

Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура – активность для гетерогенных катализаторов

В.И.Бухтияров

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–8056*

Предложен фундаментальный подход к разработке гетерогенных катализаторов, который заключается в установлении взаимосвязи структура – активность методами, используемыми в науке о поверхности. В соответствии с этим подходом предлагается, начав с изучения хорошо упорядоченных монокристаллов в условиях сверхвысокого вакуума, двигаться как по пути увеличения давления газовой реакционной смеси (для решения проблемы «несоответствия давлений»), так и в направлении усложнения природы изучаемого объекта за счет перехода от монокристаллов к нанесенным частицам (для решения проблемы «размерного эффекта»). На примере ряда экспериментальных работ показана эффективность данного подхода к изучению реакционной способности частиц активного компонента с целью последующего молекулярного дизайна катализаторов с улучшенными свойствами (активностью, селективностью и стабильностью) и продемонстрировано его соответствие современным тенденциям развития науки о поверхности в ее приложении к гетерогенному катализу.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	596
II. Проблема «несоответствия давлений»	598
III. Проблема «размерного эффекта»	608
IV. Изучение структуры активных центров в пористых катализаторах	615
V. Развитие методов направленного синтеза высокоактивных катализаторов	620
VI. Заключение	624

I. Введение

Традиционно под понятием «наука о поверхности» (русскоязычный аналог хорошо известного термина «Surface Science») понимается использование специфических физических методов для исследования структуры и состава поверхности твердого тела, так называемых поверхностно-чувствительных методов. В отличие от стандартных физических методов изучения вещества, эти методы позволяют получить информацию не обо всем объеме вещества, а лишь о нескольких поверхностных слоях (до 10 нм). Активное развитие данной области началось еще в 1970-е годы, когда стали доступными коммерческие высоковакуумные спектрометры, снабженные одним или несколькими устройствами, приспособленными для изучения поверхности. Среди наиболее популярных методов в те годы были электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектрон-

ные спектроскопии (РФЭС и УФЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Их внедрение в практику научного эксперимента по изучению поверхности твердого тела позволило выйти на атомарно-молекулярный уровень получаемой информации. Представления об основах физических методов исследования поверхности (ФМИП) и конкретные примеры исследований, отражающие тенденции развития данного научного направления в конце XX в., прекрасно изложены в обзорных статьях юбилейного выпуска журнала «Surface Science», изданного в 1994 г. к тридцатилетию со дня его основания.¹

В приложении к катализу основной задачей науки о поверхности на тот момент стало изучение процессов взаимодействия простых газов (CO, O₂, NO, C₂H₄ и др.) с чистыми монокристаллическими поверхностями металлов (Pt, Pd, Ag, Cu) (см. работы^{2–4} и ссылки в них), что привело к идентификации огромного числа типов адсорбированных частиц и пониманию широкого круга поверхностных явлений, таких как физическая и химическая адсорбция, реконструкция поверхности, латеральные взаимодействия в адсорбированных слоях, химические взаимодействия на поверхности.

Результаты этих исследований представляли большой интерес для катализаторов, которые начали использовать накопившиеся знания об «интимной» жизни атомов и молекул в своих работах по улучшению свойств катализаторов. Теперь, прежде чем приступить к молекулярному дизайну

В.И.Бухтияров. Доктор химических наук, заведующий лабораторией исследования поверхности ИК СО РАН. Телефон: (383)330–6771, e-mail: vib@catalysis.nsk.su

Область научных интересов: гетерогенный катализ, исследование поверхности, физико-химические свойства наносистем.

Дата поступления 17 апреля 2007 г.

катализаторов с улучшенными свойствами, исследователи сначала изучали взаимодействие реакционной среды с гладкой поверхностью твердого тела, чтобы понять природу каталитического действия того или иного активного компонента в той или иной каталитической реакции. В последнее время такой подход, названный фундаментальным в противоположность эмпирическому, получил широкое распространение.

Однако, несмотря на атомарно-молекулярный уровень получаемых с помощью ФМИП результатов, их эффективное использование для описания реальных каталитических процессов затруднено по двум причинам, получившим в международной литературе устоявшиеся названия «pressure gap» и «material gap», которым в отечественной литературе соответствуют термины «несоответствие давлений» и «размерный эффект». Первая причина — разница в давлениях, при которых проводят большинство исследований поверхности ($P \leq 10^{-6}$ мбар) и при которых обычно протекают реальные каталитические процессы ($P \geq 1$ мбар). В результате в условиях проведения экспериментов концентрации интермедиатов реакций, а также скорости протекания отдельных стадий каталитического процесса могут быть существенно ниже порога чувствительности используемых физических методов. Получаемая в этом случае информация не всегда адекватно отражает суть химических процессов, протекающих на поверхности реально работающего катализатора.

Другой проблемой, с которой сталкивалось большинство исследователей, работающих в области науки о поверхности, было использование в качестве объектов изучения каталитических процессов монокристаллов металлов, в то время как реальные катализаторы представляют собой малые частицы металла, нанесенные на поверхность инертной матрицы-носителя. Последнее обстоятельство, связанное с желанием повысить коэффициент использования металла за счет увеличения отношения поверхность/объем (все гетерогенные каталитические реакции протекают на поверхности твердого тела), привело к тому, что на практике стали применять металлические частицы, размеры которых были настолько малы (3–5 нм), что необходимо было принимать во внимание отклонение свойств дисперсного металла от свойств массивного образца («размерный эффект»).

Начиная с конца 1980-х годов, решению этих проблем стало уделяться большое внимание. Были созданы реакторы и ячейки высокого давления, интегрирование которых в стандартное сверхвысоковакуумное (СВВ) оборудование сделало возможным измерение скорости каталитических реакций при атмосферных давлениях с последующим (*ex situ*) анализом поверхностного состава катализатора в отсутствие контакта последнего с воздухом. Это позволяло изучать химический состав и морфологию поверхности до и после каталитической реакции, а затем сопоставлять обнаруженные изменения с каталитической активностью изучаемого образца. Пример применения комбинированного *ex situ* подхода можно найти в статьях^{5–7}, авторам которых удалось решить проблему «несоответствия давлений» в реакции окисления СО на поверхности Ru(0001). Использование методов температурно-программируемой десорбции (ТПД), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), ДМЭ и РФЭС позволило им показать, что чистая поверхность Ru(0001), которая была неактивной в СВВ-экспериментах, под воздействием реакционной среды трансформируется в оксидную поверхность RuO_x. Последняя оказалась более активной в реакции окисления СО, чем такой традиционно используемый для этих целей металл, как платина. В СВВ-условиях данная фаза не могла быть сформирована. Другим примером, доказывающим эффективность предложенного подхода к исследованию модельных каталитических систем,

являются работы Кэмпбелла и соавт.^{8–10} по адсорбции кислорода и этилена на гранях (111) и (110) монокристаллов серебра. Конструкция использованного в этих работах электронного спектрометра позволяла с высокой скоростью (менее чем за 20 с) перемещать образец из микрореактора высокого давления в высоковакуумную аналитическую камеру, где подготовленная поверхность исследовалась различными физическими методами. Однако в подобных экспериментах сохранялся основной недостаток пост-реакционного анализа: вакуумирование (откачка реакционной среды) приводило к исчезновению слабосвязанных адсорбированных частиц (за счет их десорбции), которые могли определять активность изучаемого катализатора в реакционных условиях.

Принципиально другой подход к решению проблемы «несоответствия давлений» был использован британской компанией «Vacuum Generators», являющейся признанным лидером в производстве высоковакуумного оборудования. Этой компанией был сконструирован и изготовлен электронный спектрометр «высокого давления»,[†] в котором была реализована возможность записи фотоэлектронных спектров в режиме *in situ* при давлениях до 1 мбар,¹¹ что на 6 порядков выше, чем в серийных спектрометрах. При использовании этих спектрометров, работающих при давлениях, близких к давлениям каталитических реакций, появляется возможность получения количественных корреляций между каталитическими характеристиками изучаемого образца и составом адсорбированных на его поверхности слоев. Очевидно, что такой подход к решению проблемы «несоответствия давлений» является более перспективным.

Необходимость рассмотрения размерного эффекта стала очевидной еще в середине прошлого столетия, когда в процессе изучения зависимости каталитических свойств нанесенных металлических катализаторов от размера частиц активного компонента (см., работы^{14,15} и ссылки в них) было обнаружено, что скорость многих каталитических реакций, отнесенная к одному поверхностному атому, варьируется при изменении размера нанесенных металлических частиц. Такие реакции были названы Бударом¹⁵ структурно-чувствительными, в отличие от структурно-нечувствительных реакций, скорость которых не зависела от размера металлических частиц. Обнаружено, что размерный эффект может иметь как положительный (скорость реакции увеличивается при уменьшении размера нанесенных металлических частиц), так и отрицательный (скорость уменьшается) характер. Именно размерные эффекты явились побудительным мотивом для проведения работ, целью которых был анализ электронных, структурных и адсорбционных свойств малых металлических кластеров в сравнении со свойствами массивных металлов.

Однако использование обычных нанесенных катализаторов оказалось неэффективным для достижения быстрого прогресса в данном направлении. Действительно, реальные катализаторы, которые обычно готовят пропиткой носителя с высокой удельной поверхностью водными растворами солей активного компонента с последующей сушкой и восстановлением до металлического состояния, относятся к коллоидным системам, получение воспроизводимых данных на которых затруднено по определению. Этот факт, а также возможность появления нежелательных примесей, входящих в состав носителя и вносимых на стадии приготовления катализатора, по-видимому, объясняют различия в данных по каталитической активности одинаковых каталитических

† Два таких спектрометра были приобретены Валлийским университетом (Кардифф, Великобритания)¹² и Институтом катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (Новосибирск, Россия).¹³

систем, полученных разными авторами.¹⁵ Для того чтобы избежать невоспроизводимости результатов, необходимо многократно повторить синтез нанесенных катализаторов и их последующее тестирование. Кроме того, нужно принимать во внимание, что приготовление серии катализаторов, например, с изменяющимся средним размером металлических частиц, само по себе является длительной процедурой.

Поэтому были разработаны способы воспроизводимого приготовления модельных нанесенных катализаторов, в которых дисперсные частицы металла методом вакуумного испарения наносили на поверхность плоского носителя. В качестве последнего использовали тонкие пленки оксида, выращенные на поверхности металлических монокристаллов, или оксидные монокристаллы.^{16, 17} Действительно, приготовление металлических наночастиц в СВВ-спектрометрах позволяет, с одной стороны, производить предварительную очистку носителя и системы напыления, а с другой, переносить приготовленный образец в зону анализа, исключив его контакт с воздухом. Все это дает возможность избежать внесения примесей и быстро приготовить серию образцов с изменяющимся размером металлических кластеров. Этот способ моделирования реальных катализаторов широко используется для изучения электронных свойств и морфологии металлических наночастиц в зависимости от их размера (см., например, работы^{16–20}). Предприняты также попытки исследовать адсорбцию на дисперсных частицах металлов.^{18–21} Следует отметить, что заложенное уже в самом методе приготовления образцов несоответствие модельного носителя реальному имеет не только отрицательную, но и положительную сторону, так как позволяет изменить химическую природу носителя, например с оксидной на углеродную. При этом появляется возможность использования дополнительных физических методов для изучения адсорбционных свойств металлических кластеров. Например, замена оксидных носителей на графит позволяет использовать метод РФЭС при изучении адсорбции кислорода на металлических кластерах, так как в этом случае относительно слабый сигнал O1s адсорбата не накладывается на доминирующий сигнал от носителей типа Al₂O₃ или SiO₂, а следовательно, можно идентифицировать формы адсорбированного кислорода, основываясь на анализе спектров O1s.

Низкая удельная поверхность монокристаллов делает невозможным измерение удельной каталитической активности приготовленных образцов во многих каталитических реакциях. Однако без сопоставления данных, полученных с использованием модельных объектов, с каталитическими свойствами реальных катализаторов, нельзя понять природу каталитического действия металлов. Помочь сделать этот последний шаг и состыковать модельные исследования, проводимые методами науки о поверхности, с реальным катализом может изучение реакционной способности малых кластеров по отношению к реагентам и продуктам реакции, причем в зависимости от размера каталитических частиц.

Таким образом, при изучении природы каталитического действия металлов эффективен подход, изображенный схематично на рис. 1. Начинать исследования предлагается с хорошо упорядоченных монокристаллов в условиях сверхвысокого вакуума, а далее двигаться по пути увеличения давления реакционной смеси (слева направо) и в направлении изменения природы изучаемого объекта (сверху вниз). Движение слева направо означает устранение проблемы «несоответствия давлений», а сверху вниз — проблемы «размерного эффекта». В завершение исследований необходимо с помощью ФМИП изучить структуру активного центра в реальных катализаторах в ходе его формирования, активации и дезактивации и сопоставить полученные данные с результатами модельных исследований.

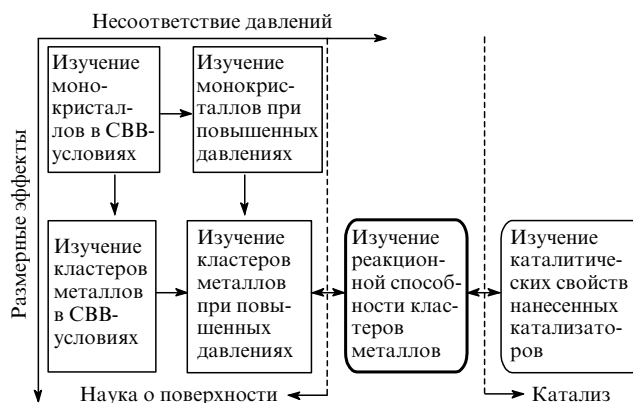


Рис. 1. Схематическое изображение исследовательского подхода, нацеленного на установление взаимосвязи структура – активность в гетерогенных катализаторах.

Очевидно, что для получения достоверных данных о строении реальных катализаторов необходимо использовать не только ФМИП, но и методы, применяемые для изучения объемных объектов, такие как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновская дифракция, а также методы, основанные на поглощении рентгеновских лучей (EXAFS, XANES).

Приведенные ниже примеры исследований, выполненных в последние годы в лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН и в других научных центрах, являющихся общепризнанными лидерами в данной научной области, призваны продемонстрировать, что предлагаемый подход отражает современные тенденции развития науки о поверхности в ее приложении к катализу и позволяет приблизиться к установлению взаимосвязи структура – активность в гетерогенных катализаторах и, в конечном итоге, к направленному синтезу высокоактивных и высокоселективных катализаторов, проявляющих повышенную стабильность по отношению к дезактивации.

Следует, однако, отметить, что при реализации данного подхода на практике возникает ряд нетрадиционных для науки о поверхности методических проблем, затрудняющих извлечение желаемой информации. Пути решения этих проблем зачастую строго индивидуальны и не могут быть стандартизованы. Именно поэтому в описании экспериментального материала нами будет сделан акцент (несколько больший по сравнению с традиционными обзорами) на рассмотрение технических деталей проведения экспериментов.

II. Проблема «несоответствия давлений»

Как отмечалось во Введении, наиболее оптимальным способом решения проблемы «несоответствия давлений» является развитие или модернизация физических методов исследования поверхности с целью проведения экспериментов в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в ходе реакции.^{22–38} Среди методов, позволяющих проводить исследования при давлениях, близких к давлению реальных каталитических реакций ($P > 0.1$ мбар), следует выделить отражательно-абсорбционную ИК-спектроскопию,^{22–24} в том числе в режиме поляризационной модуляции,^{23, 24} спектроскопию генерации суммарной частоты (ГСЧ),^{25–28} спектроскопию края поглощения рентгеновских лучей,^{29–31} рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию^{11–13, 32–36} и сканирующую туннельную микроскопию.^{37, 38}

Особое место в данном списке занимает рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, которая является одним из лучших аналитических методов изучения химического состава и электронной структуры поверхности твердого тела. Физический предел давлений, при котором могут быть измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры, определяется средней длиной свободного пробега фотоэлектронов. Последняя составляет несколько миллиметров при давлении 1 мбар. Вместе с тем рабочее давление большинства РФЭ-спектрометров составляет $\sim 10^{-9}$ мбар, что необходимо для нормальной работы рентгеновской трубки, энергоанализатора и вторичного электронного умножителя. Сложности в конструировании спектрометра, в котором бы удалось выполнить эти два условия, долгое время не позволяли реализовать возможности метода РФЭС для *in situ* измерений. Лишь в последние годы ситуация изменилась, и в настоящий момент в мире существует несколько исследовательских групп, у которых имеется возможность измерять РФЭ-спектры в диапазоне давлений от 10^{-9} мбар до 1 мбар.^{11–13, 32–36} Один из таких спектрометров высокого давления, специально разработанный для этих целей компанией «Vacuum Generators», эксплуатируется в Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН. Его первоначальная адаптация к проведению *in situ* исследований каталитических реакций при давлениях до 10^{-2} мбар была осуществлена в лаборатории металлических катализаторов.¹³ Последующая модернизация спектрометра позволила увеличить давление газовой фазы во время проведения измерений до 0.2–0.3 мбар (см.^{34–36}) (это лишь в несколько раз меньше максимальных давлений, применяющихся в современных спектрометрах, в которых используются стационарные источники синхротронного излучения[‡] ALS (Беркли, США)³³ и BESSY (Берлин, Германия)³⁵).

Рассмотрим несколько примеров применения РФЭС для изучения механизмов каталитических реакций в режиме *in situ*.

1. Взаимодействие СО с поверхностью Pd

В качестве первого примера рассмотрим комбинированное использование методов РФЭС и спектроскопии ГСЧ для исследования взаимодействия СО и СН₃ОН с поверхностью палладия в широких диапазонах температур и давлений. Одновременное использование нескольких взаимодополняющих методов отвечает современным тенденциям развития науки о поверхности, так как позволяет повысить достоверность получаемой информации. Генерация суммарной частоты при облучении исследуемой поверхности излучением двух импульсных лазеров с длинами волн в видимой и ИК-области спектра является достаточно сложным и, несмотря на это, одним из наиболее перспективных нелинейно-оптических методов исследования *in situ* природы адсорбционных комплексов. Физические основы данного метода достаточно подробно описаны в литературе.^{25–28} В ходе проведения экспериментов частота лазерного излучения в видимой области остается постоянной ($\lambda = 532$ нм), а частота ИК-лазера меняется в определенных пределах, что позволяет исследовать колебательные «резонансы» ГСЧ, непосредственно связанные с возбуждением колебаний адсорбированных молекул.^{25, 26} Генерация суммарной частоты — нелинейно-оптический процесс второго порядка, который возможен лишь в нецентросимметричной среде. Требование нецентросимметричности всегда выполняется

для границы раздела и, как правило, не выполняется для изотропной газовой среды и объемной фазы, что обеспечивает предельную поверхностную чувствительность данного метода. В соответствии с правилами отбора в ГСЧ-спектрах проявляются колебания, активные как в ИК-спектроскопии, так и в спектроскопии КР. Несомненным достоинством данного метода является возможность получать *in situ* колебательные спектры адсорбатов при повышенных давлениях (вплоть до атмосферного).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, в свою очередь, обеспечивает прямую количественную информацию о химическом составе адсорбционного и приповерхностных слоев катализатора, в том числе при повышенных давлениях (см. выше).

Механизм активации связи С—О на поверхности переходных металлов привлекает пристальное внимание исследователей, работающих в области гетерогенного катализа. Он играет ключевую роль в реакциях гидрирования монооксида углерода и окисления и дегидрирования метанола, лежащих в основе промышленных процессов производства углеводородов, альдегидов, спиртов, водорода и т.д.^{39–44} Так, активация (разрыв) связи С—О является необходимым этапом синтеза углеводородов (процесс Фишера–Тропша). В то же время образование углерода на поверхности катализатора в результате диссоциации СО может приводить к потере им каталитической активности вследствие блокирования активных поверхностных центров. Фактически процесс активации С—О-связи в зависимости от природы катализатора, состава реагентов и реакционных условий определяет активность и селективность указанных выше реакций. С этой точки зрения детальное понимание механизма активации С—О-связи на поверхности переходных металлов несомненно помогает предсказывать каталитическое действие и, соответственно, создавать более эффективные катализаторы той или иной реакции.

На рис. 2 представлены спектры ГСЧ и РФЭС, измеренные *in situ* в ходе адсорбции СО на атомарно-гладкой поверхности монокристалла Pd(111) при температуре 400 К. При низком давлении ($P_{\text{CO}} = 10^{-6}$ мбар) в ГСЧ-спектре наблюдается линия в области 1910 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям мостиковых молекул СО. В этих условиях в РФЭ-спектре C1s (рис. 2, б) появляется узкая симметричная линия в области 285.6 эВ, которую в соответствии с данными ГСЧ можно отнести к адсорбированным молекулам СО в мостиковом положении. При повышении давления появляется резонанс ГСЧ в области 2075–2080 см^{-1} , что свидетельствует о заселении терминальных состояний вследствие увеличения поверхностной концентрации СО. С ростом давления линия C1s уширяется, и при разложении спектра на индивидуальные компоненты (спектры I' , I'') можно выделить дополнительный сигнал с $E_{\text{св}} = 286.3$ эВ, относящийся к терминальным состояниям СО. Такое отнесение сигналов C1s согласуется с данными работы⁴⁵, в которой методом РФЭС высокого разрешения было показано, что молекулы СО, адсорбированные на поверхности Pd(111) в трех-, двух- и односвязанных состояниях, характеризуются близкими значениями энергии связи C1s: 285.6 ± 0.1 , 285.85 и 286.3 эВ соответственно. Линия C1s в области 290 эВ, появляющаяся при высоких давлениях (спектр 1 на рис. 2, б), относится к монооксиду углерода в газовой фазе и, как правило, наблюдается при $P_{\text{CO}} > 5 \cdot 10^{-2}$ мбар.⁴⁶

На рис. 3 представлены спектры ГСЧ и РФЭС, записанные *in situ* в ходе адсорбции СО на атомарно-гладкой поверхности монокристалла Pd(111) при температуре 200 К и $P_{\text{CO}} = 1$ (ГСЧ) и 0.1 (C1s) мбар. Данные условия (высокие давления и низкие температуры) позволяли достичь максимально возможного покрытия поверхности палладия молекулами СО, равного 0.75 монослоя. При этих условиях в ГСЧ-

‡ Высокая яркость синхротронного излучения позволяет практически достигать теоретического предела давлений в *in situ* экспериментах (1–2 мбар).

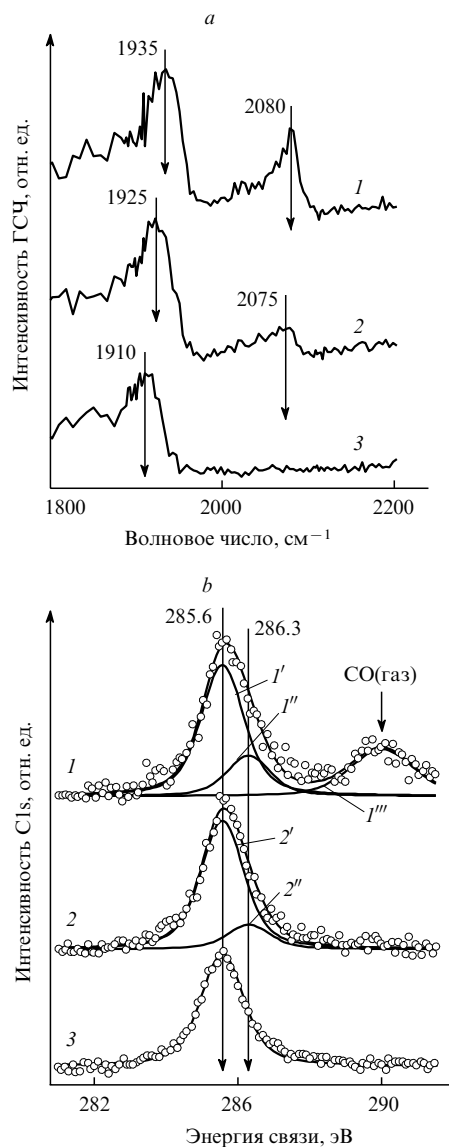


Рис. 2. Спектры ГСЧ (а) и РФЭС C1s (b), записанные *in situ* в ходе адсорбции СО на атомарно-гладкой поверхности Pd(111) при температуре 400 К, в зависимости от P_{CO} . P_{CO} , мбар: а — 1 (1), 10^{-3} (2), 10^{-6} (3); б — 0.1 (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2), 10^{-6} (3). Кривые 1–3 — экспериментальные данные, 1', 1'' и 2', 2'' — разложение экспериментальной кривой на две составляющие, отвечающие мостиковой (1', 2') и терминальной (1'', 2'') молекулам СО; 1''' — составляющая, отвечающая газообразному СО. Здесь и далее все спектры C1s нормированы по интегральной интенсивности соответствующих линий Pd3d.

спектре наблюдаются полосы в области 1895 и 2107 см^{-1} , которые отвечают молекулам СО, адсорбированным в трехсвязанном и терминальном состояниях соответственно. Вывод о появлении на поверхности Pd(111) молекул СО, адсорбированных в терминальном состоянии, следует из сравнения соответствующего C1s-спектра со спектром, полученным при $T = 400$ К и $P_{\text{CO}} = 10^{-6}$ мбар, т.е. в условиях полного отсутствия таких молекул (см. ГСЧ-спектр на рис. 3,а). Разностный спектр (спектр 3 на рис. 3,б), полученный вычитанием C1s-спектра молекул СО, находящихся в трехсвязанном состоянии, из общего спектра, принадлежит исключительно терминальному (односвязанному) состоянию адсорбированного СО. Аналогичный вывод следует из

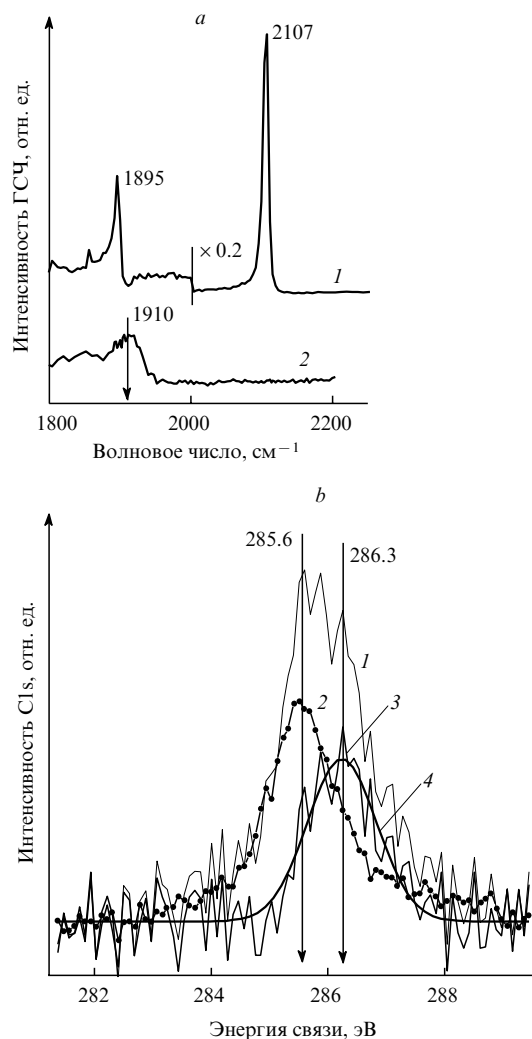


Рис. 3. Спектры ГСЧ (а) и РФЭС C1s (b), записанные *in situ* в ходе адсорбции СО на атомарно-гладкой поверхности Pd(111) при температуре 200 К и давлении 1 мбар (кривая 1) и при температуре 400 К и давлении 10^{-6} мбар (кривая 2). Спектр 3 получен прямым вычитанием соответствующих C1s-спектров, 4 — усредненный спектр 3.

расчета соотношения поверхностных концентраций молекул $\text{CO}_{\text{адс}}$ в трехсвязанном (спектр 2) и терминальном состояниях (спектр 3), которое составляет ~ 1.9 . Это значение близко к значению 2, определенному ранее для структуры $(2 \times 2)\text{-3CO}$, которая отвечает максимальному покрытию поверхности Pd(111) молекулами СО ($\theta = 0.75$ монослоя). Следует также отметить, что четкое выделение в C1s-спектре компоненты, относящейся к терминальному состоянию адсорбированного СО ($E_{\text{св}} = 286.3$ эВ), подтверждает справедливость процедуры разложения спектров, использованной при анализе спектров, приведенных на рис. 2.

Применение спектроскопии РФЭС к *in situ* исследованию адсорбции СО на поверхности Pd(111) позволило также ответить на вопрос — происходит ли диссоциация связи С—О на палладии? Ранее в ряде работ (см., например, ^{47–50}) высказывалось предположение о диссоциативном характере адсорбции СО на поверхности высокодисперсных палладиевых частиц, хотя в независимых исследованиях ^{51–53}, несмотря на образование слабосвязанных состояний СО при адсорбции оксида углерода на поверхности палладиевых частиц размером 2–3 нм, диссоциация СО не наблюдалась.

Одной из причин данного противоречия могло бы быть влияние давления на процесс адсорбции. Так как в условиях СВВ-экспериментов скорость диспропорционирования СО достаточно низка, то не всегда удается зафиксировать продукты диссоциации СО. Действительно, в соответствии с результатами теоретических расчетов, вероятность диссоциации СО на поверхности палладия крайне мала.^{53–55} Однако совместное использование методов ГСЧ и РФЭС свидетельствует о несостоятельности такого объяснения: во всех спектрах C1s, в том числе и записанных *in situ* при давлениях до 1 мбар, обнаруживались линии только от молекулярно-адсорбированных молекул СО.⁴⁶ В случае диссоциации СО или образования карбонильных структур (например, Pd(CO)₂) следовало бы ожидать появления дополнительных сигналов фотоэмиссии в области 284 и 287 эВ соответственно.^{56,57} Таким образом, в диапазоне давлений от 10^{–6} до 1 мбар и температур от 200 до 400 К в ходе *in situ* экспериментов следов диссоциации СО или образования новых адсорбционных состояний на поверхности Pd(111) обнаружено не было.

2. Взаимодействие CH₃OH с поверхностью Pd

Несмотря на то что взаимодействие метанола с поверхностью палладия детально изучалось в течение длительного времени различными группами исследователей, вопрос о механизме разложения метанола до сих пор остается дискуссионным.^{58–70} Большинство авторов сходятся во мнении, что доминирующим маршрутом данной реакции является дегидрирование метанола до СО и Н₂.^{58–62} Было установлено,⁵⁸ что при низкой температуре метанол адсорбируется на поверхности палладия молекулярно, связываясь с поверхностью неподеленной электронной парой атома кислорода. После адсорбции метанола при 170 К на поверхности палладия формируется слой из адсорбированных молекул метанола и формальдегида, а также из метоксигрупп.^{59,60} Исследование процесса разложения метанола на поверхности Pd(111) методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС)⁶¹ и СХПЭЭ⁶² показало, что на первой стадии происходит разрыв О–Н-связи в адсорбированной молекуле метанола с образованием СН₃О-групп, которые при нагревании распадаются на СО и Н₂ путем ступенчатого отрыва атомов водорода. Процесс идет через образование интермедиатов СН₂О и СНО. Аналогичные выводы были сделаны и на основании данных методов ТПД и СХПЭЭ.^{59,60}

Однако ряд авторов полагает, что при разложении метанола на Pd(111) происходит разрыв С–О-связи и образование адсорбированных частиц СН_х (х = 0–3).^{54,63–65} Впервые предположение о возможности диссоциации С–О-связи в молекуле метанола при ее адсорбции на поверхности Pd(111) было высказано авторами работ^{54,63}, которые для изучения процесса использовали методы РФЭС, ВИМС и ТПД. После адсорбции метанола при 110 К (θ ≈ 0.5 монослоя) и последующего нагревания в вакууме до 175 К на поверхности Pd(111) наблюдались частицы СН_{3,адс} (концентрация θ = 0.04 монослоя). При повышении температуры происходило дальнейшее дегидрирование СН₃-групп с образованием частиц СН_{2,адс}, СН_{адс} и С_{адс}.

Использование изотопно-меченных соединений ¹³СН₃¹⁶ОН и ¹²СН₃¹⁸ОН при изучении активации С–О-связи метанола на поверхности Pd(111) методом ТПД с чувствительностью ~0.01 монослоя в широком температурном диапазоне (87–265 К) не подтвердило разрыв С–О-связи метанола.⁶⁴ Было высказано предположение, что возможной причиной наблюдаемых противоречий является различие скоростей разных маршрутов разложения метанола на поверхности палладия. Так как скорость дегидрирования метанола до СО примерно на два порядка выше

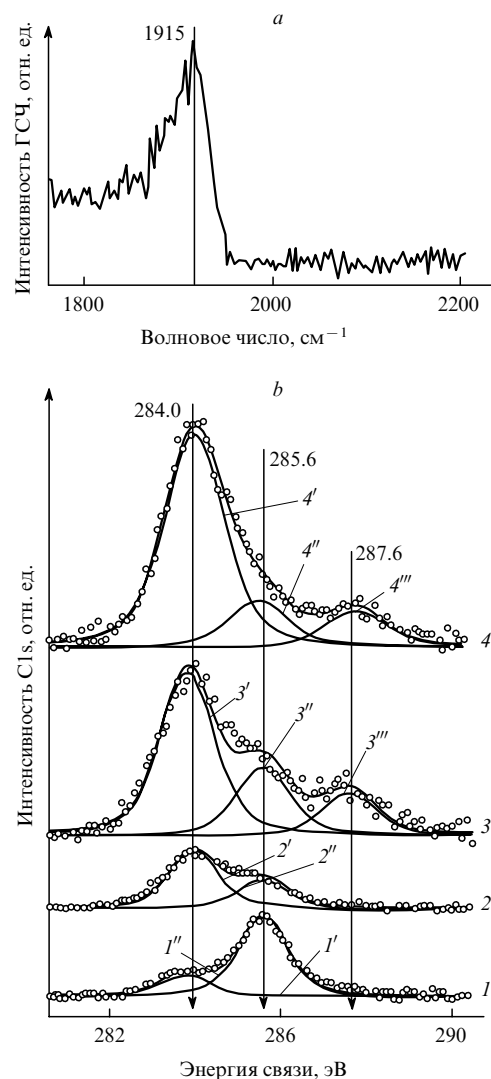


Рис. 4. Спектры ГСЧ (а) и РФЭС C1s (b), записанные *in situ* в ходе разложения метанола на атомарно-гладкой поверхности Pd(111). 1 — $P = 10^{-6}$ мбар и $T = 300$ К; 2 — $P = 10^{-6}$ мбар и $T = 400$ К; 3 — $P = 0.1$ мбар и $T = 300$ К; 4 — $P = 0.1$ мбар и $T = 400$ К. Спектр ГСЧ записан при температуре 300 К и давлении метанола 10^{–6} мбар. Приведены экспериментально полученные спектры C1s (кривые 1–4) и их разложение на составляющие 1', 1'', 2', 2'', 3', 3'', 3''' и 4', 4'', 4'''.

скорости разложения метанола с разрывом связи С–О,⁶⁶ то в СВВ-экспериментах (низкие температуры и малые адсорбционные дозы метанола) практически невозможно зафиксировать образование СН_{х,адс}-фрагментов.

Для проверки данного предположения были проведены РФЭС- и ГСЧ-исследования процесса взаимодействия метанола с атомарно-гладкой поверхностью Pd(111) при варьировании температуры и давления.^{67,68} На рис. 4 представлены спектры ГСЧ (а) и РФЭС C1s (b), измеренные *in situ* в ходе разложения метанола на поверхности Pd(111). Адсорбция метанола при 10^{–6} мбар и комнатной температуре приводит к появлению в спектрах ГСЧ резонанса с частотой колебания 1915 см^{–1}, что соответствует адсорбированным молекулам СО в мостиковом положении с покрытием θ ≈ 0.5 монослоя.^{27,28,45,46,69} В спектре C1s при этом наблюдаются две компоненты с энергиями связи 284 и 285.6 эВ. В соответствии с литературными данными^{45,46,56}, первая линия была отнесена к углеводородным СН_{х,адс} (х = 0–3)

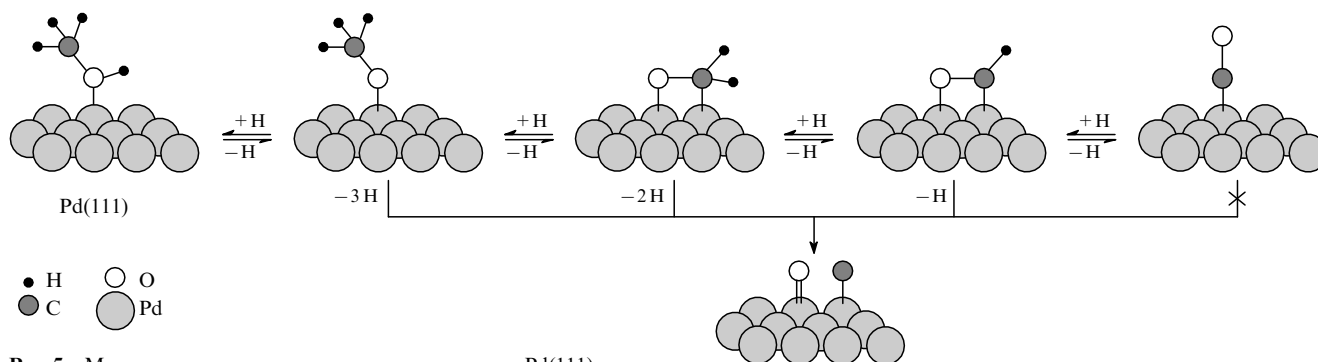


Рис. 5. Модель разложения метанола на поверхности Pd(111).

частицам, а вторая — к кислородсодержащим фрагментам типа $\text{CH}_x\text{O}_{\text{адс}}$ ($x = 0-3$). Количественное совпадение степени покрытия ($\theta \approx 0.5$ монослоя), определенного из относительной интенсивности C1s-сигнала с $E_{\text{св}} = 285.6$ эВ, с данными ГСЧ позволило сузить круг возможных претендентов и отнести сигнал с $E_{\text{св}} = 285.6$ эВ к адсорбированному CO.⁶⁷ Это отнесение подтверждается результатами многочисленных исследований, в которых было показано, что разложение CH_3O -групп до $\text{CO}_{\text{адс}}$ на поверхности палладия происходит уже при температурах 200–250 К.^{60, 62, 70} С течением времени интенсивность сигнала в области 284 эВ непрерывно растет, в то время как интенсивность сигнала при 285.6 эВ остается практически неизменной.

Увеличение температуры до 400 К или давления метанола до 0.1 мбар приводит к резкому увеличению поверхностной концентрации CH_x -частиц (см. рис. 4, б). Так, при температуре 300 К и $P_{\text{MeOH}} = 0.1$ мбар (спектр 3) интенсивность линии C1s ($E_{\text{св}} = 283.8$ эВ) соответствует $\theta \approx 1.0$ монослою. Несмотря на столь высокое покрытие поверхности Pd(111) CH_x -частицами, часть поверхности остается покрытой адсорбированными молекулами CO ($\theta \approx 0.4-0.5$ монослоя). Превышение общего количества адсорбированных частиц (как CH_x , так и CO) сверх монослоя было объяснено либо растворением части углерода в приповерхностном слое палладия,⁷¹ либо образованием трехмерных углеродных структур. При 400 К количество углерода становится еще больше ($\theta \approx 1.5$ монослоя) и наблюдается небольшой сдвиг данной линии в сторону больших энергий связи ($E_{\text{св}} = 284.0$ эВ), что, возможно, связано с превращением углеродистых частиц.

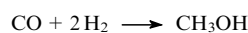
Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что на атомарно-гладкой поверхности Pd(111) активация связи C—O метанола происходит с заметной скоростью и при температурах 300–400 К. С ростом давления скорость разложения метанола и количество адсорбированного углерода растут. Образовавшийся в результате разложения метанола углерод приводит к зауглероживанию поверхности металла и, в конечном итоге, к полной ее дезактивации, поэтому зафиксировать методом газовой хроматографии при повышенных давлениях (15–30 мбар метанола в атмосфере гелия) продукты разложения метанола (CO и H_2) на поверхности Pd(111) при температурах 300–600 К не удалось даже при их накоплении в течение нескольких часов.⁶⁸ Однако при добавлении кислорода в реакционную смесь наблюдалось быстрое появление продуктов полного окисления метанола — CO_2 и H_2O .

Полученные результаты позволили предложить схему взаимодействия метанола с поверхностью Pd(111). Начальной стадией разложения метанола является разрыв O—H-связи и образование метоксигрупп.^{59, 60, 62, 64} Адсорбированные метоксигруппы, также как и адсорбированные молекулы метанола, связываются с поверхностью палладия за счет

неподеленной электронной пары атома кислорода. Они ориентированы почти перпендикулярно поверхности.⁶² В процессе дальнейшего дегидрирования происходит поворот молекулярной оси адсорбционного комплекса на 90° , так что молекулы формальдегида ($\text{CH}_2\text{O}_{\text{адс}}$) и формила ($\text{CHO}_{\text{адс}}$) ориентируются параллельно поверхности палладия.^{65, 66} Конечный продукт дегидрирования — молекула CO — ориентируется перпендикулярно поверхности. Она связана с атомами металла через атом углерода.^{72, 73}

Обнаруженное в работах^{67, 68} образование углеродистых отложений на атомарно-гладкой поверхности Pd(111) подтверждает справедливость представленного на рис. 5 механизма активации C—O-связи при взаимодействии метанола с поверхностью палладия. Очевидно, что увеличение времени жизни интермедиатов реакции дегидрирования метанола будет приводить к большей вероятности диссоциации связи C—O. По-видимому, именно этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемое увеличение скорости накопления углерода на поверхности Pd(111) при высоких давлениях (см. рис. 4) и при наличии дефектных мест на поверхности нанесенных палладиевых кластеров.⁶⁶

Принимая во внимание принцип обратимости стадий, можно предположить, что в случае реакции гидрирования CO на палладий



также может происходить диссоциация C—O-связи и дезактивация катализатора за счет накопления углеродистых отложений. Действительно, ранее было обнаружено появление соответствующего C1s-сигнала ($E_{\text{св}} \approx 284$ эВ) в РФЭС-спектрах, измеренных *in situ* в процессе взаимодействия смесей $\text{CO} + \text{H}_2$ с поверхностью Pd(111).⁷⁴

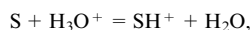
Полученные данные хорошо объясняются в рамках представлений модели Блайхолдера, описывающей взаимодействие CO с поверхностями монокристаллов переходных металлов за счет обмена электронной плотностью между d-орбиталями металла и $5\sigma/2\pi^*$ -орбиталями молекулы CO. Предполагается, что ключевым фактором в таком взаимодействии, особенно в обратном донировании электронов с d-орбиталей металла на $2\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь CO, является геометрия адсорбционного комплекса. В случае адсорбированного CO расположение молекулы перпендикулярно к поверхности палладия уменьшает вклад обратного донирования и, как следствие, определяет инертность палладия в диссоциации C—O-связи. В случае дегидрирования метанола (или гидрирования CO) образование интермедиатов типа CH_xO ($x = 1-3$) облегчает перенос электронов металла на $2\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь CO, снижая прочность связи C—O, что и приводит в конечном итоге к ее диссоциации и блокированию поверхности палладия углеродистыми отложениями.

3. Реакция эпексидирования этилена на серебре

Следует отметить, что получение спектральной информации в присутствии реакционной среды над образцом ($P = 0.1$ – 1 мбар) не означает *a priori* проведение реальных *in situ* исследований механизмов каталитических реакций. Действительно, частицы, обнаруживаемые на поверхности катализаторов при повышенных давлениях, не обязательно являются каталитически активными частицами или интермедиатами реакции. Решить данную проблему можно, совместив изучение состояния поверхности катализатора с тестированием его каталитических свойств (активность и селективность) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии. Эффективность данного подхода может быть продемонстрирована на примере исследования эпексидирования этилена на серебре методами масс-спектрометрии и спектроскопии (РФЭС, УФЭС, Оже и XANES).^{30, 75–77}

Несмотря на огромное число работ, посвященных изучению реакции эпексидирования этилена на серебре физическими методами исследования поверхности,^{8–10, 12, 13, 78–82} ряд ключевых вопросов, касающихся механизма реакции, продолжает дискутироваться в литературе. Недавние кинетические исследования позволили прояснить некоторые вопросы, однако отсутствие прямых экспериментальных данных не позволяет считать проблему полностью решенной. В частности, не установлены природа эпексидирующего этилен кислорода^{8–10, 78–79} и структура ключевого интермедиата, приводящего к образованию этиленоксида.^{78–82} В качестве последнего могут выступать оксаметаллацикл^{81, 82} и адсорбированный в виде π -комплекса этилен.^{78–80} Все это подчеркивает актуальность проведения *in situ* измерений в ходе протекания реакции с целью установления прямых количественных корреляций между выходом этиленоксида и составом поверхности. Именно этим объясняется появление в последнее время работ по изучению эпексидирования этилена на серебре методами РФЭС и реакционной масс-спектрометрии с переносом протона (ППРМС),^{75–77} которые были выполнены в Институте катализа СО РАН в сотрудничестве с Департаментом неорганической химии Института им. Фрица Габера (Берлин, Германия).

На рис. 6 представлены зависимости парциального давления этиленоксида и этилена в реакционной ячейке фотоэлектронного спектрометра от температуры и времени. Последние участки зависимостей были измерены в потоке чистого этилена (O_2 не подавался) при $T = 470$ (a) и 520 К (b) соответственно. Значения давлений были вычислены из соответствующих сигналов ППРМС с $m/z = 45$. Ионизация молекул для последующего масс-спектрометрического анализа в этом, нечасто используемом, варианте метода масс-спектрометрии осуществлялась через перенос протона с ионов H_3O^+ , генерируемых в специальном источнике, на молекулы анализируемого вещества. В результате реакции



где S — субстрат, образуется молекулярный ион SH^+ , масса которого на 1 а.е.м. больше (добавился один протон) массы иона, регистрируемого в обычном варианте масс-спектрометрического анализа. Сам механизм ионизации делает очевидным тот факт, что в масс-спектры будут вносить вклад только те вещества, которые имеют большее сродство к протону, чем гидроксоний-ион, например этиленоксид, но не CO_2 . Кроме того, в данном методе ионизации практически не происходит фрагментации молекул на низкомолекулярные ионы, что облегчает количественный анализ масс-спектров. Еще одним преимуществом метода ППРМС является его высокая чувствительность к органическим молекулам, таким как этиленоксид. Детальное описание этого варианта метода масс-спектрометрии можно найти в работе⁸³.

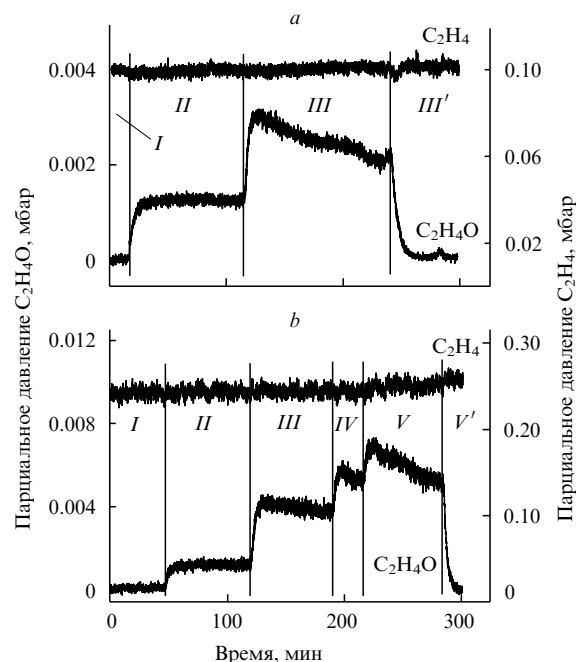


Рис. 6. Изменение масс-спектрометрических сигналов этиленоксида и этилена в зависимости от температуры при $P_{C_2H_4} = 0.1$ (a) и $P_{C_2H_4} = 0.24$ мбар (b) (давление кислорода в обоих случаях составляло 0.25 мбар)

T , К: 370 (I), 420 (II), 470 (III), 500 (IV), 520 (V). Последние участки спектров (области III' и V') были записаны после остановки потока O_2 . Масс-спектрометрические сигналы были конвертированы в парциальные давления (см. текст).

Из ППРМС-данных, представленных на рис. 6, a, можно заключить, что сигнал этиленоксида, незначительный при температурах ≤ 370 К, надежно детектируется уже при $T = 420$ К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к скачкообразному увеличению парциального давления этиленоксида, однако при $T \geq 470$ К со временем наблюдается медленное, но постоянное падение парциального давления C_2H_4O , что объясняется дезактивацией образца при этих температурах. После остановки потока кислорода интенсивность ППРМС-сигнала от этиленоксида быстро падает до фоновых значений. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что уже в диапазоне давлений 0.01–0.24 мбар этиленоксид образуется в качестве продукта каталитической реакции прямого окисления этилена на серебре, причем скорость реакции эпексидирования этилена увеличивается с увеличением температуры. Этот вывод подтверждается также результатом тестового эксперимента, в котором было показано, что в отсутствие серебра этиленоксид не образуется даже при нагревании этилена в диапазоне температур 300–600 К. Для анализа состава адсорбированных слоев на участках с постоянной температурой (см. рис. 6) был получен полный набор РФЭС-спектров.⁷⁷

Соответствующие O1s- и Cls-спектры, измеренные *in situ* при $P_{C_2H_4} = 0.1$ мбар и $P_{O_2} = 0.25$ мбар, представлены на рис. 7. Все спектры O1s были нормированы на интегральную интенсивность спектра $Ag3d_{5/2}$. Можно видеть, что при 370 К в РФЭС-спектры дает вклад один тип кислородсодержащих частиц, о чем свидетельствует один O1s-пик с $E_{св} = 530.5$ эВ, и три типа углеродсодержащих частиц, которым отвечают три пика в спектре Cls с $E_{св} = 284.2, 285.8$ и 287.3 эВ соответственно (рис. 7, a, b, спектры 1). При нагревании образца до 420 К спектры изменяются кардинальным образом: в этих условиях спектр O1s характеризуется основным пиком при

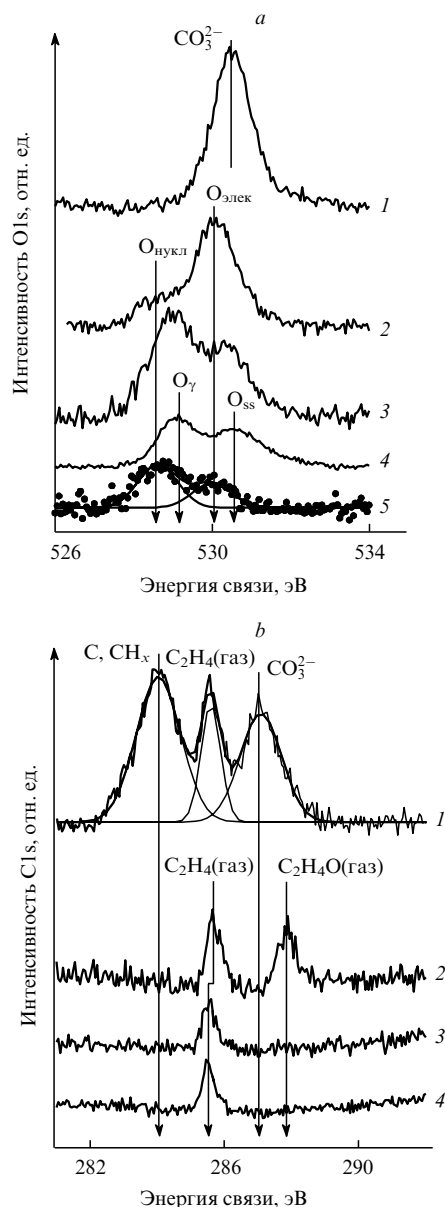


Рис. 7. РФЭ-Спектры O1s (a) и C1s (b), измеренные *in situ* в реакционной смеси $C_2H_4 + O_2$ при $P_{C_2H_4} = 0.1$ мбар и $P_{O_2} = 0.25$ мбар, в зависимости от температуры.

T , К: 370 (1), 420 (2), 470 (3). Спектр 4 измерен при 470 К в потоке этилена после прекращения подачи O_2 . Разностный спектр O1s (кривая 5 и ее составляющие) показывает только те сигналы, которые наблюдаются на поверхности Ag в реакционных условиях.

530.0 эВ и плечом при 528.5 эВ, в то время как в спектре C1s наблюдаются две узкие линии с $E_{св} = 285.8$ и 287.9 эВ (рис. 7, спектры 2). При дальнейшем увеличении температуры до 470 К форма спектра O1s усложняется, что предполагает появление дополнительных O1s-сигналов от других типов кислородсодержащих частиц (рис. 7, a, спектр 3). При удалении кислорода из газовой фазы в спектре O1s проявляются два пика с $E_{св} = 529.1$ и 530.6 эВ (рис. 7, a, спектр 4). Разностный спектр O1s (спектр 5 на рис 7, a), полученный в этих условиях, показывает, что происходит исчезновение двух пиков O1s с $E_{св} = 530.0$ и 528.5 эВ, регистрируемых в реакционных условиях при более низких температурах. В C1s-спектре, записанном в потоке чистого этилена

(рис. 7, b, спектр 4), регистрируется единственный сигнал при 285.8 эВ.

Следует отметить, что большое число спектральных линий и, как следствие, сложность их отнесения при интерпретации спектров, полученных *in situ*, является общей проблемой, решение которой требует привлечения результатов, полученных ранее в классических адсорбционных экспериментах, а в некоторых случаях даже требует постановки таких экспериментов. Реакция эпоксидирования этилена является хорошим примером, позволяющим продемонстрировать причины необходимости привлечения таких данных.

Действительно, несмотря на кажущуюся сложность наблюдаемой картины изменения РФЭ-спектров с температурой, многочисленные литературные данные^{8–10, 78–81, 84–86} обеспечивают достоверное отнесение наблюдаемых в РФЭ-спектрах линий к поверхностным и газообразным частицам. Отличить сигнал газообразных молекул в РФЭ-спектрах, концентрация которых становится заметной при $P > 0.05$ мбар,^{33–36} от сигналов адсорбированных частиц можно, если принять во внимание заметно меньшую полную ширину на полувысоте (пшпв) линий, относящихся к молекулам в газовой фазе по сравнению с линиями адсорбированных частиц. Именно поэтому, а также с учетом возможного состава реакционной смеси в условиях каталитической реакции, линии с $E_{св} = 285.7$ и 287.9 эВ в C1s-спектрах (спектр 2) были отнесены к газообразным этилену и этиленоксиду.⁷⁷ О близких значениях энергии связи в газообразных этилене и этиленоксиде ($\Delta E_{св} \approx 2$ эВ) сообщалось ранее в работе⁸⁵. Дополнительным аргументом в пользу такого отнесения является наблюдаемый эффект прекращения подачи кислорода — интенсивность сигнала от газообразного этилена ($E_{св} = 285.8$ эВ) остается неизменной, в то время как интенсивность сигнала, отнесенного к этиленоксиду, падает до фонового уровня (рис. 7, b, спектр 4), что находится в полном соответствии с исчезновением одного из реагентов. Обнаружение в РФЭ-спектрах сигнала этиленоксида в газовой фазе является большим достоинством *in situ* эксперимента, так как позволяет подтвердить правильность отнесения ППРМС-сигнала с $m/z = 45$ к этиленоксиду, а не к его изомеру — ацетальдегиду, об образовании которого сообщалось в работах^{8–10, 12, 13}.

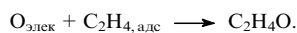
Остальные сигналы в C1s- и O1s-спектрах (см. рис. 7) были отнесены к адсорбированным частицам,⁷⁷ причем в качестве дополнительных критериев их отнесения использовались температурные интервалы их существования. Так, отнесение пиков при ~ 530.5 (O1s-спектр) и ~ 287.5 эВ (C1s-спектр), наблюдаемых при $T = 370$ К, к поверхностным карбонатам CO_3^{2-} было сделано не только на основании значений энергии связи, но и на основании их исчезновения при увеличении температуры до 420 К.⁸ Кроме того, атомное отношение O : C = $2.8 \div 2.9$, вычисленное из относительных интенсивностей соответствующих сигналов в РФЭ-спектрах, оказывается близким к стехиометрическому для карбонатов (3.0). Еще один пик, наблюдающийся в C1s-спектре при 370 К ($E_{св} = 284.2$ эВ), был приписан к углеродным отложениям (элементный углерод, углеводородные остатки), которые, как хорошо известно, могут накапливаться на поверхности серебра при невысоких температурах. Был сделан вывод,⁷⁷ что именно блокирование поверхности серебра углеродными отложениями и адсорбированными карбонатными группами объясняет отсутствие активности серебра в экспериментах, проводимых при температурах ниже 370 К (см. рис. 6).

Учитывая отсутствие пиков в спектрах C1s, относящихся к адсорбированным частицам, при проведении эксперимента

§ Известно, что карбонат-анионы, адсорбированные на серебре, устойчивы только при температурах ниже 420 К.^{13, 78, 84}

при $T > 370$ К, сигналы в спектрах O1s были отнесены к атому кислорода. Отнесение линий с $E_{\text{св}}(\text{O1s}) = 528.5$ и 530.0 эВ к нуклеофильной и электрофильной формам адсорбированного кислорода соответственно было сделано на основании более ранних публикаций, в которых изучалось воздействие реакционной среды на поверхность серебряной поликристаллической фольги.^{75, 76, 79} Линия с $E_{\text{св}}(\text{O1s}) \approx 529.0$ эВ была приписана к так называемой O_γ -форме, которая была детально исследована в работах Шлегля и соавт.,^{86, 87} посвященных изучению реакции частичного окисления метанола на серебре. Данная форма была описана как сильносвязанный атомарный кислород, замещающий атомы серебра в ГЦК-решетке металла. Второй сигнал в спектре O1s, появляющийся при $T > 470$ К, относится к приповерхностному кислороду O_{ss} (или O_β),[†] внедренному в октаэдрические пустоты приповерхностных слоев ГЦК-решетки серебра. Подповерхностное расположение O_γ - и O_β -форм кислорода объясняет их инертность по отношению к этилену; именно эти формы кислорода остаются на поверхности серебра после прекращения подачи O_2 . В противоположность этому, нуклеофильная ($\text{O}_{\text{нукл}}$) и электрофильная ($\text{O}_{\text{элек}}$) формы кислорода (см. разный спектр 5 на рис. 7,а) быстро исчезают с поверхности катализатора в отсутствие O_2 в реакционной среде, что является свидетельством их высокой активности в реакции окисления этилена.

Для того чтобы выяснить роль нуклеофильной и электрофильной форм кислорода в реакции окисления этилена, было проведено количественное сопоставление данных РФЭС и ППРМС, полученных в ряде экспериментов с изменяющимися соотношениями $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2$ в газовой реакционной смеси. В качестве количественной меры поверхностной концентрации той или иной формы кислорода использовалась интенсивность соответствующего пика, нормированная на интенсивность линии $\text{Ag}3d_{5/2}$. Последняя процедура была необходима для того, чтобы учесть эффект ослабления сигнала РФЭС в газовой фазе при изменении состава и давления реакционной смеси. Выход этиленоксида выражался через его парциальное давление. Сопоставление относительного содержания нуклеофильной и электрофильной форм кислорода с выходом этиленоксида представлено на рис. 8. Можно видеть хорошую корреляцию содержания электрофильного кислорода с выходом этиленоксида: чем выше отношение $\text{O1s}/\text{Ag}3d_{5/2}$ для сигнала с $E_{\text{св}}(\text{O1s}) = 530.0$ эВ, тем выше парциальное давление $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Эта зависимость может быть легко аппроксимирована прямой линией, выходящей из точки начала координат. Обнаруженная корреляция доказывает участие электрофильной формы адсорбированного кислорода в образовании этиленоксида, что подтверждает механизм реакции эпексидирования, предложенный в работе⁷⁹.



Отметим, что линейная зависимость выхода этиленоксида от поверхностной концентрации электрофильного кислорода наблюдалась и при других температурах (470 и 520 К),⁷⁷ причем угол наклона соответствующих прямых увеличивался с повышением температуры. Из этих данных были рассчитаны энергии активации реакции эпексидирования, которые оказались в отличном согласии с литературными значениями $E_{\text{акт}}$ реакции эпексидирования на реальных $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах,^{8–10, 78, 82} особенно с уменьшением значения $E_{\text{акт}}$ с 14 до $11.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при увеличении температуры от 450 до 500 К.^{77, 82}

[†] Согласно классификации, используемой в ранних работах^{86, 87}, эта форма кислорода называется O_β .

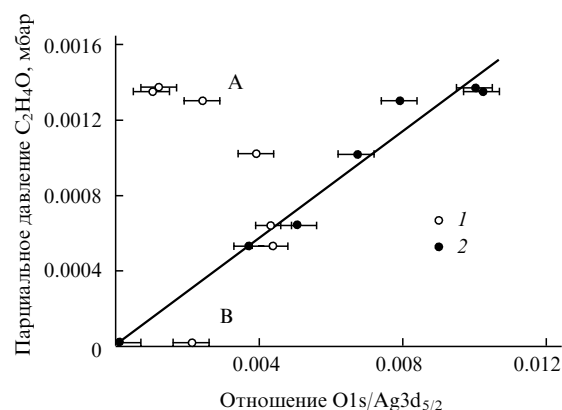


Рис. 8. Выход этиленоксида как функция поверхностной концентрации нуклеофильного (1) и электрофильного (2) кислорода.⁷⁷ Измерения были проведены при $T = 420$ К и различных парциальных давлениях кислорода и этилена.

Более сложная зависимость выхода этиленоксида от поверхностной концентрации кислорода наблюдается для нуклеофильной формы кислорода (см. рис. 8). Было обнаружено, что при одной и той же поверхностной концентрации нуклеофильной формы кислорода ($I(\text{O1s})/I(\text{Ag}3d_{5/2}) \approx 0.02$) каталитическая активность серебра может существенно различаться в разных экспериментах. Так, если в одном эксперименте (точка А на рис. 8) парциальное давление этиленоксида составляет еще регистрируемую величину (0.0013 мбар), то в другом (точка В) — она оказывается существенно ниже порога чувствительности метода ($< 10^{-5}$ мбар). Однако во втором случае использовались низкие давления, при которых концентрация электрофильного кислорода оказывалась пренебрежимо малой. Если принять в расчет только эксперименты, проводимые при давлениях 0.1–1 мбар, то обнаруживается общая тенденция падения выхода этиленоксида с увеличением покрытия поверхности серебра нуклеофильным кислородом. Этот результат может быть объяснен активностью нуклеофильной формы кислорода в реакции полного окисления этилена. Аналогичный вывод был сделан и в более ранних работах^{3, 8–10, 78, 79, 88} на основании данных по титрованию этой формы $\text{O}_{\text{адс}}$ этиленом. Несмотря на проведение многочисленных экспериментов, среди продуктов титрования были зарегистрированы только CO_2 и H_2O . Вместе с тем в других работах^{75, 76, 79} был сделан вывод о том, что нуклеофильная форма играет «положительную» роль в изучаемой реакции эпексидирования этилена, так как она участвует в создании ионов $\text{Ag}^{\delta+}$ (см.^{89, 90}), которые выступают в качестве центров адсорбции этилена, а уже адсорбированный этилен затем реагирует с электрофильным кислородом, давая этиленоксид.

Возможность существования на поверхности серебра двух форм атомарно адсорбированного кислорода была впервые обоснована в работах Картер и Годдарда.^{91, 92} В этих работах на основании квантово-химических расчетов была продемонстрирована устойчивость двух состояний атомарно адсорбированного кислорода — «оксидного» и «оксидрадикального», — электронное строение которых зависит от координации атома кислорода атомами серебра. «Оксидрадикальный» анион активен в реакции селективного окисления олефинов, и, по существу, эквивалентен электрофильному состоянию адсорбированного кислорода. «Оксидный» кислород, как будет показано далее, можно рассматривать как нуклеофильное состояние кислорода.

Особенности химического взаимодействия атомов серебра с электрофильной и нуклеофильной формами кислорода были изучены с использованием спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XANES, в литературе также часто используется термин NEXAFS).^{75,76} Этот метод является элементарно-чувствительным и дает прямую информацию о занятых орбиталях атомов и молекул. В соответствии с дипольными правилами отбора ($\Delta l = \pm 1$), в спектре *K*-края поглощения кислорода появляются переходы, в которых происходит возбуждение электронов с основного уровня $O1s$ на незанятые *p*-орбитали кислорода.⁹³

На рис. 9, *a, b* приведены спектры XANES *K*-края поглощения кислорода, записанные в условиях, обеспечивающих селективное образование только нуклеофильного (спектр 1) или только электрофильного (спектр 4) кислорода. Можно видеть, что в случае $O_{\text{нукл}}$ в спектре XANES наблюдаются два пика в областях ~ 531 и ~ 539 эВ (рис. 9, *a*). В соответствии с литературными данными,^{94,95} наличие узкого резонанса вблизи основного поглощения в области ~ 531 эВ свидетельствует о взаимодействии *2p*-электронов атома кислорода с

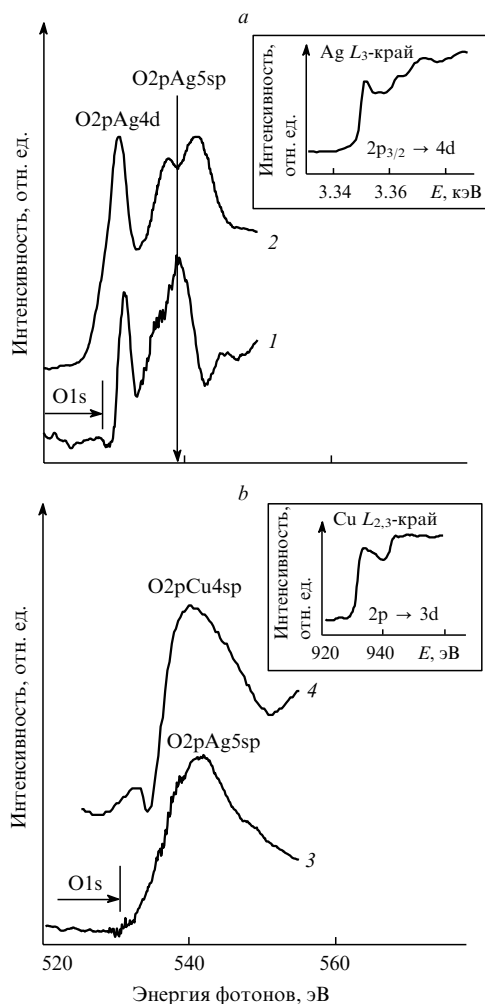


Рис. 9. Спектры *K*-края поглощения нуклеофильной формы кислорода ($O_{\text{нукл}}$) (*a*, спектр 1) и кислорода в составе Ag_2O (*a*, спектр 2), а также электрофильного кислорода ($O_{\text{элек}}$) (*b*, спектр 3) и кислорода, адсорбированного на поверхности меди (*b*, спектр 4).

На врезках представлены спектры *L*-края поглощения Ag_2O и *L*-края поглощения меди после адсорбции кислорода соответственно.^{2,3} Энергии связи $O1s$ по данным РФЭС для соответствующих образцов отмечены горизонтальными линиями.

4d-электронами атомами серебра. Широкий сигнал в области основного края предполагает гибридизацию *p*-электронов кислорода с *5sp*-электронами металла. Наличие узкого предпика подтверждает тот факт, что у $O_{\text{нукл}}$ *2p*-орбитали заполнены не полностью. Действительно, в случае чисто ионной связи $Ag-O$ перенос двух электронов от атомов серебра к атому кислорода должен приводить к электронной конфигурации $O1s^2 2s^2 2p^6$, и переход $1s \rightarrow 2p$, приводящий к появлению предпика, будет формально запрещен. С этой точки зрения определенное из анализа Оже-спектров^{75,76} значение частичного отрицательного заряда на атоме кислорода (~ 1.65 ед. заряда электрона) вполне соответствует его нуклеофильной природе, а участие *4d*-электронов серебра в образовании связи $Ag-O$ в этом случае объясняет ее высокую ионность и наблюдаемый сдвиг линий $Ag3d$ на 0.5 эВ.⁷⁵

Аналогичный вид имеет XANES-спектр кислорода в составе массивного оксида Ag_2O , что указывает на близкое электронное строение $O(Ag_2O)$ и $O_{\text{нукл}}$ (рис. 9, *a*). Участие *4d*-электронов серебра в образовании связи $Ag-O$ в случае Ag_2O подтверждается также появлением «белой линии» вблизи *L*₃-края поглощения серебра (3.352 кэВ, см. врезку), соответствующего разрешенному переходу $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ ($\Delta l = 1$). Увеличение интенсивности этой линии с ростом ионности связи фактически отражает участие *4d*-электронов серебра в образовании связи.^{96,97} Для иона Ag^+ с электронной конфигурацией $4d^{10} 5s^0$ переход $2p_{3/2} \rightarrow 4d$ запрещен. Однако образование химической связи $Ag-O$ приводит к переносу электронной плотности с *4d*- на *5s*-орбитали. В результате электронную конфигурацию иона Ag^+ можно описать как $4d^{10-\delta} 5s^\delta$, что отвечает незанятым *4d*-состояниям вблизи уровня Ферми и объясняет появление узкой полосы поглощения в области 3.352 кэВ.

Квантово-химические расчеты электронного строения оксида Ag_2O (см.⁹⁸) подтвердили экспериментальные данные, полученные методом XANES. Действительно, слабая заселенность уровней Agd_{z^2} - и $Ag5s$ -орбиталей свидетельствует о переносе заряда с атома Ag на атом кислорода и об образовании ионной связи $Ag-O$. Заметим, что такой вид гибридизации (sd_{z^2}) достаточно часто наблюдается для металлов, но редко — для ионных полупроводников типа Ag_2O из-за большой величины энергетической щели между занятой *d*-зоной и незанятыми *sp*-орбиталями. В терминах молекулярных орбиталей можно сказать, что состояния $O2p$ и Agd_{z^2} формируют $pd\sigma$ -связь, а состояния $O2p$ и Agd_{xz}, d_{yz} — $pd\pi$ -связь. Эти орбитали могут гибридизоваться в связывающие и разрыхляющие состояния типа *p*- и *d*-орбиталей. Состояния $Agd_{x^2-y^2}$ и Agd_{xy} остаются несвязывающими.⁹⁸

Спектр XANES электрофильной формы адсорбированного кислорода содержит один широкий пик в области 541 эВ (рис. 9, *b*, спектр 3). Отсутствие сигнала до основного края поглощения (в области ~ 531 эВ) однозначно свидетельствует о том, что в образовании связи $Ag-O$ *4d*-электроны серебра не участвуют, т.е. в этом случае происходит гибридизация *2p*-электронов кислорода только с *5sp*-электронами металла. Напомним, что в соответствующем спектре $Ag3d$ не наблюдается «белой линии», и состояние атомов серебра близко к металлическому⁷⁵ (электронная конфигурация атома серебра — $4d^{10} 5s^1$). У серебра в металлическом состоянии *5s*-электроны делокализованы в зоне проводимости и, по всей видимости, именно они участвуют в образовании химической связи $Ag-O_{\text{элек}}$.

Анализ литературных данных показал, что XANES-спектр кислорода в субоксидном состоянии, адсорбированного на поверхности меди, имеет похожую структуру.⁹⁹ При этом в спектре XANES меди не наблюдается характерной «белой линии» вблизи *L*_{2,3}-края поглощения, как в случае Ag_2O , CuO или Cu_2O , т.е. атомы меди в этом случае действительно сохраняют металлические свойства и в образовании

связи Cu—O участвуют только 4sp-электроны внешней оболочки. Следовательно, в обоих случаях связь М—О имеет ковалентный характер и образуется в результате перекрывания 2p-орбиталей кислорода и внешних sp-орбиталей металла.

Какова же атомная структура адсорбционного комплекса в случае $O_{\text{нукл}}$ и $O_{\text{элек}}$? Анализ литературных данных свидетельствует о том, что энергия связи $O_{\text{нукл}}$ с атомами серебра равна $E_{\text{св}}(O1s) = 528.4 \pm 0.1$ эВ (калибровка относительно линии $Ag3d_{5/2}$ с $E_{\text{св}} = 368.2$ эВ) независимо от структуры поверхности (поликристаллические фольги, монокристаллические поверхности $Ag(111)$, $Ag(110)$, $Ag(100)$ и даже нанесенные на графит частицы серебра). Столь малый разброс экспериментальных данных свидетельствует о единой природе нуклеофильного состояния кислорода, адсорбированного на различных гранях серебра. В то же время большинство авторов сходится во мнении, что образование нуклеофильного состояния кислорода непосредственно связано с реконструкцией поверхности серебра. Так, адсорбция кислорода на грани $Ag(110)$ при температурах 300–500 К приводит к появлению суперструктур типа $Ag(110)-(n \times 1)\text{-O}$, где n уменьшается от 7 до 2 по мере увеличения адсорбционной дозы O_2 .^{78, 100, 101} Использование методов сканирующей туннельной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной дифракции подтвердило реконструкцию поверхности $Ag(110)-(2 \times 1)\text{-O}$ с образованием дополнительных рядов вдоль направления $[001]$: атомы кислорода находятся практически в плоскости дополнительного ряда. Длина связи Ag—O составляет 2.044 Å, что практически совпадает с длиной связи в массивном оксиде Ag_2O (2.05 Å).¹⁰² Наблюдаемое при этом существенное увеличение работы выхода электрона (0.8 эВ) с поверхности серебра, покрытой кислородом (плотность покрытия $\Theta = 0.5$ монослоя), по сравнению с работой выхода электрона с чистой поверхности, свидетельствует о значительном переносе электронной плотности с металла на атомы кислорода.¹⁰⁰ Линейная зависимость изменения работы выхода от степени покрытия поверхности серебра атомарно адсорбированным кислородом свидетельствует о независимости величины дипольного момента (на одну адсорбированную частицу кислорода) от покрытия,¹⁰¹ т.е. электронное строение нуклеофильного кислорода, адсорбированного на поверхности $Ag(110)$, отвечает электронному строению оксидного кислорода и не зависит от покрытия. Адсорбция кислорода в нуклеофильном состоянии на плотноупакованной грани $Ag(111)$ приводит к реконструкции поверхности $p(4 \times 4)$. Большинство авторов считает (см., например, работы^{10, 103, 104}), что природа связи Ag—O в этом случае также близка к таковой в массивном оксиде Ag_2O .

Таким образом, нуклеофильное состояние кислорода образуется на поверхности серебра в результате реконструктивной адсорбции с образованием линейных фрагментов Ag—O—Ag (рис. 10,а). Действительно, угол Ag—O—Ag как в массивном оксиде Ag_2O , так и в поверхностном оксиде (Ag— $O_{\text{нукл}}$ —Ag) близок к 180°. Следовательно, реализуется благоприятная ситуация для достаточно сильного перекрывания 4d-орбиталей серебра с 2p-орбиталями кислорода и значительного переноса заряда. Высокая ионность связи Ag—O, с одной стороны, обеспечивает переход атомов серебра в ионную форму Ag^+ , необходимую для адсорбции этилена, а с другой стороны, определяет нуклеофильные свойства кислорода в реакции эпоксицирования этилена.

Структура электрофильного состояния кислорода менее изучена. Экспериментально подтверждено лишь то, что кислород в электрофильной форме адсорбируется непосредственно на поверхности серебра.^{76, 79, 103} Скорее всего, образование данного состояния происходит без реконструкции поверхности серебра — атом кислорода локализуется в

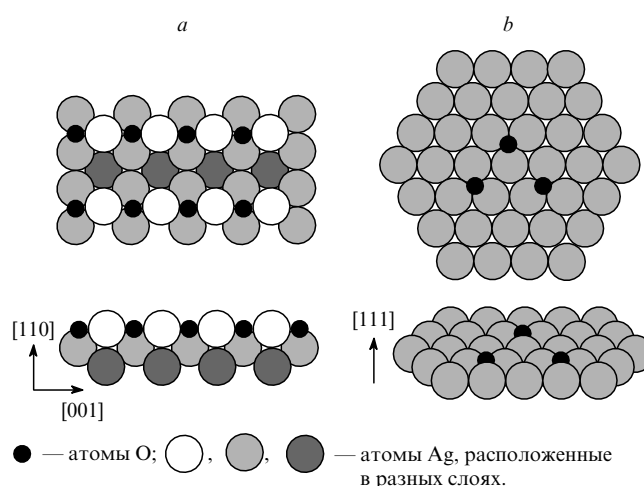


Рис. 10. Структурная модель адсорбированных состояний кислорода.

а — кислород в нуклеофильной форме на реконструированной поверхности $Ag(110)$, б — кислород в электрофильной форме на нереконструированной поверхности $Ag(111)$. Верхние изображения — вид сверху, нижние — вид сбоку.

трехцентровой позиции (рис. 10,б). Так, на грани $Ag(111)$ ранее было обнаружено состояние адсорбированного кислорода с $E_{\text{св}}(O1s) = 530.1$ эВ.¹⁰³ Метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением подтвердил поверхностное расположение данной формы кислорода, а метод дифракции медленных электронов — отсутствие реконструкции поверхности. Отсутствие в спектре $Ag3d$ дополнительных компонент свидетельствует о ковалентном характере связи Ag— $O_{\text{элек}}$.

Предложенная модель хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов. В работах Зильберберга с соавт.^{105, 106} было обнаружено существование устойчивого состояния атомарно адсорбированного кислорода на нереконструированной поверхности $Ag(111)$. Кислород в этом случае располагается над трехцентровой полостью и, соответственно, связывается с тремя атомами серебра (ось третьего порядка задается симметрией поверхности $Ag(111)$). Длина связи Ag—O составляет 2.109 Å (напомним, что длина связи Ag— $O_{\text{нукл}}$ равна 2.044 Å). В этом случае перенос заряда с металла на адсорбат будет намного меньше, чем при связывании Ag с $O_{\text{нукл}}$. Близкое строение имеет и уже упоминавшийся «оксирадикальный» кислород, адсорбированный на грани $Ag(110)$.^{91, 92} В этом случае кислород также локализуется в трехцентровой позиции нереконструированной поверхности, т.е. происходит диссоциативная адсорбция кислорода на серебре без реконструкции поверхности $Ag(110)$. Такое строение адсорбционного комплекса определяет высокую ковалентность связи Ag—O и, соответственно, электрофильные свойства данной формы кислорода в реакции эпоксицирования этилена, что и приводит к образованию этиленоксида.

Подробное описание экспериментов, нацеленных на установление структуры активного центра и механизма реакции эпоксицирования этилена, преследовало одну цель — показать, что проведение *in situ* измерений хотя и сопряжено с большими неопределенностями в интерпретации экспериментальных данных по сравнению с СВВ-экспериментами, но обеспечивает построение корреляционных зависимостей, позволяющих установить взаимосвязь структура—активность в гетерогенном катализе. Очевидно также, что лишь использование нескольких физических методов для изучения

одной и той же системы позволяет надеяться на успех в обнаружении такой взаимосвязи.

4. Реакция парциального окисления метанола в формальдегид на меди

В качестве еще одного примера эффективности установления механизмов каталитических реакций с помощью *in situ* экспериментов можно привести исследование реакции окисления метанола в формальдегид на поверхности меди методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES), РФЭС и масс-спектрометрии.^{29, 35, 107} Даже простой анализ имеющихся в литературе экспериментальных фактов, а именно,

— необходимость активации исходного Cu-катализатора перед началом эксплуатации;

— зависимость маршрута конверсии метанола от соотношения парциальных давлений метанол/кислород в реакционных смесях и последовательности подачи реагентов;

— неселективность стехиометрических оксидов меди (Cu_2O , CuO) в синтезе формальдегида;

— превращение Cu-катализатора в Cu_2O в результате откочки реакционной среды или ее охлаждения с целью замораживания активного состояния поверхности меди; показывает, что формы адсорбированного кислорода, отвечающие за активность меди в реакции селективного окисления метанола, формируются в условиях протекания каталитической реакции. Таким образом, каталитическая система представляет собой динамическую систему, которая существует только в процессе ее контакта с реакционной средой, а следовательно, можно утверждать, что проблема «несоответствия давлений» для данной каталитической системы действительно существует.

Результатом проведенных исследований стала идентификация различных форм адсорбированного кислорода и построение корреляций между концентрацией этих форм и выходом соответствующих продуктов окисления метанола по различным маршрутам (полное и парциальное окисление и т.п.). Среди идентифицированных кислородных форм присутствуют две оксидные (поверхностная и объемная) и одна субоксидная форма. Отнесение последней формы к субоксидному состоянию кислорода основывалось на отсутствии в спектрах XANES сигнала, относящегося к электронному переходу $\text{O}1s \rightarrow \text{O}2p\text{Cu}3d$. Линейная корреляция интенсивности данного сигнала с выходом формальдегида позволила авторам утверждать, что именно эта форма участвует в парциальном окислении метанола.^{29, 107} Построение аналогичных зависимостей для оксидных форм показало отсутствие линейной зависимости выхода формальдегида от интенсивности соответствующих сигналов, на основании чего был сделан вывод о том, что эти формы катализируют полное окисление метанола.

На рис. 11 представлена обобщенная схема состояния поверхности меди в ходе каталитической реакции окисления метанола, на которой показано, какие поверхностные частицы участвуют в том или ином маршруте окисления метанола.¹⁰⁷ Следует отметить, что наличие кислорода в субоксидном состоянии на поверхности меди наблюдалось в спектрах XANES только в присутствии реакционной среды в газовой фазе над образцом, что дополнительно подтверждает важность проведения *in situ* измерений.

Важность исследований состояния активной, функционирующей, поверхности катализаторов (хотя бы и модельных) дополнительно подтверждается появлением в последние годы большого числа монографий и специализированных выпусков журналов, посвященных использованию физических методов для изучения каталитической активности в режиме *in situ*, в которых поверхностно-чувствительные методы занимают достойное место.^{107–111}

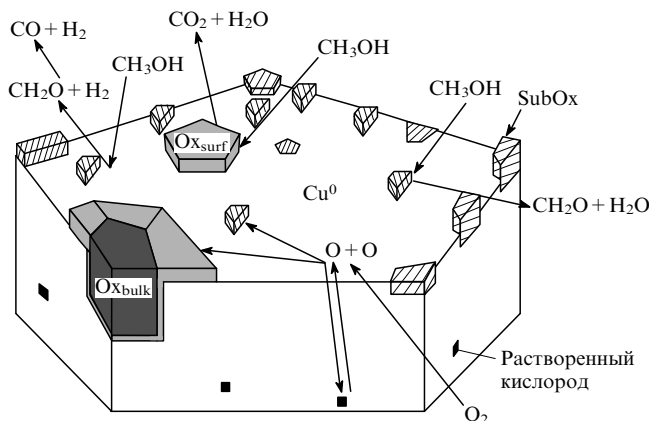


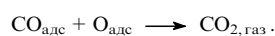
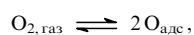
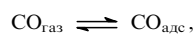
Рис. 11. Модель активной поверхности медного катализатора, показывающая сосуществование различных состояний кислорода.¹⁰⁷ Стрелки показывают пути взаимопревращений различных состояний кислорода и пути взаимодействия CH_3OH (газ) с поверхностью меди. Объемная (O_{xbulk}) и поверхностная (O_{xsurf}) оксидные формы кислорода катализируют превращение метанола в CO_2 и H_2O . Формальдегид образуется при взаимодействии метанола со слабо связанным состоянием кислорода (SubOx), адсорбированного на поверхности металлической меди.

III. Проблема «размерного эффекта»

Промежуточное положение, которое занимают наночастицы в ряду металл – атом, предопределяет отклонение их физико-химических свойств (электронных, магнитных, оптических и др.) от свойств как массивных металлов, так и изолированных атомов. Очевидно, что для исследователей в области катализа наибольший интерес представляет анализ изменения структуры поверхности и электронных свойств металлических катализаторов при переходе от объемных образцов к наночастицам,^{18–20} так как именно эти характеристики определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность образующихся при этом адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность наноструктур в гетерогенном катализе.

1. Реакция окисления CO на наночастицах металлов платиновой группы

Изучение зависимости каталитической активности частиц палладия, нанесенных на поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции окисления CO от среднего размера частиц показало,¹¹² что уменьшение размера частиц с 30 до 5 нм приводит к увеличению скорости реакции в три раза. Данный результат был объяснен с позиций механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда, согласно которому все стадии адсорбции – десорбции в гетерогенной каталитической реакции находятся в равновесии, а скоростьюопределяющей является реакция взаимодействия адсорбированных частиц:



Такой механизм был установлен ранее при изучении реакции окисления CO на монокристаллических поверхностях.^{1, 113} Увеличение скорости реакции окисления CO на наночастицах Pd объяснялось слабым связыванием молекул CO с атомами Pd малых кластеров. Этот вывод основывался на данных сравнительного исследования адсорбции молекул CO на

поверхности монокристалла Pd(111) и на поверхности дисперсного палладия методом температурно-программируемой десорбции (ТПД).^{1,49} Было показано, что спектр ТПД монооксида углерода, адсорбированного на частицах Pd размером 2.5 нм, характеризуется наличием дополнительных слабосвязанных состояний CO с более низкой температурой десорбции по сравнению с состояниями на поверхности монокристалла, в то время как спектр ТПД, полученный при десорбции CO с больших частиц ($d = 27$ нм), полностью идентичен спектру ТПД с поверхности монокристалла.

Принципиально другие ТПД-спектры CO были зарегистрированы для Pt-частиц, нанесенных на оксид алюминия⁴⁷ или слюду.¹¹⁴ Слабосвязанное состояние, регистрируемое в случае монокристалла или больших частиц нанесенной платины, практически исчезает при уменьшении размеров Pt-частиц до 3 нм. Этот результат находится в хорошем согласии с более чем семикратным уменьшением скорости реакции окисления CO на малых частицах Pt.¹¹⁵ Сравнительное исследование адсорбции CO на нанесенных частицах платины и родия методом ТПД показало,¹¹⁶ что относительное заселение слабо- и прочносвязанного состояний CO_{алс} практически не зависит от среднего размера родиевых дисперсных частиц. Таким образом, реакция CO + O₂ на поверхности родия является структурно-нечувствительной.¹¹⁷

Представленный пример демонстрирует, что использование модельных катализаторов, приготовленных термическим напылением металла на поверхность плоских носителей, чрезвычайно эффективно для установления размерных эффектов в реакциях, катализируемых нанесенными частицами металла. Наиболее ярко данное утверждение может быть проиллюстрировано на примере изучения реакции окисления CO на частицах золота. Эта реакция в настоящий момент является классическим примером реакций с «наноразмерным» эффектом.

2. Реакция окисления CO на наночастицах золота

В 1990-х годах было открыто, что золото, которое всегда считалось одним из самых инертных металлов, при его диспергировании на диоксиде титана до размера частиц < 5 нм проявляет в ряде практически важных реакций более высокую каталитическую активность, чем традиционно используемая для этих целей платина (окисление CO было первой реакцией в этом ряду^{118,119}). На рис. 12 представлена зависимость атомной каталитической активности (АКА) от среднего размера частиц Au.

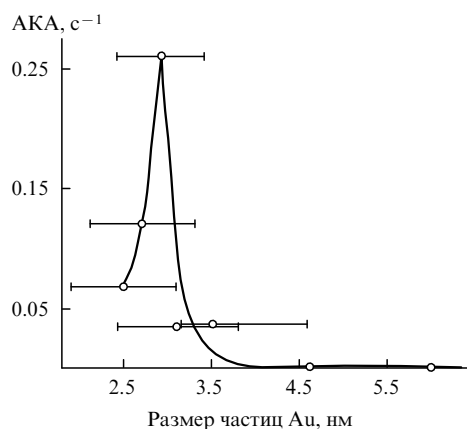


Рис. 12. Зависимость атомной каталитической активности (АКА) катализаторов Au/TiO₂ с высокой удельной поверхностью в реакции окисления CO при 300 К от среднего размера частиц Au.¹²¹

наноразмерных частиц золота в реакции окисления CO от их среднего размера.^{120,121} Из рисунка видно, что скорость реакции быстро увеличивается при уменьшении среднего размера частиц золота до 3.5 нм. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к уменьшению каталитической активности. Несмотря на значительные усилия, потраченные на изучение такого необычного каталитического поведения ультрамалых частиц Au, достичь понимания причин этого эффекта на атомарно-молекулярном уровне долгое время не удавалось. Только переход к модельным системам Au/TiO₂ позволил объяснить наблюдаемый размерный эффект.^{122–127} Эти блестящие работы были выполнены группой исследователей под руководством профессора Гудмана из Техасского A&M Университета (Техас, США).

Типичное СТМ-изображение модельного образца, состоящего из наночастиц золота диаметром 2.6 нм и высотой 0.7 нм (что составляет 2–3 атомных слоя), которые покрывают 25% поверхности монокристалла TiO₂(110)-1 × 1, показано на рис. 13. Этот результат был объяснен тем, что рост частиц золота протекает в два этапа: на первом этапе образуются двумерные (2D) островки, а на втором этапе по мере увеличения поверхностной концентрации золота происходит переход от двумерного к трехмерному росту.^{128,129} Варьирование поверхностной концентрации напыленного золота позволило приготовить серию модельных образцов, в которых размер частиц плавно изменялся от 1.5 до 6 нм.

Каталитическая активность приготовленных модельных катализаторов Au/TiO₂(110)-1 × 1 была протестирована в реакции окисления CO. Практически полное совпадение зависимости скорости реакции от размера частиц золота (рис. 14) показывает правомерность использования таких модельных систем для изучения размерного эффекта. Кажущаяся энергия активации реакции в температурном диапа-

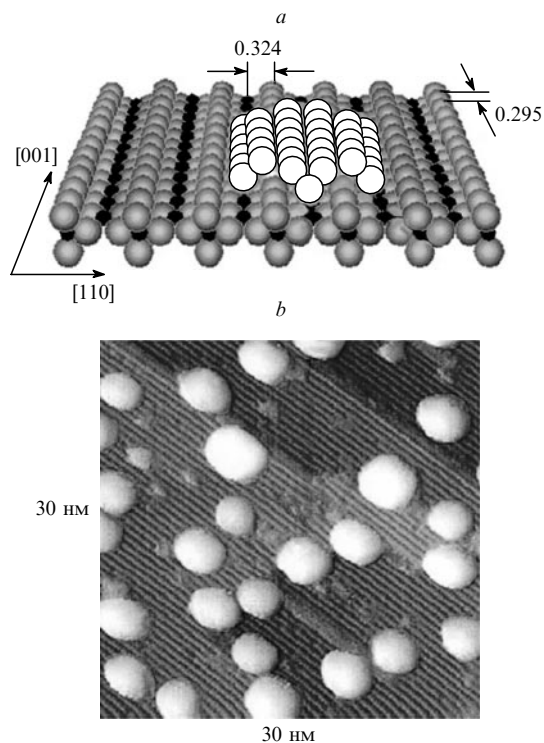


Рис. 13. Структурная модель бислойных Au-островков на поверхности TiO₂(110) (a) и СТМ-изображение поверхности Au/TiO₂(110)-1 × 1 с $\theta(\text{Au}) = 0.25$ монослоя (b).¹²⁷

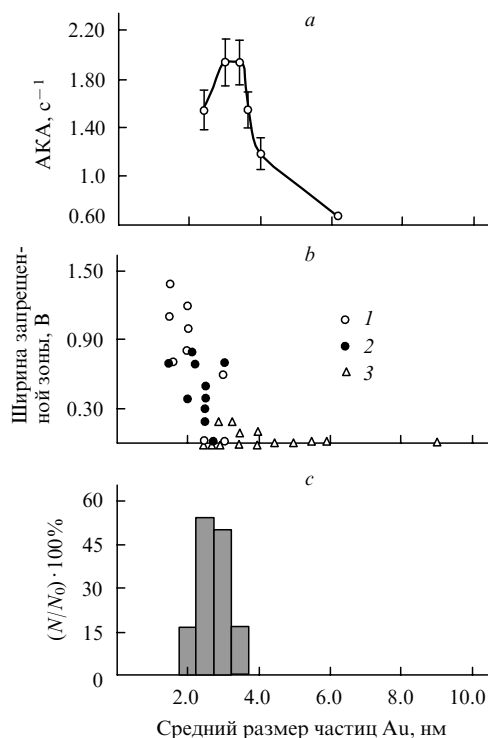


Рис. 14. Зависимость атомной каталитической активности (АКА) Au/TiO₂(100)-катализатора в реакции окисления СО от среднего размера частиц Au в предположении дисперсности частиц золота (a); изменение ширины запрещенной зоны, измеренной методом туннельной спектроскопии, (b) и относительного заполнения поверхности TiO₂(100) бислойными частицами золота (c) в зависимости от среднего размера частиц Au. Точки 1–3 относятся к трем образцам, различающимся концентрацией введенного золота.

зоне 350–450 К увеличивалась от 1.7 до 5 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при увеличении среднего размера частиц Au от 2.5 до 6 нм.

Именно такие модельные образцы позволили понять причины экстраординарной активности наночастиц золота. На рис. 14, b представлено изменение ширины запрещенной зоны для ряда частиц золота, размер которых изменялся от 2 до 4 нм.^{122, 127} Видно, что при уменьшении среднего размера частиц Au (< 3.5 нм) наблюдается переход металл–диэлектрик:[†] частицы высотой в один слой атомов золота характеризуются довольно большой шириной запрещенной зоны, в то время как частицы высотой 3 и более слоев проявляют в основном металлические свойства.

Было также обнаружено, что прочность связи СО–Au зависит от размера частиц золота. Этот вывод следовал из данных инфракрасной абсорбционной спектроскопии молекул СО, адсорбированных на наночастицах золота размером от 1.8 до 3.1 нм.^{125, 126} Было найдено, что теплота адсорбции резко увеличивалась от 12.5 до 18.3 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при уменьшении размера частиц, причем максимум приходился на те же размеры (~ 3 нм), что и максимум каталитической активности, и начало перехода металл–диэлектрик.¹²² Окончательный вывод о структуре активного центра был сделан на основании анализа относительного распределения двуслойных частиц золота в зависимости от их размера, которое

[†] Переход металл–диэлектрик, который относится к квантовым размерным эффектам, был обнаружен ранее для многих металлических катализаторов.^{124, 130, 131}

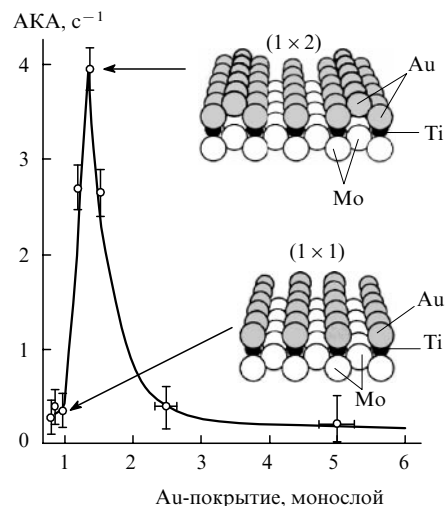


Рис. 15. Зависимость атомной каталитической активности (АКА) наночастиц золота в реакции окисления СО при 300 К от степени заполнения ими поверхности Mo(112)-(8 × 2)-TiO_x.

представлено на том же рис. 14. Максимум этого распределения приходится на тот же средний размер (2.5–3.0 нм), что и максимумы прочности связи СО–Au и каталитической активности модельных катализаторов окисления СО.

Дополнительное подтверждение того, что активными в окислении СО являются частицы золота, состоящие из двух слоев атомов,^{33, 101} было получено при исследовании частиц золота методом дифракции медленных электронов. Частицы золота напыляли на поверхность ультратонкой монокристаллической пленки TiO₂, выращенной на монокристалле Mo(112) путем мягкого окисления одного монослоя титана.¹²⁷ ДМЭ-Исследование выявило четкую поверхностную структуру (8 × 2). Двумерные островки золота и частицы, состоящие из двух слоев атомов золота, были идентифицированы по появлению (1 × 1)- и (1 × 2)-дифракционных картин соответственно. Образец, содержащий двуслойные частицы золота, проявил экстраординарную активность в окислении СО (рис. 15). Таким образом, было показано, что для обеспечения высокой активности наноразмерных золотых катализаторов в низкотемпературном окислении СО необходимо получить частицы золота, содержащие два слоя атомов Au. Именно результаты этих работ послужили отправной точкой для проведения экспериментов по развитию методов синтеза наночастиц на пористом оксиде алюминия и разработке высокоактивных катализаторов на их основе (см. раздел V).

Модельные образцы, приготовленные СВВ-испарением металлов на гладкую поверхность носителя, были использованы для изучения многих особенностей каталитического действия нанесенных металлических катализаторов. В настоящем обзоре будут представлены результаты исследований синергетического эффекта в реакции окисления СО на биметаллических Pt–Rh-катализаторах;^{132–135} размерного эффекта[‡] в реакции эпоксицирования этилена на серебряных катализаторах;^{20, 136–138} дезактивации Pt/Al₂O₃-катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей в присутствии SO₂.^{139, 140}

[‡] Ранее уже было показано, что скорость образования этиленоксида падает более чем на порядок при уменьшении среднего размера нанесенных частиц серебра < 50 нм.

3. Окисление СО на биметаллических Pt–Rh-катализаторах

Впервые синергетический эффект в реакции окисления СО на нанесенных катализаторах Pt–Rh/Al₂O₃, используемых в нейтрализаторах выхлопных газов автомобильных двигателей, был обнаружен Охом и Карпентером¹⁴¹ при изучении этой реакции в избытке кислорода. Было показано, что катализатор, приготовленный методом последовательной пропитки оксида алюминия растворами солей платины и родия, существенно активнее, чем механическая смесь двух катализаторов, полученных на основе индивидуальных металлов. Аналогичный результат был получен в работе¹⁴².

Однако Ньюенхаус и соавт.^{143, 144} не обнаружили существования синергетического эффекта в системе Pt–Rh/Al₂O₃. Они отметили лишь монотонное изменение каталитических свойств системы между двумя граничными точками, относящимися к монометаллическим платине и родию. Наблюдаемые разногласия были объяснены различиями в природе используемых образцов, в условиях проведения экспериментов, а также в процедурах приготовления образцов катализаторов в цитируемых работах^{141–144}. Ньюенхаус для приготовления биметаллических катализаторов использовал одновременную пропитку оксида алюминия раствором солей платины и родия, а авторы работ^{141, 142} — последовательную. Можно предположить, что в случае одновременной пропитки и последующего восстановления происходит статистическое распределение платины и родия по поверхности оксида алюминия с образованием сплава, в то время как при последовательной пропитке, по-видимому, реализуется другое строение катализатора, в котором активный компонент представлен изолированными частицами Pt и Rh.

Для проверки этого предположения было проведено сравнительное исследование окисления СО на сплошных поликристаллических пленках Pt и Rh, их сплаве и на гетерофазной биметаллической поверхности Pt–Rh при давлении реакционной смеси не выше 10^{–5} мбар.^{132–135} Высоковакуумные условия позволяли исключить окисление поверхности катализаторов, чего нельзя было сделать в условиях, использованных в работах^{141, 142}, где катализаторами служили пористые образцы. Сплошные поликристаллические пленки Pt и Rh получали нанесением металлов вакуумным напылением на танталовую фольгу. Во избежание взаимной диффузии изучаемого металла и тантала на поверхность очищенной Та-фольги перед нанесением благородного металла наносили тонкую пленку оксида алюминия.¹³²

Сплав состава 56 ат.% Pt и 44 ат.% Rh готовился последовательным напылением платины и родия из двух независимых источников. Перед проведением экспериментов образец сплава в течение 10 мин прогревали в вакууме при температуре 800°C для достижения равновесного распределения атомов.

Методика приготовления гетерофазной поверхности Pt–Rh состояла из нескольких стадий: а) вакуумного напыления сплошной пленки родия на подложку Al₂O₃/Ta; б) полного окисления металла до Rh₂O₃ в результате обработки пленки родия кислородом в течение 30 мин при $P = 10$ мбар и $T = 400^\circ\text{C}$; в) вакуумного напыления Pt на окисленную поверхность родия до соотношения линий в фотоэлектронном спектре Pt4f_{7/2}/Rh3d_{5/2} = 0.38 и г) последующего восстановления поверхности в водород при $P = 10^{-6}$ мбар и $T = 300^\circ\text{C}$. Полученную таким путем гетерофазную поверхность можно рассматривать как физическую модель катализатора, приготовленного методом последовательной пропитки, а поверхность сплава — как модель катализатора, приготовленного методом одновременной пропитки.

Исследование методом СТМ приготовленных по этим методикам образцов показало, что гетерофазная поверх-

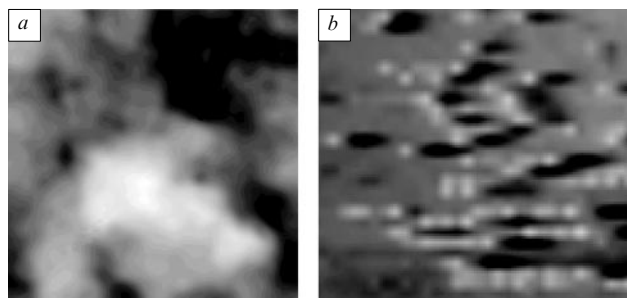


Рис. 16. СТМ-Изображения Pt–Rh-сплава (а) и гетерофазной Pt–Rh-поверхности (б), приготовленных СВВ-испарением Pt и Rh на поверхность тонкой пленки оксида алюминия, выращенной на танталовой фольге (см. текст).

ность состоит из частиц платины размером 10–20 нм, находящихся на плоской поверхности родия, причем доля поверхности, занятая частицами Pt, составляет около 50%, в то время как сплав имеет гладкую поверхность с шероховатостью < 1 нм (рис. 16). Гетерофазная поверхность устойчива к нагреванию до 350°C и переходит в сплав при более высоких температурах.

Типичная серия температурных зависимостей скорости реакции окисления СО (скорость реакции измерялась по парциальному давлению СО₂), измеренных для платинового образца при фиксированном давлении О₂ (10^{–6} мбар) и различных давлениях СО, представлена на рис. 17. Как видно из рисунка, все температурные зависимости состоят из трех основных участков. В области низких температур скорость реакции мала, так что парциальное давление СО₂ находится ниже предела обнаружения масс-спектрометра. При увеличении температуры до некоторого критического значения в газовой фазе появляется СО₂, при этом скорость реакции быстро растет, достигая максимального значения. Затем скорость реакции плавно уменьшается. Аналогичные зависимости были найдены для всех изученных образцов.

Полученный вид температурных зависимостей типичен для металлов платиновой группы и определяется адсорбционным механизмом реакции окисления СО (механизм Ленгмюра–Хиншельвуда), включающим стадии обратимой молекулярной адсорбции СО, диссоциативной адсорбции О₂ и взаимодействия адсорбированных частиц на поверхности металла.¹ При низких температурах поверхность металлов покрыта адсорбированными молекулами СО, которые бло-

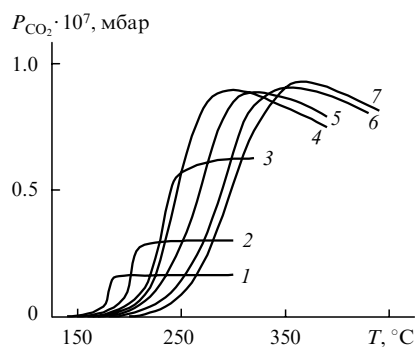


Рис. 17. Температурные зависимости скорости окисления СО (выраженной в величине парциального давления СО₂) на Pt в зависимости от P_{CO} при фиксированном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ мбар). $P_{\text{CO}} \cdot 10^6$, мбар: 0.07 (1), 0.17 (2), 0.35 (3), 0.47 (4), 0.96 (5), 3.6 (6), 8.6 (7).

кируют участки поверхности, доступные для адсорбции O_2 . Как следствие, скорость реакции мала.

При увеличении температуры происходит десорбция $CO_{адс}$ и на поверхности освобождаются места для адсорбции O_2 . В этих условиях десорбция монооксида углерода является лимитирующей стадией реакции, т.е. монооксид углерода ингибирует реакцию. При дальнейшем увеличении температуры скорость реакции быстро увеличивается, достигая максимального значения, при этом происходит изменение состава адсорбционного слоя с $CO_{адс}$ на $CO_{адс} + O_{адс}$.¹⁴⁵ Последующее плавное уменьшение скорости реакции с температурой обычно связывают с блокирующим действием адсорбированного кислорода. При высоких температурах скорость реакции имеет нулевой порядок по реагенту, находящемуся в избытке, и близкий к единице по реагенту, находящемуся в недостатке.¹

Протекание реакции окисления CO по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда привело к тому, что в промышленности для тестирования свойств катализаторов дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей стали использовать температурные зависимости конверсии CO, называемые «кривыми зажигания». Кривые зажигания имеют форму, аналогичную зависимостям скорости окисления CO, полученным при использовании в качестве каталитического реактора камеры фотоэлектронного спектрометра (см. рис. 17): при низких температурах конверсия CO незначительна, но она быстро растет, достигая 100%, при увеличении температуры выше критического значения. Этот факт легко объяснить, если вспомнить, что единственным продуктом окисления CO является CO_2 . Лучшим катализатором считается тот, который обеспечивает более низкие температуры достижения 100%-ной конверсии CO (для количественного сравнения принято использовать температуру 50%-ной конверсии).

Для проверки существования синергетического эффекта в случае гетерофазной поверхности было проведено сравнение температурных зависимостей скорости реакции окисления CO на монометаллических Pt и Rh, на сплаве Pt–Rh и на Pt–Rh-гетерофазной поверхности (рис. 18). Для сравнения на рис. 18 приведена расчетная зависимость скорости окисления CO на биметаллическом Pt–Rh-образце с двумя независимыми участками платины и родия с площадью поверхности в два раза меньшей, чем у индивидуальных монометаллических образцов (кривая 5). Количество поверх-

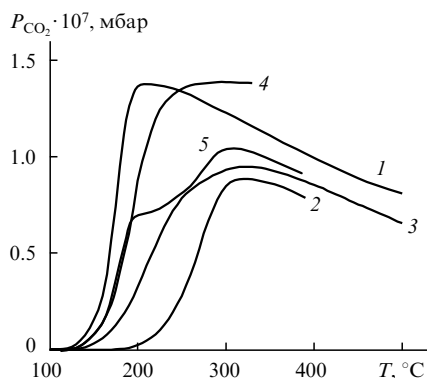


Рис. 18. Температурные зависимости скорости образования CO_2 при $P_{CO} = P_{O_2} = 10^{-6}$ мбар на Rh (кривая 1), Pt (2), Pt–Rh-сплаве (3), Pt–Rh-гетерофазной поверхности (4).

Расчетная зависимость (кривая 5), полученная для биметаллического Pt–Rh-образца с раздельным расположением участков платины и родия с относительной долей заполнения 0.5 (см. текст), моделирует зависимость для гетерофазной поверхности.

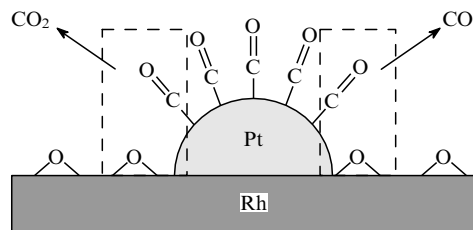


Рис. 19. Структурная модель активной Pt/Rh-поверхности, объясняющая появление синергетического эффекта в реакции окисления CO.

ностных центров платины и родия в случае сплава, гетерофазной поверхности и расчетного биметаллического образца было одинаковым. Все экспериментальные зависимости были получены в одинаковых условиях для эквимольных смесей CO и O_2 ($P \approx 10^{-6}$ мбар).

Из рис. 18 видно, что активность родия значительно превышает активность платины. Важно отметить, что высокая скорость реакции на Rh-катализаторе наблюдается при относительно низких температурах. Так, при $T = 200^\circ C$ активность родия максимальна, тогда как активность платины в этих условиях близка к нулю. Активность сплава занимает промежуточное положение между активностью Rh и Pt. Скорость реакции окисления CO на гетерофазной поверхности приближается к скорости реакции на родии, а при достижении температуры $250^\circ C$ начинает превышать ее. Однако для прямого сравнения необходимо учитывать, что доступная поверхность родия в случае гетерофазной поверхности в два раза меньше, чем в случае чистого родия. Поэтому имеет смысл сравнивать активность гетерофазной поверхности (кривая 4 на рис. 18) и модельной поверхности (кривая 5). Расчетная кривая имеет перегиб при $T = 200^\circ C$, соответствующий максимальной скорости реакции на родии, и максимум при $T = 300^\circ C$ (температура, соответствующая максимальной скорости окисления CO на платине).

Сравнение кривых 4 и 5 показывает, что при $T < 200^\circ C$ обе кривые практически совпадают, в то время как при больших температурах скорость окисления CO на гетерофазной Pt–Rh-поверхности значительно превышает скорость окисления на биметаллической поверхности, рассчитанную в предположении независимого поведения участков Pt и Rh, т.е. наблюдается синергетический эффект. Полученный результат был объяснен особенностями строения адсорбционного слоя и его изменениями в ходе реакции (рис. 19). При температурах зажигания происходит окисление адсорбированных молекул CO слоем $O_{адс}$, формирующимся на открывающихся (вследствие десорбции CO) участках родия. Скорость окисления CO достигает максимального значения при $T = 200^\circ C$, что соответствует $T_{макс}$ на Rh. При этой температуре скорость реакции на платине невелика (частицы Pt покрыты $CO_{адс}$). При $T > 200^\circ C$ начинается реакция с участием $CO_{адс}$ (на платине) и $O_{адс}$ (на родии) (см. рис. 19). Наблюдаемый в этом случае синергетический эффект связан с подключением к реакции частиц Pt, выступающих в качестве поставщика одного из реагентов ($CO_{адс}$).

Таким образом, повышенная активность биметаллического катализатора может быть объяснена избирательной адсорбцией реагентов на различных центрах поверхности ($O_{адс}$ на родии и $CO_{адс}$ на платине) и реакцией между $O_{адс}$ и $CO_{адс}$ на границе Pt и Rh.

4. Взаимодействие кислорода с наночастицами серебра

Для изучения размерных эффектов в реакции эпексидирования этилена на нанесенных серебряных катализаторах в

работах^{20, 136–138} были использованы модельные катализаторы, полученные напылением частиц серебра на поверхность графита. Замена оксидного носителя (Al_2O_3) на углеродный позволила избежать эффекта «подзарядки» носителя, который в случае диэлектрических образцов затрудняет исследование электронных свойств нанесенного металла, и устранить маскирующий эффект O1s-сигнала от носителя. Отсутствие сигнала O1s от носителя позволяет применять метод РФЭС для изучения адсорбции O_2 на поверхности нанесенного серебра.^{137, 146} Напыление серебра и последующую адсорбцию кислорода на поверхности модельных образцов Ag/C осуществляли в камере фотоэлектронного спектрометра без контакта образцов с воздухом. Лишь тестирование размеров напыленных частиц серебра методом сканирующей туннельной микроскопии осуществлялось в СВВ-камере туннельного микроскопа после перегрузки туда образцов из фотоэлектронного спектрометра.

На рис. 20 представлено типичное СТМ-изображение поверхности графита после напыления серебра (степень покрытия выражалась в виде относительных интенсивностей линий РФЭС серебра и углерода, в данном случае $I_{\text{Ag}3d}/I_{\text{C}1s} = 0.13$). Можно видеть, что поверхность графита, которая исходно является относительно гладкой, после напыления серебра характеризуется повышенной шероховатостью за счет образования трехмерных частиц серебра со средним размером 1–3 нм. На основании нескольких СТМ-изображений (> 10) была построена гистограмма распределения частиц серебра по размерам, которая представлена на рис. 20, б. Видно, что средний размер частиц в этом образце составляет 1–1.2 нм. Увеличение среднего размера частиц достигалось за счет увеличения времени напыления, хотя при этом распределение частиц по размерам становилось более широким.

На рис. 21 представлены РФЭС-спектры O1s, записанные после адсорбции O_2 на Ag-частицах в течение 10 мин при $P_{\text{O}_2} = 0.1$ мбар и $T = 420$ К. На поверхности массивного серебра в этих условиях происходит образование только нуклеофильной формы $\text{O}_{\text{адс}}$, в то время как на поверхности наночастиц серебра образуется электрофильная форма кислорода, на что указывает наличие в спектре O1s линии с $E_{\text{св}} \approx 530.5$ эВ. Электрофильная форма кислорода является преобладающей вплоть до размеров частиц серебра 30 ± 10 нм. Лишь дальнейшее увеличение размеров частиц Ag вызывает появление O1s-линии, характерной для нуклеофильной формы кислорода.

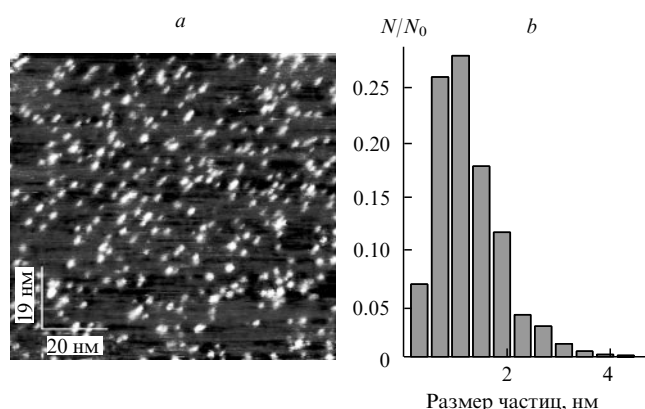


Рис. 20. Типичное СТМ-изображение поверхности высокоориентированного пиролизического графита с нанесенными на нее частицами серебра (а) и гистограмма распределения частиц серебра на поверхности графита по размерам (б).

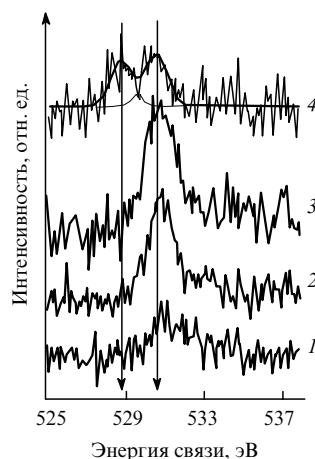


Рис. 21. РФЭС-Спектры O1s, записанные после адсорбции O_2 в течение 10 мин при $T = 420$ К и $P_{\text{O}_2} = 0.1$ мбар на поверхности напыленного на графит серебра, в зависимости от степени покрытия (т.е. в зависимости от соотношения $I_{\text{Ag}3d}/I_{\text{C}1s}$).

Степень покрытия (размер частиц): 1 — 0.13 (1–2 нм), 2 — 1.5 (5–7 нм), 3 — 2.4 (~10 нм), 4 — 13.1 (> 20 нм). Средний размер частиц Au был оценен из данных СТМ.

Этот результат указывает на то, что на поверхности нанесенных частиц Ag регистрируются те же две формы адсорбированного кислорода (нуклеофильная и электрофильная), что и на поверхности массивных образцов, однако их формирование происходит в результате простой адсорбции чистого O_2 , а не в результате адсорбции смеси кислорода с этиленом, что было необходимым условием образования $\text{O}_{\text{элек}}$ на поверхности массивного образца серебра. Это делает возможным регистрацию спектра ТПД электрофильного кислорода и, соответственно, определение прочности связи $\text{Ag}-\text{O}_{\text{элек}}$. Определить эти характеристики в случае массивного серебра не удастся из-за маскирующего влияния десорбции растворенного кислорода и удаления $\text{O}_{\text{элек}}$ за счет взаимодействия с приповерхностным углеродом (растворенный кислород и приповерхностный углерод образуются в ходе активации поверхности серебра реакционной средой).

С целью использования метода ТПД для определения прочности связи $\text{Ag}-\text{O}$ способ приготовления образцов Ag/C был модернизирован — графит наносили в виде тонкого слоя (несколько сотен нанометров) на поверхность Та-фольги путем разложения этилена при $T = 1100$ К и $P = 50$ мбар.¹³⁷ Применение танталовой фольги, которую можно нагреть резистивно, обеспечивало скорость нагрева образца ($2-3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$), достаточную для записи спектров ТПД. Время разложения этилена контролировалось путем записи обзорного РФЭС-спектра до полного исчезновения линий тантала. Вывод о графитной природе нанесенного углеродного слоя был сделан на основании совпадения его спектральных характеристик (положение линии C1s, существование shake-up сателлита) с соответствующими характеристиками объемного графита.¹⁴⁶ Графитный слой получали в камере электронного спектрометра, в котором осуществляли последующее высоковакуумное напыление серебра и адсорбцию кислорода.

На рис. 22 представлены спектры ТПД электрофильного кислорода, измеренные как масс-спектрометрически по десорбции O_2 в газовую фазу (жирная линия), так и по изменению интенсивности O1s-сигнала с $E_{\text{св}} = 530.5$ эВ (тонкие линии) после его дифференцирования и инверсии (процедура получения ТПД-спектров из данных РФЭС под-

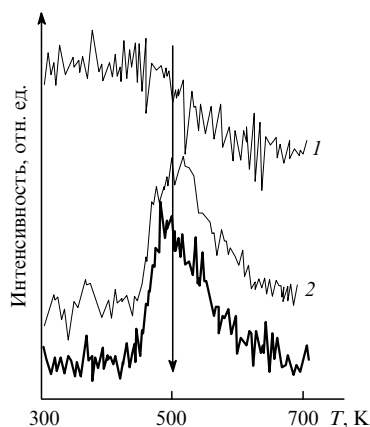


Рис. 22. Спектры ТПД электрофильного кислорода, адсорбированного на частицах Ag.

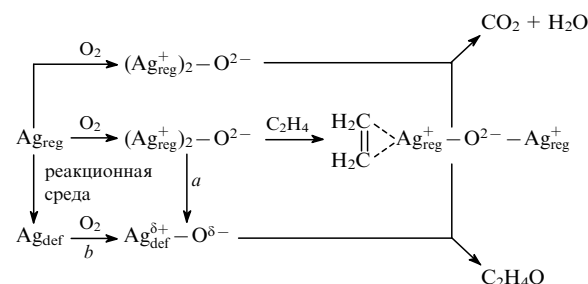
Спектры измерены масс-спектрометрически (жирная линия) или по изменению интенсивности O1s-сигнала в РФЭ-спектре для степени покрытия $I_{Ag3d}/I_{C1s} = 2.4$ (тонкие линии; 1 — после дифференцирования, 2 — после инверсии).

робно описана в работе¹⁴⁷). Полное совпадение спектров ТПД, измеренных масс-спектрометрически и рассчитанных из данных РФЭС, доказывает, что именно десорбция электрофильного кислорода ответственна за появление сигналов в ТПД-спектрах. Более низкая температура десорбции электрофильной формы атомарно адсорбированного кислорода (500 K) по сравнению с температурой десорбции нуклеофильной формы $O_{адс}$ (580 K) предполагает, что эта форма адсорбированного кислорода, участвующая в эпоксидировании этилена, менее прочно связана с поверхностью серебра, чем нуклеофильная форма, активная в полном окислении C_2H_4 до CO_2 и H_2O . Этот результат чрезвычайно важен, так как означает выполнение термодинамического условия участия электрофильного кислорода в стадии образования этиленоксида: верхний предел прочности связи эпоксилирующего этилен кислорода был оценен как $25-27 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.^{148, 149}).

Еще одной особенностью катализаторов Ag/C является изменение относительной доли электрофильной и нуклеофильной форм $O_{адс}$ в зависимости от размера частиц серебра. Характер этой зависимости (исчезновение $O_{нукл}$ при уменьшении размера частиц Ag $< 200-300 \text{ Å}$) позволяет в рамках единого механизма реакции объяснить уменьшение скорости эпоксидирования этилена на Ag/ $\alpha-Al_2O_3$ -катализаторах более чем на порядок величины при уменьшении среднего размера частиц серебра до 50 нм.¹³⁶ Действительно, исчезновение нуклеофильной формы адсорбированного кислорода на частицах серебра размером $< 50 \text{ нм}$ приведет к уменьшению концентрации адсорбированного этилена, что, согласно закону действующих поверхностей, вызовет уменьшение скорости ключевой стадии реакции эпоксидирования. Этот результат служит еще одним доказательством того, что как электрофильная, так и нуклеофильная формы адсорбированного на серебре кислорода участвуют в реакции эпоксидирования этилена.¹³⁶⁻¹³⁸

На основании фундаментального исследования природы и реакционной способности форм кислорода, адсорбированных на нанесенных на поверхность носителя частицах серебра, был предложен механизм реакции эпоксидирования этилена (схема 1), который учитывает морфологию поверхности серебра, обеспечивающую формирование двух форм адсорбированного кислорода.

Схема 1



a — реструктурирование поверхности Ag b — диффузия кислорода; $Ag_{рег}$ и $Ag_{деф}$ — регулярные и дефектные участки поверхности нанесенных частиц серебра.

Адсорбция кислорода на регулярной поверхности приводит к образованию нуклеофильной формы адсорбированного кислорода, которая, создавая места адсорбции этилена, активна только в реакции полного окисления этилена. Лишь трансформация регулярных участков поверхности в дефектные с помощью активации серебра компонентами реакционной среды приводит к образованию электрофильной формы $O_{адс}$, которая при взаимодействии с адсорбированным этиленом дает ключевой продукт реакции парциального окисления этилена — этиленоксид. Образование электрофильной формы возможно и в ходе прямой адсорбции O_2 на дефектных атомах серебра. В частности, поверхность нанесенных частиц серебра размером $< 50 \text{ нм}$ состоит из низкокоординированных атомов Ag с дефицитом электронной плотности.¹³⁸

Понимание молекулярного механизма каталитических реакций помогает предсказывать каталитические свойства тех или иных образцов катализаторов и предлагать возможные пути усовершенствования существующих каталитических систем. Так как одним из основных показателей промышленной реакции эпоксидирования этилена является выход целевого продукта — этиленоксида, — то прежде всего должны быть проанализированы факторы, влияющие на селективность процесса. Селективность (S) реакции в отношении этиленоксида

$$S = \frac{R(C_2H_4O)}{R(C_2H_4O) + R(CO_2)}$$

определяется соотношением скоростей реакций эпоксидирования ($R(C_2H_4O)$) и глубокого окисления ($R(CO_2)$) этилена.

При использовании образцов массивного серебра происходит эффективное образование нуклеофильного кислорода (при этом скорость образования электрофильной формы в результате модификации поверхности компонентами реакционной смеси невысока), что способствует протеканию реакции по маршруту полного окисления. В результате, несмотря на довольно высокие скорости реакции эпоксидирования, ее селективность, достигаемая в работах с монокристаллами серебра, редко превышает 30–40%.^{8-10, 150}

При переходе от массивного серебра к нанесенным катализаторам скорость реакции эпоксидирования снижается на два порядка вследствие уменьшения концентрации центров хемосорбции молекул этилена, но одновременно с этим снижается и скорость полного окисления этилена «нуклеофильным» кислородом, причем более резко, чем скорость эпоксидирования. Причиной тому является различная стехиометрия взаимодействия этилена с кислородом в случае полного и парциального окисления этилена: для полного окисления молекулы C_2H_4 до CO_2 и H_2O требуется шесть атомов кислорода, а для парциального окисления — всего

един. Это приводит к увеличению селективности реакции парциального окисления C_2H_4 в случае нанесенных образцов¹⁵¹ (редко в какой работе при использовании нанесенных катализаторов величина S была меньше 50%). Если механизм реакции окисления этилена, представленный выше, справедлив, то с уменьшением среднего размера частиц Ag (особенно < 50 нм) должно происходить дальнейшее увеличение селективности реакции парциального окисления C_2H_4 ($> 86\%$, что является пределом в случае молекулярной природы кислорода, эпоксилирующего этилен; $S < 6/7$).^{9, 10}

Однако в ряде работ (см., например, работу¹⁵²) сообщалось об уменьшении селективности реакции при переходе к малым частицам серебра,¹⁵² что не может быть объяснено без учета вклада вторичных реакций доокисления этиленоксида на поверхности оксида алюминия. Действительно, если этиленоксид образуется только на поверхности серебра (см. выше), то продукты полного окисления — CO_2 и H_2O — образуются, по крайней мере, по двум маршрутам: при взаимодействии C_2H_4 с нуклеофильной формой адсорбированного на серебре кислорода и в результате реакции доокисления образовавшегося этиленоксида. Хорошо известно, что основной вклад в маршрут доокисления этиленоксида вносит реакция на поверхности носителя (Al_2O_3), скорость которой не зависит от среднего размера нанесенных частиц серебра. Если это утверждение справедливо, то становится очевидным, что для достижения высокой селективности реакции парциального окисления этилена необходимо подавлять реакцию доокисления этиленоксида. Поскольку данная реакция катализируется кислыми ОН-группами на поверхности оксида алюминия,¹⁵³ одним из путей решения этой проблемы может быть использование носителя, поверхность которого свободна от таких центров. И действительно, замена оксида алюминия на углеродный носитель (сибунит) позволила Бальжинимаеву и сотр.¹⁵⁴ достичь уровня селективности реакции парциального окисления этилена 85–88%. Еще более высокие значения селективности ($> 90\%$) были получены при использовании ультрадисперсных порошков серебра, в которых частицы Ag имели средние размеры, близкие к оптимальным (50–100 нм).¹⁵⁴ Эти результаты являются лучшим доказательством справедливости предложенного механизма реакции и, следовательно, продуктивности обсуждаемого в данном обзоре фундаментального подхода к разработке катализаторов на основе экспериментальных данных, полученных в результате модельных исследований методами науки о поверхности.

IV. Изучение структуры активных центров в пористых катализаторах

Использование физических методов исследования поверхности для изучения процессов формирования и изменения активного центра в ходе приготовления, активации и дезактивации пористых катализаторов составляет важную часть предлагаемой схемы исследования (см. Введение), так как позволяет перейти от модельных объектов к реальным каталитическим системам. Рассмотрение этих вопросов, однако, является непростой задачей для экспериментаторов. Прежде всего, следует принимать во внимание трудности в интерпретации данных, возникающие из-за сложности фазового и химического состава реальных катализаторов, низкого содержания в них активного компонента и высокого содержания промоторов. На наш взгляд, для достижения прогресса в подобных исследованиях необходим разумный компромисс между каталитическими характеристиками модельного образца и относительной простотой его состава. Приготовление такого модельного катализатора хотя и приводит к снижению его активности (следует помнить, что оно не должно быть катастрофическим), но компенсируется

большой однозначностью извлекаемой информации. Чтобы увеличить достоверность информации, получаемой с помощью традиционно используемых для исследования катализаторов методов ПЭМ, рентгеновской дифракции и др., ее дополняют данными, полученными с помощью физических методов исследования поверхности катализаторов.

Использование ФМИП для изучения состояния пористых катализаторов имеет столь же давнюю историю, что и их применение для исследования химических взаимодействий на поверхности модельных образцов, а именно, начиная с 1970-х годов. Число работ в данной области столь велико, что делает затруднительным их анализ. Кроме того, результатом проводимых исследований зачастую является лишь простая характеристика образцов катализаторов, причем обсуждение полученных результатов проводится без привлечения данных, полученных на модельных объектах. Справедливости ради следует отметить, что в ряде случаев такие исследования имеют самостоятельную ценность для обсуждения в настоящем обзоре подхода к установлению взаимосвязи структура–активность в гетерогенных катализаторах. Прежде всего, речь идет о тех случаях, когда модельные катализаторы не обладают достаточной каталитической активностью в условиях, доступных для модельных исследований (даже в режимах *in situ*), и когда только образцы с высокой удельной поверхностью обеспечивают необходимую скорость каталитической реакции. Характерным примером такой системы являются рутениевые катализаторы синтеза аммиака. Действительно, практически полное отсутствие активности модельных образцов (монокристаллов Ru) в процессе адсорбции N_2 (диапазон приводимых в литературе коэффициентов прилипания составлял 10^{-12} – 10^{-9}) не позволило исследователям достичь успеха в установлении структуры активного центра в классических модельных экспериментах.^{155–157} Только переход к пористым объектам Ru/MO_x , $Ru-Cs^+/MO_x$ ($MO_x = MgO, Al_2O_3, SiO_2$) позволил не только провести каталитические измерения, но и получить структурные и спектральные данные, приведшие к выяснению особенностей взаимодействий промотор–металл, промотор–носитель и, в конечном итоге, к установлению структуры активного центра.^{158–160}

1. Механизм промотирования рутениевых катализаторов синтеза аммиака

Наиболее перспективными в практическом отношении катализаторами газофазного синтеза аммиака при умеренных температурах и давлениях считаются нанесенные системы, содержащие металлический рутений. Известно, что активность этих катализаторов в синтезе аммиака зависит от химической природы носителя, при этом, как правило, чем сильнее выражены основные свойства носителя, тем выше каталитическая активность. Наиболее активные катализаторы получаются при использовании в качестве носителя оксида магния.¹⁶¹ Замена MgO на более технологичные носители, такие как оксид алюминия или углеродные материалы, приводит к резкому снижению активности рутениевого катализатора.^{162, 163} Для повышения активности нанесенных рутениевых катализаторов до уровня, приемлемого для практики, в их состав вводят добавки щелочных металлов или их соединений. Активность рутениевых катализаторов, промотированных соединениями щелочных металлов, возрастает с увеличением основности добавки ($Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$).¹⁶⁴

Вопрос о том, каковы причины и механизм влияния носителей и добавок на активность нанесенных рутениевых катализаторов в синтезе аммиака, оживленно обсуждается в литературе, но до сих пор остается не выясненным. Для достижения прогресса в данной области необходимо изучить

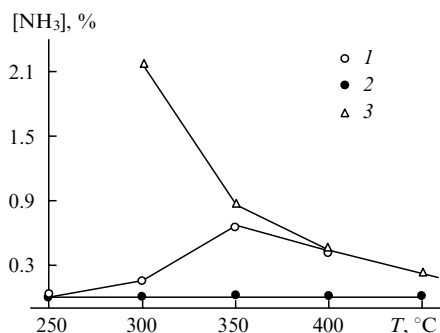


Рис. 23. Температурные зависимости стационарной концентрации аммиака в реакционной смеси на выходе из реактора для катализаторов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (кривая 1) и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ (кривая 2). Равновесная кривая выхода аммиака (3) рассчитана для условий, использованных в данном эксперименте.

характер взаимодействий трех типов: 1) между каталитически активным металлом и промотором, 2) между металлом и носителем и 3) между промотором и носителем.^{158–160} Для проведения такого исследования в качестве носителей были использованы оксиды магния, алюминия и кремния, а в качестве предшественников активного компонента и промотора — $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и Cs_2CO_3 соответственно.

Исследование каталитических свойств как промотированных, так и непромотированных рутениевых систем, различающихся природой носителя и предшественника, показало, что максимальной активностью обладает образец $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$. Рутений, нанесенный на Al_2O_3 , гораздо менее активен, чем нанесенный на MgO . На рис. 23 представлены температурные зависимости каталитической активности двух катализаторов — $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$, — выраженной в виде стационарной концентрации аммиака в реакционной смеси. На этом же рисунке представлена равновесная кривая выхода аммиака, рассчитанная для условий, использованных в данном эксперименте. Как видно из рис. 23, в присутствии катализатора $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ выход аммиака практически достигает равновесного значения уже при $T = 350^\circ\text{C}$, в то время как образец $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ в данных условиях неактивен. К выводу о значительно более высокой активности катализатора $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ по сравнению с $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно прийти, анализируя данные табл. 1, в которой сравниваются производительности этих катализаторов в синтезе аммиака, выраженные в миллилитрах аммиака, получаемого с одного грамма катализатора в час. Для того чтобы понять причины наблюдаемых различий каталитических свойств нанесенного рутения, синтезирован-

Таблица 1. Производительность катализаторов в синтезе аммиака, измеренная при атмосферном давлении и соотношении парциальных давлений $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$.

Температура, °C	$\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$, мл(NH_3)·г(кат) ⁻¹ ·ч ⁻¹	$\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$, мл(NH_3)·г(кат) ⁻¹ ·ч ⁻¹
250	0 ^a	0.4
300	0	4.4
350	0	19.8
400	0	12.7

^a Чувствительность составляла менее $0.1 \text{ мл}(\text{NH}_3) \cdot \text{г}(\text{кат})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (объем NH_3 при нормальных условиях).

ные образцы были охарактеризованы набором физических методов.

Данные РФЭС и Оже-спектроскопии по изучению электронного состояния различных рутениевых катализаторов представлены в табл. 2. Видно, что измеренная экспериментально величина $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})$ для нанесенного рутения, изменяется от 279.0 эВ (для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$) до 280.4 эВ (для системы $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Величина $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})$, измеренная для массивного металлического рутения, составила 280.2 эВ. Меньшие по сравнению с массивным металлом значения энергии связи электронов на остоновом уровне $\text{Ru}3d$ в образцах, нанесенных на MgO (279.2–279.5 эВ), послужили доказательством высказанного ранее предположения о том, что высокая активность таких образцов объясняется переносом электронной плотности с основного носителя (MgO) на наночастицы рутения.¹⁶³ Появление избыточной электронной плотности на атомах рутения облегчает активацию молекулы азота за счет переноса электронов с $3d$ -орбиталей Ru на разрыхляющую орбиталь молекулы N_2 (первая стадия диссоциативной адсорбции N_2). Общеизвестно, что именно активация молекулы азота является лимитирующей стадией в синтезе аммиака. В образцах $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ru/SiO_2 , в отличие от Ru/MgO , зарегистрированы обычные (нормальные) значения энергии связи металлического рутения (280.2–280.5 эВ).^{160, 163, 165}

Хотя отрицательный сдвиг остовных линий в РФЭС-спектрах действительно может указывать на избыточную электронную плотность на нанесенном металле вследствие взаимодействия носителя с активным компонентом, существуют и другие причины (в том числе и не химические), которые могут приводить к данному эффекту. Среди них изменение энергии релаксации из-за перераспределения электронов, экранирующих вакансий, которые образуются в твердом теле в результате фотоэлектронной эмиссии (эффект конечного состояния); дифференциальная подзарядка,[§] воз-

Таблица 2. Электронные характеристики рутениевых катализаторов.

Образец	$E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{эксп}}$, эВ	$E_{\text{кин}}(\text{RuMNN})$, эВ	α , эВ	ΔE_{relax} , эВ	ΔE_{dif} , эВ	$E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{корр}}$, эВ
Ru_{bulk}	280.2	274.5	554.7	0	0	280.2
Ru/MgO	279.5	275.3	554.8	0	+1.0	280.5
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	280.4	274.3	554.7	0	+0.1	280.5
$\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$	279.0	274.6	553.6	–0.6	+1.3	279.7
$\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$	280.2	274.5	554.7	0	+0.4	280.6

Принятые обозначения: $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{эксп}}$ — энергия связи электронов внутреннего уровня $\text{Ru}3d_{5/2}$, наблюдаемая экспериментально; $E_{\text{кин}}(\text{RuMNN})$ — кинетическая энергия Оже-пика RuMNN (энергия возбуждения AlK_{α} , 1488.6 эВ); α — модифицированный Оже-параметр, рассчитанный по формуле $\alpha = E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) + E_{\text{кин}}(\text{RuMNN})$; ΔE_{relax} — изменение энергии релаксации, рассчитанное по формуле $\Delta E_{\text{relax}} = 0.5\Delta\alpha$, где $\Delta\alpha$ — разность значений α для нанесенного и массивного Ru ; ΔE_{dif} — величина дифференциальной подзарядки, равная разности энергий уровня Ферми в нанесенном и массивном Ru (определяется путем сравнения соответствующих спектров валентной зоны); $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{корр}}$ — энергия связи электронов внутреннего уровня $\text{Ru}3d_{5/2}$, скорректированная с учетом влияния эффектов конечного состояния: $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{корр}} = E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{эксп}} + \Delta E_{\text{relax}} + \Delta E_{\text{dif}}$.

никающая из-за меньшего положительного заряда на поверхности металлических частиц по сравнению с поверхностью носителя-диэлектрика (положительный заряд, появляющийся вследствие фотоэмиссии, возникает за счет обеднения поверхностных слоев диэлектрических образцов носителями заряда и является причиной эффекта общей подзарядки).

Как эффект релаксации, так и эффект дифференциальной подзарядки не могут быть учтены методом внутреннего стандарта, в качестве которого для нанесенных катализаторов с низким содержанием активного компонента в РФЭ-спектре обычно выбирается линия элемента, входящего в состав носителя. Величина изменения энергии релаксации (ΔE_{relax}) может быть определена из разности значений модифицированного Оже-параметра α для нанесенного и массивного металла. Модифицированный Оже-параметр α представляет собой сумму энергии связи электрона на внутреннем уровне металла и кинетической энергии соответствующего Оже-пика.¹⁶⁶

$$\Delta E_{\text{relax}} = \frac{1}{2} \Delta \alpha = \frac{1}{2} \Delta (E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) + E_{\text{кин}}(\text{RuMNN})).$$

Величина дифференциальной подзарядки (ΔE_{dif}) определяется по сдвигу уровня Ферми в спектре валентной зоны нанесенных частиц металла относительно его положения в спектре массивного металла.^{167, 168}

В табл. 2 приведены значения параметров α , ΔE_{relax} и ΔE_{dif} , вычисленные для нанесенных частиц металла в системах Ru/MO_x и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MO}_x$ относительно поликристаллического Ru (Ru_{bulk}). Значения α , найденные для образцов Ru/MO_x и Ru_{bulk} , совпадают с точностью до 0.1 эВ (554.7–554.8 эВ), т.е. в случае непротированных систем $\Delta E_{\text{relax}} \approx 0$. Дифференциальная подзарядка нанесенных кристаллитов Ru обнаружена только для системы Ru/MgO ($\Delta E_{\text{dif}} = +1.0$ эВ) и отсутствует в случае $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ru/SiO_2 . Таким образом, исходные значения $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})$, найденные для систем $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ru/SiO_2 , можно считать «истинными» характеристиками начального состояния атомов Ru в этих системах. В случае Ru/MgO такой характеристикой является значение $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{корр}}$, скорректированное с учетом величины дифференциальной подзарядки:

$$\begin{aligned} E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{корр}} &= E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})_{\text{эксп}} + \Delta E_{\text{dif}} = \\ &= 279.5 + 1.0 = 280.5 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

Отсюда следует, что энергия начального состояния частиц Ru в системе Ru/MgO такая же, как в других исследованных нами системах Ru/MO_x , и превышает энергию начального состояния атомов Ru в массивном металле на $\Delta E = 0.3 \pm 0.1$ эВ. Последнее означает, что в системах Ru/MO_x поверхностные атомы Ru находятся в слегка окисленном состоянии, что опровергает высказанную ранее гипотезу об избытке электронной плотности на частицах Ru , нанесенных на MgO .

В случае промотированных образцов (см. табл. 2) величина $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})$ равна 279.0 эВ для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ и 280.2 эВ для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$. Значение α для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ отличается от соответствующего значения для Ru_{bulk} на -1.2 эВ, т.е. в данном случае $\Delta E_{\text{relax}} = -0.6$ эВ. Дифференциальная подзарядка нанесенных кристаллитов Ru обнаружена как для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ ($\Delta E_{\text{dif}} = +1.3$ эВ), так и для системы $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta E_{\text{dif}} = +0.4$ эВ). Учет всех этих эффектов

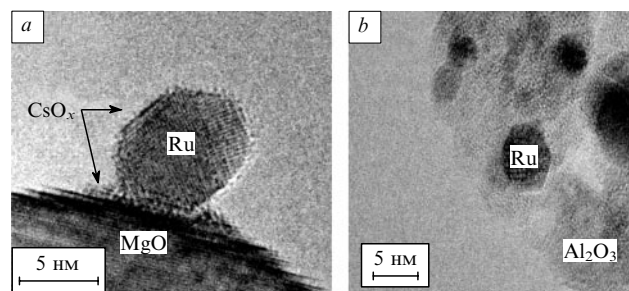


Рис. 24. Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (a) и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b).

приводит к «истинным» значениям $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2})$, равным 279.7 эВ и 280.6 эВ для $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Таким образом для промотированного образца на основе MgO наблюдается отрицательный сдвиг энергии связи по сравнению с массивным образцом.

Причины отрицательного сдвига энергии связи $\text{Ru}3d_{5/2}$ в промотированном образце на основе оксида магния были выяснены с помощью дополнительных исследований, проведенных прежде всего методом ПЭМ. Построение гистограмм распределения частиц Ru по размерам показало, что в нанесенных Ru/MO_x -системах размеры частиц рутения находятся в диапазоне 2–10 нм.¹⁶⁰ В промотированных образцах размеры частиц Ru также составляют несколько нанометров, что не позволяет объяснить наблюдаемый сдвиг в спектрах $\text{Ru}3d$ изменением дисперсности частиц рутения. Более детальная информация о структуре активного компонента была получена с помощью ПЭМ высокого разрешения. Соответствующие электронно-микроскопические изображения промотированных катализаторов представлены на рис. 24. На снимках образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (рис. 24,a) отчетливо видно, что частицы Ru покрыты тонким слоем какого-то соединения, в то время как у частиц Ru в образце $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ подобного покрытия нет (рис. 24,b).

Природа поверхностного покрытия на частицах Ru была определена с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (EDX), реализованного на приставке к ПЭ-микроскопу (пространственное разрешение < 100 нм).¹⁶⁰ На рис. 25 сравниваются спектры EDX, измеренные в окрестности рутениевой частицы, для катализаторов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$. Можно видеть, что в

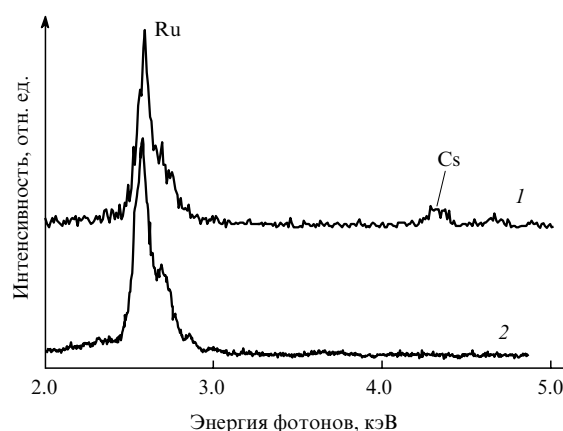


Рис. 25. Спектры EDX, полученные от участков поверхности образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (спектр 1) и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ (спектр 2) вблизи частиц рутения (см. рис. 24).

§ Эта причина отрицательного сдвига линий РФЭ-спектров в нанесенном металле принимается в расчет реже других, что совершенно неоправданно.

спектре образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ помимо сигнала рутения присутствует также слабый пик, относящийся к цезию, тогда как для образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ подобный сигнал зафиксировать не удалось. Этот результат не является единственным, он был обнаружен для большого числа частиц рутения.¹⁶⁰

Дополнительным подтверждением образования соединений цезия на поверхности частиц рутения в образце $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ являются данные по хемосорбции CO. Оказалось, что в системах на основе Al_2O_3 дисперсность рутения ($D = (N_{\text{пов}}/N_{\text{общ}}) \cdot 100\%$, где $N_{\text{пов}}$ и $N_{\text{общ}}$ — число поверхностных атомов Ru и общее число атомов Ru) примерно одинакова как для промотированных ($D = 25.0\%$), так и для непромотированных ($D = 23.6\%$) образцов. В системах на основе MgO наблюдается совсем иная картина: дисперсность Ru в непромотированном образце составляет 27.3%, а дисперсность рутения в промотированном образце уменьшается до 9.9%, хотя средние размеры частиц Ru, определенные из данных ПЭМ, остаются близкими. Эти данные указывают на частичное блокирование поверхности рутения соединениями промотора. Было высказано предположение, что именно взаимодействие рутения с промотором играет ключевую роль в формировании активного состояния катализатора (что проявляется в отрицательном сдвиге линии $\text{Ru}3d_{5/2}$).^{158–160}

Для идентификации химического состояния промотора были использованы РФЭ-спектры остоного уровня $\text{Cs}3d_{5/2}$. На рис. 26 представлены спектры образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (a) и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), записанные как непосредственно после загрузки образцов в фотоэлектронный спектрометр, так и после процедуры их довосстановления водородом в спектрометре. Информативность РФЭС для идентификации химического состояния цезия следует из данных табл. 3, в которой приведены значения $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$ для различных соединений цезия с кислородом.^{169–171} Из приведенных в табл. 3 значений $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$ следует, что для цезия, как и для некоторых других металлов (Ag, Cd, Ba и др.), наблюдаются инверсные сдвиги значений $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$, когда при окислении металла величина энергии связи не увеличивается, а уменьшается. Причины этого явления не относятся к предмету данного обзора и поэтому не обсуждаются. Главное, что данные табл. 3 позволяют интерпретировать $\text{Cs}3d$ -спектры с целью отнесения обнаруживаемых линий к тому или иному состоянию (соединению) цезия.

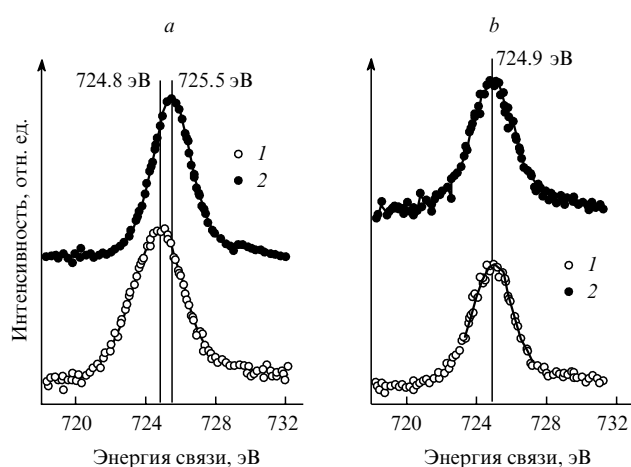


Рис. 26. Спектры $\text{Cs}3d_{5/2}$ образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ (a) и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) до (1) и после (2) обработки водородом в спектрометре.

Таблица 3. Значения $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$ и $E_{\text{св}}(\text{O}1s)$ для различных соединений цезия.^{166–170}

Энергия связи	Соединения Cs					
	$\text{Cs}_{\text{мет}}$	Cs_{2+x}O	Cs_2O	Cs_2O_2	Cs_2O_4	CsOH
$E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$	726.1	725.5	725.0	724.5	724.2	724.1
$E_{\text{св}}(\text{O}1s)$	—	531	528.2	530.6	532.9	—

Из рис. 26 видно, что спектры $\text{Cs}3d_{5/2}$ образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$, записанные сразу после загрузки образцов в спектрометр, характеризуются близкими значениями энергии связи — 724.8 и 724.9 эВ соответственно. Это позволяет сделать вывод о том, что в исходных образцах цезий находится в виде ионов Cs^+ (по-видимому, в составе пероксида цезия). Оксид цезия Cs_2O , который характеризуется близким значением $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2}) = 725.0$ эВ, как известно, легко переходит в пероксид при контакте с кислородом (экспозиционные дозы $(5-10) \cdot 10^{-6}$ Торр·с),¹⁷⁰ что делает маловероятным его присутствие в составе исследуемых катализаторов.

Восстановление образцов водородом в спектрометре сдвигает линию $\text{Cs}3d_{5/2}$ образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ в сторону больших значений энергии связи, что свидетельствует о восстановлении ионов цезия, в то время как спектр образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ остается неизменным. Наблюдаемые при восстановлении образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ сдвиги линий $\text{Cs}3d$ также свидетельствуют о существовании прямого взаимодействия цезий–рутений.¹⁶⁰ Можно утверждать, что диссоциация молекулы водорода происходит на поверхности рутениевых частиц, после чего становится возможным восстановление ионов цезия атомарным водородом. Это предположение подтверждается также постоянством значения энергии связи $\text{Cs}3d_{5/2}$ в промотированных носителях без рутения вне зависимости от окислительно-восстановительных обработок и природы носителя.

Детали взаимодействия цезия с рутением были уточнены с помощью модельных образцов, полученных напылением цезия на поверхность поликристаллической фольги рутения в вакууме или в токе кислорода. Анализировались значения энергии связи $\text{Cs}3d_{5/2}$ и $\text{O}1s$, а также атомные отношения Cs:O. Анализ этих спектральных характеристик, и особенно значений $E_{\text{св}}(\text{O}1s)$, которые весьма характерны для различных соединений цезия с кислородом,^{170, 171} позволил заключить, что при напылении в вакууме происходит образование субоксида цезия Cs_{2+x}O , а при напылении в токе кислорода — пероксида цезия Cs_2O_2 . Некоторые отличия атомных отношений Cs:O от стехиометрического состава¹⁶⁰ были объяснены частичным окислением субоксида вследствие недостаточно высокого вакуума (для слоев $\text{Cs}_{2+x}\text{O}/\text{Ru}$) или образованием некоторого количества супероксида Cs_2O_4 (для слоев $\text{Cs}_2\text{O}_2/\text{Ru}$). Образование супероксида подтверждалось появлением в $\text{O}1s$ -спектре дополнительной компоненты с $E_{\text{св}} = 533.5$ эВ.^{172, 173}

С учетом этих данных можно утверждать, что значения энергии связи $\text{Cs}3d_{5/2}$, лежащие в диапазоне 725.4–725.8 эВ, могут быть отнесены к субоксиду цезия (хотя частичное присутствие оксида также не может быть исключено), а значения $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$ в диапазоне 724.7–725.2 эВ — к пероксиду цезия.

Следует, однако, иметь в виду, что в случае субоксида речь не идет о формировании индивидуальной фазы, а только о поверхностных соединениях, иначе данное соединение было бы зафиксировано методом РФА, чего сделать не удалось. При анализе как непромотированных, так и промотированных образцов методом РФА были идентифицированы только фазы металлического рутения и соответствующего

носителя (MgO или Al_2O_3).^{158–160} Ранее при изучении промотированных цезием серебряных катализаторов эпоксидирования этилена было предположено, что в поверхностных соединениях цезия связь $\text{Cs}-\text{Cs}$, присутствующая в объемных фазах субоксида цезия, может быть заменена связью $\text{Cs}-\text{Ag}$.¹⁷³

По аналогии с этим можно предположить, что и в катализаторе $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ происходит формирование связей между атомами цезия и рутения. Данное предположение было подтверждено тем, что для промотированной рутениевой черни (т.е. в отсутствие носителя) также наблюдалось увеличение значения $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2})$ от 725.0 до 725.5 эВ после довосстановления образца в спектрометре. Аналогичный результат был зарегистрирован и для поверхностных пленок цезия, находящихся на поверхности Ru_{bulk} . В каталитических системах на основе оксида алюминия вне зависимости от наличия рутения значения энергии связи $\text{Cs}3d_{5/2}$ постоянны и не зависят от окислительно-восстановительных обработок образцов.

Все эти результаты указывают на то, что именно взаимодействие рутений–промотор, а не рутений–носитель, является причиной сдвига линий $\text{Ru}3d_{5/2}$ в сторону меньших значений $E_{\text{св}}$.^{158, 160} Известно, что при наличии на поверхности металла пленки, состоящей из соединений щелочных металлов, работа выхода электрона с его поверхности уменьшается (так формируются цезий–серебряные S1 фотокатоды).¹⁷¹ Можно предположить, что сдвиг энергий связи в сторону меньших значений также вызван изменением работы выхода электрона с поверхности рутениевых частиц, покрытых слоем промотора.

Если данное объяснение справедливо, то возникает вопрос, почему рутений взаимодействует с цезием только при использовании в качестве носителя оксида магния и не взаимодействует в случае оксида алюминия? Ответ на этот вопрос был получен при анализе данных рентгеновской дифракции образцов $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые демонстрируют небольшое увеличение интенсивности линий спектра в диапазоне углов $20-40^\circ$ в промотированном катализаторе по сравнению с непромотированным.¹⁶⁰ Данный диапазон углов характерен для алюмината цезия и, скорее

всего, цезий в этих образцах входит в состав алюмината цезия, образующегося в результате химического взаимодействия промотора с Al_2O_3 . Значение $E_{\text{св}}(\text{Cs}3d_{5/2}) = 724.9$ эВ, регистрируемое для образца $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$, также не противоречит отнесению данного спектра к алюминату цезия.

Итогом исследований^{158–160} нанесенных рутениевых катализаторов синтеза аммиака стал вывод о том, что при анализе механизма формирования активных центров, который схематично изображен на рис. 27, кроме взаимодействий носитель–рутений обязательно следует учитывать взаимодействия промотор–рутений и промотор–носитель. Действительно, в силу своей основности оксид магния вряд ли будет взаимодействовать с оксидами цезия, которые сами являются сильными основаниями. Как следствие, цезий может мигрировать по поверхности оксида магния и вступать во взаимодействие с частицами рутения, приводя к формированию активных центров реакции $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (рис. 27,а). На таких центрах за счет уменьшения работы выхода электрона будет ускоряться стадия диссоциативной адсорбции N_2 .

В противоположность этому, кислотные центры оксида алюминия будут прочно связывать промотор, не давая возможности последнему взаимодействовать с частицами активного компонента (рис. 27,б). В результате непромотированные частицы рутения будут менее активны в диссоциативной адсорбции молекул азота, что и обуславливает низкую активность образцов подобного типа в синтезе аммиака. Данное объяснение подтверждается хорошо известным фактом, что каталитические системы на основе оксида алюминия могут обладать высокой активностью в синтезе аммиака, но только при очень большом содержании промотора (промотор:металл ≥ 3.0).¹⁷⁴ Весьма вероятно, что при большом содержании промотора часть его остается не связанной с носителем и может осуществлять промотирование рутения.

Несмотря на достигнутые успехи пост-реакционного анализа процессов формирования активного компонента в пористых катализаторах поверхностно-чувствительными методами, современные тенденции развития этой области связаны с *in situ* экспериментами. Именно *in situ* исследования методом ПЭМ позволили авторам статей^{175, 176} установить структуру активного центра в промотированных барьером рутениевых катализаторах, в которых в качестве носителя был использован нитрид бора. В свежеприготовленных катализаторах рутениевые частицы были инкапсулированы в нитрид бора. На ПЭМ-снимках, полученных в реакционных условиях синтеза аммиака, авторы обнаружили реструктурированные поверхности катализаторов и свободные от носителя рутениевые частицы, на поверхности которых располагался барьерный промотор либо в виде частиц аморфной фазы, либо в виде монослойного покрытия. Был сделан вывод о том, что барьер является электронным промотором рутения.¹⁷⁶

Дополнительные примеры эффективности проведения *in situ* экспериментов по изучению химического состояния активного компонента в пористых катализаторах методом РФЭС можно найти в работах Шлегля и соавт.^{177–179}

2. Реакция окисления сероводорода на железосодержащих катализаторах

Использование модельных объектов вместо реальных катализаторов для исследования процессов формирования активных центров становится неэффективным и при изучении каталитических процессов, в которых применяются агрессивные реакционные среды. Недопустимость напуска агрессивных газов в СВВ-камеру спектрометра исключает проведение *in situ* измерений, а также устраняет одно из важных достоинств модельных экспериментов — отсутствие кон-

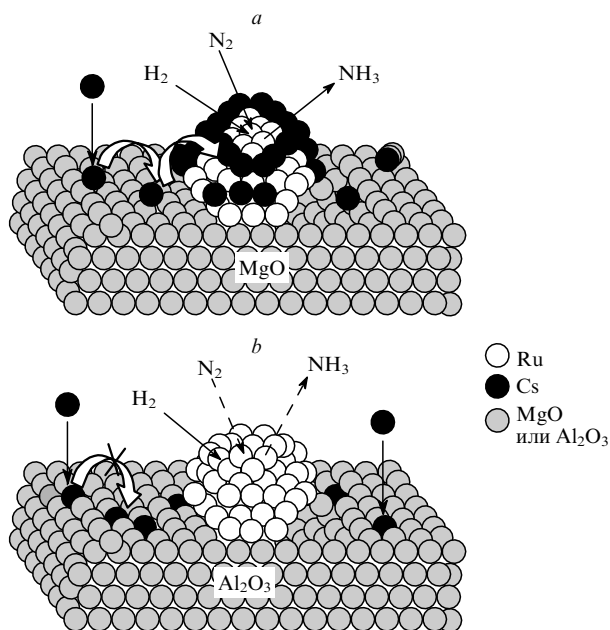


Рис. 27. Схема взаимодействия промотора с носителем и активным компонентом в $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{MgO}$ - и $\text{Ru}-\text{Cs}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах.

такта образцов с воздухом после их активации. В этом случае приходится использовать традиционный пост-реакционный анализ с обязательным сравнением свежеприготовленных, активированных и в ряде случаев дезактивированных образцов. Желательно, чтобы при этом перенос образцов из зоны каталитического реактора в высоковакуумное оборудование проводился без контакта с воздухом. Именно такой подход был использован при изучении процесса формирования активных центров в железосодержащих катализаторах окисления сероводорода — $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.^{180, 181}

Применение метода РФЭС позволило установить, что при взаимодействии железосодержащих катализаторов с реакционными смесями, содержащими кроме сероводорода и кислорода большие концентрации паров воды, происходит сульфидирование поверхностных слоев частиц оксида железа(III).^{180, 181} Изменение химического состояния активного компонента было идентифицировано по появлению в спектре $\text{Fe}2p_{3/2}$ линии с энергией связи 708.8 эВ, характерной для FeS_2 ,^{182, 183} при этом в спектрах $\text{S}2p$ появляется интенсивный сигнал от сульфид-ионов ($E_{\text{св}} \approx 163$ эВ). В спектрах $\text{Fe}2p$ основной остается линия $\text{Fe}2p_{3/2}$ с $E_{\text{св}} = 711.2$ эВ, которая принадлежит Fe_2O_3 , на основании чего был сделан вывод о поверхностном сульфидировании частиц активного компонента.

Сопоставление данных РФЭС с каталитическими данными позволило установить, что окисные формы активного центра активны исключительно в селективном окислении сероводорода до серы, в то время как образование FeS_2 меняет маршрут окисления H_2S . В этом случае основным продуктом реакции становится SO_2 — продукт полного окисления H_2S . Следует отметить, что как селективное, так и полное окисление сероводорода представляют интерес с практической точки зрения, правда, для различных приложений. Детальное изучение процесса сульфидирования, выполненное с помощью физических методов, в том числе и метода РФЭС, позволило понять влияние носителя, природы предшественника, температуры прокаливания и содержания воды на скорость и глубину превращения FeS_2 .^{180, 181}

V. Развитие методов направленного синтеза высокоактивных катализаторов

Использование полученных в результате модельных исследований знаний о структуре активного центра для целенаправленного синтеза катализаторов представляется чрезвычайно актуальной задачей, так как позволяет проверить выбранную интуитивно структуру активного центра самым простым способом — на практике. Действительно, если заложенные в основу молекулярного дизайна знания о взаимосвязи структура–активность справедливы, то это позволит разработать методы получения активных и селективных катализаторов, обеспечивающих длительный срок службы. В противном случае разработать методику приготовления образцов катализаторов, перспективных для практических целей, вряд ли удастся. Роль физических методов исследования поверхности в данных экспериментах определяется необходимостью контроля за результатами молекулярного дизайна активного центра нужного состава и строения. Приведенные ниже примеры иллюстрируют справедливость такого подхода.

1. Биметаллические Ni — Au-катализаторы паровой конверсии углеводородов

Одним из наиболее ярких примеров эффективности фундаментального подхода к разработке катализаторов с улучшенными свойствами является усовершенствование Ni-катализаторов паровой конверсии углеводородов.^{184–186} Никель

широко используется в качестве активного компонента промышленных катализаторов процесса паровой конверсии природного газа (главным образом метана). Было показано, что активация метана никелем является первой стадией реакции паровой конверсии. При этом происходят накопление графита на поверхности никеля и последующий рост нитевидного углерода, что приводит к дезактивации катализаторов.^{187, 188}

Дезактивация Ni-катализаторов в результате образования на начальных этапах графитовых слоев была однозначно доказана методом ПЭМ. Уменьшить дезактивацию Ni-катализаторов можно, введя в реакционную смесь небольшие количества сероводорода. Адсорбированная сера отравляет Ni-катализатор, что, с одной стороны, снижает скорость процесса паровой конверсии, но, с другой стороны, подавляет образование графита, продлевая тем самым срок службы катализатора. Несмотря на перспективность данного подхода, он не получил распространения, так как серосодержащие соединения являются ядом для многих каталитических реакций, включая процессы, которые объединены в технологические схемы с процессом паровой конверсии, например синтез аммиака.

Другим способом решения проблемы быстрой дезактивации Ni-катализаторов паровой конверсии углеводородов могла бы стать модификация никеля, например, за счет образования сплава с другим металлом, причем лучших результатов можно достичь при использовании металла, который образует с никелем не объемный, а поверхностный сплав. Безенбахером и др.^{190–192} методом СТМ на модельных объектах было показано, что для ряда бинарных систем на основе Ni возможно образование подобных поверхностных сплавов. Одной из таких систем является пара никель — золото. Причиной образования поверхностного сплава в этом случае является снижение энергии поверхностного натяжения никеля за счет переноса электронной плотности с атомов золота на низкокоординированные поверхностные атомы никеля. Это простое рассуждение было подтверждено квантово-химическими расчетами.¹⁹² Расчеты методом DFT (Density Functional Theory — теория функционала плотности) показали, что атомы Ni, соседствующие с атомами Au, слабее связывают углерод, чем атомы Ni в окружении других атомов Ni.

Следствием изучения таких модельных систем^{190–192} стал синтез пористых Ni — Au-катализаторов. Их получали нанесением 16.5 мас.% никеля в смеси с золотом (0.3%) на поверхность алюмината магния.¹⁹³ С помощью метода EXAFS удалось однозначно доказать, что атомы золота внедряются в поверхностный слой никеля с образованием поверхностного сплава. Результаты последующего тестирования синтезированных Ni(Au)/ MgAl_2O_4 -катализаторов в реакции паровой конверсии *n*-бутана показали, что биметаллический образец, в отличие от стандартного никелевого катализатора, проявляет стабильно высокую активность.¹⁹³ Выбор бутана обосновывался авторами большей легкостью образования графита по сравнению с метаном.

Таким образом, понимание взаимосвязи структура — активность действительно позволило осуществить молекулярный дизайн никелевых катализаторов нового поколения, проявляющих повышенную стабильность к дезактивации в процессе паровой конверсии углеводородов.

2. Наноразмерные Au/ Al_2O_3 -катализаторы низкотемпературного окисления CO

Еще одним примером целенаправленного получения активных катализаторов конкретных каталитических процессов, явился синтез Au/ Al_2O_3 -катализаторов низкотемпературного окисления CO.^{194–196} Основой для проведения этой

работы послужили результаты фундаментальных исследований причин каталитической активности наночастиц золота,^{120–123} которые показали, что активность катализаторов Au/TiO₂ зависит от средних размеров нанесенных частиц золота. Учитывая, что оксид алюминия является более технологичным носителем, чем TiO₂, была поставлена задача разработать способы приготовления нанометровых частиц золота на поверхности γ - (микросферический) и θ -Al₂O₃ (порошкообразный).^{194–196} Для приготовления золотых наноразмерных катализаторов были апробированы три основных способа: нанесение осаждением (DP), химическая прививка из жидкой фазы (CLPG) и нанесение из паров (CVD) летучих комплексов золота. Аббревиатура, использованная нами для обозначения способов приготовления, связана с общепринятыми международными названиями соответствующих методов: DP — Deposition-Precipitation, CLPG — Chemical Liquid Phase Grafting и CVD — Chemical Vapor Deposition.

Предшественником активного компонента в методике DP была золотохлористоводородная кислота, а в CLPG- и CVD-методах — ацетилацетонат диметилзолота. Выбор ацетилацетоната был обусловлен его высокой летучестью, термической устойчивостью (давление насыщенного пара (CH₃)₂Au(асас) составляет $5.5 \cdot 10^{-4}$ Торр при 25°C, температура начала разложения (CH₃)₂Au(асас) в твердом состоянии равна 54°C) и наибольшей доступностью.¹⁹⁴

Средние размеры частиц золота в приготовленных катализаторах определялись методами рентгеновской дифракции и ПЭМ. Для контроля фазового состава образцов применялся рентгенофазовый анализ. Поскольку наиболее интенсивные дифракционные пики металлического золота (пики 111, 200, 220) накладываются на рефлексы Al₂O₃, размер кристаллитов Au определялся путем измерения ширины дифракционного пика Au(311) при $2\theta \approx 78^\circ$ и рассчитывали по формуле Селякова – Шерера.

Полученные на первом этапе исследований ПЭМ-изображения поверхности катализаторов Au/Al₂O₃ показали, что методики, которые обычно применяются для получения ПЭМ-изображений нанесенных частиц металла, в случае систем Au/Al₂O₃ дают неудовлетворительные результаты: частицы Au диаметром ≤ 5 нм почти неразличимы на фоне носителя. Поэтому были использованы специальные приемы, такие как уменьшение рассеяния Френеля на атомах Al. В этом случае изображение поверхности Al₂O₃ становится менее ярким, чем изображение частиц Au. Кроме того, ПЭМ-снимки, которые впоследствии использовались для определения размера частиц Au, регистрировали в режиме так называемого Z-контраста, когда съемка проводится при таких углах рассеяния, что в формировании ПЭМ-изображения участвуют только электроны, рассеянные атомами Au. В этом случае частицы золота видны в виде белых пятен на черном фоне носителя и размер частиц на снимках может быть измерен с довольно высокой точностью. Типичный вид ПЭМ-снимков, полученных для катализаторов, которые готовили методом DP с последующим прокаливанием на воздухе при 673 К, показан на рис. 28 и 29. Из набора ПЭМ-изображений были построены гистограммы распределения частиц золота по размерам, которые представлены на тех же рисунках.

Можно видеть, что образец Au/ θ -Al₂O₃ (образец 1, рис. 28,а) содержит в основном частицы золота размером 2–4 нм и отдельные частицы размером от 5 до 8 нм. Частицы имеют сферическую или близкую к ней форму. Распределение частиц по размерам сравнительно узкое и имеет вид, близкий к нормальному, со средним линейным диаметром частиц Au $\langle d_{Au} \rangle = 3.8$ нм (рис. 28,б). На ПЭМ-снимках образца Au/ γ -Al₂O₃ (образец 2, рис. 29,а) наблюдаются микроагрегаты первичных глобул носителя, покры-

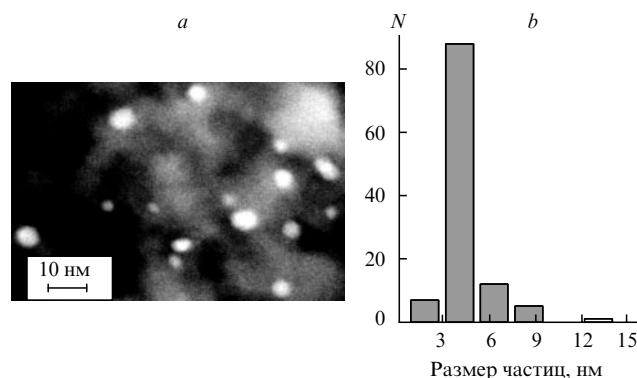


Рис. 28. Изображение поверхности катализатора Au/ θ -Al₂O₃ (образец 1), полученное методом ПЭМ (а), и распределение частиц Au по размерам (б) (здесь и далее N — число частиц). Катализатор готовили методом нанесения осаждением гидроксо-комплексов Au(III). Изображение поверхности получено в режиме Z-контраста. Средний линейный диаметр частиц Au составляет 3.8 нм.

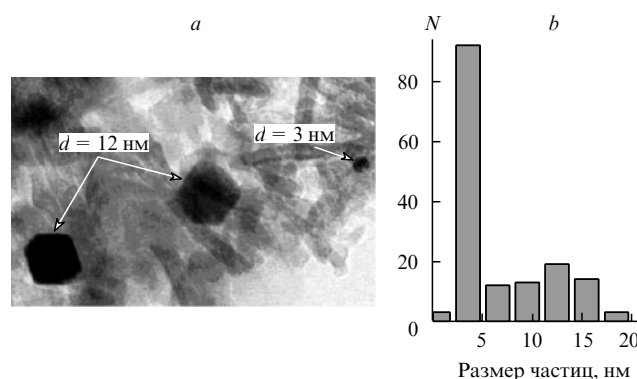


Рис. 29. Изображение поверхности катализатора Au/ γ -Al₂O₃ (образец 2), полученное методом ПЭМ (а), и распределение частиц Au по размерам (б). Катализатор готовили методом нанесения осаждением гидроксо-комплексов Au(III). Изображение поверхности получено в режиме нормального контраста. Средний линейный диаметр частиц Au составляет 6.6 нм.

тые в основном мелкими частицами золота размером 2–4 нм. Вместе с тем на снимках видны и более крупные частицы размером до 10–15 нм. Как следствие, распределение частиц Au по размерам для образца Au/ γ -Al₂O₃ имеет бимодальный вид с максимумами при 4 и 12 нм (рис. 29,б).

В табл. 4 проведено сравнение величин среднего диаметра частиц Au в катализаторах Au/Al₂O₃, рассчитанных из данных РФА и ПЭМ. В случае образцов, приготовленных методом DP, значения среднего объемно-поверхностного диаметра ($\langle d_{vs} \rangle$) частиц Au, найденные из данных ПЭМ, оказались больше рассчитанных из уширения рентгенографической линии Au(311). Особенно значительное расхождение между данными ПЭМ и РФА наблюдается для образца 2. В этом случае вклад относительно крупных частиц металла в наблюдаемую ширину дифракционной линии незначителен, хотя, как показала проведенная нами оценка, суммарные массы мелких и крупных частиц Au сравнимы между собой.

Образец 3, приготовленный методом CLPG на основе комплексов (CH₃)₂Au(асас) с последующим прокаливанием на воздухе при 673 К, содержал преимущественно частицы Au размером 8–18 нм с распределением, вид которого близок к нормальному, и отдельные частицы размером ~ 20 нм

Таблица 4. Средний диаметр нанесенных частиц золота в катализаторах Au/Al₂O₃ (по данным РФА и ПЭМ).

Образец	Метод получения	Носитель	Содержание Au, мас. %	Средний диаметр частиц Au (в нм) по данным			
				РФА	ПЭМ ^a		
					$\langle d_l \rangle$	$\langle d_s \rangle$	$\langle d_{vs} \rangle$
1	DP	θ -Al ₂ O ₃	1.4	≤ 3	3.8 ± 1.3	4.1	4.5
2	DP	γ -Al ₂ O ₃	1.3	6.6	6.6 ± 4.7	8.1	12.5
3	CLPG	γ -Al ₂ O ₃	3.8	12	13.3 ± 2.8	13.6	14.5
4	CVD	γ -Al ₂ O ₃	1.2	> 5	20–25		5.6
5	CVD	γ -Al ₂ O ₃	0.7	≤ 3	2.9 ± 0.9		3.5

$$^a \langle d_l \rangle = \frac{\sum f_i d_i}{\sum f_i}, \langle d_s \rangle = \sqrt{\frac{\sum f_i d_i^2}{\sum f_i}} \text{ и } \langle d_{vs} \rangle = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2},$$

где f_i — количество частиц диаметром d_i , наблюдаемых на ПЭМ-снимках.

(рис. 30, *b*). Этот образец практически не содержал частиц металла размером ≤ 5 нм. Значения среднего диаметра частиц Au, рассчитанные из данных ПЭМ хорошо совпадали с найденными рентгенографическим методом (см. табл. 4).

Приготовление образцов катализаторов методом CVD проводилось по двум различным методикам. Образец 4 готовили пропусканием паров (CH₃)₂Au(асас) через неподвижный слой γ -Al₂O₃, находившийся при комнатной температуре. При этом наблюдали характерное изменение цвета паров, указывающее на частичное разложение комплекса под действием молекулярно адсорбированной на поверхности носителя воды. Химический анализ проб образца 4, взятых в различных частях реактора, показал, что содержание Au вдоль слоя носителя уменьшается в направлении движения газового потока. Существование такого градиента говорит о том, что взаимодействие (CH₃)₂Au(асас) с поверхностью γ -Al₂O₃ оказывается слишком сильным. С целью предотвращения неконтролируемого разложения металлоорганического соединения и обеспечения равномерного распределения нанесенного компонента по слою носителя для приготовления образца 5 использовали модифицированную методику CVD. Во-первых, перед введением пара (CH₃)₂Au(асас)

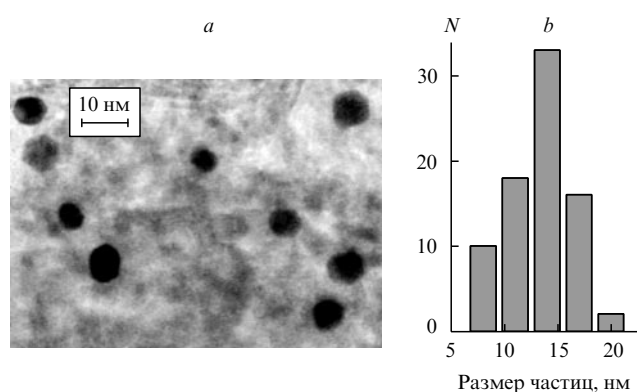
осуществляли дегидратацию носителя путем его нагрева до 300–350°C в вакууме ($\sim 10^{-7}$ Торр); во-вторых, обработку носителя паром комплекса проводили в квазистационарных условиях в непрерывно вращающемся реакторе. Образец 5, приготовленный с использованием модифицированной методики, был равномерно окрашен, при этом анализ нескольких проб на содержание Au давал практически одинаковые результаты.

По данным ПЭМ, образец 4 содержит частицы золота с очень широким распределением по размерам (от 5 до 35 нм), в то время как на ПЭМ-снимках образца 5 наблюдаются микроагрегаты первичных глобул γ -Al₂O₃, покрытые в основном малыми частицами Au сферической и полусферической формы диаметром от 2 до 4 нм (рис. 31, *a*). Кроме того, видны отдельные более крупные частицы диаметром 5–10 нм. Распределение частиц по размерам довольно узкое и имеет нормальный вид с максимумом в области 2.5–3.0 нм (рис. 31, *b*).

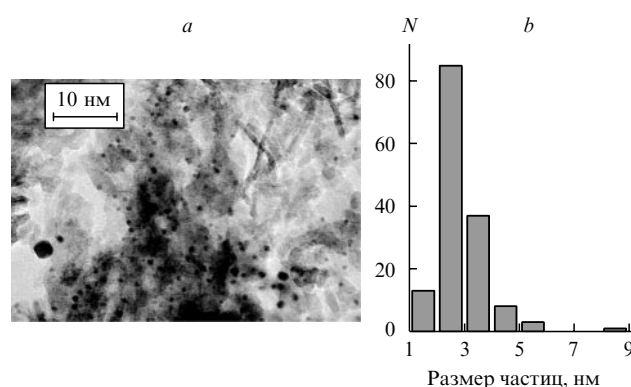
Сравнительное исследование каталитической активности систем Au/Al₂O₃, полученных разными методами, в окислении СО проводилось в проточных условиях при 313 К и атмосферном давлении. Условия испытаний моделировали условия окисления в закрытом помещении при температуре немного выше комнатной и обычной влажности. Состав исходной реакционной среды (ИРС) отвечал составу воздуха, очищенного от примеси СО. Результаты представлены в табл. 5.

В заданных условиях образцы 1 и 2 демонстрировали высокую каталитическую активность в окислении СО. Степень превращения СО на наиболее активном катализаторе Au/ θ -Al₂O₃ (образец 1), взятом в количестве всего 40–50 мг, при максимально возможной в условиях испытания скорости подачи ИРС (400 мл·мин⁻¹) составляла $\sim 45\%$. Это не позволило провести процесс в дифференциальных условиях, в результате значение скорости реакции, приведенное в табл. 5 для этого катализатора, является заниженным. Катализатор Au/ γ -Al₂O₃ (образец 2) показал меньшую активность по сравнению с образцом Au/ θ -Al₂O₃. Возможно, это связано тем, что средний размер частиц золота в этом катализаторе ($\langle d_{vs} \rangle = 12.5$ нм) значительно больше, чем в образце 1.

Образец 3 не обладал заметной каталитической активностью в окислении СО в интервале температур 313–523 К; в присутствии этого катализатора появление линий СО₂ в спектрах комбинационного рассеяния наблюдалось только

**Рис. 30.** Изображение поверхности катализатора Au/ γ -Al₂O₃ (образец 3), полученное методом ПЭМ (*a*), и распределение частиц золота по размерам (*b*).

Катализатор готовили химическим закреплением комплексов золота из жидкой фазы на поверхности γ -Al₂O₃. Средний линейный диаметр частиц Au составляет 13 нм.

**Рис. 31.** Изображение поверхности катализатора Au/ γ -Al₂O₃ (образец 5), полученное методом ПЭМ (*a*), и распределение частиц золота по размерам (*b*).

Катализатор готовили газофазным нанесением летучих комплексов золота на поверхность γ -Al₂O₃. Средний линейный диаметр частиц Au равен 3.3 нм.

Таблица 5. Сравнение активности катализаторов Au/Al₂O₃, приготовленных разными методами, в окислении СО в проточном реакторе при 313 К.

Образец	$\langle d_{vs} \rangle$, ^a нм	Конверсия СО (в %) через		Скорость реакции ^b
		1 ч	7 ч	
1	4.5	89	85	47
2	12.5	19	31	7.4
3	12.0 ^c	< 1	< 1	< 0.05
4	5.6	< 1	< 1	< 0.05
5	3.5	24	55	18.7

Примечание. Состав ИРС: 1 об.% СО, 2.2 об.% Н₂O, 20 об.% О₂, остальное — N₂; объемная скорость подачи ИРС — 100 мл·мин⁻¹.

^a Средний объемно-поверхностный диаметр частиц Au, рассчитанный из данных ПЭМ (см. табл. 4). ^b Размерность моль СО·(моль Au)⁻¹·с⁻¹. ^c Средний диаметр частиц, рассчитанный из данных РФА.

при повышении температуры до 773 К (степень превращения СО при этом составляла ~ 2%). Поскольку средний диаметр частиц Au ($\langle d_{vs} \rangle$) в образце 3 не сильно отличается от диаметра частиц в образце 2 (по данным ПЭМ), обладающем значительной активностью в окислении СО, можно предположить, что различие в активности вызвано разным видом распределения частиц Au по размерам. При сравнении гистограмм, полученных для образцов 2 и 3 (рис. 29, *b* и 30, *b*), выявляется, что в образце 2 распределение частиц Au по размерам широкое и включает частицы диаметром от 3 до 20 нм, тогда как в образце 3 распределение частиц Au намного более узкое, а частицы Au размером ≤ 5 нм вообще отсутствуют. Этот результат указывает на то, что для катализаторов Au/Al₂O₃ имеет место такой же эффект изменения удельной каталитической активности при изменении размера частиц Au, который был обнаружен ранее для систем Au/TiO₂, Au/Co₃O₄ и Au/Fe₂O₃: каталитическая активность резко (на несколько порядков) возрастает при уменьшении размера кристаллитов Au до $d \leq 5$ нм.

Исследования каталитической активности образцов 4 и 5 также подтверждают существование размерного эффекта. Образец 4, содержащий только частицы Au диаметром ≥ 5 нм, заметной активности не проявил. Напротив, образец 5, содержащий в основном частицы золота диаметром < 5 нм, показал довольно высокую каталитическую активность по отношению к окислению СО. В присутствии этого катализатора с содержанием Au 0.7 мас.% начальная степень превращения СО составляла 15%. В течение трех последующих часов степень превращения СО возрастала до 35% и оставалась на этом уровне до конца испытания. Кажущаяся энергия активации (E_a) окисления СО в присутствии катализатора 5, рассчитанная из экспериментально найденной температурной зависимости скорости реакции аррениусовского типа, составила всего 9.5 кДж·моль⁻¹, что ненамного превышает значение 7 кДж·моль⁻¹, полученное Гудманом на модельных катализаторах.¹²⁷ (Это служит еще одним подтверждением сопоставимости результатов, получаемых в модельных и каталитических экспериментах.)

Изменение электронного состояния золота в процессе приготовления катализатора Au/θ-Al₂O₃ (образец 1) было изучено с помощью метода электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).¹⁹⁵ Кроме того, было проведено теоретическое моделирование резонансного поглощения электромагнитного излучения (РПЭИ, или «плазмонное» поглощение) частицами металлического золота и электронных спектров модельных комплексов золота(III) со связями

Au—O—Au. В качестве образца сравнения использовали коллоидный раствор металлического золота, содержащий частицы золота сферической формы со средним диаметром ~ 50 нм, который получали нагреванием смеси водного раствора H₂AuCl₄ (0.05 мг Au·мл⁻¹) с 1%-ным раствором лимоннокислого натрия. Соответствующие спектры представлены на рис. 32.¹⁹⁵

Из рисунка видно, что спектр пропускания подщелоченного раствора H₂AuCl₄ (спектр 1, рис. 32) содержит полосу поглощения с максимумом при 48 000 см⁻¹. Подобные спектры с одной слабой полосой переноса заряда лиганд—металл, расположенной в УФ-области, являются характерными для мономерных комплексов [AuCl_{4-x}(OH)_x]⁻ с $x = 2$ и 3. Согласно литературным данным, при обработке Al₂O₃ подщелоченным раствором H₂AuCl₄ комплексы [AuCl₂(OH)₂]⁻ и [AuCl(OH)₃]⁻ реагируют с поверхностными OH-группами, в результате чего ионы Au(III) закрепляются на носителе с образованием связи Al—O—Au. Последующее многократное промывание теплой водой приводит к удалению ионов Au(III), недостаточно прочно связанных с носителем, и к гидролизу связей Au—Cl в закрепленных комплексах. По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), остаточное содержание Cl в образце, приготовленном таким способом, составляет < 0.01 мас.%.

В спектрах ЭСДО θ-Al₂O₃ после взаимодействия с подщелоченным раствором H₂AuCl₄ появляется широкая полоса поглощения в области 35 000–50 000 см⁻¹ с максимумом при 44 000 см⁻¹ (спектр 2), которая, по-видимому, принадлежит хемосорбированным комплексам Au(III). Большая ширина этой полосы указывает на неоднородность состава поверхностных соединений. Смещение положения максимума полосы поглощения в спектре ЭСДО в область более низких энергий по сравнению с положением максимума в спектре пропускания подщелоченного раствора H₂AuCl₄ может быть вызвано появлением обменного взаимодействия между ионами Au(III) при их закреплении на поверхности Al₂O₃. Наличие обменного взаимодействия свидетельствует о том, что сорбированные комплексы Au(III) ассоциированы, например собраны в «островки» — области с высокой локальной концентрацией закрепленных комплексов, —

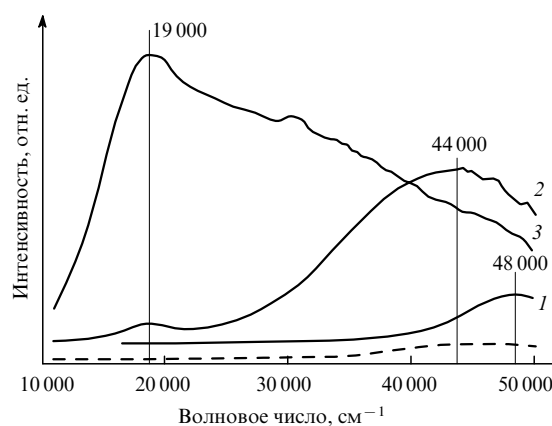


Рис. 32. Спектры пропускания (1) и ЭСДО (2, 3) катализатора Au/θ-Al₂O₃.

1 — подщелоченный водный раствор H₂AuCl₄ ([Au] = 0.013 моль·л⁻¹, [OH]/[Au] = 3.8 моль·моль⁻¹); 2 — носитель θ-Al₂O₃ после обработки раствором H₂AuCl₄ (условия 1) при 70°C, многократного промывания водой и сушки; 3 — образец 2 после прокалывания на воздухе при 400°C в течение 4 ч (катализатор 1.5% Au/θ-Al₂O₃). Спектр ЭСДО исходного θ-Al₂O₃ показан штриховой линией.

в пределах которых ионы металла удалены друг от друга на расстояния порядка 0.5–1 нм.

Кроме полосы поглощения при $44\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах ЭСДО $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанного подщелоченным раствором HAuCl_4 , наблюдается слабая полоса поглощения при $19\,000\text{ см}^{-1}$, обусловленная резонансным поглощением электромагнитного излучения наночастицами металлического золота. Появление полосы РПЭИ свидетельствует о том, что металлическое золото образуется частично уже во время адсорбции либо на стадиях промывания образца водой и/или его сушки. После прокаливании образца на воздухе при 400°C интенсивность полосы поглощения при $19\,000\text{ см}^{-1}$ резко возрастает и появляется новая полоса поглощения в области $25\,000\text{--}32\,000\text{ см}^{-1}$. Поскольку полосы РПЭИ металлических частиц ни при каких условиях не могут быть сдвинуты так далеко в область высоких энергий, наличие полосы поглощения в области $25\,000\text{--}32\,000\text{ см}^{-1}$ означает, что образец $\text{Au}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит не только частицы металлического золота, но и «ионные» формы золота.¹⁹⁵

Образование оксидных кластеров металла и их сосуществование с металлическим золотом в $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, проявляющих высокую активность в низкотемпературном окислении CO , было обнаружено ранее в образцах Au/MgO .^{197, 198} Использование методов рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES) для анализа химического состояния наночастиц золота показало, что в функционирующем катализаторе сосуществуют как катионное, так и нульвалентное (металлическое) золото, причем их относительные количества зависят от состава реакционной смеси. Именно в экспериментах с изменяющимся соотношением реагентов в реакционной смеси была измерена каталитическая активность катализаторов Au/MgO в окислении CO и построены зависимости скорости реакции от относительного содержания ионного и нульвалентного золота, которые представлены на рис. 33. Из рисунка видно, что катализаторы Au/MgO проявляют максимальную активность при практически равном содержании ионного и металлического золота.

Эти результаты предполагают, что низкотемпературная активность катализаторов $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в окислении CO может быть обусловлена ассоциативным механизмом процесса, ранее использованным для описания каталитического действия ряда оксидов металлов в этой реакции. Ассоциативный механизм окисления CO предполагает, что снижение кажущейся энергии активации катализируемой реакции дости-

гается за счет энергетического сопряжения процессов окисления и восстановления поверхностных оксидных кластеров металла с образованием карбонатных структур как ключевых интермедиатов.

Приведенные данные свидетельствуют о перспективности практического использования катализаторов $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Действительно, число областей применения катализаторов, обеспечивающих низкотемпературное окисление CO , чрезвычайно велико. Они используются для очистки воздуха в закрытых помещениях, для решения проблемы «холодного старта» при нейтрализации выхлопных газов автомобиля, для удаления CO из водорода при использовании последнего в топливных элементах на протонпроводящих мембранах и др.

VI. Заключение

Из рассмотренных в настоящем обзоре примеров видно, что физические методы исследования поверхности продолжают оставаться весьма востребованными в каталитических исследованиях, так как позволяют получать сведения о структуре поверхностных центров, отвечающих за протекание той или иной каталитической реакции, т.е. устанавливать взаимосвязь структура–активность в гетерогенных катализаторах. Вместе с тем современные тенденции развития науки о поверхности требуют внедрения в повседневную практику научных исследований следующих подходов:

— методов исследования катализаторов в режиме *in situ*, т.е. в условиях протекания каталитических реакций (появился даже специальный термин, уточняющий смысл таких экспериментов — Operando-спектроскопия);

— методов анализа наноразмерных и наноструктурированных материалов (прежде всего с низким содержанием активного компонента), чувствительных к взаимодействию металл–носитель (именно эффективное взаимодействие наночастиц металла с носителем позволяет достичь оптимальных, с точки зрения каталитической реакции, размеров активного компонента и обеспечить стабильность наночастиц к агрегации и дезактивации против спекания);

— способов приготовления наноразмерных и наноструктурированных катализаторов с узким и варьируемым распределением частиц по размерам, причем как модельных (монокристаллических) катализаторов, так и катализаторов с высокой удельной поверхностью.

Легко видеть, что в первом случае речь идет об одном из путей решения проблемы «несоответствия давлений», а в двух других — о решении проблемы «размерного эффекта». Именно при выполнении этих условий информация о структуре активных центров, получаемая в работах с использованием ФМИП, будет достоверной и может быть использована специалистами в области катализа для создания высокоэффективных и высокоселективных катализаторов. В конечном итоге практический успех в деле создания активных катализаторов оправдывает расходы на развитие такого дорогого научного направления, как наука о поверхности. Ведь, по сути дела, речь идет о развитии научно-исследовательских работ, которые могут привести к созданию новой материальной базы химической и нефтехимической промышленности, в которых процент каталитических процессов в настоящий момент составляет 80%.

Сложность и высокая стоимость оборудования, используемого в исследованиях поверхности, приводит к тому, что дальнейшее продвижение в области изучения поверхности невозможно без сотрудничества ученых разных специальностей (физиков и химиков, теоретиков и экспериментаторов, специалистов в области науки о поверхности и катализа) и без объединения аппаратных возможностей различных цент-

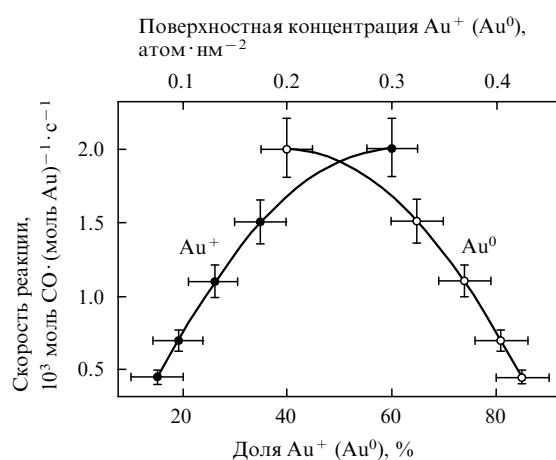


Рис. 33. Зависимость каталитической активности катализатора Au/MgO в реакции окисления CO от поверхностной концентрации катионного и нульвалентного золота в этом образце.¹⁹⁷

ров и лабораторий, в том числе в рамках международного сотрудничества.

В заключение автор хотел бы выразить благодарность сотрудникам лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН В.В.Каичеву, А.В.Калинкину, Р.И.Квон, Ю.В.Ларичеву, Б.Л.Морозу, А.В.Пашису, И.П.Просвирину, П.А.Пыряеву, А.М.Сорокину, М.Ю.Смирнову, а также сотрудникам других лабораторий и иностранным коллегам (см. список цитированной литературы) за помощь в обсуждении и практической реализации экспериментов, целью которых являлось «наведение мостов» между наукой о поверхности и катализом. Автор благодарит также Российский фонд фундаментальных исследований за постоянную финансовую поддержку этих работ (проекты 96-03-33 891, 01-03-32 853, 03-03-89 012-НВО, 06-03-33 020 и 07-03-00 931).

Литература

1. *Surf. Sci.*, **299/300**, 837 (1994)
2. T.Engel, G.Ertl. *Adv. Catal.*, **28**, 1 (1979)
3. М.Робертс, Ч.Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ*. Мир, Москва, 1981
4. G.A.Somorjai. *Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, New York, 1994
5. A.Böttcher, H.Niehus, S.Schwegmann, H.Over, G.Ertl. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11185 (1997)
6. H.Over, Y.D.Kim, A.P.Seitonen, S.Wendt, E.Lundgren, M.Schmid, P.Varga, A.Morgante, G.Ertl. *Science*, **287**, 1474 (2000)
7. H.Over, A.P.Seitonen, E.Lundgren, M.Wiklund, J.N.Andersen. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 467 (2001)
8. C.T.Campbell, M.T.Paffett. *Surf. Sci.*, **139**, 396 (1984)
9. C.T.Campbell, M.T.Paffett. *Surf. Sci.*, **143**, 517 (1984)
10. C.T.Campbell. *Surf. Sci.*, **157**, 43 (1985)
11. R.W.Joyner, M.W.Roberts, K.Yates. *Surf. Sci.*, **87**, 501 (1979)
12. R.W.Joyner, M.W.Roberts. *Chem. Phys. Lett.*, **60**, 459 (1979)
13. A.I.Boronin, V.I.Bukhtiyarov, A.L.Vishnevskii, G.K.Boreskov, V.I.Savchenko. *Surf. Sci.*, **201**, 195 (1988)
14. M.Boudart. *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)
15. M.Che, C.O.Bennett. *Adv. Catal.*, **36**, 55 (1989)
16. H.Poppa. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 359 (1993)
17. M.Bäumer, H.-J.Freund. *Prog. Surf. Sci.*, **61**, 127 (1999)
18. C.R.Henry. *Surf. Sci. Rep.*, **31**, 231 (1998)
19. A.A.Kolmakov, D.W.Goodman. In *Chapter in Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures*. (Eds S.V.Khanna, A.W.Castleman). Springer-Verlag Physics Series in Cluster Physics, Berlin, 2003. P. 159
20. В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
21. V.I.Bukhtiyarov. In *Interfacial Science. «Chemistry for the 21-st Century Monograph»*. (Ed. M.W.Roberts). Blackwell Science, Oxford, 1997. P. 109
22. J.Szanyi, W.K.Kuhn, D.W.Goodman. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **11**, 1969 (1993)
23. E.Ozensoy, D.C.Meier, D.W.Goodman. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9367 (2002)
24. O.Rodriguez de la Fuente, M.Borasio, P.Galletto, G.Rupprechter, H.-J.Freund. *Surf. Sci.*, **566–568**, 740 (2004)
25. P.S.Cremer, B.J.McIntyre, M.Salmeron, Y.-R.Shen, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **34**, 11 (1995)
26. G.A.Somorjai, G.Rupprechter. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1623 (1999)
27. G.Rupprechter, T.Dellwig, H.Unterhalt, H.-J.Freund. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3797 (2001)
28. G.Rupprechter. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4621 (2001)
29. A.Knop-Gericke, M.Hävecker, Th.Shedel-Niedrig, R.Schlögl. *Top. Catal.*, **15**, 27 (2001)
30. V.I.Bukhtiyarov, M.Hävecker, V.V.Kaichev, A.Knop-Gericke, R.W.Mayer, R.Schlögl. *Catal. Lett.*, **74**, 121 (2001)
31. H.Blum, M.Hävecker, E.Kleimenov, A.Knop-Gericke, A.Liskowski, R.Schlögl, D.S.Su. *Top. Catal.*, **23**, 99 (2003)
32. H.J.Ruppender, M.Grunze, C.W.Kong, M.Wilmers. *Surf. Interface Anal.*, **15**, 245 (1990)
33. D.F.Ogletree, H.Blum, G.Lebedev, C.S.Fadley, Z.Hussain, M.Salmeron. *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 3872 (2002)
34. И.П.Просвирин, Е.П.Тихомиров, А.М.Сорокин, В.В.Каичев, В.И.Бухтияров. *Кинетика и катализ*, **44**, 724 (2003)
35. H.Blum, M.Hävecker, A.Knop-Gericke, E.Kleimenov, R.Schlögl, D.Teschner, V.I.Bukhtiyarov, D.F.Ogletree, M.Salmeron. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14340 (2004)
36. V.I.Bukhtiyarov, V.V.Kaichev, I.P.Prosvirin. *Top. Catal.*, **32**, 3 (2005)
37. B.J.McIntyre, M.Salmeron, G.A.Somorjai. *Science*, **265**, 1415 (1994)
38. B.L.M.Hendriksen, J.W.M.Frenken. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 46101 (2002)
39. M.A.Vannice. *J. Catal.*, **37**, 449 (1975)
40. P.Biloen, W.M.H.Sachtler. *Adv. Catal.*, **30**, 165 (1981)
41. A.T.Bell. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 203 (1981)
42. G.Henrici-Olive, S.Olive. *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
43. R.B.Anderson. *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Academic Press, London, 1984
44. Е.В.Сливинский, Ю.П.Войцеховский. *Успехи химии*, **58**, 94 (1989)
45. S.Surnev, M.Sock, M.G.Ramsey, F.P.Netzer, M.Wiklund, M.Borg, J.N.Anderson. *Surf. Sci.*, **470**, 171 (2000)
46. V.V.Kaichev, I.P.Prosvirin, V.I.Bukhtiyarov, H.Unterhalt, G.Rupprechter, H.-J.Freund. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3522 (2003)
47. D.L.Doering, H.Poppa, J.T.Dickinson. *J. Catal.*, **73**, 104 (1982)
48. V.Matolin, E.Gillet. *Surf. Sci.*, **238**, 75 (1990)
49. I.Starà, V.Matolin. *Surf. Sci.*, **313**, 99 (1994)
50. H.Dropsch, M.Baerns. *Appl. Catal.*, **A**, **158**, 163 (1997)
51. K.Christmann, J.E.Demuth. *J. Chem. Phys.*, **76**, 6308 (1982)
52. J.L.Davis, M.A.Barteau. *Surf. Sci.*, **235**, 235 (1990)
53. F.Solymosi, A.Berkó, Z.Tóth. *Surf. Sci.*, **285**, 197 (1993)
54. J.-J.Chen, Z.-C.Jiang, Y.Zhou, B.R.Chakraborty, N.Winograd. *Surf. Sci.*, **328**, 248 (1995)
55. M.Rebholz, V.Matolin, R.Prins, N.Kruse. *Surf. Sci.*, **251**, 1117 (1991)
56. N.M.Rodriguez, P.E.Anderson, A.Wootsch, U.Wild, R.Schlögl, Z.Paal. *J. Catal.*, **197**, 365 (2001)
57. M.Barber, J.A.Connor, M.F.Guest, M.B.Hall, I.H.Hillier, W.N.E.Meredith. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **54**, 219 (1972)
58. H.Lüth, G.W.Rubloff, W.D.Grobmann. *Surf. Sci.*, **63**, 325 (1977)
59. J.L.Davis, M.A.Barteau. *Surf. Sci.*, **187**, 387 (1987)
60. N.Kruse, M.Rebholz, V.Matolin, G.K.Chuah, J.H.Block. *Surf. Sci.*, **238**, L457 (1990)
61. M.Rebholz, N.Kruse. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7745 (1991)
62. A.K.Bhattacharya, M.A.Chesters, M.E.Pemle, N.Sheppard. *Surf. Sci.*, **206**, L845 (1988)
63. R.J.Levis, J.Zhicheng, N.Winograd. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4605 (1989)
64. X.Guo, L.Hanley, J.T.Yates Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3155 (1989)
65. C.J.Zhang, P.Hu. *J. Chem. Phys.*, **115**, 7182 (2001)
66. S.Schauermann, J.Hoffmann, V.Johánek, J.Hartmann, J.Libuda, H.-J.Freund. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2532 (2002)
67. M.Morkel, V.V.Kaichev, G.Rupprechter, H.-J.Freund, I.P.Prosvirin, V.I.Bukhtiyarov. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12955 (2004)
68. В.В.Каичев, В.И.Бухтияров, Г.Рупрехтер, Х.-Й.Фройнд. *Кинетика и катализ*, **46**, 288 (2005)
69. J.Szanyi, W.K.Kuhn, D.W.Goodman. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2978 (1994)
70. J.A.Gates, L.L.Kesmodel. *J. Catal.*, **83**, 437 (1983)
71. S.K.Desai, M.Neurock, K.Kourtakis. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2559 (2002)
72. R.D.Ramsier, K.-W.Lee, J.T.Yates Jr. *Surf. Sci.*, **322**, 243 (1995)
73. P.Schilbe, D.Fariás, K.H.Rieder. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 366 (1997)
74. G.Rupprechter, V.V.Kaichev, H.Unterhalt, M.Morkel, V.I.Bukhtiyarov. *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 26 (2004)
75. В.В.Каичев, В.И.Бухтияров, М.Хавекер, А.Кноп-Герике, Р.В.Майер, Р.Шлегл. *Кинетика и катализ*, **44**, 471 (2003)

76. V.I.Bukhtiyarov, M.Hävecker, V.V.Kaichev, A.Knop-Gericke, R.W.Mayer, R.Schlögl. *Phys. Rev. B*, **67**, 235422 (2003)
77. V.I.Bukhtiyarov, A.I.Nizovskii, H.Bluhm, M.Hävecker, E.Kleimenov, A.Knop-Gericke, R.Schlögl. *J. Catal.*, **238**, 260 (2006)
78. R.A.van Santen, H.P.C.E.Kuipers. *Adv. Catal.*, **35**, 265 (1987)
79. V.I.Bukhtiyarov, A.I.Boronin, I.P.Prosvirin, V.I.Savchenko. *J. Catal.*, **150**, 262 (1994)
80. F.J.Williams, D.P.C.Bird, A.Palermo, A.K.Santra, R.M.Lambert. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8509 (2004)
81. S.Linic, M.A.Barteau. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 310 (2003)
82. C.Stegelmann, N.C.Schiodt, C.T.Campbell, P.Stoltze. *J. Catal.*, **221**, 630 (2004)
83. W.Lindinger, A.Hansel, A.Jordan. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 347 (1998)
84. M.A.Barteau, R.J.Madix. In *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Vol. 4*. (Eds D.A.King, D.P.Woodruff). Elsevier, Amsterdam, 1982. Ch. 4
85. K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Hedén, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer. *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland, Amsterdam, 1969
86. X.Bao, M.Muhler, Th.Schedel-Niedrig, R.Schlögl. *Phys. Rev. B*, **54**, 2249 (1996)
87. Th.Schedel-Niedrig, X.Bao, M.Muhler, R.Schlögl. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **101**, 994 (1997)
88. C.T.Campbell. *J. Catal.*, **94**, 436 (1985)
89. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon. *Surf. Sci.*, **320**, L47 (1994)
90. W.M.H.Sachtler, C.Backx, R.A.van Santen. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 127 (1981)
91. E.A.Carter, W.A.Goddard III. *J. Catal.*, **112**, 80 (1988)
92. E.A.Carter, W.A.Goddard III. *Surf. Sci.*, **209**, 243 (1989)
93. J.Stöhr. In *Springer Series in Surface Sciences. Vol. 25*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1992
94. F.M.F.de Groot, M.Grioni, J.C.Fuggle, J.Ghijsen, G.A.Sawatzky, H.Petersen. *Phys. Rev. B*, **40**, 5715 (1989)
95. J.Purans, A.Kuzmin, Ph.Parent, C.Laffon. *Physica B*, **259–261**, 1157 (1999)
96. P.Behrens. *Solid State Commun.*, **81**, 235 (1992)
97. P.Behrens, S.Aßmann, U.Bilow, C.Linke, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 111 (1999)
98. A.Deb, A.K.Chatterjee. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 11719 (1998)
99. A.Knop-Gericke, M.Hävecker, Th.Schedel-Niedrig, R.Schlögl. *Top. Catal.*, **10**, 187 (2000)
100. G.Rovida, F.Pratesi. *Surf. Sci.*, **52**, 542 (1975)
101. H.A.Engelhardt, D.Menzel. *Surf. Sci.*, **57**, 591 (1976)
102. M.Pascal, C.L.A.Lamont, P.Baumgärtel, R.Terborg, J.T.Hoeft, O.Schaff, M.Polcik, A.M.Bradshaw, R.L.Toomes, D.P.Woodruff. *Surf. Sci.*, **464**, 83 (2000)
103. V.I.Bukhtiyarov, V.V.Kaichev, I.P.Prosvirin. *J. Chem. Phys.*, **111**, 2169 (1999)
104. C.I.Carlsle, T.Fujimoto, W.S.Sim, D.A.King. *Surf. Sci.*, **470**, 15 (2000)
105. И.Л.Зильберберг, М.А.Милов, Г.М.Жидомиров. *Журн. структ. химии*, **40**, 422 (1999)
106. M.A.Milov, I.L.Zilberberg, S.Ph.Ruzankin, G.M.Zhidomirov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 309 (2000)
107. A.Knop-Gericke, F.M.F.de Groot, J.A.van Bookhoven, T.Ressler. In *In Situ Spectroscopy of Catalysis*. (Ed. B.M.Weckhuysen). American Sci. Publ., New York, 2006. Ch. 8
108. P.L.Hansen, S.Helveg, A.K.Datye. *Adv. Catal.*, **50**, 77 (2006)
109. J.V.Lauritsen, F.Besenbacher. *Adv. Catal.*, **50**, 97 (2006)
110. C.Lamberti, E.Groppo, G.Spotto, S.Bordiga, A.Zecchina. *Adv. Catal.*, **51**, 1 (2007)
111. G.Rupprechter. *Adv. Catal.*, **51**, 133 (2007)
112. F.Rumpf, H.Poppa, M.Boudart. *Langmuir*, **4**, 722 (1988)
113. T.Engel, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **69**, 1267 (1978)
114. E.I.Altman, R.J.Gorte. *Surf. Sci.*, **195**, 392 (1988)
115. M.Herskowitz, R.Holliday, M.B.Cutlip, C.N.Kenney. *J. Catal.*, **74**, 408 (1982)
116. E.I.Altman, R.J.Gorte. *Surf. Sci.*, **172**, 71 (1986)
117. S.H.Oh, C.C.Eickel. *J. Catal.*, **128**, 526 (1991)
118. M.Haruta. *Catal. Today*, **36**, 153 (1997)
119. G.C.Bond, D.T.Thomson. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319 (1999)
120. M.Haruta, S.Tsubota, T.Kobayashi, H.Kageyama, M.J.Genet, B.Delmon. *J. Catal.*, **144**, 175 (1993)
121. G.R.Bamwenda, S.Tsubota, T.Nakamura, M.Haruta. *Catal. Lett.*, **44**, 83 (1997)
122. M.Valden, X.Lai, D.W.Goodman. *Science*, **281**, 1647 (1998)
123. M.Valden, S.Pak, X.Lai, D.W.Goodman. *Catal. Lett.*, **56**, 7 (1998)
124. C.Xu, X.Lai, G.W.Zajac, D.W.Goodman. *Phys. Rev. B*, **56**, 13464 (1997)
125. D.C.Meier, V.Bukhtiyarov, D.W.Goodman. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12668, (2003)
126. D.C.Meier, D.W.Goodman. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1892 (2004)
127. M.S.Chen, D.W.Goodman. *Catal. Today*, **111**, 22 (2006)
128. F.Cosandey, T.E.Madey. *Surf. Rev. Lett.*, **8**, 73 (2001)
129. C.T.Campbell, S.C.Parker, D.E.Starr. *Science*, **298**, 811 (2002)
130. H.Hovel, B.Grimm, M.Bodecker, K.Fieger, B.Reihl. *Surf. Sci.*, **463**, L603 (2000)
131. N.Nilius, M.Kulawik, H.P.Rust, H.J.Freund. *Surf. Sci.*, **572**, 347 (2004)
132. A.V.Kalinkin, A.V.Pashis, V.I.Bukhtiyarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **77**, 255 (2002)
133. A.V.Kalinkin, A.V.Pashis, V.I.Bukhtiyarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**, 107 (2003)
134. A.V.Kalinkin, A.V.Pashis, V.I.Bukhtiyarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**, 121 (2003)
135. А.В.Калкин, А.В.Рашис, В.И.Бухтияров. *Кинетика и катализ*, **48**, 314 (2007)
136. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon, S.N.Goncharova, B.S.Bal'zhinimaev. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2323 (1997)
137. V.I.Bukhtiyarov, V.V.Kaichev. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 167 (2000)
138. В.И.Бухтияров. *Кинетика и катализ*, **44**, 457 (2003)
139. М.Ю.Смирнов, А.В.Калинкин, А.В.Пашис, А.М.Сорокин, А.С.Носков, В.И.Бухтияров, К.С.Харас, М.А.Родкин. *Кинетика и катализ*, **44**, 629 (2003)
140. М.Ю.Смирнов, А.В.Калинкин, А.В.Пашис, А.М.Сорокин, А.С.Носков, К.С.Харас, В.И.Бухтияров. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11712 (2005)
141. S.H.Oh, J.E.Carpenter. *J. Catal.*, **98**, 178 (1986)
142. Y.Cai, H.G.Stenger, C.E.Lyman. *J. Catal.*, **161**, 123 (1996)
143. J.Siera, F.Rutten, B.E.Nieuwenhuys. *Catal. Today*, **10**, 353 (1991)
144. F.C.M.van Delft, J.Siera, B.E.Nieuwenhuys. *Surf. Sci.*, **208**, 365 (1989)
145. S.B.Schwartz, L.D.Schmidt, G.B.Fisher. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6194 (1986)
146. V.I.Bukhtiyarov, A.F.Carley, L.A.Dollard, M.W.Roberts. *Surf. Sci.*, **381**, L605 (1997)
147. V.I.Bukhtiyarov, V.V.Kaichev, E.A.Podgornov, I.P.Prosvirin. *Catal. Lett.*, **57**, 233 (1999)
148. R.A.van Santen, C.P.M.de Groot. *J. Catal.*, **98**, 530 (1986)
149. А.В.Хасин. *Кинетика и катализ*, **34**, 42 (1993)
150. R.B.Grant, R.M.Lambert. *J. Catal.*, **92**, 364 (1985)
151. D.J.Sajkowski, M.Boudart. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 325 (1987)
152. S.N.Goncharova, E.A.Paukshtis, B.S.Balzhinimaev. *Appl. Catal. A*, **126**, 67 (1995)
153. D.A.Bulushev, E.A.Paukshtis, Yu.N.Nogin, B.S.Balzhinimaev. *Appl. Catal. A*, **123**, 301 (1995)
154. Б.С.Бальжинимаев, В.И.Зайковский, Л.Г.Пинаева, А.В.Романенко, Г.В.Иванов. *Кинетика и катализ*, **39**, 775 (1998)
155. H.Dietrich, P.Geng, K.Jakobi, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **104**, 375 (1996)
156. K.Jakobi, H.Dietrich, G.Ertl. *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 558 (1997)
157. K.Jakobi. *Phys. Status Solidi A*, **177**, 37 (2000)
158. Yu.V.Larichev, B.L.Moroz, I.P.Prosvirin, V.A.Likholobov, V.I.Bukhtiyarov. *Chem. Sust. Develop.*, **11**, 155 (2003)
159. Ю.В.Ларичев, И.П.Просвирин, Д.А.Шляпин, Н.Б.Шитова, П.Г.Цырульников, В.И.Бухтияров. *Кинетика и катализ*, **46**, 635 (2005)

160. Ю.В.Ларичев, Б.Л.Мороз, Э.М.Мороз, В.И.Зайковский, С.М.Юнусов, Е.С.Калужная, В.Б.Шур, В.И.Бухтияров. *Кинетика и катализ*, **46**, 940 (2005)
161. P.Moggi, G.Predieri, A.Maione. *Catal. Lett.*, **79**, 7 (2002)
162. F.Rosowski, A.Hornung, O.Hinrichsen, D.Herein, M.Muhler, G.Ertl. *Appl. Catal. A*, **151**, 443 (1997)
163. K.Aika, K.Shimazaki, Y.Hattori, A.Ohya, S.Ohshima, K.Shirota, A.Ozaki. *J. Catal.*, **92**, 305 (1985)
164. T.Hikita, K.-i.Aika, T.Onishi. *Catal. Lett.*, **4**, 157 (1990)
165. M.G.Cattania, F.Parmigiani, V.Ragani. *Surf. Sci.*, **211–212**, 1097 (1989)
166. C.D.Wagner. In *Practical Surface Analysis. Vol. 1.* (Eds D.Briggs, M.P.Seach). Wiley, New York, 1990. P. 602
167. T.L.Barr. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **22**, 229 (1991)
168. V.I.Bukhtiyarov, I.P.Prosvirin, R.I.Kvon. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **77**, 7 (1996)
169. C.C.Hwang, K.S.An, R.J.Park, J.S.Kim, J.B.Lee, C.Y.Park, S.B.Lee, A.Kimura, A.Kakizaki. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88**, 733 (1998)
170. G.Ebbinghaus, A.Simon. *Chem. Phys.*, **43**, 117 (1997)
171. S.J.Yang, C.W.Bates. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 675 (1980)
172. J.Hrbek, Y.W.Yang, J.A.Rodriguez. *Surf. Sci.*, **296**, 164 (1993)
173. E.A.Podgornov, I.P.Prosvirin, V.I.Bukhtiyarov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 337 (2000)
174. P.Moggi, G.Albanesi, G.Predieri, G.Sposito. *Appl. Catal., A*, **123**, 145 (1995)
175. C.J.H.Jacobsen, S.Dahl, P.L.Hansen, E.Törnqvist, L.Jensen, H.Topsøe, D.V.Prip, P.B.Møenhaug, I.Chorkendorf. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **163**, 19 (2000)
176. T.W.Hansen, J.B.Wagner, P.L.Hansen, S.Dahl, H.Topsøe, C.J.H.Jacobsen. *Science*, **294**, 1508 (2001)
177. D.Teschner, A.Pestryakov, E.Kleimenov, M.Hävecker, H.Bluhm, H.Sauer, A.Knop-Gericke, R.Schlögl. *J. Catal.*, **230**, 186 (2005)
178. E.Kleimenov, H.Bluhm, M.Hävecker, A.Knop-Gericke, A.Pestryakov, D.Teschner, J.A.Lopez-Sanchez, J.K.Bartley, G.J.Hutchings, R.Schlögl. *Surf. Sci.*, **575**, 181 (2005)
179. O.Pozdnyakova, D.Teschner, A.Wootsch, J.Krohnert, B.Steinbauer, H.Sauer, L.Toth, F.C.Jentoft, A.Knop-Gericke, Z.Paal, R.Schlögl. *J. Catal.*, **237**, 1 (2006)
180. Г.А.Бухтиярова, Н.С.Сакаева, В.А.Варнек, Е.Б.Бургина, Л.М.Плясова, В.И.Бухтияров, В.В.Каичев, Б.П.Золотовский. *Химия в интересах устойчивого развития*, **7**, 359 (1999)
181. G.A.Bukhtiyarova, V.I.Bukhtiyarov, N.S.Sakaeva, V.V.Kaichev, B.P.Zolotovskii. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 251 (2000)
182. P.C.J.Graat, M.A.J.Somers. *Appl. Surf. Sci.*, **100–101**, 36 (1996)
183. M.Descostes, F.Mercier, N.Thoromat, C.Beaucuire, M.Gautier-Soyer. *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 288 (2000)
184. J.R.Rostrup-Nielsen, J.Sehested, J.K.Nørskov. *Adv. Catal.*, **47**, 65 (2002)
185. J.R.Rostrup-Nielsen. In *Catalysis: Science and Technology. Vol. 5.* (Eds J.R.Anderson, M.Boudart). Springer-Verlag, Berlin, 1984. P. 1
186. J.R.Rostrup-Nielsen, T.Rostrup-Nielsen. *CATTECH*, **6**, 150 (2002)
187. S.Helveg, C.López-Cartes, J.Sehested, P.L.Hansen, B.S.Clausen, J.R.Rostrup-Nielsen, F.Abild-Pedersen, J.K.Nørskov. *Nature (London)*, **427**, 426 (2004)
188. H.S.Bengard, J.K.Nørskov, J.Sehested, B.S.Clausen, L.P.Nielsen, A.M.Molenbroek, J.R.Rostrup-Nielsen. *J. Catal.*, **209**, 365 (2002)
189. J.R.Rostrup-Nielsen. *J. Catal.*, **85**, 31 (1984)
190. L.P.Nielsen, F.Besenbacher, I.Stensgaard, E.Lægsgaard, C.Engdahl, P.Stoltze, K.W.Jacobsen, J.K.Nørskov. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 754 (1993)
191. F.Besenbacher, L.P.Nielsen, P.T.Sprunger. In *Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1997. Ch. 10
192. F.Besenbacher, I.Chorkendorf, B.S.Clausen, B.Hammer, A.M.Molenbroek, J.K.Nørskov, I.Stensgaard. *Science*, **279**, 1913 (1998)
193. J.V.Lauritsen, R.T.Vang, F.Besenbacher. *Catal. Today*, **111**, 34 (2006)
194. П.П.Семянников, Б.Л.Мороз, С.В.Трубин, Г.И.Жаркова, П.А.Пыряев, М.Ю.Смирнов, В.И.Бухтияров. *Журн. структ. химии*, **47**, 473 (2006)
195. В.Ф.Ануфриенко, Б.Л.Мороз, Т.В.Ларина, С.Ф.Рузанкин, В.И.Бухтияров, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **413**, 493 (2007)
196. S.B.Erenburg, B.L.Moroz, N.V.Bausk, V.I.Bukhtiyarov, S.Nikitenko. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **575**, 105 (2007)
197. J.Guzman, B.C.Gates. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2672 (2004)
198. J.Guzman, B.C.Gates. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7659 (2002)

MODERN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF SURFACE SCIENCE AS APPLIED TO CATALYSIS. THE ELUCIDATION OF THE STRUCTURE – ACTIVITY RELATIONSHIPS IN HETEROGENEOUS CATALYSTS

V.I.Bukhtiyarov

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056

A fundamental approach to the development of heterogeneous catalysts consisting in the study of the structure – activity relationships using surface science methods and techniques is proposed. According to this approach, study should start with an investigation into well-ordered single crystals under ultra-high vacuum conditions and then move along the way of both increasing the gas phase pressure (to address the «pressure gap» problem) and complicating the samples under study from single crystals to supported clusters (to address the «material gap» problem). The case studies cited in the review prove the efficiency of the proposed approach to investigations into the reactivity of active component particles for the subsequent molecular design of catalysts with improved performance (activity, selectivity and stability) and demonstrate that it conforms with the modern trends of development of surface science as applied to heterogeneous catalysis.

Bibliography — 198 references.

Received 17th April 2007