F.Egelhoff, G.G.Tibbetts. *Solid State Commun.*, **29**, 53 (1979)

18. M.K.Bahl, S.C.Tsai, Y.W.Chung. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **21**, 1344 (1980)

19. M.G.Mason. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **27**, 748 (1983)

20. M.G.Mason. In *Cluster Model for Surface and Bulk Phenomena*. Plenum, New York, 1992

21. V.Vijayakrishnan, A.Chainani, D.D.Sarma, C.N.R.Rao. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8679 (1992)

22. C.N.R.Rao, V.Vijayakrishnan, H.N.Aiyer, G.U.Kulkarni, G.N.Subbanna. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11157 (1993)

23. T.L.Barr. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **7**, 1677 (1989)

24. T.L.Barr. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **22**, 229 (1991)

25. J.E.Lennard-Jones, R.T.Goodwin. *Proc. R. Soc. London A, Math. Phys. Sci.*, **163**, 101 (1937)

26. D.M.Newns. *Surf. Sci.*, **171**, 600 (1986)

27. J.-P.Ansermet, P.-K.Wang, C.P.Slichter, J.H.Sinfelt. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 1417 (1988)

28. S.L.Rudas, J.-P.Ansermet, P.-K.Wang, C.P.Slichter, J.H.Sinfelt. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 71 (1985)

29. C.D.Wagner. In *Practical Surface Analysis*. (Eds D.Briggs, M.P.Seach). Wiley, New York, 1990. P. 595

30. В.В.Молчанов, В.В.Чесноков, Р.А.Буянов, Н.А.Зайцева, В.Н.Зайковский, Л.М.Плясова, В.Н.Бухтияров, И.П.Просвирин, Б.Н.Новгородов. *Кинетика и катализ*, **39**, 416 (1998)

31. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **77**, 7 (1996)

32. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon, S.N.Goncharova, B.S.Balzhinimaev. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2323 (1997)

33. S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, S.N.Goncharova, A.N.Shmakov, B.S.Balzhinimaev. *J. Catal.*, **154**, 194 (1995)

34. V.M.Mastikhin, S.N.Goncharova, V.M.Tapilin, V.V.Tersikh, B.S.Balzhinimaev. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **96**, 175 (1995)

35. J.K.Plischke, A.J.Benesi, M.A.Vannice. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3799 (1992)

36. L.V.Nosova, M.V.Stenin, Yu.N.Nogin, Yu.A.Ryndin. *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 43 (1992)

37. Y.Takasu, N.Ohashi, X.-G.Zhang, Y.Murakami, H.Minagawa, S.Sato, K.Yahikozawa. *Electrochim. Acta*, **41**, 2595 (1996)

38. M.Valden, X.Lai, D.W.Goodman. *Science*, **281**, 1647 (1998)

39. M.Che, C.O.Bennett. *Adv. Catal.*, **36**, 55 (1989)

40. A.F.Carley, M.K.Rajumon, M.W.Roberts. *J. Solid State Chem.*, **106**, 156 (1993)

41. G.K.Wertheim. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **66**, 53 (1987)

42. G.K.Wertheim, S.B.Dicenzo, D.N.E.Buchanan. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **33**, 5384 (1986)

43. J.J.Burton. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **9**, 209 (1974)

44. А.А.Баландин. *Журн. рус. физ.-хим. о-ва*, **61**, 909 (1929)

45. J.Siera, F.Rutten, B.E.Nieuwenhuys. *Catal. Today*, **10**, 353 (1991)

46. M.Grunze. In *Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Vol. 4*. Elsevier, Amsterdam, 1982. P. 27

47. F.Zaera, J.Liu, G.Xu, H.Kuiper, J.Segner. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4204 (1997)

48. G.L.Kellogg. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2168 (1985)

49. G.L.Kellogg. *Surf. Sci.*, **290**, 295 (1993)

50. M.Eiswirth, G.Ertl. *Surf. Sci.*, **177**, 90 (1986)

51. M.Sander, R.Imbuhl, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **97**, 519 (1992)

52. K.Kischer, M.Eiswirth, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **96**, 9161 (1992)

53. K.Kischer, M.Eiswirth, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **97**, 307 (1992)

54. M.M.Slinko, N.I.Jaeger. *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems. Vol. 86*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 393
55. N.Gottschalk, F.Mertens, M.Bar, M.Eiswirth, R.Imbihl. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3483 (1994)
56. F.Mertens, N.Cottschalk, M.Bar, M.Eiswirth, A.Mikhailov. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **51**, R5193 (1995)
57. F.Mertens, R.Imbihl. *Surf. Sci.*, **347**, 355 (1996)
58. F.Mertens, S.Schwegmann, R.Imbihl. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4319 (1997)
59. P.W.Murray, G.Thornton, M.Bowker, V.R.Dhanak, A.Baraldi, R.Rosei, M.Kiskinova. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4369 (1993)
60. О.М.Полторах. Лекции по теории гетерогенного катализа. Изд-во МГУ, Москва, 1968. 153 с.
61. Н.И.Кобозев. *Журн. физ. химии*, **13**, 1 (1939)
62. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ в химической промышленности*. Госхимиздат, Москва, 1955. С. 5
63. В.С.Чесалова, Г.К.Боресков. *Журн. физ. химии*, **30**, 2560 (1956)
64. M.Boudart, A.Aldag, J.E.Benson, N.A.Dougharty, C.Girvin. *J. Catal.*, **6**, 92 (1966)
65. M.Boudart. *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)
66. О.М.Полторах, В.С.Боронин. *Журн. физ. химии*, **40**, 2671 (1966)
67. R.van Hardeveld, F.Hartog. *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1969)
68. R.van Hardeveld, F.Hartog. *Adv. Catal.*, **22**, 75 (1972)
69. G.C.Bond. In *Proceedings of the 4th International Congress on Catalysis. Vol. 2*. Moscow, 1968. P. 266
70. J.F.Hamilton, P.C.Logel. *J. Catal.*, **29**, 253 (1973)
71. J.F.Hamilton, R.C.Baetzold. *Science*, **205**, 1213 (1979)
72. G.C.Bond. *Surf. Sci.*, **156**, 966 (1985)
73. V.Ponoc. *Adv. Catal.*, **32**, 149 (1983)
74. R.Burch. *Catalysis*, **7**, 149 (1985)
75. *Proceedings International Symposium on the Physics and Chemistry of Finite Systems: from Clusters to Crystals*. Richmond, 1991. 105 p.
76. S.N.Goncharova, E.A.Paukshtis, B.S.Balzhinimaev. *Appl. Catal.*, **126**, 67 (1995)
77. Z.Xu, F.-S.Xiao, S.K.Purnell, O.Alexeev, S.Kawi, S.E.Deutsch, B.C.Gates. *Nature (London)*, **372**, 346 (1994)
78. S.Kawi, J.-R.Chang, B.C.Gates. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12978 (1994)
79. S.Ladas, H.Poppa, M.Boudart. *Surf. Sci.*, **102**, 151 (1981)
80. F.Rumpf, H.Poppa, M.Boudart. *Langmuir*, **4**, 722 (1988)
81. M.Herskowit, R.Holliday, M.B.Cutlip, C.N.Kenney. *J. Catal.*, **74**, 408 (1982)
82. S.H.Oh, C.C.Eickel. *J. Catal.*, **128**, 526 (1991)
83. T.Engel, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **69**, 1267 (1978)
84. T.Engel, G.Ertl. *Adv. Catal.*, **22**, 2 (1979)
85. В.И.Савченко. *Успехи химии*, **55**, 462 (1986)
86. C.T.Campbell, S.-K.Shi, J.M.White. *Appl. Surf. Sci.*, **2**, 382 (1979)
87. I.Stara, V.Matolin. *Surf. Sci.*, **313**, 99 (1994)
88. E.Gillet, S.Channakhone, V.Matolin, M.Gillet. *Surf. Sci.*, **152/153**, 603 (1985)
89. E.I.Altman, R.J.Gorte. *Surf. Sci.*, **172**, 71 (1986)
90. D.L.Doering, H.Poppa, J.T.Dickinson. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 827 (1982)
91. E.I.Altman, R.J.Gorte. *Surf. Sci.*, **195**, 392 (1988)
92. E.I.Altman, R.J.Gorte. *J. Catal.*, **113**, 185 (1988)
93. B.Tardy, C.Noupa, C.Leclercq, J.C.Bertolini, A.Hoareau, M.Treilleux, J.P.Faure, G.Nihoul. *J. Catal.*, **129**, 1 (1991)
94. P.Briot, A.Auroux, D.Jones, M.Primet. *Appl. Catal.*, **59**, 141 (1990)
95. R.W.McCabe, L.D.Schmidt. *Surf. Sci.*, **66**, 101 (1977)
96. P.Hofman, S.R.Bare, D.A.King. *Surf. Sci.*, **117**, 245 (1982)
97. R.S.Ko, R.J.Gorte. *J. Catal.*, **90**, 59 (1984)
98. C.J.Baird, R.C.Ku, P.Wynblatt. *Surf. Sci.*, **97**, 346 (1980)
99. T.W.Root, L.D.Schmidt, G.B.Fisher. *Surf. Sci.*, **150**, 173 (1985)
100. A.K.Santra, S.Ghosh, C.N.R.Rao. *Langmuir*, **10**, 3937 (1994)
101. P.Chou, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **105**, 342 (1987)
102. C.N.R.Rao, V.Vijaykrishnan, A.K.Santra, M.W.J.Prins. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1062 (1992)
103. X.Xu, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **24**, 31 (1994)
104. W.K.Kuhn, J.Szanyi, D.W.Goodman. *Surf. Sci.*, **274**, L611 (1992)
105. A.Ortega, F.M.Hoffman, A.M.Bradshaw. *Surf. Sci.*, **119**, 79 (1982)
106. V.I.Bukhtiyarov, A.F.Carley, L.A.Dollard, M.W.Roberts. *Surf. Sci.*, **381**, L605 (1997)
107. В.И.Савченко, Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **9**, 142 (1968)
108. K.Christmann, O.Schober, G.Ertl, M.Neumann. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4528 (1974)
109. V.I.Bukhtiyarov, A.I.Boronin, I.P.Prosvirin, V.I.Savchenko. *J. Catal.*, **150**, 262 (1994)
110. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon. *Surf. Sci.*, **320**, L47 (1994)
111. X.E.Verykios, F.P.Stein, R.W.Coughlin. *J. Catal.*, **66**, 368 (1980)
112. T.Mallat, S.Frauchiger, P.J.Kooyman, M.Schürch, A.Baiker. *Catal. Lett.*, **63**, 121 (1999)
113. A.Feller, M.Claeys, E.van Steen. *J. Catal.*, **185**, 120 (1999)
114. P.Denton, A.Giroir-Fendler, H.Praliaud, M.Primet. *J. Catal.*, **189**, 410 (2000)
115. A.A.Khassan, T.M.Yurieva, V.N.Parmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **64**, 55 (1998)
116. M.Nagai, K.Koizumi, S.Omi. *Sekiyu Gakkaishi*, **42**, 12 (1999)
117. F.Haga, T.Nakajima, K.Yamashita, S.Mishima. *Nippon Kagaku Kaishi*, (11), 758 (1997)
118. D.C.Koningsberger, J.de Graaf, B.L.Mojet, D.E.Ramaker, J.T.Miller. *Appl. Catal. A*, **191**, 205 (2000)
119. M.Haruta, N.Yamada, T.Kobayashi, S.Iijima. *J. Catal.*, **115**, 301 (1989)
120. F.Boccuzzi, A.C.Chiorino, S.Tsubota, M.Haruta. *Catal. Lett.*, **29**, 225 (1994)
121. M.Haruta. *Catal. Today*, **36**, 153 (1997)
122. M.Okumura, S.Nakamura, S.Tsubota, T.Nakamura, M.Azuma, M.Haruta. *Catal. Lett.*, **51**, 53 (1998)
123. M.Valden, S.Pak, X.Lai, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **56**, 7 (1998)
124. J.-D.Grunwaldt, C.Kiener, C.Wögerbauer, A.Baiker. *J. Catal.*, **181**, 223 (1999)
125. J.-D.Grunwaldt, M.Maciejewski, O.S.Becker, P.Fabrizioli, A.Baiker. *J. Catal.*, **186**, 458 (1999)
126. K.Ruth, M.Hayes, R.Burch, S.Tsubota, M.Haruta. *Appl. Catal. B*, **24**, L133 (2000)
127. P.A.Sermon, G.C.Bond. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 385 (1978)
128. M.Shibata, N.Kawata, T.Masumoto, M.Kimura. In *Proceedings Japanese-France Seminar on Catalysis*, Tokyo, 1987. P. 98
129. A.Baiker, M.Kilo, M.Maciejewski, S.Menzi, A.Wokaun. In *New Frontiers in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 1257
130. A.Ueda, M.Haruta. *Appl. Catal. B*, **18**, 115 (1998)
131. J.J.M.Schwartz, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **148**, 22 (1994)
132. A.Torncrona, M.Skoglundh, P.Thormahlen, E.Fridell, E.Jobson. *Appl. Catal. B*, **14**, 131 (1997)
133. A.E.Hamdaoui, G.Bergeret, J.Massardier, M.Primet, A.Renouprez. *J. Catal.*, **148**, 47 (1994)
134. T.Hayashi, M.Haruta. *Shokubai*, **37**, 72 (1995)
135. T.Hayashi, K.Tanaka, M.Haruta. *J. Catal.*, **178**, 566 (1998)
136. S.Naito, M.Tanimoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 832 (1988)
137. G.C.Lane, F.S.Madica, J.T.Miller. *J. Catal.*, **129**, 145 (1991)
138. E.Mielczarski, S.B.Hong, R.J.Davis, M.E.Davis. *J. Catal.*, **134**, 359 (1992)
139. М.Г.Слинько. *Моделирование химических реакторов*. Наука, Москва, 1968
140. *Пленарные лекции конференций по химическим реакторам. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск*, 1996. 179 с.
141. М.Г.Слинько, Г.Г.Еленин. *Хим. пром-сть*, (4), 243 (1989)
142. Г.Г.Еленин, М.Г.Слинько. *Математическое моделирование явлений на поверхности. Вып. 8. (Сер. Математика и кибернетика)*. Знание, Москва, 1988. 32 с.
143. А.А.Самарский, М.Г.Слинько. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1895 (1998)
144. Т.И.Зеленяк, М.Г.Слинько. *Кинетика и катализ*, **18**, 1235 (1977)
145. Т.И.Зеленяк, М.Г.Слинько. *Кинетика и катализ*, **18**, 1548 (1977)
146. М.Г.Слинько, Т.И.Зеленяк, Т.А.Акрамов, М.М.Лаврентьев мл., В.С.Шеплев. *Математическое моделирование*, **9**, 87 (1997)
147. L.Furuoga, T.Shirasaki. *Sekiyu Gakkaishi*, **13**, 1 (1971)
148. Y.Wakayama, S.-I.Tanaka. *Surf. Sci.*, **420**, 190 (1999)
149. P.Ehrburger. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **21**, 275 (1984)
150. G.Schmid. *Endavour, New Ser.*, **14**, 172 (1990)
151. J.D.Aiken III, R.G.Finke. *J. Mol. Catal. A*, **145**, 1 (1999)
152. M.A.Watzky, R.G.Finke. *Chem. Mater.*, **9**, 3083 (1997)
153. M.A.Watzky, R.G.Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10382 (1997)
154. J.D.Aiken, R.G.Finke. *Chem. Mater.*, **11**, 1035 (1999)
155. R.J.Hunter. *Foundations of Colloid Science. Vol. 1*. Oxford University Press, London, 1987

156. A.J.Bard, L.R.Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980
157. D.H.Napper. *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*. Academic Press, London, 1983
158. Y.Lin, R.G.Finke. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8335 (1994)
159. G.Schmid, R.Boese, R.Pfeil, F.Bandermann, S.Meyer, G.H.M.Calis, J.A.W.van der Velden. *Chem. Ber.*, **114**, 3634 (1981)
160. G.Schmid. *Struct. Bonding*, **62**, 51 (1985)
161. G.Schmid. *Polyhedron*, **7**, 2321 (1988)
162. G.Schmid, B.Morum, J.-O.Malm. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 778 (1989)
163. G.Schmid. *Mater. Chem. Phys.*, **29**, 133 (1991)
164. G.Schmid. *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
165. G.Schmid, V.Maihack, F.Lantermann, S.Peschel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 589 (1996)
166. M.N.Vargaftic, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, V.A.Likholobov, D.I.Kochubey, A.L.Chuvilin, V.I.Zaikovsky, K.I.Zamaraev, G.I.Timofeeva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937 (1985)
167. Y.Lin, R.G.Finke. *Inorg. Chem.*, **33**, 4891 (1994)
168. H.Bönnemann, G.Braun, W.Brijoux, R.Brinkmann, A.S.Tilling, K.Seevogel, K.Siepen. *J. Organomet. Chem.*, **520**, 143 (1996)
169. H.Bönnemann, G.A.Braun. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1992 (1996)
170. J.Stein, L.N.Lewis, Y.Gao, R.A.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3693 (1999)
171. J.P.Wilcoxon, T.Martino, E.Klavetter, A.P.Sylwester. *Nanophase Mater.*, 771 (1994)
172. T.J.Schmidt, M.Noeske, H.A.Gasteiger, R.J.Behm, P.Britz, W.Brijoux, H.Bönnemann. *Langmuir*, **13**, 2591 (1997)
173. M.T.Reetz, R.Breinbauer, P.Wedemann, P.Binger. *Tetrahedron*, **54**, 1233 (1998)
174. Vision 2020 Catalysis Report; <http://www.ccrhq.org/vision>
175. H.Bönnemann, W.Brijoux, A.S.Tilling, K.Siepen. *Top. Catal.*, **4**, 217 (1997)
176. H.Bönnemann, G.A.Braun. *Chem. Eur. J.*, **3**, 1200 (1997)
177. Пат. 3442973 СССР (1969)
178. J.H.Sinfelt. *Bimetallic Catalysts. Discoveries, Concepts and Applications*. Wiley, New York, 1983, 164 p.
179. W.M.H.Sachtler. *Le vide*, **163**, 19 (1979)
180. S.N.Augustine, W.M.H.Sachtler. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5953 (1987)
181. Y.Y.Huang, W.M.H.Sachtler. *J. Catal.*, **188**, 215 (1999)
182. M.Bonarowska, A.Malinowski, Z.Karpiński. *Appl. Catal. A*, **188**, 145 (1999)
183. Пат. 3617518 СССР (1971)
184. G.Diaz, A.Gomezcortes, M.Benaisa. *Catal. Lett.*, **38**, 63 (1996)
185. C.P.Shao, L.Fan, K.Fujimoto, Y.Iwasawa. *Appl. Catal. A*, **128**, L1 (1995)
186. C.T.Campbell. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 2*. (Eds G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp). VCH, Weinheim, 1997. P. 814
187. W.M.H.Sachtler. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 3*. (Eds G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp). VCH, Weinheim, 1997. P. 1077
188. H.-W.Yang, J.C.Lin, T.Engel. *Surf. Sci.*, **289**, 267 (1993)
189. J.A.Rodrigues, R.A.Campbell, D.W.Goodman. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **10**, 2540 (1992)
190. A.Sellidj, B.E.Koel. *Surf. Sci.*, **284**, 139 (1993)
191. M.W.Ruckman, M.Strongin. *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 7105 (1984)
192. U.Schneider, H.Busse, R.Linke, G.R.Castro, K.Wandelt. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **12**, 2069 (1994)
193. G.R.Castro, U.Schneider, H.Busse, T.Janssens, K.Wandelt. *Surf. Sci.*, **269/270**, 321 (1992)
194. C.Xu, B.E.Koel. *Surf. Sci.*, **310**, 198 (1994)
195. E.Garfunkel, M.Yu, S.Yang, X.Feng. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **7**, 1579 (1989)
196. X.H.Feng, M.R.Yu, S.Yang, G.Meigs, E.Garfunkel. *J. Chem. Phys.*, **90**, 7516 (1989)
197. F.Besenbacher, I.Chorkendorff, B.S.Clausen, B.Hammer, A.M.Molenbroek, J.K.Nørskov, I.Stensgaard. *Science*, **279**, 1913 (1998)
198. N.Toshima, T.Yonezawa. *New J. Chem.*, 1179 (1998)
199. N.Toshima, M.Harada, T.Yonezawa, K.Kushihashi, K.Asakura. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7448 (1991)
200. N.Toshima, K.Kushihashi, T.Yonezawa, H.Hirai. *Chem. Lett.*, 1769 (1989)
201. N.Toshima, T.Yonezawa, M.Harada, K.Asakura, Y.Iwasawa. *Chem. Lett.*, 815 (1990)
202. T.Yonezawa, N.Toshima. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4111 (1995)
203. N.Toshima, M.Harada, Y.Yamazaki, K.Asakura. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992)
204. M.Harada, K.Asakura, N.Toshima. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2653 (1994)
205. K.Asakura, Y.Yamazaki, H.Kuroda, M.Harada, N.Toshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 448 (1993)
206. N.Toshima, Y.Wang. *Adv. Mater.*, **6**, 245 (1994)
207. T.E.Hoost, G.W.Graham, M.Shefel, O.Alexeev, B.C.Gates. *Catal. Lett.*, **38**, 57 (1996)

## METALLIC NANOSYSTEMS IN CATALYSIS

V.I.Bukhtiyarov, M.G.Slin'ko

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
5, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7 (383) 234-3766  
State Scientific Centre of the Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»  
10, Ul. Vorontsovo pole, 103064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095) 975-2450

The reactivity of metallic nanosystems in catalytic processes is considered. The activity of nanoparticles in catalysis is shown to be due to their unique microstructure, electronic properties, and the high specific surface area of active areas. Using several nanosystems as examples, the problems of increasing the selectivity of catalytic processes is discussed. Mutual influence of components in metallic nanoparticles is noted. The prospects for the theoretical and experimental investigations of catalytic nanosystems and for the development of industrial catalysts based on them are evaluated.

Bibliography — 207 references.

Received 20th November 2000