

**Structure of Metallic  
Catalysts**

**J. R. ANDERSON**

1975

ACADEMIC PRESS

LONDON NEW YORK SAN FRANCISCO

A SUBSIDIARY OF HARCOURT BRACE JOVANOVICH, PUBLISHERS

*Дж. Андерсон*



**СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Перевод с английского

канд. хим. наук

Э. Э. РАЧКОВСКОГО

Под редакцией академика

Г. К. БОРЕСКОВА

Издательство «Мир»

Москва 1978

Книга, написанная известным австралийским ученым-каталиником, посвящена вопросу, приобретающему все большее практическое значение, в частности в связи с энергетическим кризисом и необходимостью контроля за загрязнением окружающей среды. В ней рассматриваются структура металлических катализаторов существующих типов и особенности применения таких катализаторов, используемых и в чисто исследовательских целях, и в современной промышленной практике. Значительное внимание в книге уделено наименее изученной в настоящее время проблеме — структуре поверхности металлов-катализаторов и методам ее исследования.

Книга предназначена для химиков-каталиников и специалистов научных и промышленных лабораторий, работающих в области химии и физики твердого тела; ее можно рекомендовать также студентам и аспирантам соответствующего профиля.

*Редакция литературы по химии*

А 20503-078  
041(01)-78 — 78-78

Copyright © 1975 by Academic  
Press Inc. (London) Ltd.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1978

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Общеизвестно, что массивные и дисперсные металлы находят широкое применение в качестве катализаторов в химической, нефтенерерабатывающей, пищевой и многих других отраслях промышленности, и область их использования продолжает расширяться. Так, например, в последние годы катализаторы, содержащие металлы, начали применять в очень больших количествах для дожигания и разложения вредных примесей в выхлопных газах автомобилей.

В соответствии с этим продолжает расти и число научных исследований, посвященных механизму действия металлических катализаторов, разработке новых образцов, усовершенствованию существующих, поискам новых областей их использования. Об этом свидетельствует в частности проходивший в 1976 г. в Лондоне VI международный конгресс по катализу, на котором большая часть докладов была посвящена катализаторам, содержащим металлы. Таким образом, появление книги Д. Андерсона, посвященной структуре металлических катализаторов, вполне закономерно и весьма своевременно.

Автор — профессор Мельбурнского университета, член Академии наук Австралии, известный ученый в области катализа — хорошо известен советским специалистам. В 1971 г. в Лондоне в серии монографий по физической химии под его редакцией издан двухтомный сборник «Chemisorbtion and Reactions on Metallic Films», пользующийся большой популярностью среди тех, кто работает в области катализа.

В данной монографии Д. Андерсон не описывает каталитические процессы, а сосредоточивается на подробном рассмотрении всех физико-химических характеристик катализаторов, которые могут оказывать влияние на их каталитические свойства: это размеры и форма кристаллов металла, величина поверхности, ее строение и химический состав, пористая структура зерен катализатора, природа и структура носителя, взаимодействие каталитически активного металла с носителем, поверхностный состав поликомпонентных металлических катализаторов, термическая устойчивость, механическая прочность и многое другое. Все эти характеристики оказывают существенное влияние на каталитические свойства и практическую ценность металлических катализаторов.

Надо отметить, что существенным недостатком многих исследований в области катализа является плохая воспроизводимость результатов. Это связано с тем, что указанные выше характеристики катализаторов не определяются или не приводятся с необходимой полнотой. Можно рассчитывать, что книга Андерсона, обобщающая данные по физико-химическим характеристикам металлических катализаторов и способам их измерения, поможет устранить этот недостаток и повысить научный уровень исследований этих катализаторов.

Хотя книга посвящена только металлическим катализаторам, глубокое и всестороннее освещение их разнообразных свойств потребовало изложения многих общих вопросов физики и химии. Автор книги обычно удачно находит «золотую середину» между стремлением к полноте изложения и необходимостью ограничивать ее объем. Он дает краткое теоретическое обоснование проблемы со ссылками на специальную литературу для более глубокого ознакомления с этим вопросом, рассматривает значение проблемы для катализа и приводит краткий обзор современного состояния исследований.

Несомненной заслугой автора является изложение материала в форме, доступной для широкого круга читателей, благодаря чему ею могут пользоваться как опытные, так и начинающие исследователи.

Ценность монографии определяется также и тем, что это единственное справочное руководство по свойствам металлических катализаторов, содержащее свыше 1100 ссылок. В оригинале цитируется литература, вышедшая до 1975 г. В списке дополнительной литературы, составленном переводчиком, приведены наиболее важные работы, появившиеся позднее, а также указаны статьи советских исследователей, работы которых недостаточно полно охвачены автором книги, очевидно, вследствие языкового барьера.

Книга Андерсона, несомненно, получит признание в среде химиков— ученых, технологов, производственников, а также студентов и аспирантов.

*Г. Боресков*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Исследование катализа — весьма деятельная область советской науки, и советские авторы в течение многих лет вносят существенный вклад в мировую литературу по катализу. Естественно поэтому мое удовлетворение, когда я узнал о решении опубликовать русское издание монографии. Это, несомненно, сделает книгу более доступной. «Интернационализация» науки может принести человечеству только пользу.

Я хотел бы поблагодарить академика Г. К. Борескова за его вклад в подготовку русского издания книги и канд. хим. наук Э. Э. Рачковского, выполнившего перевод. Я должен также отметить предоставленную мною возможность исправить ряд неточностей и ошибок, допущенных в английском издании.

*Дж. Р. Андерсон,  
Мельбурн,  
декабрь 1976*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Металлы настолько широко используются в качестве катализаторов промышленных процессов, что едва ли имеет смысл говорить о том, как важно детально знать их структуру. И именно этой теме — структуре катализаторов — и посвящена данная книга, причем в ней рассматриваются главным образом те катализаторы, в которых металл находится в виде отдельной фазы, хотя, как известно, в качестве катализаторов очень часто используются и соединения металлов.

Литература по этому вопросу весьма обширна, но результаты значительной части работ можно рассматривать лишь как эмпирические. Кроме того, многие вопросы не выносятся на широкое обсуждение и не публикуются.

При отборе материала для данной книги я руководствовался следующими тремя принципами: во-первых, ограничиться обсуждением только основных типов катализаторов; во-вторых, рассматривать только те вопросы, которые имеют общее значение или позволяют установить важные корреляции; в-третьих, описывать лишь те особенности катализаторов, которые можно понять, исходя из их физико-химических свойств. Я не стремился составить исчерпывающую сводку многочисленных разновидностей катализаторов, которых только благодаря патентной литературе известно такое множество, что подобная сводка имела бы сомнительную ценность, а пытался по мере моих сил достигнуть разумного равновесия между общими и частными вопросами.

Качественный, описательный подход к изложению темы отчасти предопределен самим характером предмета, но я стремился к этому и сознательно: мне хотелось, чтобы книга была интересна не только специалистам, но и была бы доступной и полезной тем, кто только начинает работу в данной области.

Модельные катализаторы имеют важное значение, потому что они позволяют лучше, чем обычные промышленные ката-

лизаторы, наблюдать за изменением таких свойств, как топография поверхности и состав. Хотя структуру поверхности модельных катализаторов контролировать сложнее, чем состав, поскольку структура поверхности металла до и после его работы в качестве катализатора может оказаться далеко не одной и той же, тем не менее в книге уделено много внимания модельным катализаторам, так как они служат своего рода эталоном, с помощью которого можно оценивать промышленные катализаторы.

Даже в том случае, когда посетителю приписывают пассивную роль, очевидно, что его структура и химические свойства поверхности оказывают большое влияние на свойства нанесенного катализатора. Так, например, пористость, удельная поверхность и природа поверхности носителя влияют на степень дисперсности нанесенного металла. Кроме того, пористость носителя определяет степень доступности нанесенного металла для реактантов, и, наконец, вещество, используемое в качестве носителя металлической фазы, может проявлять собственную каталитическую активность. Хорошо известный пример этого — бифункциональные платина-алюмосиликатные и платина-цеолитные катализаторы риформинга углеводородов. По этой причине в главе, посвященной носителям, рассматривается не только их структура, но и освещаются некоторые общие вопросы химии поверхности носителей.

Катализаторы — это химические элементы или их соединения, и для их изучения в принципе можно использовать все обычные методы исследования. Некоторые из наиболее распространенных методов исследования рассматриваются при обсуждении структуры катализаторов. Подробное описание всех методов чрезмерно увеличило бы объем книги, поэтому я счел целесообразным посвятить две отдельные главы способам определения удельной поверхности, размера частиц и пористости, а также состава и структуры поверхности. Методы более общего характера, применяемые для исследования объемной структуры и объемного состава веществ, подробно рассматриваются в специальной литературе.

Некоторые авторы не прибегают ни к чьей помощи, я не принадлежу к их числу. Мои коллеги помогли мне, прочитав



отдельные главы рукописи. Они знают, что я им признателен, но мне приятно поблагодарить их еще раз. Наконец, без ободряющей и благожелательной поддержки друзей я, возможно, никогда бы не закончил книгу, и здесь мне хотелось бы выразить им мою глубокую признательность. Я не буду называть имен, чтобы не делить ни с кем вину за недостатки книги.

Отделение трибофизики CSIRO  
(Организации Британского содружества  
по научным и промышленным исследованиям)  
Мельбурнский университет  
Австралия, штат Виктория, Парквилл  
Ноябрь 1974

*Дж. Р. Андерсон*

## ГЛАВА 1

# Введение: Металлы и металлические катализаторы

Промышленные металлические катализаторы всегда содержат металл в более или менее высокой степени дисперсности, так как величина поверхности данного количества металла должна быть возможно выше. Для этого во многих случаях частицы металла распределяются, например, на носителе. В результате повышается устойчивость частиц металла к спеканию, и в то же время они сохраняют свою доступность для реактантов. Кроме того, носитель позволяет получать катализаторы с требуемыми механическими свойствами, а также обеспечивает надлежащие условия теплопереноса.

Поскольку состав и структура промышленных катализаторов часто определены недостаточно полно, использовать их в экспериментальных исследованиях механизмов каталитических реакций нецелесообразно; для этой цели применяются катализаторы в виде металлической проволоки, фольги, монокристаллов и напыленных пленок.

### 1. СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

В условиях реакции катализаторы образуют с другими атомами или атомными группами химические связи разной степени прочности. Вероятно, когда-нибудь удастся объяснить химические свойства металлических катализаторов, основываясь на представлениях квантовой механики, но пока приходится устанавливать, по существу, эмпирические корреляции.

Наибольшее значение в качестве катализаторов имеют переходные металлы. Изменение их физических свойств внутри каждого периода характеризуется некой общей закономерностью. Свойства наиболее распространенных металлов собраны в табл. 1—4 приложения 1; ниже приведены только некоторые замечания о главных особенностях указанной закономерности.

Ряд физических свойств металлов, например температуры плавления и кипения, межатомное расстояние, поверхностная энергия, непосредственно связан с энергией когезии. Максимум значений теплот атомизации, температур плавления и кипения переходных металлов отвечает в основном области подгруппы VIВ, в то время как значения поверхностной энергии и плотности проходят через максимум, а межатомные расстояния — через минимум в области VIII группы периодической системы элементов.

Все металлы, за редким исключением, имеют одну из трех кристаллических структур: гранецентрированную кубическую

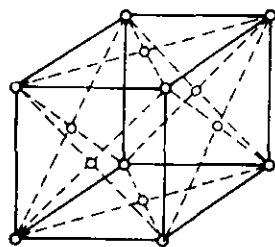


Рис. 1. Элементарная ячейка г. ц. к. структуры.

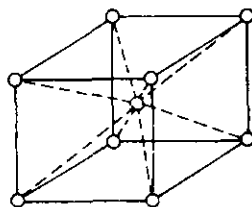


Рис. 2. Элементарная ячейка о. ц. к. структуры.

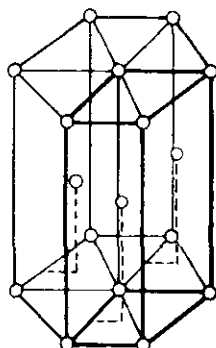


Рис. 3. Элементарная ячейка г. п. у. структуры.

(г. ц. к.), объемноцентрированную кубическую (о. ц. к.) или гексагональную плотноупакованную (г. п. у.). Элементарные ячейки этих структур представлены на рис. 1—3, а их основные свойства — в табл. 1.

Для описания структуры металлов и металлической связи используется зонная теория [1] или теория валентных связей.

В зонной теории энергия когезии металла описывается электростатическим взаимодействием положительно заряженных ионов и валентных электронов, способных перемещаться под действием периодического потенциального поля ионов кристалла. С хорошим приближением электроны, расположенные во внутренней сфере каждого иона, считаются локализованными. Каждому квантовому уровню электрона свободного атома соответствует в кристалле энергетическая зона, ширина которой тем больше, чем сильнее перекрываются атомных волновых функций. Сказанное выше схематично иллюстрируется на примере меди на рис. 4; показанная на рисунке зависимость спра-

ведлива для всех переходных металлов [2]. При 0 К валентные электроны занимают самые низкие из возможных уровней энергии; самый высокий уровень, заполненный при 0 К, называется уровнем Ферми ( $E_F$ ). При температуре выше 0 К всегда имеются электроны с энергией больше  $E_F$ , но при обычных температурах разброс энергий по сравнению с  $E_F$  относительно невелик.

Ширина зон в металлах такова, что зоны часто перекрываются. Для переходных металлов характерно перекрывание  $s$ - и  $d$ -зон, вследствие которого существенно меняется степень заселенности  $d$ -зоны. Например, для заполнения  $3d$ -зоны необходимо 10 электронов на атом; никель имеет в сумме десять  $3d$ - и  $4d$ -электронов, но из-за перекрывания в  $3d$ -зону попадает только часть электронов, а остальные переходят в  $4s$ -зону. В  $d$ -зоне никеля, палладия и платины имеется в среднем около 0,4—0,6 электронной дырки на атом, в  $d$ -зоне кобальта их 0,75, а в той же зоне железа 0,95 дырок. По мере продвижения к концу периода, т. е. по направлению

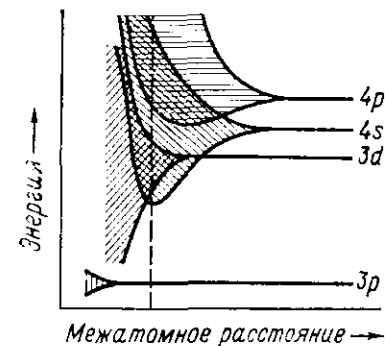


Рис. 4. Зависимость ширины энергетических зон электронов от межатомного расстояния для меди [2]. Вертикальная пунктирная линия приблизительно соответствует межатомному расстоянию в твердом состоянии при обычных условиях.

Таблица 1

Основные свойства г. ц. к., о. ц. к., г. п. у. структур

Характеристика	г. ц. к.	о. ц. к.	г. п. у.
Число ближайших соседей	12	8	12
Число соседей по второй координационной сфере	6	6	6
Расстояние до атомов второй координационной сферы <sup>a</sup>	$d\sqrt{2}$	$2d/\sqrt{3}$	$d\sqrt{2}$
Число атомов в элементарной ячейке	4	2	2
Размер элементарной ячейки <sup>a</sup> (длина ребра)	$d\sqrt{2}$	$2d/\sqrt{3}$	$C = 2d\sqrt{2}/\sqrt{3} (a = b = c) = d$
Максимальное заполнение упаковки, %	74	68	74

<sup>a</sup>  $d$  — расстояние между ближайшими соседями.

к меди и серебру,  $d$ -зона заполняется полностью, а  $s$ -зона остается наполовину заполненной (рис. 5). Вследствие узости  $d$ -зон плотность состояний весьма высока. Поэтому даже у тех переходных металлов, у которых  $d$ -зона только частично заполнена, плотность состояний на уровне Ферми также высока. Изложенный подход является упрощенным, так как не учитывает гибридизации орбиталей, однако расчеты Вуда [3] показывают, что и в этом случае общий характер модели сохраняется.

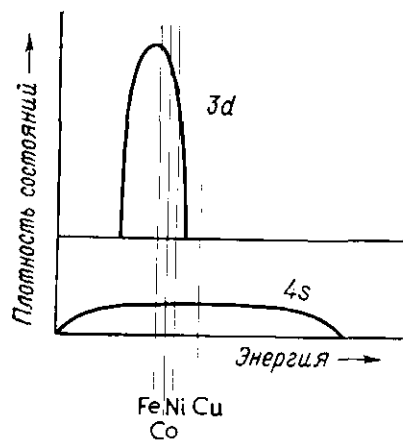


Рис. 5. Схема заполнения  $3d$ - и  $4s$ -зон железа, кобальта, никеля и меди [1]. Во всех случаях заполненная часть зоны расположена слева от вертикальной линии.

можно объяснить тем, что  $s$ -электроны элемента подгруппы IB заполняют дырки в  $d$ -зоне. При этом, очевидно, должна существовать критическая концентрация сплава, точно соответствующая концу заполнения. Однако из-за весьма приближенного характера модели жестких зон данный подход имеет серьезные недостатки; так, например, в настоящее время установлено, что сплавы элементов VIII—IB групп совсем не имеют общей  $d$ -зоны.

В модификации зонной теории металлов на основе теории поля лигандов, предложенной Тростом [6] и Гуденафом [7], рассматривается эффект кристаллического поля, обусловленный ближайшими и следующими за ближайшими соседями атома по отношению к валентным электронам. Этот вариант является промежуточным между зонной теорией и методом валентных связей. В изолированном атоме, находящемся в поле кубической симметрии, пятикратно вырожденный  $d$ -уровень расщепляется на трехкратно ( $t_{2g}$ ) и двукратно ( $e_g$ ) вырожденные

При движении вдоль ряда переходных элементов структура зон сохраняется, в то время как положение уровня Ферми меняется, поэтому соответственно изменяется и плотность состояний на уровне Ферми. Для первых двух переходных периодов это показано на рис. 6 и 7 [4].

Магнитные свойства переходных металлов можно объяснить присутствием в не полностью заполненной  $d$ -зоне неспаренных электронов. Кроме того, если следовать модели жестких зон, магнитные свойства сплавов металлов VIII—IB группы в общих чертах

уровни. Первый содержит орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ , а второй — орбитали  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ . Совершенно так же в металле  $d$ -зона расщепляется на подзоны  $t_{2g}$  и  $e_g$  с ориентацией, аналогичной ориентации атомных орбиталей.

В металле с г.ц.к. структурой любой атом имеет 12 ближайших соседей, с которыми он образует связи в результате перекрывания 12 лепестков своих  $t_{2g}$ -орбиталей. Связи с ато-

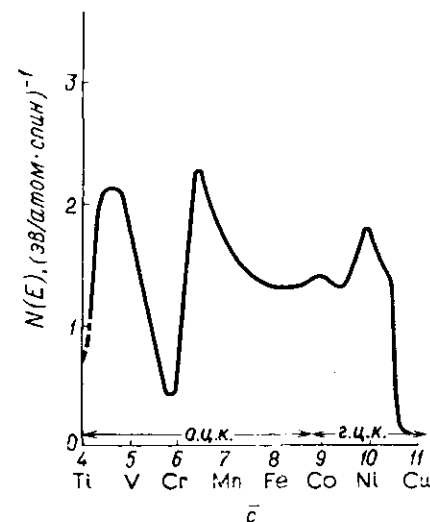


Рис. 6. Приблизительная зависимость плотности состояний на поверхности Ферми  $N(E)$  от средней концентрации валентных электронов на атом  $c$  для переходных металлов первого большого периода и их сплавов [5]. Рассматривается парамагнитное состояние железа, кобальта и никеля.

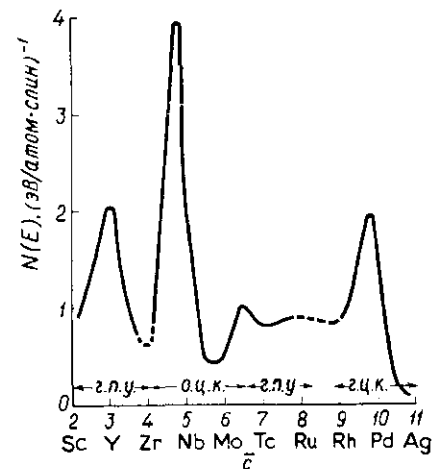


Рис. 7. Приблизительная зависимость плотности состояний на поверхности Ферми  $N(E)$  от средней концентрации валентных электронов на атом  $c$  для переходных металлов второго большого периода [5].

мами второй координационной сферы (число которых равно 6) образуются при перекрывании 6 лепестков орбиталей  $e_g$  (рис. 8), хотя можно ожидать, что связь в этом случае слабее из-за большего межатомного расстояния и соответственно меньшего орбитального перекрывания.

Подход к металлической связи, основанный исключительно на теории валентных связей, сформулирован Полингом [8, 9]. Каждый атом образует гибридные  $dsp$ -орбитали, перекрывание которых приводит к металлической связи. Реальная электронная конфигурация металла возникает в результате резонанса между всеми возможными структурами, причем число

используемых орбиталей превышает количество электронов. Таким образом, модель предусматривает необходимую корреляцию между не полностью занятыми орбиталями, вытекающим отсюда многообразием способов размещения электронов и возрастающей устойчивостью металлического кристалла вследствие резонанса.

Рассматриваются два типа  $d$ -орбиталей: участвующие в связывании и образовании гибридных  $dsp$ -орбиталей и остающиеся атомными  $d$ -орбиталями. Кроме того, из-за резонанса количество атомных  $d$ -орбиталей не ограничено целым числом. На каждый атом приходится 9 орбиталей, и считается, что магнитные свой-

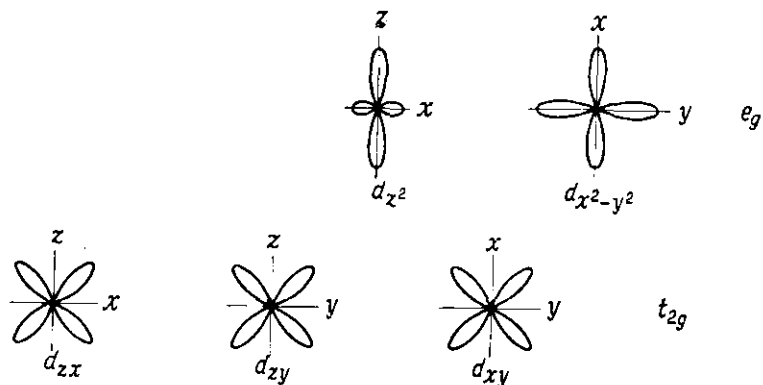


Рис. 8. Схематическое изображение  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей.

ства железа, кобальта и никеля обусловлены присутствием неспаренных электронов на атомных  $d$ -орбиталях. Магнитные свойства указанных металлов можно объяснить, если предположить, что у каждого из них имеется 6 заполненных связывающих орбиталей, 2,3 атомной  $d$ -орбитали и 0,7 вакантной связывающей орбитали в расчете на каждый атом при переменном числе электронов, изменяющих заселенность атомных орбиталей и, следовательно, магнитный момент насыщения атома. Приведенное соотношение типов орбиталей считается справедливым для всех переходных металлов. Если поочередно рассматривать переходные элементы каждого ряда (слева направо), то нетрудно заметить постепенное заполнение связывающих орбиталей. Поскольку таких орбиталей 6, у металлов VIВ подгруппы они заполняются, что согласуется с максимальным значением энергии когезии этих металлов. Так как металлы с г. ц. к. или г. п. у. и о. ц. к. структурами имеют соответственно 12 и 8 ближайших соседей, связь не является двухэлектронной: порядок связи равен  $1/2$  (г. ц. к. и г. п. у.) и  $3/4$  (о. ц. к.).

Вклад  $d$ -орбиталей в гибридные  $dsp$ -орбитали, или процент  $d$ -характера, можно рассчитать; результаты таких расчетов приведены в табл. 2. На основе представления о  $d$ -характере металлической связи сделано много корреляций, связанных с адсорбционными и каталитическими свойствами переходных металлов. Согласно орбитальной модели, процент  $d$ -характера, по-видимому, отражает линейную протяженность в пространстве гибридной  $dsp$ -орбитали. Описание структуры металлов и металлической связи в свете представлений метода валентных связей см. также в статье Альтмана и др. [10].

Таблица 2

Процент  $d$ -характера металлической связи в переходных металлах

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
20	27	35	39	40	39,5	40	40	36
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
19	31	39	43	46	50	50	46	36
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
19	29	39	43	46	49	49	44	—

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Дать количественное квантовомеханическое описание процесса хемосорбции на поверхности металлов в настоящее время, к сожалению, невозможно. Тем не менее, прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных данных, целесообразно обсудить некоторые теоретические аспекты хемосорбции.

Рассмотрим расположенный на поверхности металла атом адсорбата, энергия которого отвечает валентному состоянию (например,  $1s$  для атома водорода) и находится в пределах энергии валентной зоны металла. Волновые функции Блоха по мере удаления от поверхности металла в сторону вакуума экспоненциально затухают, но вблизи поверхности они взаимодействуют (по крайней мере в пределах ограниченного участка валентной зоны) с локализованными валентными состояниями адатома\* и дают волновые функции, отражающие оба состояния. Другими словами, около адатома смешанные волновые функции описывают свойства валентных состояний свободного атома, но по мере приближения к металлу они постепенно

\* Адсорбированный атом.— Прим. перев.

переходят в функции Блоха для металлической поверхности. Образуются так называемые виртуальные связывающие состояния [11]. Соответствующие антисвязывающие состояния, будучи высокоэнергетическими, остаются незанятыми. В целом заселенность электронами металлических валентных и виртуальных связывающих состояний возрастает с увеличением количества валентных электронов у адсорбируемого атома.

В то же время, если энергия валентных состояний атома находится за пределами валентной зоны металла, виртуальные связывающие состояния образоваться не могут. Если атомный энергетический уровень расположен значительно ниже уровня Ферми, то в принципе возможен такой переход электрона с уровня Ферми и образование аддона, при котором кулоновское отталкивание электронов в зоне не повышает энергию ионного состояния (после учета взаимодействия между ионом и его изображением в металле) настолько, чтобы связывание стало невозможным. Однако атомный энергетический уровень, по-видимому, редко располагается настолько низко, чтобы имела место чисто ионная адсорбция. Более вероятным представляется промежуточный вариант: электроны не локализируются на адатоме, а распределяются между ним и одним или несколькими поверхностными атомами металла с образованием квазинормальной ковалентной связи. Вполне допустимо участие в этом связывании металлических валентных состояний у верхней границы валентной зоны, где их плотность (для переходных металлов) максимальна.

По методу валентных связей образование химической связи с участием поверхностного атома металла можно наглядно представить, если использовать так называемые «выступающие» (dangling) орбитали этого атома, или, другими словами, если принять, что поверхностные атомы, хотя и не имеют полного набора ближайших соседей, но характеризуются теми же конфигурациями орбиталей, что и атомы в объеме. Выступающие орбитали можно представить исходя из модели Полинга или Гуденафа. Выступающие  $dsp$ -орбитали, соответствующие, по Полингу, связывающим орбиталям в объеме, должны быть направлены к воображаемым атомам отсутствующего слоя. Кроме того, имеются выступающие атомные  $d$ -орбитали (не участвующие, по Полингу, в связывании в объеме), которые направлены к минимым положениям атомов во второй координационной сфере. Не давая вклада (в модели Полинга) в энергию когезии кристалла, эти орбитали могут, однако, участвовать в поверхностном связывании. В соответствии с моделью Гуденафа выступающие орбитали подзон  $t_{2g}$  и  $e_g$  должны быть направлены к воображаемым атомам соответственно первой и второй координационной сферы. Очевидно, что геометрия данных

двух моделей идентична: каждому лепестку орбитали в схеме Гуденафа соответствует орбиталь в схеме Полинга. Расположение этих поверхностных орбиталей по Бонду [12] для низкоиндексных граней металлов с г.ц.к. структурой представлено на рис. 9.

Предположение об идентичности расположения орбиталей в объеме и на поверхности, безусловно, весьма рискованно. Поверхностный атом в отличие от объемного не окружен полем центральной симметрии. В действительности существует очень сильный градиент поля в направлении, перпендикулярном поверхности, хотя характер его влияния на энергию и конфигурацию орбиталей пока неясен. Тем не менее недостаточность модели стала очевидной после опубликования работы Фассера и др. [13], рассмотревших с привлечением метода молекулярных орбиталей адсорбцию водорода на кластерах ограниченного размера из атомов никеля. Авторы этой работы пришли к выводу, что в основном взаимодействие происходит между  $3d_{z^2}$ -орбиталью никеля, направленной к атому водорода,  $4s$ -орбиталью никеля и  $1s$ -орбиталью водорода. Кроме того, они заключили, что представление о  $d$ -орбиталях, соответствующих  $e_g$ -уровню ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ), как о несвязывающих в металле и поэтому подходящих для адсорбционного связывания, не подтверждается. Фассер и др. [13] рассмотрели также адсорбцию на кристаллографических центрах поверхности и пришли к заключению, что в этом случае атомы водорода связываются менее прочно, чем непосредственно над поверхностными атомами. Этот вывод противоречит теоретическим данным Хориути и Тойя [14]. Следовательно, характер результатов, полученных Фассером и др., подтверждает вероятность образования при хемосорбции водорода двухатомной химической связи и отрицает выводы кристаллографической модели о преимущественном связывании атомов водорода на поверхностных центрах с максимальным координационным числом\*. Опасно, однако, автоматически переносить результаты, полученные при исследовании хемосорбции водорода, на другие типы адсорбатов. Данный вопрос будет рассмотрен несколько ниже при обсуждении адсорбции кислорода и серы.

При описании ковалентной хемосорбционной связи следует оперировать параметрами обычной ковалентной связи. Однако, если адатом координирован больше, чем одним атомом металла, возникает затруднение: теплота адсорбции не может быть явным образом выражена при помощи энергии единственной ковалентной

\* Фассер и др. использовали расширенный метод Хюккеля. Расчеты, проведенные более совершенным методом ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) не подтверждают их точку зрения; см. Blyholder G., J. Chem. Phys., 62, 3193 (1975). — Прим. перев.

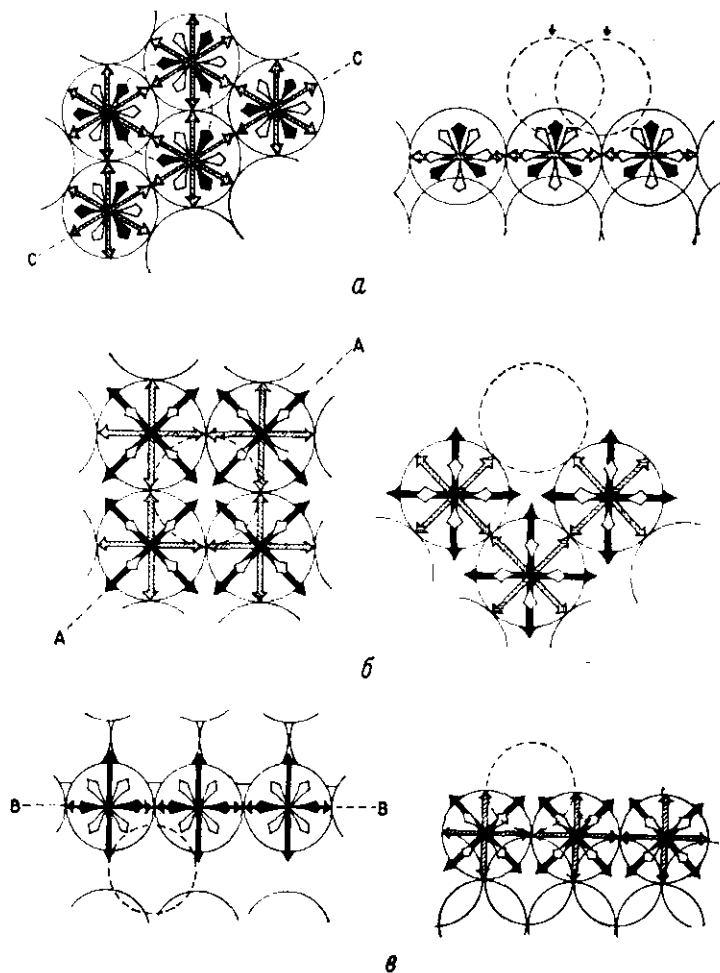


Рис. 9. Схематическое изображение орбиталей поверхностных атомов г. ц. к. металла [12].

Слева — вид сверху, справа — сечение по линиям  $CC$  ( $a$ ),  $AA$  ( $б$ ) и  $BB$  ( $в$ ).  $a$  — грань (100): зачерненные стрелки —  $e_g$ -орбитали в плоскости рисунка; заштрихованные стрелки —  $t_{2g}$ -орбитали в плоскости рисунка; незаштрихованные стрелки —  $t_{2g}$ -орбитали, расположенные под углом  $45^\circ$  к плоскости рисунка. Пунктирные окружности — положения атомов в надповерхностном слое. В обоих случаях одна  $e_g$ -орбиталь расположена перпендикулярно плоскости рисунка.  $б$  — грань (111): зачерненные стрелки —  $e_g$ -орбитали, расположенные под углом  $36^\circ 16'$  к плоскости рисунка; остальные обозначения те же, что и на рис. 9,  $a$ . Обратите внимание на отсутствие орбиталей, перпендикулярных плоскости рисунка.  $в$  — грань (110): зачерненные стрелки —  $e_g$ -орбитали, расположенные в плоскости рисунка или под углом  $45^\circ$  к ней; заштрихованные стрелки —  $t_{2g}$ -орбитали в плоскости рисунка; незаштрихованные стрелки —  $t_{2g}$ -орбитали, расположенные под углом  $30^\circ$  к плоскости рисунка. Перпендикулярны плоскости рисунка: слева  $t_{2g}$ , справа  $e_g$ -орбитали каждого атома.

связи атома с поверхностью. Тем не менее, учитывая сказанное в предыдущем абзаце, целесообразно считать, что хемосорбция предполагает образование только одной ковалентной связи с поверхностью. Например, энергию ковалентной связи  $E(M-H)$  между поверхностным атомом металла и хемосорбированным атомом водорода можно выразить через энергии двух гомоатомных связей  $E(H-H)$  и  $E(M-M)$ . Используя корреляционное уравнение Полинга, получаем [15, 16]

$$E(M-H) = \frac{1}{2} [E(M-H) + E(H-H)] + 96,5 (\chi_M - \chi_H)^2, \quad (1)$$

где  $\chi_M$  и  $\chi_H$  — электроотрицательность металла и водорода по Полингу; энергия связи выражена в кДж/моль (кДж/моль).

Определить  $(\chi_M - \chi_H)^2$  можно несколькими способами. В соответствии с [16]

$$\chi_M = \varphi/272 \quad (2)$$

где  $\varphi$  — работа выхода, выраженная в кДж/моль. Если  $\varphi$  измеряется в эВ, правую часть уравнения (2) следует умножить на 96,5 ( $272 = 96,5/0,355$ , где 0,355 — эмпирический коэффициент, см. [53]).

В результате получаем

$$E(M-H) = \frac{1}{2} [E(M-M) + E(H-H)] + 96,5 (\varphi/272 - \chi_H)^2. \quad (3)$$

Величину  $E(M-M)$  можно оценить из теплоты атомизации металла:

$$E(M-M) = \Delta H_{ат} / (n/2), \quad (4)$$

где  $n$  — число ближайших соседей атома металла в объемной решетке. Конечно, предположение о том, что энергия когезии металла полностью выражается взаимодействиями между ближайшими соседями атома, не является строгим. Тем не менее обычно принимается, что  $E(M-M)$  равно  $\Delta H_{ат}/6$  независимо от структуры металла, что, по-видимому, приводит к некоторому завышению величины  $E(M-M)$  для поверхности.

В случае диссоциативной хемосорбции теплота процесса определяется уравнением

$$Q_{адс} = 2E(M-H) - E(H-H), \quad (5)$$

которое после подстановки и введения коэффициента пересчета переходит в выражение

$$Q_{адс} = \Delta H_{ат}/6 + 2 \times 96,5 (\varphi/272 - \chi_H)^2, \quad (6)$$

при условии, что  $Q_{адс}$  и  $\Delta H_{ат}$  и  $\varphi$  выражены в кДж/моль.

Некоторые рассчитанные при  $\chi=2,10$  по шкале Полинга и экспериментальные значения теплоты адсорбции приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные величины теплоты хемосорбции водорода на металлах

Металл	$Q_{адс.}$ кДж/моль		Металл	$Q_{адс.}$ кДж/моль	
	расчет <sup>a</sup>	эксперимент (при покрытии, близком к нулевому)		расчет <sup>a</sup>	эксперимент (при покрытии, близком к нулевому)
Ta	210	188	Ni	122	151
W	192	184	Fe	134	142
Mo	179	170	Rh	134	117
Cr	101	189	Pd	96	117
Mn	159	71			

<sup>a</sup> Если исходить из значений  $\Delta H_{ат}$  и  $\phi$ , приведенных в табл. 1 и 2 приложения 1, расчет по уравнению (6) дает значения  $Q_{адс.}$  несколько отличающиеся от приведенных в табл. 3. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений  $Q_{адс.}$  проводится также в работах [53, 1\*]. — Прим. перев.

Соответствие приведенных в таблице данных можно оценить как полуколичественное, хотя порядки величин теплот сопоставимы. При переходе к другим адсорбатам картина еще более ухудшается. В силу необходимости в методе не только не учитывается истинная атомная конфигурация системы адсорбат-адсорбент, но и недостаточно точно оценивается величина  $E(M-M)$ .

Полуэмпирический квантовомеханический подход, разработанный Хигучи и др. [17], является фактически альтернативным методом расчета разности электроотрицательностей, но в целом он вряд ли более плодотворен, единственно только позволяет рассчитывать теплоты адсорбции электроположительных атомов, например щелочных металлов.

По своей способности хемосорбировать газы металлы различаются весьма значительно. Для относительно небольших молекул в качестве приближенного критерия хемосорбции принята величина теплоты больше 20 кДж/моль. Приведенные в табл. 4 значения теплот адсорбции представляют собой дифференциальное изменение энтальпии ( $-\Delta H$ ) при покрытии, близком к нулю, и относятся к поликристаллическим (или

	Подгруппа			
	IA	IIA	IIIA	IVA
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	Li +	Be +	B -	C 400
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	Na +	Mg +	Al 525	Si 870
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	K + - - -	Ca + + + +	Ga +	Ge 550
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	Rb +	Sr + + +	In + - -	Sn + - -
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	Cs +	Ba + + + +	Tl +	Pb + - -

Период

	Подгруппа										
	IVB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII <sub>1</sub>	VIII <sub>2</sub>	VIII <sub>3</sub>	IB	IB	
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$	Se (+)	Ti 990	V +	Cr 189 230	Mn 630 (+)	Fe 142 370	Co 101 420	Ni 155 500	Cu 34, -	Zn +	
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$		Zr 630	Nb 870	Mo 755	Tc -	Ru 117 503	Rh 117 503	Pd 117 294	Ag +	Cd +	
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$		Hf 620	Ta 553	W 310		Ru 626	Rh 449	Pd 449			
$H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8$		La (+)	Hf (+)	Ta (+)	W (+)	Ru (+)	Rh (+)	Pd (+)	Au (-)	Hg +	

Период

<sup>a</sup> Цифры означают начальные теплоты хемосорбции (кДж/моль) на чистых поликристаллических поверхностях при комнатной температуре по данным работ [5, 18-20]. Знак плюс означает хемосорбцию, знак минус — отсутствие хемосорбции при 273 К; в скобках приведены предполагаемые данные.  
<sup>b</sup> Слабая молекулярная хемосорбция на чрезвычайно мелких кристаллитах никеля.

фасетированным) поверхностям адсорбентов. Поскольку с увеличением покрытия дифференциальные теплоты или не меняются, или уменьшаются, представленные в таблице значения являются максимальными.

Интерпретация теплот адсорбции в отношении связи металл—адсорбат определяется знанием стехиометрии хемосорбции, которая в свою очередь зависит от условий процесса. При адсорбции на переходных металлах таких молекул, как водород, кислород, азот и насыщенные углеводороды, если температура достаточно высока, преобладает диссоциативная хемосорбция. Однако известно, что при низкой температуре и большом покрытии часть водорода и азота адсорбируется в слабосвязанной молекулярной форме. Кроме того, недиссоциативная хемосорбция важна в случае олефинов или ароматических углеводородов из-за взаимодействия их  $\pi$ -электронов с поверхностными атомами металла.

При взаимодействии атомов металлоидов, например H, O, S и N, с поверхностью характер связывания различается. Для атомов H, S и N связывание, несомненно, имеет существенно ковалентный характер. Кислород же в определенных условиях, как установлено, заряжается отрицательно. Почти всегда задача осложняется недостаточным знанием объемной конфигурации системы адсорбат—адсорбент. Тем не менее хорошо известно, что изменение работы выхода металла при такой адсорбции никогда не превышает 2 эВ. Поэтому, если только адатом не расположен очень близко к плоскости поверхностных атомов металла, так что эффективная длина связи поверхностного диполя в направлении, перпендикулярном поверхности, очень мала, изменение работы выхода не согласуется с предположением об образовании адсорбированных ионов. Однако, по крайней мере в одном случае, а именно при адсорбции кислорода на грани (100) никеля, близкое к ионному состояние весьма вероятно. Перегруженность поверхностных атомов никеля способствует тому, что адатом располагается почти в одной плоскости с поверхностными атомами металла, и данные метода спектроскопии ионной нейтрализации, или СИИ (относительно орбитальной энергии кислорода), показывают наличие у кислорода значительного отрицательного заряда [21].

Вопрос о геометрии расположения адатомов и атомов поверхности металла чаще всего остается открытым. Эта проблема уже упоминалась при обсуждении хемосорбции водорода. Данные по дифракции медленных электронов (ДМЭ) при обычной геометрической интерпретации дают геометрию двумерного слоя адатомов, но не показывают расположение адатомов относительно атомов поверхности металла (ни боковое, ни вертикальное). Все же результаты Хегструма и Беккера [21], полу-

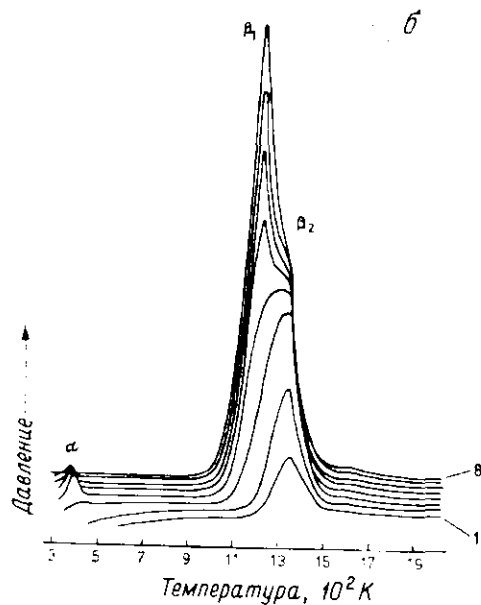
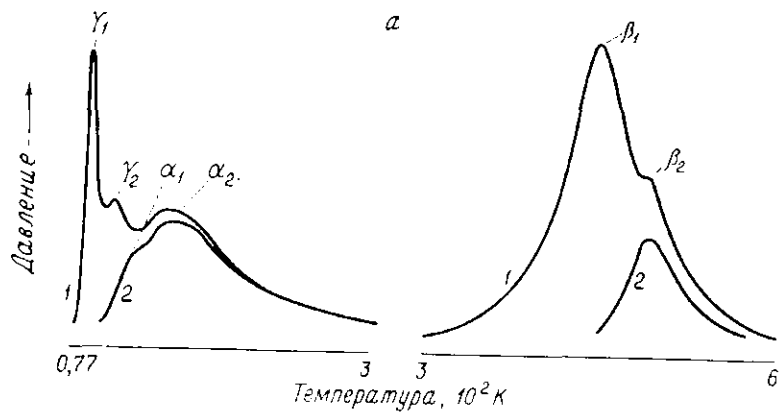
ченные методами СИИ, ДМЭ и измерения работы выхода, показывают, что при адсорбции на грани (100) никеля наиболее вероятно такое расположение адатомов O, S и Se на поверхности, при котором они координированы несколькими атомами металла.

ИК-спектры адсорбированной окиси углерода говорят о существовании двух ее форм [22, 23], одна из которых (мостиковая) включает два поверхностных атома металла, а другая (линейная) — один такой атом. Образование химической связи в этих формах можно объяснить с помощью модели выступающих орбиталей. В мостиковой форме в образовании связи участвуют  $t_{2g}$ -орбитали двух не ближайших, а более удаленных поверхностных атомов грани (100) г.ц.к. металла, а в линейной —  $t_{2g}$ -орбитали и вертикальные лепестки  $e_g$ -орбиталей одного поверхностного атома той же грани. Недиссоциативную адсорбцию этилена можно описать как и адсорбцию линейной формы окиси углерода, т. е. на грани (100) г.ц.к. металла связь осуществляется между вертикальным лепестком поверхностной  $e_g$ -орбитали, перекрывающимся со связывающей  $\pi$ -орбиталью олефина, и между двумя лепестками  $t_{2g}$ -орбитали поверхностного атома, перекрывающимися с разрыхляющей  $d$ -орбиталью этилена. Модели, в которых участвует один атом металла, по существу, идентичны схеме описывающей связывание лигандов в обычных моноядерных металлических комплексах, что едва ли удивительно, так как в обоих случаях рассматриваются одни и те же орбитали атома металла.

Диссоциативная хемосорбция азота происходит на многих переходных металлах, хотя в ряде случаев процесс является активированным и адатомы, по-видимому, также внедряются между поверхностными атомами металла.

Адсорбция даже таких простых газов, как водород, кислород, азот и окись углерода, на переходных металлах представляет собой весьма сложный процесс, поскольку в ходе адсорбции образуется несколько связанных форм. Об этом, в частности, убедительно говорят спектры термодесорбции водорода, азота и окиси углерода с поверхности поликристаллического вольфрама (рис. 10). Слабосвязанные состояния водорода и азота имеют, по-видимому, молекулярный характер и образуются в результате взаимодействия с переносом заряда, в то время как несколько прочно связанных состояний являются атомарными. Существование нескольких хемосорбционных состояний отчасти может быть следствием кристаллографической неоднородности поверхности поликристаллического адсорбента. Однако это не единственная причина, поскольку такая же сложная картина наблюдается при адсорбции на поверхностях





монокристаллов (рис. 11). В результате изучения методом ДМЭ различных систем адсорбат—адсорбент было установлено такое многообразие упорядоченных структур, что выявление нескольких состояний при хемсорбции на монокристаллах едва ли представляется удивительным. Например, при хемсорбции водорода на грани (100) вольфрама весьма вероятно, что  $\beta_2$ -состояние (см. рис. 11, а) соответствует структуре  $C(2 \times 2)$ , а  $\beta_1$ -состояние — структуре  $(1 \times 1)$  [27].

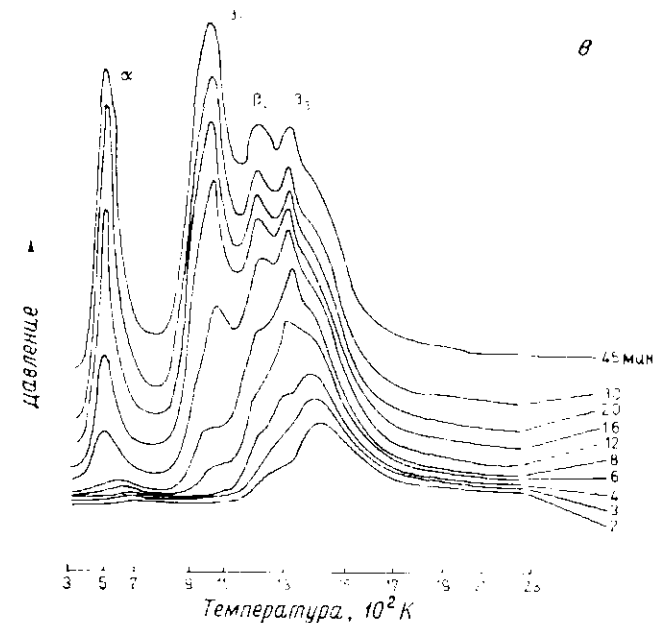


Рис. 10. Термодесорбционные спектры газов, адсорбированных на поликристаллическом вольфраме.

а — водород [24]: слева — после адсорбции при 77 (1) и 158 К (2), справа — после адсорбции при 273 (1) и 473 К (2). б — азот [25]: после адсорбции при  $\sim 300$  К и различных выдержках (1—8); кривая 8 соответствует выдержке при давлении  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.). в — окись углерода [26]: после адсорбции при 300 К и различных выдержках; чтобы кривые не перекрывались, нулевые уровни давления сдвинуты.

Для массивных образцов, помимо влияния грани кристалла, установлено влияние размера металлических частиц. Так, в ИК-спектрах окиси углерода, адсорбированной на тонко диспергированных переходных металлах, наблюдается усиление интенсивности полос поглощения окиси углерода в области низких частот [28]. Это явление объясняется хемсорбцией на центрах, расположенных в вершинах кристаллитов, где происходит, как полагают, упрочнение связи металл—углерод и одновременное ослабление и поляризация карбонильной группы. Влияние размера частиц обнаружено и в случае адсорбции азота на никеле, палладии и платине, нанесенных на окись алюминия и двуокись кремния [29]. Усиление интенсивности полос поглощения наблюдается при адсорбции азота (предположительно в молекулярной форме) на частицах диаметром менее 7 нм.

В настоящее время наши представления о химии поверхности сплавов приходится квалифицировать как элементарные. О недостатках модели жестких зон уже говорилось выше, поэтому

укажем только, что, помимо всего прочего, с химической точки зрения представляется нелогичным полностью игнорировать неидентичность двух сортов атомов на поверхности бинарных сплавов. Тем не менее представления, основанные на модели жестких зон, используют для объяснения зависимости каталитической активности сплавов от их состава. Например, считают, что если элемент подгруппы IB сплавать с элементом

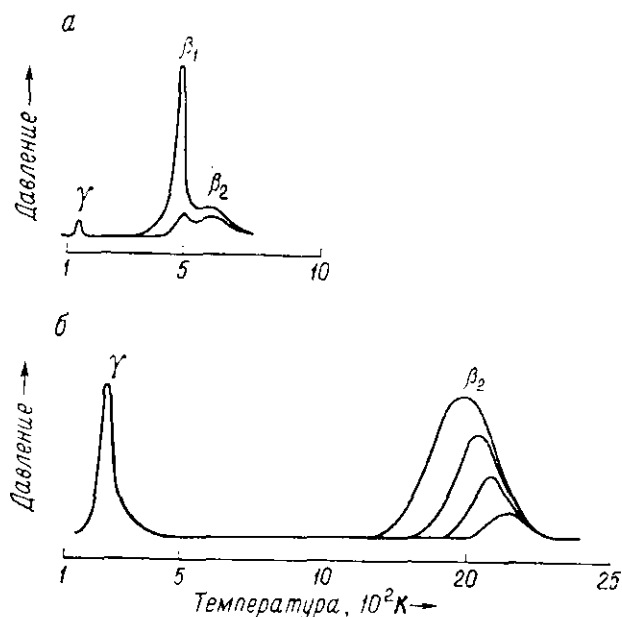


Рис. 11. Термодесорбционные спектры газов, адсорбированных на грани (100) вольфрама [27].

*a* — водород; после адсорбции при 77 К для двух покрытий. *б* — азот; после адсорбции при 77 К для разных покрытий;  $\gamma$ -состояние можно разделить на два подсостояния; не показанное на рисунке  $\beta_1$ -состояние образуется при температурах адсорбции 77–300 К.

VIII группы, валентные  $s$ -электроны первого заполняют дырки в  $d$ -зоне второго, причем при определенном соотношении компонентов  $d$ -зона заполняется полностью, и в этой точке можно ожидать изменения каталитических свойств. Поэтому, если сплавать никель, палладий или платина (0,4–0,6 дырки на атом) с металлом IB подгруппы (отдают на каждый атом один  $s$ -электрон),  $d$ -зона полностью заполняется при введении 40–60 ат. % металла IB подгруппы. Для реакций  $H_2$ – $D_2$ -обмена и орто–пара-превращения водорода каталитическая активность, характеризуемая величиной энергии активации, с увеличением содержания металла IB подгруппы резко изменяется

(энергия активации увеличивается) в области состава, отвечающего приблизительно 60 ат. % (рис. 12). Однако в более сложных реакциях, несмотря на общую тенденцию к снижению активности с увеличением содержания IB металла, изменение каталитической активности, соответствующее заполнению  $d$ -зоны, выражено весьма слабо (разложение закиси азота, изотопный обмен в системе метан–дейтерий) или даже совсем отсутствует (гидрирование и окисление этилена, разложение муравьиной кислоты, окисление окиси углерода). Некоторые характерные примеры рассмотрены Россиньоном [32] и Или [33].

В последнем случае ясно, что решающее влияние на протекание реакции оказывает химическая природа атомов поверхности сплавов. Поэтому возникают следующие вопросы: каков средний состав поверхности сплава по отношению к составу объемной фазы катализатора, как атомы металлов-катализаторов группируются на поверхности, какова относительная способность этих атомов или их агрегатов к образованию связей с адсорбируемыми молекулами? Вопрос о составе поверхности довольно подробно обсуждается в других главах, здесь же достаточно заметить, что в равновесных условиях можно ожидать обогащения поверхности компонентом с меньшей поверхностной энергией, как это часто наблюдается в действительности. Кроме того, обогащению способствует хемосорбционная специфичность одного из компонентов сплава. Очевидно, что перечисленные факторы значительно усложняют интерпретацию каталитической активности сплавов.

Представление о том, что активность сплавов в большинстве случаев определяется химическими свойствами поверхностных атомов, непосредственно связано с вопросом детальной конфигурации атомов на поверхности, так как часто подразумевается, что определенные каталитические или адсорбционные процессы для своего осуществления могут требовать специфического расположения металлических атомов на поверхности. Применительно к сплавам этот вопрос рассмотрел Дауден [35], который исходил из ранних представлений Кобозева [34]. В сплавах могут существовать атомные кластеры разной величины и состава; им соответствуют ансамбли поверхностных атомов. Если

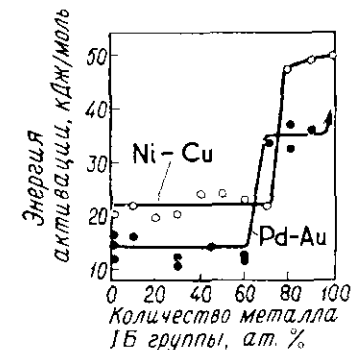


Рис. 12. Зависимость энергии активации орто-пара-превращения водорода от состава сплавов палладий–золото (проволока) [30] и никель–медь (фольга) [31].

предположить, что сплав образует идеальный раствор, долю некоторых возможных ансамблей легко оценить статистически. Если  $n$  — общее число атомов в ансамбле определенного типа, то вероятность  $p_{n,m}$  нахождения  $m$  атомов типа А в ансамбле равна

$$p_{n,m} = C_n^m x^m y^{n-m}, \quad (7)$$

где  $x$  и  $y$  — атомные доли компонентов А и В в сплаве. Вероятность  $P_{n,m}$  нахождения  $m$  или более атомов А в  $n$  ансамблях определяется суммированием  $p_{n,m}$  по  $m$  от  $m$  до  $m=n-1$ .

Число атомов в ансамбле в принципе может быть любым, но Дауден принял наиболее вероятные значения, вытекающие из соображений поверхностной геометрии. Так, на грани (100) г. ц. к. решетки поверхностные атомы образуют квадратную сетку, которую, если учесть атомы нижнего слоя, можно представить как ряд тетрагональных пирамид, поэтому можно считать, что поверхность сплава образована пятиатомными ансамблями. Далее, каждый атом имеет четыре ближайших соседа на поверхности и четыре в следующем слое, следовательно, можно также принять, что поверхность образована девятиатомными ансамблями. Таким образом, если ограничить ансамбли ячейками, образующими при повторении поверхностную структуру, а именно пирамидой или комбинацией этих пирамид или атомами, связанными с соседями разных слоев,  $n$  будет принимать значения 5, 9, 14 и т. д.

Пытаясь использовать для объяснения адсорбционных или каталитических свойств поверхности сплавов теорию ансамблей, необходимо сочетать данные о концентрации ансамблей (пропорциональной вероятности появления ансамбля) и о хемосорбционных свойствах различных типов ансамблей. Последнее, однако, известно лишь в общих чертах. Дауден [35] пытается объяснить зависимость теплот адсорбции водорода для сплавов палладий-серебро, принимая, что энергия связи атомов водорода в различных ансамблях определяется критерием, связанным с заполнением  $d$ -зон. В итоге это приводит в лучшем случае к грубому полуквантитативному описанию основных экспериментальных данных.

### 3. МЕТАЛЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ

Переходные металлы используются как катализаторы в самых различных реакциях (см. табл. 5). Под влиянием катализатора один или несколько реагентов хемосорбируются на его поверхности, электронная и геометрическая структура реагентов при этом значительно изменяется, что приводит к ускорению

реакции. Поэтому, исходя из общих соображений, максимальной каталитической активности следует ожидать при некотором промежуточном значении прочности хемосорбции: слишком слабая адсорбция недостаточно увеличивает реакционную способность молекул реагентов, а очень прочная адсорбция означает образование стабильного «соединения», покрывающего большую часть поверхности катализатора. В целом каталитическая активность переходных металлов согласуется с этим представлением. Реакционная способность переходных металлов каждого периода, как правило, постепенно уменьшается в направлении слева направо, а в подгруппе IB хемосорбционная способность металлов к ковалентному связыванию резко уменьшается вследствие заполнения  $d$ -зоны. Среднее значение реакционной способности, наиболее выгодное с точки зрения каталитической активности, достигается в правой части больших периодов, а именно в VIII группе; поэтому не удивительно, что большинство каталитически активных металлов принадлежит к этой группе.

На рис. 13 сравнивается каталитическая активность металлов в реакции разложения муравьиной кислоты. Увеличение каталитической активности с уменьшением теплоты адсорбции этилена или водорода наблюдается и в реакции гидрирования этилена (рис. 14). Однако не следует переоценивать значение приведенных соотношений. Очень часто прочность адсорбции важного для катализа промежуточного соединения слабо зависит или совсем не зависит от непосредственно измеренных теплот адсорбции вследствие того, что в каталитическом превращении участвуют лишь некоторые из адсорбированных частиц. Общий подход не учитывает также часто наблюдаемую при хемосорбции стереоспецифичность, играющую определенную роль и в каталитическом превращении. Как уже указывалось в первых разделах главы, очень часто строятся эмпирические корреляции между каталитической активностью и каким-либо свойством металла. Примерами этого изобилует литература по катализу: в качестве иллюстрации можно назвать корреляцию активности в реакции обмена  $H_2$ - $D_2$  с прочностью связи металл-металл [38] или между активностью в реакции гидрогениза этана и процентом  $d$ -характера металлической связи [39]. Подобные корреляции опасны тем, что можно поддаться искушению и решить, что найден основной фактор, управляющий каталитической активностью, тогда как глубокое понимание существа дела возможно, только если детально изучен механизм реакции на молекулярном уровне, а такие реакции весьма редки.

Уже давно исследователей интересует, как специфичность катализаторов в некоторых реакциях может зависеть от структуры поверхности и размера частиц металла.

## Основные реакции, катализируемые металлами

Реакция или группа реакций	Катализаторы <sup>a</sup>	Высокоактивные катализаторы
Обмен $H_2$ - $D_2$	Большинство переходных металлов; некоторые непереходные металлы $> 600 K$	W, Pt
Обмен $D_2$ - предельные углеводороды		
а) $\sigma$ -связывание с катализатором	Большинство переходных металлов	W, Rh
б) $\pi$ -связывание с катализатором	Pd, Pt, Ni, Rh, W	Pd
Обмен $D_2$ - непредельные углеводороды	Большинство переходных металлов, Cu, Au <sup>b</sup>	W, Rh, Pd
Гидрирование непредельных углеводородов	Большинство переходных металлов, Cu	Rh, Ru, Pd, Pt, Ni
Изомеризация двойной связи	Большинство металлов VIII группы	Pd
Гидрирование ациклических углеводородов	Большинство металлов VIII группы, Cu	Pd
Гидрирование ароматических углеводородов	Большинство металлов VIII группы, W, Ag	Pt, Rh, Ru, W, Ni
Обмен $D_2$ - ароматические углеводороды	Большинство металлов VIII группы, W, Cu, Ag	W, Pt
Гидрогенолиз связи C-C	Большинство переходных металлов	Os, Ru, Ni
Скелетная изомеризация углеводородов	Pt, Ir, Pd, Au	Pt
Обмен $D_2$ с $NH_3$ , $-NH_2$ , $H_2O$ , $-OH$	Pt, Rh, Pd, Ni, W, Fe, Ag	Pt
Гидрогенолиз связи C-N	Большинство переходных металлов, Cu	Ni, Pt, Pd
Гидрогенолиз связи C-O	Большинство переходных металлов, Cu	Pt, Pd
Гидрирование группы CO	Pt, Ni, Fe, W, Pd, Au	Pt
Взаимодействие CO и $H_2$		
а) реакция Фишера-Тропша	Большинство металлов VIII группы, Cu, Ag	Fe, Co, Ru
б) метанирование CO		Ni
Взаимодействие CO и $H_2$	Co, Fe, Ni, Ru	Ru, Ni
<b>Гидрирование оксидов азота</b>	Большинство металлов платиновой группы	Ru, Pd, Pt
Гидрирование нитроаренов	Большинство металлов VIII группы, Cu	Pt, Pd, Ni
Гидрирование нитрилов	Cu, Ni	Co, Ni
Синтез аммиака	Fe, Ru, Os, Re, Pt, Rh (Mo, W, U в виде гидридов)	Fe
Разложение аммиака	Большинство переходных металлов и металлов IB группы	Pt
Дегидрирование, циклизация и ароматизация углеводородов	Большинство металлов VIII группы	Pt
Разложение спиртов	Большинство переходных металлов и металлов IB группы	Cu, Ni
Разложение муравьиной кислоты	То же	Pt, Ir
Окисление водорода	Металлы платиновой группы, Au <sup>b</sup>	Pt
Окисление углеводородов		
а) этилена до оксида этилена	Ag	Ag
б) других углеводородов	Металлы платиновой группы, Ag <sup>b</sup>	Pd, Pt
Окисление окиси углерода	Металлы платиновой группы <sup>b</sup>	Pd, Pt
Конверсия окиси углерода с водяным паром	Cu	Cu
Окисление аммиака	Металлы платиновой группы <sup>b</sup>	Pt
Окисление диоксида серы	Металлы платиновой группы, Au <sup>b</sup>	Pt
Окисление спиртов и альдегидов	Металлы платиновой группы, Ag, Au <sup>b</sup>	Ag, Pt
Конверсия метана с водяным паром	Металлы платиновой группы, Ni, Co	Ni, Pt

<sup>a</sup> Приведенный список реакций не является исчерпывающим.<sup>b</sup> В отечественной литературе медь, серебро и золото принято относить к переходным металлам, так как их ионы могут иметь незаполненный *d*-оболочку. Прим. перев.<sup>c</sup> Ряд других металлов в условиях реакции образуют окисные катализаторы.

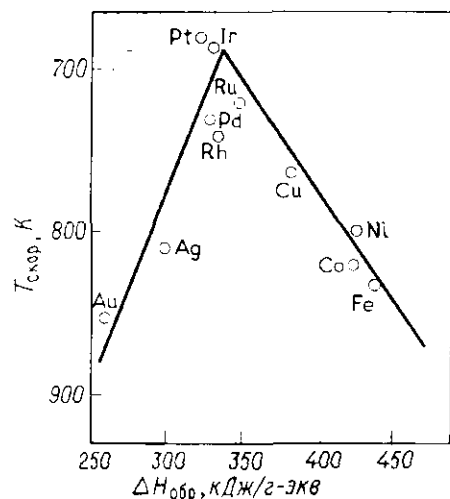


Рис. 13. Зависимость активности ряда металлов как катализаторов реакции разложения муравьиной кислоты от теплоты образования соответствующих форматов [36]. Активность выражена температурой  $T_{\text{сноп}}$ , при которой скорость реакции равна 0,16 мол./с·ат.

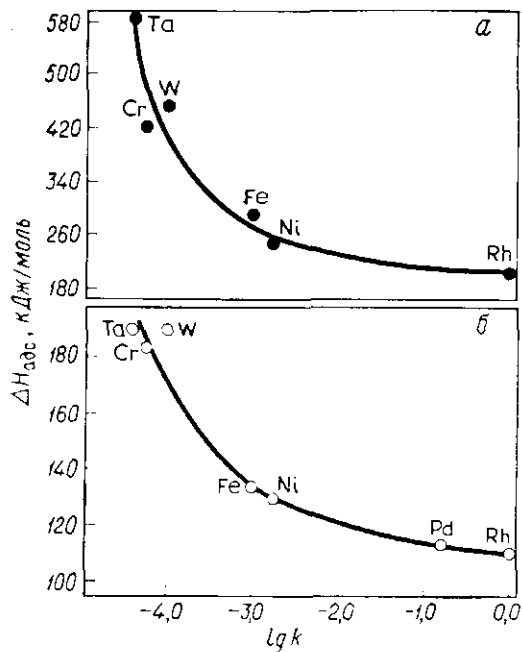


Рис. 14. Зависимость скорости гидрирования этилена от теплоты адсорбции этилена (а) и водорода (б) [57].

В 1925 г. Тейлор [40] предположил, что на поверхности катализатора имеются активные центры — специфические образования, содержащие относительно небольшое число атомов металла с аномально низким координационным числом (числом ближайших соседей). Другим фактором, влияющим на структуру поверхности катализатора, является индекс кристаллографической грани. Несмотря на значительное количество экспериментальных исследований, картина остается недостаточно ясной, особенно в отношении активных центров Тейлора и роли поверхностных дефектов. Возникающие затруднения можно проиллюстрировать несколькими примерами. Шутер и Фарнсворт [41], исследуя реакцию обмена  $\text{H}_2 - \text{D}_2$  на кристаллах никеля, очищенных в сверхвысоком вакууме (СВВ), не обнаружили различия в активности подвергнутой бомбардировке ионами поверхности до и после термического отжига. По-видимому, достаточно уверенно можно заключить, что топография поверхности этой системы не влияет на протекание реакции. Однако Ухара и др. [42] нашли, что с увеличением продолжительности отжига никеля, подвергнутого холодной обработке, каталитическая активность в отношении орто — пара-превращения водорода уменьшается. Расхождение между результатами указанных работ, несомненно, связано с влиянием поверхностных примесей, которому Ухара и др. не уделили достаточного внимания.

Вопрос о возможном загрязнении поверхности возникает при обсуждении противоречивых данных о влиянии поверхностных дефектов монокристаллов серебра на разложение муравьиной кислоты. Одна группа исследователей [43] обнаружила прямую связь каталитической активности с поверхностными дефектами, в то время как другая группа [44] приводит данные об отсутствии такой связи, но находит зависимость от доли граней (111) на поверхности. Исследования Робертсона и сотр. [45], изучавших изменение в той же реакции каталитической активности проволок после быстрой закалки (предполагается замораживание поверхностных дефектов) и после холодной обработки, служат еще одним примером того, что наблюдаемые эффекты в основном обусловлены влиянием случайных примесей. Интересно отметить, что в случае очистки проволоки в СВВ степень холодной обработки не влияла на каталитическую активность.

Приведенные примеры подчеркивают нежелательность случайного загрязнения поверхности в ходе эксперимента, однако необходимо трезво оценивать ситуацию. В лабораторных исследованиях, целью которых является выяснение механизма реакции, не меньшее значение, чем детальное знание состава и структуры поверхности катализатора, имеет правильная постановка

эксперимента. Вместе с тем поверхность промышленных металлических катализаторов редко может быть совершенно чистой; по этой причине, а также из-за сложности структуры детально охарактеризовать их чрезвычайно трудно. Тем не менее промышленные катализаторы выполняют свое назначение, хотя их подбор является более эмпирическим, чем подбор катализаторов, для которых возможна детальная характеристика поверхности.

Существуют каталитические системы, в которых влияние структуры и топографии поверхности на каталитическую активность можно проследить совершенно определенно. Приведем следующие примеры.

Природа продуктов реакции изотопного обмена этана или пропана с дейтерием на пленках никеля, полученных в условиях СВВ, зависит от поверхностной структуры катализатора: грани с низким индексом благоприятствуют образованию двойной связи углерод—металл [46]. В реакциях гидрогенолиза или скелетной изомеризации насыщенных углеводородов на платиновых катализаторах возможны превращения по нескольким направлениям и в зависимости от типа реакций возрастает важность низкокоординированных (например, угловых) поверхностных атомов металла (концепция, напоминающая теорию активных центров Тейлора) или низкоиндексных граней [47, 48]. Реакция бензола с водородом или дейтерием на никелевых катализаторах также чувствительна к структуре катализатора [49—51], хотя результаты разных работ согласуются не полностью [52]. Мы не ставим себе целью глубоко обсудить эти химические превращения, а хотим только подчеркнуть, что проводить экспериментальные исследования необходимо с такими катализаторами, структура которых охарактеризована в максимальной степени.

Тот факт, что одни каталитические процессы чувствительны к структуре поверхности, тогда как другие не чувствительны, не должен вызывать удивления. Реакции различаются по стерическим требованиям, которым должны удовлетворять адсорбированные на катализаторе промежуточные вещества, и в целом можно ожидать, что, чем сложнее молекулы реагентов, тем, вероятно, специфичнее влияет структура поверхности катализатора.

Кроме реакционноспособных промежуточных веществ, определенное влияние на свойства катализатора могут оказывать и другие адсорбированные частицы. Их образование обусловлено разными причинами. Например, они могут образоваться из самой молекулы реагента. Часто это наблюдается при реакциях углеводородов на переходных металлах, особенно в случае катализаторов с очень чистой исходной поверхностью. В резуль-

тате далеко идущих процессов дегидрирования и фрагментации углеводородных молекул их осколки прочно адсорбируются на поверхности. Некоторые важные особенности этих превращений обсуждены в работе [38]. Однако посторонние вещества могут вводиться на поверхность металла умышленно, в процессе получения катализатора. Так, например, известно, что к железному катализатору синтеза аммиака добавляется промотор — окись калия. Наконец, прочно адсорбирующиеся частицы могут попадать на катализатор случайно. Очевидно, что чаще всего это происходит с промышленными металлическими катализаторами, метод получения которых нередко обрабатывают эмпирическим путем.

Хотя прочно адсорбированные частицы уменьшают исходную металлическую поверхность, доступную для реагентов, это не обязательно ухудшает свойства катализатора. Объясняется это следующим. Адсорбированные вещества могут изменять (обычно снижать) теплоту адсорбции реагента и таким путем повышать его реакционную способность. По-видимому, именно такая ситуация наблюдается при промотировании окисью калия железного катализатора синтеза аммиака. Кроме того, промотор может подавлять самоотравление катализатора необратимо адсорбированными молекулами реагента, способствуя тем самым увеличению концентрации промежуточных соединений, определяющих скорость реакции. Наконец, функция неактивных адсорбированных частиц может заключаться в создании активных центров особой конфигурации, способных адсорбировать реагенты. Поэтому, если путь превращения адсорбированного реагента зависит от структуры центра, направление суммарной реакции изменится. Происходить это может несколькими путями. Каталитическая реакция может идти лишь на небольших группах поверхностных атомов металла, оставшихся не занятыми прочно адсорбированными частицами, или же прочно связанный адсорбат и поверхностные атомы металла могут составлять единый активный центр. Приведенные замечания вновь подчеркивают важность детальной характеристики катализатора при выяснении механизмов реакции.

Носители металлических катализаторов не обязательно должны быть инертными. Независимо от того, каким образом носитель определяет морфологию нанесенного металла, он может непосредственно участвовать в каталитическом превращении, т. е. катализатор, состоящий из металла и носителя, может быть бифункциональным. Хорошо известны бифункциональные катализаторы риформинга, например платина на окисел алюминия или платина на цеолите, в которых кислотный носитель выступает как катализатор изомеризации по карбониевому механизму,

а платина — как катализатор гидрирования и дегидрирования углеводородов. Вследствие этого носитель всегда следует рассматривать в качестве существенной составной части нанесенного металлического катализатора. Другими словами, характеристика такого катализатора должна предусматривать определение свойств и металла, и носителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mott N. F., Jones H.*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, London, 1936.
2. *Raimes S.*, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1961.
3. *Wood J. H.*, Phys. Rev., **117**, 714 (1960).
4. *Mott N. F.*, Adv. Phys., **13**, 325 (1964).
5. *Hayward D. O.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, 1971, p. 225.
6. *Trost W. R.*, Can. J. Chem., **37**, 460 (1959).
7. *Гуденаф Д.*, Магнетизм и химическая связь, М., «Металлургия», 1968.
8. *Pauling L.*, Proc. Roy. Soc., **A196**, 343 (1949).
9. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960 (см. перевод первого издания: *Паулинг Л.*, Природа химической связи, М.-Л., Гостехиздат, 1947).
10. *Altman S. L., Coulson C. A., Hume-Rothery W.*, Proc. Roy. Soc., **A240**, 145 (1957).
11. *Grimley T. B.*, Proc. Phys. Soc., **90**, 751 (1967).
12. *Bond G. C.*, Discussions Faraday Soc., **41**, 200 (1966).
13. *Fassaert D. J. M., Verbeek H., van der Avoird A.*, Surface Sci., **29**, 501 (1972).
14. *Хориути Д., Тойя Т.*, в сб. «Поверхностные свойства твердых тел», М., «Мир», 1972, стр. 11.
15. *Eley D. D.*, Discussions Faraday Soc., **8**, 34 (1950).
16. *Stevenson D. P.*, J. Chem. Phys., **23**, 203 (1955).
17. *Higuchi I., Ree T., Eyring H.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1330 (1957).
18. *Cerny S., Ponec V.*, Catalysis Rev., **2**, 249 (1969).
19. *Geus J. W.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Film (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 327.
20. *Ehrlich G.*, Transactions 8th National Vacuum Symposium and 2nd Intern. Congr. (L. E. Preurs, ed.), Pergamon, Oxford, 1961, p. 126.
21. *Hagstrum H. D., Becker G. E.*, Phys. Rev. Letters, **22**, 1051 (1969).
22. *Литтл Л. Х.*, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., «Мир», 1969.
23. *Little L. H.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 489.
24. *Ricca F., Medana R., Saini G.*, Trans. Faraday Soc., **61**, 1492 (1965).
25. *Rigby L. J.*, Can. J. Phys., **43**, 532 (1965).
26. *Redhead P. A.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 641 (1961).
27. *Han H. R., Schmidt L. D.*, J. Phys. Chem., **75**, 227 (1971).
28. *Blyholder G.*, J. Phys. Chem., **68**, 2772 (1964).
29. *van Hardeveld R., van Montfoort A.*, Surface Sci., **4**, 396 (1966).
30. *Couper A., Eley D. D.*, Discussions Faraday Soc., **8**, 172 (1950).
31. *Rienacker G., Vormun G.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **283**, 287 (1956).
32. *Rossington D. R.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 2, 1971, p. 211.
33. *Eley D. D.*, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., **16**, 101 (1968).
34. *Кобозев И. И.*, Acta Physicochim. URSS, **9**, 805 (1938).
35. *Dowden D. A.*, Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 621.
36. *Fahrenfort J., van Reyen L. L., Sachtler W. M. H.*, The Mechanism of Heterogeneous Catalysis (J. H. deBoer, ed), Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 23.
37. *Beeck O.*, Discussions Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
38. *Anderson J. R., Baker B. G.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 2, 1971, p. 63.
39. *Sinfelt J. H.*, Advan. Catalysis, **23**, 91 (1973).
40. *Taylor H. S.*, Proc. Roy. Soc., **A108**, 105 (1925).
41. *Shooter D., Farnsworth H. E.*, J. Phys. Chem. Solids, **21**, 219 (1961).
42. *Uhara I., Hikino T., Numata Y., Hamada H., Kageyama Y.*, J. Phys. Chem., **66**, 1374 (1962).
43. *Sosnovsky H. M. C., Ogilvie G. J., Gillman E.*, Nature, **182**, 523 (1958); *Sosnovsky H. M. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **10**, 304 (1959).
44. *Bugg I., Jaeger H., Sanders J. V.*, J. Catalysis, **2**, 449 (1963); *Jaeger H.*, J. Catalysis, **9**, 237 (1967).
45. *Duell M. J., Robertson A. J. B.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1416 (1961); *Willhoft E. M. A., Robertson A. J. B.*, J. Catalysis, **9**, 348 (1967); *Willhoft E. M. A.*, Chem. Comm., **1968**, 146.
46. *Anderson J. R., Macdonald R. J.*, J. Catalysis, **13**, 345 (1969).
47. *Anderson J. R., Macdonald R. J., Shimoyama Y.*, J. Catalysis, **20**, 147 (1971); *Anderson J. R., Shimoyama Y.*, Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 695.
48. *Anderson J. R.*, Advan. Catalysis, **23**, 1 (1973).
49. *Crawford E., Kemball C.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 2452 (1963).
50. *Ван Хардевелд Р., Хартог Ф.*, в сб. «Основы предвидения каталитического действия. Труды IV Международного конгресса по катализу», т. II, стр. 275, М., «Наука», 1970.
51. *Coenen J. W. E., van Meerten R. Z. C., Rijnten H. Th.*, Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 671.
52. *Moyes R. B., Wells P. B.*, Advan. Catalysis, **23**, 121 (1973).
53. *Trasatti S.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **68**, 229 (1972).

## Носители

Многообразие условий применения нанесенных металлических катализаторов соответствуют разнообразные типы доступных носителей. Большинство носителей — зернистые или гранулированные вещества, хотя применяют и волокнистые материалы, а в последнее время получила распространение монолитная пористая керамика. В зависимости от природы носителя его удельная поверхность (площадь, отнесенная к единице массы) и пористость могут значительно колебаться.

Результаты первых работ по исследованию носителей обобщены Беркман и др. [1] и Иннесом [2].

Независимо от реального химического состава поверхностные атомы вещества носителя должны иметь иное окружение, чем атомы объемной фазы. Нарушение трехмерной координации на границе кристалла вызывает энергетическую не насыщенность поверхности, которая стремится к насыщению или путем перегруппировки поверхностных атомов, или посредством связывания посторонних атомов или их групп. Для преимущественно ионных соединений с простой кристаллической структурой, например галогенидов щелочных или окислов щелочноземельных металлов, обрыв решетки, как показывают и теоретические, и экспериментальные данные, мало изменяет положения ионов на поверхности, по крайней мере в случае граней низких индексов. Деформация, по-видимому, сводится к небольшому изменению расстояния между первым и вторым слоем ионов, не превышающему 3—4% [3]. Вероятно, у веществ указанного типа средний параметр решетки, характеризующий объемную фазу, не изменяется вплоть до части диаметров несколько нанометров, если не учитывать крайне незначительный вклад, вызванный изменением параметра внешних слоев.

У веществ с более сложной кристаллической структурой методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) обнаружены упорядоченные поверхностные структуры, отличающиеся от

идеальных. Так, можно отметить видоизменение грани (001) гексагональной  $\alpha$ -оксида алюминия после нагревания в вакууме при температуре выше 1170 К [4] или значительную перегруппировку поверхностных атомов веществ с ковалентным типом связи, например алмаза, кремния и германия [5, 6], а также полупроводников  $A^{IV}B^V$  [7, 8]. Вещества с промежуточным типом связи, например полупроводники  $A^{IV}B^{VI}$  с большой шириной запрещенной зоны, ведут себя по-разному: гексагональные грани (001) оксид или сульфида цинка сохраняют идеальную структуру, но те же грани сульфида или селенида кадмия перестраиваются [9]. Эти перестройки, как правило, сопровождаются предельным уменьшением количества «выступающих» орбиталей, и, кроме того, они по-видимому, связаны с регидрилизацией орбиталей поверхностных атомов. Базисная плоскость графита идеальна и не имеет выступающих орбиталей, исключение составляют только концевые атомы. Образование упорядоченных поверхностных структур с перестройкой атомов возможно также, когда новая поверхностная структура соответствует упорядоченному дефектному состоянию, известному для объемной фазы. Например, грань (010)  $V_2O_5$  под действием пучка электронов образует структуру с недостатком кислорода, соответствующую поверхности фазы  $V_{12}O_{26}$  [10].

Однако, если при перестройке дальний двумерный порядок не сохраняется, метод ДМЭ не дает информации о структуре поверхности. Получить экспериментальное подтверждение в этом случае весьма трудно, и приходится полагаться на данные химических методов анализа и ИК-спектроскопии и значительно реже на результаты исследования методами ЯМР и ЭПР (если на поверхности находятся парамагнитные молекулы или частицы с неспаренными электронами). Подобная картина наблюдается для подавляющего числа веществ, представляющих интерес в качестве носителей катализаторов и не обладающих структурными особенностями, характерными для монокристаллов.

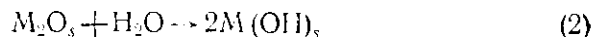
Чистая поверхность окислов обычно имеет относительно высокую реакционную способность, особенно в отношении такого универсального процесса, как диссоциативная адсорбция воды. Это важно потому, что вода широко используется в качестве среды при получении и обработке окислов, а также в связи с тем, что под действием адсорбированных молекул воды изменяются свойства окислов. Для окислов с ионной структурой адсорбцию можно выразить следующим образом:



На данном этапе конкретные стереохимические особенности строения поверхностных частиц не рассматриваются. Для окислов

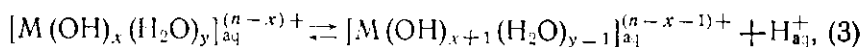


с ковалентным типом связи эту же реакцию лучше записать несколько иначе:

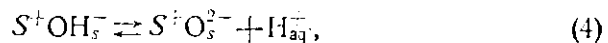


Химические свойства поверхности окислов в основном определяются степенью протекания реакций (1) и (2), соответствующими стереохимическими особенностями строения и реакционной способностью поверхностных гидроксильных или акво-групп по отношению к разным реагентам, в том числе их брэнстедовскими кислотно-основными свойствами, а также долей открытых атомов металла, создающих льюисовские кислотные центры.

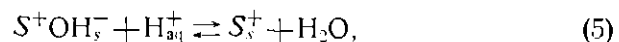
Таким образом, химия поверхности окислов при контакте с водой достаточно сложна. Разумно предположить, что поверхностным гидроксильным и акво-группам окислов свойственны такие же реакции, которые известны для нормальных гидроксидов-катионов. Гидроксидакво-катион  $[M(OH)_x(H_2O)_y]_{aq}^{(n-x)+}$ , где  $n$  — степень окисления металла, в принципе амфотерен и может отдавать или принимать протон по реакции



которая справедлива и для поверхностных ионов металла в оксидах. Возможно также, что поверхностный гидроксид-ион сам отдает протон:



где  $S^+$  — поверхностный центр с суммарным положительным зарядом. Кроме того, поверхность может отдавать гидроксильную группу:



где центр  $S_s^+$ , по-видимому, гидратирован, а не координационно ненасыщен, хотя надежно это не установлено.

Гидратированная поверхность окислов обнаруживает ионообменные свойства [11, 12], и эти свойства находятся в определенном соотношении с суммарным зарядом, который несет поверхность оксида. Последний зависит от величины рН, которая характеризует способность поверхности проявлять свойства брэнстедовской кислоты (поверхность заряжена отрицательно) или брэнстедовского основания (поверхность заряжена положительно) [ср. уравнения (4) и (5)]. Соответственно этому в первом случае окислы играют роль катионитов, а во втором — анионитов. Показателем способности поверхности заряжаться положительно или отрицательно в зависимости от рН может

служить величина рН, отвечающая нулевому заряду поверхности\*; соответствующие рН для некоторых окислов представлены в табл. 1.

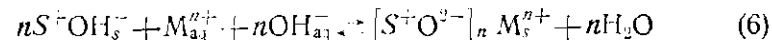
Таблица 1

Величины рН, отвечающие нулевому заряду поверхности некоторых окислов в воде

Окислы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MgO
рН	~2 <sup>a</sup>	~9	~7	~5	4—7	~12

<sup>a</sup> Плотность заряда при рН < 6 очень мала.

В целом адсорбция ионов на поверхности окислов достаточно сложна, так как она сопровождается целым рядом возможных процессов. Рассмотрим сначала ионный обмен. Обмен катионов можно осуществить двумя методами. Если поверхность оксида покрыта только протонами, т. е. не содержит адсорбированных ионов другого металла, адсорбцию проводят при достаточно высоком рН раствора, в котором находится адсорбируемый катион, так что поверхность обменивает ионы водорода на ионы металла. Эту весьма важную для адсорбции катионов реакцию в общем виде можно записать следующим образом:



Зависимость положения равновесия (6) от рН очевидна, и формально обратную реакцию (десорбцию катиона) можно рассматривать как реакцию гидролиза. Однако повышать рН, с тем чтобы сдвинуть равновесие (6) вправо, следует осторожно, так как при высоких значениях рН и концентрации катиона возможно осаждение соответствующей гидроокиси. Чтобы не вызвать такого осаждения, в некоторых случаях можно подщелачивать раствор водным аммиаком, с которым катионы образуют аммиакаты, причем адсорбируются аммиакаты, а не акво-катионы. Второй метод катионного обмена включает промежуточный обмен, например на ионы щелочных или щелочноземельных металлов, протекающий при относительно высоком рН, последующую промывку для удаления окклюдированного раствора и, наконец, обмен указанных ионов на целевой катион, что можно осуществить при почти нейтральном значении рН.

Кроме адсорбции вышеописанными способами, комплексные ионы могут образовывать связи с поверхностью в результате

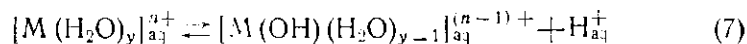
\* Изозлектрическая точка.— *Прим. перев.*

обмена лигандами, при котором, например, кислород поверхности входит в координационную сферу металла, замещая какой-либо лиганд.

Некоторые особенности такого процесса иллюстрируют данные Барвелла и др. [13] по обмену комплексов кобальта с силикагелем, содержащим введенный ионным обменом натрий. Так, например, установлено, что двухзарядный ион  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$  связывается менее прочно, чем трехзарядный  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ; аннион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$  совсем не адсорбируется, а незаряженный комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$  адсорбируется очень слабо. Адсорбированные катионы меди(II) и никеля(II) почти не меняют свою реакционную способность в отношении, например, замещения аква-группы другими лигандами. Кроме того, наблюдается обмен лигандами с участием поверхностных групп силикагеля. Так, найдено, что поверхностная группа, вероятно в виде ионизованного силокси-аниона, может входить в координационную сферу некоторых кобальтовых комплексов, замещая в них аква- или хлоро-ионы и способствуя тем самым прочной адсорбции комплексов. Возможно также, что силокси-анион способен входить в координационную сферу аква-катионов меди(II) и никеля(II), но в этом случае взаимодействие слабее.

Однако рассмотренные выше простые особенности далеко не полностью описывают ионную адсорбцию. Нельзя не отметить по крайней мере два других важных момента. Во-первых, на адсорбцию сильно влияет гидролитическое равновесие, связанное с адсорбируемым катионом, и, во-вторых, не всегда можно пренебречь растворимостью твердого оксида.

Если обратиться к адсорбции простого аква-катиона на поверхности оксида, не содержащего ионов постороннего металла, можно увидеть, что, чем легче аква-катион гидролизует, т. е. чем сильнее реакция (3) сдвинута вправо, тем ниже значение pH, при котором этот катион адсорбируется. На рис. 1 представлена зависимость адсорбции некоторых металлов на силикагеле от pH водного раствора [14]. Чтобы связать количественно величину pH, отвечающую адсорбции катиона, и гидролиз аква-катиона, можно каждую адсорбционную кривую рис. 1 охарактеризовать значением pH, при котором адсорбция достигает 50% максимальной величины (pH\*), а в качестве показателя легкости гидролиза использовать константу равновесия  $K^*$  первой стадии гидролиза:



и принять  $pK^* = -\lg K^*$ . На рис. 2 представлена зависимость pH\* от pK\* при адсорбции различных металлов на поверхности силикагеля (данные взяты из обзора [14]). Такая зависимость

объясняется [14, 15] преимущественной адсорбцией частично гидролизованного катиона, по-видимому, вызванной уменьше-

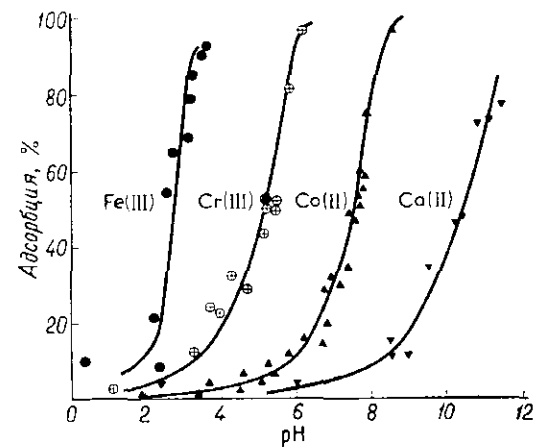


Рис. 1. Зависимость адсорбции катионов на поверхности силикагеля от pH водных растворов нитратов; температура 298 К, концентрация  $(1-2) \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> [14].

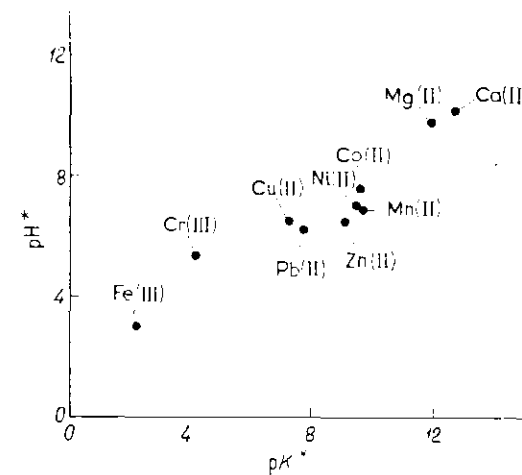


Рис. 2. Зависимость pH\*, отвечающего 50%-ной (по отношению к максимальной) адсорбции катиона на силикагеле (pH\*), от константы равновесия первой стадии гидролиза поверхностного аква-катиона, выраженной через pK\*, температура 298 К, концентрация водного раствора  $10^{-3}-10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (литературные данные, обобщенные в работе [14]).

нием энергии вторичной сольватации, которое облегчает тесный контакт с поверхностью раздела.

Твердые окислы, как правило, весьма заметно растворимы. Так, растворимость двуокиси кремния в водной среде при 298 К и  $\text{pH} < 8$  составляет примерно  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, при этом растворенное вещество представляет собой мономерную кремневую кислоту; при  $\text{pH} > 8$  растворимость быстро увеличивается и образуются полимерные растворенные частицы, например, при  $\text{pH} 11$  растворимость составляет примерно  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Растворимость  $\gamma$ -оксида алюминия при  $\text{pH} 7$  мала ( $\sim 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>), но при  $\text{pH} 4$  и  $11$  составляет соответственно  $10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Как указывает Саккони [15], зависимость от  $\text{pH}$  растворимости окисла взаимосвязана с гидролизом адсорбируемого иона — процессом, на который также влияет варьирование  $\text{pH}$ . Возьмем в качестве примера окись алюминия. Часть ионов алюминия переходит в раствор, замещаясь на ионы водорода, образующиеся в результате гидролиза, затем ионы алюминия реадсорбируются (наряду с другими ионами), выполняя в процессе смешанной адсорбции роль своеобразного буфера. Смешанная адсорбция может заметно способствовать образованию на поверхности окисла некоторого количества алюминатов или силикатов.

Ионная адсорбция весьма важна для понимания некоторых процессов, протекающих при получении нанесенных металлических катализаторов (гл. 4).

Данные работы [16] показывают, что, хотя поверхности окисных монокристаллов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) и соответствующих аморфных разновидностей близки по характеру инфракрасных спектров и теплотам адсорбции воды, они заметно отличаются по концентрации изолированных поверхностных гидроксильных групп, которая для монокристаллов значительно ниже.

Поверхность чистого углерода также весьма реакционноспособна (исключение составляет базисная плоскость графита) и, как давно известно, содержит химически связанный кислород. Фактически на поверхности углерода существует ряд сложных функциональных групп, связанных с концевыми группами его трехмерной ковалентной структуры. Некоторые из этих групп, несомненно, способствуют и тому, что при контактировании с водой углерод проявляет свойства брэнстедовской кислоты или основания. Обычно с повышением температуры термической обработки углерода в интервале 670—1270 К кислотность поверхности падает, а основность растет. Установлено несколько типов кислотных и основных групп. Эту сложную и довольно запутанную картину обсуждали Гартен и Вейсс [17], а также Бюэм [18]. По-видимому, брэнстедовская кислотность связана с присутствием фенольных, лактонных и карбоксильных групп, а основность — с присутствием бензопирановых (хроменовых)

структур, функционирующих как основание в присутствии кислорода (как установлено экспериментально). Эти кислотно-основные свойства означают наличие катион- и анионообменных функций.

При обсуждении общих вопросов химии поверхности веществ, используемых в качестве носителей катализаторов, естественно, невозможно было рассмотреть все конкретные детали химических свойств разных функциональных поверхностных групп. Некоторые из этих особенностей обсуждаются в последующих разделах, посвященных индивидуальным веществам.

В принципе любое твердое вещество может служить носителем дисперсного металлического катализатора. Однако на практике круг используемых веществ ограничен такими носителями, как двуокись кремния, окись алюминия, алюмосиликат, цеолиты и активный уголь. Эти вещества в основном применяют и при исследовании детальной структуры нанесенных катализаторов. Поэтому в данной главе наиболее подробно рассматриваются те носители, с которыми чаще всего приходится встречаться.

Большинство носителей, за исключением асбеста и подобных материалов, можно получить в самой разной форме: начиная от порошка и небольших гранул и кончая большими агрегатами неправильной или правильной структуры. Получить более мелкие по сравнению с исходными частицы довольно легко; применяемые методы измельчения и сортировки частиц хорошо известны. Однако формирование более крупных, чем исходные, частиц осуществить труднее, особенно если носитель должен быть механически прочным. Исключительно для лабораторных целей применяется холодное прессование тонко измельченного вещества, например микросфер двуокиси кремния, с последующим дроблением прессованных таблеток до кусочков или зерен необходимого размера. Однако такие зерна или кусочки недостаточно прочны и их нельзя использовать в производственных процессах. В последнем случае, как правило, требуется, чтобы агрегирование частиц происходило путем спекания или сплавления. Полезным может оказаться применение связующих веществ или присадок, но, если добавляемое вещество существенно влияет на химический состав носителя, его свойства могут изменяться. Обычно порошок переводят в пасту, используя такую жидкость, в которой порошкообразный материал немного растворим. После формирования методом экструзии или таблетирования растворенная часть вещества остается между зёрнами и при сушке действует как связующее. Например, добавляя разбавленную уксусную кислоту к порошкообразной окиси алюминия с большой удельной поверхностью, получают пасту, из которой формируют таблетки или гранулы. В процессе про-

калывания связующее вещество превращается в окись алюминия. Воздействие уксусной кислоты на внутреннюю пористую структуру окиси алюминия сводят до минимума, предварительно заполняя поры водой, и с этой же целью по возможности быстро проводят все последующие операции.

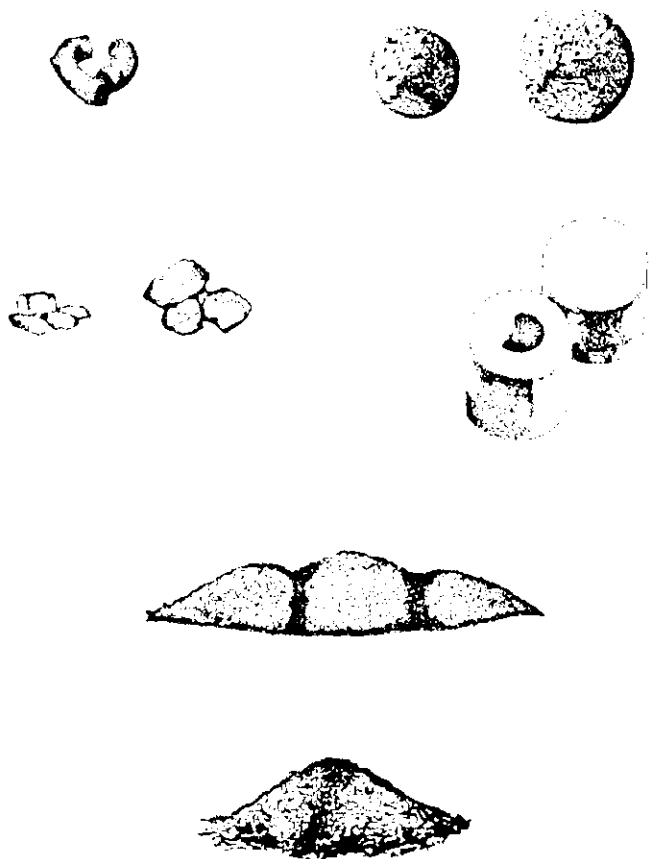


Рис. 3. Внешний вид некоторых промышленных носителей: экструдаты, шарики, гранулы, цилиндры, порошок и хлопья.

Процесс агрегирования частиц может способствовать образованию межглобулярных пор, дополняющих внутриглобулярную пористую структуру индивидуальных частиц. Размер межглобулярных пор существенно больше, чем внутриглобулярных. Значение пористой структуры очень велико: поры служат полостями, в которых осаждается большая часть нанесенного металла при получении катализаторов, а также обеспечивают

перенос реагентов и продуктов реакции в ходе каталитического превращения.

В рамках настоящей книги невозможно дать структурные характеристики и детально обсудить характеристики большого количества промышленных носителей. Все эти сведения приводятся в описаниях технологических процессов и каталогах носителей, имеющихся у поставщиков и высылаемых по требованию заказчика.

На рис. 3 показан внешний вид различных носителей.

## 1. ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ \*

### СИЛИКАГЕЛЬ

Двуокись кремния с высокой удельной поверхностью (силикагель) является аморфной. Полимеризация кремневой кислоты, сопровождаемая конденсацией силанольных групп  $-\text{Si}-\text{OH}$

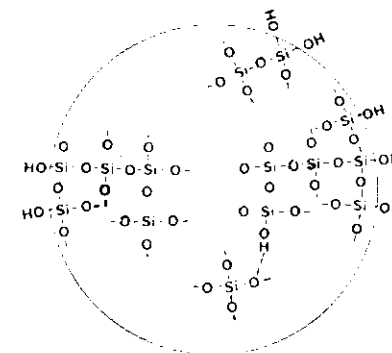


Рис. 4. Схема структуры коллоидной частицы двуокиси кремния (силикагеля) с полностью гидратированной поверхностью.

(часть которых может находиться в ионизованной форме) с образованием силоксановых групп  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , в конечном

итоге дает гидрозоль двуокиси кремния. Частицы золя по форме близки к сферам. В несколько идеализированном виде эти частицы представлены на рис. 4; состоят они в основном из разупорядоченных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

Общая морфология (но не детальное молекулярное строение) гидрозоля и гидрогеля двуокиси кремния типичны для

\* Фирмы-поставщики: "W. R. Grace, Davison Chemical Divn.", "Johns-Manville, Celite Divn.", "Girdler-Sudchemie", "Air Products, Houndry Divn.", "General Refractories, Dicalite Divn.", "Cabot Corpn.", "Degussa".

многих гидратированных окислов, которые осаждаются в аморфном состоянии (хотя некоторые затем и кристаллизуются в той или иной степени). Приведенная ниже картина характерна и для других систем.

Первичные частицы золь могут самопроизвольно агрегироваться в цепные и трехмерные структуры, устойчивость которых свидетельствует об образовании между частицами силоксановых связей. В этом процессе участвуют силанольные группы на поверхности частиц. Кроме того, между частицами, несомненно, образуются водородные связи, но их роль, вероятно, существенна только на начальной стадии реакции. Если агрегирование в трехмерную структуру протекает по всему объему раствора, образуется гель. Однако, если золь сначала коагулировать,

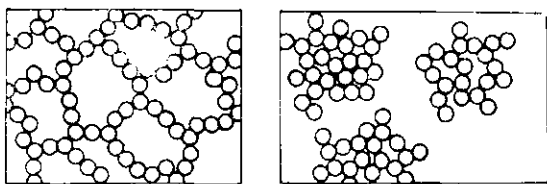


Рис. 5. Схема структуры силикагеля (слева) и хлопьевидного продукта коагуляции коллоидной двуокиси кремния (справа) [20].

например нейтрализуя поверхностный заряд, получается хлопьевидный осадок, состоящий из скопления частиц золь, связи между которыми уже успели образоваться. В сущности, эти два продукта, отличаются тем, что размер трехмерной структуры в геле квазибесконечен, в то время как в хлопьевидном осадке он ограничен несколькими сотнями нанометров; кроме того, в последнем случае частицы упакованы плотнее и поры соответственно меньше (рис. 5).

Средний диаметр первичных частиц силикагеля оценивали разными методами, в том числе по рассеянию рентгеновских лучей, и обычно считают, что он равен 3—6 нм [19]. Однако средний размер первичных частиц, несомненно, сильно зависит от условий приготовления и может значительно колебаться. Диапазон значений 3—30 нм, по-видимому, даже занижен, хотя и соответствует диапазону обычно наблюдаемой удельной поверхности 100—1000 м<sup>2</sup>/г (если плотность частиц принять равной плотности стеклообразной двуокиси кремния, что является достаточно обоснованным) [20].

Как видно из рис. 5, гель имеет развитую пористую структуру, характер которой (например, средний диаметр пор) зави-

сит от метода получения и дегидратации продукта\*. При удалении воды (после отделения электролита) объем пор продукта дегидратации (ксерогеля) всегда сокращается, что обычно сопровождается уменьшением внутренней поверхности\*\*. Процесс уплотнения необратим, в основном он обусловлен механическими напряжениями, возникающими при отступлении мембраны воды в порах. Его влияние можно устранить, меняя воду перед сушкой на другую жидкость с меньшим поверхностным натяжением или удаляя пары воды при температуре выше критической точки (аэрогель).

Такие физические характеристики геля, как удельная поверхность и средний диаметр пор, можно регулировать, тщательно соблюдая методику получения (см. важный обзор Айлера [20]). Чтобы читатель мог представить себе интервал изменения этих характеристик, напомним, что ксерогели обычно имеют удельную поверхность 200—800 м<sup>2</sup>/г и средний диаметр пор 2—7 нм. Соответствующие величины для аэрогелей составляют 500—800 м<sup>2</sup>/г и 2—5 нм. Оба типа гелей достаточно термостабильны вплоть до 770 К, но при температуре выше указанной внутренняя поверхность несколько снижается. При нагревании от 770 до 1270 К поверхность ксерогелей, как правило, уменьшается втрое, а поверхность аэрогелей — приблизительно на 20%.

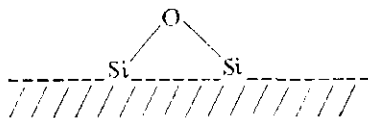
Кроме пористых форм двуокиси кремния, в экспериментальных исследованиях в качестве носителя используется также очень тонкий непористый порошок двуокиси кремния. Этот материал (кабосил, аэросил) получают высокотемпературным («в пламени») гидролизом четыреххлористого кремния в виде частиц диаметром 40—5 нм с удельной поверхностью 50—400 м<sup>2</sup>/г. Его преимущество — высокая степень чистоты.

В настоящее время четко установлено [21, 22], что дегидратация гидратированного геля при ~390 К сопровождается удалением только физически адсорбированной воды, в то время как при более высокой температуре постепенно удаляются химически связанные гидроксильные группы. Последние находятся как на поверхности, так и внутри «элементарных частиц» свежеприготовленного геля. С увеличением температуры дегидратации относительная доля поверхностных гидроксильных групп возрастает, однако, по крайней мере до 870 К, содержание внутрислобулярных ОН-групп все еще значительно [23].

\* Используется следующая классификация пор по размерам: макропоры — ширина больше 50 нм, микропоры — ширина меньше или равна 2 нм, мезопоры — поры промежуточного размера.

\*\* Более детально формирование структуры силикагелей при сушке рассмотрено в работах [17\*, 18\*]. — Прим. перев.

Предельная концентрация химически связанных гидроксильных групп на сильно гидратированной поверхности силикагеля со стабильной структурой, предварительно дегидратированного при 420—470 К, составляет примерно 5 ОН-групп на 1 нм<sup>2</sup> (100 Å<sup>2</sup>) [24—26]. Кроме того, на поверхности находятся силоксановые группы



концентрация которых достигает  $\sim 2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{нм}^2$  [18]. Некоторые силоксановые группы, по-видимому, сильно деформированы и могут взаимодействовать с аммиаком по гетеролитическому механизму, аналогичному реакции с водой, с образованием адсорбированных  $\text{NH}_2$  и ОН-групп [27].

Величина предельной концентрации поверхностных гидроксильных групп ( $\sim 5$  ОН/нм<sup>2</sup>) хорошо согласуется с ожидаемым значением поверхности, приходящейся на 1 ОН-группу (0,218 нм<sup>2</sup>), если предположить, что каждой ОН-группе соответствует один атом кремния на поверхности октаэдрической грани  $\beta$ -квистобалита или базисной и призматической граней  $\beta$ -тридимита. Однако гидратация в жестких условиях (например, гидротермальных) приводит к увеличению концентрации связанных гидроксильных групп, которое, по-видимому, в основном обусловлено образованием внутриглобулярных гидроксильных групп. Возможно также, что одновременно образуются

гем-дисиланольные группы  $\left[ \text{Si} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right]$ , которым особое значение придавали Влесскене [28] и позднее Пери и Хенсли [26].

Присутствие поверхностных групп типа  $\left( \triangleright \text{Si}=\text{O} \right)$ , которые могли бы образоваться при удалении воды из гем-дисиланольных групп, маловероятно [26]. После дегидратации при 770 К концентрация поверхностных силанольных групп составляет не более 20—30%, а после нагревания до 1270 К — 10—15% предельного значения [18, 29]. При обработке водой или водяным паром легко происходит регидратация, если только температура нагрева не превышала 770 К. В противном случае регидратация при обработке водой протекает медленно, но ускоряется в присутствии сильных оснований или в гидротермальных условиях.

Гидроксильные группы, остающиеся на поверхности высушенного силикагеля, относительно мало подвижны даже при 1070 К, но имеются данные, что они стремятся объединяться попарно, образуя vicinalные ОН-группы [27].

Поверхностные силанольные группы двуокиси кремния имеют слабо кислый характер, но lyonсовская кислотность не обнаруживается (если образец чистый). Однако даже небольшое содержание примесей может изменять эти свойства; например, lyonсовские центры находят на пористом стекле викор [30], что может быть связано с присутствием примеси алюминия. Хотя высокая удельная поверхность силикагеля делает его ценным носителем, сам силикагель как катализатор весьма инертен. Он слабо активен в разложении спиртов [31], возможно из-за примеси ионов  $\text{Al}^{3+}$ , и в большинстве случаев его значение как катализатора несущественно. Тем не менее гамма-облучение или радиоактивное облучение в ядерном реакторе придает ему некоторую каталитическую активность. Возникающие при облучении типы центров и их реакционную способность обсудил Тейлор [32]. В данном случае можно только отметить, что F-центры, представляющие собой, вероятно, положительные дырки, захваченные анионными вакансиями, соседними с ионами  $\text{Al}^{3+}$  (присутствующими как примесь), по-видимому, ответственны за хемосорбцию водорода и катализ обмена  $\text{H}_2 - \text{D}_2$ . Если двуокись кремния хорошо обезгажена, облучение создает также кислотные центры, катализирующие реакции изомеризации двойной связи и полимеризацию олефинов.

### КИЗЕЛЬГУР

Кизельгур — это природная двуокись кремния (с 70—90, но чаще с 80—90%  $\text{SiO}_2$ ), которая пока еще широко используется в качестве носителя металлических катализаторов. Большинство разновидностей представляют собой порошки, но имеются и гранулированные сорта. По величине удельной поверхности и среднему диаметру пор все разновидности относят к двум категориям: необработанный кизельгур — 15—40 м<sup>2</sup>/г, 0,2—0,7 мкм и прокаленный кизельгур — 2—6 м<sup>2</sup>/г, 2—5 мкм (большей поверхности соответствует меньший размер пор). Природный кизельгур содержит также некоторое количество пор среднего диаметра (<10 нм), которые при прокаливании исчезают. Ценность кизельгура как носителя объясняется тем, что он обладает достаточной термической и химической стабильностью, которая сочетается с умеренной удельной поверхностью и относительно крупными порами, облегчающими транспорт реагентов. Характеристики имеющихся разновидностей кизельгура можно найти в статье [33].

### ДВУОКСИЬ КРЕМНИЯ С НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Это вещество получают или в виде порошка стекловидной двуокиси кремния, в котором индивидуальные зерна совсем лишены внутренней пористости, или в виде сильно спекшегося агломерата порошкообразной двуокиси кремния, в котором каждое зерно сохраняет некоторую пористость. Поступающие в продажу образцы такого агломерата содержат обычно около 95% SiO<sub>2</sub> и главным образом окислы магния, кальция и натрия. Их удельная поверхность равна 0,1—0,6 м<sup>2</sup>/г и средний диаметр пор составляет 2—40 мкм.

## 2. СТЕКЛА

Плавленный кварц и разные сорта боросиликатов, натриевого и свинцового стекла как носители промышленных катализаторов не представляют ценности. Однако они используются в лабораторных исследованиях или в массивном виде как подложка для напыленных металлических пленок, или реже в виде мелкого порошка, на который наносят металлы.

Свежеоплавленная поверхность стекла в молекулярном масштабе весьма гладкая, но вследствие коррозии под действием водных растворов или паров воды становится шероховатой и пористой. Явление это известно давно [34—36]. Если коррозия не слишком значительна, как, например, в воде или при кратковременной обработке разбавленным щелочным раствором, средний диаметр поверхностных пор >3,5 нм, а удельная поверхность увеличивается не более чем в 3—4 раза. Однако щелочные растворы могут разъедать стекло сильнее, и тогда образуются поры диаметром <3,5 нм. Эти поры исчезают при нагревании до температуры размягчения стекла (например, при его оплавлении), но в условиях обычной вакуумной тренировки (при 620—720 К) они сохраняются.

Поверхность излома стекла не является гладкой [37, 38]. Наряду с относительно гладкими участками она содержит стриховые зоны, а на более макроскопическом уровне — неровности, известные как раковины излома. Кроме того, стриховые зоны связаны с расположенными под поверхностным слоем трещинами. Подобную структуру поверхности, по-видимому, имеют частицы измельченного стеклянного порошка.

Как и следовало ожидать, поверхность стекла при соприкосновении с водой гидроксيليруется. Тем не менее при разломе или дроблении стекла в условиях сверхвысокого вакуума гидроксильные группы, которые могли бы насытить трехмерную решетку, отсутствуют. По данным [39], на поверхности двуокиси кремния имеются «выступающие» орбитали. Они принадлежат атомам кремния, часть которых нейтральна и парамагнитна,

а часть заряжена и диамагнитна. Однако количество таких атомов не превышает ~1% максимального числа поверхностных атомов, по-видимому, из-за перестройки поверхности, приводящей к почти полному их исчезновению.

## 3. ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ \*

### АКТИВНАЯ ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Химическая структура окиси алюминия осложнена существованием многочисленных форм и влиянием разных способов ее получения. Природа осадка, полученного при осаждении из растворов солей алюминия, независимо от того, аморфный это осадок или кристаллический и какова структура кристаллов, определяется такими условиями, как скорость сливания растворов, температура и pH. Даже если сначала осадок представляет собой гидрогель, его аморфная структура после дегидратации никогда не сохраняется (разве что временно). Осадок кристаллизуется также при выдерживании в водной среде. Так, Липпенс [40] описал характерное постепенное превращение аморфного гидрогеля окиси алюминия, выдерживаемого в аммиачном растворе при pH 9 и температуре 300 К, сначала в гелеобразный бемит и затем в байерит. Старение осадка сопровождается изменением его морфологии и переходом сферических частиц (обычно диаметром 2—5 нм) в волокна длиной около 10 нм.

Обычно приходится использовать, по существу, эмпирические методики получения разных типов гидратированной окиси алюминия — веществ, которые сами являются исходными для последующей дегидратации. Контролировать эти процессы нелегко, и имеющиеся в литературе указания иногда противоречивы. Если требуется определенная гидратированная форма, после получения желательнее ее точно охарактеризовать. Де Бур и др. [41] приводят некоторые методики получения активной окиси алюминия, в частности образцов гиббсита\*\* и байерита (имеющих состав Al(OH)<sub>3</sub>) с меняющейся реакционной способностью в отношении дегидратации. Известно много других методик получения разных типов дегидратированной окиси алюминия, см., например, работы [42—44].

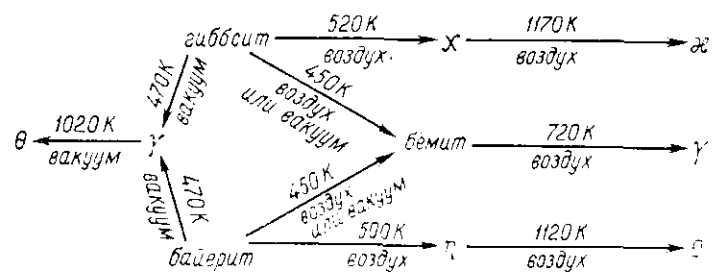
Зависимость продуктов дегидратации от природы исходных веществ, условий реакции и конечного содержания примесей (посторонних ионов и остатка воды) необычайно сложна. Кроме того, некоторые из этих продуктов термодинамически

\* Фирмы-поставщики: "Alcoa", "Air Products, Houdry Divn.", "Girdler-Sudchemie", "Kaiser Chemicals", "Pechiney", "Harshaw", "Degussa".

\*\* Называемого также гидратгипситом. — Прим. перву.

нестабильны, а другие имеют близкую структуру. Конечным продуктом высокотемпературной дегидратации (1470 К) всегда является  $\alpha$ -окисль алюминия (корунд). Во всех других случаях, т. е. при менее высокой температуре, структура продуктов ашироксимируется шпинелью, в которой не все катионные позиции заняты и степень катионного разупорядочения меняется, но положения кислорода неизменны. Эта упорядоченно-разупорядоченная модель принята Эрвином [45] и согласуется с выводами Леонарда [46]. Необходимо, однако, учитывать еще два фактора: искажение кубической структуры шпинели и дефекты упаковки кислородных слоев. Вообще в зависимости от температуры прокаливания продукты дегидратации образуют две основные группы; структуру основных продуктов можно представить следующим образом [47]. При низких температурах ( $\leq 720$  К) образуются  $\gamma$ -,  $\eta$ - и  $\chi$ -окиси алюминия. Структура  $\gamma$ - и  $\eta$ -форм — кубическая тетрагонально искаженная, степень искажения снижается по мере уменьшения содержания воды. Для обеих форм характерно катионное разупорядочение решетки, особенно в тетраэдрических положениях, а для  $\eta$ -окиси характерно еще и анионное разупорядочение (дефекты упаковки кислорода). Структура  $\chi$ -окиси имеет ромбоэдрическое искажение и значительное анионное разупорядочение.  $\theta$ - и  $\kappa$ -окиси алюминия — продукты высокотемпературной дегидратации (1070—1170 К).  $\theta$ -Форма характеризуется моноклинным искажением структуры и в основном тетраэдрическими положениями катионов, а  $\kappa$ -форма ромбоэдрически искажена и, кроме того, имеет анионное разупорядочение.

Последовательная дегидратация гиббсита, байерита и бёмита [состав последнего  $\text{AlO}(\text{OH})$ ], согласно Липпенсу и Стергерду [47], отвечает схеме



Глубина протекания реакции по заданному направлению определяется не только температурой, но и размером частиц и степенью их кристалличности. Так, например, при нагревании на воздухе высокодисперсных гиббсита и байерита образования бёмита не происходит, хотя, если нагреваются крупные частицы,

эта реакция может протекать с избирательностью до 25%. Кроме того, байерит обычно хуже окристаллизован, чем гиббсит, поэтому последний легче образует бёмит. Как подчеркивали де Бур и др. [41—43], для промотирования реакции образования бёмита большое значение имеют гидротермальные условия внутри исходных частиц.

Исследования дегидратации гиббсита, проведенные де Буром и сотрудниками, показывают, как развивается пористая структура образца. Максимум удельной поверхности, измеренной методом БЭТ по адсорбции азота, соответствует температуре дегидратации 570—620 К и для использованных в работе исходных веществ составляет около 300 м<sup>2</sup>/г; при дальнейшем нагревании примерно до 1070 К удельная поверхность снижается несколько ниже 100 м<sup>2</sup>/г. Максимуму удельной поверхности соответствует содержание воды около 10% (в расчете на безводную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); при 820—870 К содержание воды становится близким к нулю, при этом поверхность по сравнению с максимальным значением снижается приблизительно в два раза. Нагревание гиббсита при 470—520 К сопровождается выделением воды, которая отщепляется из OH-групп граней (001), так что вдоль этих граней кристаллиты разрушаются. При этом образуются пластинчатые частицы толщиной около 20 нм, разделенные трещинами шириной примерно 3 нм; удельная поверхность частиц составляет приблизительно 60 м<sup>2</sup>/г. При дальнейшем нагревании эти пластинки распадаются на ряд палочек, разделенных новыми трещинами (микропорами) шириной около 1 нм; на этой стадии удельная поверхность максимальна. При более высоких температурах палочкообразная структура частиц сохраняется, но микропоры, как правило, исчезают, что проявляется в снижении удельной поверхности образца. Часть микропор, по-видимому, захлопывается, а часть — расширяется.

Авторы работы [48] исследовали дегидратацию аморфного гидрата окиси алюминия и разных образцов гиббсита и байерита в токе сухого воздуха. Во всех случаях максимальной поверхности соответствовала температура 620—670 К, причем колебания значений не превышали 20%. Однако при дегидратации хорошо окристаллизованного бёмита был получен образец с низкой удельной поверхностью: максимальная удельная поверхность, полученная для этого вещества при 770 К, составила приблизительно  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  максимального значения для образцов, полученных из гиббсита или байерита. При температуре выше  $\sim 820$  К микропоры (и в этом случае шелеобразной формы) исчезали и удельная поверхность снижалась приблизительно в 5 раз. Если исходный бёмит имел низкую степень кристалличности (как, например, гелеобразный бёмит), удельная поверхность продукта дегидратации была много выше: при



420 К достигала 600 м<sup>2</sup>/г, а после нагревания при 770 К составляла около 400 м<sup>2</sup>/г.

На практике имеются дегидратированные образцы окиси алюминия с весьма широким диапазоном значений удельной поверхности и среднего размера пор в зависимости от природы исходных веществ, величины их частиц и условий дегидратации; в этом отношении данные де Бура (см. выше), вероятно, наиболее характерны. Удельная поверхность промышленных образцов достигает 400 м<sup>2</sup>/г.

Если образцы окиси алюминия не подвергаются высокотемпературной дегидратации, приводящей к α-окиси, то они содержат от нескольких десятых до примерно 5% воды, количество которой уменьшается с ростом температуры дегидратации. Если температура не превышает 390 К, выделяется только физически адсорбированная вода, но уже при небольшом нагревании выше этой температуры недиссоциированные молекулы воды взаимодействуют с носителем, образуя гидроксильные группы. Выше приблизительно 570 К поверхностные гидроксильные группы постепенно удаляются с отщеплением воды из соседних пар, и после дегидратации при 720—870 К их концентрация составляет 8—12 ОН/нм<sup>2</sup>. После дегидратации при 1070—1270 К содержание остаточной воды не превышает нескольких десятых процента.

Как подчеркивает Пери [49, 50], если отщепление воды из соседних пар ОН-групп происходит по закону случая, удалиться может только около 2/3 общего количества гидроксильных групп, образующих регулярную сетку, при условии что подвижность ОН-групп или атомов водорода отсутствует. Поэтому, если необходимо уменьшить степень покрытия поверхности ОН-группами ниже примерно 10%, температура дегидратации (>920 К в данном случае) должна обеспечивать поверхностную подвижность. Этот вывод согласуется с результатами анализа ИК-спектров и другими данными о некоторой подвижности водорода, начиная с 670 К. Остаточные гидроксильные группы могут иметь разное количество ближайших соседей. Возможное расположение последних для изолированных ОН-групп грани (100) кубической плотноупакованной решетки, согласно идеализированной модели Пери [50], представлено на рис. 6. В соответствии с этой моделью изолированным гидроксильным группам отвечает степень покрытия не более 10%. Пери установил зависимость разного окружения ОН-групп от частот валентных колебаний О—Н, наблюдаемых в ИК-спектрах. Он заключил также, что в случае ограниченной поверхностной подвижности процесс дегидратации (дегидроксилирования) должен формировать поверхность, на которой ионы кислорода образуют домены, а дефекты находятся на их границах.

Дефекты тесно связаны с разными типами гидроксильных групп, показанных на рис. 6, это приводит к разной степени обнажения расположенных ниже ионов алюминия, чем можно объяснить возможную структуру льюисовских кислотных центров на дегидроксилированной поверхности. Дефекты, о которых идет речь, определяются относительно гипотетического плотноупакованного слоя ионов алюминия или гипотетической полностью гидроксильрованной поверхности. Поскольку на каждые две удаленные при дегидратации гидроксильные группы остается один ион кислорода, очевидно, что дегидратированная поверхность окисного домена содержит (по этому определению) большое количество одиночных вакансий, но тройные и двойные вакансии находятся только на границах домена.

Поверхностные гидроксильные группы окиси алюминия ведут себя как очень слабые бренстедовские кислотные центры, в водной среде более слабые, чем гидроксильные группы на поверхности двуокиси кремния [51]. При адсорбции аммиака на γ-окиси алюминия, прокаленной при 1070 К, ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> фактически не образуются [50]. Однако кислотные центры, по-видимому, участвуют в дегидратации третичных спиртов [52] — реакции, которая сопровождается перегруппировкой углеродного скелета, протекающей, как полагают, через стадию образования иона карбония. Пока не ясно, могут ли эти бренстедовские кислотные центры, обусловленные остаточной гидратацией поверхности, отдавать протон в реакциях изомеризации углеводородов по карбониевому механизму. Финч и Кларк [53] пришли к выводу, что такую возможность полностью исключить нельзя. Из работы Мак-Айвера и др. [51, 188] определенно следует, что такие реакции, как изомеризация олефинов и крекинг углеводородов, могут протекать и на бренстедовских, и на льюисовских центрах; эти исследователи установили, что с увеличением температуры дегидратации окиси алюминия выше 770 К роль льюисовских центров возрастает. Содержание гидроксильных групп может быть особенно низким при значительной концентрации галогена; так, Финч и Кларк [53] сообщили, что содержание ОН-групп на поверхности окиси алюминия с 3—7% F после дегидратации при

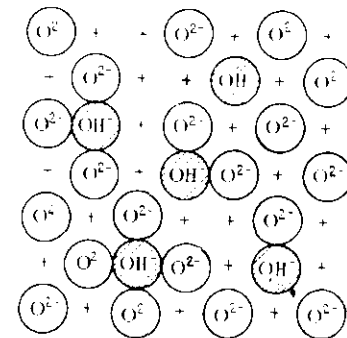


Рис. 6. Типы изолированных ОН-групп после дегидратации окиси алюминия [50, стр. 200]. Грань (100) кубической плотноупакованной структуры (знаком + показаны ионы Al<sup>3+</sup> подповерхностного слоя) [50].

820 К составляет только 1 ОН/нм<sup>2</sup>. Это примерно в 10 раз ниже, чем концентрация гидроксильных групп в отсутствие галогена. Финч и Кларк [53] приводят также данные, свидетельствующие о том, что число протонных центров на поверхности окиси алюминия может увеличиться при протекании дегидрогенизационных реакций полимеризации углеводородов и что эти центры могут образовывать ионы карбония. Роль этого процесса тем значительнее, чем выше содержание фтора в окиси алюминия. С большой степенью надежности можно утверждать, что в протонированном состоянии указанные центры не являются гидроксильными, но представляют собой, вероятно, протонированные lyonсовские центры описанного ниже типа.

Концентрация и кислотность бренстедовских центров на дегидратированной поверхности окиси алюминия чрезвычайно низки, в то время как кислотность и концентрация lyonсовских центров относительно высоки. Соответствующие экспериментальные данные обобщены Бозмом [18] и Танабе [54].

Кислотность окиси алюминия в единицах функции Гаммета  $H_0$ , измеренная методом титрования аминами, представлена на рис. 7 и 8.

Бозм и Пери разработали модели lyonсовских кислотных центров, исходя из того, что при дегидратации поверхности окиси алюминия в координационной сфере ионов алюминия образуются вакансии. Истинная структура центров еще требует уточнения, но весьма вероятно, что образуется несколько типов структур разной кислотности. Это может быть следствием как индекса кристаллографической грани поверхности окиси алюминия, так и различия дефектов, возникающих при дегидратации. Например, в отношении идеализированной модели для грани (100) кубической плотноупакованной решетки Пери допускает, что тройные вакансии в поверхностном слое окисла обеспечивают необычайно высокую степень доступности ионов алюминия нижнего слоя и что это создает lyonсовский центр с высокой кислотностью, особенно если вакансии находятся по соседству с аномальной группировкой кислородных ионов, например триплетом соседних кислородных ионов. Однако одиночная вакансия может создавать очень слабый lyonсовский кислотный центр; во всяком случае концентрация одиночных вакансий должна быть, безусловно, намного выше, чем концентрация lyonсовских кислотных центров, как это показывают адсорбция основания в сочетании с данными НК-спектров.

На  $\gamma$ -окиси алюминия, прокаленной при 1070 К, около 90% общего количества аммиака адсорбируется в виде молекул, несомненно связанных с lyonсовскими кислотными центрами. Однако имеются также данные о диссоциативной хемосорбции

аммиака, при которой атом азота адсорбируемой молекулы размещается в вакантном положении координационной сферы

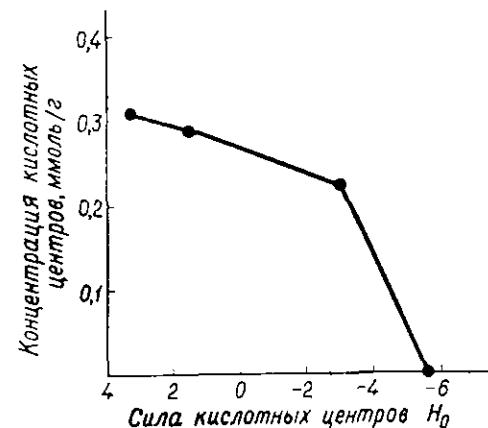


Рис. 7. Кислотность поверхности промышленной активированной окиси алюминия после 3-часового прокалывания на воздухе при 770 К [54]. Каждая точка соответствует концентрации кислотных центров с  $H_0$ , равным или меньше значения, показанного на графике. Измерения проводились методом титрования аминами с цветными индикаторами.

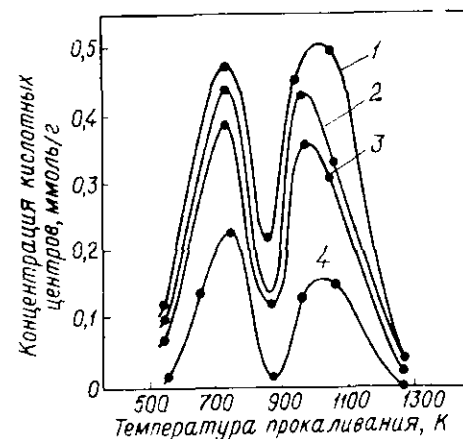


Рис. 8. Зависимость концентрации разных кислотных центров на поверхности окиси алюминия от температуры ее прокалывания [54]. Измерения проводились методом титрования аминами с цветными индикаторами.

Структуры: 1— $H_0 < -3,5$ ; 2— $H_0 < -1,5$ ; 3— $H_0 < 3,0$ ; 4— $H_0 < 5,6$ .

поверхностного атома алюминия в виде  $NH_2$ , а отщепляющийся протон связывается с соседним ионом кислорода и в результате

образуется гидроксильная группа. Таким образом, диссоциативная адсорбция протекает на парном кислотно-основном центре, и процесс весьма сходен с регидроксилированием дегидратированной поверхности. Пери считает, что диссоциативная хемосорбция аммиака имеет место только на самых сильных кислотных льюисовских центрах, которые, согласно полученным данным, относятся также к типу центров, отвечающих за адсорбцию и изомеризацию двойной связи олефинов. Пайнс и сотр. [52] предполагают, что парные кислотно-основные центры участвуют в реакциях дегидратации первичных и вторичных спиртов (ср. данные Эйкена и Вилке [55]). Как известно, окись алюминия уже давно используется как катализатор реакций дегидратации и гидратации (см. обзор Минфильда [31]). Несомненно, что при взаимодействии со спиртами на поверхности окиси алюминия могут образоваться алкоксильные группы, но вопрос об их участии в каталитической реакции дегидратации спиртов не решен однозначно. Поскольку поверхность окиси алюминия может характеризоваться самыми различными свойствами, возможно, что дегидратация с промежуточным образованием на поверхности алкоксильных или родственных им групп и дегидратация на парных кислотно-основных центрах является альтернативным направлением реакции, вероятность которого зависит от предьстории и структуры поверхности образцов окиси алюминия. Льюисовская (но не брэнстедовская [18, 56]) кислотность окиси алюминия повышается при замене поверхностных гидроксильных групп на галогены, например фтор или хлор. По-видимому, если атом галогена находится рядом с льюисовским центром, кислотность увеличивается из-за большей электроотрицательности галогена по сравнению с гидроксильной группой, т. е., в сущности, вследствие электростатического эффекта. Судя по многочисленным данным [18], концентрация льюисовских кислотных центров на поверхности  $\gamma$ - и  $\eta$ -окисей алюминия одинакова, но кислотность  $\eta$ -формы выше. Кроме того, для поверхности дегидратированной окиси алюминия характерны электронодонорные свойства (основания Льюиса): после дегидратации при 770 К  $\text{BF}_3$  адсорбируется по крайней мере так же прочно, как  $\text{NH}_3$ . По-видимому, льюисовским основным центром может служить соответствующим образом расположенный ион кислорода [47]. Тем не менее льюисовские кислотные центры, вероятно, имеют большее значение.

Вопрос о том, связаны ли изомеризация и крекинг углеводородов главным образом с льюисовскими или с брэнстедовскими центрами, пока еще обсуждается. Можно отметить только, что роль брэнстедовских гидроксильных кислотных центров невелика; исключение, вероятно, составляют образцы, свежедегидратированные при температуре ниже 770 К, каталитическая

активность которых во всяком случае относительно мала. Льюисовские центры и протонированные льюисовские центры имеют большее значение. Вполне понятно, что адсорбция воды, по-видимому, из-за координации на льюисовских центрах приводит к отравлению катализаторов.

Тейлор [32] рассмотрел действие  $\gamma$ -излучения или радиоактивного облучения в ядерном реакторе на каталитическую активность окиси алюминия. Основным результатом такой обработки — увеличение каталитической активности в реакциях типа «изомеризация двойной связи олефинов» вследствие удаления поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Общий результат тот же, что и при дегидратации. Облучение тщательно дегидратированных образцов почти не влияет на активность. Кроме того, облучение создает специфические центры, катализирующие орто-пара-превращение водорода по магнитному механизму и представляющие собой, вероятно, ловушки неспаренных электронов; эти центры исчезают, по крайней мере с поверхности, после выдерживания окиси на воздухе. Облучение, как правило, сопровождается уменьшением удельной поверхности образцов, хотя обычно небольшим.

#### ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ С НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Прокаливание активной окиси алюминия при температуре выше 1470 К приводит к образованию  $\alpha$ -окиси алюминия и сопровождается, конечно, резким уменьшением удельной поверхности. Некоторые данные ДМЭ показывают, что, если  $\alpha$ -окись алюминия нагреть выше приблизительно 1170 К, гексагональные грани (001) теряют кислород и атомы алюминия перемещаются в тетраэдрические положения.

Окись алюминия с низкой удельной поверхностью ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) выпускается в виде спеченных гранул или таблеток. Ее удельная поверхность обычно составляет 0,1–5 м<sup>2</sup>/г, а средний диаметр пор равен 0,5–2,0 мкм. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышает 99,5%. В некоторых случаях к  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  добавляют небольшое количество (1–4%) двуокиси кремния, что облегчает спекание и снижает пористость окиси. Если добавить значительно больше двуокиси кремния (10–20%), конечный продукт можно получить путем плавления; в этом случае удельная поверхность гранул или таблеток равна 0,02–0,3 м<sup>2</sup>/г и средний диаметр пор составляет 5–60 мкм.

#### 4. ОКИСЬ ХРОМА

Окись хрома обычно получают через стадию гидрозоля и гидрогеля, добавляя аммиак к водному раствору соли хрома(III), например нитрату. Собственная каталитическая

активность окиси хрома весьма значительна, но и каталитическая активность геля и его физические свойства в очень большой степени зависят от условий его приготовления, хранения и термообработки. Предпочтительная методика получения окиси хрома состоит в медленном добавлении аммиака, поэтому целесообразно использовать медленное его выделение при гидролизе мочевины в кипящем растворе [57].

Аморфный гидрогель образуется в результате реакций поликонденсации, по типу напоминающих образование геля двуокиси кремния, и общая морфология структуры гидрогеля окиси хрома близка к морфологии гидрогеля двуокиси кремния. Непрокаленный гель окиси хрома всегда или аморфен, или в лучшем случае очень слабо упорядочен.

После сушки при 390 К гель окиси хрома содержит около 3,5 моль  $H_2O$  на моль  $Cr_2O_3$ , а после сушки при 570 К — около 0,5 моль  $H_2O$ . При прокаливании при 720 К на его поверхности сохраняется значительное количество гидроксильных групп, которые полностью удаляются только при гораздо более высокой температуре ( $\sim 1170$  К). В процессе дегидратации при температуре около 520 К гидрогель может подвергаться частичному гидротермальному превращению в ромбическую модификацию  $CrO(OH)$  [58]. Степень превращения зависит от пористой структуры геля, и процесс аналогичен образованию бёмита  $AlO(OH)$  из гидрогеля окиси алюминия.

Нагревание геля окиси хрома может сопровождаться его рекристаллизацией, степень которой сильно зависит от условий, особенно если при этом происходит окисление или восстановление хрома [59]. Барвелл и сопр. [60] показали, что дегидратация в инертной атмосфере при  $\sim 670$  К дает стабильный аморфный гель. Однако, если начальная термообработка предусматривает нагревание до 670 К в водороде, образуется микрокристаллическая разновидность  $\alpha$ - $Cr_2O_3$ . Если термообработку проводить на воздухе, свойства продукта зависят от скорости нагрева. Быстрый нагрев вызывает значительную экзотермическую рекристаллизацию в области температур 620—670 К; при медленном нагревании можно сохранить аморфную структуру. Постепенное образование  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  при постепенном повышении температуры от 620 К, когда появляются первые признаки образования кристаллитов, до 970 К, когда дифрактограмма  $\alpha$ - $Cr_2O_3$  становится полностью разрешенной, описали Дерен и др. [61]. Если на начальной стадии дегидратации температура 670 К достигается без рекристаллизации, гель сохраняет относительную устойчивость по крайней мере до 820 К, хотя при температуре выше 770 К происходит медленная рекристаллизация, которая ускоряется при чередовании циклов нагревание—охлаждение и (или) окисление—восстановление.

Заметное окисление хрома, находящегося на поверхности геля, наблюдается при нагревании на воздухе или в кислороде в интервале температур 370—870 К. При 370 К образуются в основном ионы  $Cr^{4+}$  и  $Cr^{5+}$  и немного  $Cr^{6+}$ . Однако с увеличением температуры доля  $Cr^{5+}$  быстро растет и составляет 67% при 470 К и 95% при 620 К; степень суммарного окисления также максимальна при 620 К [58, 61].

Удельная поверхность окиси хрома снижается с увеличением температуры термообработки. Начальная удельная поверхность дегидратированной, например при 370 К, окиси сильно зависит от условий приготовления и обычно колеблется в интервале 80—300  $m^2/g$ . Данные Дерена и др. [61] и Каррозера и др. [58] доказывают, что удельная поверхность гелей, дегидратированных нагреванием на воздухе, относительно слабо зависит от температуры, если она превышает приблизительно 770 К, и составляет 10—30  $m^2/g$ . Однако, если дегидратация ведется в инертном газе, заметная зависимость удельной поверхности от температуры наблюдается вплоть до примерно 970 К. Окись хрома с высокой удельной поверхностью, более 200  $m^2/g$ , конечно, имеет микропористую структуру с порами эквивалентным диаметром менее 2 нм; после рекристаллизации до  $\alpha$ - $Cr_2O_3$ , микропоры исчезают. По данным [62], гель окиси хрома, полученный с использованием гидролиза мочевины и обезгаженный при температуре ниже 470 К, характеризуется однородными порами весьма малого диаметра и проявляет молекулярно-ситовые свойства.

Если не принимать во внимание изменение валентности хрома, гидрокселированная поверхность его окиси, по крайней мере формально, сходна с рассмотренной в предыдущем разделе поверхностью окиси алюминия. Процессы дегидроксилирования и гидроксилирования, образования и разрушения кислотных и основных поверхностных центров различных типов для этих двух систем аналогичны.

Типы хемосорбции, наблюдаемые на окиси хрома, рассмотрены Барвеллом и др. [63, 64]: хемосорбция на окиси хрома, так же как и на окиси алюминия, может быть диссоциативной и недиссоциативной. Основное качественное различие между окисью хрома и окисью алюминия в отношении хемосорбционных свойств связано с влиянием переменной валентности хрома. Вследствие этого окись хрома, во-первых, легко адсорбирует кислород с образованием поверхностных ионов хрома, имеющих заряд больше трех. Во-вторых, окись хрома тем легче, чем окись алюминия, диссоциативно хемосорбирует такие молекулы, как водород или алканы, так как поверхностные ионы  $Cr^{3+}$  могут образовывать, по существу, ковалентные связи с атомом водорода или алкильной группой.

Оксид хрома катализирует ряд процессов, среди которых наиболее важны гидрирование олефинов [63, 64], дегидрирование, дегидроциклизация и ароматизация алканов [65]. Кроме того, оксид хрома каталитически активен в реакциях дегидратации спиртов [31] и окисления, например, углеводородов и окиси углерода [66], но в этом случае ее активность относительно мала.

### 5. ДВУОКИСЬ ТИТАНА \*

Синтетическую двуокись титана получают гидролитическими методами, используя гидролиз в водной среде или окислительный гидролиз «в пламени», а также прямым окислением четыреххлористого титана. Хотя в качестве первичного продукта гидролиза в водной среде легко образуется гидрогель титановой кислоты, после дегидратации аморфная структура никогда полностью не сохраняется. С увеличением температуры дегидратации или прокалывания стенка кристалличности, как правило, увеличивается; ее можно регулировать также на стадии осаждения, изменяя, например, скорость осаждения. Прокалывание исходных слабокристаллических образцов сопровождается значительным снижением их удельной поверхности: обычно примерно втрое при увеличении температуры прокалывания от 470 до 770 К [67].

Обе модификации двуокиси титана — анатаз и рутил — имеют тетрагональную структуру, но с разным отношением осей. Анатаз превращается в рутил при  $\sim 1188$  К, поэтому для получения последней модификации можно использовать высокотемпературное прокалывание, хотя при этом из-за спекания или роста частиц обычно наблюдается некоторое снижение удельной поверхности. Полморфное превращение протекает медленно, и поэтому в промышленном производстве рутила не используют ускоряющие добавки. Абсолютно чистый рутил получить трудно, и практически всегда образцы содержат небольшое количество анатаза. Однако, если прокалывать двуокись титана при температуре ниже температуры перехода, тип модификации зависит от препаративных условий. Так, первичный продукт высокотемпературного («в пламени») гидролиза четыреххлористого титана — главным образом анатаз с удельной поверхностью 40—80 м<sup>2</sup>/г [67, 68], а при высокотемпературном («в пламени») гидролизе тетраэтропропилата титана образуется рутил [69]. Гидролиз четыреххлористого или сернистого титана в водной среде в зависимости от условий приводит или к ана-

\* Фирмы-поставщики: "British Titan Products", "Degussa", "Laport Industries", "National Lead".

тазу, или к рутилу. Сульфат-ионы, как правило, благоприятствуют образованию анатаза, кроме того, важное значение имеет природа щелочи, используемой для поддержания pH. Для ускорения образования рутила в осадок вносят затравку этой модификации. Удельная поверхность порошков рутила или анатаза может составлять приблизительно 200 м<sup>2</sup>/г, но образцы, прокаленные при 1070 К или выше, имеют поверхность менее 10 м<sup>2</sup>/г; наиболее распространены образцы с поверхностью 3—80 м<sup>2</sup>/г.

В равновесии с водой или ее парами поверхность рутила или анатаза содержит как хемосорбированные ОН-группы, так и адсорбированные молекулы воды. Связь металл—кислород в двуокиси титана более полярна по сравнению с двуокисью кремния, и, как показывают данные о реакционной способности по отношению к хлористому титанилу, гидроксильные группы на ее поверхности имеют более ионный характер, чем у двуокиси кремния.

Природа адсорбированных гидроксильных групп широко исследовалась как методом ИК-спектроскопии [67—75], так и химическими методами [76—82]. Установлено, что на поверхности порошкообразного рутила имеется два типа гидроксильных групп, и их природу разумно объясняют, исходя из представлений о поверхностных структурах [18, 73, 75, 83]. Как известно, рутил кристаллизуется таким образом, что на поверхность кристалла в основном выходят три типа граней: (110), (100) и (101), причем грань (110) преобладает ( $\sim 60\%$ ). Поверхность дисперсных порошков рутила, если они достаточно окристаллизованы, по-видимому, имеет аналогичную структуру. В объеме рутила ионы титана координированы шестью ионами кислорода. На гранях (100) и (101) находятся пятикоординатные ионы титана, а на грани (110) — равное количество пяти- и четырехкоординатных ионов (см. А и Б на рис. 9). Поэтому можно предположить, что на грани (110) при диссоциативной хемосорбции воды образуются два типа гидроксильных групп; этот процесс в основном аналогичен рассмотренному для двуокиси кремния и окиси алюминия. Кислород адсорбируемой молекулы воды локализуется в вакантном координационном положении поверхностного пятикоординат-

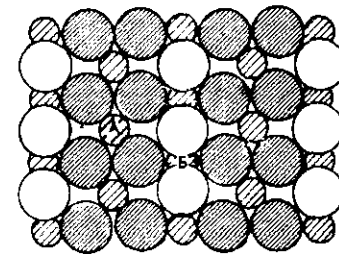


Рис. 9. Грань (110) рутила.

Ионы титана, показанные маленькими заштрихованными кружками, и ионы кислорода, показанные большими заштрихованными кружками, расположены в одной плоскости; ионы кислорода, показанные незаштрихованными кружками, расположены над этой плоскостью. Поверхностные ионы титана типа А координируют пять, а типа Б — четыре иона кислорода.

ционного иона титана ( $\text{OH}_a$ ), а диссоциированный протон присоединяется к ближайшему аниону надповерхностного слоя (обозначенному на рис. 9 белым кружком) с образованием  $\text{OH}_b$ . Таким образом,  $\text{OH}_a$  имеет один ближайший ион  $\text{Ti}^{4+}$ , а  $\text{OH}_b$  — два. Непосредственные данные о том, что  $\text{OH}_b$  сохраняет эту структуру, а не переходит в однокоординационное положение, подобно  $\text{OH}_a$ , получены не были, однако на основании общих электростатических соображений конфигурацию  $\text{OH}_b$  следует считать более вероятной. Подобную картину диссоциативной адсорбции можно принять и в отношении граней рутила (100) и (101), но в этих случаях присоединение протона к надповерхностному кислороду дает гидроксильную группу только одного типа. В работе [83] оспаривается приемлемость этой модели, поскольку полное гидрокселирование граней (100) и (101) маловероятно, так как требует координации каждым поверхностным атомом титана двух гидроксильных групп, что стерически затруднено. В качестве альтернативы допускается размещение на гранях (100) и (101) недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , насыщающих пятикоординационные ионы титана. Для частично гидрокселированной поверхности стерические ограничения не являются решающими: необходимость размещения двух гидроксильных групп в расчете на один поверхностный ион титана отпадает.

Конечно, рассмотренная модель базируется на идеальной структуре поверхности. Отклонения от идеальности, т. е. наличие поверхностных дефектов, подобных тем, которые рассматривались Пери для  $\gamma$ -оксида алюминия, еще не исследовались. Однако структура граней (110) двуокиси титана значительно более открыта, чем структура граней  $\gamma$ -оксида алюминия, и во всяком случае вакансии имеют, вероятно, меньшее значение.

По данным ИК-спектров, аммиак адсорбируется диссоциативно с образованием групп  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  [78], и весьма вероятно, что процесс аналогичен описанному выше для воды.

Максимальная концентрация хемосорбированных гидроксильных групп на поверхности рутила составляет 4—7  $\text{OH}/\text{nm}^2$ , преимущественно около 5  $\text{OH}/\text{nm}^2$ ; для анатаза приводят значения 4—5  $\text{OH}/\text{nm}^2$ . Ориентировочно эти значения соответствуют диссоциативной адсорбции одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на два пятикоординационных поверхностных иона титана (теплота адсорбции около 107 кДж/моль) [75]. Остальные пятикоординационные ионы титана, по-видимому, присоединяют молекулярную воду в виде лиганда (теплота адсорбции 75—50 кДж/моль). При комнатной температуре эта молекулярная адсорбция необратима, и ее следует отличать от дальнейшей слабой молекулярной адсорбции, которая обратима и которая, вероятно, обусловлена адсорбцией молекул воды на поверхностных анионах.

Полностью гидратированной при комнатной температуре поверхности отвечает концентрация около 11  $\text{OH}/\text{nm}^2$  (эти  $\text{OH}$ -группы существуют, как указано выше, в различной форме). Термодесорбционные данные [75] показывают, что прочно связанная молекулярная вода в основном десорбируется при 520 К и что процесс завершается при 620 К, в то время как поверхностные гидроксильные группы удаляются при 640 К, а полное их удаление достигается при значительно более высокой температуре. Имеются данные, что образцы рутила, приготовленные гидролизом  $\text{TiCl}_4$ , содержат остаточный хлор, который облегчает удаление гидроксильных групп в процессе десорбции воды. Адсорбционно-десорбционное равновесие с молекулярной водой устанавливается быстро, но положение равновесия процессов гидрокселирование—дегидрокселирование менее определено. Легкость регидрокселирования зависит от степени кристалличности образца. Слабо окристаллизованные образцы устойчивы к регидрокселированию даже при 670 К и давлении водяных паров  $2,7 \cdot 10^3$  Па\* ( $\sim 20$  мм рт. ст.) [67], но для образцов с высокой степенью кристалличности регидрокселирование легко протекает уже при комнатной температуре. До некоторой степени эти свойства зависят также от количества предыдущих циклов гидрокселирования. В целом полученные данные свидетельствуют, что для образцов с высокой степенью кристалличности равновесие гидрокселирование—регидрокселирование устанавливается достаточно быстро при комнатной температуре.

Бренстедовская и lyonсовская кислотность двуокиси титана исследована с использованием диагностических адсорбатов и ИК-спектроскопии. Независимо от степени гидратации или гидрокселирования поверхности двуокиси титана не обнаруживает бренстедовской кислотности в отношении аммиака или пиридина [77—79]; однако некоторое количество гидроксильных групп анатаза имеет достаточно кислый характер, чтобы протонировать триметиламин [77]. Образование поверхностного бикарбоната [77] при адсорбции двуокиси углерода указывает на присутствие некоторого количества основных гидроксильных групп. Однако их основность весьма слаба, так как обезгаживание образца при 300 К разрушает бикарбонат. Превращение поверхностных ионов кислорода в гидроксильные группы при диссоциативной адсорбции воды также говорит о бренстедовской основности поверхности. Тем не менее поверхность двуокиси титана в водной среде может проявлять бренстедовскую кислотность (адсорбция  $\text{NaOH}$ ) и основность (адсорбция  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Считают [76], что эти функции связаны с присутствием двух типов гидроксильных групп.

\* 1 Па (паскаль) = 1  $\text{H}/\text{m}^2$  =  $7,50 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

На двуокиси титана идентифицировано два типа lyonсовских кислотных центров [77], природа которых должна быть ясна из проведенного рассмотрения форм адсорбции воды. Более сильный кислотный центр — это пятикоординатный титан, к которому присоединяется, например, при диссоциативной адсорбции воды ее гидроксильная группа. Менее сильный кислотный центр — это центр, на котором адсорбируется молекулярная вода. Таким образом, на предварительно гидратированной поверхности после прокаливании при 520 К имеются только центры со слабой кислотностью, в то время как после прокаливании при 670 К поверхность содержит оба типа кислотных центров. Более сильные кислотные центры, по-видимому, сравнимы по кислотности с центрами на  $\gamma$ -окиси алюминия. Ясно, что эта модель предполагает существование на поверхности кислотно-основных пар, участвующих в диссоциативной адсорбции таких молекул, как вода или аммиак. Танабе [54] приводит данные о том, что некоторые лабораторные образцы двуокиси титана, полученные обработкой хлорида раствором аммиака с последующим прокаливанием при 670—770 К, имеют большую кислотность, чем промышленные образцы. По-видимому, различие обусловлено поверхностными примесями (возможно, хлорида) в лабораторных образцах.

При нагревании двуокиси титана в восстановительной среде, например водороде или окиси углерода, как правило при 470—570 К, поверхностные ионы  $Ti^{4+}$  легко восстанавливаются до  $Ti^{3+}$ ; некоторое количество ионов  $Ti^{3+}$  может образоваться при длительном нагревании в вакууме в той же температурной области, под действием УФ-облучения при комнатной температуре в вакууме или в присутствии углеводородов [18, 68]; в последних двух случаях  $Ti^{3+}$  легче образуется. Данные ЭПР говорят о двух типах поверхностных ионов  $Ti^{3+}$ : расположенных в нормальном или междоузельном положении и соответственно связанных с одной или двумя кислородными вакансиями. Хотя существует и иное мнение [18], более поздние данные [68] свидетельствуют, что присутствие ионов  $Ti^{3+}$  не оказывает большого влияния на кислотно-основные взаимодействия на поверхности двуокиси титана. Этот важный вопрос требует дальнейшего выяснения.

Каталитическая активность двуокиси титана обычно довольно низка. Двуокись катализирует дегидратацию и дегидрирование спирта, причем в большей степени первую реакцию [31], окисляет такие вещества, как углеводороды и водород, но и в этом случае активность ее весьма низка [84]. Однако под влиянием УФ-облучения активность двуокиси титана увеличивается; фотокаталитическая активность  $TiO_2$ , связанная с кислородо-дефицитными центрами, исследована многими авторами [68].

## 6. ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ \*

Гидролитическое осаждение двуокиси циркония обычно проводят из водных растворов солей циркония, однако описан также гидролиз тетраалкоголята циркония [85]. Химия водных растворов циркония, в том числе гидролитическая полимеризация, рассмотрена Кларифилдом [86] и Рейтеном [87]. В структурном аспекте Кларифилд различает две стадии образования гидрогеля из галогенидов циркония. На первой стадии образуется тетрамер, представляющий собой слегка искаженный квадрат, в вершинах которого расположены атомы циркония, связанные кислородными мостиками; вторая стадия заключается в соединении этих тетрамеров друг с другом также через кислородные мостики. Степень кристалличности зависит от регулярности группировки этих тетрамеров. Диаметр первичных частиц геля, как правило, равен 3—6 нм, т. е. почти такой же, как у частиц силикагеля. В результате высушивания осадка при 390 К обычно образуется аморфное вещество, для которого потери при прокаливании составляют 10—11%. Однако некоторую кристаллизацию может вызывать длительная промывка или выдерживание осадка в водной среде. Удельная поверхность этих образцов обычно составляет 150—350 м<sup>2</sup>/г. Некоторые характерные особенности методики приготовления двуокиси циркония описаны Рейтеном [87]. Тем не менее методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов установлено, что кажущиеся аморфными образцы двуокиси циркония содержат маленькие упорядоченные участки диаметром около 2 нм и толщиной в одну элементарную ячейку; эти участки имеют форму пластинок и по структуре аналогичны участкам грани (111) тетрагональной модификации [88]. Кроме того, структура пластинок подобна структуре, образующейся при регулярном расположении тетрамеров, как предполагает Кларифилд.

Нагревание при температуре выше 390 К ведет к постепенно возрастающей дегидратации и увеличению степени кристалличности образца. При 683—703 К наблюдается чрезвычайно быстрая экзотермическая рекристаллизация. Если температура ниже 1370 К, стабильной кристаллографической модификацией является моноклинная, но первоначально из аморфного вещества могут образоваться и тетрагональная, и моноклинная модификации — в зависимости от условий. Тетрагональная форма обычно получается при осаждении двуокиси циркония из водных щелочных растворов или в результате прокаливании при высоких температурах солей циркония, например нитрата.

\* Фирмы-поставщики: "Zirconia Corp.", "Norton", "Harshaw", "Carborundum Refractories".

Однако длительное выдерживание тетрагональной модификации при температурах от 870 до  $<1370$  К всегда приводит по крайней мере к частичному образованию моноклинной формы, и это превращение начинается с поверхности частицы и постепенно распространяется к ее центру. По-видимому, имеется критический размер кристаллитов, равный приблизительно 30 нм; частицы двуокиси циркония большего размера не могут находиться в тетрагональной модификации при комнатной температуре, и Гарве [89] допускает, что существование тетрагональной формы в кажущихся метастабильных условиях при температуре ниже 1370 К определяется различием в поверхностной энергии двух модификаций.

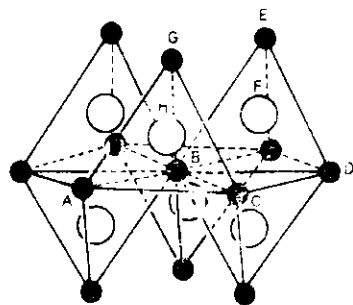


Рис. 10. Структура тетрагональной двуокиси циркония [91].

Темные кружочки — цирконий, светлые — кислород. Расстояния, нм:  $AB$  0,35;  $CE$  0,50;  $CF$  0,42;  $AD$  0,61;  $BH$  0,21.

Несомненно, что после установления равновесия с жидкой водой или ее парами на поверхности двуокиси циркония образуются хемосорбированные гидроксильные группы [87, 88, 90]. Некоторые гидроксильные группы удаляются уже при 650 К [88], но завершается дегидратация только около 1170 К [90]. Стереохимия и реакционная способность гидроксильной поверхности двуокиси циркония еще не исследованы. Тем не менее некоторое представление об этих свойствах дает структура тетрагональной модификации, показанная на рис. 10. Можно ожидать, что в реальных условиях на поверхности находятся низкоиндексные грани (111) (см. на рис. 10 грань с атомами циркония А, В и С), несущие, по-видимому, надповерхностный слой из анионов, гидроксильных групп и вакансий; следует ожидать также, что общие закономерности в отношении химических свойств для такой поверхности будут почти такими же, как и для других рассмотренных систем. Кислотность поверхности двуокиси циркония исследовали, используя адсорбцию пиридина и ИК-спектроскопию [92]. В результате были обнаружены льюисовские кислотные центры, но они, по-видимому, имеют меньшую кислотность, чем в случае окиси алюминия или двуокиси титана.

Чистая двуокись циркония проявляет некоторую активность в реакциях дегидратации и дегидрирования спиртов, и обе эти ее функции соизмеримы [31], но уровень активности весьма низок. Кроме того, двуокись циркония слабо активна в реакциях каталитического окисления.

## 7. ОКИСЬ МАГНИЯ

Образование окиси магния при дегидратации гидроокиси подробно рассмотрели Андерсон и сотр. [93—96]. Они показали, что после разложения в вакууме при 570 К удельная поверхность окиси составляет около  $220 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний размер кристаллитов — примерно 7,5 нм; при указанной температуре концентрация удерживаемых на поверхности гидроксильных групп составляет приблизительно  $8 \text{ ОН}/\text{нм}^2$ . Кристаллиты образуют агрегаты, представляющие собой псевдоморфозу по отношению к исходным кристаллам гидроокиси. После нагревания в вакууме до 970 К концентрация поверхностных гидроксильных групп уменьшается до  $0,5 \text{ ОН}/\text{нм}^2$ , а после нагревания до 1170 К их содержание ниже предела обнаружения. Рост температуры дегидратации приводит к уменьшению удельной поверхности и увеличению размера кристаллитов, но амплитуда этих изменений сильно зависит от условий дегидратации, особенно от давления паров воды над образцом. По-видимому, адсорбированные гидроксильные группы в значительной степени увеличивают подвижность атомов на поверхности окиси. Например, после спекания при 1320 К и давления паров воды около  $6,7 \cdot 10^2 \text{ Па}$  ( $\sim 5 \text{ мм рт. ст.}$ ) удельная поверхность и средний размер кристаллитов достигают предельных значений (не зависящих от времени и равных соответственно  $30 \text{ м}^2/\text{г}$  и 26 нм) за 2 ч, в то время как при той же температуре в вакууме соответствующие величины изменяются менее чем вдвое за  $>100$  ч. В этих случаях большая часть поверхности создается микропорами (вероятно, щелевидной формы) размером  $<2$  нм, если образцы получены при 570 К, и порами размером около 2,5 нм, если образцы спекались в вакууме при 1320 К.

Регидратация поверхности окиси магния, не содержащей гидроокиси, является активированным процессом, при этом максимальная концентрация хемосорбированных гидроксильных групп близка к  $11 \text{ ОН}/\text{нм}^2$ .

В работе [97] подробно описано образование окиси магния из магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ) и несквегонита ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Полное разложение (более чем на 99%) несквегонита до окиси магния наблюдается при нагревании выше 770 К в течение 24 ч, в то время как магнезит полностью разлагается при температуре выше 920 К. В процессе прокаливании формируются поры двух типов: макропоры — в промежутках между кристаллами окиси магния и мезопоры — внутри индивидуальных кристаллов. После прокаливании при 870—1070 К средний размер макропор составляет около 100 нм. Размер мезопор сильнее зависит от температуры прокаливании. Так, увеличение температуры с 870 до 1070 К сопровождается ростом величины мезопор с 15



до 32 нм и снижением удельной поверхности с 60 до 30 м<sup>2</sup>/г; одновременно средний диаметр кристаллитов окиси магния увеличивается от 15 до 55 нм.

Получение окиси магния разложением оксалата магния при 670—870 К исследовали Микейл и др. [98]. Вода — единственная остаточная примесь, содержащаяся в окиси магния, полученной таким методом. При 670 и 700 К кривая распределения пор по размерам содержит два максимума, отвечающих порам диаметром 2 и 4 нм. Выше приблизительно 730 К эти поры сливаются и на кривой распределения пор остается один максимум; при 830 К ширина пор составляет 10—12 нм.

Диссоциативная адсорбция воды на поверхности окиси магния приводит к образованию гидроксильных групп. Как и для других окислов, это могут быть группы двух типов: одни располагаются над ионом магния и содержат кислород молекулы Н<sub>2</sub>О, а другие образуются при связывании протона на соседнем с магнием ионе кислорода. Таким образом, полное гидрокселирование граней (100), (110) и (111) приводит соответственно к концентрации гидроксидов 11, 8 и 6,5 ОН/нм<sup>2</sup>. Экспериментально найденная величина концентрации составляет 11 ОН/нм<sup>2</sup>, что позволяет предположить преимущественный выход на поверхности кристаллитов порошка окиси магния граней (100), и это разумно, так как грани (100) для веществ со структурой поваренной соли являются низкоэнергетическими. Однако природа преобладающей грани кристаллита известным образом зависит от предыстории термообработки вещества, и образцы, полученные дегидратацией гидроокиси в мягких условиях, достаточных для сохранения псевдоморфозной структуры исходной гидроокиси, содержат, по-видимому, в основном грани (111), так как эти грани родственны граням (001) гидроокиси гексагональной структуры. Тем не менее Рамзей [99] сообщает, что окись магния, полученная конденсацией ее паров, намного устойчивее к адсорбции воды и образованию поверхностных гидроксильных групп, чем образцы, приготовленные обычными методами. Нельзя не допустить, что метод конденсации приводит к другой поверхностной структуре, но ее природа не ясна. Более того, грань (111), по-видимому, не является гранью с минимальной поверхностной энергией, и при нагревании до высоких температур вполне может наблюдаться рекристаллизация.

Поверхностные гидроксильные группы образуются также при  $\gamma$ - или нейтронном облучении окиси магния в атмосфере водорода [100]. Гидроксильные группы появляются вблизи одновременно с ними зарождающихся поверхностных F-центров. Если облучение проводят в вакууме, образуются только F-центры. При введении кислорода эти центры исчезают в результате мгновенной его адсорбции в виде О<sub>2</sub><sup>-</sup>.

С возрастанием температуры дегидратации в интервале 870—1270 К кислотность поверхности окиси магния увеличивается [101].

Окись магния каталитически довольно инертна. Углеводороды на ее поверхности, по-видимому, не вступают в реакции, но она проявляет некоторую каталитическую активность в реакциях дегидратации и дегидрирования спиртов [97], причем активность в реакциях дегидратации сохраняется, только если температура прокалывания не превышает 820 К. Однако удельная активность в отношении дегидрирования спиртов на много порядков ниже, чем активность при той же температуре, например, меди. В работе [102] приводятся некоторые данные, полученные методом ИК-спектроскопии, об образовании на окиси магния при адсорбции метилового спирта метокси-групп.

## 8. ДВУОКИСЬ ТОРИЯ

Дегидратацию гидрогеля двуокиси тория исследовали Микейл и Фахим [103, 104], которые установили, что при температуре ниже 570 К вещество аморфно, но, если температура повышается, степень кристалличности постепенно увеличивается, а удельная поверхность снижается. После дегидратации при 420 К удельная поверхность геля составляет обычно 80 м<sup>2</sup>/г; после нагревания до 770 и 1270 К удельная поверхность снижается до 21 и 1,5 м<sup>2</sup>/г соответственно. В результате дегидратации при 670 К удаляется около 90% адсорбированной воды, но для полного удаления воды (>99%) требуется прокалывание выше 1270 К. Как было найдено, средний эквивалентный диаметр пор этих гелей двуокиси тория приблизительно равен 1—2 нм.

Двуокись тория получают также разложением оксалата; свойства таких образцов подробно исследовали Холмс и сотр. [105—108]. Двуокись тория образует кристаллы в виде тетрагональных призм (представляющих собой псевдоморфозу по исходной структуре) размером несколько микрометров в поперечнике, которые состоят из скопления более мелких частиц диаметром несколько десятков нанометров. Удельная поверхность в зависимости от условий получения и температуры дегидратации (380—620 К) колеблется в интервале 5—15 м<sup>2</sup>/г, а после дегидратации при 1270 К составляет обычно 1—2 м<sup>2</sup>/г.

О присутствии на поверхности химически связанных гидроксильных групп свидетельствуют многие данные. После установления равновесия с жидкой водой или ее парами при комнатной температуре концентрация гидроксильных групп близка

к 7—8  $\text{ОН}/\text{нм}^2$ , после дегидратации при 700 К концентрация снижается вдвое.

Данных о кислотно-основных свойствах поверхности двуокиси относительно немного. В водной среде двуокись ведет себя как слабая кислота, что проявляется в адсорбции  $\text{NaOH}$ , но имеются также доказательства основности поверхностных гидроксильных групп: они взаимодействуют с муравьиной кислотой [109]. По-видимому, основные свойства преобладают. Двуокись тория давно известна как катализатор дегидратации; данные по этому вопросу обобщены Уинфилдом [31]. Кроме того, двуокись тория катализирует некоторые реакции окисления, например окисление окиси углерода [110]. Однако ее значение как катализатора окисления невелико.

### 9. СУЛЬФАТЫ, ФОСФАТЫ, ХЛОРИДЫ И КАРБОНАТЫ МЕТАЛЛОВ

Кислотные свойства перечисленных соединений рассматриваются Танабе [54]. Так, титрование аминами показало, что в безводном состоянии сульфаты не обладают кислотными свойствами. Кислотность полностью гидратированных образцов относительно низка; максимальная кислотность наблюдается у сильно (но не полностью) гидратированных образцов. На рис. 11 приведены данные о свойствах сульфатов ряда металлов. Танабе выдвинул разумное предположение о том, что после частичной дегидратации катионы поверхности становятся не полностью координационно-насыщенными и образуют люансовский центр, в то время как протоны остаточных молекул воды обеспечивают бренстедовскую кислотность. Кислотность сульфатов колеблется от очень низкой до средней, и она значительно ниже, чем кислотность, например, алюмосиликатов.

Фосфаты металлов также проявляют кислотные свойства, которые, судя по величине функции кислотности Гаммета  $H_0$ , охватывают приблизительно тот же интервал, что и для сульфатов (рис. 12) [54].

Поверхностную кислотность обнаруживает и ряд хлоридов металлов, в том числе хлориды  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Pb}$ . Кислотность этих хлоридов максимальна, по-видимому, в том случае, когда на их поверхности находится некоторое количество воды.

Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой слабые основания, если судить по цвету адсорбированных индикаторов, например метилового красного (в водных растворителях) [54, 111].

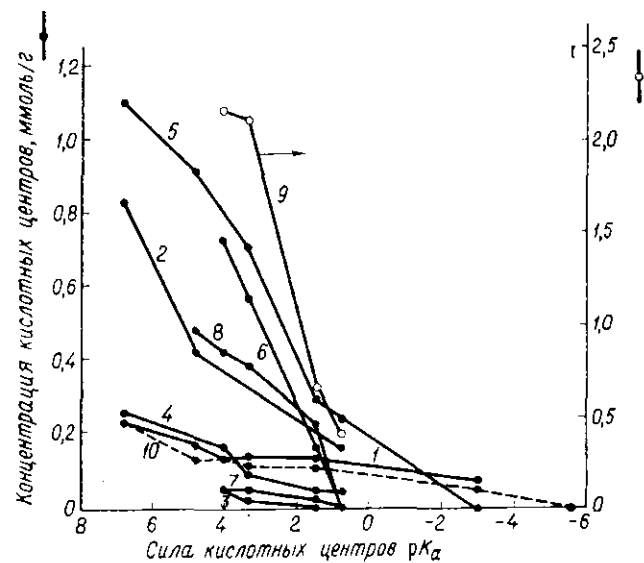


Рис. 11. Количество кислотных центров на поверхности некоторых сульфатов [54].

Измерения методом адсорбции цветных индикаторов. Каждая точка соответствует концентрации кислотных центров с  $pK_a$ , равным или меньше его значения, показанного на графике. Исследованные сульфаты (в скобках приведена температура прокалкивания в кельвинах): 1 —  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (573); 2 —  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (523); 3 —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (503); 4 —  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (448); 5 —  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (623); 6 —  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (373); 7 —  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (503); 8 —  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (473); 9 —  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (373); 10 —  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (623).

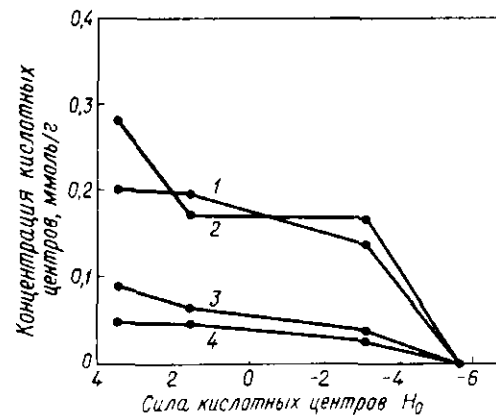


Рис. 12. Количество кислотных центров на поверхности некоторых фосфатов [54].

Измерения проводились методом титрования аминами с цветными индикаторами. Каждая точка соответствует концентрации кислотных центров с  $H_0$ , равной или меньшей ее значения, показанного на графике. 1 —  $\text{AlPO}_4$ , 2 —  $\text{FePO}_4$ , 3 —  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , 4 —  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

## 10. АЛЮМОСИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ СМЕШАННЫЕ ОКИСЛИ \*

Алюмосиликатный гидрогель обычно получают соосаждением обоих компонентов или осаждением гидрогеля окиси алюминия в присутствии свежеприготовленного гидрогеля двуокиси кремния. Кроме того, лабораторные образцы готовят путем гидролиза сложных эфиров. Некоторые характерные особенности приготовления и обзор литературы по этому вопросу дан Риландом и др. [112]. Морфология алюмосиликатных гелей весьма сходна с морфологией силикагелей, и, как показывают рентгенографические данные, вещество аморфно, если температура нагревания не превышает 1070 К. Как правило, первичные сферические частицы имеют средний диаметр 3—5 нм и такой же средний размер пор. Удельная поверхность колеблется в интервале 200—700 м<sup>2</sup>/г. Содержание окиси алюминия в промышленных образцах составляет 10—30 мол. %. Характер распределения алюминия в структуре геля зависит от условий получения; в ряде случаев наблюдалось в основном равномерное распределение [112—114], что, вероятно, является типичным. Вообще соосаждение дает более равномерное распределение компонентов. Возможность образования дискретных агрегатов окиси алюминия при ее содержании менее 30 мол. % незначительна.

Общая структура аморфных алюмосиликатов, а также специфичность их каталитически активных центров, по-видимому, должны быть непосредственно связаны с известными химическими и кристаллографическими свойствами подобных, но лучше окристаллизованных веществ. Это однозначно следует из близости их активности к активности природных кристаллических алюмосиликатов и особенно синтетических кристаллических алюмосиликатов (цеолитов). Рассмотрим сначала объемную структуру алюмосиликатов, так как, только основываясь на полученных таким образом представлениях, можно описать структуру поверхности. В квазикристаллографическом приближении структура дегидратированного геля зависит от того, связываются ли тетраэдры SiO<sub>4</sub> с тетраэдрами (или октаэдрами) AlO<sub>x</sub> (x=4 или 6) гранями, ребрами или вершинами и какие структурные дефекты необходимы для согласования разной валентности алюминия и кремния. Единственное дополнительное ограничение заключается в том, что алюмосиликатный гель, подобно силикагелю, не имеет дальнего порядка. Этот подход непосредственно вытекает из модели Томаса [115].

\* Фирмы-поставщики: "Harshaw", "W. R. Grace, Davison Divn.", "Air Products, Houdry Divn.", "American Cyanamid".

В простейшей (и первоначальной) модели Томаса предполагается, что тетраэдры SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> связываются только вершинами и что тетраэдры AlO<sub>4</sub> распределяются произвольно. Если алюминий сохраняет тетраэдрическую координацию с кислородом, электронейтральность может быть достигнута в результате связывания с положительно заряженным ионом (рис. 13, а). В то же время валентные требования удовлетворяются, если алюминий трехкоординирован и имеет соседнюю силанольную группу (рис. 13, б).

Если центральная часть структур рис. 13, а и 13, б доступна для реагентов, эти структуры, очевидно, могут проявлять брэнстедовские и lyonсовские кислотные свойства соответственно. Однако, чтобы эти свойства могли проявляться, указанные центры должны находиться на поверхности геля, но тогда их структура становится довольно неопределенной. Кроме структур а и б. Вейсс [116] предлагает модель с тетраэдрической координацией алюминия и с нехваткой у него электрона (рис. 13, в). На поверхности места типа в должны обеспечивать диссоциативную хемосорбцию водорода (и превращаться в места а или б).

Основное отличие структур а и б, с одной стороны, и структуры в, с другой, очевидно, в том, что первые требуют присутствия дополнительного атома. Данные Леонарда и др. [117], полученные методом рентгеновской флуоресценции, свидетельствуют, что при содержании окиси алюминия менее 30 мол. % основная часть алюминия имеет тетраэдрическую координацию, хотя с увеличением концентрации окиси алюминия в дегидратированном геле растет количество структурных ячеек из двух (или более) тетраэдров AlO<sub>4</sub>, соединенных ребрами. Эту структуру можно рассматривать как пару соседних lyonсовских центров [118]. В образцах алюмосиликатов с 21 мол. % окиси алюминия Леонард и др. [119] обнаружили фазы, сходные с муаллитом и η-окисью алюминия. Описанная выше модель тетраэдров, связанных вершинами, вполне приемлема, если концентрация окиси алюминия меньше 20 мол. %, но при концентрации более 30 мол. %, несомненно, присутствуют и более сложные структуры.

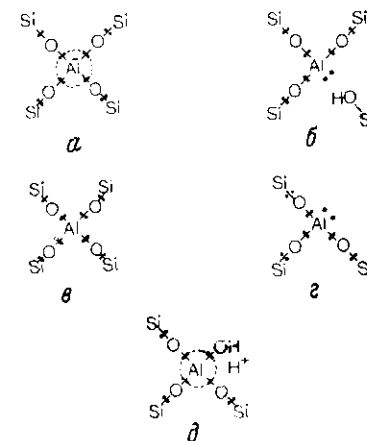


Рис. 13. Типы координации алюминия в алюмосиликатах.

Рассмотрим взаимосвязь структур *a* и *b* (рис. 13), которые в основном отличаются расположением водорода. Вейсс [116] предлагает промежуточную структуру, которая (при условии ее доступности для реагентов) проявляет или брэнстедовскую, или lyonсовскую кислотность в зависимости от природы атакующего реагента. Однако, по мнению Уиттерховена и др. [120], наблюдается таутомерное равновесие двух структур (для цеолитов), смещающееся под воздействием реагента; данные ИК-спектроскопии подтверждают правильность последнего предположения и говорят о том, что равновесие сильно смещено в сторону структуры *b*.

Очевидно, что, если структурная ячейка алюминия находится на поверхности, ее строение будет иным, чем в объеме, так как поверхностный алюминий не может быть окружен четырьмя группами —O—Si. Вместе с тем в первичных частицах геля, размер которых не превышает нескольких нанометров, значительная доля атомов остается на поверхности.

Обширная литература по структуре и свойствам поверхности алюмосиликатов обобщена в нескольких обзорах [18, 112, 121]. Отметим наиболее существенные выводы. Многочисленные данные свидетельствуют, что в зависимости от условий эксперимента алюмосиликаты проявляют или брэнстедовские, или lyonсовские кислотные свойства. ИК-спектры указывают на присутствие как протонированной, так и непротонированной форм адсорбированного аммиака или пиридина [114, 122—124]. Количество брэнстедовских центров уменьшается при обмене на ионы щелочных металлов и растет с увеличением степени гидратации; в том же направлении изменяется каталитическая активность геля в реакции крекинга углеводородов. Для разных гелей, дегидратированных при 770 К, отношение концентрации непротонированной формы адсорбированного пиридина к протонированной колеблется в интервале 1—6. Если дегидратация ведется при 370—770 К, то по степени гидратации алюмосиликаты занимают промежуточное положение между окисью алюминия и двуокисью кремния, но после дегидратации при температурах 670—770 К, которые отвечают важному для катализа интервалу, степень их гидратации лишь немного больше, чем у силикагеля [125].

Рассмотрим сначала алюмосиликаты с концентрацией окиси алюминия менее 20 мол.%. Поскольку окись алюминия не основной компонент и обычно распределена равномерно, большая часть поверхности должна иметь сходство с поверхностью силикагеля. По аналогии со структурами *a* и *b* (рис. 13) для поверхностных атомов алюминия возможны две структуры *г* и *д* (рис. 13), которые, очевидно, переходят друг в друга при добавлении или удалении воды. Изучение ЯМР- и ИК-спектров

показывает [126, 127], что доля структуры поверхностного атома алюминия с гидроксильной группой (т. е. доля структуры *д*) не превышает 10%. Базила и др. [114] пытаются согласовать этот вывод с данными о весьма значительной адсорбции аммиака и пиридина в протонированной форме, полагая, что последняя образуется с участием lyonсовского центра и гидроксильной группы соседнего участка поверхности. В свете известных фактов эта модель, вероятно, является наиболее удовлетворительной, хотя вопрос вряд ли можно считать решенным. Предлагались и другие структуры, в которых lyonсовским центром считали трехкоординатный кремний [118, 120]. Хотя кислотность таких структур, по-видимому, значительна, но из-за своей высокой энергии встречаются они относительно редко.

При более высокой концентрации окиси алюминия, т. е. выше 20, а скорее выше 30 мол.%, lyonсовские кислотные центры находятся, вероятно, в фазе η-окиси алюминия и по своему характеру должны быть аналогичны центрам самой окиси алюминия, рассмотренным ранее. Кроме того, lyonсовскую кислотность проявляет, по-видимому, мультилободобная фаза.

Павченков и Колесников [128] высказали мнение, что каталитические свойства алюмосиликатов полностью обусловлены lyonсовскими кислотными центрами. Конечно, тот факт, что превращение углеводородов продолжается длительное время после прекращения изотопного обмена между углеводородом и дейтерием, предварительно введенным в катализатор, убедительно свидетельствует об активности lyonсовских центров. Тем не менее трудно исключить одновременную активность брэнстедовских центров, и вероятнее всего, что в зависимости от условий каталитическую активность могут проявлять оба типа центров.

Кислотность алюмосиликатов относительно высока. После нагревания при 770 К максимальная кислотность, измеренная методом титрования аминами с цветными индикаторами, соответствует значению  $H_0$ , равному по крайней мере —8.2. Концентрация кислотных центров зависит от состава, и при содержании окиси алюминия 20—40 мол. % обычно составляет 0.2—0.4 моль/г.

Результаты исследования влияния γ-излучения или радиоактивного облучения в ядерном реакторе на каталитические свойства алюмосиликатов противоречивы: получены данные как об увеличении, так и об уменьшении активности [32]. Во всяком случае, изменение активности в таких реакциях, как изомеризация олефинов по двойной связи и крекинг кумола, относительно мало, и, следовательно, облучение нельзя рассматривать как перспективный метод модифицирования катализатора. Некоторые данные показывают, что действие облучения сильно

зависит от содержания примесей: облучение очень чистого образца алюмосиликата приводит к небольшому снижению его активности в реакции крекинга кумола, в то время как активность загрязненного (по-видимому, примесями тяжелых металлов) образца возрастает [129].

Кислотными и (или) основными свойствами обладают и другие смешанные окислы, которые вследствие этого представляют интерес как возможные носители дисперсного металла в бифункциональных катализаторах. Некоторые наиболее важные системы представлены в табл. 2. Шибата и др. [134] исследовали свойства некоторых смешанных окислов, в основном содержащих окислы переходных металлов, а Нагарайян и Кулоор [135] и Здислав [136] приводят отдельные сравнительные данные.

Таблица 2

Кислотность поверхности смешанных окислов		
Смешанные окислы	Максимальная кислотность, $H^+$	Температура
$SiO_2$ (12%) <sup>б</sup> — $ZrO_2$	$\leq -8,2$	54, 130
$SiO_2$ (7,5%) — $Ga_2O_3$	$\leq -8,2$	54
$SiO_2$ (30%) — $MgO$	$\leq -6,4$ $\leq -3$	54 130, 131
$SiO_2$ (15%) — $BeO$	$\leq -6,4$	54
$SiO_2$ (7,5%) — $Y_2O_3$	$\leq -5,6$	54
$SiO_2$ (7,5%) — $La_2O_3$	$\leq -5,6$	54
$Al_2O_3$ — $B_2O_3$ (15%)	$\leq -8,2$	54, 132
$Al_2O_3$ — $Cr_2O_3$ (17,5%)	$\leq -8,2$	54
$TiO_2$ (50%) — $ZrO_2$	$\leq -8,2$	133

<sup>а</sup>  $H^+$  — функция кислотности Гамметта.  
<sup>б</sup> Содержание всех компонентов дано в мольных процентах

О детальной морфологии и природе кислотных центров в этих системах известно мало. Часто, но не всегда, эти вещества рентгеноаморфны, и тогда по крайней мере разумно предположить, что их морфология подчиняется описанным выше общим закономерностям, характерным для аморфных гелей. Вопрос о возможной структуре кислотных центров наиболее остро стоит в случае таких систем, как двуокись кремния—двуокись циркония, в которой номинальная валентность элементов одинакова

и к которой нельзя непосредственно применить модель, рассмотренную выше для алюмосиликатов. Структуру брэнстедовских кислотных центров можно представить следующим образом: координационное число атомов больше, чем необходимо для насыщения формальной валентности, и электронейтральность достигается присоединением ионов водорода. В качестве примера приведем структуру, предложенную вслед за Томасом [115] Хэнсфордом [137] и представленную на рис. 14. С ней связана и модель Планка [138], первоначально служившая для объяснения брэнстедовской кислотности алюмосиликатов. Планк предположил, что на поверхности имеются атомы алюминия, которые не замещают атомы кремния в структуре двуокиси, а существуют более или менее изолированно, связывают избыточные молекулы воды и переходят в шестикординационное состояние (рис. 15). Вполне возможно, что центры, аналогичные структурам рис. 14 и 15, образуются и в других системах.

Образование люисовских кислотных центров можно объяснить, если представить, что в координационной сфере металла имеются вакансии, способные связывать молекулы—доноры

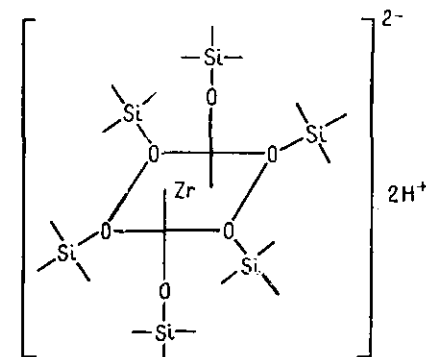


Рис. 14. Предполагаемая структура брэнстедовского кислотного центра для системы двуокись кремния—двуокись циркония.

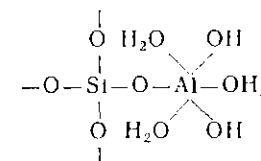


Рис. 15. Предполагаемая структура брэнстедовского кислотного центра в алюмосиликатах [138].

электронной пары; вполне очевидно, что появление вакансий связано с увеличением координационного числа атомов в модели Планка для брэнстедовских центров.

Представление, развитое Стоуном [139] для объяснения люисовской кислотности системы  $\alpha$ -окись алюминия—окись хрома, применимо и к другим смешанным окислам. В объеме  $\alpha$ - $Al_2O_3$  образована связанными друг с другом октаэдрами

$AlO_6$ , а на поверхности алюминий, по-видимому, координирован пятью, а не шестью атомами кислорода. Если хром замещает поверхностный алюминий изоморфно, из-за эффекта стабилизации энергии кристаллического поля он стремится сохранить координационное число шесть; это вызывает перемещение кислорода от соседнего алюминия, и в результате образуется аномальный четырехкоординационный ион алюминия, который должен действовать как сильный lyonсовский кислотный центр.

## 11. ЦЕОЛИТЫ И ПРИРОДНЫЕ ГЛИНЫ\*

Цеолиты — это кристаллические алюмосиликаты, построенные из регулярно расположенных тетраэдров  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , соединенных друг с другом вершинами. Венуто и Ландис [140] и Баррер [141] рассмотрели структуры каталитически активных

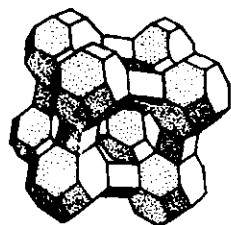


Рис. 16. Элементарная ячейка цеолита типа А.

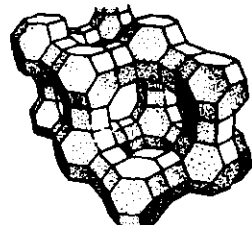


Рис. 17. Элементарная ячейка цеолитов типа X и Y.

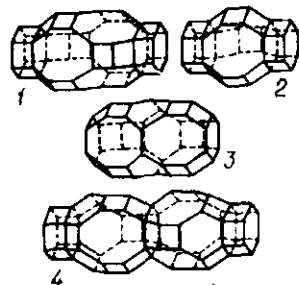


Рис. 18. Грубчатые полости в цеолитах группы шабазита.

1 — шабазит, 2 — гмеллинит, 3 — эрионит, 4 — левинит.

цеолитов. Наибольшее распространение получили синтетические цеолиты, алюмосиликатный скелет которых пронизывает система взаимосвязанных полостей. На рис. 16 и 17 показана структура основной ячейки каркаса цеолитов типа А и типа X и Y. Цеолиты группы шабазита содержат удлиненные полости, как показано на рис. 18, а морденит еще и цилиндрические полости. В группу шабазита включают также оффретит, гмеллинит, эрионит, левинит, Линде L и цеолит омега. Некоторые характерные свойства наиболее важных цеолитов приведены в табл. 3, а в табл. 4 представлены размеры окон и свободный объем самых известных цеолитов по Мейеру [142] и Бреку [143].

\* Фирмы-поставщики: "Union Carbide", "Air Products, Houndry Divn.", "W. R. Grace, Davison Chemical Divn.", "Harshaw".

Таблица 3

Некоторые свойства наиболее распространенных типов цеолитов

Тип	Отношение Si/Al	Размеры основных полостей	Приблизительное число молекул, адсорбируемых на одну полость [141]
X, Y	~1,25 (X) >2,4 (Y)	Диаметр основной полости ~1,2 нм Диаметр окон ~0,8—1,0 нм <sup>а</sup>	32 H <sub>2</sub> O; 17 Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ; 5,6 циклопентана; 5,4 бензола; 4,6 толуола; 4,5 n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ; 4,1 циклогексана; 3,5 n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ; 2,8 изобутана
A	1	Диаметр основной полости (α-ячейки) 1,1—1,2 нм Диаметр окон 0,4—0,5 нм <sup>а</sup>	29 H <sub>2</sub> O; 19—20 NH <sub>3</sub> ; 14—16 Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ; 15 H <sub>2</sub> S; 12 CH <sub>3</sub> OH; 10 SO <sub>2</sub> ; 9 CO <sub>2</sub> ; 5,4 n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> OH; 4 n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Морденит	~5	Трубчатые каналы примерно эллиптического сечения 0,67×0,70 и 0,29×0,57 нм	
Шабазит	2—3	Окна (связанные грубчатыми каналами) примерно эллиптического сечения 0,37×0,42 нм	12—14 H <sub>2</sub> O; 7,7 NH <sub>3</sub> ; 6—7 Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ; 4,9 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ; 4,3 CH <sub>3</sub> Cl; 3,1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>а</sup> В зависимости от природы катиона.

Таблица 4

Некоторые характеристики цеолитов <sup>а</sup>

Цеолит	Размеры окон, нм <sup>б</sup>	Свободный объем, %
Анальцим	0,26	18
Ломоитит	0,40 × 0,56	—
Филлипсит	0,42 × 0,44; 0,28 × 0,48	31
Жисмондин	0,28 × 0,49; 0,31 × 0,44	—
Югаваралит	0,28 × 0,36; 0,32 × 0,43	27
Р1 Баррера	0,35	41
Линде А	0,41	47
Полингит	0,39	49
Фожазит	0,74	47
ZK-5	0,39	44
Шабазит	0,37 × 0,42	47
Гмелинит	0,69	44
Линде L	0,75	32
Канкринит	0,62	—
Содалит	0,26	—
Левинит	0,33 × 0,51	—
Эрионит	0,36 × 0,48	35
Оффретит	0,36 × 0,48; 0,63	40
Омега	0,75	38
Брюстерит	0,23 × 0,50; 0,27 × 0,41	—
Гейландит	0,24 × 0,61; 0,32 × 0,78	39
Стильбит	0,41 × 0,62; 0,27 × 0,57	39
Морденит	0,67 × 0,70; 0,29 × 0,57	28
Дакнардит	0,37 × 0,67; 0,36 × 0,48	32
Энистальбит	0,32 × 0,53; 0,37 × 0,44	25
Феррьерит	0,43 × 0,55; 0,34 × 0,48	—
Бикитаит	0,32 × 0,49	—
Натролит	0,26 × 0,39	23
Томсонит	0,26 × 0,39	32
Эдинтонит	0,35 × 0,39	36

<sup>а</sup> См. также Брек Д. «Цеолитовые молекулярные сита», М., «Мир», 1976. — Прим. перев.

<sup>б</sup> Для однозарядного катиона.

Как и в случае аморфных алюмосиликатов, принцип электронейтральности требует, чтобы на каждую группу  $AlO_4$  приходился один положительный заряд, обеспечиваемый катионом. Размер полости зависит от природы этого катиона и в меньшей степени от отношения  $Si/Al$ ; оба фактора можно использовать для регулирования молекулярно-ситовых свойств цеолитов. Нижний предел отношения  $Si/Al$  (равный единице) дается эмпирическим правилом, согласно которому тетраэдр  $AlO_4$  может присоединяться только к  $SiO_4$ ; до сих пор не известно ни одного исключения. Верхний предел указанного отношения обычно равен 4,5—5,0, хотя известны и исключения, например в феррьерите отношение  $Si/Al$  равно 7 [144], а в цеолите Линде L — 6,4.

На примере цеолитов Линде А наглядно видно влияние заряда катиона. При замещении ионов натрия на ионы кальция

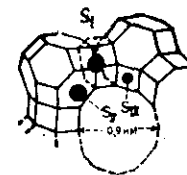
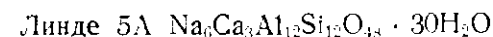
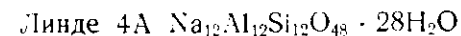


Рис. 19. Положение обменяемых катионов в цеолитах типа X и Y.

( $2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ ) диаметр окна (полости) увеличивается. Элементарные ячейки этих цеолитов имеют такой состав:



В табл. 5 приведены типы молекул, способных адсорбироваться некоторыми обычными цеолитами [145].

В цеолите Линде 4A восемь ионов натрия расположены в центрах шестичленных колец (см. рис. 16), а остальные четыре примыкают к восьмичленным кольцам.

Расположение катионов в цеолитах типа фожазита (Линде X, Y) представлено на рис. 19 [140]. Место  $S_I$  находится в центре гексагональной призмы, соединяющей две содалитовые ячейки; оно координировано шестью атомами кислорода. Это место легко доступно через систему больших каналов, и его предпочтительно занимают ионы  $Ca^{2+}$ . Место  $S_{II}$  расположено на открытой гексагональной грани содалитовой ячейки и координировано тремя атомами кислорода. Места  $S_{II}$  и (или)  $S_{III}$  преимущественно занимают однозарядные катионы. Однако точное расположение мест и соответствующее распределение зарядов зависит от отношения  $Si/Al$ , особенно для мест  $S_I$ , так как они координированы кислородом, принадлежащим нескольким

1,3,5-Триэтил-бензол	
Циклооксан. $C_6H_{16}$ , изо- $C_8H_{16}$ , изо- $C_5H_{12}$	Линде 13X, 13Y Фожацит (Ca-форма)
Оффертин Линде L Цеолит $\Omega$	Нафталин, 2-бутил-1- тетрагидран Линде 10X Линде 10Y Фожацит (Na-форма)
$C_3H_8$ , <i>n</i> - $C_4H_{10}$ , <i>n</i> - $C_{14}H_{30}$ , $C_6H_5OH$	
Линде 5A Шабазит Эррионит ZK-5	
K <sub>2</sub> , Xe, CH <sub>4</sub> , $C_2H_6$ , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CS <sub>2</sub>	
Линде 4A Морденит (Na-форма)	
Ar, CO, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	
Морденит (Ca-, Ba- форма) Левинит	
NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	
Аммиак Водород	

Размер

тетраэдрическим ячейкам. Пиккерт и др. [146] и Рабо и др. [147] рассчитали распределение электрического поля в полостях цеолита в зависимости от заряда катиона для некоторых типичных случаев. Зависимость этого распределения от природы катиона и отношения Si/Al использовалась как основа при рассмотрении специфичности каталитически активных мест [146, 147].

Удельная поверхность цеолитов, измеренная по адсорбции газов, несомненно, зависит от размера молекулы адсорбата; если проводится адсорбция азота, она обычно составляет 500—700 м<sup>2</sup>/г.

Способную к ионному обмену H<sup>+</sup>-форму цеолита получают разложением NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-формы (с выделением аммиака) или дегидратацией H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-формы. Как правило, в H<sup>+</sup>-форме степень крие-

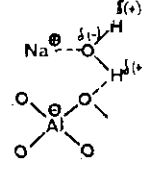


Рис. 20. Образование брэнстедовского кислотного центра на цеолите NaX после адсорбции воды [140].

талличности цеолитов снижается, но в разной мере: максимальное снижение характерно для цеолитов X [148], минимальное — для морденита и шабазита [149, 150].

Вопрос о структуре поверхности цеолитов так же важен, как и в случае алюмосиликатного геля, и общие сделанные ранее замечания применимы и к цеолитам (например, замечания о структуре брэнстедовских и льенсовских кислотных центров). В работе [120] показано, что Na<sup>+</sup>-формы цеолитов X и Y содержат гидроксильные группы в количестве, достаточном для присоединения к ненасыщенной поверхности кристаллической решетки. Как и в алюмосиликатном геле, присутствие определенного количества адсорбированной воды может влиять на каталитические свойства цеолитов в катионной форме, и ранее проведенное рассмотрение применимо и для цеолитов. Однако при использовании алюмосиликатов и цеолитов в качестве катализаторов между ними существует важное различие. Как правило, кристаллическая решетка цеолитов в H<sup>+</sup>-форме недостаточно прочна, и поэтому их применяют в катионной форме. В то же время алюмосиликат, который, во всяком случае, не является кристаллическим веществом, обычно применяют в H<sup>+</sup>-форме. Поэтому, помимо поверхностных центров, рассмотренных ранее, брэнстедовскую кислотность могут вызывать и молекулы воды, адсорбированные вблизи катиона (рис. 20) [140].



Особо термостойкие цеолиты получают при извлечении алюминия из декатионированного цеолита Y обработкой ЭДТА [151, 153]. Хотя при этом фожазит в основном сохраняет свою морфологию, структура каркаса заметно изменяется. Удаленный алюминий отчасти замещается на кремний в результате рекристаллизации каркаса, но, кроме того, алюминий должен находиться в катионных местах вне каркаса. Концентрация слабокислотных lyonсовских центров в цеолите с пониженным содержанием алюминия меньше, чем в цеолите Y, но концентрация сильнокислотных lyonсовских центров и брестедовских кислотных центров выше [154].

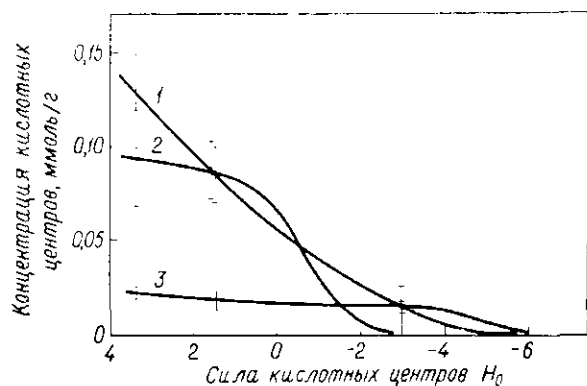


Рис. 21. Кислотность поверхности некоторых природных глин [131].

Измерения проводились методом титрования аммиака с цветными индикаторами. Каждому значению концентрации кислотных центров соответствует величина  $H_0$ , равная или меньшая приведенной на графике. 1 — аттапульгит, 2 — монтмориллонит, 3 — каолинит. (С разрешения Am. Chem. Soc.)

В качестве носителей катализаторов используются некоторые природные глины: каолинит, монтмориллонит и аттапульгит. Кислотность их в исходном состоянии относительно невысока (рис. 21), но ее можно значительно увеличить с помощью водородного обмена.

## 12. УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ \*

В качестве углеродных носителей металлических катализаторов применяют активный уголь, сажу, графит и синтетические углеродные молекулярные сита. Катализаторы на этих носителях используются в основном для лабораторных исследований, хотя это и не является общим правилом. Структура и хи-

мические свойства активного угля, сажи и графита рассмотрены в ряде обзоров [18, 155—161].

Активный уголь получают термическим разложением природных или синтетических органических веществ обычно при температуре менее 970 К и последующей активацией — регулируемым окислением, как правило, при 1170 К. Это приводит к удалению продуктов пиролиза с поверхности угля и увеличению доступной поверхности как вследствие частичного сгорания углерода и раскрытия заблокированных пор, так и в силу роста шероховатости внутренней поверхности. Активный уголь содержит водород (1—3%), кислород (2—20%), серу (до 0,1%), азот (до 0,2%) и неорганические примеси (зола). Основное количество кислорода адсорбируется в процессе активации. Состав золы зависит от исходного материала; активные угли хорошего качества обычно содержат 0,3—3% неорганического остатка, состоящего из соединений щелочных и щелочноземельных металлов, соединений железа и алюминия и двуокиси кремния.

Кажущаяся плотность активного угля составляет 0,6—1,2 кг/дм<sup>3</sup>, в то время как плотность графита равна 2,27 кг/дм<sup>3</sup> (при комнатной температуре). Это указывает на развитую пористую структуру угля, удельная поверхность которого может достигать величины порядка 1000 м<sup>2</sup>/г. Чаще всего размеры пор далеко не одинаковы (исключение составляет уголь марки «Саран», получаемый термическим разложением поливинилхлорида) и диаметр их резко меняется даже в пределах одной поры. Кроме того, поры могут быть и открытыми, и замкнутыми. Типичные пористые структуры, согласно Дубинину [156], характеризуются наличием на кривой распределения пор по размерам трех максимумов, отвечающих: микропорам (средний диаметр < 2 нм и объем > 50% суммарного объема), мезопорам (диаметр 10—20 нм, объем менее 15%) и макропорам (диаметр > 500 нм, объем ~ 35%). Обычные активные угли в основном аморфны, но в аморфной матрице встречаются небольшие графитоподобные кристаллиты. Степень графитизации активного угля увеличивается, если его нагревают при температуре выше 1270 К (в отсутствие кислорода), но обычно такой обработки избегают, поскольку она снижает объем пор и удельную поверхность. Как правило, степень графитизации активных углей не превышает 25%.

Сажу получают нагреванием в контролируемых условиях или сжиганием углеводородов при ограниченном доступе кислорода (или воздуха). Продукт обычно содержит до 1% водорода, 0,05—10% кислорода, до 0,5% серы, до 0,05% азота и 0,05—1,5% золы (по составу аналогичной неорганическому остатку активного угля). Первичные частицы сажи имеют диаметр 3—500 нм и близкую к сферической форму. У большинства

\* Фирмы-поставщики: "Cabot Corp.", „Girdler-Sudchemie", "Union Carbide".

саж диаметр частиц составляет 10—50 нм, но распределение по размерам для любой сажи весьма широкое: например, среднему диаметру, равному 20 нм, соответствуют частицы диаметром приблизительно от 4 до >50 нм. Хотя первичные частицы сажи значительно менее пористы, чем активный уголь, некоторая пористость все же может иметь место и средний диаметр пор при этом меньше 2 нм. Термообработка при 1270—3270 К в от-

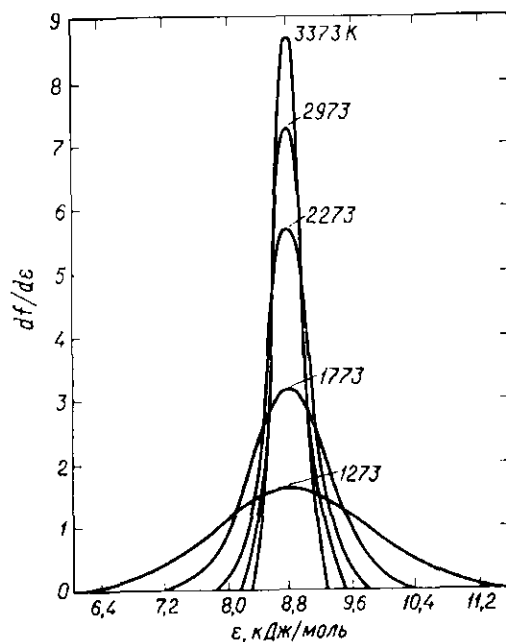


Рис. 22. Дифференциальные кривые распределения энергии адсорбции  $\epsilon$  аргона на сажах после термообработки при различных температурах ( $df$  — доля поверхности с энергией адсорбции между  $\epsilon$  и  $\epsilon + d\epsilon$ ) [162].

сутствие кислорода увеличивает степень графитизации сажи до 60—95%. В качестве примера назовем относительно пористую сажу карболак 1; ее удельная поверхность, равная примерно 950 м<sup>2</sup>/г, на 40% определяется порами со средним диаметром около 1,7 нм; средний размер частиц сажи приблизительно 7 нм. В то же время сажа сферон МТ, графитированная при 3370 К, имеет удельную поверхность 6,3 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр частиц 560 нм и нулевую пористость.

Высокотемпературная обработка, помимо увеличения степени графитизации, приводит к возрастанию однородности поверхности, так как поверхность постепенно обогащается базисными графитовыми гранями. Это иллюстрирует рис. 22, на кото-

ром приведены кривые распределения энергии адсорбции аргона на серии саж, графитированных в интервале 1270—3370 К. Значительная графитизация, наблюдаемая, например, при 3370 К, сопровождается также превращением сферических частиц в многогранные. Схема процесса, предложенная Курода и Акамату [163], представлена на рис. 23. Каждая грань многогранника состоит из базисных графитовых плоскостей соответственно ориентации графитовых кристаллитов. Некоторые типы саж не подвергаются графитизации даже при 3370 К; по-видимому, образование поперечных связей между относительно разупорядоченными кристаллитами графита препятствует их перерождению и росту.

Исходные частицы сажи часто образуют гранулы макроскопических размеров (диаметром 0,1—1 мм). Агрегирование об-



Рис. 23. Схематический вид частицы сажи до (а) и после (б и в) графитизации [163].

легчает обращение с сажами, но упаковка частиц в гранулах настолько рыхлая, что такое агрегирование не оказывает заметного влияния на свойства сажи как адсорбента и носителя катализаторов.

Графит может быть природным или синтетическим. Значительные количества вещества высокой степени чистоты лучше получать синтетическим путем, и такой графит наиболее приемлем в качестве носителя катализаторов. Используемый как носитель графит размалывают до частиц требуемого размера (например, 20—100 меш, или 1—4 мм). Синтетический графит получают высокотемпературной обработкой углеродного вещества, спрессованного с битуминозным связующим. Для уменьшения пористости проводят последовательную пропитку. Конечная температура графитизации обычно равна 2870—3270 К. Степень графитизации высокочистых образцов синтетического графита, несомненно, велика, но составляет ли она 100% или существует некоторое количество аморфной фазы, пока неясно. Величина графитовых кристаллитов зависит от условий термообработки и обычно составляет 50—100 нм. Плотность синтетического графита значительно ниже, чем природного, и для образцов с высокой степенью графитизации нередко равняется только 80% максимальной плотности. Другим источником графита является продукт пиролиза газообразных

углеводородов на горячей поверхности при 2270 К. В определенных условиях, например при горячем прессовании из-за одновременного тангенциального напряжения, происходит интенсивное ориентирование кристаллитов и образуются массивные образцы графита, по свойствам приближающиеся к монокристаллам: их плотность может превышать 95% максимального значения для совершенного кристалла.

На начальной стадии обработки расстояние между графитовыми слоями превышает 0,335 нм (расстояние для идеальной структуры), но по мере графитизации постепенно приближается к этому значению. Тем не менее следует помнить, что даже в совершенном кристалле между плоскостями графита могут внедряться в результате диффузии посторонние атомы (intercalation). Если образцы графитированы не полностью, этот процесс, по-видимому, протекает легче. Увеличенное межплоскостное расстояние в образцах неидеальной структуры снижает их плотность по сравнению с плотностью графита идеального строения.

Несмотря на пониженную плотность, образцы синтетического графита с высокой степенью кристалличности имеют низкую пористость, например графит, применяемый в ядерном реакторе. Таким образом, носители из графита можно рассматривать как практически непористый материал (исключенные, конечно, составляют промежутки между графитовыми плоскостями, куда могут внедряться некоторые вещества). Если в графите и имеются поры, то они, по-видимому, полностью блокированы.

Как и следовало ожидать, на поверхности порошкообразного синтетического графита находится значительное количество базисных грашей, но даже после повторного нагревания до температуры графитизации его поверхность остается менее однородной, чем поверхность графитированной сажи. Удельная поверхность частиц размером 0,2—1 мкм составляет лишь несколько квадратных метров на грамм.

Большинство активированных углеродных носителей, в частности древесный уголь, имеют развитую пористую структуру и значительную удельную поверхность. Однако они не обладают молекулярно-ситовыми свойствами, так как размер их пор слишком велик и неоднороден. Тримм и Купер [164] описали ряд углеродных молекулярных сит, имеющих однородную пористую структуру с порами среднего диаметра 0,4—0,6 нм. Эти молекулярные сита получали карбонизацией при 970—1070 К различных терморезистивных органических полимеров в чистом виде или введенных в активный уголь. Авторы работы [164] пришли к выводу, что поры имеют щелевидную форму и что наилучшие результаты дает, по-видимому, полифуриловый спирт. Нагревание при температуре выше 1070 К приводит

к резкому снижению доступной поверхности вследствие замыкания пор. Углеродные молекулярные сита в отличие от цеолитов устойчивы к кислотам, и их поверхность не гидрофильна.

В результате окисления поверхности углеродного материала из-за адсорбции кислорода или взаимодействия с кислородом или другими окислителями (перманганатом, бихроматом, азотной кислотой и т. д.) образуется ряд кислородсодержащих поверхностных групп. Природу этих групп подробно обсудил Бозм [18]. Кислород в них связан достаточно прочно, и его десорбция практически невозможна без одновременного удаления некоторого количества поверхностных атомов углерода. Поэтому, чтобы удалить основную часть поверхностных атомов кислорода, необходимо обезгаживать образец при 1170 К, хотя процесс начинается уже при 370 К. Значительное количество прочно связанного кислорода (но не весь кислород) входит в различные функциональные группы, которые образуются при его воздействии на углеродные кольца, расположенные по периферии графитовых слоев в графитоподобных кристаллитах. В тех формах углеродного материала, которые слабо графитированы, кислород связывается, конечно, и поверхностью аморфной фазы, но о том, каким образом это происходит, известно весьма немного. Во всяком случае, ясно, что периферические углеродные кольца графитового слоя должны нести другие атомы или группы атомов, связываемые с ненасыщенными атомами углерода, для того чтобы удовлетворить необходимым валентным условиям. Действительная природа этих атомов и групп является предметом дискуссии. В идеальном графитовом слое, свободном от кислорода, периферические кольца присоединяют атомы водорода и должны сохранять ароматический характер. Для части углеродной структуры это, несомненно, соответствует действительности. Однако кислород никогда полностью не удаляется, и его содержание растет, если окисление протекает более глубоко.

Среди кислородсодержащих групп достаточно определенно были идентифицированы следующие группы: фенольные гидроксильные, карбонильные (в хиноидных структурах) и карбоксильные. Менее определенно присутствие группировок в виде лактонов и лактолов; возможно существование и других, неидентифицированных групп [18]. Фенольные и хиноидные группировки могут образоваться в результате прямого замещения атомов в периферических углеродных кольцах, но образование других групп требует глубокого окисления с раскрытием кольца. В связи с этим необходимо отметить, что максимальная кислотность образцов наблюдается после самого жесткого окисления, приводящего, несомненно, к появлению карбоксильных групп. Однако данные, рассмотренные Бозмом, показывают, что

в процессе окисления образуются самые различные поверхностные группы, концентрация которых зависит от условий обработки. Детальная стереохимия этих групп в основном неизвестна, но во всяком случае она сильно зависит от структуры периферического участка графитового слоя. Например, периферические кольца должны иметь весьма специфическую конфигурацию, чтобы могла образоваться хиноидная структура. Наконец, отметим, что в образцах углерода нередко обнаруживают неспаренные электроны (например, методом ЭПР), которые вполне могут быть связаны с хиноидными структурами.

Углерод способен прочно связывать также серу и хлор, но как это происходит, почти неизвестно; основные доводы базируются на сопоставлении с поведением кислорода.

Авторы работы [165] пришли к важному выводу, что окисление углерода не затрагивает поверхности базисных графитовых граней (т. е. кислород связывается только на периферии этих граней). Отсюда следует, что значительная часть доступной поверхности хорошо графитированных образцов даже после окисления остается гидрофобной. Как известно, окисление увеличивает гидрофильность поверхности [166, 167], но доля этой поверхности ограничена участком, на котором находятся ребра графитовых слоев.

### 13. РАЗЛИЧНЫЕ НОСИТЕЛИ

В этом разделе рассматриваются лишь некоторые соединения, используемые как специфические носители катализаторов. Причем из обширного списка таких соединений выбраны лишь те, которые выпускаются в промышленном масштабе.

#### КАРБИД КРЕМНИЯ, МУЛЛИТ, ЦИРКОН И АЛЮМИНАТ КАЛЬЦИЯ \*

Эти вещества обычно предлагают как носители с низкой удельной поверхностью. Их получают в виде плотных спеченных частиц (сфер, цилиндров, колец и т. д.); типичная удельная поверхность 0,1–0,3 м<sup>2</sup>/г, и средний диаметр пор 10–90 мкм. Пористость обеспечивают сохранившиеся при спекании межкристаллитные промежутки. Карбид кремния, имеющий высокую теплопроводность, ценится как носитель для катализаторов сильно экзотермических процессов.

#### АСБЕСТ

Известно несколько модификаций асбеста, но самой важной является хризотил — силикат магния. Волокна хризотила на-

\* Фирмы-поставщики: „Carborundum Refractories“, „Norton“, „Johns-Manville, Celite Divn.“.

столько гибки, что его можно ткать. Нити, изготовленные из отдельных мелких волокон диаметром около 15 нм, характеризуются удельной поверхностью 10–20 м<sup>2</sup>/г.

#### МОНОЛИТНЫЕ ПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ \*

Эти носители обычно получают из керамических материалов (кордиерита, муллита или окиси алюминия), используют и металлы, но в ограниченной степени. По внешнему виду они

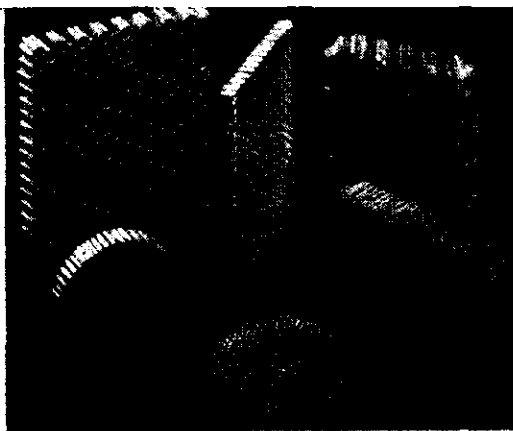
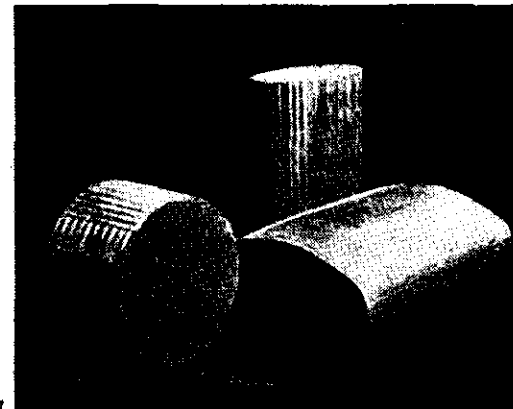


Рис. 24. Образцы монолитных пористых керамических носителей для катализаторов.

а — кордигит W.I., основной компонент — кордиерит; б — торвекс («DuPont»), основной компонент — окись алюминия или муллит.

\* Фирмы-поставщики: „American Lava-3 M Co.“, „Corning“, „DuPont“, „Pilbrico“.

представляют собой блок, пронизанный каналами диаметром от 1 до 20 мм. Каналы могут быть параллельны газовому потоку или располагаться под углом к нему. Общий вид блоков показан на рис. 24. Носители этого типа должны обеспечивать высокие скорости газового потока при относительно низком перепаде давления. Например, перепад давления, обеспечивающий одну и ту же скорость потока, в случае монолитного носителя с диаметром каналов 3 мм составляет 5% перепада давления на слое такой же высоты из сферических гранул диаметром 3 мм. Удельная геометрическая поверхность блоков колеблется в пределах 200—2000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Для того чтобы обеспечить достаточно большую концентрацию высокодисперсного металла-катализатора на такой поверхности, монолитную керамику покрывают тонким слоем (~30 мкм) пористого материала, например γ-окисью алюминия или двуокисью кремния с высокой удельной поверхностью. Это легко сделать, обработав блоки коллоидным раствором γ-оксида алюминия или силикагеля (которые имеются в продаже). Монолитные металлические блоки подвергнуть такой обработке нельзя из-за плохой адгезии пористого слоя на их поверхности.

#### НЕКОТОРЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Типичные носители этой группы — сульфат и карбонат бария, а также карбонат кальция. Поскольку эти соли не образуют кристаллогидратов, их дегидратация приводит лишь к незначительному увеличению пористости, и их удельная поверхность, в основном определяемая размером частиц, как правило, сильно колеблется (0,5—5 м<sup>2</sup>/г).

#### ПОЛИМЕРЫ

Для легко восстанавливаемых металлов, например платины и палладия, иногда применяют полимерные носители: нейлон [168—172], фиброн шелка, политерефталат [170, 173], полиакрилонитрил [170, 174] и поливиниловый спирт [170, 175—178]. Эти вещества обычно используют в гранулированном или порошкообразном виде. Они отличаются низкой пористостью. Так, для зерен нейлона 66 (диаметр 0,1—0,2 мм) удельная поверхность, найденная по методу БЭТ, составляет 0,13 м<sup>2</sup>/г, в то время как геометрическая поверхность (определенная для гладких сферических частиц) равна 0,05 м<sup>2</sup>/г [169]. Макропористые пластмассовые пластины выпускаются в промышленном масштабе и часто служат диафрагмами в свинцовых аккумуляторах. Толщина их равна примерно 0,75 мм, диаметр однородных пор со-

ставляет приблизительно 5 мкм. Этот материал применяют как носитель металлических катализаторов в топливных элементах.

В качестве носителей металлов платиновой группы используют также ионообменные смолы [179, 180] как в катионной, так и в анионной формах. Соответствующие данные можно почерпнуть из полезного обзора Вольфа [181] и проспектов фирм-изготовителей, выпускающих смолы с самой разной удельной поверхностью и порами самого разного диаметра. Например, смола амберлит IR-120, представляющая собой катионит типа полистирол-SO<sub>3</sub>H с большой кислотностью, имеет низкую пористость и удельную поверхность менее 0,1 м<sup>2</sup>/г. В то же время смолы с развитой пористой структурой (макросетчатые ионообменники) характеризуются удельной поверхностью 50—500 м<sup>2</sup>/г при среднем диаметре пор 10—100 нм.

Все эти органические полимерные материалы в той или иной мере термически нестабильны по сравнению с неорганическими носителями и могут применяться, как правило, при температуре не выше 420 К.

#### 14. МОНОКРИСТАЛЛЫ

Для получения граней определенной ориентации монокристаллы можно расщепить или разрезать. Величина поверхности таких граней зависит от размера монокристалла, но не превышает 10 см<sup>2</sup>; исключение составляет слюда. Монокристаллы не используются как носители промышленных катализаторов, но они весьма полезны как подложки для напыленных металлических катализаторов, особенно при получении эпитаксиальных пленок, как толстых и непрерывных, так и ультратонких. Последние состоят из весьма мелких дискретных металлических частиц и могут служить моделью промышленных нанесенных катализаторов.

#### СЛЮДА

Слюда легко расслаивается и образует тонкие и гибкие пластины относительно большого размера вплоть до 200 см<sup>2</sup>. При выборе материала следует отдать предпочтение природному мусковиту, причем высококачественным его образцам, которые дают воспроизводимые результаты.

Слюда расщепляется вдоль плоскости, содержащей ионы калия, количество которых примерно одинаково на обеих гранях скола. При расщеплении в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) образуется поверхность с идеальной структурой, если не принимать во внимание неупорядоченное распределение ионов

калия [182]. Структура поверхности мусковита изображена на рис. 25.

После нагревания в вакууме при 670–770 К концентрация калия на поверхности несколько уменьшается [183]. Чистоту поверхности слюды, полученной разными способами, исследовали Поппа и Элиот [183]. На поверхности образцов, расщепленных

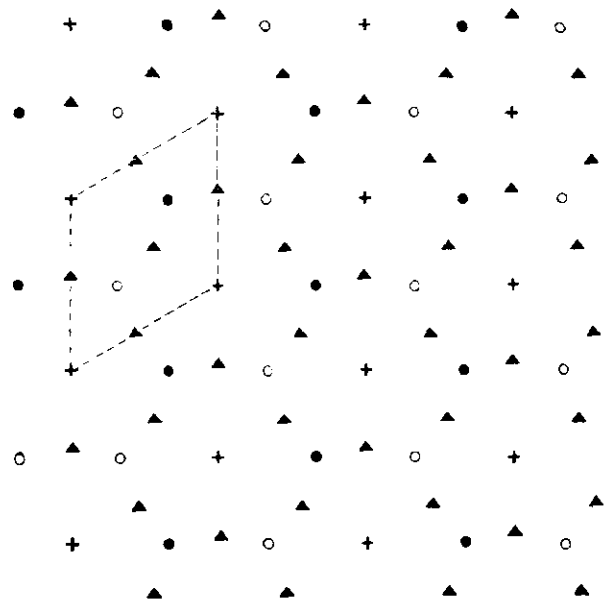


Рис. 25. Структура поверхности слюды, вид сверху.

Первый слой: + ионы  $K^+$  (расстояние между ними 0,53 нм); второй слой: ▲ кислород; третий слой: ● кремний, ○  $\frac{1}{2}$  кремния и  $\frac{1}{2}$  алюминия. Выделена поверхностная элементарная ячейка.

на воздухе, методом оже-спектроскопии обнаружено значительное количество углерода, возрастающее, если после расщепления слюду промывать органическими растворителями. После прокаливании при 670 К в СВВ в течение 6 ч углерод остается, и для его удаления необходимо нагревание в кислороде при давлении около  $10^3$  Па ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение 4 ч при 720–770 К.

При обработке водными растворами или парами воды поверхность слюды гидроксидируется [184]; полное дегидроксидирование требует нагревания до 870 К [185]. Слюда совершенно термостойка при 770 К, и ее стабильность достаточна вплоть до 970 К.

Расщепленная поверхность слюды на большом протяжении имеет совершенную структуру, и метод декорирования выявляет весьма низкую концентрацию топографических деталей.

### ГАЛОГЕНИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хотя в качестве посителей применяют ряд галогенидов щелочных металлов, наибольшее распространение получила поваренная соль (хлорид натрия). Для получения граней монокристалла расщепляют или разрезают и полируют. Кристаллы со структурой поваренной соли всегда расщепляются по грани

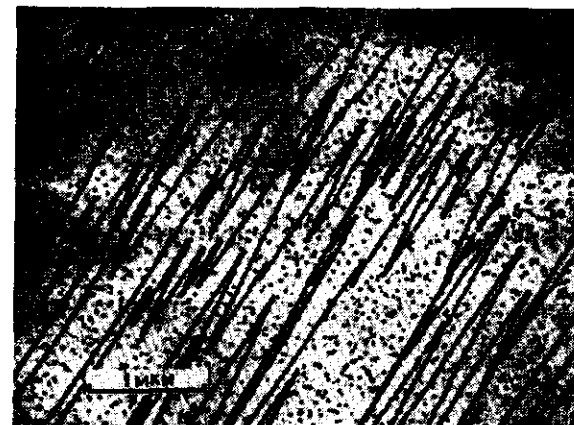


Рис. 26. Плоскость спайности (100) поваренной соли, декорированная серебром при 293 К [186]. Монокристалл расщеплен в вакууме при 293 К.

(100), поэтому другие грани готовят разрезанием и полировкой. Преимущественно используют метод мокрого распила.

Плоскость спайности поваренной соли далеко не гладкая; на рис. 26 видно большое количество ступенек спайности, обнаруживаемых по декорированию серебром грани (100), полученной расщеплением поваренной соли в вакууме. Кроме того, поверхность поваренной соли подвергается термическому «травлению», т. е. после нагревания в вакууме при достаточно высоких температурах шероховатость поверхности значительно увеличивается. На рис. 27 показана грань (100) поваренной соли, прокаленной 1 ч в вакууме при 670 К.

Иногда поваренную соль напыляют как подложку для следующего осаждения металлической пленки [44]. Конечно, такая подложка является микрокристаллической, но состоит

в основном из отдельных монокристалликов с гранями (100). Для сравнения (см. рис. 26) на рис. 28 показан электронно-микроскопический снимок напыленной поваренной соли, декорирован-



Рис. 27. Электронно-микроскопический снимок отшлифованной реплики грани (100) поваренной соли после термического «травления» в вакууме при 673 К в течение 1 ч [186].



Рис. 28. Слой напыленной поваренной соли, декорированной золотом при 358 К [187].

ной золотом. На гранях (100) ясно видны ступеньки роста, а высокая концентрация золота на некоторых участках свидетельствует о существовании граней с высоким индексом или сильно фасетированных областей.

## ДРУГИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ

В виде монокристаллов определенного размера кристаллизуется очень много различных веществ, и только очень немногие из них исследовались как возможные подложки для напыленных металлов. Иногда вместо поваренной соли используют монокристалл окиси магния, так как он также расщепляется вдоль грани (100), но более термостоек, чем поваренная соль. Однако его расщепление осуществить труднее. В отношении легкости расщепления, величины поверхности, небольшой толщины и гибкости со слюдой не способен конкурировать ни один материал. Тем не менее некоторые вещества можно, как и слюду, использовать в качестве подложки и при получении эпитаксиальных пленок, например с преимущественной ориентацией граней (111) параллельно плоскости подложки в случае металлов с г. ц. к. структурой. Это гексагональные плоскости (001) графита, дисульфида молибдена и  $\alpha$ -окиси алюминия. Для графита и дисульфида молибдена грань (001) является плоскостью спайности, но  $\alpha$ -окись алюминия расщепить нельзя, и кристалл необходимо разрезать и полировать. Отполированная поверхность  $\alpha$ -окиси алюминия весьма неупорядоченна и при травлении обнаруживает различные дефекты. Для получения четких картин ДМЭ необходимо неупорядоченные слои удалить иошпой бомбардировкой и отжигом. Аналогичное положение, по-видимому, характерно и для других граней, получаемых разрезанием и полировкой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беркман С., Морелл Д., Эглофф Г., Катализ в неорганической и органической химии, Гостоптехиздат, 1949.
2. Innes W. B., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 1, 1954, p. 245.
3. Бексон Г., Юн К., в сб. «Межфазовая граница газ—твердое тело», М., «Мир», 1970, стр. 172.
4. Charig J. M., Skinner D. K., The Structure and Chemistry of Solid Surfaces (G. A. Somorjai, ed.), Wiley, New York, 1969, p. 34.
5. Lander J. J., Progr. in Solid State Chemistry (H. Reiss, ed.), Pergamon, New York, 1966, p. 26.
6. Marsh J. B., Farnsworth H. E., Surface Sci., 1, 3 (1964).
7. MacRae A. U., Goheli G. W., J. Appl. Phys., 35, 1629 (1964).
8. Jona F., IBM, J. Res. Develop., 9, 375 (1965).
9. Campbell B. D., Hague C. A., Farnsworth H. E., The Structure and Chemistry of Solid Surfaces (G. A. Somorjai, ed.), Wiley, New York, 1969, p. 33.
10. Fiermans L., Vennik J., Surface Sci., 18, 317 (1969).
11. Vesely V., Pekarek V., Tantal, 19, 220 (1972).
12. Parks G. A., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Ser., 67, 121 (1967).
13. Barwell R. L., Pearson R. G., Haller G. L., Tjok P. B., Chock S. P., Inorg. Chem., 4, 1123 (1965).

14. James R. O., Ph. D. Thesis Univ. of Melbourne, Australia, 1971.
15. Sacconi L., Discussions Faraday Soc., 7, 173 (1949).
16. Rice R. W., Haller G. L., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. High-tower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 317.
17. Garten V. A., Weiss D. E., Rev. Pure and Appl. Chem., 7, 69 (1957).
18. Бозм X. П., в сб. «Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций», М., «Мир», 1968, стр. 186.
19. Atkins P. B., Shull C. G., Roess L. C., Ind. Eng. Chem., 37, 327 (1945).
20. Айлер P., Коллоидная химия кремнезема и спликатов, М., Госгровиздат, 1959.
21. de Boer J. H., Vleeskens J. M., Proc. Konin. Nederlandse Akad., 61B, 85 (1958).
22. Wirzing G., Naturwiss., 30, 13, 466 (1963).
23. Fripiat J. J., Uytterhoeven J., J. Phys. Chem., 66, 800 (1962).
24. de Boer J. H., Vleeskens J. M., Proc. Konin. Nederlandse Akad., 61B, 2 (1958).
25. Давыдов B. H., Куселев A. B., Журавлев Л. Т., Trans. Faraday Soc., 60, 2254 (1964).
26. Peri J. B., Hensley A. L., J. Phys. Chem., 72, 2926 (1968).
27. Peri J. B., J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
28. Vleeskens J. M., Thesis, Delft Univ. of Technology, The Netherlands, 1959.
29. Haldeman R. G., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 78, 2917 (1956).
30. Cant N. W., Little L. H., Can. J. Chem., 42, 802 (1964).
31. Winfield M. E., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, 1960, p. 93.
32. Taylor E. H., Advan. in Catalysis, 18, 111 (1968).
33. Anderson R. B., McCarthy J. T., Hall W. K., Hofer L. J. E., Ind. Eng. Chem., 39, 1618 (1947).
34. Frazer J. C., Patrick W. A., Smith H. E., J. Phys. Chem., 31, 897 (1927).
35. Sewell P. A., Nature, 217, 441 (1968).
36. Sewell P. A., Morgan A. M., Nature, 215, 325 (1967).
37. Skatulla W., Silikattechnik, 13, 19 (1962).
38. Johnson J. W., Holloway D. C., Phil Mag., 17, 899 (1968).
39. Hochstrasser G., Antonini I. F., The Structure and Chem. of Solid Surface (G. A. Somorjai, ed.), Wiley, New York, 1969, p. 36.
40. Lippens B. C., Chem. Weekbl., 62, 336 (1966).
41. de Boer J. H., Fortuin J. M. H., Steggerda J. J., Proc. Konin. Nederlandse Akad., 57B, 434 (1954).
42. de Boer J. H., Fortuin J. M. H., Steggerda J. J., Proc. Konin. Nederlandse Akad., 57B, 170 (1954).
43. de Boer J. H., Steggerda J. J., Zwietering P., Proc. Konin. Nederlandse Akad., 59B, 435 (1956).
44. Stumpf H. C., Russel A. S., Newsome J. W., Tucker C. M., Ind. Eng. Chem., 42, 1398 (1950).
45. Ervin G., Acta Cryst., 5, 103 (1952).
46. Leonard A. J., van Cauwelaert F., Fripiat J. J., J. Phys. Chem., 71, 695 (1967).
47. Липпенс B. К., Стеггерда H. П., в сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 190.
48. Russel A. S., Cochran C. N., Ind. Eng. Chem., 42, 1336 (1950).
49. Peri J. B., Hannan R. B., J. Phys. Chem., 64, 1526 (1960).
50. Peri J. B., J. Phys. Chem., 69, 211, 220, 231 (1965).
51. Benesi H. A., Curtis R. M., Studer H. P., J. Catalysis, 10, 328 (1968).
52. Пайнс Г., Манассен Дж., в сб. «Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций», М., «Мир», 1968, стр. 56.
53. Finch J. N., Clark A., J. Catalysis, 19, 292 (1970).
54. Танабе К., Твердые кислоты и основания, М., «Мир», 1973.

55. Eucken A., Wicke E., Naturwiss., 32, 161 (1944).
56. Webb A. N., Ind. Eng. Chem., 49, 261 (1957).
57. Burwell R. L., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 58, 697 (1936).
58. Carruthers J. D., Fenetry J., Sing K. S. W., Reactivity of Solids: Proc. 6th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids (J. W. Mitchell, R. C. de Vries, R. W. Roberts, P. Cannon, eds), Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 127.
59. Dyne S. R., Butt J. B., Haller G. L., J. Catalysis, 25, 378 (1972).
60. Burwell R. L., Taylor K. C., Haller G. L., J. Phys. Chem., 71, 4580, (1967).
61. Deren J., Haber J., Podgorecka A., Burzyk J., J. Catalysis, 2, 161 (1963).
62. Baker F. S., Carruthers J. D., Day R. E., Sing K. S. W., Stryker L. J., Discussions Faraday Soc., 52, 173 (1971).
63. Burwell R. L., Read J. F., Taylor K. C., Haller G. L., Z. Phys. Chem. (N. F.), 64, 18 (1969).
64. Burwell R. L., Haller G. L., Taylor K. C., Read J. F., Advan. in Catalysis, 20, 1 (1969).
65. Steiner H., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 4, 1956, p. 529.
66. Dixon J. K., Longfield J. E., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 7, 1960, p. 281.
67. Primet M., Pichat P., Mathieu M. V., J. Phys. Chem., 75, 1216 (1971).
68. Gravelle P. C., Juillet F., Merieudeau P., Teichner S. J., Discussions Faraday Soc., 52, 140 (1971).
69. Jones P., Hockey J. A., Trans. Faraday Soc., 67, 2669 (1971).
70. Yates D. J. C., J. Phys. Chem., 65, 746 (1961).
71. Куселев A. B., Уваров A. B., Surface Sci., 6, 399 (1967).
72. Lewis K. E., Parfitt G. D., Trans. Faraday Soc., 62, 204 (1966).
73. Jackson P., Parfitt G. D., Trans. Faraday Soc., 67, 2469 (1971).
74. Herrman M., Boehm H. P., Z. Anorg. Chem., 368, 73 (1969).
75. Munvera G., Stone F. S., Discussions Faraday Soc., 52, 205 (1971).
76. Boehm H. P., Discussions Faraday Soc., 52, 264 (1971).
77. Primet M., Pichat P., Mathieu M.-V., J. Phys. Chem., 75, 1221 (1971).
78. Parfitt G. D., Ramsbotham J., Rochester C. H., Trans. Faraday Soc., 67, 841 (1971).
79. Parfitt G. D., Ramsbotham J., Rochester C. H., Trans. Faraday Soc., 67, 1500 (1971).
80. Lieflander M., Stober W., Z. Naturforsch., 156, 411 (1960).
81. Hollabaugh C. M., Chessick J. J., J. Phys. Chem., 65, 109 (1961).
82. Day R. E., Parfitt G. D., Peacock J., Discussions Faraday Soc., 52, 215 (1971).
83. Jones P., Hockey J. A., Trans. Faraday Soc., 67, 2679 (1971).
84. Боресков Г. К., Discussion Faraday Soc., 41, 263 (1966).
85. Mazdiyani K. S., Lynch C. T., Smith T. S., J. Am. Chem. Soc., 50, 532 (1967).
86. Clearfield A., Rev. Pure Appl. Chem., 14, 91 (1964).
87. Рейнтен X. Т., в сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 332.
88. Livage J., Vign D., Mazieres C., Reactivity of Solids: Proc. 6th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids (J. W. Mitchell, R. C. DeVries, R. W. Roberts, P. Cannon, eds), Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 271.
89. Garvie R. C., J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965).
90. Cypres R., Wollasi R., Raucq J., Ber. Deut. Keram. Ges., 40, 527 (1963).
91. Teufer G., Acta Cryst., 15, 1187 (1962).
92. Третьяков И. Е., Поздняков Д. В., Оранская О. М., Филимонов В. И., ЖФХ, 44, 1077 (1970).
93. Anderson P. J., Horlock R. F., Trans. Faraday Soc., 58, 1993 (1962).



94. *Horlock R. F., Morgan P. L., Anderson P. J.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 721 (1963).
95. *Anderson P. J., Morgan P. L.*, Trans. Faraday Soc., **60**, 930 (1964).
96. *Anderson P. J., Horlock R. F., Oliver J. F.*, Trans. Faraday Soc., **61**, 2754 (1965).
97. *Де Влессхоуэр В. Ф. И. М.*, в сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 285.
98. *Mikhail R. Sh., Nashed Sh., Khalil A. M.*, Discussions Faraday Soc., **52**, 187 (1971).
99. *Ramsay L. D. F.*, Discussions Faraday Soc., **52**, 49 (1971).
100. *Nelson R. L., Hale J. W.*, Discussions Faraday Soc., **52**, 77 (1971).
101. *Malinowski S., Szczepanska S., Bielanski A., Stoczynski J.*, J. Catalysis, **4**, 324 (1965).
102. *Tench R. J., Giles D., Kibblewhite J. F. J.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 854 (1971).
103. *Mikhail R. Sh., Fahim R. B.*, J. Appl. Chem., **17**, 147 (1967).
104. *Fahim R. B., Gabr R. M., Mikhail R. Sh.*, J. Appl. Chem., **20**, 216 (1970).
105. *Holmes H. F., Fuller E. L., Secoy C. H.*, J. Phys. Chem., **72**, 2293 (1968).
106. *Holmes H. F., Fuller E. L., Gammage R. B., Secoy C. H.*, J. Coll. and Interface Sci., **28**, 421 (1968).
107. *Fuller E. L., Holmes H. F., Secoy C. H.*, J. Phys. Chem., **70**, 1633 (1966).
108. *Holmes H. F., Secoy C. H.*, J. Phys. Chem., **69**, 151 (1965).
109. *Knozinger H.*, Discussions Faraday Soc., **52**, 278 (1971).
110. *Breyse M., Claudet B., Prette M., Veron J.*, J. Catalysis, **24**, 106 (1972).
111. *Tanabe K., Katayama M.*, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., **7**, 106 (1959).
112. *Ryland L. B., Tamele M. W., Wilson J. N.*, Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 7, 1960, p. 1.
113. *Hall W. K., Leftin H. P., Cheselske F. J., O'Reilly D. E.*, J. Catalysis, **2**, 506 (1963).
114. *Basila M. R., Kanter T. R., Rhee K. H.*, J. Phys. Chem., **68**, 3197 (1964).
115. *Thomas C. L.*, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
116. *Weisz P. B.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **21**, 175 (1970).
117. *Leonard A., Suzuki S., Fripiat J. J., de Kimpe C.*, J. Phys. Chem., **68**, 2608 (1964).
118. *Fripiat J. J., Leonard A., Uytterhoeven J. B.*, J. Phys. Chem., **69**, 3274 (1965).
119. *Leonard A. J., Ratnasamy P., Declerck F. D., Fripiat J. J.*, Discussions Faraday Soc., **52**, 98 (1971).
120. *Uytterhoeven J. B., Christner L. G., Hall W. K.*, J. Phys. Chem., **69**, 2117 (1965).
121. *Облад А., Муликен Т., м.л. Мулис Г.*, в сб. «Катализ в органической химии», ИЛ, М., 1953, стр. 185.
122. *Parry E. P.*, J. Catalysis, **2**, 371 (1963).
123. *Mapes J. E., Eischens R. P.*, J. Phys. Chem., **58**, 1059 (1954).
124. *Basila M. R., Kanter T. R.*, J. Phys. Chem., **70**, 168 (1966).
125. *Haldeman R. G., Emmett P. H.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2917 (1956).
126. *Hall W. K., Larson J. G., Gerberich H. R.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3711 (1963).
127. *Basila M. R.*, J. Phys. Chem., **66**, 2223 (1962).
128. *Панченков Г. М., Колесников И. М.*, ЖФХ, **44**, 900 (1970).
129. *Trayward P., Orsini L.*, Comptes Rendus, **252**, 873 (1961).
130. *Дэиско В. А.*, Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 422.

131. *Benesi H. A.*, J. Phys. Chem., **61**, 970 (1967), J. Am. Chem. Soc., **78**, 5490 (1956).
132. *Sato M., Aonuma T., Shiba T.*, Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 396.
133. *Shibata K., Kiyoura T.*, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., **19**, 35 (1971).
134. *Shibata K., Kiyoura T., Tanabe K.*, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., **18**, 179 (1970).
135. *Nagarajan V., Kuloor N. R.*, Indian J. Tech., **4**, 46 (1966).
136. *Dzdzistaw C.*, Zesz. Nauk Politech. Slask. Chem., **1968**, 3.
137. *Хэнсфорд Р.*, в сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», М., ИЛ, 1955, стр. 479.
138. *Plank J. C.*, J. Coll. Sci., **2**, 413 (1947).
139. *Pepe F., Stone F. S.*, Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 137.
140. *Venuto P. B., Landis P. S.*, Advan. Catalysis, **18**, 259 (1968).
141. *Barrer R. M.*, Endeavour, **23**, 122 (1964).
142. *Meier W. M.*, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 10.
143. *Breck D. W.*, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 47.
144. *Wise W. S., Nokleberg W. J., Kokinos M.*, Amer. Mineral., **54**, 887 (1969).
145. *Mainwaring D. E.*, Proc. Roy. Soc. Austral. Chem. Inst., **40**, 293 (1973).
146. *Pickert P. E., Rabo J. A., Dempsey E., Shomaker V.*, Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 714.
147. *Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Shomaker V.*, Discussion Faraday Soc., **41**, 328 (1966).
148. *Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E.*, Actes du Deuxieme Congr. de Catalyse, Editions Technip, Paris, 1961, p. 2055.
149. *Barrer R. M.*, Nature, **164**, 112 (1949).
150. *Keough A. H., Sand L. B.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3536 (1961).
151. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., **72**, 2594 (1968).
152. *McDaniel C. V., Maher P. K.*, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, 1968, p. 186.
153. *Peri J. B.*, Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 329.
154. *Beaumont R., Pichat P., Barthomeuf D., Trambouse Y.*, Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 343.
155. *Kipling J. J.*, Quart. Rev., **10**, 1 (1956).
156. *Дубинин М. М.*, Quart. Rev., **9**, 101 (1955); И. Усп. хим., **24**, 3 (1955).
157. *Courty C.*, Charbons Active, Gauthier-Villars, Paris, 1952.
158. *Mantell C. L.*, Industrial Carbon, Van Nostrand, New York, 1946.
159. *Hassler J. W.*, Active Carbon, Chemical Publishing Co., New York, 1951.
160. *Gibson J., Riley H. L.*, Fuel, **21**, 36 (1942).
161. *Ван дер Плас Т.*, в сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 436.
162. *Ross S., Oliver J. P.*, On Physical Adsorption, Interscience, New York, 1964, p. 199.
163. *Kuroda H., Akamatu H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 142 (1959).
164. *Trimin D. L., Cooper B. J.*, Chem. Comm., **1970**, 477.
165. *Henning G. R.*, Proc. Conf. Carbon 5th, Pergamon, London, 1962, p. 143.
166. *Healey F. H., Yu Y. F., Chessick J. J.*, J. Phys. Chem., **59**, 399 (1955).
167. *Kraus G.*, J. Phys. Chem., **59**, 343 (1955).
168. *Harrison D. P., Rase H. F.*, Ind. Eng. Chem., **43**, 1167 (1969).
169. *Bernard J. R.*, Ph. D. Thesis, Univ. of Lyon, France, 1972.

170. Тюренкова О. А., ЖФХ, 43, 2088 (1969).
171. Тюренкова О. А., Волкова Е. В., ЖФХ, 43, 2824 (1969).
172. Тюренкова О. А., Жакин В. П., ЖФХ, 44, 379 (1970).
173. Ланкин С. Ф., Тюренкова О. А., ЖФХ, 43, 150 (1969).
174. Тюренкова О. А., Чимарова Л. А., ЖФХ, 44, 2278 (1970).
175. Тюренкова О. А., Чимарова Л. А., ЖФХ, 44, 375 (1970).
176. Тюренкова О. А., ЖФХ, 43, 135 (1969).
177. Сокольский Д. В., Тюренкова О. А., Чимарова Л. А., ЖФХ, 43, 1168 (1969).
178. Тюренкова О. А., Чимарова Л. А., ЖФХ, 44, 88 (1970).
179. Lazcano L. R., Ph. D. Thesis, Univ. of Lyon, France, 1971.
180. Французск. пат. №№ 1583037, 1583593, 1583591.
181. Wolf E. J., Separation Methods in Organic Chem. and Biochem., Academic Press, New York, 1969.
182. Muller K., Chung C. C., Surface Sci., 14, 39 (1969).
183. Poppe H., Elliot A. C., Surface Sci., 24, 149 (1971).
184. Шишелова Т. И., Мерсик М. С., Байковская Е. С., Ж. прикл. спектроскопии, 11, 921 (1969).
185. Brauer K. H., Simon D., Acta Cryst., 21, A192 (1966).
186. Sella C., Trillat J. J., Single Crystal Films (M. H. Francombe, H. Sato, eds), Pergamon Press, London, 1961, p. 201.
187. Baker B. G., Bruce L. A., Trans. Faraday Soc., 64, 2533 (1968).
188. MacIver D. S., Tobin H. H., Barth R. T., J. Catalysis, 2, 485 (1963); MacIver D. S., Willmot W. H., Bridges J. M., J. Catalysis, 3, 502 (1964).

## Массивные металлические катализаторы

Катализаторы, содержащие металл в массивном, а не тонкодисперсном или высокодисперсном состоянии, в основном применяются для лабораторных исследований, целью которых является выяснение связи каталитической активности с природой металла или состоянием его поверхности, доступной для газообразного реагента. По сравнению с обычными нанесенными катализаторами массивные металлические образцы позволяют много легче регулировать структуру поверхности, ее состав. Тем не менее следует всегда помнить, что каталитическая активность массивных катализаторов может отличаться от активности высокодисперсных образцов в той мере, в какой размер металлических частиц влияет на протекание каталитического процесса. Кроме того, чистые и промышленные катализаторы различаются и в других отношениях. Однако, проводя подобные сопоставления, можно глубже изучить механизм каталитических реакций (одно из обстоятельств, оправдывающих применение массивных катализаторов). Хотя для массивных металлических катализаторов в литературе приводятся многочисленные данные, полученные при несоблюдении достаточного контроля за составом и структурой поверхности, с точки зрения возможностей современных методов продолжение такого рода исследований мало оправдано. Загрязнение поверхности в настоящее время обычно можно устранить тем или иным путем, а для значительного числа металлов возможен также контроль и за структурой поверхности.

Необходимо подчеркнуть, что независимо от того, насколько тщательно подготовлен образец, нельзя а priori решать, какова его степень чистоты и какова его структура. Всегда следует убедиться в чистоте поверхности, используя все доступные способы, в том числе измерение работы выхода, оже-электронную спектроскопию (ОЭС) и дифракцию медленных электронов (ДМЭ).

Структуру поверхности необходимо исследовать непосредственно, используя электронную микроскопию — методы реплик, декорирования и сканирования поверхности. Конечно, получая электронно-микроскопические снимки образцов перед их использованием в качестве катализаторов, на них неизбежно наносят поверхностные загрязнения. Можно исследовать образцы и после реакции, но, учитывая возможность влияния самой реакции на структуру поверхности, исходную структуру следует контролировать на параллельном образце.

Данные ДМЭ, полученные для тщательно приготовленных и хорошо отожженных чистых монокристаллов с гранями низких индексов, показывают, что действительная структура поверхности почти всегда соответствует такому положению атомов, которое можно ожидать, основываясь на известной объемной структуре кристалла. Вследствие этого имеет смысл подробнее остановиться на идеальных поверхностных структурах.

Можно ожидать, что поверхностный атом, имея меньшее число соседей, чем объемный, должен связываться менее прочно, и это подтверждают данные температурной зависимости рефлексов ДМЭ и мёссбауэровские спектры высокодисперсных металлов. Для граней (100), (110) и (111) металлов с г. ц. к. и о. ц. к. структурами (Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Ir, Pb, W, Mo, Cr, Nb) отношение дебаевских температур поверхностных и объемных атомов составляет 0,4—0,85 [1, 2], а среднеквадратичные амплитуды колебаний, перпендикулярных поверхности, в 1,2—2,5 раза больше амплитуд колебаний объемных атомов. Из-за ангармоничности атомных колебаний увеличение их амплитуды приводит к растяжению поверхностных слоев в направлении, перпендикулярном поверхности. Степень растяжения, однако, относительно мала: не превышает 5% [3], а более вероятно 1—2% [4]. В то же время для грани (110) алюминия (непереходного металла), по-видимому, наблюдается сжатие поверхностных слоев, достигающее 10—15% [5]. Причина такого поведения алюминия неизвестна. Для трех металлов — золота, платины и иридия — методом ДМЭ обнаружена перестройка поверхностных слоев, стабильная при комнатной температуре и соответствующая, по-видимому, отсутствию на поверхности примесей [6, 7]. После очистки ионной бомбардировкой и отжига грани (100) этих металлов дают картины ДМЭ, которые можно объяснить перестройкой самого внешнего слоя металлических атомов. На грани (100) Pt наблюдаются дифракционные картины от двух структур внешнего слоя — (1×2) и (1×5), а на гранях (100) Au и Ir — от одной структуры (1×5). Структура (1×5), несомненно, возникает от совмещения решетки грани (100) подложки и решетки внешнего слоя, представляющей собой несколько сжатую структуру C(1×2). Обе структуры наблю-

даются на оже-чистых поверхностях металлов. Кроме того, поверхностная структура (1×5) наблюдается на грани (100) золота, эпитаксиально осажденного (напыленного) на серебре в условиях, когда количество примесей, как можно ожидать, весьма низко. Метод ОЭС имеет нижний предел обнаружения, эквивалентный приблизительно 0,1% монослоя примеси, поэтому возможно, что эти структуры стабилизированы примесью. Ясно, однако, что необходимый для этого уровень примесей очень мал. Модельные расчеты по энергии грани (100) кристаллического аргона показывают, что перестройка самого внешнего слоя в структуру C(1×2) требует весьма умеренных энергетических затрат и новая структура может стабилизироваться атомами поверхностной примеси [8]. Независимо от того, является ли перестройка граней (100) Pt, Au и Ir внутренним свойством чистых металлов или стабилизируется примесями, очевидно, что происходит она необычайно легко, по-видимому, потому, что зависимость энергии связей от их направленности для этих металлов меньше, чем для других.

## 1. ИДЕАЛЬНЫЕ ГРАНИ

Сначала целесообразно рассмотреть идеальные плоские грани, образующиеся при делении кристалла вдоль определенной плоскости. Поскольку в простейшей модели молекулярной структуры кристалла атомы имеют вид шаров, структуру идеальной поверхности можно представить как ряд окружностей. Имеется подробный атлас моделей наиболее важных идеальных граней вплоть до восьмого порядка для о. ц. к., г. ц. к. и г. п. у. кристаллических структур (а также для структур алмаза и поваренной соли) [9]. В о. ц. к. и г. ц. к. кристаллах структура поверхностной грани однозначно определяется индексами ( $hkl$ ) плоскости, вдоль которой делят кристалл. Однако для структур г. п. у., алмаза и поваренной соли это не обязательно. Так, например, хотя в г. п. у. структуре металлов (и структуре алмаза) все атомы химически идентичны, их можно в зависимости от окружения разбить на две группы: для каждой плоскости ( $hkl$ ) г. п. у. металла, если сумма ( $2h + 4k + 3l$ ) не кратна шести, образуются две разные грани.

Наибольшее значение для металлов имеют в большинстве случаев идеальные грани первого и второго порядков, которые представлены на рис. 1—11 для о. ц. к., г. ц. к. и г. п. у. кристаллических структур. Кристаллические структуры, параметры решеток и расстояния между ближайшими атомами наиболее важных металлов приведены в табл. 1 приложения 1.

Из рассмотрения рис. 1—11 видно, что поверхностные атомы имеют разное число ближайших соседей. В объеме у атома

число ближайших соседей фиксировано, но поверхностный атом теряет некоторое количество соседей, и у него появляются ненасыщенные связи. Таким образом, каждый атом поверхности весьма просто можно характеризовать числом ненасыщенных связей или числом ближайших соседей; кроме того, каждая поверхностная элементарная ячейка также характеризуется числом ненасыщенных связей, и, если принять, что энергия когезии кристалла приближенно выражается взаимодействиями только между ближайшими соседями, число ненасыщенных связей на единице поверхности является мерой поверхностной энергии. Качественно число ненасыщенных связей или число ближайших соседей поверхностного атома, как можно ожидать, связано также с его реакционной способностью и способностью к поверхностной миграции и испарению.

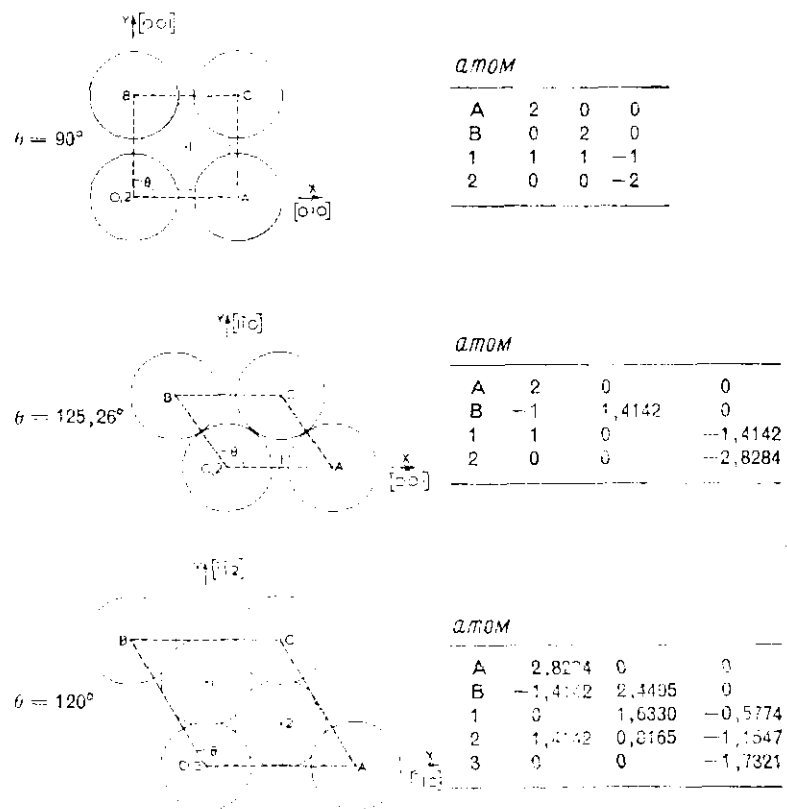


Рис. 1. Грани о.в.к. структуры: (100) сверху, (110) в середине и (111) внизу.

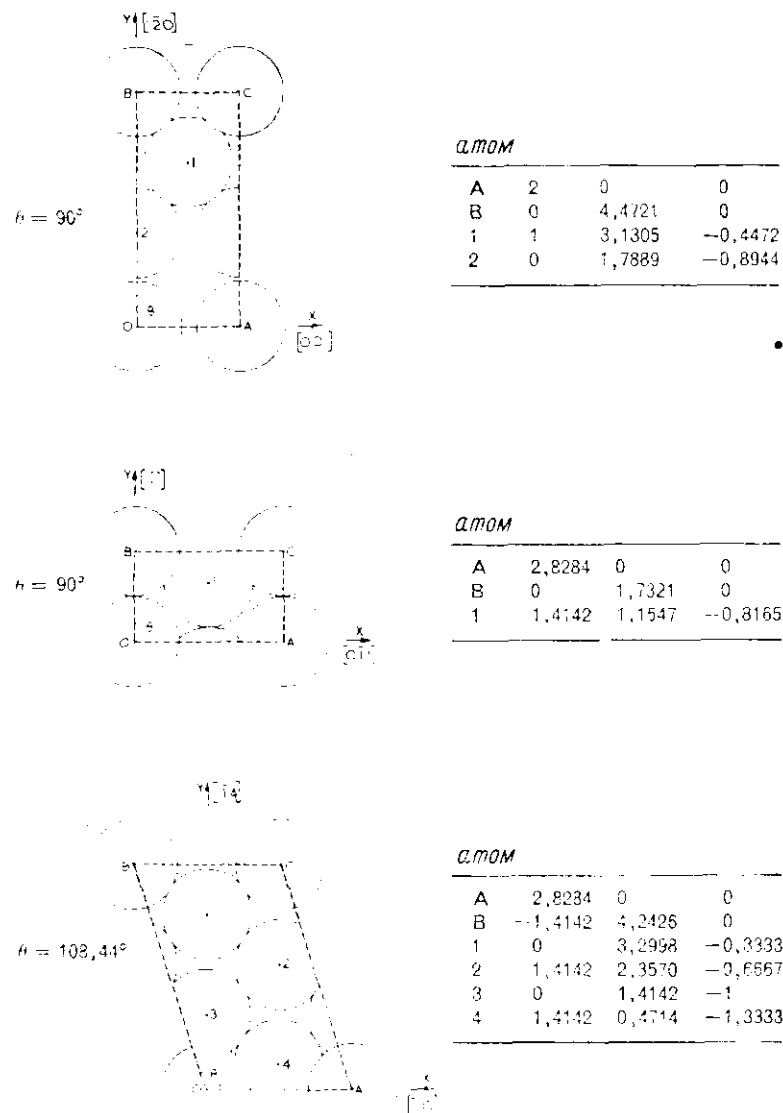


Рис. 2. Грани о.в.к. структуры: (210) сверху, (211) в середине и (221) внизу.

Обозначим  $N_i$  число атомов примитивной поверхностной ячейки, которые имеют  $i$  ближайших соседей, и  $n_i$  — число атомов с  $i$  ближайшими соседями на единице поверхности. Тогда

$$n_i = N_i / s, \quad (1)$$

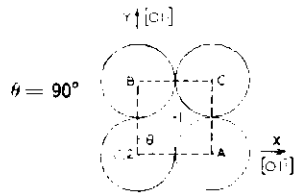
где  $s$  — площадь примитивной поверхностной ячейки, равная

$$s = \frac{1}{2} Q a^2 (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \text{ (о. ц. к.)}$$

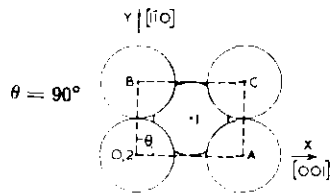
$$s = \frac{1}{4} Q a^2 (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \text{ (г. ц. к.)}$$

$$s = a c (h^2 + h k + k^2 + 3/2 a^2 / 4 c^2)^{1/2} \text{ (г. п. у.)} \quad (2)$$

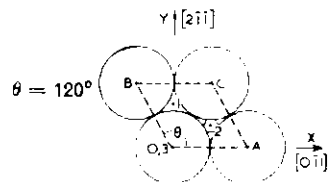
где  $Q=1$  при нечетных значениях всех индексов  $h, k, l$  для г. ц. к. структуры и при четных значениях суммы индексов  $h+k+l$  для о. ц. к. структуры; во всех остальных случаях  $Q=2$ .



атом				
A	1,4142	0	0	
B	0	1,4142	0	
1	0,7071	0,7071	-1	
2	0	0	-2	

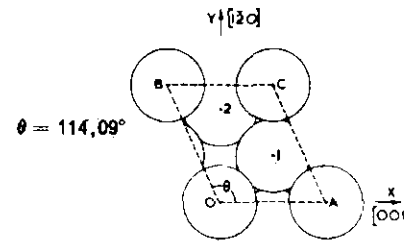


атом				
A	2	0	0	
B	0	1,4142	0	
1	1	0,7071	-0,7071	
2	0	0	-1,4142	

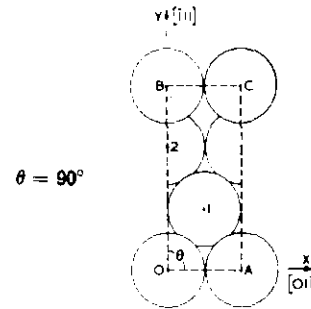


атом				
A	1,4142	0	0	
B	-0,7071	1,2247	0	
1	0	0,8165	-1,1547	
2	0,7071	0,4082	-2,3094	
3	0	0	-3,4641	

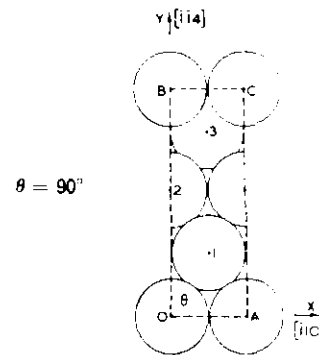
Рис. 3. Грани г. ц. к. структуры: (100) вверху, (110) в середине и (111) внизу.



атом				
A	2	0	0	
B	-1	2,2361	0	
1	1	0,8944	-0,4472	
2	0	1,7889	-0,8944	

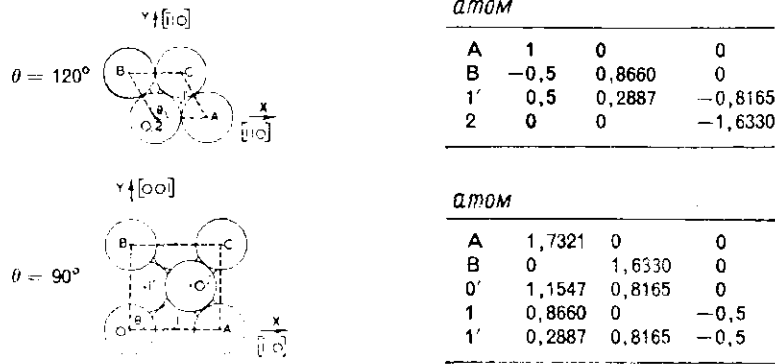


атом				
A	1,4142	0	0	
B	0	3,4641	0	
1	0,7071	1,1547	-0,4082	
2	0	2,3094	0,8165	



атом				
A	1,4142	0	0	
B	0	4,2426	0	
1	0,7071	1,1785	-0,3333	
2	0	2,3570	-0,6667	
3	0,7071	3,5355	-1	

Рис. 4. Грани г. ц. к. структуры: (210) вверху, (211) в середине и (221) внизу.



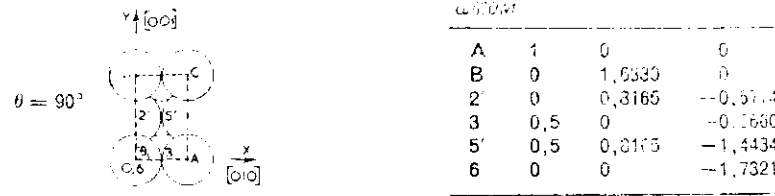
атом

A	1	0	0
B	-0,5	0,8660	0
1'	0,5	0,2887	-0,8165
2	0	0	-1,6330

атом

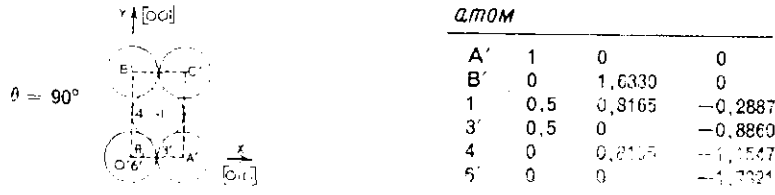
A	1,7321	0	0
B	0	1,6330	0
0'	1,1547	0,8165	0
1	0,8660	0	-0,5
1'	0,2887	0,8165	-0,5

Рис. 5. Грани г. п. у. структуры: (001),  $0 \leq \delta < 1/2$  вверх; (110) вниз.



атом

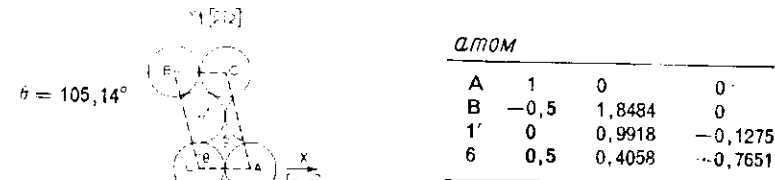
A	1	0	0
B	0	1,6330	0
2'	0	0,3165	-0,5714
3	0,5	0	-0,1660
5'	0,5	0,3165	-1,4434
6	0	0	-1,7321



атом

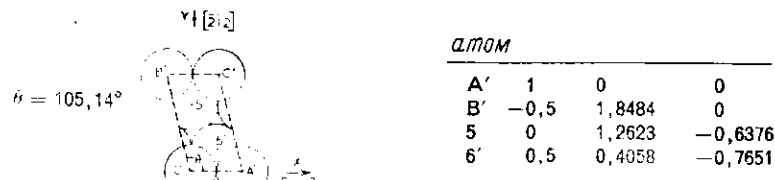
A'	1	0	0
B'	0	1,6330	0
1	0,5	0,3165	-0,2887
3'	0,5	0	-0,8860
4	0	0,3165	-1,1547
5'	0	0	-1,7321

Рис. 6. Грани г. п. у. структуры: (100),  $0 \leq \delta < 1/3$  вверх; (100),  $1/3 \leq \delta < 1$  вниз.



атом

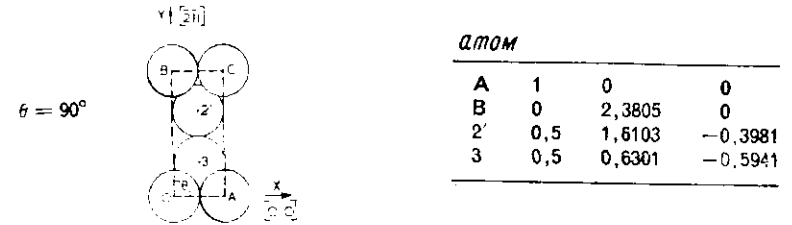
A	1	0	0
B	-0,5	1,8484	0
1'	0	0,9918	-0,1275
6	0,5	0,4058	-0,7651



атом

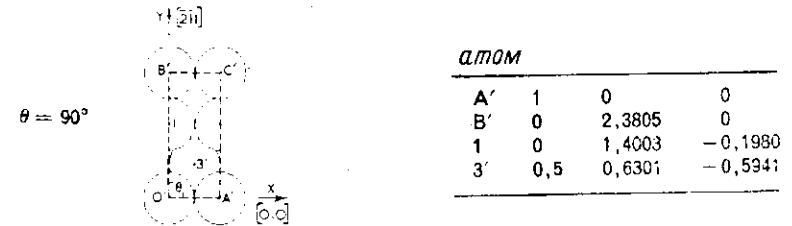
A'	1	0	0
B'	-0,5	1,8484	0
5	0	1,2623	-0,6376
6'	0,5	0,4058	-0,7651

Рис. 7. Грани г. п. у. структуры: (101),  $0 \leq \delta < 1/6$  вверх; (101),  $1/6 \leq \delta < 1$  вниз.



атом

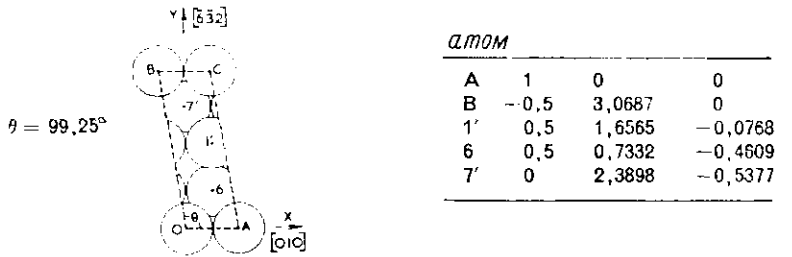
A	1	0	0
B	0	2,3805	0
2'	0,5	1,6103	-0,3981
3	0,5	0,6301	-0,5941



атом

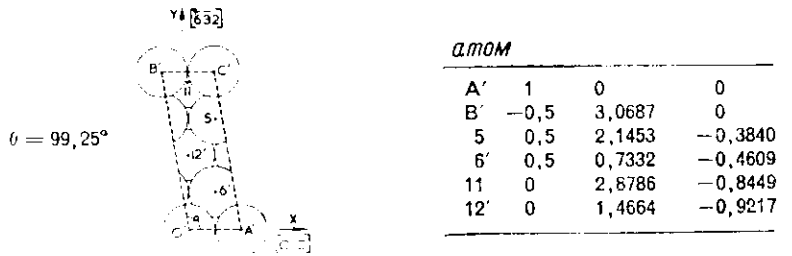
A'	1	0	0
B'	0	2,3805	0
1	0	1,4003	-0,1990
3'	0,5	0,6301	-0,5941

Рис. 8. Грани г. п. у. структуры: (102),  $0 \leq \delta < 1/3$  вверх; (102),  $1/3 \leq \delta < 1$  вниз.



атом

A	1	0	0
B	-0,5	3,0687	0
1'	0,5	1,6565	-0,0768
6	0,5	0,7332	-0,4609
7'	0	2,3898	-0,5377



атом

A'	1	0	0
B'	-0,5	3,0687	0
5	0,5	2,1453	-0,3840
6'	0,5	0,7332	-0,4609
11	0	2,8786	-0,8449
12'	0	1,4664	-0,9217

Рис. 9. Грани г. п. у. структуры: (103),  $0 \leq \delta < 1/6$  вверх; (103),  $1/6 \leq \delta < 1$  вниз.

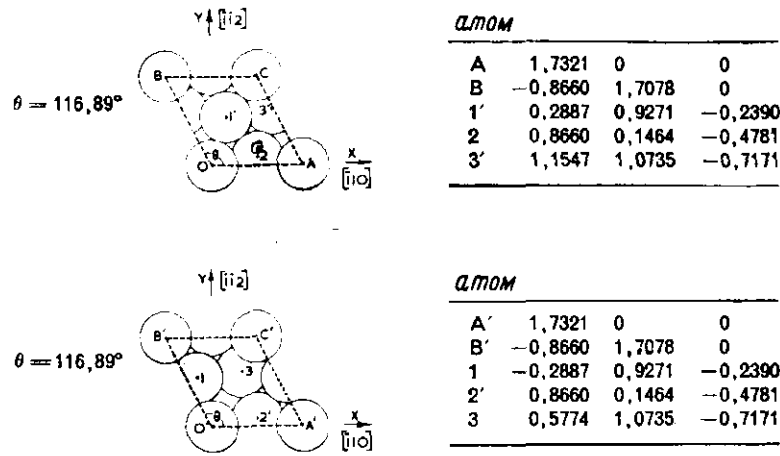


Рис. 10. Грани г. п. у. структуры: (111),  $0 \leq \delta < 1/2$  вверх; (111),  $1/2 \leq \delta < 1$  вниз.

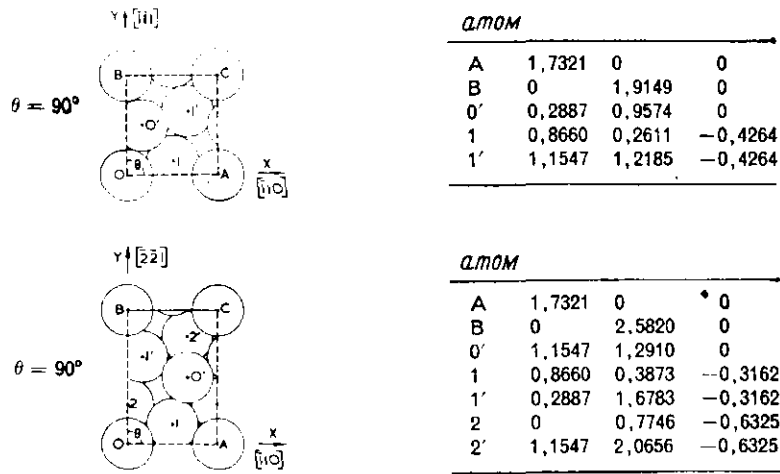


Рис. 11. Грани г. п. у. структуры: (112) вверх, (114) вниз.

Рис. 1—11. Проекция примитивных элементарных ячеек для разных граней: кроме поверхностных, показаны некоторые атомы следующего слоя, вид сверху [9]. В таблицах приведены координаты центров разных атомов относительно атома 0 соответственно по осям OX, OY, приведенным на рисунках, и по оси OZ, расположенной перпендикулярно поверхности. Для о.ц.к. и г.ц.к. структур расстояния выражены в единицах  $a/2$ , где  $a$  — параметр решетки нормальной кубической элементарной ячейки. Для г. п. у. структуры расстояния выражены в единицах  $a$  и принято, что отношение осей имеет идеальное значение  $\sqrt{3}/2$ . Два индекса у одного атома означают, что непосредственно под первым атомом находится второй.

Таблица 1  
Количество атомов  $N_i$  с  $i$  ближайшими соседями в примитивной элементарной ячейке на поверхности разных граней

Структура	Тип грани	$i$	$N_i$	$i$	$N_i$	$i$	$N_i$
О. ц. к.	(100)	4	1	4	1	7	1
	(110)	6	1	5	1	7	1
	(111)	7	2	6	1	8	1
	(210)	6	1	7	1	6	1
	(211)	7	2	7	1	7	1
Г. ц. к.	(100)	8	1	7	1	9	1
	(110)	11	1	9	1	11	1
	(111)	9	1	10	1	10	1
	(210)	11	1	11	1	10	1
	(211)	10	1	11	1	10	1
Г. п. у. <sup>a</sup>	(001), т. с.	9	1	9	1	9	1
	(100)	6	1	10	1	7	1
	(101)	10	1	8	1	11	1
	(102)	8	1	11	1	9	1
	(103)	10	1	11	1	10	1
	(110)	8	1	11	1	11	1
	(111)	11	1	10	1	10	1
	(112)	11	1	10	1	10	1
	(114)	11	1	11	1	10	1

<sup>a</sup> Для удобства приведено также четырехиндексное обозначение граней.

Значения  $N_i$  для разных граней приведены в табл. 1. Очевидно, что число ненасыщенных связей ( $j$ ) и число ближайших соседей ( $i$ ) связано выражением

$$i + j = z, \quad (3)$$

где  $z$  — число ближайших соседей атома в объеме кристалла. Напомним, что для г.ц.к. и г.п.у. структур  $z=12$ , а для о.ц.к. структуры  $z=8$ .

Г. п. у. решетка имеет два кристаллографически различных типа атомов (например,  $l$  и  $m$ ), поэтому точное расположение плоскости, разделяющей кристалл с образованием грани, требует дополнительного определения. С этой целью на рис. 5—11 и в табл. 1 использован параметр  $\delta$ , характеризующий разделяющую плоскость ( $hkl$ ) с помощью неравенства

$$hx + ky + lz \leq \delta \quad (0 \leq \delta < 1), \quad (4)$$

где для г. п. у. структуры нулевому значению для атомов типа  $l$  соответствуют координаты  $0, 0, 0$ , а для атомов типа  $m$  —  $1/3, 2/3, 1/2$ .

Из диаграмм, представленных на рис. 1—11, видно, что высокоиндексные грани можно рассматривать как состоящие из регулярного ряда террас и моноатомных ступенек; последние часто содержат регулярно расположенные уступы, а террасы представляют собой, в сущности, низкоиндексные грани.

## 2. МЕТАЛЛЫ БЕЗ НОСИТЕЛЯ \*

В данном разделе рассматриваются металлические катализаторы, изготавливаемые в виде проволоки, фольги, пластин, дисков, лент и т. д. Монокристаллы также имеют указанные формы, и большинство последних исследований, в которых применялись массивные металлические катализаторы без носителя, как раз выполнено с использованием монокристаллов с известной ориентацией граней.

Макроскопическая шероховатость поверхности металлических образцов зависит от способа обработки их поверхности. Ниже перечислены механические методы доводки и соответствующие им степени микрошероховатости, приближенно выраженные величиной  $h_{cp}$  — средним отклонением профиля поверхности от идеально гладкой плоскости: полированная сталь,  $\sim 30$  нм; высококачественная шлифовка, 50—750 нм; шлифовка среднего качества, 200—1500 нм. Для сравнения на рис. 12 и 13 приведены

\* Фирма-поставщик сверхчистых металлов в виде проволоки, фольги, монокристаллов, дисков и т. д.: "Johnson Matthey", Engelhard Industries", "Materials Research Corp".

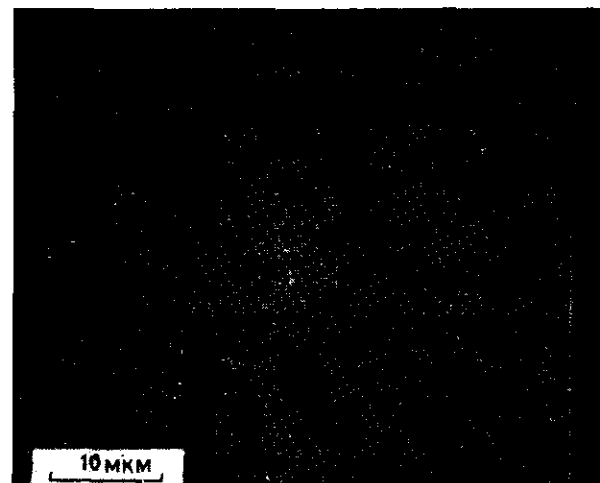


Рис. 12. Растровый электронно-микроскопический снимок грани (110) W, полученной электрополировкой и очищенной попеременной бомбардировкой ионами и термодесорбцией с последующим отжигом до получения оптимальных картин ДМЭ.

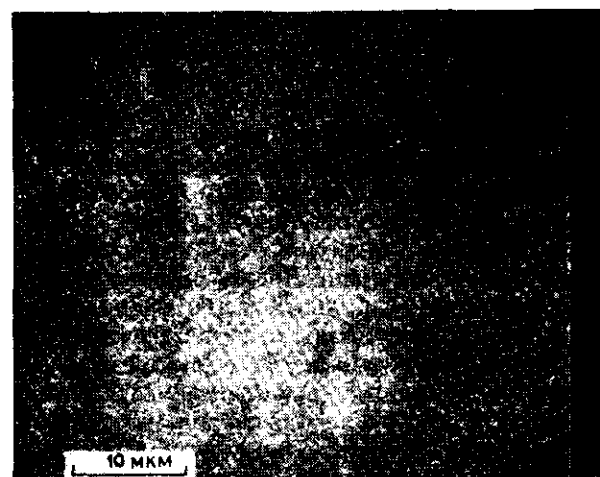


Рис. 13. Растровый электронно-микроскопический снимок грани (111) Ni. Условия получения те же, что и для грани вольфрама на рис. 12.



растровые электронно-микроскопические снимки граней (110) вольфрама и (111) никеля, приготовленных электрополировкой и очищенных попеременной ионной бомбардировкой и термодесорбцией с последующим отжигом до получения оптимальных картин ДМЭ. При использованном увеличении ( $\times 2000$ ) грани выглядят относительно гладкими, хотя ниже предела разрешения можно ожидать отклонения от этой лишенной характерных черт картины (см. ниже).

Поликристаллические образцы давно используют в лабораторных исследованиях; многочисленные примеры можно найти в обзоре Бонда [10]. Такие образцы, получаемые волочением (проволока) или прокаткой (фольга), в результате механической обработки приобретают обычно преимущественную ориентацию кристаллитов. Например, оси [110] кристаллитов вольфрама, как правило, ориентированы по оси проволоки; после нагревания до высокой температуры происходит рекристаллизация, и если ее проводить в контролируемых условиях, можно на относительно большом расстоянии по длине проволоки получить монокристаллические участки [11].

Чаще всего металлические монокристаллы получают в виде брусков или стержней методами кристаллизации или вытягивания из расплава. Иногда выращивают кристаллы из газовой фазы (например, цинк) или применяют транспортную реакцию в газовой фазе (вольфрам из его гексахлорида [12]). Чтобы получить определенную грань, кристалл обычно разрезают или обрабатывают на станке. Минимальные структурные повреждения вызывают искровая эрозия и кислотный распил, после которых обычно проводят механическое и электрополирование. Режимы электрополирования описаны в литературе [13]. Вырезанные образцы чаще всего имеют вид пластины, фольги или диска, но только весьма тугоплавкие металлы достаточно прочны, чтобы изготовленные из них пластины толщиной менее 0,5 мм обладали необходимыми механическими свойствами.

Очевидно, что в случае монокристаллов, если рассматривать всю поверхность образца, довольно трудно быть уверенным, что образец имеет только один или преимущественно один тип граней. Это приблизительно выполняется для очень тонких пластин или фольги, если обе их стороны имеют один тип граней, а площадь краев относительно мала. Если такой тип образцов неприемлем, то можно целиком вырезать кристалл определенной симметрии (например, куб или прямоугольную призму с шестью идентичными гранями для металлов кубической структуры). Однако этот метод весьма сложен и трудосмок и для металлов г. п. у. структуры ограничен определенным типом граней, например (111) с  $l=2, 4, \dots$ . Альтернативным методом является покрытие нежелательной части поверхности образца катали-

чески неактивным веществом. Поскольку применение чистых монокристаллов в качестве катализаторов предполагает использование сверхвысокого вакуума (СВВ), защитное покрытие должно быть устойчивым к термообработке в вакууме и не должно загрязнять исследуемую грань кристалла в результате диффузии или испарения. В качестве таких покрытий можно использовать окислы исследуемого металла, а также другие металлы и их окислы. Часто покрытие наносят в отдельной установке перед окончательной очисткой образца. Выбор покрытия и способа его нанесения следует проводить с учетом специфических условий эксперимента, но найти достаточно устойчивое покрытие весьма трудно, поэтому необходим контроль чистоты поверхности. В работе [14] рассматривается близкий описанному способ выделения требуемой грани: исследуемая грань находится внутри кольцевого фланца из притертого стекла и отделяется (за исключением мест контакта, по которым возможна утечка газа) таким образом от остальной части кристалла. Первоначально разработанный для этой цели прибор нуждается в усовершенствовании, с тем чтобы можно было проводить очистку кристалла и перемещение его на фланец без ухудшения вакуума, но, используя современные способы перемещения образца в условиях СВВ, это сделать не очень трудно. Более сложный метод исследования каталитической реакции, протекающей на ограниченном участке поверхности монокристалла, связан с пространственным разделением продуктов реакции. Например, если область давлений соответствует молекулярному режиму течения, можно так расположить детектор (например, масс-спектрометр), чтобы в него поступали и регистрировались только молекулы, десорбирующиеся с определенной части поверхности, к которой должен также подводиться реагент.

Вообще говоря, имеются три метода очистки поверхности: термодесорбция, ионная бомбардировка и химическая обработка; на практике два последних метода всегда применяют в сочетании с первым.

Одной термодесорбцией достаточно хорошо очистить можно относительно немногие металлы, так как для этого необходим нагрев выше 2000 К — температура, превышающая точку плавления многих металлов. При нагревании до меньших температур десорбируются слабо связанные примеси, и такая обработка является обычной при использовании других способов очистки, например ионной бомбардировки. Эффективно очистить термодесорбцией можно следующие металлы: W, Mo, Ta, Nb, Re, Os и Ir. Важно использовать возможно более чистые металлы, так как многие примеси в результате диффузии из объема концентрируются на поверхности и процесс полного удаления растворенной примеси может оказаться чрезвычайно длительным.

Наибольшие затруднения вызывает удаление серы и углерода. Даже при очень низком содержании сера в результате диффузии из объема, как правило, собирается в значительном количестве на поверхности, особенно при температурах отжига. Летучесть углерода очень мала (при 2050 К давление паров составляет  $10^{-5}$  Па, или  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст.), и он также обычно накапливается на поверхности. Удалить углерод можно обработкой кислородом. Один из таких способов предусматривает кратковременный (от нескольких минут до нескольких десятков минут) напуск кислорода до давления около  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.) при низкой температуре (до нескольких сотен градусов Цельсия), последующее вакуумирование образца и быстрый его нагрев (вспышку) для удаления адсорбированного кислорода. В некоторых случаях эту обработку необходимо повторять, так как в результате вспышки на поверхности опять может накапливаться некоторое количество углерода. Другой способ заключается в длительной (в течение нескольких часов) обработке образца при температуре выше 2300 К и давлении кислорода около  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.) с последующей термодесорбцией адсорбированного кислорода; этим методом металл очищается от углерода на значительную глубину. Углерод является существенной примесью для W, Mo и Ta, меньшее значение он имеет в случае Re, Nb, Ir и Os; известно, что вольфрам, подвергнутый жесткой термической обработке при 2500—3000 К, не полностью свободен от поверхностного углерода и для его удаления необходима кислородная обработка [15]. Необходимо всегда помнить, что в процессе высокотемпературной обработки образца в него могут переходить примеси из подложки. Поэтому по возможности подложка должна быть изготовлена из того же металла, что и образец. Закрепляя виток проволоки вокруг подложки, ее можно обезгаживать независимо от образца.

Нагревание образца осуществляется путем прямого омического нагрева, бомбардировкой электронами, высокочастотным (индукционным) нагревом или действием интенсивного светового пучка. Если применяется прямой омический нагрев, поперечное сечение образца не должно превышать 1—2 мм<sup>2</sup>, чтобы ток накала не достигал трудноконтролируемого значения. Следует использовать переменный ток, поскольку постоянный ток вызывает, как известно, фасетирование поверхности (в частности, вольфрамовой проволоки) [11, 16]. Этот процесс, наблюдаемый только при температурах ниже 2200 К, происходит, вероятно, из-за поверхностной миграции ионов вольфрама к отрицательному полюсу проволоки и вследствие преимущественной диффузии сопровождается образованием граней {110} и в меньшем количестве граней {112} и {111}.

При использовании электронной бомбардировки необходимо убедиться, что сам источник электронов не содержит примесей; следует избегать применения продажных окисных эмиттеров, содержащих окислы щелочных и щелочноземельных металлов. Электронную пушку целесообразно располагать не напротив очищаемой грани, а сзади образца или отклонять электронный пучок электростатически.

Если температура плавления металлов слишком низка, чтобы допускать эффективную термическую обработку, самым удовлетворительным способом очистки является бомбардировка ионами инертных газов, например аргона. Безусловно, этот метод применим и к тугоплавким металлам.

Бомбардировку ионами инертного газа осуществляют двумя довольно различающимися способами. По одному из них ионы инертного газа, образующиеся под действием электронного пучка, направляют к образцу с помощью напряжения, приложенного к самому образцу, или посредством отдельного ускоряющего электрода. Последний вариант ускорения предпочтителен, так как он позволяет применить такой источник ионов, который обеспечивает высокую степень коллимации ионного пучка, что позволяет свести к минимуму бомбардировку подложки. Такого типа стандартные источники ионов обычно используются в системах ДМЭ и возбуждаемой электронами ОЭС. Разные конструкции источника ионов подробно описаны в научной литературе или каталогах фирм [17, 18]. Чтобы предотвратить загрязнение образца, эмиттер электронов и очищаемую поверхность не следует располагать на одной линии. Во втором способе ионы инертного газа образуются под действием тлеющего разряда (чтобы избежать применения электронного пучка). Однако использовать этот метод нецелесообразно, так как при энергии ионов ниже 1 кэВ устойчивый режим работы, по существу, получить невозможно, а при более высокой энергии ионов наблюдается сильное нарушение структуры поверхности. Кроме того, эффективность очистки при помещении образца в тлеющий разряд сомнительна из-за возможного образования примесей в результате побочного процесса — распыления.

Очистка бомбардировкой ионами, естественно, предполагает удаление вещества с поверхности образца. При этом обычно наблюдается нарушение структуры поверхности, связанное как с внедрением атомов инертного газа в поверхностный слой, так и с изменением структуры поверхности образца. В действительности существует порог энергии ионов отдельно для процесса удаления металла и для начала нарушения структуры поверхности, причем первому процессу соответствует меньшее значение энергии [19]. Однако для всех инертных газов скорость удаления металла при энергии ионов ниже порога нарушения

структуры слишком мала, чтобы этот процесс имел практическое значение ( $\sim 1\%$  скорости для ионов с энергией 200 эВ). Поэтому приходится учитывать оба процесса и применять ионы с энергией 200—500 эВ. Так, например, порог нарушения структуры поверхности золота ионами аргона соответствует их энергии около 40 эВ, а порог нарушения структуры поверхности серебра или золота ионами ксенона — 15—25 эВ [19, 20]. Для очистки образцов переходных металлов обычно достаточно дозы  $10^{17}$  ион/мм<sup>2</sup>. Для типичных источников плотность ионного тока равна 0,05—1 мкА/мм<sup>2</sup> в зависимости от конструкции пушки, общая продолжительность бомбардировки составляет от нескольких минут до десятков минут, а используемое давление чистого газа (предварительно очищенного на геттере) колеблется в пределах  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  Па ( $\sim 10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст.). Можно применять любой инертный газ, но практически рассмотренная заслуживает только аргон, так как он самый дешевый и так как ни один другой газ не дает лучшего соотношения степени нарушения структуры поверхности и скорости удаления металла [19].

Влияние ионной бомбардировки на структуру поверхности исследовано довольно подробно [19—29]. Прежде всего при указанной обработке устраняются такие особенности микрорельефа, как царапины, выступы и углубления, так что в относительно крупном масштабе поверхность становится более гладкой. Однако в атомном масштабе явно имеются шероховатости и другие виды нарушения структуры поверхности. Поверхность поликристаллического образца из-за неодинаковой ориентации индивидуальных кристаллов складывается из различных граней. Поскольку скорость удаления металла зависит от индекса грани, с поверхности одних кристаллитов металл распыляется быстрее, чем с других, и между соседними кристаллитами образуются ступеньки. Кроме того, по границам зерен могут появляться углубления (канавки). После бомбардировки грань кристаллита, обращенная в газовую фазу, может стать иной, чем исходная, и этот эффект усиливается при условии наклонного падения ионного пучка. Все это увеличивает шероховатость поверхности. Если шероховатость поверхности необходимо свести к минимуму, предпочтительно ионный пучок направлять по нормали к поверхности. Если бомбардировке подвергаются монокристаллы, рассмотренные источники образования шероховатости отсутствуют, но нарушение структуры поверхности все же наблюдается. Нарушение структуры поверхности, вызываемое пучками с обычно применяемой для очистки энергией, состоит в образовании микрограней (фасеток) и микрокристаллитов, а также появлении на поверхности точечных дефектов и дислокаций. Этот вид нарушения структуры поверхности наблюдается и на каждой грани поликристаллического образца.

Нежелательные эффекты нарушения структуры поверхности можно устранить, выбирая оптимальные условия бомбардировки (минимальное значение энергии ионов) и проводя последующий вакуумный отжиг, который всегда очень важен. Обычно отжиг проводят в течение нескольких минут при температуре выше приблизительно половины температуры плавления металла (К). На практике может потребоваться многократное повторение цикла бомбардировка—отжиг. При бомбардировке сплава его поверхность становится однородной, но состав поверхности может отличаться от состава в объеме.

При разрезании монокристалла точность ориентации поверхности редко составляет  $\pm 0,5^\circ$ , а чаще отклонение еще больше. Практически поверхность содержит участки с несколько отличающейся ориентацией, в том числе, несомненно, участки с нулевым отклонением от номинальной ориентации. Поэтому можно ожидать, что в процессе очистки ионной бомбардировкой и отжига низкоиндексной грани, полученной разрезанием кристалла, наряду с гранями номинальной ориентации, по-видимому, образуются микрогрань с более высоким индексом или в лучшем случае с изменяющейся концентрацией ступенек. Например, исследование фотоэлектрической работы выхода показало, что отдельные грани никеля, приготовленные разрезанием монокристалла с точностью  $\pm 1^\circ$  и подвергнутые бомбардировке и отжигу до получения оптимальных картин ДМЭ, содержат плоскости с номинальным индексом в следующих количествах: (111) — 90%, (100) — 95%, (110) — 95% [30]. Отсюда следует, что метод ДМЭ не особенно чувствителен для выявления поверхностных дефектов, и это согласуется с выводами, сделанными при рассмотрении когерентной ширины электронного пучка [31].

Для обычных ионных источников и типичных расстояний от источника до образца площадь, бомбардируемая ионами аргона, не превышает 5—50 мм<sup>2</sup>. В отсутствие коллимации пучка площадь облучения возрастает, но даже в этом случае при использовании стандартного лабораторного оборудования из-за ограничений по плотности тока и однородности пучка ее величина не может превышать 500—1000 мм<sup>2</sup>. Кроме того, метод допускает только одностороннюю бомбардировку, так что за один прием, если применяют один ионный источник, можно очистить только одну сторону образца.

Несмотря на значительные усилия, затрачиваемые для получения максимально гладкой поверхности металлического кристалла, с кристаллографической точки зрения, за исключением весьма ограниченных участков, поверхность металлического кристалла, в сущности, не будет идеально плоской. Реальные поверхности включают террасы, соединенные ступеньками, а последние содержат уступы (изломы). Кроме того, отдельные атомы

могут оставлять свое обычное положение на гладком участке и образовывать «самоадсорбированный» атом и вакансию. Возможные поверхностные дефекты схематически представлены на рис. 14. Влияние моноатомных ступенек и уступов на процессе роста и испарения кристаллов установлено довольно давно [32—34], и теория роста и испарения разработана настолько, что

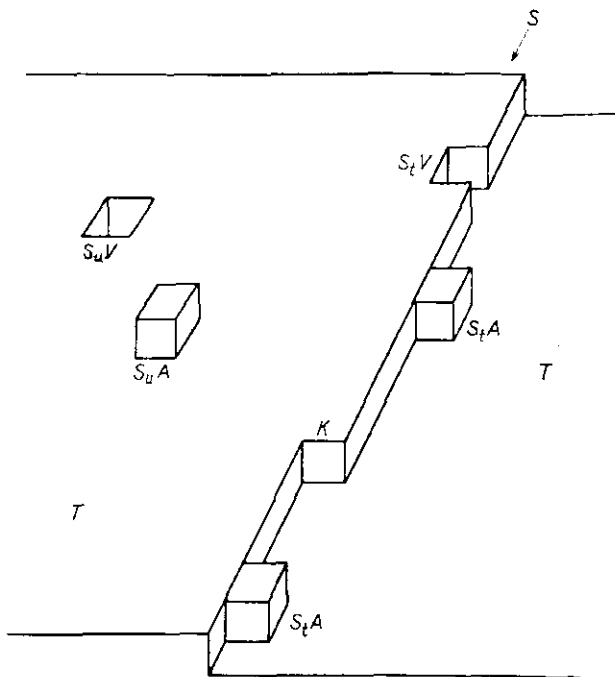


Рис. 14. Схематическое изображение поверхностных дефектов.

$S$  — ступенька,  $T$  — терраса,  $K$  — уступ на ступеньке,  $S_u V$  — вакансия на поверхности,  $S_t V$  — вакансия на ступеньке,  $S_u A$  — одиночный («самоадсорбированный») атом на поверхности,  $S_t A$  — одиночный атом на ступеньке.

существование этих поверхностных дефектов не вызывает сомнения [35—37]. Безусловно, встречаются также ступеньки и уступы с большими, чем моноатомные, размерами, но число их тем меньше, чем больше размеры.

Важно отметить, что в реальных условиях на поверхности металлов практически никогда не достигается равновесного распределения террас, уступов и ступенек и топография поверхности в основном определяется ее предисторией. Возможным исключением являются образцы, достаточно долго выдержанные при температуре, близкой к точке плавления, так как только при

таких условиях скорость установления равновесия достаточно велика. Тем не менее целесообразно рассмотреть некоторые представления равновесной теории, относящейся к этому крайнему случаю.

Равновесную теорию образования таких поверхностных дефектов, как ступеньки и уступы, для некоторых идеализированных случаев разработали Бертон, Кабрера и Франк [35, 38], а также Данинг [39]. Мы ограничимся рассмотрением дефектов на поверхности совершенного кристалла.

Представим себе, что атомы перемещаются из нормального положения на поверхности в «самоадсорбированное» состояние и образуют поверхностные вакансии; между атомами существует потенциал притяжения, и распределение совокупности «самоадсорбированных» атомов и вакансий разного размера является равновесным. Ясно, что совокупность дефектов как одного, так и другого рода образует моноатомные ступеньки с уступами. Поверхность с такими дефектами можно рассматривать как имеющую три горизонтальных уровня (дно вакансии, исходный уровень и вершина «самоадсорбированного» атома). Возможно, конечно, и большее число уровней (отвечающих более глубоким впадинам и более высоким выступам), но исследование доступно не более чем для пяти уровней. Результаты исследования Бертона, Кабреры и Франка в виде зависимости параметра  $s$ , характеризующего шероховатость поверхности, представлены на рис. 15. Параметр  $s$  можно определить как среднее число недостающих взаимодействий между ближайшими соседями (в плоскости параллельной поверхности), приходящееся на одно место поверхности. Модель относится к грани (100) простой кубической решетки и базируется на обобщении метода Бете, рассматривающего вопросы порядка—беспорядка с учетом взаимодействий только между ближайшими соседями. Полученные данные весьма близки результатам расчета с использованием относительно грубого приближения Брэгга—Уильямса [40]. Рис. 15 показывает, что параметр  $s$  почти не изменяется вплоть до температуры, соответствующей значению  $0,25\varphi/k$ , где  $\varphi$  — энергия взаимодействия пары ближайших соседей и  $k$  — константа Больцмана. Поскольку для многих металлов температура

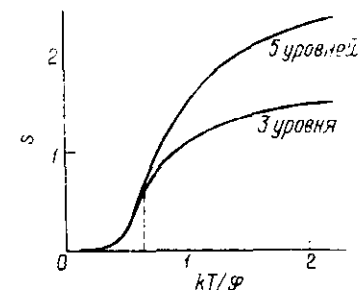


Рис. 15. Зависимость параметра шероховатости  $s$  от величины  $kT/\varphi$  для грани (100) простой кубической решетки [35].

$s$  — среднее число недостающих взаимодействий между ближайшими соседями в плоскости, параллельной поверхности, приходящееся на одно место поверхности;  $\varphi$  — энергия взаимодействия пары ближайших соседей. Кривые получены для задач с тремя и пятью уровнями.

характеризующего шероховатость поверхности, представлены на рис. 15. Параметр  $s$  можно определить как среднее число недостающих взаимодействий между ближайшими соседями (в плоскости параллельной поверхности), приходящееся на одно место поверхности. Модель относится к грани (100) простой кубической решетки и базируется на обобщении метода Бете, рассматривающего вопросы порядка—беспорядка с учетом взаимодействий только между ближайшими соседями. Полученные данные весьма близки результатам расчета с использованием относительно грубого приближения Брэгга—Уильямса [40]. Рис. 15 показывает, что параметр  $s$  почти не изменяется вплоть до температуры, соответствующей значению  $0,25\varphi/k$ , где  $\varphi$  — энергия взаимодействия пары ближайших соседей и  $k$  — константа Больцмана. Поскольку для многих металлов температура

плавления приблизительно равна  $0,2 \varphi/k$  (где  $\varphi$  равна  $1/6$  теплоты испарения), можно заключить, что при всех температурах ниже точки плавления равновесная степень шероховатости поверхности пренебрежимо мала.

Однако эти расчеты, очевидно, занижают степень шероховатости поверхности. Лучшее приближение возможно только для задачи с двумя уровнями, соответствующей распределению частично заполненного слоя «самоадсорбированных» атомов на полностью заполненном нижнем слое. Сопоставление результатов точного решения (учитывающего, однако, взаимодействие только между ближайшими соседями) и данных приближенного метода Брэгга—Уильямса [39] свидетельствует, что в обоих случаях шероховатость поверхности становится существенной при одном и том же значении  $kT/\varphi$ , хотя рассчитанный параметр шероховатости в первом случае быстрее увеличивается с температурой, чем во втором. По-видимому, можно заключить, что равновесная концентрация поверхностных дефектов данного вида пренебрежимо мала вплоть до температур, близких к температуре плавления металла.

Однако энергия, необходимая для перемещения атома из монокристаллического уступа в «самоадсорбированное» состояние на монокристаллической ступеньке, требует разрыва только одной его связи с ближайшими соседями. Итак, этот процесс протекает относительно легко и поэтому, вероятно, становится важным при сравнительно невысоких температурах, значительно ниже точки плавления металла. При этом атом на уступе г.ц.к. металла с 6 ближайшими соседями ( $i=6$ ) переходит в состояние с  $i=5$ , а аналогичный атом о.ц.к. металла ( $i=4$ ) переходит в состояние с  $i=3$ , причем уступ обязательно регенерируется, если только перемещающийся атом не был последним на ступеньке.

Ступеньки появляются и при выходе на поверхность винтовых дислокаций (рис. 16). Плотность дислокаций в металлах в зависимости от условий обработки образца колеблется в широких пределах и для тщательно приготовленных и хорошо отожженных монокристаллов обычно изменяется в интервале  $10^3$ — $10^8$   $\text{мм}^{-2}$ . Попытки коррелировать каталитическую активность с плотностью дислокаций (с учетом их влияния на топографию поверхности) были или безуспешными, или малоубедительными. Так, при изучении разложения муравьиной кислоты на пленках серебра такой корреляции найдено не было [41], а результаты Ухары и сотр. [42, 43] и Криано и др. [44] для медных и никелевых катализаторов неубедительны из-за недостаточного контроля условий эксперимента, особенно загрязнения поверхности. В большинстве случаев можно ожидать, что влияние дислокаций на каталитическую активность незначительно или по сравнению

с влиянием других поверхностных дефектов по крайней мере выражено слабо.

Как было показано выше, структура низкоиндексных граней большинства металлов близка к идеальной. Возникает вопрос, распространяется ли это на грани с высокими индексами. Задача содержит элемент неопределенности из-за известной тенденции этих граней к фасетированию или термическому «травлению». Насколько глубоко протекают эти процессы, зависит от условий, и в ряде случаев действительная структура граней с номинально высокими индексами не слишком отличается от идеальной. Исследование поверхности часто проводят методом ДМЭ [44—46];

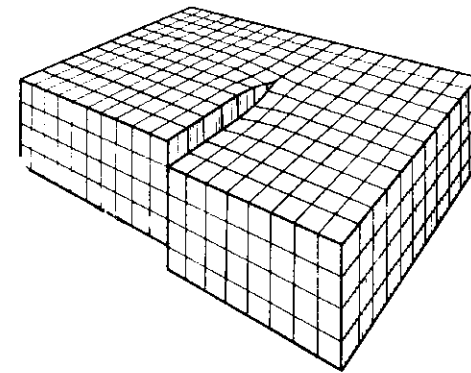


Рис. 16. Схематическое изображение выхода винтовой дислокации на поверхность.

в качестве важного примера рассмотрим свойства платины, изученной Соморджи и др. [44]. Три монокристалла, разрезанные под углом  $6,5^\circ$  к грани (111) в направлении  $[11\bar{1}]$ , под углом  $9,5^\circ$  к грани (111) в направлении  $[100]$  и под углом  $9,0^\circ$  к грани (100) в направлении  $[111]$ , подвергали стандартной очистке ионной бомбардировкой и термообработкой в вакууме вплоть до 1120 К. Формально грани можно выразить индексами (997), (755) и (911) соответственно. Общий вывод заключается в том, что картины ДМЭ от этих граней весьма близки к тем, которые можно предполагать для идеальных поверхностных структур, например представленных для двух случаев на рис. 17. Конфигурация этих структур характеризуется регулярным чередованием террас и ступенек, причем каждая терраса имеет структуру соседней низкоиндексной грани; ширина террас возрастает, а концентрация ступенек снижается с уменьшением формального индекса грани. Хотя на рис. 17 ступеньки не имеют уступов, в других случаях уступы могут присутствовать. Так, тщательное

исследование картин ДМЭ от грани с номинальным индексом (755) показывает, что на ступеньках террас имеются регулярно расположенные уступы, обусловленные, по-видимому, некоторой разориентацией граней. Этот вывод, сделанный при изучении платины, справедлив и в случае vicинальных (соседних с низкоиндексными) граней монокристалла меди, очищенного ионной бомбардировкой и вакуумной термообработкой при 770—870 К [15].

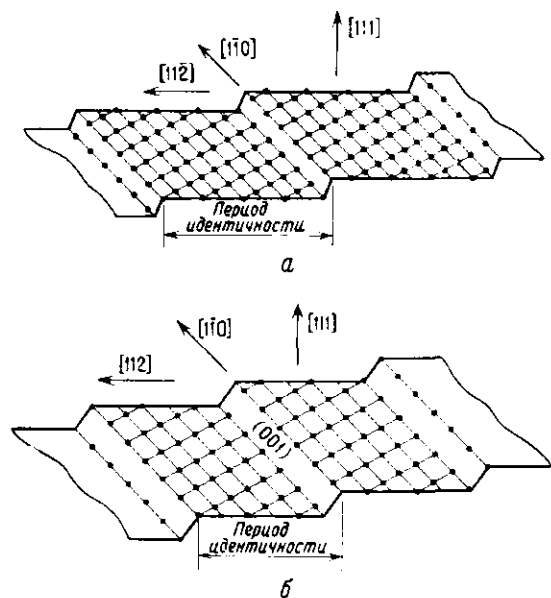


Рис. 17. Схематическое изображение структуры атомов на vicинальных гранях платины [45].

а — грани с номинальным индексом (987), вырезанная под углом 9,5° к грани (111) в направлении [111]; б — грани с номинальным индексом (755), вырезанная под углом 9,5° к грани (111) в направлении [100].

Точность оценки методом ДМЭ степени упорядоченности граней достаточно ограничена из-за усреднения дифракции на значительном участке поверхности, вследствие чего вполне возможно усреднение параметров, характеризующих террасы и ступеньки. Тем не менее метод ДМЭ убедительно свидетельствует об отсутствии значительного фасетирования vicинальных граней с возможным образованием впадин и выступов.

Несмотря на такую стабильность этих граней в не слишком жестких условиях, нагревание металла в вакууме при достаточно высокой температуре, как установлено, вызывает термическое «травление» поверхности, а именно образование углублений

и фасеток (микрограней). Такое поведение металлов понятно, если температура настолько высока, что металл испаряется с заметной скоростью, как, например, 670 К для цинка [47] и 770 К для магния [48], когда давление паров металла близко к 6,7 Па ( $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.), и фасетирование наблюдается уже через несколько минут или несколько десятков минут нагревания. Однако хорошо известно, что аналогичный процесс наблюдается также в условиях, когда испарение металла совершенно незначительно, например: для иридия при 1570 К и давлении паров металла  $\sim 10^{-9}$  Па ( $\sim 10^{-11}$  мм рт. ст.) за 3 ч [49], для никеля

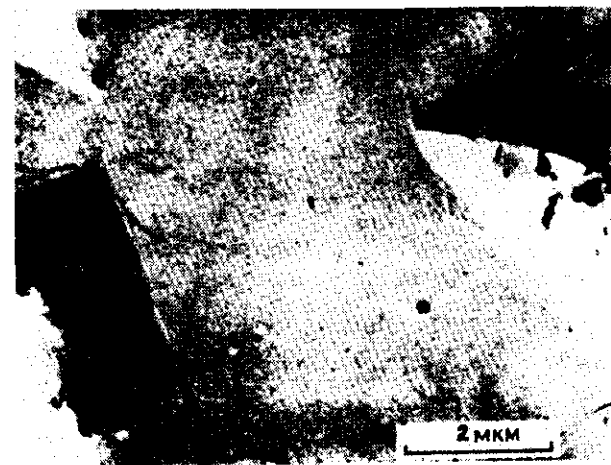


Рис. 18. Фасетирование грани (111) серебра под действием примеси после нагревания в вакууме при 1070 К [52].

при 1170 К и давлении  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$  Па ( $\sim 10^{-9}$  мм рт. ст.) за 50 ч [50], для  $\beta$ -титана при 1170 К и давлении  $\sim 10^{-8}$  Па ( $\sim 10^{-10}$  мм рт. ст.) за 3 ч [51]. В условиях значительного испарения фасетирование вызывается неодинаковой скоростью испарения металла с граней разных индексов. Обусловленное испарением фасетирование особенно наглядно, когда на поверхности находятся примеси. Если примесь, которой может быть адсорбированная молекула или, что более вероятно при температуре испарения, небольшая частица другой фазы, ингибирует испарение около себя, то испарение на удаленных от нее участках поверхности происходит с большей скоростью, вследствие чего на поверхности образуются бугорки. В качестве примера на рис. 18 показана грань (111) серебра после 7-часового нагревания в вакууме при 1070 К [52].

В условиях незначительного испарения фасетирование должно происходить вследствие поверхностной диффузии. Движущей силой процесса является уменьшение общей поверхностной свободной энергии. Если грань с определенной кристаллографической ориентацией имеет более низкую поверхностную энергию, тенденция к снижению общей поверхностной свободной энергии приводит к тому, что на грани с другой ориентацией и с большей энергией образуются фасетки с низкой энергией. Стремление к сохранению средней ориентации выражается в том, что фасетки часто содержат сложные грани, т. е. наряду с низкоиндексными гранями, имеются и высокоиндексные грани, как схематически показано на рис. 19.

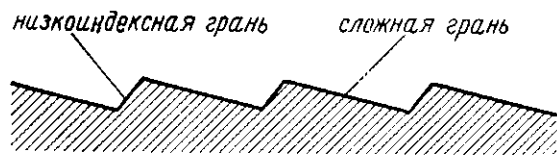


Рис. 19. Схематическое изображение процесса фасетирования.

Такое фасетирование чаще всего наблюдается, по-видимому, в тех случаях, когда угол между перестраиваемой и низкоэнергетической гранью составляет только несколько градусов, т. е. для vicинальных граней. Примером может служить: фасетирование при 1170 К граней никеля, находящихся под углом  $1,7^\circ$  к (100) и  $0,5^\circ$  к (111) [53], или фасетирование при 1580 К грани платины, расположенной под углом  $10^\circ$  к грани (100) [54]. Поскольку анизотропия поверхностной энергии металлов с ростом температуры, как правило, уменьшается (ср. данные для платины [55]), низкотемпературный предел термического фасетирования указывает на кинетическое ограничение.

Термическое фасетирование часто бывает выражено яснее, если нагревание проводят не в вакууме, а в присутствии реакционноспособных газов. Это вызывается влиянием хемосорбции на ориентационную анизотропию испарения, а также на поверхностную энергию граней и поверхностную диффузию. Наиболее подробно исследовано влияние кислорода, но термическое фасетирование наблюдается также в присутствии галогенов и серы. Термическому фасетированию подвержены самые различные металлы, в том числе Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ir и W. Данные по этому вопросу обобщил Мур [56], а в более поздних работах Тейлора [57], а также Ли и Ми [58] подробно исследуется вольфрам. Способность разных граней к фасетированию и тип образующихся граней в присутствии адсорбата могут быть иными,

чем в вакууме. Так, авторы работы [58] наблюдали в присутствии кислорода фасетирование граней (100) и (110) вольфрама, хотя в вакууме эти грани устойчивы. Термическое фасетирование под влиянием реакционноспособных газов, несомненно, относится к процессам изменения морфологии поверхности металлических катализаторов, которые нередко наблюдают при каталитическом превращении (и которые иногда называют каталитической коррозией). Так, Гуотми [14] приводит данные о фасетировании граней (100) и (110) меди в процессе каталитической реакции водорода и кислорода при 670 К. Баддур и др. [59] нашли, что в результате каталитического окисления окиси углерода на палладии при 450 К характер ИК-спектров адсорбированной СО определенным образом изменяется в соответствии с изменениями кинетических параметров реакции, и истолковали этот факт как следствие перестройки поверхности палладия.

Фасетированию под действием реактантов подвержены и напыленные серебряные пленки при нагревании в кислороде при 500 К или в условиях каталитического окисления этилена [60]; при этом величина поверхности увеличивается примерно на 30%, а небольшие кристаллиты серебра (<50 нм) исчезают. При 1120—1290 К в водороде подвижность атомов на поверхности платины сильно увеличивается [61], что значительно ускоряет спекание порошкообразной платины. Подробно описано [62] значительное изменение морфологии платиновой проволоки или сетки — катализатора окисления аммиака (1020—1220 К), состоящее в заметном ее фасетировании. Эти изменения, происходящие с платиновым катализатором гораздо сильнее в условиях реакции, чем под действием любого из реактантов (при сравнимых температурах), объясняются, по-видимому, выделением тепла реакции на поверхности катализатора и локальными перегревами выше температуры реакции. Не все каталитические реакции, вероятно, приводят к значительным изменениям морфологии поверхности катализаторов; такого рода изменения не наблюдаются, в частности, в реакциях с участием только углеводородов и водорода, по крайней мере для массивных металлических катализаторов. Тем не менее вполне понятно, что поверхность металла даже при отсутствии значительных изменений в ее морфологии, способна к реконструкции, ограниченной одним-двумя поверхностными атомными слоями, в результате процессов адсорбции или внедрения в решетку молекул реактантов. В этом смысле даже адсорбция углеводородов может иногда вызывать перестройку поверхности, как, например, хемосорбция этилена или бензола на грани (111) никеля, приводящая к образованию внешнего слоя металла [63].

Взаимодействие между газом и металлом в конечном итоге может приводить к образованию идентифицируемого продукта

в виде отдельной фазы, при этом на границе раздела газ—твердое тело обычно наблюдаются определенные морфологические изменения. Это происходит даже в тех случаях, когда, по данным ДМЭ, между фазой продукта и металлом имеется специфическое кристаллографическое соответствие. Рассмотрим, например, начальный этап образования кристаллов  $WO_3$  на грани  $(110) W$  в интервале 650—1100 К [64]. При температуре выше 1000 К кристаллиты  $WO_3$  ориентируются таким образом, что их грань  $(1\bar{1}\bar{1})$  параллельна грани  $(110) W$ . Кроме того, они образуют фасетки  $\{100\}$  и поэтому имеют простую кристаллографическую форму — тригональной пирамиды. Кристаллиты  $WO_3$  образуют три вида двойниковых кристаллов, ориентированных параллельно  $[100]W$ : 1)  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$ , 2)  $[011]$  и  $[0\bar{1}\bar{1}]$  и 3)  $[\bar{1}0\bar{1}]$  и  $[101]$ . Окисление при 850 К дает кристаллиты  $WO_3$ , ориентированные гранями  $(100)$  параллельно грани  $(110) W$  в двух упорядоченных (относительно поворота вокруг нормали к исходной поверхности) областях с направлениями (приблизительно): 1)  $[0\bar{1}\bar{1}]WO_3$  параллельно  $[1\bar{1}\bar{1}]W$  и 2)  $[0\bar{1}\bar{1}]WO_3$  параллельно  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]W$ . Хотя уже эти данные, полученные методом ДМЭ, отчетливо показывают, что структура границы раздела окисел—газ значительно отличается от плоской поверхности исходного металла, еще убедительнее об этом говорят результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, согласно которым большая часть кристаллов  $WO_3$  имеет нитевидную структуру. Действительная структура окисла, несомненно, меняется от системы к системе, но, если окисел кристаллический, он крайне редко имеет форму плоскопараллельной пластинки.

Часто после термического фасетирования поверхность имеет полосатую структуру, как показано на рис. 20. Кроме того, иногда образуются ямки и бугорки. Например, после нагревания грани  $(111)$  вольфрама, на которой предварительно адсорбирован кислород, образуются тетраэдрические фасетки с гранями  $(211)$  [57]. Фасетирование в присутствии реакционноспособного газа возможно при значительно больших углах между исходной и низкоиндексной гранями, чем в условиях вакуума, и обычно этот угол меняется в пределах 10—30°. Когда этот угол равен примерно 20° или несколько выше (что не является необычным), фасетирование делается возможным для большинства ориентаций исходной грани, так как все они находятся в пределах разрешенного интервала ориентаций по отношению к той или иной низкоиндексной грани. Очевидно, что грани поликристаллического образца в присутствии реакционноспособных газов также подвергаются фасетированию. Кроме образования фасеток на

индивидуальных зернах, в поликристаллических образцах обычно наблюдается углубление границ зерен, и этот процесс может быть определяющим.

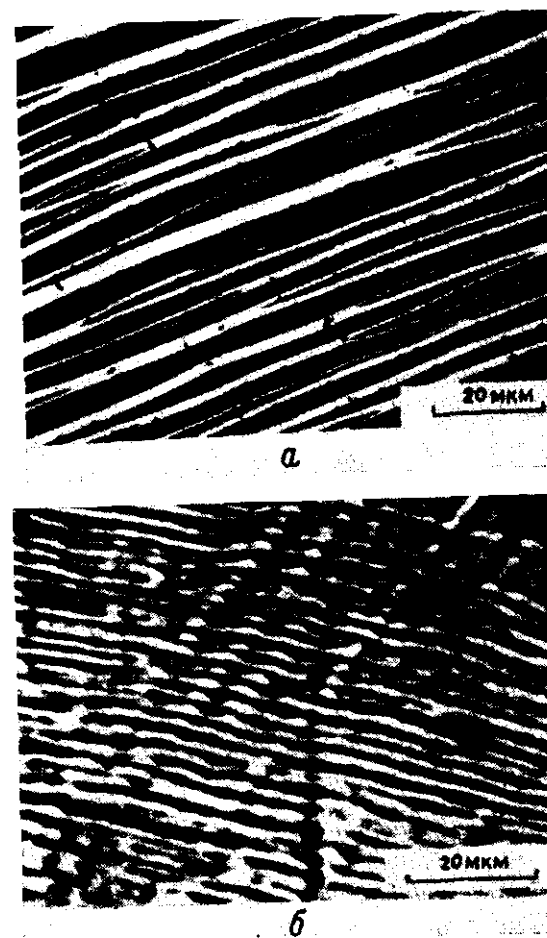


Рис. 20.

а — фасетированная поверхность серебра после нагревания на воздухе при 1170 К [65]. Каждая бороздка с одной стороны имеет грань  $(111)$ , а с другой — грань с более сложной ориентацией; б — фасетированная поверхность вольфрама с ориентацией, близкой к ориентации грани  $(110)$ , после нагревания в вакууме при 2500 К [58].

Обычно сохранить высокоиндексные грани разрезанного кристалла весьма трудно (исключение составляет платина), так как различные методы подготовки и очистки поверхности — электрополирование, термодесорбция, ионная бомбардировка, не говоря



уже о последующей каталитической реакции, — вызывают, по-видимому, значительное фасетирование. Этим, вероятно, объясняется небольшое количество исследований, выполненных с высокоиндексными гранями.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что независимо от способа очистки поверхность поликристаллического образца металла не будет совершенно гладкой; данные, полученные для тугоплавких металлов после их глубокой очистки, включающей высокотемпературную обработку, показывают, что отношение реальной величины их поверхности к геометрической составляет 1,3—1,5.

На такой шероховатой поверхности имеются атомы с меньшим числом ближайших соседей, чем у атомов на низкоиндексных гранях, например находящиеся в вершинах кристаллитов или на уступах террас. О вероятности того, что именно эти атомы с низким координационным числом функционируют как каталитически активные центры, уже упоминалось в гл. 1.

Об их присутствии говорится также в гл. 5 в связи с обсуждением свойств небольших металлических частиц.

### 3. НАПЫЛЕННЫЕ \* МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

Мы не будем детально рассматривать механизм роста пленок, а лишь сошлемся на обзоры Гёса [66] и Сэндерса [67]. В данном разделе речь пойдет о таких пленках, толщина которых достаточна для того, чтобы их можно было называть непрерывными, т. е. превышает 50 нм. Действительная их толщина обычно больше 100 нм.

Напыленные металлические пленки, достаточно тонкие, для того чтобы образовывать изолированные металлические кристаллиты, распределенные по поверхности носителя, обсуждаются в гл. 4, посвященной дисперсным металлическим катализаторам. Непрерывные напыленные металлические пленки приравниваются к массивным металлам, поскольку их форма и структура аналогичны форме и структуре обыкновенной фольги соответствующей толщины. Конечно, толщина пленки достаточна, чтобы металл имел зонную структуру, характерную для образца макроскопических размеров. Однако это не означает, что пленки во всех отношениях неотличимы от обыкновенных массивных металлов. Кроме особой топографии поверхности, которая сильно зависит от предыстории образца, металлические пленки могут обнаруживать некоторую межкристаллитную пористость, влияю-

\* В физических исследованиях эти пленки называют конденсированными. — *Прим. перев.*

щую на кажущуюся плотность образца и его электропроводность; при этом непрерывные пленки часто достаточно тонки для того, чтобы адсорбция газа влияла на их электропроводность.

В принципе структура пленки может быть любой: от эпитаксиальной монокристаллической до поликристаллической с неупорядоченной ориентацией кристаллитов — два предельных варианта. Реальная структура пленки зависит от природы металла и подложки, а также от условий напыления, в том числе температуры подложки, скорости осаждения металла, его исходной чистоты и давления в системе. Носители, используемые в качестве подложки металлических пленок, уже рассматривались в гл. 2, там же обсуждались и вопросы топографии их поверхности. Крупные детали микрорельефа поверхности подложки

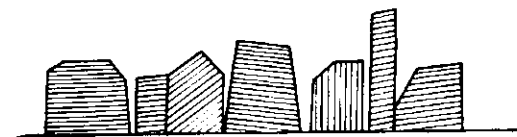


Рис. 21. Схематическое изображение поликристаллической пленки, напыленной при 273 К.

воспроизводятся при напылении, и это вносит дополнительный вклад в суммарную шероховатость металлической поверхности.

Рассмотрим прежде всего поликристаллические металлические пленки, но предварительно отметим, что в большинстве случаев речь идет о металлах с относительно высокой температурой плавления, какую имеют переходные металлы.

Часто оказывается, что отношение реальной величины поверхности металла (например, измеренной по адсорбции газа)  $R$  к геометрической поверхности пленки больше единицы. Объясняется это тем, что внешняя поверхность пленки и в атомном, и в более крупном масштабе не гладкая и что из-за наличия щелей между кристаллитами в пленке имеются поры. Ширина таких щелей обычно может достигать примерно 2 нм. Однако при толщине пленки более 50 нм кристаллиты не изолированы полностью друг от друга и почти вся подложка практически покрыта металлом. Толщина пленки обычно отвечает одному кристаллиту (исключение составляют пленки, напыленные при очень низких температурах, очень высокой скорости осаждения, и очень толстые пленки), и поэтому произвольный разрез поликристаллической пленки при наличии щелей между кристаллитами можно представить схематически, как на рис. 21. В каталитических исследованиях в основном используют пленки толщиной

100—200 нм, к которым применима модель рис. 21. Легко показать, что щели между кристаллитами не влияют на кинетику реакции (из-за диффузионных эффектов) в том обычно наблюдаемом случае, когда время полупревращения реакции больше 10—20 с [68].

Если толщина пленки допускает пропускание электронов (менее 200 нм для электронов с энергией 100 кэВ), основные особенности ее структуры можно исследовать методом просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Методы реплик, оттенения или сканирующей электронной микроскопии применимы к пленкам любой толщины. Так, с помощью просвечивающей электронной микроскопии можно измерить размер индивидуальных кристаллитов и по крайней мере больших щелей между кристаллитами, в то время как электрографически удастся обнаружить преимущественную ориентацию кристаллитов. На рис. 22 приведены электронно-микроскопический снимок в проходящем свете и электронограмма образца поликристаллической пленки платины с произвольной ориентацией кристаллитов.

Пленки, напыленные на стекло, почти всегда являются поликристаллическими. В табл. 2 приведены некоторые характерные свойства поликристаллических пленок с произвольной ориентацией кристаллитов, напыленных на стекло при 273—673 К [69, 70]. Аналогичные данные получены многими исследователями, и условия напыления, указанные в таблице, типичны для боль-

Таблица 2

Некоторые свойства пленок, напыленных на стекло  
при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па

Металл	Вес 1 см <sup>2</sup> пленки, мкг	Температура подложки при напылении, К	Средний размер кристаллитов, нм	<i>R</i>
W	0,67	273	7	18,0
	0,69	673	11	6,3
Rh	0,34	273	8	11,2
Pd	0,22	273	16	3,4
	0,30	573	~300	~1,2
Pt	0,34	273	18	4,7
	0,35	673	~120	~1,4
Fe	0,37	273	24	10,9
Ni	0,65	273	46	7,9
	0,65	673	~200	~1,3

шинства пленок, которые использовались в исследованиях по катализу.

Как видно из таблицы, чем ниже температура плавления металла и больше толщина пленки, тем размер кристаллитов, как

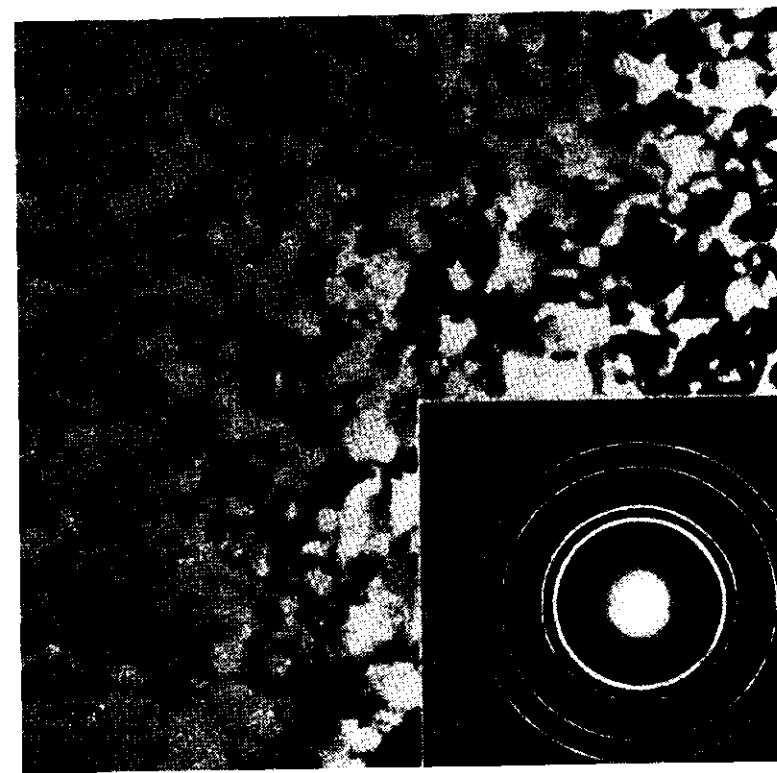


Рис. 22. Электронно-микроскопический снимок и электронограмма поликристаллической пленки платины, напыленной на стекло при 273 К.

правилу, больше. Кроме того, величина кристаллитов увеличивается при повышении температуры подложки в процессе напыления пленки; это сопровождается также снижением величины *R* вследствие общего сглаживания поверхности пленки и исчезновения щелей между кристаллитами.

Для поликристаллических пленок, напыленных при низкой температуре (273 К), сложно с высокой точностью установить ориентацию граней, обращенных в газовую фазу. Иногда предполагают, например Бреннан и др. [71], что на поверхности г. и. к. металла находится одинаковое число граней (111), (100) и

(110), а на поверхности о. ц. к. металла — одинаковое число граней (110), (100) и (211). Несомненно, однако, что на поверхности поликристаллических пленок толщиной 100—200 нм, напыленных при низкой температуре, присутствует значительное количество высокоиндексных граней, и это тем вероятнее, чем более тугоплавок металл. Рассмотрим, например, никель. Экспериментально установленная фотоэлектрическая работа выхода никелевой пленки, напыленной при 77 К, составляет 4,5—4,6 эВ [66, 72], в то время как для трех низкоиндексных граней (111), (100) и (110) она равна 5,35, 5,22 и 5,04 эВ соответственно [30, 73]. Следовательно, на поверхности имеются высокоиндексные грани, для которых характерна пониженная работа выхода. В свою очередь фотоэлектрическая работа выхода никелевой пленки, напыленной при 273 К, равна 5,0 эВ



Рис. 23. Схематическое изображение поликристаллической пленки, напыленной при высокой температуре.

[74], откуда следует тот же вывод, хотя доля высокоиндексных граней в этом случае несколько меньше. Об относительно высокой кристаллографической неоднородности никелевых пленок, напыленных при 273 К, также свидетельствует характер изотерм адсорбции инертных газов [75], к которым неприменимо рассмотрение, основанное на наличии ограниченного числа мест разной природы (patch analysis), более доступное в случае пленок с низкой неоднородностью, напыленных при высокой температуре [68, 70, 75]. Тем не менее на поверхностях толстых пленок, напыленных при низкой температуре и поэтому состоящих из крупных кристаллитов, преобладают, по-видимому, низкоиндексные грани. Например, на репликах поликристаллической пленки никеля, напыленной на стекло, толщиной 3,1 мкм с кристаллитами среднего размера 0,2 мкм отчетливо видны правильные кристаллические образования с преобладанием граней (111) и (100) [76]; это же можно ожидать на основании термодинамических [77] и кинетических [66] соображений. Измерения работы выхода на пленках других металлов показывают, что их свойства аналогичны свойствам никелевых пленок. Так, на пленках платины, прогретых при 77—570 К, работа выхода увеличивается с 5,44 до 5,72 эВ [78], а на пленках рутения, прогретых при 77—700 К, возрастает с 4,52 до 5,1 эВ [79].

Прогрев при повышенных температурах пленок, напыленных, например, при 273 К, или напыление на горячую подложку приводит к уменьшению значений  $R$ . Температуры подложки, при превышении которых  $R$  уже почти не меняются, составляют для Pt, Pd и Ni примерно 470 К, для Rh примерно 620 К и для W более 670 К [80]. На рис. 23 показан поперечный разрез пленок, который, как можно ожидать, они должны иметь в тех случаях, когда напыление проводится при более высоких, чем указанные

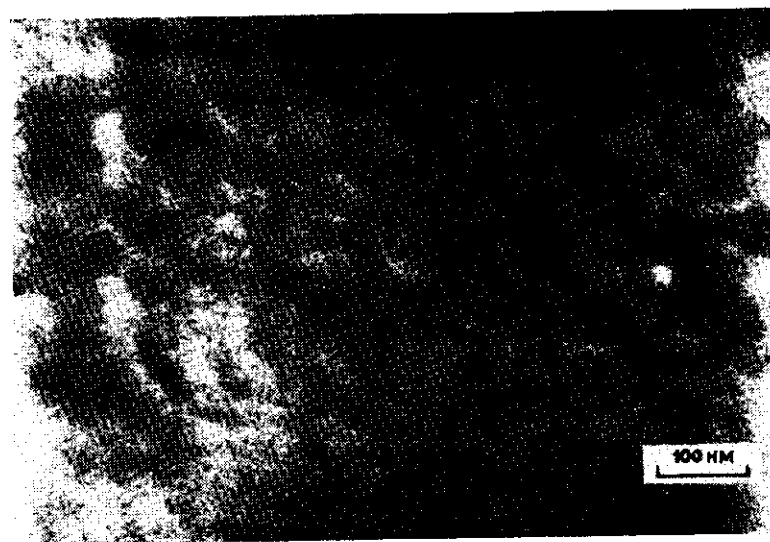


Рис. 24. Электронно-микроскопический снимок оттененной реплики поверхности поликристаллической пленки никеля, напыленной на стекло при 670 К.

выше, температурах. По сравнению с рис. 21 наблюдается полное исчезновение щелей между кристаллитами и значительное уменьшение шероховатости поверхности. Отсутствие щелей отчетливо заметно на снимках, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, об этом же говорят электрические характеристики пленок [69, 81]. На рис. 24 и 25 приведены снимки оттененных реплик никелевых пленок сравнимой толщины, напыленных на стекло при 670 и 273 К соответственно.

Кристаллографическая неоднородность поликристаллических пленок, напыленных на аморфные подложки, тем меньше, чем выше температура отжига после напыления или чем выше температура подложки при напылении. Это видно уже из

сравнения рис. 21 и 23 и особенно из данных измерения фотоэлектрической работы выхода. Как указывалось выше, работа выхода для никелевых пленок, напыленных при 77 и 273 К, составляет 4,5—4,6 и ~5,0 эВ соответственно; после их отжига она увеличивается и достигает значений, характерных для низкоиндексных граней. Например, по данным работы [72], для пленки,

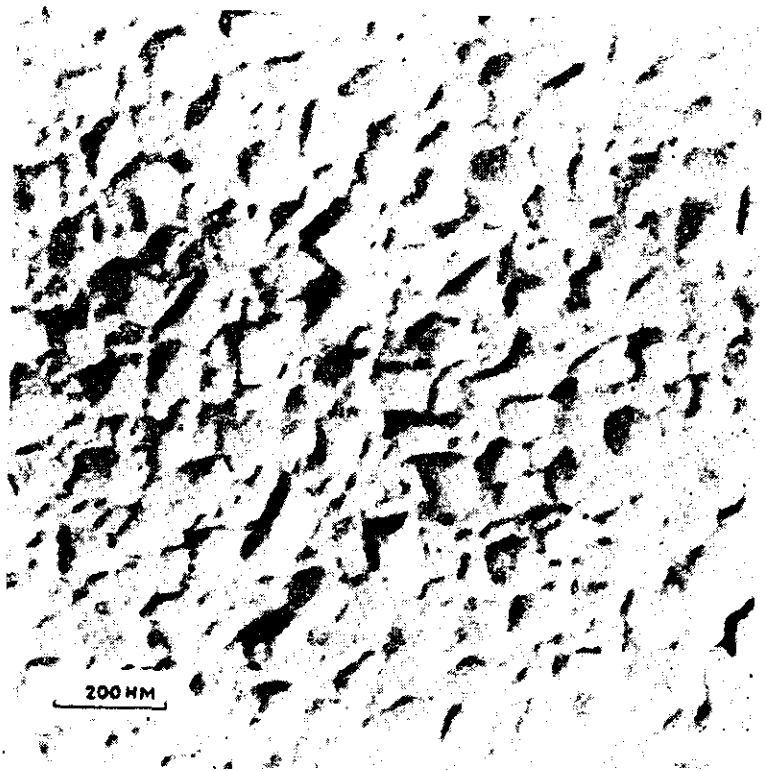


Рис. 25. Электронно-микроскопический снимок оттененной реплики поверхности поликристаллической пленки никеля, напыленной на стекло при 273 К.

напыленной при 77 К, работа выхода равна 4,58 эВ, а после прогрева при 370 и 470 К она повышается до 5,09 и 5,25 эВ соответственно. Бейкер и др. [73] для пленки, напыленной при 77 К, нашли, что работа выхода равна 4,54 эВ, в то время как работу выхода, измеренную для той же пленки после прогрева ее при 520 К, можно разложить на три составляющие, которые соответствуют следующей концентрации граней: (111) — 28%; (100) — 67% и (110) — 5%.

Условия термической обработки пленок не только изменяют долю разных граней на поверхности, но и, по-видимому, влияют на количество таких выступающих на поверхности пленок микрообразований в виде кластеров всего из нескольких атомов, которые остались от процессов зародышеобразования и роста кристаллитов. Следует ожидать, что количество указанных микрообразований тем меньше, чем выше температура напыления или прогрева пленки, а при данной температуре — чем менее тугоплавкий металл. Эти предположения подтверждаются на опыте [27]. Такого типа микрообразования могут иметь значение при катализе, поскольку они обязательно содержат атомы с относительно низким числом ближайших соседей.

Возникает вопрос: в какой мере поверхность подложки, на которой находится поликристаллическая пленка, доступна для газообразного реагента? Если пленки напылять на горячую подложку или прогревать после напыления, щелей у них нет и, следовательно, подложка полностью недоступна для реагента. В случае пленок, напыленных при 273 К, по данным просвечивающей электронной микроскопии и результатам измерения шероховатости поверхности можно судить, что более 90% поверхности подложки находится в непосредственном контакте с металлом; по крайней мере у основания межкристаллитных щелей подложка, наверное, покрыта тонким слоем металла. Поэтому такая подложка вряд ли доступна для реагента. Этот вывод достаточно важен, так как позволяет решить, может ли в таких условиях подложка проявлять каталитическую активность.

Напыление металла на стекло или другое аморфное вещество при высокой температуре может приводить к некоторой преимущественной ориентации кристаллитов. Это сразу видно на электронограммах образца, хотя метод реплик не позволяет отличить пленки с упорядоченной ориентацией кристаллитов от полученных при той же температуре напыления пленок с неупорядоченной ориентацией кристаллитов. Типичные примеры пленок с преимущественной ориентацией кристаллитов — напыленные на плавленый кварц серебро, >820 К [30]; золото, >620 [82] или >750 К [83]; палладий, >800 К [82]. В исследованиях автора пленки с некоторой преимущественной ориентацией иногда получались при напылении никеля, платины и палладия на стекло в условиях высокого или сверхвысокого вакуума при 620—670 К; в редких случаях это наблюдалось также при комнатной температуре. Для металлов кубической структуры оси <111> имеют тенденцию к ориентации по нормали к поверхности подложки. В пленке железа, напыленном на стекло, наблюдается некоторая преимущественная ориентация осей <110>

и  $\langle 111 \rangle$  [84—89]. Тенденция к преимущественной ориентации тем сильнее, чем толще пленка, хотя бесспорно, что ориентация происходит на начальной стадии роста пленки [90]. Однако в целом воспроизводимость свойств пленок при напылении их на стекло плохая, и, если действительно необходимо добиться преимущественной ориентации кристаллитов, стекло нельзя считать наилучшей подложкой.

Напыление на монокристаллическую подложку в принципе может приводить к образованию монокристаллической эпитаксиальной пленки. Способ выращивания таких пленок подробно освещается в работах [66, 91].

Для получения металлических пленочных катализаторов в основном применяют два типа кристаллических подложек — слюда и поваренную соль, хотя для этой цели пригодны и другие щелочные галогениды, а также окись магния, дисульфид молибдена и графит. Плоскости спайности щелочных галогенидов или окиси магния целесообразно использовать при получении эпитаксиальных пленок г. ц. к. или о. п. к. металлов с гранью (100), обращенной в газовую фазу, в то время как слюда, дисульфид молибдена и графит благоприятствуют эпитаксиальному образованию грани (111) г. ц. к. металлов. Некоторые примеры получения пленок приведены в работах [92—95].

На слюде можно получить довольно совершенные монокристаллические эпитаксиальные пленки ряда металлов. Например, серебро, напыленное и отожженное при повышенных температурах, образует монокристаллические пленки с ориентацией [111]. Если пленки напылены при 570—670 К и отожжены при 720—920 К, образцы свободны от таких дефектов, как границы зерен и границы некогерентных двойников, хотя все-таки содержат по  $10^6$ — $10^9$   $\text{мм}^{-2}$  дислокаций и по  $40$ — $300$   $\text{мм}^{-1}$  дефектов упаковки и границ когерентных двойников [41]. В пленках, полученных при несколько более низких температурах, наблюдаются параллельные подложке двойниковые кристаллиты, некогерентные границы которых разрезают поверхность, образуя углубления и небольшие участки с ориентацией, отличающейся от идеальной [96]. Однако те переходные металлы, которые имеют наибольшее значение для катализа, в виде монокристаллических пленок на слюде не применяют, по-видимому, из-за ограниченной термостойкости стеклянной аппаратуры. Переходные металлы с г.ц.к. структурой, напыленные на слюду при 620—670 К в условиях высокого или сверхвысокого вакуума, образуют поликристаллические пленки, в которых каждый кристаллит ориентирован осью  $\langle 111 \rangle$  перпендикулярно поверхности подложки, но все кристаллиты разупорядочены в отношении поворота вокруг этой оси [97]. Характерные данные электронно-микроскопического исследования поликристаллической пленки платины представлены

на рис. 26 и 27. В некоторых случаях разупорядоченность относительно поворота вокруг нормали к поверхности подложки является неполной, но преимущественная ориентация кристаллитов не достигается с абсолютной воспроизводимостью. Результаты электроно-микроскопического исследования показывают,

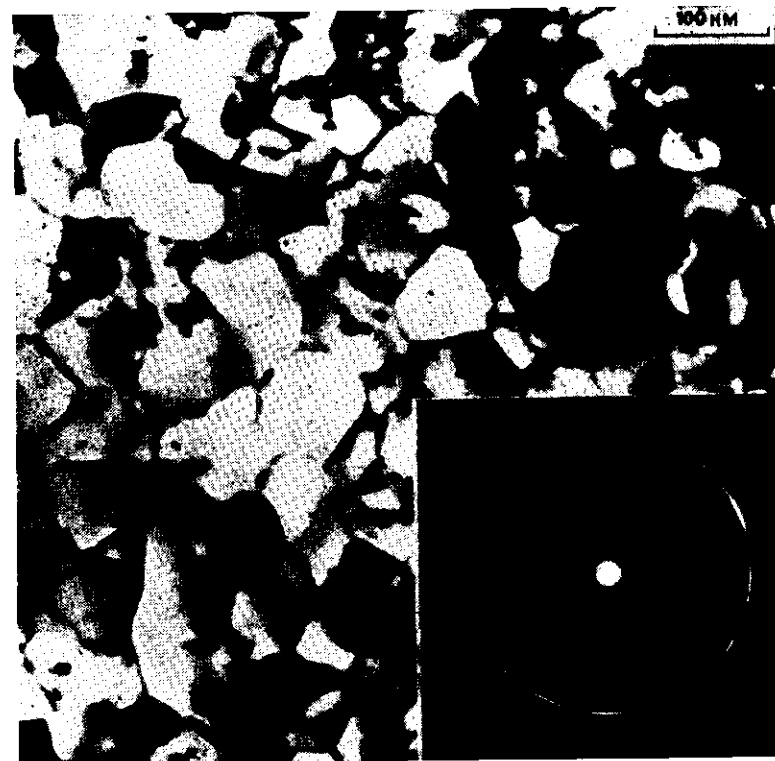


Рис. 26. Электронно-микроскопический снимок и электронограмма поликристаллической пленки платины, напыленной на слюду при 620 К.

что грани кристаллитов, выходящие на поверхность, в основном относительно гладкие и в целом поверхность металлической пленки должна быть близкой к грани (111). Непосредственно к границам зерен примыкает, по-видимому, небольшое количество высокоиндексных граней; тем не менее доля граней (111) на поверхности составляет более 90%, что весьма близко к оценке доли граней (111) на эпитаксиальных пленках серебра [41]. Эти оценки согласуются также с результатами анализа (patch-model analysis) данных по измерению фотоэлектрической

работы выхода на никелевых пленках, напыленных на слюду при 600 К [73].

Хотя на снимках оттененных реплик поверхность пленки, полученной при высокой температуре, может выглядеть относительно плоской и лишенной характерных неровностей, декорирование пленки ясно показывает, что в квазиатомном масштабе поверхность не является абсолютно гладкой. Так, на электронной микрофотографии декорированной монокристаллической (111) пленки серебра, напыленного на слюду (рис. 28), отчетливо видны ступеньки. При сравнимых термических условиях

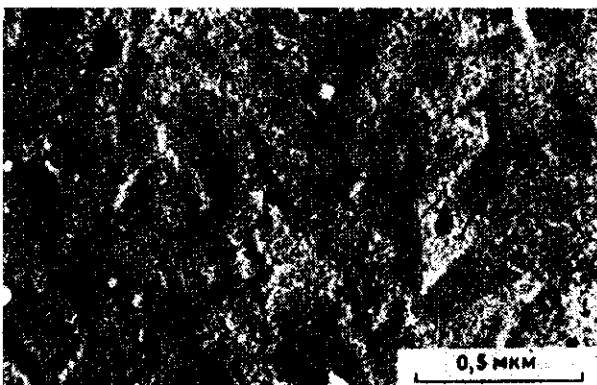


Рис. 27. Электронно-микроскопический снимок оттененной реплики той же пленки, что и на рис. 26.

получения поверхность более тугоплавких, чем серебро, металлов, как можно ожидать, более шероховата и более несовершенна по структуре, чем на рис. 28. Реплики пленок, напыленных на слюду при 273 К, указывают на шероховатость, сравнимую с шероховатостью пленок, напыленных на стекло; степень преимущественной ориентации кристаллитов на таких пленках также обычно пренебрежимо мала.

Эти данные для (111) эпитаксии серебра можно сопоставить с результатами работы Йегера [41], который исследовал серебро, напыленное на расщепленную грань (100) поваренной соли с последующим отжигом при 670 К, и получил довольно совершенную эпитаксиальную монокристаллическую (100) пленку серебра с такой же или несколько большей плотностью дислокаций, дефектов упаковки и когерентных границ двойников, чем у эпитаксиальных (111) пленок на слюде. Выход дефектов упаковки на поверхность приводил к появлению углублений [41].

Эпитаксиальные пленки на грани (100) поваренной соли получены для ряда металлов, в том числе металлов с г. п. к. (Au, Ag, Al, Ni, Cu) и о. п. к. структурой (Cr, Fe) [98]. Все эти металлы легко образуют грани (100), параллельные плоскости спайности подложки, но Au, Ag, Cu и Al, кроме того, в зависимости от условий расщепления поваренной соли и условий

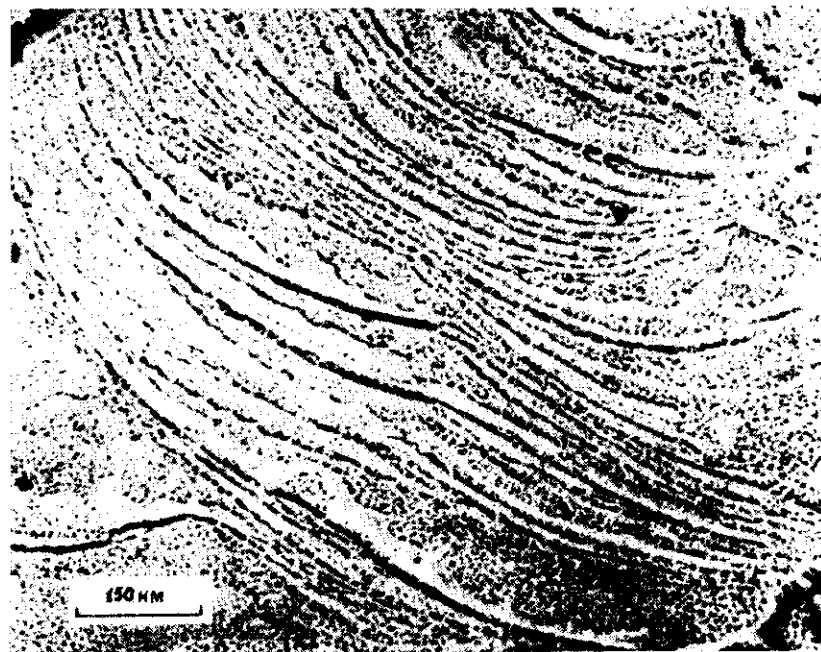


Рис. 28. Декорированная грань (111) серебра, напыленного на слюду (публикуется с разрешения Дж. Сандерса).

напыления металла (влияющих и на качество эпитаксии) могут давать грани (111), параллельные плоскости (100) подложки. Некоторые исследователи описали эпитаксию г. п. к. металлов на галогенидах калия [99, 100].

На качество эпитаксии, как было найдено в случае подложек из щелочных галогенидов, влияют как продукты разложения углеводородов из масла вакуумного насоса, так и особенно сильно адсорбированные пары воды [101, 102]. Для получения наиболее совершенной эпитаксии каждой температуре должна отвечать определенная оптимальная концентрация примеси. Однако взаимосвязь многих факторов чрезвычайно затрудняет

выбор оптимальных условий, и практически успех дела определяется пока еще искусством экспериментатора.

Одна из трудностей использования в качестве катализаторов металлических эпитаксиальных пленок, напыленных на расщепленные или разрезанные грани таких веществ, как щелочные

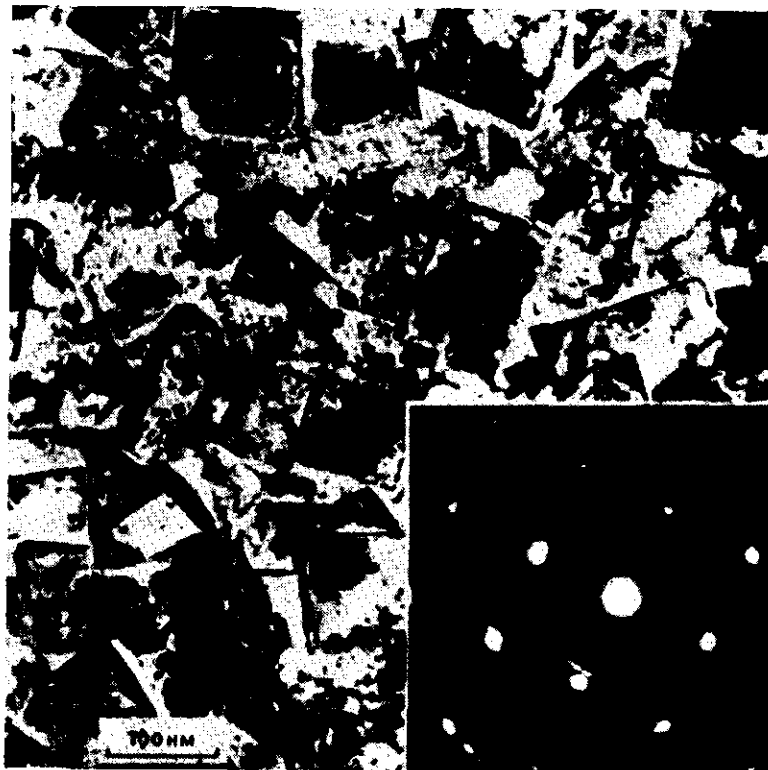


Рис. 29. Электронно-микроскопический снимок и электронограмма платиновой пленки, сконденсированной на напыленном слое поваренной соли при 540 К.

галогениды и окись магния, состоит в ограниченной величине поверхности подложки, не превышающей обычно  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

Вследствие целесообразности применения в каталитических исследованиях пленок с относительно большой поверхностью разработан метод получения напыленного слоя поваренной соли в качестве подложки для последующего осаждения металла [97]. Чтобы избежать спекания, термического «травления» или какого-либо испарения поваренной соли и в то же время обеспечить вакуумные условия, необходимые для получения чистой

металлической пленки, температуру подложки при напылении металла и последующем отжиге выбирают не выше 520 К. Хотя для получения эпитаксиальных пленок серебра эта температура достаточна, для металлов с более высокой температурой плавления и большей энергией когезии она несколько мала. Поэтому платиновые пленки, напыленные на определенную грань поваренной соли при указанных условиях, являются полукристаллическими [70, 97]; тем не менее кристаллиты платины преимущественно ориентированы гранями (100) параллельно плоскости



Рис. 30. Электронно-микроскопический снимок и электронограмма никелевой пленки, сконденсированной на напыленном слое поваренной соли при 520 К [103].

поваренной соли, и большинство платиновых кристаллитов подобным образом ориентированы друг относительно друга, так что их ось  $\langle 100 \rangle$  перпендикулярна подложке. Эту картину иллюстрирует рис. 29, на котором показаны электронно-микроскопический снимок в проходящем пучке и электронограмма платиновой пленки; электронограмма относится к участку поверхности металла в пределах одной монокристаллической грани подложки. Никель в подобных условиях образует на грани поваренной соли монокристаллическую эпитаксиальную пленку (рис. 30). Однако поверхность никеля далеко не гладкая, что видно из снимка оттененной реплики (рис. 31), на котором отчетливо проявляется структура поверхности в виде «ряби», оставшейся от стадии коалесценции при росте пленки. В целом структура грани, обращенной в газовую фазу, для подобных

пленок далеко не совершенна как из-за микрокристаллического характера подложки (поваренной соли), так и вследствие дефектного состояния поверхности эпитаксиальной пленки. Например, для никелевой пленки доля грани (100), как следует

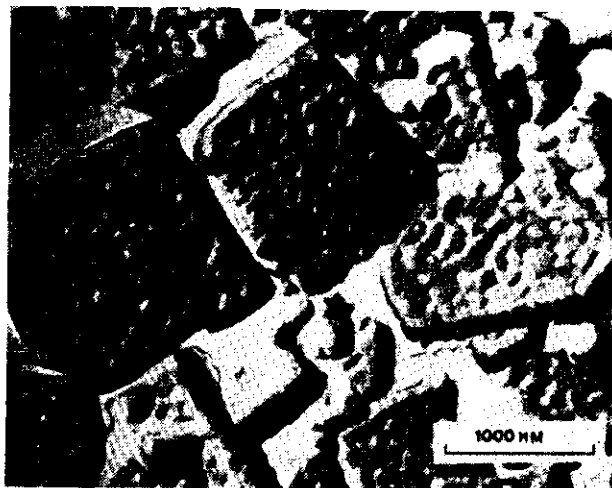


Рис. 31. Электронно-микроскопический снимок оттененной реплики той же пленки, что и на рис. 30.

из данных по адсорбции инертных газов [103], составляет не более 70%, а для платины, по-видимому, еще меньше.

#### 4. СПЛАВЫ

Многие важные особенности топографии поверхности сплавов аналогичны особенностям топографии чистых металлов, рассмотренным ранее. В данном разделе речь в основном идет о характерных свойствах поверхности сплавов, которые качественно отличают их от индивидуальных металлов.

Уже давно стало ясно, что применение сплавов в каталитических исследованиях открывает интересные возможности, так как, меняя состав сплавов, можно более или менее плавно изменять их металлические свойства.

В массивном виде катализаторы на основе сплавов, как и чистые металлы, применяют главным образом в качестве модельных систем в лабораторных исследованиях, и, чтобы не усложнять задачу, предпочтение отдают простым составам. Монокристаллы на основе сплавов в качестве катализаторов пока

еще не используют и исследования проводят с поликристаллическими образцами.

Основные представления, которыми обычно руководствуются при исследовании сплавов, в значительной степени базируются на эмпирических корреляциях между активностью металлических катализаторов в реакциях гидрирования, дегидрирования, обмена и определенными свойствами металлов (так, например, магнитной восприимчивостью), связанными со степенью заполнения  $d$ -зоны, или процентом  $d$ -характера металлической связи. Так, сплавление парамагнитного и ферромагнитного металла VIII группы с диамагнитным металлом подгруппы IB изменяет магнитную восприимчивость сплава, что можно объяснить изменением степени заполненности  $d$ -зоны, или процента  $d$ -характера, металлической связи. Этот подход рассматривался в гл. 1.

Иногда катализаторы на основе сплавов используют в виде непрерывных пылевых пленок значительной толщины. По сравнению с катализаторами в виде фольги или проволоки пленки сплавов имеют более чистую поверхность, особенно если их получают в условиях СВВ. Кроме того, можно приготовить пленки с достаточно большой поверхностью. Однако эти преимущества достигаются за счет довольно большой неопределенности равновесного состава сплава вследствие ограничений, связанных с термостойкостью аппаратуры. Для подложки из стекла температура обработки пленки не превышает 670 К.

В некоторой степени равновесный состав сплава может зависеть от способа и условий получения пленки. Так, если равновесному составу отвечает одна фаза, целесообразно одновременное испарение компонентов; для достижения двухфазного равновесного состояния благоприятно последовательное испарение. Однако порядок испарения компонентов также имеет значение, потому что, как будет показано ниже, двухфазные пленки, как правило, образованы частицами, внешний слой которых обогащается фазой с более низкой поверхностной энергией, обычно соответствующей компоненту с более низкой температурой плавления.

Рассмотрим одновременное осаждение компонентов сплава, в условиях равновесия со строящего из двух фаз. Рост пленки зависит от кинетической энергии ударяющихся о поверхность атомов, энергии решетки, выделяющейся при конденсации атомов, и лучистой теплоты источника испарения. Если температура подложки достаточно низка (например, комнатная применительно к большинству переходных металлов), расположение атомов промежуточное между метастабильным неупорядоченным состоянием и термодинамически устойчивым с двумя отдельными фазами, т. е. соответствует минимуму общей свободной



энергии (в том числе и минимуму поверхностной энергии). По-видимому, при этом образуются кластеры ограниченного размера, упорядоченные в отношении структуры обеих фаз. При отжиге пленки коалесценция одинаковых кластеров происходит путем относительно быстрой поверхностной диффузии и миграции по границам зерен и путем относительно медленной объемной диффузии. Из-за сильно отличающейся подвижности компонентов должен быть четко выражен эффект Киркендалла\*. Хотя объемная диффузия, несомненно, протекает значительно медленнее, чем поверхностная или по границам зерен, ее влиянием все же нельзя пренебрегать, так как в конце отжига, на окончательной стадии установления равновесия, когда каждая частица пленки имеет двухфазную структуру, объемная диффузия может играть доминирующую роль. Следствием этого обычно является относительно длительность последней стадии достижения равновесного состава. Однако, если напыление проводится при высокой температуре подложки, подвижность атомов значительно больше и две отдельные фазы могут расти непосредственно из зародышей, хотя для образования правильной морфологии пленки (например, частиц двухфазной структуры) необходима еще значительная объемная диффузия.

Оценить требуемые экспериментальные условия достижения равновесного состава пленок сплавов можно было бы, основываясь на известных данных по диффузии. Однако в лучшем случае они имеют ориентировочный характер, поэтому независимое исследование структуры образца является обязательным. Это связано как со сложностью процесса роста пленки, так и с тем, что соответствующие данные по диффузии [104] получены только для ограниченного числа систем, представляющих интерес в качестве катализаторов. Коэффициенты диффузии индивидуальных компонентов сплава значительно зависят от его состава, поэтому целесообразно использовать такие данные по взаимной диффузии, когда диффузионный рост сплава происходит при контакте двух чистых компонентов. В табл. 3 приведены характеристики для систем, представляющих интерес в качестве катализаторов. Кроме того, в таблице показаны среднеквадратичные расстояния взаимной диффузии  $L$  за 1 ч нагревания при определенных температурах. Эти расстояния рассчитаны из коэффициентов диффузии  $D$  по уравнению Эйнштейна

$$L = \sqrt{2Dt}, \quad (5)$$

где  $t$  — время. Уравнение (5) предполагает диффузию в одном направлении, т. е. перпендикулярно границе раздела.

\* Смещение границы раздела диффундирующих компонентов. — Прим. перев.

Таблица 3

Данные по взаимной диффузии для некоторых сплавов  
 $D = D_0 \exp(-E_f/RT)$

Система	$E_f$ , кДж/моль	$D_0$ , мм <sup>2</sup> /с	Интервал температур, К	Среднеквадратичное расстояние взаимной диффузии за 1 ч, <sup>б</sup> нм	Литература
Ni—Cu	124	$4,2 \cdot 10^1$	870—1270	$8,6 \cdot 10^3$ (673 К) $7,5 \cdot 10^1$ (473 К)	105
Pd—Cu	221	$4,8 \cdot 10^1$	870—1170	1,2 (673 К)	
Pd—Ag	103	$1,5 \cdot 10^{-4}$	870—1170	$1,1 \cdot 10^2$ (673 К) $2,1 \cdot 10^1$ (573 К)	106
Pd—Au	153	$3,2 \cdot 10^{-2}$	870—1320	$1,9 \cdot 10^3$ (673 К)	
	46	$1,2 \cdot 10^{-3}$	670—870	$4,6 \cdot 10^4$ (673 К)	107
Pt—Au	163	$1,5 \cdot 10^{-1}$	970—1270	$4,3 \cdot 10^2$ (673 К) $3,1 \cdot 10^1$ (573 К)	108

<sup>а</sup> Интервал температур, в котором проведены диффузионные измерения.

<sup>б</sup> Для расчета среднеквадратичных расстояний диффузии выбраны температуры, соответствующие реально используемым для получения пленок и, как правило, не слишком экстраполированным за пределы исследованного температурного интервала.

Не следует забывать, что толщина пленки обычно составляет 100—200 нм и что размер кристаллитов поликристаллической пленки имеет тот же порядок или меньше. Можно ожидать, что значительное количество металла переносится путем поверхностной диффузии или по границам зерен, т. е. более быстрыми процессами, чем объемная диффузия. Например, энергия активации диффузии серебра по поверхности палладия и палладия по поверхности серебра составляет соответственно 55 и 105 кДж/моль [109]. Данные табл. 3 показывают, что серьезные затруднения при гомогенизации сплава могут возникнуть только для системы Pd—Cu (среди приведенных сплавов), если отжиг пленки проводить в указанных условиях. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, которые рассмотрены ниже для индивидуальных систем.

Система Ni—Cu рассматривается во многих работах, см., например, [109—116]. Согласно данным известных справочников [117], никель-медный сплав однофазен во всем интервале составов; полиморфные превращения или образование промежуточных фаз в твердом состоянии не наблюдаются, и упорядоченность мала или отсутствует. Диаграмма состояния системы приведена на рис. 32. На примере этой системы видны трудности,

возникающие при попытке оценить характер фазовой диаграммы в области температур, лежащих значительно ниже линии солидуса. Сложность состоит в том, что в твердом состоянии превращение протекает медленно, и поэтому трудно быть уверенным, что истинное равновесие действительно достигнуто. Более того, определить поверхностный состав сплава достаточно трудно. Авторы работ [118, 119] измеряли электрохимическим методом термодинамическую активность металла в сплаве Ni—Cu. Рассмотрев эти и другие данные, Захтлер [112] получил картину изменения свободной энергии образования сплава, приведенную на рис. 33, из которой следует, что при 473 К на диаграмме состояния должна существовать двухфазная область в интервале состава, отвечающего 2—80 ат. %

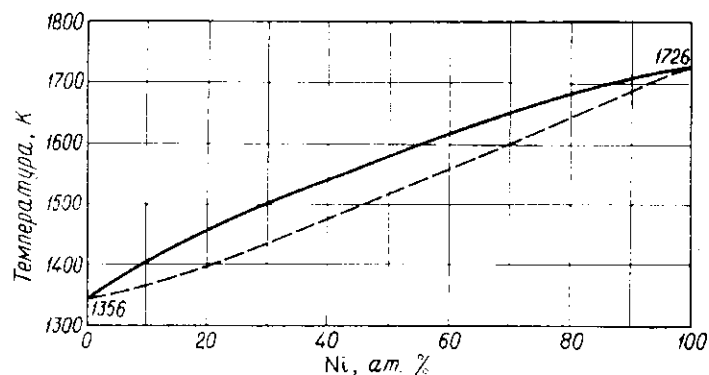


Рис. 32. Диаграмма состояния системы Ni—Cu [117].

меди. Тогда возникает вопрос: если действительно образец двухфазен, как распределены фазы на поверхности или, во всяком случае, каков по отношению к объему состав поверхности каждой фазы?

В настоящее время имеются две группы данных, требующих взаимного согласования. Во-первых, это проведенные Захтлером и сотр. [111, 112, 115] исследования структуры пленок сплава Ni—Cu методом измерения фотоэлектрической работы выхода. Пленки получали последовательным испарением в СВВ и гоменизовали отжигом при 473 К. Как видно из рис. 33, при этой температуре имеется широкая двухфазная область, отвечающая сплавам А (80 ат. % Cu, 20 ат. % Ni) и Б (2 ат. % Cu, 98 ат. % Ni). Постоянство работы выхода в широком интервале составов показывает, что, по-видимому, каждый кристаллит состоит из ядра сплава Б, покрытого слоем сплава А. Таким образом, в этом интервале составов поверхность пленки, обращенная в газовую фазу, имеет постоянный состав (из сплава А) и,

только когда доля сплава А становится небольшой (так что А покрывается лишь часть Б), на поверхность выходит сплав Б.

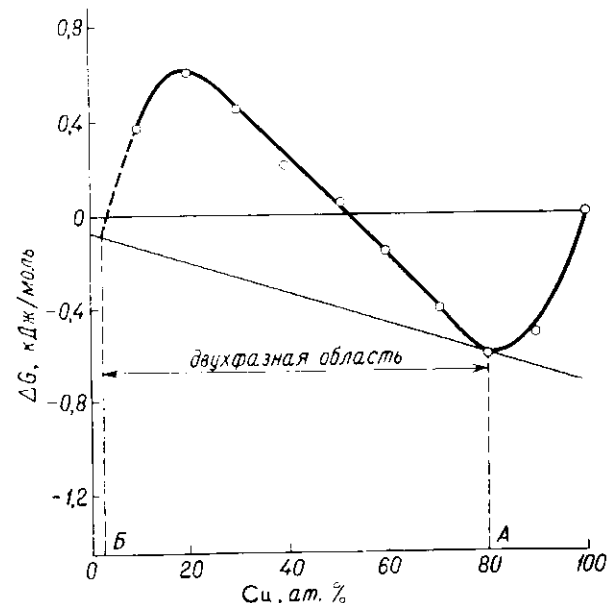


Рис. 33. Изменение свободной энергии образования  $\Delta G$  сплава Ni—Cu при 473 К [112].





- $A < x < 1$ , одна фаза  состав внешней фазы,  $x \geq A$
- $B < x < A$ , две фазы  состав внешней фазы, А
- $B < x < (A + \Delta x)$ , две фазы  состав внешней фазы, А и Б
- $0 < x < A$ , одна фаза  состав внешней фазы,  $x \leq A$

Рис. 34. Схематическое изображение типов частиц в пленках сплава Ni—Cu [112].

Незапунктированные области — фаза, обогащенная никелем, запунктированные — фаза, обогащенная медью. Состав выражен в атомных процентах меди и для фаз А и Б соответствует рис. 33.

Схематически эта картина показана на рис. 34. Следует добавить, что, поскольку поверхностная энергия должна быть

минимальной (ср. табл. 3 приложения 1), внешний слой должен состоять из обогащенного медью сплава А.

Вторая группа данных получена в результате исследований методом оже-спектроскопии поверхностного состава образцов сплава Ni—Cu в виде пластинок (как моно-, так и поликристаллических) с содержанием никеля в объеме 16—17 ат. % [120—123]. Во всех случаях состав поверхности образца оказался идентичен его составу в объеме. Использование метода оже-спектроскопии для количественного анализа состава сплавов оказалось не слишком эффективным из-за трудности адекватной калибровки; тем не менее нельзя не прийти к выводу, что в рассматриваемом случае разница между составом сплавов в объеме и на поверхности не может быть очень существенной. Поэтому различие в результатах, полученных для пленок и для пластинок, по-видимому, обусловлено неполным достижением равновесного состояния в последних. Трудность достижения равновесного состояния для пластинок хорошо известна [122], и отсутствие его доказываются тем, что в условиях температуры и состава, соответствующих двухфазной структуре, фазы не выделяются, если, конечно, достигнуто истинное равновесие. Очевидно, равновесие устанавливается много легче на пленках, чем на толстых пластинках; объясняется это как большей концентрацией дефектов в пленках, способствующих увеличению скорости взаимной диффузии компонентов, так и намного меньшим расстоянием диффузии в пленках. Кроме того, пластины очищали ионной бомбардировкой с последующим отжигом при температуре не менее 670 К, в то время как критическая температура выделения фаз составляет менее 570 К; из-за быстрого охлаждения однофазная структура, полученная при температуре выше критической, оказалась замороженной. Таким образом, отсутствие фазового равновесия наблюдается параллельно с отсутствием равновесия поверхностного состава. Ясно, что состав поверхности сплавов Ni—Cu сильно зависит от формы образцов и условий их термической обработки.

Хотя в работе Захтлера по пленкам сплава Ni—Cu не приводятся такие данные, по которым можно было бы однозначно решить, различается ли состав сплава А на поверхности и в объеме, исходя из значений поверхностной энергии, логично заключить, что поверхность сплава несколько обогащена медью, которая имеет меньшую поверхностную энергию\*.

\* Этот вывод подтвержден в работе Хелмса и др. (Helms C. R. et al. Surf. Sci., 52, 217, 1975), показавших, что различие данных двух групп исследователей связано с тем, что глубина выхода оже-электронов при использованных в работах [120—123] переходах (при  $\sim 900$  эВ) соответствовала 5—8 атомным слоям. Прим. перев.

Свойства пленок сплавов Pt—Au и Ni—Cu во многом аналогичны. В системе Pt—Au, диаграмма состояния которой приведена на рис. 35, при температуре ниже 1531 К наблюдается хорошо известная широкая двухфазная область. Для достижения равновесного состояния пленок Pt—Au необходимо проводить одновременное напыление компонентов в СВВ и последующий отжиг при 570 К [124]. По данным измерений работы выхода, состав пленок в интервале 10—90 ат. % Pt постояен и

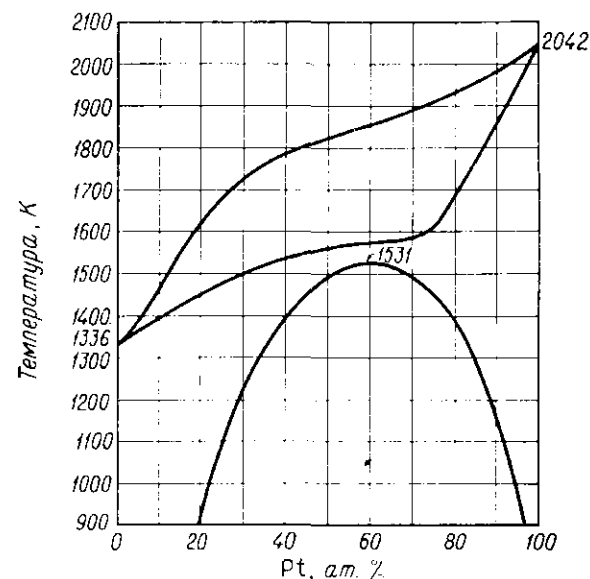


Рис. 35. Диаграмма состояния системы Pt—Au. Составлена по данным различных источников, обработанных Халесом и Эллиотом [117].

внешний слой каждой частицы, по-видимому, представляет собой обогащенную золотом фазу, которая после установления равновесия при 570 К содержит 10—20 ат. % Pt.

Авторы [124, 125] исследовали пленки Pt—Ru, полученные последовательным напылением компонентов и отожженные при 770 К в СВВ. Результаты рентгенографического анализа говорят о взаимной растворимости компонентов; исключение составляет только область состава, отвечающего 30—50 ат. % Pt. При содержании платины менее 30 ат. % решетка сохраняет гексагональную структуру (ср. с решеткой рутения), но, если содержание платины выше 50 ат. %, сплав имеет г. ц. к. структуру (ср. с решеткой платины). В однофазной области состав поверхности, по-видимому, меняется постепенно с изменением

состава в объеме, и, основываясь на значениях поверхностной энергии, можно ожидать некоторого обогащения поверхности платиной.

Мосс и др. [126, 127] заключили, что в пленках сплава Rh—Pd в согласии с диаграммой состояния (рис. 36) также существуют две фазы. Пленки получали одновременным напылением

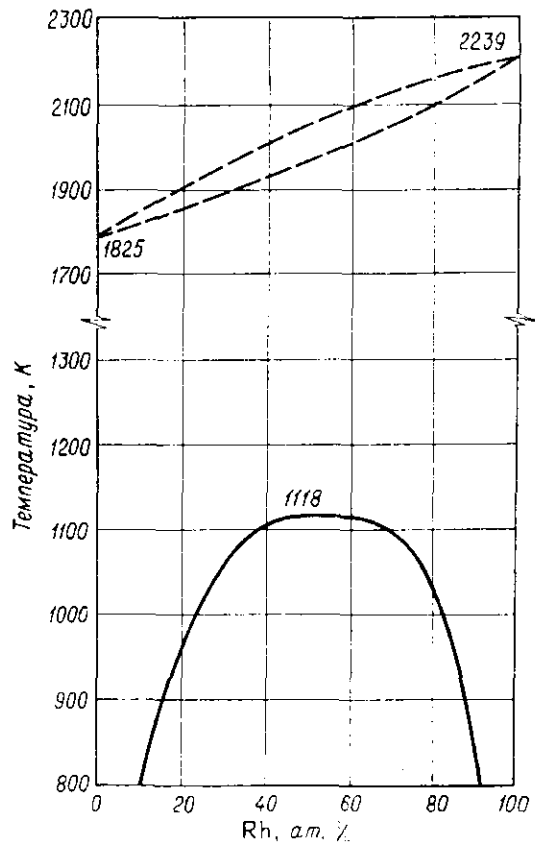


Рис. 36. Диаграмма состояния системы Rh—Pd [117].

компонентов и отжидали при 670 К и давлении около  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.). Однако во многих случаях равновесие на этих пленках не достигалось. Мосс и Гиббене [128] предложили использовать трудность достижения равновесия, чтобы получать такой состав поверхности, который недостижим в равновесных условиях. Но для обычных экспериментальных исследований это весьма рискованно, если только нельзя применить независи-

мый способ оценки состава поверхности, например метод оже-спектроскопии.

Единственной однофазной системой среди использованных для получения напыленных пленок является сплав Pd—Ag.

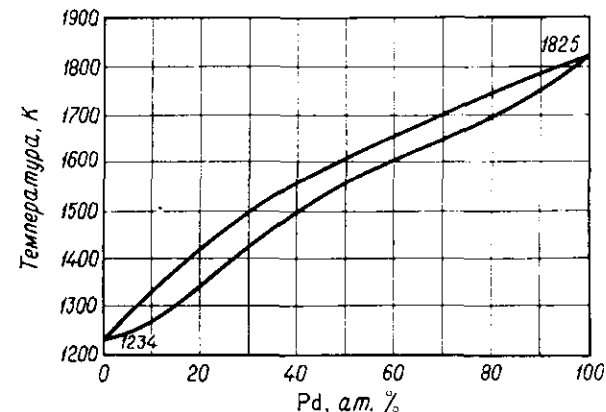


Рис. 37. Диаграмма состояния системы Pd—Ag [117].

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 37. В согласии с этой диаграммой состав поверхности пленок, полученных одновременным напылением компонентов и отожженных при 670 К и давлении около  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.), постепенно меняется с изменением состава в объеме [124]. Основываясь на значениях поверхностной энергии, можно ожидать некоторого обогащения поверхности серебром.

Микроструктура пленки на основе сплава в общих чертах является промежуточной по отношению к структуре пленок индивидуальных компонентов. В качестве примера на рис. 38 показана микроструктура пленки сплава Pd—Ag. Мосс и соотр. [130] показали, что легкость достижения равновесного состояния может сильно зависеть от используемого при напылении пленок вакуума. Так, чтобы достичь равновесия, напыление пленок Pd—Ag при давлении около  $10^{-4}$  Па ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.)

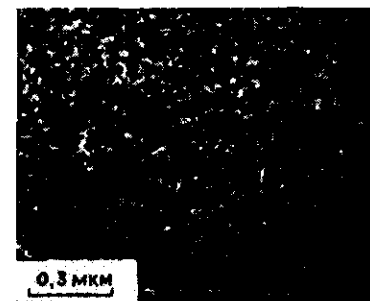


Рис. 38. Электронно-микроскопический снимок пленки сплава Pd—Ag [129]. Пленка содержит 62 ат. % Pd и напылена в высоком вакууме при 273 К.

и последующий их отжиг необходимо проводить при температуре 670 К; в условиях СВВ достаточной температурой напыления и последующего отжига является 273 К. Различие микроструктур этих пленок может быть значительным, так как напыление и отжиг при высокой температуре подложки приводят к спеканию пленки, сопровождающемуся ростом кристаллитов и снижением величины поверхности, в то время как СВВ и низкая температура подложки позволяют сохранять поверхность пленки свободной от загрязнений (рис. 39).

Очень многие сплавы использовались в качестве катализаторов в виде фольги, проволоки или пластин, однако точные

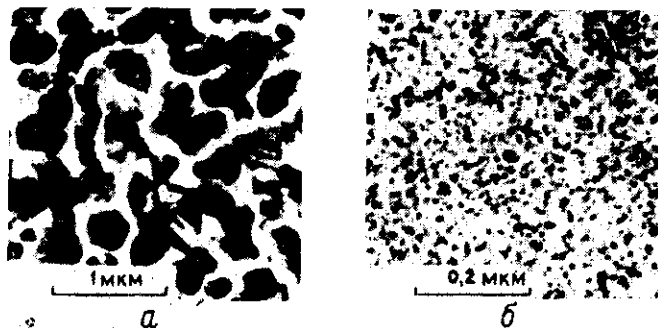


Рис. 39. Электронно-микроскопические снимки пленок сплава Pd—Ag [136]. а — 45 ат. % Pd, пленка напылена и отожжена в вакууме при 670 К; б — 42 ат. % Pd, пленка напылена в СВВ при 273 К. В обоих случаях сплав имеет однородный состав.

количественные данные о составе поверхности чаще всего отсутствуют. На основании диаграмм состояний некоторых сплавов, например Pd—Ag [131] и Pd—Au [132, 133], можно судить только о существовании непрерывного ряда твердых растворов; при этом единственное отклонение состава поверхности от состава в объеме может заключаться, по-видимому, только в некотором обогащении поверхности серебром или золотом. Изучение состава поверхности сплава Ni—Au в виде фольги методом оже-спектроскопии [134] показало, что концентрация золота на чистой поверхности значительно больше, чем в объеме. Так, для сплава с концентрацией золота в объеме 0,5 ат. %, содержание Au на поверхности составляет 50 ат. %. Иногда, если фазовая диаграмма указывает на образование промежуточных соединений, состав сплава выбирался в соответствии с составом этих соединений, с тем чтобы избежать неопределенности из-за двухфазности системы (при этом предполагалось, что при получении сплава достигается равновесное состояние); примером являются сплавы  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CuAu}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{CuPd}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  и  $\text{CuPt}$ ,

исследованные Ринеккером [135]. Однако Шваб и сопр. [136–141], изучая сплавы, для которых диаграмма состояния указывает на существование нескольких фаз, избежали осложнений, так как выбирали составы, ограниченные однофазной областью (сплавы Ag с одним из перечисленных металлов: Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb и Bi). Кроме того, эти авторы изучали катализаторы на основе следующих двухфазных сплавов: Cu—Ag, Cu—Sn, Cu—Mg, Au—Cd, Au—Fe и Ag—Al. Чем больше диаграмма состояния сплава отклоняется от диаграммы состояния идеального твердого раствора, тем более вероятно отличие состава поверхности от состава в объеме.

Процесс обогащения поверхности сплава одним из компонентов, несомненно, связан с изменением общей свободной энергии системы. Теория этого вопроса рассмотрена с позиций статистической термодинамики как для разупорядоченных сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов [142], так и для упорядоченных сплавов [143]. В обоих случаях предполагается, что обогащение поверхности происходит в результате обмена атомов только внешнего слоя и непосредственно к нему примыкающего нижнего слоя, а изменение энергии рассчитывается на основе параметризованной энергетической модели взаимодействий между ближайшими соседями. Для разупорядоченных твердых растворов состав поверхности относительно состава объема дается уравнением

$$\ln \left[ \frac{x_1^0(1-x_1^n)}{x_1^n(1-x_1^0)} \right] = \frac{\bar{s}}{RT} (\gamma_1 - \gamma_2) + \frac{Q}{RT} \{ p(1-x_1^n) + q(1-2x_1^0) + r \}, \quad (6)$$

где  $x_1^0$  и  $x_1^n$  — мольные доли первого компонента в объеме и на поверхности соответственно;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — поверхностная свободная энергия чистых компонентов для определенной грани;  $\bar{s}$  — средняя величина поверхности атомов, входящих в состав грани;  $Q$  — теплота образования сплава и  $p$ ,  $q$ ,  $r$  — константы, определяемые числом ближайших соседей атома на поверхности и в объеме. Для г.ц.к. структуры эти константы равны: грань (111),  $p=1$ ,  $q=-3/4$ ,  $r=-1/2$ ; грань (100),  $p=2/3$ ,  $q=-2/3$ ,  $r=-1/3$ . Данные для сплава Au—Ag, полученные в результате использования уравнения (6), представлены на рис. 40. Как и следовало ожидать, концентрация компонента с низкой поверхностной энергией (серебра) больше на поверхности сплава и тем выше, чем ниже температура и больше разность  $\gamma_1 - \gamma_2$ . В лучшем случае эти результаты имеют значение только для полуквантитативной оценки, так как рассмотрено ограничено

двумя верхними слоями атомов. Более полное и потому более точное описание требует учета большего количества атомных слоев.

При условии достижения равновесия классическим методом исследования поверхностного состава смесей остается измерение величины поверхностной энергии в зависимости от состава в объеме. В случае металлов имеются две очевидные трудности.

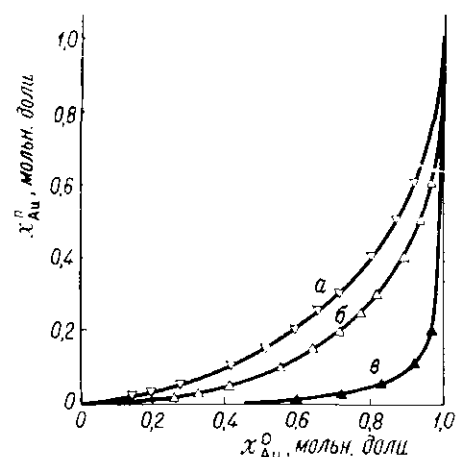


Рис. 40. Зависимость содержания золота на поверхности  $x_{Au}^{II}$  от его содержания в объеме  $x_{Au}^0$  для грани (111) сплава Au—Ag [112].

Расчет проводился (см. текст) по уравнению (9) при  $Q = -6,65$  кДж/моль,  $\gamma_{Au} = \gamma_{Ag} = -0,3$  Дж/м<sup>2</sup> при 773 К (а) и 523 К (б) и 0,6 Дж/м<sup>2</sup> при 523 К (в). Последнее значение соответствует лучшим оценкам величины  $\gamma_{Au}$  и  $\gamma_{Ag}$ , равным для грани (111) 2,2 и 1,6 Дж/м<sup>2</sup> соответственно.

1123 К), никеля в железе, хрома в железе, марганца в железе (все при 1473 К). Получены, однако, довольно надежные данные для близкого явления — обогащения одним из компонентов грани зерен сплава. При исследовании грани зерен вопрос о загрязнении не стоит так остро, как в случае открытых поверхностей. Некоторые результаты обогащения грани зерен поликристаллических сплавов приведены в табл. 4. Ввиду того что анализ данных основан на использовании изотермы адсорбции Гиббса, эти результаты относятся к весьма низкой концентрации растворенного вещества в объеме — обычно меньше 1 ат.%. Поскольку монослой содержит около  $1,2 \cdot 10^{19}$ — $1,5 \cdot 10^{19}$  ат/м<sup>2</sup>,

Во-первых, при температурах значительно ниже точки плавления достичь равновесия нелегко и, во всяком случае, измерить поверхностную энергию не просто. Во-вторых, чтобы избежать загрязнения поверхности, измерения необходимо проводить очень тщательно, при этом совершенно обязательно применение СВВ- или эквивалентного метода. В литературе отсутствуют данные о поверхностной энергии сплавов, которые удовлетворяли бы указанным условиям, особенно в отношении поверхностных загрязнений. Имеющиеся данные, обобщенные Хондросом и Мак-Лином [144], показывают, что накопление растворенного вещества на открытой поверхности сплава происходит в следующих системах: золота в меди (при

Таблица 4

Обогащение грани зерен сплава растворенным веществом

Система		Температура, К	Избыточная концентрация растворенного вещества, $10^{19}$ ат/м <sup>2</sup>	Литература
растворитель	растворенное вещество			
Cu	Au	1123	0,3	145
Fe	Ni	1473	4,1	146
Fe	Cr	1473	6,1	146

концентрация растворенного вещества на границах зерен, приведенная в таблице, колеблется в интервале от 2,5 (Au—Cu) до 45% (Cr—Fe) монослоя.

Во многих работах демонстрируется поверхностная ликвация металлов VIII группы в сплавах железа (особенно нержавеющей стали), титана и хрома [147]. Этот процесс, наблюдающийся при весьма низких концентрациях растворенного вещества (<1 ат.%), важен при электрохимических или коррозионных исследованиях. Поверхностная ликвация системы палладий в титане непосредственно показана радиохимическим методом [148].

Предпринимались также попытки охарактеризовать поверхность сплавов электрохимическими методами [149, 150]. Часто само пропускание тока в разбавленном растворе серной кислоты изменяет состав поверхности сплава из-за преимущественного растворения одного из компонентов, поэтому результат может зависеть от количества предварительных электрохимических обработок. Тем не менее для сплава Pt—Au, предварительно расплавленного с целью гомогенизации и затем быстро охлажденного, установлено, что первоначально поверхность сильно обогащена золотом, но в результате многократного пропускания тока на поверхности образуются кристаллиты, или островки, двух фаз, что отвечает равновесию при комнатной температуре. Найдено также, что электрохимическая обработка сплава Pd—Au вызывает обогащение поверхности золотом из-за преимущественного растворения палладия, в то время как поверхность сплава Pt—Rh обогащается платиной; в сплаве Pd—Rh преимущественного обогащения не происходит.

Зависимость состава поверхности сплава от условий электрохимической обработки образца не является чем-то исключительным. Известны случаи, когда состав поверхности сплава зависит от условий его взаимодействия с хемосорбируемым

газом, и это обстоятельство имеет большое значение для понимания свойств катализаторов в виде сплавов, так как нельзя считать, что состав поверхности при реакции с газообразными реагентами остается неизменным. Особенно часто это наблюдается при взаимодействии окиси углерода с некоторыми сплавами; например, поверхность сплава Pt—Au обогащается платиной, а поверхность Pd—Ag — палладием [79]. Кроме того, известно, что адсорбция кислорода на сплавах Ni—Au приводит к обогащению их поверхности никелем [134]. Эффект возникает, когда один компонент сплава способен, а другой не способен хемосорбировать газ или если теплота хемосорбции на двух компонентах сильно отличается. Вполне возможно, что дальнейшие исследования покажут широкую распространенность этого явления при взаимодействии в системе сплав—газ. Поскольку каталитическое взаимодействие всегда предполагает хемосорбцию по крайней мере одного из реагентов, следует заключить, что при использовании сплава как катализатора относительные концентрации металлических компонентов на поверхности могут сильно отличаться от соответствующих концентраций, измеренных в вакууме. Вследствие этого для правильного понимания каталитических свойств сплавов целесообразно состав поверхности определять в условиях реакции.

Очистка сплавов в виде проволоки, фольги или пластины — процесс достаточно сложный. Обычно применяют обработку водородом при температуре не выше 620 К. Более высокая температура обработки сплава Ni—Cu способствует испарению меди, по-видимому, с промежуточным образованием относительно неустойчивого гидрида. Иногда для очистки используют высокочастотный разряд в атмосфере водорода. Маловероятно, что поверхность при этом становится совершенно чистой. В то же время очистка бомбардировкой ионами аргона может приводить к преимущественному удалению одного из компонентов, т. е. изменению состава поверхности. Например, для сплава Ni—Cu наблюдается преимущественное удаление меди на глубину около 0,8 нм. Степень разделения зависит также от энергии ионов аргона, причем при энергии меньше 150 эВ она больше [151]. Хотя влияние этой обработки можно снизить или устранить последующим отжигом, использование сплавов, подвергнутых ионной бомбардировке, вносит дополнительную неопределенность в вопрос о составе их поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacRae A. U., Surface Sci., **2**, 522 (1964); Lyon H. B., Somorjai G. A., J. Chem. Phys., **44**, 3701 (1966); Goodman R. M., Furrell H. H., Somorjai G. A., J. Chem. Phys., **48**, 1046 (1968); Jones E. R., McKinney J. T., Webb M. B., Phys. Rev., **151**, 476 (1966).

2. Tabor D., Wilson J. M., Bastow T. J., Surface Sci., **26**, 471 (1971).
3. MacRae A. U., Science, **139**, 379 (1963); MacRae A. U., Germer L., Phys. Rev. Letters, **8**, 189 (1962).
4. Nicholas J. F., CSIRO Division of Tribophysics, unpublished.
5. Martin M. R., Somorjai G. A., Phys. Rev., **B**, **7**, 3607 (1973).
6. Palmberg P. W., Rhodin T. N., Phys. Rev., **161**, 586 (1967); Fedak D. G., Gjostein N. A., Acta Met., **15**, 825 (1967); Surface Sci., **8**, 77 (1967).
7. Grant J. T., Surface Sci., **18**, 228 (1969).
8. Burton J. J., Jura G., The Structure and Chemistry of Solid Surfaces (G. A. Somorjai, ed.), Wiley, New York, 1969, p. 21.
9. Nicholas J. F., An Atlas of Models of Crystal Surfaces, Gordon and Breach, New York, 1965.
10. Bond G. C., Catalysis by Metals, Academic Press, London, 1962.
11. Johnson R. P., Phys. Rev., **54**, 459 (1938).
12. Weise G., Owsian G., J. Less-Common Metals, **22**, 99 (1970).
13. Tegart W. J. McG., The Electrolytic and Chem. Polishing of Metals, Pergamon Press, London, 1959.
14. Гюотми А., Канингем Р., в сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов», М., ИЛ, 1960, стр. 74.
15. Hopkins B. J., Riviere J. C., Proc. Phys. Soc., **81**, 590 (1963).
16. Adam P., Weiser H., Surface Sci., **21**, 307 (1970).
17. Фарнсуорт Х., в сб. «Межфазовая граница газ—твердое тело», М., «Мир», 1970, стр. 359.
18. См., например, каталоги фирм "Varian" и "Vacuum Generators".
19. Ogilvie G. J., Sanders J. V., Thomson A. A., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 247 (1963).
20. Ogilvie G. J., Austral. J. Phys., **22**, 169 (1969).
21. Ogilvie G. J., J. Phys. Chem. Solids, **10**, 222 (1959).
22. Ogilvie G. J., Austral. J. Phys., **13**, 402 (1960).
23. Magnusen G. D., Meckel B. B., Harkins P. A., J. Appl. Phys., **32**, 369 (1961).
24. Mollenstedt G., Duker H., Optik, **10**, 192 (1953).
25. Carter G., Colligon J. S., Ion Bombardment of Solids, Elsevier, New York, 1968.
26. Wöhner G. K., Advan. in Electronics and Electron Phys., **7**, 239 (1955).
27. Klemperer D. F., Sneath J. C., Surface Sci., **28**, 209 (1971).
28. Hauffe W., Phys. Status Solidi., **36**, K83 (1969).
29. Hauffe W., Phys. Status Solidi., (a) **4**, 111 (1971).
30. Maire G., Anderson J. R., Johnson B. B., Proc. Roy. Soc., **A320**, 227 (1970).
31. Heckingbottom R., Surface Sci., **17**, 394 (1969).
32. Губёс Дж. В., Термодинамические работы, М.—И., Гостехтеориздат, 1950.
33. Kossel W., Nach. Ges. Wiss. Gottingen, **1927**, 135.
34. Stranski I. N., Z. Phys. Chem., **136**, 259 (1928); **11**, 421 (1931).
35. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., Phil. Trans. Roy. Soc., **A243**, 299 (1951).
36. Hirth J. P., Pound G. M., J. Chem. Phys., **26**, 1216 (1957).
37. Knacke O., Stranski I. N., Wolff G., Z. Electrochem., **56**, 476 (1952).
38. Burton W. K., Cabrera N., Discussions Faraday Soc., **5**, 33, 40 (1949).
39. Диннинг В., в сб. «Межфазовая граница газ—твердое тело», М., «Мир», 1970, стр. 230.
40. Mullins W. W., Acta Met., **7**, 746 (1959).
41. Jaeger H., J. Catalysis, **9**, 237 (1967).
42. Uchida I., Yanagimoto S., Tani K., Adachi G., Teratani S., J. Phys. Chem., **66**, 2691 (1962).
43. Uchida I., Hikino T., Numata Y., Kageyama Y., J. Phys. Chem., **66**, 1374 (1962).

44. Criado J. M., Herrera E. J., Trillo J. M., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 541.
45. Lang B., Joyner R. W., Somorjai G. A., Surface Sci., **30**, 440 (1972).
46. a. Perdureau J., Phead G. E., Surface Sci., **24**, 555 (1971); b. Houston J. E., Park R. L., Surface Sci., **21**, 209 (1970); **26**, 269 (1971).
47. Райс Г. Б., Бромберг М. И., Кристаллография, **4**, 594 (1959).
48. Grall L., Rev. Met., **52**, 603 (1955).
49. Лозинский М. Г., Федотов С. Г., Изв. АН СССР, ОИИ, № 5, 109 (1955).
50. Blakely J. M., Mykura H., Acta Met., **9**, 595 (1961).
51. Bennett W. D., J. Metals, **7**, 322 (1955).
52. Hirth J. P., Metal Surface, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1963, p. 199.
53. Mykura H., Acta Met., **9**, 570 (1961).
54. Blakely J. M., Mykura H., Acta Met., **10**, 565 (1962).
55. Mclean M., Mykura H., Surface Sci., **5**, 466 (1966).
56. Moore A. J. W., Metal Surface, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1963, p. 155.
57. Taylor N., Surface Sci., **2**, 544 (1964).
58. Lea C., Mee C. H., Surface Sci., **25**, 332 (1971).
59. Baddour R. F., Modell M., Goldmith R. L., J. Phys. Chem., **74**, 1787, (1970).
60. Presland A. E. B., Price G. L., Trimm D. L., J. Catalysis, **26**, 313, (1972).
61. Norris L. F., Parravano G., Reactivity of Solids: Proc. 5th Intern. Symposium on the Reactivity of Solids (J. W. Mitchell, R. C. DeVries, R. W. Roberts, P. Cannon, eds), Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 149.
62. Dixon J. K., Longfield J. E., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 7, 1960, p. 281.
63. McCarroll J. J., Edmonds T., Pitkethly R. C., Nature, **223**, 1260 (1969).
64. Avery N. R., Surface Sci., **33**, 107 (1973).
65. Moore A. J. W., Acta Met., **6**, 293 (1958).
66. Geus J. W., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 129.
67. Sanders J. V., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 1.
68. Anderson J. R., Baker B. G., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 2, 1971, p. 1.
69. Anderson J. R., Baker B. G., Sanders J. V., J. Catalysis, **1**, 443 (1962).
70. Macdonald R. J., Ph. D. Thesis, Flinders University, Adelaide, Australia, 1970.
71. Brennan D., Hayward D. O., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A256**, 81 (1960).
72. Suhrmann R., Wedler C., Z. Angew. Phys., **14**, 70 (1962).
73. Backer B. G., Johnson B. B., Marie G., Surface Sci., **24**, 572 (1971).
74. Anderson J. S., Klemperer D. F., Proc. Roy. Soc., **A256**, 350 (1960).
75. Baker B. G., Fox P. G., Trans. Faraday Soc., **61**, 2001 (1965).
76. Suhrmann R., Gerdes R., Wedler G. Z., Naturforsch., **18a**, 1208 (1963).
77. Drechsler M., Nicholas J. E., J. Phys. Chem. Solids, **28**, 2609 (1967); Nicholas J. E., Austral. J. Phys., **21**, 21 (1968).
78. Bouwman R., Keulen H. P., Sachtler W. M. H., Ber. Bunsen Ges., **74**, 32 (1970).
79. Bouwman R., Ph. D. Thesis, University of Leiden, The Netherlands, 1970.
80. McConkey B. H., Ph. D. Thesis, University of Melbourne, Australia, 1965.
81. Anderson J. R., McConkey B. H., Proc. Inst. Rad. Elec. Ehg. (Australia), 1967, p. 132.
82. Rudiger O., Ann. Phys., **30**, 505 (1937).
83. Bruck L., Ann. Phys., **26**, 233 (1936).
84. Evans D. M., Wilman H., Acta Cryst., **5**, 731 (1952).
85. Ono K., Mizushima Y., J. Appl. Phys. Japan, **25**, 349 (1956).

86. Уманский М. М., Крылов В. А., ЖЭТФ, **6**, 684 (1936).
87. Knorr T. G., Hoffman R. W., Phys. Rev., **113**, 1039 (1959).
88. Yelon A., Asik J. R., Hoffman R. W., J. Appl. Phys., **33**, 949 (1962).
89. Adamsky R. F., J. Appl. Phys., **31**, 2895 (1960).
90. Бауэр Е., в сб. «Монокристаллические пленки», М., «Мир», 1966, стр. 58.
91. Франкомб М. Н., Сато Г., ред. Монокристаллические пленки, М., «Мир», 1966.
92. Dardy T. P., Hayman C. M., Phys. Status Solidi. (a), **1**, 729 (1970).
93. Stowell M. J., Law T. J., Phys. Status Solidi, **25**, 139 (1968).
94. Sato H., Toth R. S., Astrue R. W., J. Appl. Phys. Suppl., **33**, 1113 (1962).
95. Thirsk H. R., Proc. Phys. Soc., **63B**, 833 (1950).
96. Bagg J., Jaeger H., Sanders J. V., J. Catalysis, **2**, 449 (1963).
97. Anderson J. R., Avery N. R., J. Catalysis, **5**, 446 (1966).
98. Селла К., Труйа Ж. Ж., в сб. «Монокристаллические пленки», М., «Мир», 1966, стр. 242.
99. Kunz K. M., Green A. K., Bauer E., Phys. Status Solidi, **18**, 441 (1966).
100. Ogawa S., Ino S., Kato T., Ota H., J. Phys. Japan, **21**, 1965 (1966).
101. Harsdorff M., Raether H. Z., Naturforsch., **19a**, 1497 (1964).
102. Krohn M., Barna A., Proc. of the Second Colloquium on Thin Films, Budapest (E. Hahn, ed.), Van den Hoeck and Rupprecht, Gottingen, 1967, p. 45.
103. Baker B. G., Bruce L. A., Trans. Faraday Soc., **64**, 2533 (1968).
104. „Diffusion Data“, Diffusion Information Center, Cleveland, U.S.A.
105. Бурманская Л. Н., Пауков П. О., Завод. лаб., **34**, 206 (1968).
106. Neukum O., Galvanotechnik, **61**, 626 (1970).
107. Войко Б. Т., Палагник Л. С., Лебедева М. В., ФММ, **25**, 845 (1968).
108. Kincera J., Fiedler R., Cihra K., Cesk. Casopis. Fys., **A17**, 262 (1967).
109. Пинес Б. Я., Гребенник Н. П., Зыман З. З., ФММ, **27**, 307 (1969).
110. Dowden D. A., Reynolds P. W., Discussions Faraday Soc., **8**, 184 (1950); Takeuchi T., Sakaguchi M., Miyoshi I., Takabatake T., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1390 (1962).
111. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H., J. Catalysis, **4**, 654 (1965).
112. Sachtler W. M. H., Jongepier K., J. Catalysis, **4**, 665 (1965).
113. Campbell J. S., Emmett P. H., J. Catalysis, **7**, 252 (1967).
114. van der Plank P., Sachtler W. M. H., J. Catalysis, **12**, 35 (1968).
115. Sachtler W. M. H., van der Plank P., J. Catalysis, **18**, 62 (1969).
116. Ponec V., Sachtler W. M. H., J. Catalysis, **24**, 250 (1972).
117. Хансен М., Андерко М., Структуры двойных сплавов, Металлургиядат, 1962; Эллиот Р., Структуры двойных сплавов, М., «Металлургия», 1970; Шанк Ф., Структуры двойных сплавов, М., «Металлургия», 1973; Smithells C. F., Metals Reference Book, Butterworths, London, 1967.
118. Вечер А. А., Герасимов Я. И., ЖФХ, **37**, 490 (1963).
119. Rapp R. A., Maak E., Acta Met., **10**, 62, 69 (1962).
120. Quinto D. T., Sundaram V. S., Robertson W. D., Surface Sci., **28**, 504 (1971).
121. Ertl G., Koppers J., Surface Sci., **24**, 104 (1971).
122. Ertl G., Koppers J., J. Vac. Sci. Tech., **9**, 829 (1971).
123. Ono M., Takasu Y., Nakayama K., Yamashita T., Surface Sci., **26**, 313, (1971).
124. Bouwman R., Ph. D. Thesis, University of Leiden, 1970.
125. Bouwman R., Sachtler W. M. H., J. Catalysis, **26**, 63 (1972).
126. Moss R. L., Gibbens H. R., Thomas D. H., J. Catalysis, **16**, 117 (1970).
127. Moss R. L., Gibbens H. R., Thomas D. H., J. Catalysis, **16**, 181 (1970).
128. Moss R. L., Gibbens H. R., J. Catalysis, **24**, 48 (1972).
129. Whalley L., Thomas D. H., Moss R. L., J. Catalysis, **22**, 502 (1971).
130. Moss R. L., Thomas D. H., Whalley L., Thin Solid Films, **5**, R19 (1970).
131. Rienacker G., Engels S., Z. Anorg. Allg. Chem., **336**, 259 (1965).



132. Couper A., Eley D. D., Discussions Faraday Soc., 8, 172 (1950).
133. Eley D. D., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 101 (1968).
134. Williams F. L., Boudart M., 33rd Annual. Conference Phys. Electronics, Berkeley, 1973.
135. Rienacker G., Z. Electrochem., 47, 805 (1941).
136. Schwab G. M., Discussion Faraday Soc., 8, 166 (1950).
137. Schwab G. M., Holz G., Z. Anorg. Chem., 252, 205 (1944).
138. Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., 42, 689 (1946).
139. Schwab G. M., Schwab-Agallidis E., Ber., 76, 1228 (1943).
140. Schwab G. M., Karatzas A., Z. Elektrochem., 50, 242 (1944).
141. Schwab G. M., Pematjoglou S., J. Phys. Chem., 52, 1046 (1948).
142. van Santen R. A., Boersma M. A. M., J. Catalysis, 34, 13 (1974).
143. van Santen R. A., Sachter N. M. H., J. Catalysis, 33, 202 (1974).
144. Hondros E. D., McLean D., Soc. of Chem. Ind. Monograph No. 28, London, 1968.
145. Hilliard J. E., Cohen M., Averbach B. L., Acta Met., 8, 26 (1960).
146. Hondros E. D., Interfaces (R. C. Gifkins, ed.), Butterworths, Sydney, 1969, p. 77.
147. Llopis J., Catalysis Rev., 2, 161 (1969).
148. Томашев Н. Д., Шеленников М. Н., Иванов Я. М., Защита металлов, 1, 122 (1965).
149. Woods R., Electrochem. Acta, 16, 655 (1971).
150. Rand D. A. J., Woods R., J. Electroanalytical Chem., 36, 57 (1972).
151. Tarrig M. L., Wehner G. K., J. Vac. Sci. Tech., 8, 23 (1971).

## Дисперсные металлические катализаторы

Многие металлические катализаторы, применяемые для препаративных синтезов в лаборатории или в промышленности, имеют относительно высокую удельную поверхность. Реальная структура таких катализаторов может сильно различаться, однако все они в отличие от массивных металлов состоят из отдельных металлических частиц. Эти частицы могут быть удалены друг от друга на значительное расстояние, как в обычных нанесенных катализаторах, или же могут быть разделены только небольшим количеством тугоплавкого окисного стабилизатора, как в классических железных катализаторах синтеза аммиака. В группу пористых металлических катализаторов входят также скелетные катализаторы (типа катализаторов Ренея), которые обычно стабилизированы определенным количеством окисла; их правильнее относить к дисперсным, чем к массивным металлическим катализаторам. Наконец, дисперсный металл может использоваться в виде порошка без носителя.

### 1. НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ\*

Металлы обычно наносят на носители из водных растворов или суспензий путем пропитки, адсорбции или ионного обмена, осаждения или соосаждения с последующей сушкой и восстановлением водородом. В настоящее время разработано очень много вариантов препаративных методик, подробно рассмотренных Иннесом [1] и позднее Гильдебрандом [2]. Описан также

\* Для многих нанесенных катализаторов применяют металлы платиновой группы; к числу широкоизвестных фирм, выпускающих такие катализаторы, относятся "Johnson Matthey", "Engelhard Industries", "Research Organic — Inorganic Chemical Corp.", "Alpha Inorganics", "Halewood Chemicals", "Strem Chemicals".

метод осаждения металла на носителе путем разложения летучих химических соединений металлов [3, 4].

После сушки и перед восстановлением катализаторы часто (но не всегда) подвергают высокотемпературной обработке (прокаливанию). Во время прокаливания и в меньшей степени в процессе сушки химические соединения металлов на носителе разлагаются, поэтому, чтобы получить максимальную конечную дисперсность металла, необходимо выбирать такие соединения, которые разлагаются и восстанавливаются при возможно более низких температурах.

Во всех нанесенных катализаторах размер металлических частиц имеет тенденцию увеличиваться с ростом концентрации металла на носителе. Кроме того, установлено, что термообработка катализатора при последовательно возрастающих температурах приводит к увеличению среднего размера частиц (уменьшению дисперсности) во времени для каждой заданной температуры до некоторого предельного размера, который в дальнейшем не изменяется. Этот предельный размер возрастает с ростом температуры. Однако влияние перечисленных факторов — температуры, времени и содержания металла — сильно зависит от других переменных, например от природы носителя, в частности его пористой структуры, и от газовой среды, в которой проводится нагревание катализатора.

Возможность спекания (рекристаллизации), очевидно, следует учитывать при получении катализатора, кроме того, спекание может также иметь место при эксплуатации катализатора и способствовать его общей дезактивации, если реакционные условия достаточно жесткие. Часто экономически выгоднее использовать катализатор с большим сроком службы и несколько меньшим уровнем активности, чем катализатор с очень высокой начальной активностью, быстро снижающейся в процессе его эксплуатации. Это особенно важно, если регенерация или замена катализатора требуют остановки производства.

Дезактивация катализатора — сложное явление, включающее несколько различных процессов. Возможное снижение пористости и величины поверхности носителя не только уменьшает доступность дисперсного металла, но и приводит к прямой потере активности, если носитель обладает каталитическими свойствами. Некоторые примеры спекания носителей уже обсуждались в гл. 2, тем не менее следует еще раз подчеркнуть, что особенно существенное влияние на носители окисного типа оказывает присутствие водяных паров. Пористость может также снижаться вследствие прямого закупоривания пор случайными примесями, например мелкими частицами пыли, содержащимися в реакционном потоке, или твердыми продуктами реакции, образующимися внутри пор.

Степень дезактивации металла в дисперсном катализаторе, определяемая по скорости реакции, не обязательно связана с уменьшением общей поверхности металла. Если реакция является структурно-чувствительной, например протекает на атоме металла в углу кристаллита, а не на низкоиндексной грани, то возможно, что каталитическая активность снижается в результате изменения поверхностной топографии дисперсного металла без соответствующего изменения дисперсности. Если дезактивация вызвана адсорбцией яда на поверхности металла, также не обязательно должна наблюдаться симбатность между уменьшением активности и дисперсности.

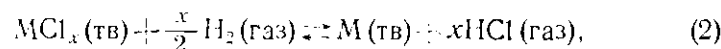
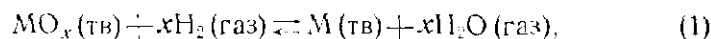
В общем случае можно ожидать, что чувствительность дисперсного металлического катализатора к дезактивационному воздействию спекания металлических частиц увеличивается с ростом дисперсности, а чувствительность к дезактивационному влиянию отравления обычно менее резко зависит от дисперсности, так как при одном и том же содержании металла и яда доля отравленной металлической поверхности снижается с ростом дисперсности. Кроме того, считается, что в таком важном случае, как отравление серой платино-цеолитных катализаторов риформинга, яд менее сильно адсорбируется при очень высокой дисперсности металла [5, 6]; однако эта картина вряд ли имеет общий характер.

Нагревание дисперсных катализаторов при определенных условиях может приводить не к спеканию, а к редиспергированию платины. Например, редиспергирование наблюдается при нагревании на воздухе при 700—1100 К восстановленных в водороде катализаторов — платина на  $\gamma$ -окиси алюминия (0,21—1,54% Pt), полученных пропиткой носителя платинохлористоводородной кислотой [7]. Явление редиспергирования имеет сложную природу. Оно может быть связано, по крайней мере отчасти, с образованием летучих соединений платины, возможно с участием остатка хлора (например,  $PtCl_2$ ), а также с образованием окней платины, которая из-за сильного взаимодействия с окисным носителем способна распространяться по его поверхности.

Более подробно термическая стабильность дисперсных металлических систем, в особенности кинетика спекания, обсуждается в гл. 5.

В данной главе в основном рассматриваются катализаторы, содержащие металл в элементарной форме, и поэтому, естественно, речь идет только о тех металлах, которые можно восстановить до элементарного состояния из образующихся на носителе соединений металлов обычно под действием водорода при 570—770 К. С практической точки зрения полезно рассмотреть термодинамическую вероятность восстановления водородом

окислов и хлоридов. Написав реакции восстановления металлических окислов  $MO_x$  (тв) и хлоридов  $MCl_x$  (тв)



можно рассчитать значения  $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{\text{равн}}$  и  $(p_{HCl}^2/p_{H_2})_{\text{равн}}$  и, сравнив их с экспериментально найденными значениями, решить, достижимо ли восстановление. Равновесные данные приведены в табл. 1. Для практических условий восстановления можно принять, что  $p_{H_2}$  равно 101 кПа (760 мм рт. ст.), а  $p_{H_2O}$  или  $p_{HCl}$  составляет 0,133 Па (10<sup>-3</sup> мм рт. ст.), следовательно,

$p_{H_2O}/p_{H_2}$  и  $p_{HCl}^2/p_{H_2}$  принимают значения  $1,3 \cdot 10^{-6}$  (безразмерная величина) и  $1,8 \cdot 10^{-7}$  Па соответственно. Если равновесные значения отношений больше экспериментальных, при выбранных условиях восстановление возможно. Основываясь на этих данных, образования восстановленных металлических катализаторов можно ожидать для металлов VIII группы, а также для меди, серебра, золота, рения, молибдена и вольфрама. Хлориды восстанавливаются легче, чем окислы, но полностью избежать присутствия окислов в процессе приготовления катализаторов никогда не удается. Восстановление водородом других металлов (не названных выше) при условии сохранения целостности катализатора маловероятно.

Если окисел металла легко химически взаимодействует с носителем, может образоваться соединение, которое значительно устойчивее к восстановлению, чем сам окисел. Эта картина наблюдается при попытках диспергировать  $MoO_3$  или  $WO_3$  на таких носителях, как окись алюминия или двуокись кремния с высокой поверхностью. Если содержание молибдена или вольфрама не превышает 15—20%, после прокаливании образцов на воздухе при 770 К ни  $MoO_3$ , ни  $WO_3$  не обнаруживаются на окиси алюминия с высокой поверхностью [8, 9]. Молибдат алюминия также не образуется [8], и аналогичная ситуация, по-видимому, будет наблюдаться и для вольфрама. Весьма вероятно, что при указанных концентрациях молибден и вольфрам находятся в виде поверхностных окислов, имеющих толщину порядка монослоя и расположенных на поверхности окиси алюминия. Естественно, что в обоих случаях восстановление до металла водородом при температурах вплоть до 820 К не происходит, хотя в случае молибдена [8, 10] (но не вольфрама [9]) наблюдается некоторое восстановление до состояния ниже шестивалентного. Когда в качестве носителя используется силикагель, после прокаливании образцов в них (с помощью дифракции рентгеновских лучей) обнаруживается некоторое количество  $WO_3$ . Тем не

Таблица 1

Термодинамические данные восстановления водородом металлических окислов и хлоридов при 673 К

Металл	Окисел	$(p_{H_2O}/p_{H_2})_{\text{равн}}$	Хлорид	$(p_{HCl}^2/p_{H_2})_{\text{равн}}$ , Па
Ni	NiO	$5 \cdot 10^2$	NiCl <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^3$
Fe	FeO	$1 \cdot 10^{-1}$	FeCl <sub>2</sub>	3
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7 \cdot 10^{-1}$	FeCl <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^7$
Co	CoO	$5 \cdot 10^1$	CoCl <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^2$
Re	ReO <sub>2</sub>	$\sim 10^4$	—	—
	ReO <sub>3</sub>	$\sim 10^5$	—	—
Ru	RuO <sub>2</sub>	$\sim 10^{12}$	RuCl <sub>3</sub>	$\sim 10^{17}$
Rh	RhO	$\sim 10^{13}$	RhCl <sub>2</sub>	$\sim 10^{14}$
	—	—	RhCl <sub>3</sub>	$\sim 10^{15}$
Ir	IrO <sub>2</sub>	$\sim 10^{13}$	IrCl <sub>2</sub>	$\sim 10^{16}$
Pd	PdO	$\sim 10^{14}$	—	—
Pt	—	—	PtCl <sub>2</sub>	$\sim 10^{18}$
Cu	Cu <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^6$	—	—
	CuO	$2 \cdot 10^8$	CuCl <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{11}$
Ag	Ag <sub>2</sub> O	$3 \cdot 10^{17}$	AgCl	$4 \cdot 10^6$
W	WO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-1}$	—	—
Mo	MoO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—
	MoO <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^1$	—	—
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-9}$	CrCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-4}$
	—	—	CrCl <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^{-1}$
V	VO	$2 \cdot 10^{-11}$	VCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-7}$
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$6 \cdot 10^{-4}$	VCl <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-2}$
Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4 \cdot 10^{-12}$	—	—
Ti	TiO	$2 \cdot 10^{-15}$	TiCl <sub>2</sub>	$\sim 10^{-11}$
	TiO <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-16}$	TiCl <sub>3</sub>	$\sim 10^{-10}$
Mn	MnO	$2 \cdot 10^{-19}$	MnCl <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$
	MnO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^1$	—	—

менее доказательства восстановления до металлического вольфрама получены не были, хотя установлено, что часть вольфрама восстанавливается до состояния ниже шестивалентного [9]. Далее мы рассмотрим другие примеры взаимодействия между дисперсными окислами металлов и носителями ( $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ).

Разложение химического соединения металла с образованием окисла, который затем может быть восстановлен до металла водородом, представляет собой важную стадию приготовления катализатора. Разложению может подвергаться соединение, находящееся внутри пор носителя, или чистый, без носителя, порошок металла. Нитраты тяжелых металлов гидратированы, и их разложение — сложный процесс, о деталях которого известно немного. Достаточно отметить, что наиболее прочно связанная гидратная вода (находится в виде лиганда катиона тяжелого металла) выделяется одновременно с разложением нитрата, поэтому газообразные продукты разложения обычно представляют собой сложную смесь окислов азота, азотной кислоты, кислорода и воды. Хотя эти продукты в конце концов удаляются, они могут вызывать значительную коррозию носителя. Несмотря на то что безводный нитрат меди(II) летуч (возгоняется без разложения в вакууме при 420—470 К) и что другие безводные нитраты тяжелых металлов, как известно, характеризуются некоторой летучестью, это их свойство, как можно полагать, не играет существенной роли при получении катализаторов, так как окислы металлов образуются при разложении гидратированных нитратов в присутствии кислорода.

При приготовлении металлических катализаторов без носителя окислы часто получают дегидратацией осажденных гидроксидов. Для нанесенных образцов иногда используют метод осаждения гидроксидов на носителе, но в случае образцов с высокой поверхностью и развитой внутренней пористостью это сделать не просто.

Почти всегда, если образование окисла в процессе разложения сопровождается выделением газа, получаемый продукт имеет определенную пористость. Это обусловлено неполной усадкой тех областей исходной структуры, в которой образуются летучие вещества. Аналогичная ситуация рассматривается в гл. 2 при обсуждении процесса порообразования в некоторых носителях. Значение этой пористости состоит в том, что она облегчает последующее восстановление до металла. Степень усадки зависит от содержания примесей и размера частиц исходного вещества, однако детали определяются характером реакции разложения. Если продуктом разложения являются водяные пары, для поддержания высокой внутренней поверхности конечного вещества важно удалить их как можно быст-

рее (из-за возможности протекания гидротермальных реакций). Если же газообразные продукты относительно инертны, скорость их удаления не играет роли, и часто оказывается, что усадка мелких частиц более значительна. Эти же выводы справедливы и для химических соединений, разлагающихся до металла, а не до окисла; именно так обстоит дело с формиатом никеля [11]. В последнем случае конечный размер металлических частиц сильно зависит от степени спекания первоначально образующихся частиц металла. При этом оказывается, что получение продукта с высокой поверхностью с использованием окисных стабилизаторов, тормозящих спекание металлических частиц, более эффективно, чем попытки получить особенно высокую поверхность с помощью специально приготовленных дефектных структур исходного вещества. Это заключение полностью согласуется с разработанными методами получения стабилизированных пористых металлических катализаторов (см. ниже).

В основном восстановление разных окислов различается лишь некоторыми деталями [12, 13]. Поверхностные ионы  $O_s^{2-}$  окисла, взаимодействуя с водородом, превращаются в ионы  $OH_s^-$ , и соответствующее число электронов захватывается центрами на поверхности или вблизи нее. Взаимодействие идет дальше, если температура достаточно высока для образования воды из OH-групп и ее десорбции. Электроны сразу или в дальнейшем переходят на катионы, и восстановленные атомы образуют зародыши металлической фазы. Характер начального этапа восстановления зависит от дефектной структуры окисла, так как последняя определяет процесс хемосорбции водорода. Однако, если металл сам способен хемосорбировать водород, как только образовался металлический зародыш, может наступить второй этап восстановления. Водород при этом хемосорбируется на металле диссоциативно и, мигрируя по его поверхности к границе раздела металл—окисел, вызывает реакцию вблизи границы раздела; такой водород взаимодействует с окислами легче, чем молекулярный водород.

Эта модель двух последовательных этапов восстановления хорошо установлена экспериментально, например для окиси меди(II) [14] и окиси никеля(II) [15, 16]. Первый этап, ведущий к образованию металлического зародыша, протекает медленно и является своего рода индукционным периодом; скорость последующего превращения относительно велика, она увеличивается с ростом протяженности границы раздела металл—окисел. Из рассмотренной модели следует, что, если зародыш металла создавать другим способом, индукционный период можно устранить; для окислов никеля(II) [15] и меди(II) [14] это

показано экспериментально. Например, разложение в вакууме поверхностного формиата никеля, полученного пропиткой окиси никеля (II) муравьиной кислотой, приводит к образованию частиц никеля и резкому ускорению восстановления окиси [15, 17]. Кроме того, аналогичное действие оказывает пропитка окиси никеля относительно легко восстанавливаемыми соединениями других металлов, например платины или меди [18]. Однако влияние добавок на способность окиси никеля к восстановлению сложнее, чем следует из этих простых объяснений. В частности, восстановление затруднено, когда окись никеля на носителе находится в высокодисперсном состоянии, что связывают с ингибированием зародышеобразования в результате диспергирования, в то время как роль, например, добавок меди состоит в восстановлении способности никеля к зародышеобразованию [18]. При обычно используемых для восстановления окиси давлениях водорода (10—100 кПа, или 0,1—1,0 атм) начальная скорость реакции зависит от  $\rho_{\text{H}_2}^x$ , где  $x \approx 0,4—1,0$ , так как адсорбция водорода на поверхности окиси не очень значительна; для последующего этапа  $x \approx 0$ , поскольку на металлическом никеле адсорбция водорода велика.

Присутствие водяных паров замедляет восстановление окислов. По крайней мере в случае окиси меди (II) основное действие водяные пары, по-видимому, оказывают на скорость начальной реакции образования металлического зародыша; этот вывод согласуется с моделью, по которой адсорбция молекулярного водорода происходит тем труднее, чем более гидроксильрована поверхность окиси.

Шаркосс и др. [19] изучали структуру окисной и металлической фаз в процессе восстановления окиси никеля (II), наблюдая за изменением величины поверхности и характера электронно-микроскопических снимков. Как и следует из модели, связанной с ростом металлических зародышей, частицы никеля, действительно, обычно меньше, чем исходные частицы окиси, и поэтому граница раздела металл—окись сильно расчленяется границами зерен металла.

Тем не менее в процессе восстановления размер окисных частиц уменьшается и они покрываются поликристаллическим слоем металла, через щели которого происходит перенос газа. Тенденция к спеканию восстановленного металла увеличивается с ростом температуры. В то же время с ростом температуры увеличивается концентрация металлических зародышей, образующихся на начальном этапе реакции, что способствует уменьшению частиц металла.

Когда восстанавливаемый катион диспергирован на поверхности носителя методом ионного обмена, процессе восстановления водородом происходит несколько иначе. Чтобы сделать воз-

можным переход электрона к восстанавливаемому катиону, поверхность носителя должна выступать как акцептор протона; так, в частности, размещение протонов обеспечивается превращением  $\text{O}_s^{2-}$  в  $\text{OH}_s^-$ , кроме того, центрами захвата протона могут быть и поверхностные дефекты. Агрегация с образованием отдельных металлических частиц требует подвижности атомов, причем среднее расстояние перемещения должно быть больше, чем при восстановлении самих окислов. Природа мобильных частиц зависит от системы. Так, при изучении восстановления водородом амминных комплексов платины, адсорбированных на цеолите, получены данные о возникновении подвижного нейтрального комплекса еще до того момента, как металлический атом освободится от своих лигандов (см. ниже). Вполне возможно, что подвижные нейтральные комплексы играют определенную роль и в иных системах. Однако весьма неясно, каким путем образуются металлические частицы, например, при восстановлении ионов никеля (II), относительно равномерно распределенных в тетраэдрических местах поверхности, допустим у-окиси алюминия. Несомненно, что атомы никеля в нулевой степени окисления должны быть чрезвычайно подвижными, однако образование  $\text{Ni}(0)$  термодинамически невыгодно, так что этот путь маловероятен. Остается предположить перемещение незаряженных частиц никеля на промежуточном этапе восстановления, т. е.  $\text{Ni}(I)$ , возможно в виде  $\text{NiH}$ . Принимая, что исходное вещество имеет такую же свободную энергию образования, как и соответствующий твердый оксид, можно рассчитать, что образование атома  $\text{M}(0)$  при восстановлении водородом термодинамически выгодно только в случае золота.

Восстановление окислов — реакция часто сильно экзотермическая и в значительной степени автокаталитическая, поэтому необходим тщательный контроль, чтобы не допустить повышения температуры. Из-за ограничений теплопереноса тщательный контроль особенно важен, если используются катализаторы без носителя.

Из рассмотренной модели восстановления окислов непосредственно вытекают необходимые условия получения восстановленных металлических катализаторов максимальной дисперсности. В частности, решающее значение имеют начальные условия восстановления, так как именно они определяют количество металлических зародышей. Вообще высокой концентрации зародышей способствует по возможности быстрое осуществление начального этапа восстановления, т. е. поддержание возможно более низкого парциального давления паров воды при максимальной температуре, позволяющей избежать спекания катализатора. При выборе температуры необходимо учитывать влияние этих противоположно действующих факторов. Парциальное

давление паров воды минимально при высоких скоростях потока водорода; этому способствует также предварительная дегидратация катализатора при низкой температуре в токе тщательно осушенного инертного газа. Указанные выводы хорошо согласуются с опытными данными о влиянии условий восстановления на дисперсность нанесенных платиновых катализаторов, полученных методами пропитки [20, 21].

Процесс нанесения металла пропиткой носителя часто не так прост, как следует из названия метода, поскольку пропитка нередко сопровождается адсорбцией из раствора на поверхность носителя, и суммарный процесс тогда представляет собой сочетание адсорбции и осаждения растворенного вещества в порах носителя после испарения растворителя. Для суммарного процесса целесообразно сохранить термин «пропитка», а вещество, которое не адсорбируется, а механически удерживается в порах носителя, называть «окклюдируемым».

Процессы переноса вещества при его введении в пористый носитель довольно подробно обсуждаются в ряде работ [22—24]. При соприкосновении жидкости с пористым телом под действием капиллярных сил жидкость всасывается внутрь пор. Капиллярное давление  $p_c$  определяется выражением

$$p_c = 4\gamma \cos \theta / d, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение,  $\theta$  — краевой угол смачивания и  $d$  — диаметр капилляра (поры). Для окислов, контактирующих с водными растворами, не содержащими сильных поверхностно активных веществ, с хорошим приближением можно считать, что  $\cos \theta = 1$ . Однако поверхность некоторых носителей, например сильно графитированного угля, по крайней мере частично гидрофобна; для этих носителей  $\cos \theta$  меньше единицы и капиллярное давление соответственно меньше. Действительно, из-за плохого смачивания поверхности частично графитированного углеродного носителя водными пропиточными растворами целесообразно применять неводные растворители [25].

Средний диаметр пор многих носителей с высокой пористостью колеблется в интервале 2—50 нм, что соответствует капиллярному давлению 140—5,6 МПа (1380—55 атм) при  $\gamma = 7 \cdot 10^{-2}$  Н/м (70 дин/см).

Скорость перемещения мениска вдоль капилляра определяется величиной сил, противодействующих капиллярным. Если эти силы постоянны и обусловлены вязким течением жидкости в капилляре, время  $t$ , необходимое для перемещения мениска на расстояние  $x$ , определяется уравнением

$$t = 4\eta x^2 / \gamma d, \quad (4)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости, а  $\cos \theta$  принят равным единице. Если средний диаметр пор равен 2—50 нм, а величина  $\gamma$  та же, что и указанная выше, время, необходимое для перемещения на расстояние, допустим 2 мм, составит от 4,6 до 144 с. Таким образом, в реальных условиях раствор весьма быстро проникает в пористый носитель и смачивание завершается максимум за несколько минут. Закрытые с одного конца поры заполняются только после того, как содержащийся в них газ будет удален предварительным откачиванием или вытеснен самим раствором проникающей жидкости. К закрытым с одного конца порам относятся мелкие поры, например диаметром 2 нм с капиллярным давлением 140 МПа (1380 атм). Если для простоты пренебречь растворимостью газа, не заполненным жидкостью останется только около 0,07% объема пор, при условии что предварительно газ не откачивался. Однако при таких высоких давлениях растворимость газа должна увеличиваться настолько, что растворение газа станет существенной частью процесса его удаления.

Хотя раствор быстро проникает через пористый носитель, равномерное распределение металлеосодержащего растворенного вещества по всему носителю в случае значительной адсорбции не обязательно достигается легко, так как адсорбируемое вещество осаждается прежде всего на внешней поверхности зерна носителя и при недостаточной продолжительности пропитки в полученном катализаторе неизбежно имеет место неравномерное распределение частиц металла. Если концентрация пропиточного раствора снаружи зерен носителя всегда постоянная (что часто не очень экономично, так как означает использование большой емкости), концентрация адсорбированного вещества никогда не превышает равновесного значения и постепенно зона адсорбции продвигается внутрь пористой среды, пока не достигается равномерное распределение адсорбированных частиц. Однако, если количество адсорбируемого вещества ограничено, его концентрация может сильно снизиться на начальной стадии адсорбции и равномерное распределение адсорбированных частиц по всему носителю можно достигнуть только путем перераспределения первоначально адсорбированного вещества.

Повышенная концентрация адсорбированного вещества на внешней поверхности зерна носителя имеет довольно большое значение. Она приводит к худшей дисперсности восстановленного катализатора и большей чувствительности такого катализатора к потере металла при механическом истирании. В то же время каталитическая активность образца с таким неравномерным распределением металла может быть выше, чем у образца с равномерным распределением, если скорость каталитической

реакции определяется массопереносом в результате диффузии к центру зерна носителя.

Вопрос о массопереносе путем сорбционно-диффузионного механизма рассматривался рядом авторов; объяснение, данное Вейссом [26—28], по-видимому, наиболее удовлетворительно для реальных условий, но тем не менее ограничено условием постоянства концентрации раствора. Показано, что если степень завершения суммарного процесса  $f$  выразить в виде функции обобщенного временного параметра  $T$ , зависимость  $f$  от  $T$  не очень сильно меняется с изменением силы адсорбции; на рис. 1

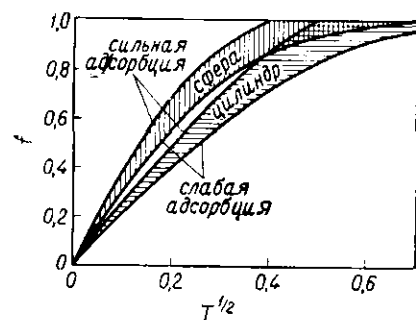


Рис. 1. Сорбционно-диффузионное поглощение в пористом адсорбенте при постоянной концентрации адсорбата для слабой и сильной адсорбции и двух форм адсорбентов [26].

$f$  — степень завершения процесса;  $T$  — обобщенный параметр времени.

раствора при всех ее значениях выше нуля. При этом рассмотрен обобщенный временной параметр  $T$  определяется выражением

$$T = t \frac{DP}{R^2 b} \cdot \frac{c_1}{c_2}, \quad (5)$$

где  $t$  — действительное время,  $D$  — истинный коэффициент диффузии растворенного вещества в растворе,  $P$  — степень пористости материала,  $b$  — так называемый коэффициент извилистости ( $\sim \sqrt{3}$ ),  $R$  — линейный размер зерен пористого материала; отношение  $c_0/c_1$  характеризует прочность адсорбции, так как  $c_1$  — общее количество адсорбируемых частиц в единице объема пористого материала, находящегося в равновесии с раствором концентрации  $c_0$ . Из уравнения (5) видно, как  $t$  зависит от параметров системы. Заданное значение  $f$  требует определенного значения  $T$  (по рис. 1), которое достигается по про-

представлена зависимость  $f$  от  $T$  для поглощения сферическим и цилиндрическим пористыми телами. Заштрихованные участки определяют свойства всех сорбционно-диффузионных систем, ограниченных предельными случаями слабой и сильной адсорбции. Термин «слабая адсорбция» означает, что концентрация адсорбированного вещества линейно зависит от концентрации раствора, в то время как термин «сильная адсорбция» показывает, что концентрация адсорбированного вещества всегда соответствует насыщению и не зависит от концент-

шестви промежутка времени, изменяющегося обратно пропорционально  $D$  и прямо пропорционально  $R^2$  и  $c_1/c_0$ .

Некоторые результаты изменения  $f$  в зависимости от  $T^{1/2}$  для такого варианта процесса, когда концентрация раствора в процессе поглощения снижается, получены Харриотом [24]. Соответствующие данные для пористого материала сферической формы представлены на рис. 2. Для сравнения на рисунке приведены также кривые, отвечающие такому варианту, когда концентрация не меняется, а заштрихованный участок имеет то же значение, что и на рис. 1, ограничивая случаи слабой и сильной адсорбции.

Видоизменить характер адсорбции в заданной системе адсорбат—адсорбент можно различными способами. Прежде всего это конкурентная адсорбция другого адсорбата, в результате которой возможно относительное уменьшение прочности адсорбции искомого адсорбата. Последний

процесс можно рассматривать также как результат уменьшения рН, которое смещает равновесие реакции (6) (гл. 2) влево. Второй адсорбат не должен, конечно, проявлять нежелательные каталитические свойства. Маатман [23] описал, как можно таким образом управлять структурой дисперсных металлических катализаторов. Кроме того, относительная прочность адсорбции снижается с увеличением температуры, поэтому повышение температуры приводит к более равномерному распределению адсорбата. Очевидно, изменить характер адсорбции можно и в результате изменения химической природы металлосодержащих адсорбатов; об этом, а также о влиянии других факторов подробнее говорится в последующих разделах.

Свойства окклюдируемого растворенного вещества из-за взаимосвязи капиллярных сил и характера распределения пор по размерам определяются способом удаления растворителя. Если бы весь растворитель можно было испарить мгновенно, растворенное вещество просто осаждалось бы локально и равномерно по всему носителю. Однако испарение происходит не

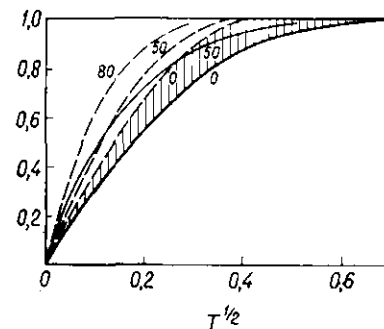


Рис. 2. Сорбционно-диффузионное поглощение в пористом адсорбенте при уменьшающейся концентрации адсорбата для слабой (сплошные линии) и сильной (пунктирные линии) адсорбции и адсорбата сферической формы [24].

Цифры у линий показывают максимальный процент уменьшения концентрации раствора; заштрихованная область (а также  $f$  и  $T$ ) имеют то же значение, что и на рис. 1.

моментально, но начинается с внешних участков пористых частиц и вследствие большого давления пара жидкости в крупных порах протекает преимущественно из области, содержащей поры большого размера. Кроме того, жидкость, испаряющаяся из мелких пор, замещается жидкостью, засасываемой под действием капиллярных сил из крупных пор. Конечный результат медленного испарения состоит в обогащении растворенным веществом мелких пор в направлении к центру пористой частицы [22]. В итоге это, как правило, снижает дисперсность нанесенного металла. Однако быстрое испарение приводит к отложению растворенного вещества на внешней поверхности зерна, так как испаренная жидкость восполняется в результате переноса из глубины зерна.

Дисперсность металла обычно возрастает, если не просто испарять растворитель, а осаждать твердое вещество из окклюдированного раствора. До некоторой степени это может происходить уже за счет гидролиза при удалении растворителя или при добавлении специального реагента. Например, после пропитки раствором  $H_2PtCl_6$ , обрабатывая сероводородом, осаждают сульфид платины или, нагревая выше 373 К носитель, пропитанный смесью кислоты и перекиси водорода, осаждают окись платины [29].

При прочих равных условиях ионная адсорбция или ионный обмен приводит к более равномерному распределению металла по всей внутренней поверхности носителя, чем пропитка, и вследствие этого размер металлических кристаллитов при использовании первых методов меньше. Если применяются галогенсодержащие соединения металла (например,  $H_2PtCl_6$ ), некоторое количество галогена может удерживаться на поверхности носителя. Это важно в случае окисноалюминиевого носителя, так как известно, что галогены могут изменить его поверхностные свойства. Кроме того, галоген может удерживаться на поверхности металла.

То обстоятельство, что металл можно ввести в носитель двумя способами, т. е. ионной адсорбцией или в виде вещества, растворенного в окклюдированном растворе, существенно для приготовления нанесенных биметаллических катализаторов. Предположим, что в растворе находятся ионы двух металлов  $M_A$  и  $M_B$ . Если оба иона адсорбируются одинаково сильно (или слабо), особых сложностей не возникает, т. е. в каждом случае агрегация происходит из общего исходного состояния — совместно адсорбированного слоя в случае сильной адсорбции или окклюдированной смеси в случае очень слабой адсорбции. Предположим, однако, что ионы  $M_A$  адсорбируются сильно, а ионы  $M_B$  очень слабо. Тогда носитель разделяет ионы, причем ионы  $M_A$  распределяются по его поверхности, а ионы  $M_B$

остаются в окклюдированном растворе. При получении катализатора оба эти исходных состояния участвуют в образовании агрегированных частиц, что, как правило, приводит к увеличению вероятности образования отдельных частиц  $M_A$  и  $M_B$ , а не смешанных частиц ( $M_A + M_B$ ).

В практическом отношении при выборе системы раствор—носитель всегда следует помнить о возможной сильной агрессивности раствора в отношении носителя при очень высоком или очень низком pH. Степень этого воздействия зависит, кроме всего прочего, и от величины поверхности носителя. Опыт показывает, что вещества в «активной» форме (например,  $\gamma-Al_2O_3$ ) намного реакционноспособнее, чем вещества, подвергнутые высокотемпературной обработке и превращенные в кристаллические модификации с низкой поверхностью и с низкой собственной активностью (например,  $\alpha-Al_2O_3$ ). Уголь относительно инертен, особенно в сильнографитированном состоянии, но окись алюминия с высокой поверхностью и окись хрома чувствительны к воздействию растворов с высоким и низким pH; на алюмосиликаты и цеолиты действуют растворы с низкими pH, а на двуокись кремния с высокой поверхностью — растворы с высоким pH. Эта проблема возникает главным образом при выборе pH раствора, применяемого для ионного обмена или пропитки, с тем чтобы стабилизировать желаемый ион металла в растворе; в таком случае необходимо поступиться или стабильностью иона, или химической устойчивостью носителя. Едва ли следует подчеркивать, что добавляемые кислоты или основания (или буфер) должны образовывать летучие соединения, так как это позволяет избежать загрязнения катализатора. Тем не менее, когда кислоты или основания применяют в отсутствие буфера и начальное pH соответствует значениям, при которых носитель не взаимодействует с ними, полностью устранить возможность агрессивного воздействия на носитель все же трудно, так как концентрация кислоты или основания может возрастать в процессе сушки. Даже если в раствор, применяемый для пропитки или обмена, не добавляют кислот или оснований, способность носителя взаимодействовать с ними может оказаться важной. Например, обладающий основными свойствами носитель увеличивает степень гидролиза растворенного вещества, если гидролиз сопровождается образованием кислоты.

При дальнейшем обсуждении содержания металла приведено в расчете на вес сухого вещества.

#### ПЛАТИНА

Сначала целесообразно отметить некоторые общие факторы, влияющие на образование дисперсных платиновых катализаторов.



Обычно их получают одним из двух методов: пропиткой носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$  и регулируемой ионной адсорбцией или ионным обменом  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  с носителем. Если в качестве препаративного метода используется соосаждение, осуществлять контроль за процессом обычно сложнее, однако в конечном итоге наряду с адсорбцией происходит образование однородной физической смеси геля носителя и металлосодержащего осадка.

Добавление иона тетрааммиаката платины (II)  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  к силикагелю приводит к адсорбции по механизму ионного обмена, сопровождающейся замещением двух поверхностных ио-

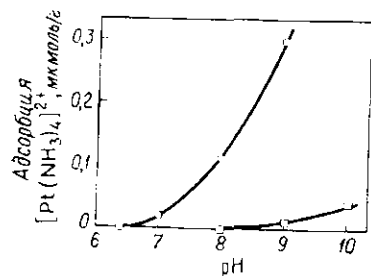
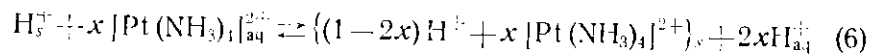


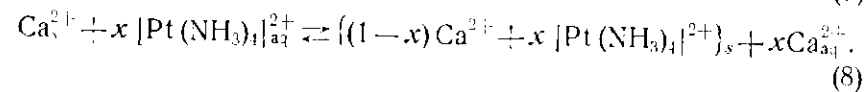
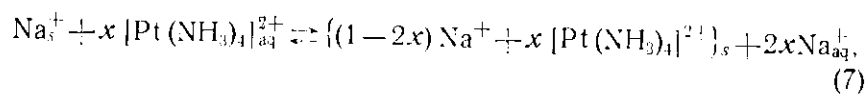
Рис. 3. Адсорбция из раствора, содержащего  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  (в виде хлорида) в зависимости от pH при комнатной температуре [30].

— силикагель дэвион 70, 370 мг/г;  
— окись алюминия алкоа F-20, 240 мг/г.

в интервале pH (при  $pH > 6$ ), процессе ионной адсорбции можно выразить уравнением



Обмен  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  с катионными формами цеолитов типа фожазита происходит достаточно просто. С этой целью применяют цеолиты с двухзарядными основными катионами ( $\sim 80\%$ ), например,  $Ca^{2+}, Na^+-13Y$  [5, 6] или  $Mg^{2+}, Na^+-13Y$  [6], и цеолиты лишь с однозарядными катионами, например,  $NH_4^+-13Y$  [31] и  $Na^+-13Y$  [6, 31], а также цеолиты с катионами редкоземельных элементов [6, 32]. Процесс обмена можно выразить следующим образом:



нов водорода носителя на ионы платины. Зависимость процесса от pH показана на рис. 3 [30], из которого также видно, что при сопоставимых условиях адсорбция на поверхности окиси алюминия незначительна, по-видимому, из-за недостаточной брестедовской кислотности поверхностных гидроксильных групп. Это согласуется с относительно высоким значением pH (около 9) нулевого заряда поверхности окиси алюминия. Полагая, что ион  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  устойчив во всем представляющем интерес

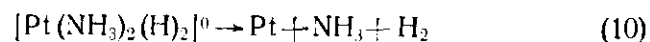
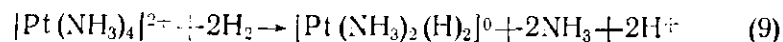
В цеолите  $Ca^{2+}, Na^+-13Y$  ( $80\%$   $Ca^{2+}$ ) около  $40\%$  ионов кальция расположено в местах  $S_I$  и около  $60\%$  — в местах  $S_{II}$  [5] (ср. гл. 2). Поскольку минимальный ван-дерваальсов размер иона  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  в поперечном сечении равен примерно  $0,8$  нм, то вполне понятно, что места  $S_I$  недоступны и обмен должен протекать на местах  $S_{II}$ , так что ион  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  располагается на поверхности основной полости. После катионного обмена с  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , соответствующего содержанию платины приблизительно  $0,5\%$ , обменивается только около  $1\%$  ионов кальция и катионы  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  в среднем удалены друг от друга на  $4$  нм. Хотя наблюдается спектр расстояний платина—платина, сильное сближение атомов невозможно.

Судя по устойчивости обменивающихся катионов платины к удалению промывкой декатионированной водой, удерживаются они на поверхности силикагеля или цеолита относительно прочно. Процесс требует гидролиза с образованием силанольных групп и групп  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  и  $2OH^-$ , а константа равновесия этой реакции неблагоприятна.

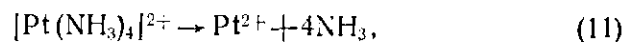
Процессы дегидратации, прокаливания и восстановления  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , введенного ионным обменом в цеолит  $Ca^{2+}, Na^+-13Y$  ( $80\%$   $Ca^{2+}$ ), изучены методом ИК-спектроскопии [6]. Первоначально ион платины содержит две относительно слабо связанные с металлом молекулы воды и поэтому имеет форму тетрагональной бипирамиды. Введенный в цеолит ион сохраняет эту форму в водной среде, однако при дегидратации цеолита молекулы воды удаляются. Если после предварительной сушки образец восстанавливают водородом при  $4 \cdot 10^4$  Па ( $300$  мм рт. ст.) с последовательным повышением температуры в интервале  $320-420$  К, оказывается, что водород поглощается одновременно с разложением тетрааммиакат-иона (как следует из ИК-спектров). Восстановление обычно заканчивается при температуре выше  $570$  К, однако дисперсность\* платины при этом относительно мала (по данным адсорбции водорода,  $D_{Pt} \approx 0,08$ ). В то же время, если образец  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -формы цеолита нагревать на воздухе, тетрааммиакат-ион не разлагается вплоть до  $520$  К; по-видимому, ионы  $Pt^{2+}$  удерживаются главным образом на катионных местах цеолита (ср. уравнение (11)). Поэтому прокаливание на воздухе при  $620$  К с последующим восстановлением водородом при  $670$  К приводит к очень высокой дисперсности платины ( $D_{Pt} \approx 1$ ). Независимо от того, что изолированные атомы платины в нулевой степени окисления термодинамически неустойчивы и при температурах восстановления агрегируют путем поверхностной диффузии, эти

\* Дисперсность металла  $D_M$  выражается отношением числа поверхностных атомов к общему числу атомов металла, т. е.  $D_M = N_s/N_v$ ; ср. стр. 364.

результаты ясно указывают на существование высокоподвижных частиц еще до окончания процесса восстановления  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  водородом. Поскольку любые ионизованные частицы на поверхности цеолита, как можно полагать, имеют очень низкую подвижность, следует заключить, что подвижными частицами должны быть какие-либо формы нейтрального комплекса платины. Авторы работы [6] считают возможными следующие реакции:



С ними конкурирует процесс прямой потери аммиака:



за которым следует реакция



Предполагается, что в реакциях (9) и (12) ионы  $\text{H}^+$  поглощаются цеолитом. Высокоподвижными частицами считают комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H})_2]^0$ . Комплекс такого состава пока не выделен, однако в рассматриваемом случае он играет только промежуточную роль, способствуя агрегированию платины. Тем не менее гидридные комплексы платины хорошо известны [33], и наиболее близок по структуре к  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H})_2]^0$  нейтральный комплекс  $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{H})_2]^0$ , где  $\text{L}$  — монодентатный фосфин. Механизм, предложенный выше для обмена  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  на цеолите, вероятно, справедлив также и в случае силикагеля. Известно [34], что, если после ионного обмена с раствором аммиачного комплекса платины (точный состав катионных частиц платины не был установлен) силикагель высушить при низкой температуре (около 330 К) и восстановить водородом при 570 К, наибольшая дисперсность платины ( $D_{\text{Pt}} \approx 1$ ) достигается при давлении водорода в интервале  $0,13 \cdot 10^2$ — $1,3 \cdot 10^2$  Па (0,1—1,0 мм рт. ст.); если давление водорода равно 101 кПа (1 атм), дисперсность платины заметно ниже ( $D_{\text{Pt}} \approx 0,8$ ). Поэтому реакция (9), по-видимому, обратима и равновесна, так что при низких давлениях водорода концентрация  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H})_2]^0$  на носителе уменьшается и конкурентоспособными реакциями образования восстановленной платины становятся реакции (11) и (12).

Как было показано в работе [6], если  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -цеолит перед восстановлением дегидратировать прокаливанием на воздухе, конечная дисперсность платины зависит от парциального давления паров воды при дегидратации. Более высокое давление паров воды, как правило, приводит к меньшей дисперсно-

сти. Это можно объяснить присутствием паров воды в окружающем образце воздухе или даже скорее тем, что когда после завершения обмена пытаются дегидратировать и прокалить большие количества цеолита, толстый слой вещества ухудшает унос паров воды, и при повышенных температурах внутри образца создаются весьма высокие парциальные давления. Можно себе представить, что пары воды каким-то образом увеличивают подвижность  $\text{Pt}^{2+}$ , однако более вероятно, что их влияние сказывается еще до разложения тетрааммиакат-иона и что оно связано с образованием нейтрального комплекса платины, например по уравнению



Хотя в результате нагревания соединений  $\text{Pt}(\text{II})$  на воздухе или в кислороде при примерно 570 К образуется  $\text{Pt}(\text{IV})$ , при прокаливании в указанных условиях  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -форм цеолитов не обязательно вся  $\text{Pt}(\text{II})$  переходит в  $\text{Pt}(\text{IV})$ . В частности, прочно удерживаемые на катионных местах цеолита ионы  $\text{Pt}^{2+}$ , по-видимому, более устойчивы к окислению, однако агрегаты  $\text{Pt}(\text{II})$ , которые могут образоваться, несомненно превращаются в частицы  $\text{PtO}_2$ .

Обмен иона  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  с другими носителями возможен при условии, что носители имеют достаточную брэнстедовскую кислотность.

Рассмотрим некоторые особенности приготовления катализаторов пропиткой платинохлористоводородной кислотой. Адсорбция кислоты существенно зависит от природы носителя (табл. 2) [22].

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что адсорбция платинохлористоводородной кислоты на силикагеле пренебрежимо мала, на алюмосиликагеле низка, но довольно прочна, на окиси алюминия и на активном угле, имеющих высокую удельную поверхность, относительно прочна. Для двух последних носителей константы адсорбционного равновесия приблизительно отвечают насыщению при концентрациях раствора  $\geq 2 \cdot 10^{-3}$  и  $\geq 5 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  прочно адсорбируется на всех разновидностях окиси алюминия и на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  даже прочнее, чем на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [22]. Относительную прочность адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на окиси алюминия можно снизить путем конкурентной адсорбции  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  (причем первая кислота более эффективна), что способствует равномерному распределению платины по всему зерну носителя.

Чем обусловлена прочная адсорбция платинохлористоводородной кислоты на окиси алюминия, известно весьма мало. Возможно, что платинат-ион удерживается на поверхности благодаря анионному обмену с потерей поверхностного гидроксид-

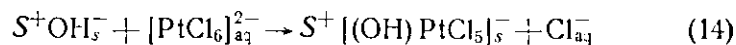
Таблица 2

Адсорбция  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  из водных растворов при комнатной температуре

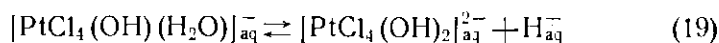
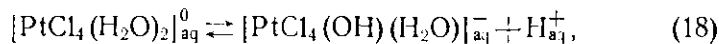
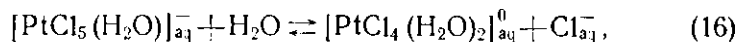
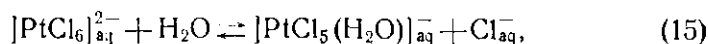
Адсорбент	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбция при насыщении, % Pt (на сухой адсорбент)	Константа адсорбционного равновесия <sup>а</sup> , $\text{дм}^3/\text{моль}$
$\gamma$ -Оксид алюминия <sup>б</sup>	110	2,1	$10^4$
Алюмосиликат <sup>в</sup>	364	0,26	50
Силикагель <sup>г</sup>	491	0	0
Активный уголь <sup>д</sup>	1010	22	$7 \cdot 10^3$

а Константа равна  $\theta/C(1-\theta)$ , где  $C$  — концентрация раствора,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ , и  $\theta$  — степень покрытия поверхности.  
 б Марка «Алкоа F-10».  
 в 10 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90 мол.%  $\text{SiO}_2$ .  
 г Марка «Дэвисон».  
 д Марка «Коламбия».

{ср. уравнение (6) гл. 2} и (или) остаток платинат-иона может связываться в процессе обмена лигандов, при котором одни или два хлорсодержащих лиганда выделяются, замещаясь на одну или две гидроксильные группы поверхности, например по уравнению



Хотя в водном растворе платинохлористоводородная кислота относительно устойчива, в небольшой степени гидролиз все же происходит:



Константы равновесия реакций (15)–(19) при 310 К соответственно равны  $5,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sim 10^{-5}$ ,  $6,3 \cdot 10^{-5}$  и  $6,3 \cdot 10^{-7}$ . При 328 К равновесие устанавливается приблизительно за 30 мин, однако при комнатной температуре для достижения равновесия требуется несколько часов. В нейтральных или слабощелочных растворах при температурах ниже 328 К гидролиз ограничен, по-видимому, образованием ионов  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{2-n}]^{n-}$ ,

где  $0 \leq n \leq 2$ , но при более высоких значениях pH и температуры гидролиз усиливается, так что кипячением в разбавленном щелочном растворе можно получить  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

Если носитель, пропитанный водным раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , сушить при комнатной температуре, сначала из окклюированного раствора в виде твердого вещества в основном осаждается  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , возможно наряду с небольшим количеством аквохлоро- и гидроксохлороплатинатных продуктов гидролиза, при условии что носитель инертен по отношению к кислоте. Однако, если носитель реагирует с кислотой, степень гидролиза до гидроксохлороплатинатов, как можно полагать, увеличивается. Последующая дегидратация требует нагревания, которое часто проводят приблизительно при 370 К. При этой температуре происходит дальнейший гидролиз и выделяющийся хлористый водород связывается носителем, имеющим достаточно основной характер. Кроме того, выделяется вода, и платинусодержащее вещество представляет собой сложную смесь гидроксохлороплатинатов, количество хлора в которых на основных носителях обычно ниже. Естественно, если пропитанный носитель с самого начала сушить при 370 К, конечный продукт будет почти таким же. Если затем образец нагреть в вакууме или в инертной атмосфере до 570–670 К, происходит дальнейшее выделение HCl наряду с  $\text{Cl}_2$  и образуется смесь хлорида платины(II) и окиси платины(IV). При температуре выше приблизительно 770 К хлорид платины(II) разлагается с образованием металлической платины и хлора. Когда после дегидратации при 370 К образец нагревают на воздухе, например при 770 К, основная часть платины образует окись платины(IV), а некоторое ее количество связывается с остатками хлора. Все платинусодержащие соединения легко восстанавливаются до металлической платины водородом, например при 570 К, а начинается эта реакция уже при комнатной температуре. Поэтому восстанавливать можно как высушенные, так и прокаленные образцы. По некоторым данным быстрое нагревание пропитанного носителя при дегидратации приводит к большей дисперсности платины, чем медленные сушка и дегидратация. Здесь следует рассмотреть по крайней мере два момента. Во-первых, как уже говорилось выше, жидкость обычно стремится собираться в мелких порах; насколько сильно выражена эта тенденция — зависит от действия капиллярных сил и характера распределения пор по размерам. Однако, как было показано ранее, перенос жидкости под действием капиллярных сил в мелкопористом теле, каким является носитель катализатора, происходит весьма быстро и поэтому вряд ли зависит от продолжительности сушки. Во-вторых, простое растрескивание отдельных отложений платината в порах носителя приводит в конечном

итоге к появлению более мелких индивидуальных частиц платины.

Оксид платины(IV)  $\text{PtO}_2$  не совсем инертен по отношению к оксидам других двух-, трех- и четырехвалентных металлов. Соответствующие данные подробно обсуждаются в работе [35]. Мы же ограничимся оксидами, рассмотренными в качестве носителей в гл. 2. С двуокисью кремния или оксидом алюминия образования соединений или твердых растворов не происходит (1470 К, 4 ГПа). Твердый раствор образуется в значительной мере с двуокисью титана (1020—1470 К, 4 ГПа) и в меньшей степени с оксидом хрома, однако получаются ли при этом химические соединения, неизвестно. Оксид магния взаимодействует с оксидом платины(IV), образуя шпинель  $\text{Mg}_2\text{PtO}_4$ , которая при температуре около 1120 К разлагается до металлической платины. Эти данные необходимо учитывать при использовании двуокиси титана, окиси магния и окиси хрома в качестве носителей платины.

Чтобы платина равномерно распространялась по всему зерну носителя, когда происходит адсорбция или обмен ионов металла, можно увеличить время контакта носителя и раствора. Реальная продолжительность пропитки зависит от экспериментальных условий, в том числе от размера зерен и пористой структуры носителя, однако чаще всего она длится от 18 до 72 ч [36—38]. По данным [22], для  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , адсорбированной на внешней поверхности зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , после 23-часовой выдержки в исходном растворе при комнатной температуре перераспределение платины еще не заканчивается. Однако на  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  перераспределение завершается в основном за 3 ч. До некоторой степени равномерность пропитки можно регулировать при помощи упомянутых ранее факторов, но на практике возможную продолжительность установления равновесного состояния ограничивают экономические требования.

По данным [34, 36], обработка силикагеля раствором, содержащим  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , вызывает сильную коррозию его поверхности и образование кремневой кислоты и коллоидной двуокиси кремния. Продукты коррозии не удается удалить даже промывкой, поэтому дисперсность платины постепенно снижается. Причины этого явления не ясны. Как известно, определенная коррозия имеет место и при контакте окиси алюминия с высокой поверхностью с раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Кроме методов адсорбции и пропитки, при получении дисперсных нанесенных платиновых катализаторов можно использовать восстановительное осаждение металла. Сложность метода заключается в том, что, если восстановление из раствора протекает легко, обеспечить равномерное распределение осажденных частиц металла на поверхности носителя весьма не просто.

Однако Зеллигер [39] показал, что этот метод можно успешно применить для двуокиси кремния и асбеста, если в их присутствии водород пропускать через водный раствор хлорида платины; при этом восстановление протекает только на поверхности носителей.

#### ПЛАТИНА — ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ

Мосс и сотр. [21, 40—43], а также ван Хардевелд и ван Монтоорт [44] исследовали ряд катализаторов  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ . Первые авторы в основном применяли силикагель дэвисон 70 (удельная



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок тонкого среза катализатора 2,5%  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ , полученного пропиткой  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  силикагеля дэвисон 70 и восстановленного  $\text{H}_2$  при 480 К. Черные точки — частицы платины [40].

поверхность  $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $\sim 10,4 \text{ нм}$  и средний диаметр сферических частиц  $\sim 10,0 \text{ нм}$ ), а вторые — порошок аэросила (удельная поверхность  $\sim 170 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Частицы платины наименьшего среднего размера были получены методом ионного обмена с  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : средний диаметр частиц платины для катализатора с 2,45% Pt после восстановления при 570 К составлял 1,4 нм. Эти данные очень хорошо согласуются с результатами Бенеси др. [30]. Для сравнения отметим, что средний диаметр частиц катализатора, содержавшего 2,5—3% Pt, но приготовленного пропиткой в растворе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , после восстановления при 480 К был равен примерно 4,5 нм. На рис. 4

приведен электронно-микроскопический снимок тонкого среза этого катализатора, а на рис. 5 — кривая распределения частиц по размерам, которая отчетливо показывает преобладание

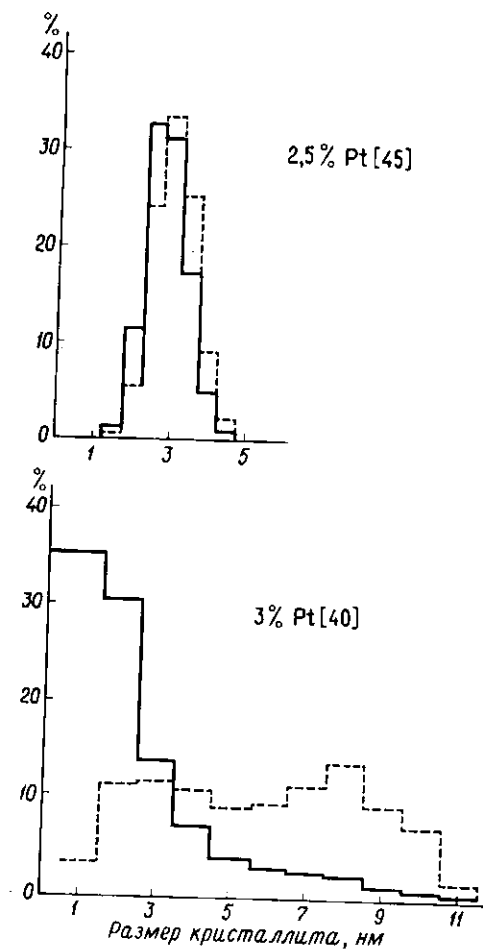


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub>, полученных пропиткой H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> силикагеля дэвисон 70 и восстановленных H<sub>2</sub> при 480 К. Сплошная линия — распределение по числу частиц, пунктирная — распределение по удельной поверхности.

частиц диаметром меньше 5,0 нм. Характер распределения частиц платины, по-видимому, сильно зависит от весьма небольших изменений в методике приготовления катализаторов, так как данные Адамса и др. [45], приведенные для сравнения на рис. 5

и относящиеся к катализатору с 2,5% Pt, приготовленному в условиях, очень близких к использованным Моссом и сотрудниками (носитель одной и той же марки), довольно заметно отличаются.

Наибольшую дисперсность платины на аэросиле ван Хардевелд и ван Монтfoort получили при гомогенном (т. е. медленном) гидролизе раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; средний диаметр частиц платины (для катализаторов с 2,9% Pt) после восстановления при 770 К составлял 1,2 нм, что хорошо согласуется с дисперсностью образцов Мосса, полученных методом обмена. Однако пропитка аэросила раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и восстановление образца в водороде при 770 К приводит к относительно низкой дисперсности платины (для катализатора с 5,2% Pt): средний диаметр частиц превышает 20 нм.

Мосс и сотр. [21, 43], используя при исследовании катализаторов Pt/SiO<sub>2</sub> данные электронной микроскопии, уширения рентгеновских дифракционных линий и адсорбции окиси углерода, довольно подробно выяснили, в частности, влияние содержания платины, метода приготовления, температуры восстановления и прокаливания на воздухе и величины поверхности силикагеля. В катализаторах с 0,15—11,5% Pt, приготовленных пропиткой силикагеля дэвисон 70 в растворе H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, обнаружены две области зависимости размера частиц от содержания металла. В интервале от 0,15 до ~3% Pt средний диаметр частиц приблизительно постоянен и составляет около 3,6 нм, в то время как количество частиц платины, отнесенное к 1 г катализатора, увеличивается с 0,11 · 10<sup>16</sup> до 3 · 10<sup>16</sup>. В интервале 3—11,5% Pt число платиновых кристаллитов приблизительно постоянно (~3,3 · 10<sup>16</sup> на 1 г катализатора), а средний диаметр частиц платины увеличивается приблизительно до 6—7 нм (катализаторы сушили 16 ч при 390 К и восстанавливали водородом 2 ч при 480 К). Эта особенность, несомненно, связана с влиянием пористой структуры силикагеля на рост кристаллитов платины, и поэтому поведение системы изменяется в зависимости от структуры носителя. Средний диаметр кристаллитов, как правило, уменьшается с ростом удельной поверхности, т. е. с уменьшением среднего размера пор носителя.

В то же время средний диаметр частиц платины в катализаторах, приготовленных методом ионного обмена с водными растворами [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> на силикагеле дэвисон 70, приблизительно постоянен и равен 1,4—1,6 нм при содержании платины 0,1—4,45%, что согласуется с данными Полторака и Боронина [46]. Для этого метода приготовления катализаторов средний размер частиц платины не зависит от пористости носителя.

Мосс и сотрудники обнаружили также, что размер платиновых частиц несколько увеличивается с ростом температуры

восстановления. Так, например, поверхность пропитанных катализаторов с 1—10% Pt снижается на 10—30% с ростом температуры восстановления от 410 до 770 К. Это следует также из

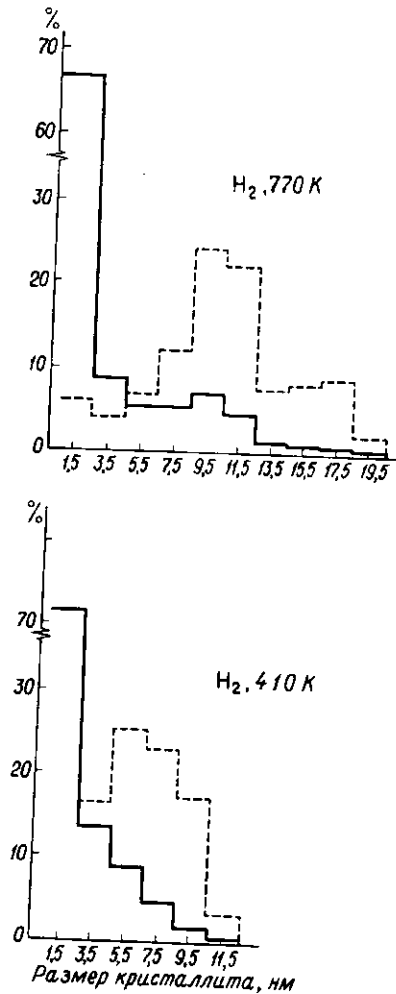


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в катализаторах 10% Pt/SiO<sub>2</sub>, полученных пропиткой H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> силикагеля дэвисон 70 и восстановленных H<sub>2</sub> [47]. Сплошная линия — распределение по числу частиц, пунктирная — распределение по удельной поверхности.

распределения частиц по размерам (рис. 6), которое показывает для катализатора с 10% Pt, восстановленного при 410 и 770 К, долю металлической поверхности, соответствующую

частицам разной величины и рассчитанную из электронно-микроскопической кривой распределения частиц по размерам. Прокаливание катализатора перед восстановлением на воздухе довольно существенно влияет на конечный размер частиц после восстановления (рис. 7). В качестве причины относительно высокой скорости роста кристаллитов пропитанных образцов предполагается летучесть PtCl<sub>4</sub> [43]. Процедуру прокаливания целесообразно применять для получения катализаторов с регулируемым размером частиц, особенно если образцы приготовлены методом адсорбции, так как в этом случае процесс прокалива-

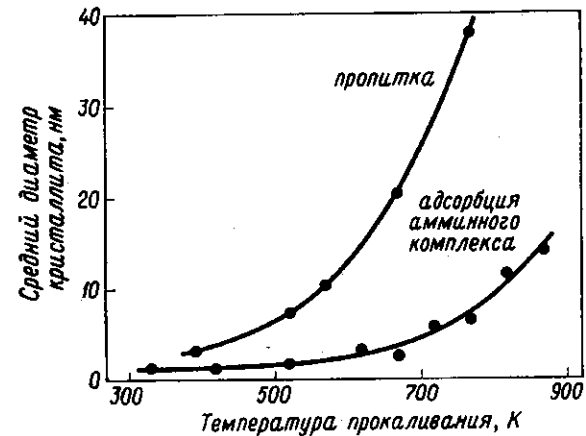


Рис. 7. Зависимость размера кристаллитов от температуры прокаливания на воздухе перед восстановлением H<sub>2</sub> для образцов с 2,5% Pt на силикагеле дэвисон 70 [43].

ния не влияет, согласно данным [41], на равномерность распределения кристаллитов на носителе. Типичный пример иллюстрирует электронно-микроскопический снимок (рис. 8) катализатора, полученного адсорбцией аммиака и перед восстановлением (при 570 К) прокаленного на воздухе при 620 К. Вообще ионный обмен с [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> приводит к более равномерному распределению частиц платины, чем пропитка H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (ср. рис. 4 и 8). Результаты прокаливания зависят от структуры силикагеля. Относительное снижение поверхности тем больше, чем меньше пористость носителя, что опять-таки, вероятно, обусловлено влиянием пористости на перенос необходимой для роста кристаллитов платины, в частности под воздействием остаточных паров воды.

Температура восстановления влияет на количество остающегося на катализаторе галогена. Например, пропитанный

катализатор с 3,3% Pt после восстановления при 480 К в течение 2 ч содержит 4,2% начального количества хлора, а после восстановления при 770 К (также в течение 2 ч) содержание хлора равно 0,2% [43]. Остаточный хлор может влиять на каталитическую активность. Так, Дорлинг и др. [41] нашли, что образцы катализатора с 10% Pt, приготовленные пропиткой  $H_2PtCl_6$  и восстановленные при 350, 480 и 770 К, содержат соответственно 0,16, 0,13 и 0,034% хлора при 0,029% хлора в необработанном

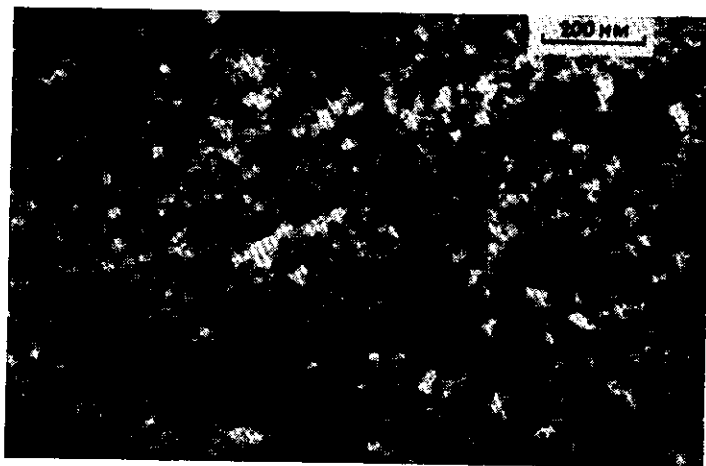


Рис. 8. Электронно-микроскопический снимок катализатора Pt/SiO<sub>2</sub>, полученного адсорбцией  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  на силикагеле дэвисон 70, прокаливанием на воздухе при 620 К и восстановлением H<sub>2</sub> при 570 К. Темные пятна — частицы платины [40].

носителе и что активность этого катализатора в модельной реакции гидрирования этилена зависит от содержания остаточного хлора. Поскольку поверхность носителя каталитически инертна безотносительно к содержанию хлора, этот эффект, по-видимому, связан с присутствием хемосорбированного хлора на поверхности платины.

#### ПЛАТИНА — ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Ряд катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подробно исследовали Вильсон и Холл [32]. Образцы получали пропиткой раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Катализатор с 2,83% Pt на окиси алюминия (140 м<sup>2</sup>/г, вероятно,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), восстановленный водородом при 750 К, имел средний диаметр частиц платины около 1,1 нм; соответствующее распределение частиц по размерам представлено на рис. 9. Эти

данные хорошо согласуются с результатами определения размеров частиц, полученными ранее другими исследователями (<1,0—2,0 нм) [47—50] для катализаторов с 0,1—1,0% Pt на  $\gamma$ - или  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных пропиткой с последующим восстановлением при 770 К. Дисперсность платины на  $\gamma$ - и  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при прочих равных условиях одинакова [51]. Показано также, что рост температуры восстановления в интервале 750—950 К приводит к некоторому увеличению среднего диаметра частиц (от 1,1 до 2,1 нм). Однако для регулирования роста платиновых

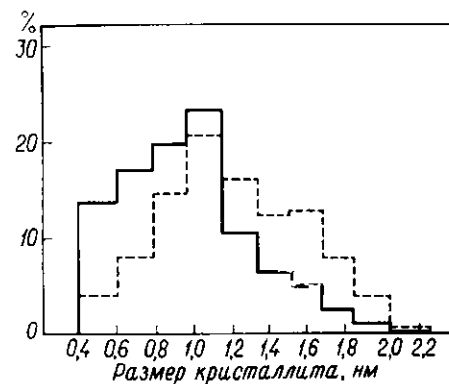


Рис. 9. Распределение частиц по размерам в катализаторе 2,83% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного пропиткой H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и восстановленного H<sub>2</sub> при 750 К [32].

Сплошная линия — распределение по числу частиц, пунктирная — распределение по удельной поверхности.

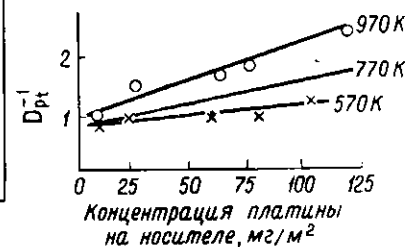


Рис. 10. Зависимость величины обратной дисперсности платины  $D_{Pt}^{-1} = \{N_s(Pt)/N_s(Pt)\}$  от ее концентрации на носителе и температуры восстановления H<sub>2</sub>. Носитель —  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с удельной поверхностью 100—240 м<sup>2</sup>/г, катализаторы получены пропиткой водными растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [52].

частиц существенное значение имеет природа газовой среды при нагревании катализатора. Так, хотя нагревание в атмосфере азота при 870 К в течение 4 ч слабо влияет на размер частиц, нагревание при 820—890 К в кислороде или на воздухе существенно его увеличивает. Кроме того, с ростом содержания платины от 0,75 до 2,83% средний размер кристаллитов платины увеличивается приблизительно на 25%. Зайдман и др. [52] нашли, что нагревание катализаторов Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (полученных пропиткой носителя раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) в водороде также приводит к значительному росту среднего размера частиц металла, причем с увеличением концентрации платины в катализаторе эффект усиливается. Эти данные для образцов с 0,1—2,0% Pt обобщены на рис. 10 в виде зависимости величины обратной дисперсности  $D_{Pt}^{-1}$  от концентрации платины; в каждом случае

$D_{Pt}$  получена как не зависящий от времени параметр после обработки образца в водороде в течение 6 ч при указанной на рисунке температуре, при условии что стехиометрия хемосорбции водорода равна двум (ср. стр. 300).

На рис. 11 показан полученный Моссом [40] электронно-микроскопический снимок тонкого среза катализатора Pt(2,5%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  с низкой удельной поверхностью.

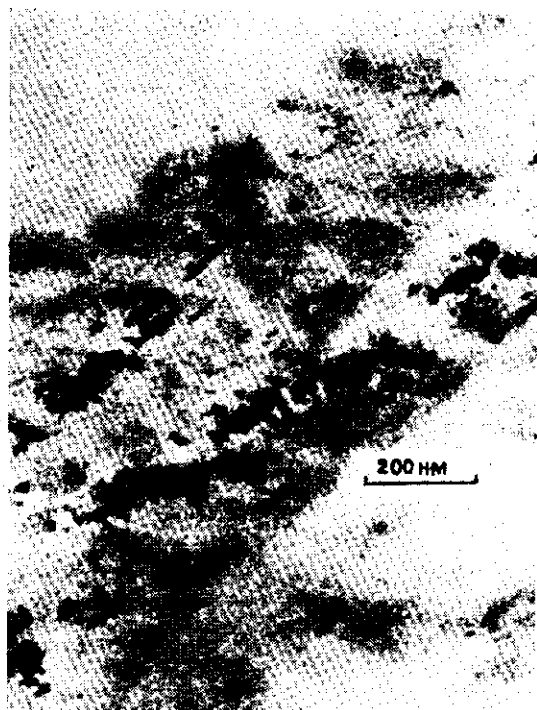


Рис. 11. Электронно-микроскопический снимок тонкого среза катализатора 2,5% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , полученного пропиткой  $H_2PtCl_6$  и восстановленного  $H_2$  при 480 К. Темные пятна — частицы платины [40].

Обычно дисперсность платины, полученной пропиткой раствором  $H_2PtCl_6$ , на окиси алюминия выше, чем на силикагеле при сравнимой пористости носителей; это, несомненно, обусловлено значительной адсорбцией  $H_2PtCl_6$  на окиси алюминия.

Как природа платиновых частиц в растворе в зависимости от характера их адсорбции может влиять на равномерность распределения платины, видно из данных Рота и Рейхарда [53]. Авторы использовали окись алюминия со средней удельной по-

верхностью (по-видимому, в основном  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ), равной  $74 \text{ м}^2/\text{г}$ , в виде гранул размером  $3,2 \times 3,2 \text{ мм}$ . Для получения образца с 0,3% Pt применяли две методики: пропитку аммиачным раствором динитродиаминоплатины  $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]^0$  и водным раствором  $H_2PtCl_6$ . Пропитанные образцы сушили при 390 и прокаливали при 770 К, после чего определяли профиль концентрации платины вдоль гранулы методом электронно-зондового микроанализа. Результаты, приведенные на рис. 12, показывают, что пропитка раствором  $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]^0$  приводит приблизительно к равномерному распределению платины, в то время как при обработке  $H_2PtCl_6$  платина из-за сильной адсорбции кислоты концентрируется на внешней части гранулы окиси алюминия. Нейтральный комплекс  $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]^0$ , по-видимому, не адсорбируется носителем.

Как показано в работе [230] для серии катализаторов с 5% Pt, обработанных в одинаковых условиях (прокаливание при 770 К и восстановление водородом при 470 К), размер частиц металла зависит от размера пор носителя (больше, чем от величины удельной поверхности). Например, увеличение среднего диаметра пор в 2,9 раза приводит к росту среднего диаметра частиц приблизительно в 2,1 раза. Таким образом, в целом картина аналогична установленной для силикагеля.

Мак-Генри и др. [55] нашли, что некоторое количество платины в восстановленных при 770 К катализаторах Pt/ $Al_2O_3$ , полученных пропиткой  $H_2PtCl_6$ , растворимо в таких реагентах, как фтористоводородная кислота или ацетилацетон. Растворимость платины во фтористоводородной кислоте может быть обусловлена выдерживанием катализатора на воздухе, так как растворяются поверхностные атомы платины, несущие хемосорбированный кислород [56, 57]. Однако растворимость платины, по-видимому, также может быть связана с неполным восстановлением, в результате которого часть платины

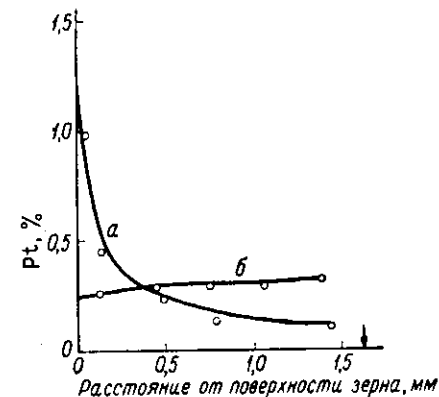


Рис. 12. Концентрационные профили платины на зернах катализаторов Pt/ $Al_2O_3$  [53]. Носитель — в основном  $\gamma$ - $Al_2O_3$  с удельной поверхностью  $74 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание платины — 0,3%. Катализаторы получены пропиткой водными растворами  $H_2PtCl_6$  (кривая а) и  $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]^0$  (кривая б) с последующей сушкой при 390 К и прокаливанием при 770 К. Стрелка показывает центр зерна.



находится на поверхности окиси алюминия в виде комплексов Pt(IV). По мнению самих авторов [55], эта платина состоит из атомов металла, часть которых координирована окисью алюминия, а часть — гидроксил- или хлор-ионами. В целом предложенные модели выглядят более приемлемыми, чем предположение о том, что растворимая часть металла связана с монокристаллической платиной в нулевой степени окисления, существование которой с энергетической точки зрения при обычных условиях маловероятно (ср. стр. 179 и гл. 5).

### ПЛАТИНА — АЛЮМОСИЛИКАТ

На электронно-микроскопических снимках образцов катализаторов с 0,6—1,0% Pt, полученных пропиткой  $H_2PtCl_6$  и восстановленных водородом при 670 К, Фигуерас и др. [58] наблюдали частицы платины размером от  $<2$  до 10 нм. Размер металлических частиц на алюмосиликатных носителях, как правило, больше, чем на двуокиси кремния или окиси алюминия. Например, Кузумано и др. [50] нашли, что для образцов с 2% Pt (приготовленных пропиткой  $H_2PtCl_6$  и восстановленных водородом при 720 К) размер металлических частиц составляет 1,0 нм на окиси алюминия (удельная поверхность 295 м<sup>2</sup>/г) и 8,5 нм на алюмосиликате (дэвисон А-1, 13%  $Al_2O_3$ , 450 м<sup>2</sup>/г). По-видимому, это объясняется повышенной неоднородностью поверхности алюмосиликатов, вызываемой присутствием ионами алюминия, вблизи которых, как правило, скапливаются атомы металла, облегчая тем самым рост кристаллитов. С увеличением температур прокаливания и восстановления наблюдается тенденция к росту кристаллитов металла.

### ПЛАТИНА — ЦЕОЛИТ

При нанесении платины на цеолиты используют катионнообменные свойства последних; чаще всего проводят обмен с катионом  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ . Свойства таких катализаторов в очень большой степени зависят от природы платины, находящейся на поверхности цеолитов после дегидратации, прокаливания и восстановления платинусодержащего вещества.

Льюис [59] исследовал с помощью различных методов, в том числе адсорбции водорода, рентгеновской спектроскопии края полосы поглощения и уширения рентгеновских дифракционных линий, катализатор с 0,5% Pt, восстановленный (после обмена с цеолитом  $Ca^{2+}$ -13Y) при 570 К. Исследования показали, что около 60% платины в виде частиц диаметром  $\sim 1,0$  нм, по-видимому, располагаются в основных полостях цеолита, в то время

как остальная часть платины со средним размером частиц примерно 6 нм остается на внешней поверхности относительно пористой структуры цеолита. Методом рентгеновской спектроскопии края полосы поглощения установлено, что в пределах его точности вся платина восстанавливается до нульвалентного состояния. Однако Рабо и др. [5] нашли, что после обмена  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  с цеолитом  $Ca^{2+}$ -13Y до содержания платины 0,5% и последующих сушки, прокаливания на воздухе при 770 К и восстановления водородом при 570 К дисперсность платины очень высока. Ясно, что дисперсность платины, достигнутая Рабо и др. [5], была заметно выше, чем полученная Льюисом [59].

Как уже говорилось выше при обсуждении некоторых химических процессов, протекающих при обработке платиновых катализаторов, характер обработки может наряду с другими факторами влиять на дисперсность платины на цеолитных носителях. В частности, для получения максимальной дисперсности разложение иона  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  необходимо проводить в отсутствие водорода (например, на воздухе) при низком парциальном давлении паров воды. Результаты работ [5] и [59] полностью согласуются с этим выводом, а также с более поздними данными Далла Бетты и Будара [6].

Возникает вопрос, является ли платина в высокодисперсном катализаторе Рабо и др. [5], как утверждали авторы, монокристаллической в нулевой степени окисления, Pt(0). Ранее уже говорилось (ср. стр. 179), что вряд ли на поверхности носителя при обычных условиях могут образоваться и существовать атомы Pt(0); энергетическая сторона вопроса обсуждается далее в гл. 5. Тем не менее платина в таком катализаторе определенно образует очень небольшие агрегаты, средний размер которых не превышает нескольких атомов. Качественно этот вывод согласуется с заключением Далла Бетта и Будара [6], изучавших стехиометрию  $OH_2/Pt$  методом изотопного обмена дейтерия с группами  $OH_2$  на поверхности высокодисперсной платины в цеолитном катализаторе, аналогичном образцу Рабо и др. [5]: верхний предел размера платиновых кристаллитов соответствовал шести атомам платины.

Рабо и соавторы описали также катализатор, полученный пропиткой цеолита  $Ca^{2+}$ -13Y раствором  $H_2PtCl_6$  до содержания платины 0,5% с последующей сушкой, прокаливанием на воздухе при 700 К и восстановлением водородом при 570 К. Дисперсность платины  $D_{Pt}$  в таком катализаторе составляла, по-видимому, около 60% дисперсности катализатора, приготовленного катионным обменом.

## ПЛАТИНА — УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

Эти катализаторы обычно получают пропиткой  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Примеров использования ионообменных свойств углерода, связанных с присутствием на его поверхности кислородсодержащих групп, известно пока немного, хотя, как это показано для аммиакат-ионов палладия [60], возможен обмен ионов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  с поверхностными карбоксильными группами окисленного углеродного носителя.



Рис. 13. Электронно-микроскопический снимок тонкого среза катализатора 5% Pt/C, полученного пропиткой  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , прокалинанием на воздухе при 570 K и восстановлением  $\text{H}_2$  при 480 K [40]. Носитель — промышленный активный уголь, темные точки — частицы платины.

Мосс [40] исследовал электронно-микроскопические снимки тонких срезов катализатора Pt (5%)/C, полученного пропиткой раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с последующим восстановлением (рис. 13). Как оказалось, даже после нагревания на воздухе при 570 K платиновые кристаллиты чрезвычайно малы и, судя по электронно-микроскопическим снимкам, дисперсность платины на активном угле так же высока, как на двуокиси кремния и окиси алюминия, или еще выше. Сохранение высокой дисперсности катализатора, вероятно, обусловлено применением образца носителя с чрезвычайно высокой внутренней поверхностью, препятствующей росту частиц, а также сильной адсорбцией  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на активном угле.

## ДРУГИЕ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В этом разделе рассматриваются палладий, родий, иридий, рутений, осмий и золото. Ни для одного из этих металлов химия или технология получения катализаторов не исследованы так детально, как для платины. Тем не менее данные, полученные для платины, весьма полезны при рассмотрении возможных свойств других металлов.

Все перечисленные металлы, за исключением золота, можно нанести на носитель методом катионного обмена или пропитки. Золото\* не образует стабильных катионов, и для него используют только метод пропитки. В табл. 3 суммированы данные о некоторых применявшихся для нанесения реагентах, а также о веществах, которые могут оказаться полезными в будущем.

Применимость носителя для ионного обмена определяется описанными ранее общими закономерностями. Для пропитки чаще всего применяют водные растворы хлорсодержащих комплексных ионов; однако химия водных растворов этих ионов нередко довольно сложна, поэтому точный состав ионных частиц в растворе не всегда хорошо известен.

Ион  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  в водном растворе относительно устойчив без добавления хлористоводородной кислоты для подавления гидролиза (ср. [62]). В то же время ион  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в водном растворе нестабилен и дает ряд аквохлор-ионов. Раствор  $\text{RuCl}_3$  или его гидрата в воде быстро гидролизует с осаждением гидратированной гидроокиси рутения; чтобы подавить этот процесс, раствор необходимо подкислять, например соляной кислотой. Однако растворы трихлорида осмия очень устойчивы к гидролизу. Хлорид палладия(II) и ион  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  гидролизуются в водной среде сильнее, чем ион  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .

Хотя катионные комплексы рутения и осмия хорошо известны, например  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{OH})]^{2+}$  и  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в щелочных растворах они неустойчивы и, выделяя аммиак, превращаются в гидроксидионные комплексы. Поэтому для катионного обмена их можно применять, только если он проводится при pH приблизительно ниже восьми. Катионные комплексы гексаммиакатов иридия(III) и родия(III) и тетрааммиаката палладия(II) в щелочных растворах устойчивы и могут быть использованы для катионного обмена в широком интервале pH.

\* Нанесенные металлические катализаторы, в состав которых входит золото, никогда не следует получать пропиткой носителя растворами, содержащими наряду с солями золота  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в противном случае при высушивании катализатора образуются чрезвычайно чувствительные соединения золота с азотом, взрывающиеся при малейшем прикосновении [61].

Таблица 3

Реагенты для приготовления нанесенных катализаторов, содержащих благородные металлы (кроме платины)

Металл	Реагент	Метод приготовления	Литература
Pd	PdCl <sub>2</sub> (или его гидрат) <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] <sup>а</sup> Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>а</sup> [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+ б, в</sup>	Пропитка	62—64
		" Катионный обмен	65 66
Rh	RhCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]·1,5H <sub>2</sub> O <sup>а</sup> Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>а</sup> [Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+ г</sup>	Пропитка	62, 63, 67
		" Катионный обмен	68
Ir	IrCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O <sup>а</sup> IrCl <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O <sup>б</sup> H <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ] (или его гидрат) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O <sup>а</sup> [Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+ а</sup> [Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Пропитка	63
		"	54, 62
		"	68
		Катионный обмен То же	
Ru	RuCl <sub>3</sub> (или его гидрат) <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [RuCl <sub>6</sub> ] <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [RuCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>а</sup> [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO)(OH)] <sup>2+ б, д</sup> [Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+ г, л</sup>	Пропитка	62, 63
		"	68
		Катионный обмен То же	
Os	OsCl <sub>3</sub> (или его гидрат) <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [OsCl <sub>6</sub> ] <sup>а</sup> [Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>3+ г, л</sup>	Пропитка	69
		" Катионный обмен	68
Au	AuCl <sub>3</sub> <sup>а</sup> H[AuCl <sub>4</sub> ] (или его гидрат) <sup>а</sup> (NH <sub>4</sub> )[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>а</sup> H[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O <sup>а</sup>	Пропитка	68
		"	70
		"	

<sup>а</sup> Выпускается в твердом виде.

<sup>б</sup> Выпускается в твердом виде как дихлорид.

<sup>в</sup> Выпускается в твердом виде как дигидрат.

<sup>г</sup> Например, в виде нитрата или хлорида.

<sup>д</sup> При pH > 8 неустойчив.

Методы обработки катализаторов, содержащих благородные металлы, подобны методам, применяемым для платины.

Ньюкирк и Мак-Ки [71] описали некоторые основные взаимодействия гидратированных хлоридов родия, иридия и рутения при нагревании в атмосфере водорода или на воздухе. При нагревании в водороде  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 2,74$ ) вес образца начинает снижаться при температуре примерно 310 К и, судя по результатам весового анализа, восстановление до металлического родия завершается, когда температура превышает приблизительно 380 К; с  $IrCl_3 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 3$ ) и с гидратированной формой  $RuCl_3$  эти процессы происходят при 320 и 470 К для первого соединения и при 330 и 620 К для второго. Если  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  или  $IrCl_3 \cdot H_2O$  нагревают на воздухе, на термограммах наблюдаются ступеньки, которые, несмотря на некоторое перекрывание процессов, можно связать прежде всего с дегидратацией и последующим образованием окисла. На термограмме  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  первое плато, соответствующее образованию безводного  $RhCl_3$ , наблюдается при 620—780 К; второе плато, при 1030—1310 К, соответствует появлению  $Rh_2O_3$ , а при 1310—1330 К окись превращается в металлический родий. Эти выводы согласуются с результатами более ранних работ [72, 73]. Нагревание  $IrCl_3 \cdot xH_2O$  на воздухе характеризуется на термограмме наклонным плато, средняя точка которого (620 К) соответствует образованию безводного  $IrCl_3$ ; второе наклонное плато начинается при 950 К и соответствует появлению  $IrO_2$ , который разлагается до металла при 1300—1340 К, хотя некоторое испарение окисла иридия наблюдается уже при температуре выше 950 К. Нагревание на воздухе гидратной формы  $RuCl_3$  приводит к снижению веса образца при температуре 350 К, выше которой происходит постепенное превращение в  $RuO_2$ , завершающееся при 710 К.

Средний размер частиц металла катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0,5—15% Pd, приготовленных методом пропитки, составляет 1,0—4,5 нм [44, 66, 74]. Нагревание в вакууме при 370—670 К не влияет на размер частиц палладия, однако при 770 К средний размер палладиевых кристаллитов возрастает в 3—4 раза. Однако дисперсность палладия при нагревании в водороде изменяется сильнее. Так, повышение температуры восстановления от 370 до 670 К вызывает увеличение среднего размера частиц палладия приблизительно вдвое [74].

На силикагеле (дэвисон 70) наибольшая дисперсность палладия наблюдается при катионном обмене с  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ ; например, средний диаметр частиц металла для образца с 2,2% Pd после сушки при 390 и прокаливании при 770 К составляет 1,4 нм. Для сравнения отметим, что дисперсность образца, приготовленного пропиткой, значительно меньше: средний размер

частиц металла для катализатора с 2% Pd после сушки при 390 и прокаливания при 770 К составляет 2,2 нм. С повышением содержания палладия в катализаторе наблюдается увеличение среднего размера частиц, например с 2,2 нм для образца с 2% Pd до 3,7 нм для образца с 5% Pd, полученных пропиткой [74]; средний диаметр образца с 10% Pd составляет 10,6 нм [62].

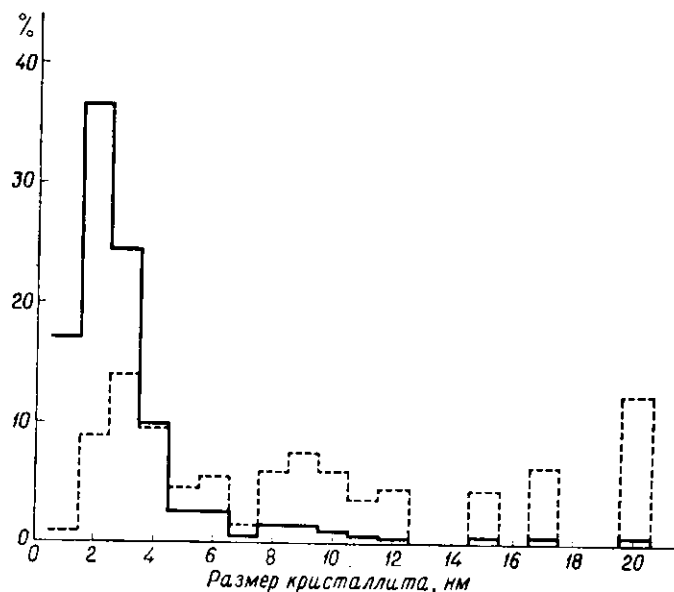


Рис. 14. Распределение частиц по размерам в катализаторе 1% Pd/C, восстановленном  $H_2$  при 298 К и откачанном при 370 К [75]. Носитель — промышленный активный уголь.

Сплошная линия — распределение по числу частиц, пунктирная — распределение по удельной поверхности.

Ряд катализаторов Pd/C исследовали Поуп и др. [75]; на рис. 14 приведено установленное по электронно-микроскопическим данным распределение частиц по размерам для образца с 1% Pd, обработанного при 300 К в водороде и затем вакуумированного при 370 К. Указанная обработка, конечно, не вызывает спекания, однако маловероятно, чтобы при такой низкой температуре восстановления поверхность была достаточно чистой. Средний диаметр частиц палладия оценен с учетом адсорбционных данных приблизительно в 4,0 нм. Рост содержания палладия в интервале 1—20% не влияет заметно на средний размер частиц металла. Высокотемпературная обработка вызывает значительный рост частиц, так что после нагревания при 970—

1170 К их средний диаметр составляет 40—60 нм. Данные о величине частиц палладия на активном угле с 5% Pd привели Морикава и др. [60]: после восстановления водородом размер частиц составляет 15—44 нм. Следует подчеркнуть, что эти авторы в отличие от Поупа и соавторов наблюдали резкую зависимость размера частиц от температуры. Морикава и др. отметили также, что часть хлористого палладия восстанавливается до металла в результате взаимодействия с окисляемыми группами углеродной поверхности. Браунли и др. [76] исследовали электронно-микроскопическим методом катализатор с 1% Pd на графите. Образец получали пропиткой порошкообразного синтетического графита («для ядерного реактора») водным раствором хлористого палладия с последующим восстановлением при 470 К, а также прямым осаждением паров палладия на носителе. Поверхность носителя почти определенно представляла собой базисную плоскость графита, хотя точно это авторами [76] не установлено. Средний размер кристаллитов для пропитанного образца значительно меньше, чем для осажденного (6,5 и 14 нм соответственно). Как можно ожидать, подвижность металла на базисной плоскости графита относительно высока. Например, нагревание при температуре выше 570 К вызывает значительную диффузию металла, проявляющуюся в декорировании топографических деталей поверхности графита, и в ходе проведения каталитической реакции при 310 К наблюдается сильный рост частиц. Морикава и др. [60] описали также адсорбцию по механизму ионного обмена аммиакат-ионов палладия(II), вероятно  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ , с поверхностными карбоксильными группами углерода, полученными обработкой носителя с высокой удельной поверхностью азотной кислотой.

Недавно в качестве носителей металлических катализаторов начали применять углеродные молекулярные сита; Тримм и Купер [77] описали палладиевый катализатор на таком носителе.

Размер частиц некоторых типичных катализаторов, содержащих родий, иридий, осмий и золото, приведен в табл. 4. Общая тенденция влияния концентрации металла и температуры прокаливания такая же, как и для платины. Иридиевые катализаторы с 5—36% Ir, полученные соосаждением гелей гидроксидов алюминия и иридия, имеют несколько больший размер частиц металла после дегидратации и восстановления водородом, чем образцы, полученные при сопоставимых условиях методом пропитки [79]. По данным [80], при получении рутения на  $\gamma$ -окиси алюминия пропиткой носителя раствором хлористого рутения дисперсность металлического рутения после восстановления значительно выше (средний размер частиц  $\sim 2$  нм), если хлорид рутения разлагают в водороде; если разложение проводить на воздухе с последующим восстановлением водородом,

Таблица 4

Средний размер частиц металла нанесенных катализаторов, содержащих Rh, Ir, Os, Ru, Au

Катализатор <sup>a</sup>	Средний диаметр частиц металла, нм	Литература
0,10% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1,1	67
0,30% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1,1	67
1% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1,2	67
5% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	2,0	67
10% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	2,3	67
5% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>h</sup>	4,1	67
5% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>g</sup>	12,7	67
5% Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>h</sup>	1,5	63
5% Rh/C <sup>e</sup>	1,3	63
10% Ir/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1,4	62
5% Ir/SiO <sub>2</sub> <sup>h</sup>	1,8	63
30% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>ж</sup>	2,8	78
20% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>з</sup>	1,7	79
36% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h</sup>	3,7	79
36% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>к</sup>	7,5	79
36% Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l</sup>	7,0	79
5% Ru/SiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	4,2	62
5% Ru/SiO <sub>2</sub> <sup>h</sup>	3,0	63
5% Ru/C <sup>e</sup>	2,3	63
10% Os/SiO <sub>2</sub> <sup>g</sup>	1,9	69
0,7% Au/MgO <sup>n</sup>	5,0	70
0,7% Au/MgO <sup>o</sup>	130	70
5% Au/MgO <sup>n</sup>	15,0	70
5% Au/MgO <sup>o</sup>	110	70

<sup>a</sup> Все образцы получены пропиткой водными растворами галогенидов; метод получения промышленных катализаторов неизвестен.

<sup>b</sup> Носитель карбосил HS5, 300 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>h</sup> Носитель карбосил HS5, 300 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К, прокален при 810 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>g</sup> Носитель карбосил HS5, 300 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К, прокален при 1070 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>h</sup> Носитель силикагель; катализатор высушен и прокален при 770 К, восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>e</sup> Промышленный образец, восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>ж</sup> Промышленный образец, восстановлен H<sub>2</sub> при 620 К.

размер частиц колеблется в пределах 7—14 нм. Рост частиц мог быть обусловлен образованием относительно летучего оксида рутения.

## ДРУГИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В этом разделе в основном рассматриваются никель, кобальт, железо, медь, серебро и рений. Все металлы, за исключением рения, в водных растворах при соответствующем pH образуют устойчивые аква-катионы. Поэтому для получения катализаторов целесообразно использовать пропитку носителя водными растворами солей, например нитратов, которые после дегидратации и прокаливании разлагаются с образованием окислов. Иногда применяются и другие соли, например оксалаты и формиаты, причем последние часто разлагаются сразу до металла.

Однако по отношению ко многим из этих металлов носитель не является инертным. Катионы пропиточного раствора могут обмениваться с катионами поверхности носителя, например с ионами водорода, если носитель имеет достаточную брэнстедовскую кислотность, или с катионами других металлов на поверхности носителя. Кроме того, при прокаливании пропитанного катализатора может протекать более сильное взаимодействие, приводящее в некоторых случаях к образованию индивидуальных химических соединений. Именно такая ситуация наблюдается при прокаливании никелевых катализаторов, нанесенных на двуокись кремния или окись алюминия.

По данным [81, 82], прочность катионной адсорбции на поверхности некоторых окислов уменьшается в ряду



Основные особенности метода адсорбции на окислах уже обсуждалась в гл. 2. При соответствующих условиях степень адсорбции катионов может быть значительной относительно содержания металла, необходимого для получения катализаторов. Например, адсорбция катионов Co(II) из водных растворов с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> на двуокиси кремния и двуокиси

<sup>z</sup> Удельная поверхность носителя 188 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 670 К.

<sup>h</sup> Удельная поверхность носителя 188 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К, прокален на воздухе при 970 К 1 ч и восстановлен H<sub>2</sub> при 670 К.

<sup>к</sup> Удельная поверхность носителя 188 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К, прокален на воздухе 5 ч при 970 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 670 К.

<sup>l</sup> Удельная поверхность носителя 188 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К, восстановлен обработкой H<sub>2</sub> при 970 К в течение 1 ч.

<sup>m</sup> Носитель силикагель; катализатор высушен в вакууме, восстановлен H<sub>2</sub> при 720 К.

<sup>n</sup> Носитель порошок химически чистой окиси магния, удельная поверхность 18 м<sup>2</sup>/г; катализатор восстановлен химическим методом при температуре 370 К.

<sup>o</sup> Носитель порошок окиси магния; катализатор высушен и прокален при 620 К.

титана при 298 К может достигать приблизительно  $6 \cdot 10^{-6}$  и  $10^5$  моль/м<sup>2</sup> соответственно [82]. Если удельная поверхность равна 200 м<sup>2</sup>/г, соответствующие концентрации металла составят 7,2 и 12%.

Исходя из общих соображений, можно ожидать, что, если введение катиона тяжелого металла сопровождается значительной его адсорбцией, при прочих равных условиях дисперсность металла в конечном катализаторе выше, чем при простой механической окклюзии раствора. В то же время при адсорбции больше вероятность химического взаимодействия с носителем.

Характер взаимодействия между катионами тяжелых металлов и поверхностью окисных носителей исследован методами спектроскопии (в видимой или в инфракрасной области) и измерения магнитных свойств (при помощи ЭПР или магнитных весов). Основные представления оказываются общими для всех окислов, в том числе и для двуокиси кремния, окиси алюминия, цеолитов и др. Обработка силикагеля ионами Ni(II), Co(II), Cu(II) и Cr(III) изучена весьма подробно и хорошо иллюстрирует основные особенности процессов [83—87].

При обмене металлосодержащего катиона с силикагелем катион связывается быстро и относительно прочно, так что промывкой водой его удалить нельзя, хотя в этих целях можно использовать разбавленную минеральную кислоту. Устойчивость к удалению водой обусловлена неблагоприятным характером равновесия реакции гидролиза (ср. уравнение (6) гл. 2). Однако прочное связывание возможно и вследствие обмена лигандами между катионом и поверхностной силоксильной группой, и значение такого обмена зависит и от условий процесса, и от природы катиона. Так, если катионы содержат такие нереакционноспособные лиганды, как  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , обмен лигандами не будет происходить до тех пор, пока носитель не будет высушен при комнатной или более высокой температуре [88]. Однако реакционноспособные катионы в некоторой степени обмениваются лигандами сразу при введении катиона на поверхность.

Непосредственная пропитка геля раствором соли рассматриваемого металла (например, нитрата или хлорида) в условиях минимального обмена ионов не вызывает изменения спектра по сравнению со спектром раствора, что означает неизменность лигандного окружения иона на этой стадии. Однако после высушивания пропитанных образцов степень гидратации изолированных ионов металла не сохраняется и происходит обмен лигандами с входением анионов из раствора и (или) из поверхностных групп в его координационную сферу. Указанными анионами могут быть, например, хлор- или нитрат-ионы исходного пропиточного раствора. Обмен лигандами с поверхностными

группами в какой-то степени происходит всегда, и, если температура сушки не превышает приблизительно 370 К, поверхностными лигандами могут быть гидроксилы силанольных групп, число которых в расчете на один ион металла может достигать трех, как показано для адсорбционных структур на рис. 15. Ni(II), Co(II) и Cr(III) сохраняют октаэдрическую (или искаженную октаэдрическую) симметрию (рис. 15, а), но Cu(II), вероятно, имеет тетраэдрическую симметрию (рис. 15, б). В свою очередь реакционная способность ионов при обмене лигандами различна, и ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , например, относительно нереакционноспособен. На этой стадии реадсорбция воды может приводить к удалению иона с поверхности и регенерации исходного аква-комплекса пропиточного раствора.

Однако после нагревания пропитанного и высушенного образца до более высоких температур (например, до 770 К) происходят необратимые изменения, ионы связываются прочнее, и их уже нельзя удалить обработкой водой. По-видимому, увеличение прочности связывания с поверхностью обусловлено превращением поверхностных силанольных (Si—OH) лигандов в силоксильные (Si—O—). В то же время хлор- или нитрат-ионы полностью или частично удаляются в виде газообразных продуктов (HCl или окислы азота и HNO<sub>3</sub>), и те из анионов, которые находились в координационной сфере металла, замещаются на гидроксильные группы, выделяющиеся при дегидратации и дегидроксилировании остальной поверхности двуокиси кремния.

Гидроксилированные катионы металла на поверхности силикагеля могут взаимодействовать между собой с выделением воды и образованием частиц окисла металла. Насколько легко протекает такое взаимодействие, зависит от природы металла. Например, катионы Cr(III) легко образуют полимерную окисную форму [88]. В реакцию может вступать и газообразный кислород, если металл целиком или частично способен переходить в более высоковалентное состояние, например хром образует некоторое количество Cr(V) и Cr(VI). Образование окисла металла зависит и от природы носителя; так, например, на силикагеле он образуется легче, чем на окиси алюминия, что в основном

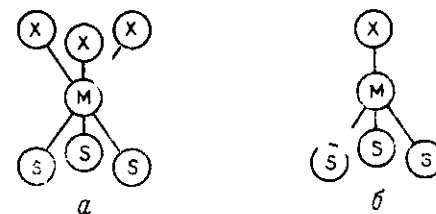


Рис. 15. Схематическое изображение окружения иона переходного металла М, адсорбированного в результате обмена лигандами с поверхностью двуокиси кремния.

S — поверхностный кислород нейтральных или пониженных силанольных групп, X — анионы или молекулы.

связано с неодинаковой координацией катионов на поверхности разных носителей.

Адсорбция катионов тяжелых металлов на  $\gamma$ -окиси алюминия исследована в ряде работ [89—92]. Как и в случае двуокиси кремния, после сушки приблизительно до 370 К координация аква-катионов, например октаэдрическая для никеля и кобальта, не изменяется. Относительная прочность адсорбции ионов соответствует приведенной выше последовательности (20), и связывание при координации ионов с поверхностными лигандами, вероятно, осуществляется в основном так же, как описано для двуокиси кремния. Важно выяснить, что происходит с адсорбированными катионами при дальнейшей термической обработке. Например, в результате исследования  $\text{Co(II)}$  вначале (при помощи магнитных весов) были получены [91] данные об октаэдрической координации после прокаливания при 770 К, но в настоящее время установлено [89, 90], что при такой обработке адсорбированные ионы кобальта переходят в места с тетраэдрической симметрией, т. е. в вакантные тетраэдрические позиции  $\gamma$ -окиси алюминия. Если температура прокаливания не превышает 670 К, ионы кобальта в основном остаются на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и сохраняют октаэдрическую (или искаженную октаэдрическую) координацию. При 370—670 К характер обмена лигандами такой же, как в случае катионов, адсорбированных на двуокиси кремния. Процессы, подобные описанному, наблюдаются и с адсорбированным ионом железа(III). В случае кобальта и железа эти особенности пропитанных образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются только при содержании металла до 1—1,5%. При более высоком его содержании некоторое количество металла остается не адсорбированным из раствора, окклюдируемого в порах носителя, и во время сушки и прокаливания при 770 К образуются окислы кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) и железа (по-видимому,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а также некоторое количество алюминатов. После прокаливания выше 1070 К эти окислы полностью исчезают в результате растворения и взаимодействия.

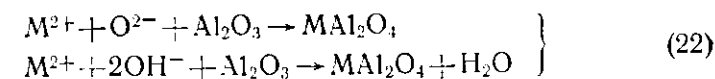
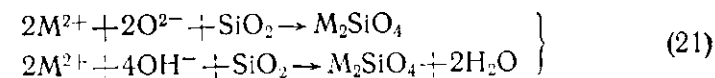
Свойства никеля(II), адсорбированного на  $\gamma$ -окиси алюминия, в основном отличаются от свойств  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ , так как предположение о том, что ионы никеля занимают октаэдрические места  $\gamma$ -окиси алюминия (базирующееся на данных, полученных при помощи магнитных весов [93]), согласуется с известной структурой  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (на ~80% обращенная форма), в то время как расположение кобальта в тетраэдрических местах согласуется с нормальной структурой  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Внедрение ионов тяжелых металлов, несомненно, еще более выражено в соосажденных образцах, приготовленных, например, одновременным осаждением гидроокиси алюминия и гидроокиси

никеля или хрома; после прокаливания легко образуются шпинели соответствующей стехиометрии.

Известны твердые растворы ионов тяжелых металлов с другими окисными носителями. Например, Селвуд [94] исследовал растворимость железа(III) в двуокиси титана.

Двуокись кремния значительно отличается от активной окиси алюминия (например,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) по растворимости катионов тяжелых металлов. Растворимость в  $\gamma$ -окиси алюминия значительна, а в двуокиси кремния весьма мала; так, растворимость железа(III) в двуокиси кремния не превышает 0,1% [89]. Это различие, по-видимому, обусловлено присутствием в решетке  $\gamma$ -окиси алюминия определенного количества вакантных мест. Однако это не означает, что при получении катализаторов, нанесенных на двуокись кремния, силикаты металлов образоваться не могут. Некоторое количество таких силикатов осаждается на носитель уже на стадии пропитки (из-за их образования в результате некоторой растворимости двуокиси кремния, особенно в щелочных растворах) и значительно большее количество образуется в результате прямого взаимодействия при прокаливании. Если в качестве носителя используется активная окись алюминия, аналогичные процессы приводят к образованию алюминатов, и обсуждаемые ниже данные показывают, что алюминаты образуются значительно легче, чем силикаты. При этом протекают следующие реакции:



Структуру катализаторов  $\text{Ni/SiO}_2$  подробно обсуждали голландские ученые Скейт и ван Рейен [95] и Кунен и Линсен [96] по данным голландских исследователей и результатам работы Мориавы и сотр. [60].

Структура силикатов и их состав в очень большой степени зависят от условий приготовления. В невосстановленных образцах рентгенографическими методами часто обнаруживают основные силикаты никеля, особенно если силикат осаждается из водных щелочных растворов солей никеля. В этих условиях образуется и гидроокись никеля; структурно связанные с ней основные силикаты никеля получаются при частичном замещении в гидроокиси никеля слоев  $\text{OH}$  на слои силикатов. Если раствор содержит другие анионы, например сульфаты, карбонаты или хлориды, все они также могут внедряться в осадок в виде примесей или отдельных фаз (например, основных

карбонатов или сульфатов никеля), так что состав продукта установить сложно. Во всяком случае, кристаллическая структура осажденных соединений никеля сильно искажена и характеризуется значительным количеством дефектов упаковки. После прокаливания и восстановления степень кристалличности значительно снижается, хотя в какой-то форме силикат никеля определенно сохраняется.

Следует также отметить, что при нанесении никеля пропиткой в основном образуется некоторая форма силиката никеля, а не его окиси, причем доля первой снижается с повышением содержания никеля на носителе. При очень высоком содержании никеля количество силиката нередко пренебрежимо мало, как, например, в условиях, которые приводят Роман и Дельмон [18] для силикагеля ( $334 \text{ м}^2/\text{г}$ ), пропитанного нитратом никеля до содержания никеля 18,9% и прокаленного при 770 К на воздухе.

Хотя окись никеля полностью восстанавливается водородом при 500—600 К, катализаторы, полученные пропиткой или осаждением никелевых соединений с последующим прокаливанием, которое приводит к образованию окиси никеля, требуют восстановления водородом при температуре выше 770 К. Скейт и ван Рейен [95] заключили, что после пропитки двуокиси кремния раствором нитрата никеля и прокаливания образуются частицы окиси никеля, покрытые слоем силиката никеля, который препятствует процессу восстановления. Возможно также, что в результате прокаливания из-за усадки силикагеля некоторые частицы окиси никеля оказываются «захлопнутыми» внутри пор. Тем не менее некоторое восстановление до металлического никеля происходит, о чем свидетельствуют результаты измерения магнитных свойств и рентгенографические данные (последние трудно интерпретировать из-за уширения линий на мелких частицах и наложения линий от других фаз). Катализаторы, полученные осаждением никеля и особенно соосаждением, сложнее восстановить, чем пропитанные образцы. В работах [60, 96] приводится типичный состав образцов; даже после продолжительного восстановления водородом при 770 К в виде металлических частиц находится не более половины никеля, а остальная часть никеля входит в состав окиси и силиката. Однако состав образцов сильно колеблется [96]: 25—81 мол. % кристаллического металлического никеля, 3—29 мол. % никеля в виде окиси и 8—66 мол. % никеля в виде силиката. Как следует из приведенных данных, силикат никеля весьма устойчив к восстановлению и в металлический никель при самых благоприятных обстоятельствах превращается только небольшая часть силиката, расположенного на поверхности. Существенным оказывается и присутствие остатка сульфата [96], так как при восста-

новлении водородом он способен переходить в сульфид, который скапливается на поверхности никеля и весьма устойчив при восстановлении водородом; это может сильно изменить поверхностные свойства частиц никеля, например уменьшить хемосорбцию водорода.

Скейт и ван Рейен [95] приводят в качестве типичного примера катализатор с 0,16% Ni, полученный пропиткой силикагеля Дэвисон 22 раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием и восстановлением при 770 К; средний диаметр никелевых частиц у такого катализатора равен примерно 4,4 нм. По данным Рейнена и Селвуда [97] средний размер частиц никеля в образцах, восстановленных при 670 К, лежит в интервале 3,0—4,5 нм. Кунен и Линсен считают, что средний диаметр частиц для образцов разного происхождения колеблется от 3,0 до 20 нм. Во всех случаях металлические частицы никеля хорошо окристаллизованы, хотя при размере, соответствующем нижнему пределу (3,0—4,0 нм), согласно рентгенографическим данным, наблюдается увеличение параметра решетки на 0,34%. Кунен и Линсен объясняют это эпитаксиальным ростом маленьких частиц никеля на поверхности силиката никеля. В модели предполагается рост грани (111) никеля на поверхностных никелевых слоях силиката никеля, имеющих гексагональную структуру. Поскольку расстояние Ni—Ni в силикате несколько больше, чем на грани (111) никеля, в эпитаксиальных частицах, если они достаточно малы, обнаруживается некоторое растяжение решетки. Этой эпитаксиальной модели соответствует ряд разнообразных форм. Кунен и Линсен приняли приближенную полусферическую форму с поверхностными гранями (111), (100) и (110), что по крайней мере согласуется с весьма скудными данными электронно-микроскопического исследования. Однако пока еще не получено таких данных, которые позволили бы обосновать выбор одной из возможных форм кристаллитов с приблизительно круговой проекцией и с преобладанием на поверхности низкоиндексных граней.

Структуру катализаторов Ni/SiO<sub>2</sub> исследовали также ван Хардевелд и ван Монтоорт [44], используя в качестве носителя аэросил. Наибольшая дисперсность установлена у образца, полученного гомогенным (медленным) гидролизом: средний диаметр частиц никеля после восстановления водородом при 620—720 К составлял 3,0 нм (для образца с 11,1% Ni). Методом пропитки с восстановлением при 620 К был получен образец со средним размером частиц никеля около 7,0 нм, если же перед восстановлением проводилось 16-часовое прокаливание на воздухе при 720 К, размер частиц равнялся 15 нм (для образца с 6,7% Ni). На рис. 16 представлено распределение частиц по размерам для этих образцов по данным электронно-



микроскопического исследования, а на рис. 17 — типичный снимок непрокаленного образца, полученного пропиткой.

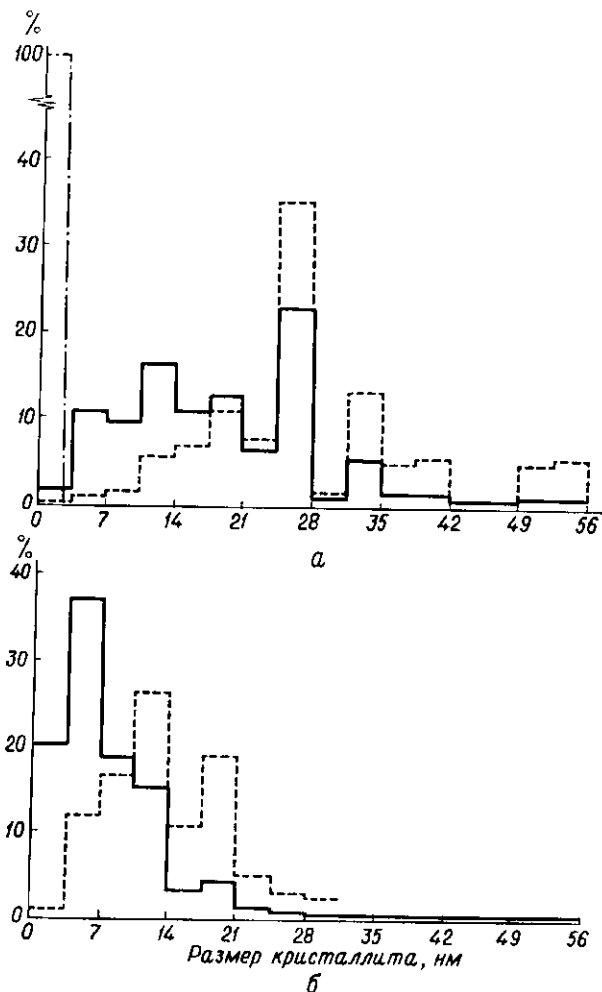


Рис. 16. Распределение частиц по размерам в катализаторах Ni/аэросил [14].

Сплошные и штрих-пунктирная линии — распределение по числу частиц, пунктирные — распределение по удельной поверхности, а — штрих-пунктирная линия — образец с 11.1% Ni, полученный гомогенным гидролизом и восстановленный  $H_2$  при 620—720 К; сплошная и пунктирная линии — образец с 6.7% Ni, полученный пропиткой, прокаленный на воздухе при 720 К и восстановленный  $H_2$  при 620 К, б — образец с 6.7% Ni, полученный пропиткой и восстановленный  $H_2$  при 620 К.

Приведенные результаты разных исследований показывают, что более мелкие частицы никеля получают в том случае, когда содержание металла относительно мало или когда зна-

чительная часть никеля находится в виде силиката. Наблюдающийся после прокаливания и восстановления водородом рост частиц более выражен при нанесении никеля на аэросил, чем при нанесении его на силикагель, так как развитая пористая структура силикагеля, несомненно, способствует сохранению изолированных частиц никеля. Вообще добиться очень высокой

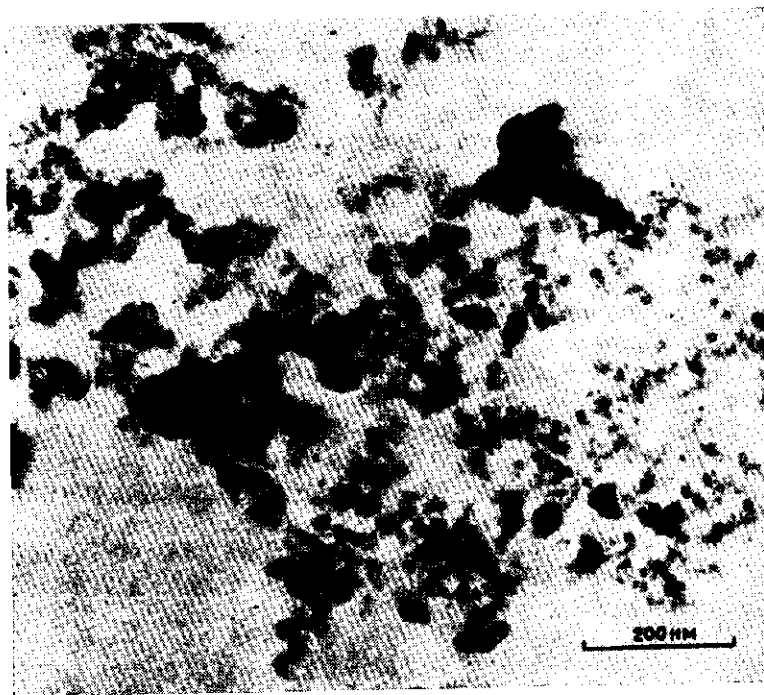


Рис. 17. Электронно-микроскопический снимок катализатора 6.7% Ni/аэросил, полученного пропиткой и восстановленного  $H_2$  при 620 К. Темные маленькие точки — частицы никеля [44].

дисперсности в случае никеля, по-видимому, труднее, чем в случае платины, и весьма сложно получить образцы с размером никелевых частиц менее 2,0 нм.

Структуру катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> описали Моригава и др. [60]. Можно ожидать, что прокаливание образцов перед восстановлением приводит к образованию окиси никеля, однако наряду с этим соединением образуется и алюминат никеля. С разбавлением никеля окисью алюминия растет вероятность образования алюмината, и в предельном случае при получении образцов с низкой концентрацией гидроокиси никеля на свежем

гидрогеле  $Al_2O_3$  путем соосаждения или при их разложении образуется исключительно алюминат никеля. Однако, когда осаждаются большие частицы соединений никеля, как в методе пропитки, продукт прокаливания состоит из смеси окиси никеля и алюмината никеля. Оклюзия пропиточного раствора, вызывающая неравномерное распределение частиц, увеличивает долю окиси никеля [98].

Природа алюмината никеля зависит от температуры прокаливания. При температуре выше 770 К образуется шпинель  $NiAl_2O_4$ , но, если температура ниже 770 К, структура алюминатной фазы неопределенна.

Как и в случае никеля на двуокиси кремния, скорость восстановления окиси никеля, падающей на поверхности окисно-алюминиевого носителя, весьма мала по сравнению со скоростью восстановления чистой окиси никеля, и, например, при 820 К требуется продолжительная обработка водородом. По-видимому, это обусловлено присутствием тонкой пленки алюмината на поверхности окисных частиц. Тем не менее при восстановлении окиси, несомненно, образуются дискретные частицы металлического никеля. Например, частицы никеля в восстановленном катализаторе наблюдали в электронном микроскопе Шепард [99]; долю металлического никеля оценивали травлением в кислоте [60] и реакцией с окисью углерода, дающей карбонил никеля [51, 60]; размер частиц определяли также, исследуя магнитные свойства никеля [97].

В целом среди пропитанных образцов труднее всего восстанавливаются никель-окисноалюминиевые катализаторы, далее следует никель на алюмосиликате и никель на двуокиси кремния. Соосажденные образцы катализаторов  $Ni/Al_2O_3$  и  $Ni/SiO_2$  весьма устойчивы к восстановлению [100].

Морикава и др. [60] считают, что алюминат никеля восстанавливается только с поверхности и поэтому образует очень мелкие частицы никеля. В таком случае характер распределения частиц никеля по размерам в восстановленном катализаторе  $Ni/Al_2O_3$ , очевидно, зависит от условий получения, регулирующих долю окиси и алюмината никеля, и от величины частиц этих веществ перед восстановлением. Модель подразумевает бимодальный характер распределения частиц никеля по размерам, что согласуется с выводом Брукса и Кристофера [101], основанным на адсорбционных данных. Непосредственно полученных, например, по данным электронно-микроскопического исследования кривых распределения частиц никеля по размерам пока еще не имеется. Морикава и др. [60] подчеркивают, что присутствие крупных частиц никеля (образующихся при восстановлении окиси никеля) можно исключить, предварительно удалив окись никеля кислотной обработкой. В катализаторах Ше-

парда [99], восстановленных водородом при 770 К, средний диаметр никелевых кристаллитов после прокаливания при 610—830 К почти не менялся и составлял 5 нм, но после прокаливания при 830—1430 К он увеличивался более чем вдвое. Несмотря на относительно плохое разрешение электронно-микроскопических снимков, Шепард заключил, что частицы никеля имели структуру многократных двойников. По данным Рейнена и Селвуда [97] для катализатора, восстановленного при 720 К, средний диаметр равен 2,5—5,0 нм (исследование магнитных свойств никеля), а по данным Брукса и Кристофера [101], — около 5,0 нм (среднее значение большего диаметра для бимодального распределения).

Как можно полагать, высокотемпературная обработка приводит к росту частиц никеля и снижению его поверхности. Этот вопрос довольно подробно исследовали Уильямс и др. [102] для процесса риформинга с водяным паром на катализаторе 75%  $Ni/Al_2O_3$ . Свежеприготовленный катализатор после восстановления при 720 К по результатам электронно-микроскопического исследования имеет довольно равномерное распределение никелевых частиц диаметром менее 10 нм. Обработка водяным паром при 770 К и давлении 25 атм в течение 1000 ч приводит к образованию частиц диаметром 30—300 нм. В результате такой обработки мезопоры  $\gamma$ -окиси алюминия, имевшие средний размер около 7,0 нм, разрушаются, а большие поры диаметром 200—1000 нм сохраняются. Кроме того, образуется некоторое количество  $\alpha$ -окиси алюминия.

Для алюмосиликатных носителей средний размер частиц никеля [103], и кобальта [104] больше, чем для двуокиси кремния. Определенная часть металла и в данном случае, несомненно, находится в виде устойчивой к восстановлению формы, внедренной в носитель (например, Ричардсон [105] нашел, что при 670 К восстанавливается до металла 75% никеля). Влияние этой формы сказывается тем сильнее, чем выше содержание окиси алюминия в алюмосиликатах.

В отличие от благородных металлов, например платины и палладия, которые не образуют стабильных карбидов, другие металлы такие карбиды образуют, и поэтому решать вопрос о возможности существования свободного металла на углеродных носителях нужно очень осторожно. В работе [106] утверждается, что в катализаторах  $Ni/C$  кристаллиты никеля *не существуют*. Этот вывод требует подтверждения, так как, если образовался карбид, при обработке водородом он должен восстановиться до металла. Следует также помнить, что в отношении многих металлов, образующих карбиды или слоистые соединения (с графитом), углерод не является инертным.

В общих чертах основные структурные характеристики кобальтовых или железных катализаторов, нанесенных на силикагель или окись алюминия с высокой поверхностью, по-видимому, совпадают со свойствами соответствующих никелевых образцов, хотя способность к восстановлению до металлов уменьшается в ряду Ni, Co, Fe. Ионы Fe(III), нанесенные на двуокись кремния или окись алюминия в небольшой концентрации ( $\sim 0,1\%$ ), могут быть восстановлены водородом при 970 К только до Fe(II) [107]; при такой концентрации все ионы железа, вероятно, непосредственно связаны с поверхностью носителя. При более высоком содержании железа из-за окклюзии раствора становится возможным частичное восстановление до металлического железа; например, в катализаторе, полученном пропиткой микросферической двуокиси кремния водным раствором нитрата железа(II) и содержавшем 10% Fe, после сушки при 380 К и восстановления водородом при 820 К часть (но только часть) Fe<sup>2+</sup> восстанавливается до металлического железа [69]. В некоторых случаях восстановление железа(II) облегчается, если при пропитке добавляют платинохлористоводородную кислоту [107]. Хотя мессбауэровские спектры показывают, что конечный продукт состоит из биметаллических частиц железа и платины, разумно предположить, что сначала платинохлористоводородная кислота восстанавливается с образованием очень небольших кластеров платины, которые, легко хемосорбируя водород в диссоциированной форме, могут передавать атомы водорода путем поверхностной диффузии для восстановления соседних ионов железа(II). Однако этот метод неэффективен при восстановлении железа(II) из Fe<sup>2+</sup>-формы цеолита Y [108].

Авторы работ [109—111] довольно подробно исследовали расположение ионов меди(II) в Cu<sup>2+</sup>-формах цеолитов X и Y. Медь входит в виде аква-катионов октаэдрической симметрии. После дегидратации при 670—770 К большая часть ионов располагается близко к гексагональным окнам содалитовых полостей на местах S<sub>I</sub>' и S<sub>II</sub>', соседних с местами S<sub>I</sub> и S<sub>II</sub>. В Ni<sup>2+</sup>- и Co<sup>2+</sup>-формах цеолитов X и Y после дегидратации ионы никеля и кобальта занимают места S<sub>I</sub> (с октаэдрической координацией) и S<sub>II</sub>, с некоторым предпочтением первых мест [112, 113]. В дегидратированной Ni<sup>2+</sup>-форме цеолитов A ионы никеля занимают пространственные гексагональные места [114, 115] (сходные с местами S<sub>II</sub>) октаэдрической координации, возможно с моноклинным искажением. Эти выводы применимы и к железу(II) в цеолитах X и Y [113]; мессбауэровские спектры [116] подтверждают некоторую предпочтительную занятость мест S<sub>I</sub>, но вместе с тем показывают, что остальное железо(II) тетраэдрически координировано тремя атомами кислорода цеолита и

Таблица 5

Средний размер частиц нанесенных катализаторов, содержащих Ni, Co, Re, Cu, Ag

Катализатор а	Средний диаметр частиц металла, нм	Литература
10%Co·SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup>	12,0	104
10%Co·γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>в</sup>	8,6	104
10%Co·SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>с</sup>	40,0	104
10%Co·C <sup>д</sup>	17,3	104
10%Re·SiO <sub>2</sub> <sup>е</sup>	12,2	122
10%Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup>	5,0	103
5%Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup>	5,7	103
10%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>г</sup>	9,9	103
5%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>г</sup>	10,8	103
40%Cu/MgO <sup>ж</sup>	11,4	120
31%Cu, силикат Mg <sup>з</sup>	9,5	120
10,5%Ag·γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>и</sup>	30—65	123
10%Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>к</sup>	17,5—25	123
12%Ag/SiO <sub>2</sub> <sup>л</sup>	30	123

<sup>а</sup> Кобальтовые и никелевые катализаторы получены пропиткой водными растворами нитратов, ренийевый — пропиткой раствором надкислотной кислоты, серебряные — химическим осаждением на носителе из водных растворов; медные катализаторы представляют собой промышленные образцы.

<sup>б</sup> Носитель карбонил HS5, удельная поверхность 300 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 640 К.

<sup>в</sup> Носитель с удельной поверхностью 295 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 640 К.

<sup>г</sup> Носитель дэвисон DA-1, 87 мол.% SiO<sub>2</sub>, 450 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 640 К.

<sup>д</sup> Носитель — активный уголь дарко G-60, 410 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 640 К.

<sup>е</sup> Носитель карбонил HS5, 300 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 380 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 770 К.

<sup>ж</sup> Носитель с удельной поверхностью 140 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 470 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 470 К.

<sup>з</sup> Носитель с удельной поверхностью 276 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 420 К и восстановлен при той же температуре.

<sup>и</sup> Носитель дегусса P110, 110 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 420—470 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 420—470 К.

<sup>к</sup> Носитель ялкоа А3, 16 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 470—520 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 470—520 К.

<sup>л</sup> Носитель — азросил дегусса, 100 м<sup>2</sup>/г; катализатор высушен при 420—440 К и восстановлен H<sub>2</sub> при 420—440 К.

гидроксильной группой. Как известно, способность никеля(II) к октаэдрической координации выражена сильнее, чем у железа(II).

Поуп и Кемболл [117] получали Ni-форму цеолита 13X, обрабатывая его раствором нитрата никеля, сушили образец в вакууме, прокалывали при 740 К и восстанавливали водородом. Полученные данные (в том числе данные ЭПР) свидетельствуют об образовании никелевых кристаллитов при температуре восстановления выше 620 К. Качественно этот вывод согласуется с результатами работы Йетса [118], который установил, что восстановление при 670 К дает частицы никеля размером 24,0 нм. Позднее Ричардсон [105], исследуя магнитные свойства частиц никеля, определил их размеры в образцах цеолитов Y с 2,4—3,1% Ni, восстановленных при 670 К. Полученные им значения лежат в интервале 12,6—9,5 нм. В работе [105] показано также, что степень восстановления до металлического никеля зависит от природы обменного катиона цеолита и составляет для  $\text{Na}^+$  100%, для  $\text{Li}^+$  80%, для  $\text{Ca}^{2+}$  76%, для  $\text{Mg}^{2+}$  45% и для  $\text{NH}_4^+$  0%. Причины такой зависимости неизвестны. Следует заметить, что как данные [118], полученные методом уширения рентгеновских дифракционных линий, так и данные [105] не исключают возможности присутствия в образцах весьма небольших частиц никеля.

Йетс [118] утверждает также, что средний размер частиц серебра, полученных восстановлением водородом при 470 К Ag-формы цеолита 13X, равен 17,0 нм, хотя авторы работы [119] наблюдали значительно большие частицы. Очень большие частицы металла средним диаметром 54,5 нм образуются после восстановления водородом при 810 К цеолита 13Y с 1% Cu [120]. Ag-форма цеолита 13X испытывает осаждение после восстановления водородом (но не окисью углерода).

Ионы железа(II) в Fe-форме цеолита 13Y совершенно устойчивы к восстановлению водородом вплоть до 800 К и не образуют металлического железа [116]. Однако они легко переходят в ионы железа(III) и обратно при 670 К и обработке сухим кислородом и водородом соответственно. Ионы кобальта(II) в Co-форме цеолита A довольно устойчивы к восстановлению водородом при 520 К, хотя авторы [121] как будто бы наблюдали начальную стадию этой реакции.

В табл. 5 приведены типичные примеры некоторых нанесенных катализаторов, содержащих переходные металлы.

#### УЛЬТРАТОНКИЕ НАПЫЛЕННЫЕ ПЛЕНКИ

Ультратонкими в данном случае мы называем пленки, состоящие из небольших отдельных кристаллитов металла. Если

средняя концентрация металлических атомов на поверхности подложки примерно соответствует монослойному покрытию, кристаллиты ультратонких пленок достаточно малы, чтобы служить моделью высокодисперсных металлических катализаторов; в то же время для пленок легче контролировать чистоту поверхности и структуру катализатора.

Дискретный характер очень тонких металлических пленок хорошо известен [124, 125] и обусловлен ростом кристаллических зародышей на поверхности подложки. Одно из достоинств ультратонких пленочных катализаторов состоит в том, что они



Рис. 18. Электронно-микроскопический снимок ультратонкой пленки платины, напыленной при 545 К в СВВ на расщепленную на воздухе слюду. Средний вес пленки на единицу поверхности  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>.

позволяют применять монокристаллические носители, допускающие формирование металлических кристаллитов определенной структуры. На практике легко можно приготовить ультратонкие пленки со средним диаметром кристаллитов в интервале от нескольких нанометров вплоть до предела разрешения электронного микроскопа, составляющего около 0,5 нм.

В каталитических исследованиях в качестве подложки ультратонких металлических пленок используют слюду, стекло и кварц, [126—129]. В принципе для этой цели пригодны также такие подложки, как расщепленная или напыленная поваренная соль и другие кристаллические вещества, но они пока еще не применялись. На рис. 18 представлен электронно-микроскопический снимок типичной ультратонкой пленки платины, напыленной на слюду при 550 К в сверхвысоком вакууме (СВВ). Вес пленки на единицу поверхности (по данным химического анализа осажденной пленки) составляет  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>, тогда как вес

плотнупакованного монослоя атомов платины на единицу поверхности равен  $4,9 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>. На рис. 18 ясно различимы отдельные платиновые кристаллиты со средним диаметром около 2,0 нм. Число частиц на слюде составляет  $1,3 \cdot 10^{16}$  м<sup>-2</sup>; следовательно, если кристаллит имеет форму призмы с основанием на поверхности слюды, высота призмы равна 1,4 нм. Для различных металлов, напыленных в СВВ на слюду, расщепленную на воздухе, часто наблюдается несколько неоднородный характер распределения частиц по размерам (рис. 18). По-видимому, это обусловлено присутствием адсорбированных примесей, так

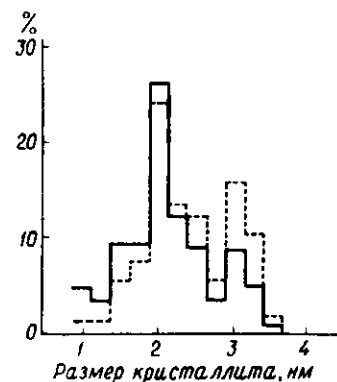


Рис. 19. Распределение частиц по размерам в образце, показанном на рис. 18.

Сплошная линия — распределение по числу частиц, пунктирная — распределение по удельной поверхности.

для пленок с низким весом на единицу поверхности весьма приблизительна.

Для всех пленок характерно распределение кристаллитов по диаметрам; в качестве примера на рис. 19 показано распределение кристаллитов по диаметрам для пленки весом на единицу поверхности  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>. Наиболее мелкие частицы, размер которых можно определить по снимку (конечно, очень приблизительно), имеют диаметр около 1,0 нм, что соответствует нижнему пределу размера на рис. 19. Однако на снимке легко можно заметить еще более мелкие частицы, и поэтому пленки этого типа, несомненно, содержат некоторое количество кристаллитов размером ниже предела электронно-микроскопического разрешения (около 0,8 нм в данном случае). Их количество, по-видимому, относительно невелико. Интересно сравнить вес, приходящийся на единицу поверхности ультратонких платиновых пленок, с количеством платины, отвечающим еди-

це на слюде, расщепленной в вакууме, распределение частиц более однородное. С ростом толщины пленки размер частиц увеличивается; так, для пленки весом на единицу поверхности  $5,0 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>, осажденной в указанных выше условиях, средний диаметр частиц равен примерно 3,5 нм.

Исследование пленок весом на единицу поверхности  $2 \cdot 10^{-4}$ — $8 \times 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup> показало, что средний размер кристаллитов не превышает 1,5 нм. Нижний предел размера частиц для пленок с низкой кажущейся плотностью не определен из-за недостаточного разрешения электронного микроскопа. Во всех случаях высота частиц составляет, по-видимому, 1,0—1,5 нм, хотя эта оценка для пленок с низким весом на еди-

нице истинной поверхности носителя, в типичных нанесенных платиновых катализаторах. Возьмем для примера образец с 1% платины на носителе с поверхностью в несколько сотен квадратных метров на грамм. При условии доступности всей внутренней поверхности носителя (что на практике не всегда справедливо), концентрация платины составит  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, что несколько ниже соответствующего значения для ультратонких пленок.

Для ультратонких пленок со средним диаметром частиц не более 5,0 нм сведения о структуре этих частиц можно получить, только сравнивая результаты определений с данными, полученными при наблюдении более крупных частиц (ср. гл. 5). Тщательное исследование электронно-микроскопических снимков темного поля (подобных приведенному на рис. 18) подтверждает присутствие значительного количества пятиугольных частиц многократного двойникования, а также показывает, что большинство частиц ориентировано гранью (111) параллельно поверхности подложки. О вероятной структуре ультратонких пленок таких металлов, как платина, частицы которых слишком малы для детального исследования, можно сказать следующее:

а. В результате напыления на слюду при 550 К образуются кристаллиты тетраэдрической формы (по-видимому, усеченные по высоте), а также более сложные по структуре частицы многократного двойникования, как определенной, так и неопределенной формы, и недвойниковые частицы неправильной формы; преобладают последние.

б. В результате напыления на слюду при 300 К образуются главным образом многократные двойники и некоторое количество недвойниковых частиц — все неправильной формы.

## 2. КАТАЛИЗАТОРЫ БЕЗ НОСИТЕЛЯ

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

В данном разделе целесообразно рассмотреть отдельно металлические порошки и имеющие меньший размер частиц коллоидные растворы металлов.

Методы получения металлических порошков изложены в обзоре [130], а также, например, в работах Шехтера и Тетеньи [131], Бродбенга и др. [132], Мак-Ки [133], Кобаяси и Ширасаки [134], Схолтена и др. [123], Беста и Рассела [135] и Холла и Эмметта [136]. Во многих случаях образцы готовы восстановлением водородом порошкообразного окисла, который в свою очередь получают из осажденной гидроокиси, карбоната или бикарбоната, или в некоторых случаях термическим разложением соли, например нитрата или оксалата. Конечный размер

частиц металла зависит от вида исходных веществ и условий их обработки. Обычно, чем ниже температура получения образца, тем выше дисперсность металла. Размер металлических частиц рассматриваемых образцов весьма велик и при удельной поверхности 0,1—1,0 м<sup>2</sup>/г равен примерно микрометру. Порошки железа, кобальта и никеля с такими частицами можно получить также разложением соответствующих карбониллов.

Порошки металлов платиновой группы, а также серебра и золота можно приготовить несколькими методами. Упомянутый выше способ получения порошков металлов через стадию осаждения гидроокиси уже давно применяется при изготовлении платиновых катализаторов для лабораторных целей, им пользовался еще Вёлер.

Для получения окислов этих металлов широко применяют метод Адамса — сплавление галогенидов с нитратами щелочных металлов и последующее выщелачивание продукта водой [137, 138]. Природу окислов платины, образующихся по методу Адамса, довольно подробно исследовали Кэен и Айберс [139]. Они установили, что вещество, которое традиционно считалось имеющим состав  $\alpha\text{-PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , представляет собой смесь металлической платины,  $\alpha\text{-PtO}_2$  (возможно, в гидратированном виде) и натриево-платиновой бронзы  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  (натрий вводится при сплавлении с нитратом натрия). Если применять нитрат калия, соответствующая калиево-платиновая бронза не образуется. Окисел  $\alpha\text{-PtO}_2$  легко восстанавливается водородом до металлической платины, а  $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  — только в незначительной степени.

Третий метод получения дисперсных благородных металлов, в частности платины, — это восстановительное осаждение из водных растворов; по традиционному способу Вильштеттера восстановление проводят формальдегидом, но можно применять и другие восстановители, например альдозы, гидразин или боргидрид натрия\*. Порошкообразное вещество, диспергированное в водной среде, также представляет собой, по-видимому, смесь платины и окиси платины неопределенного состава. Во всех этих случаях в качестве катализатора гидрирования применяют образующийся вначале содержащий кислород порошок, его восстановление происходит *in situ* на начальной стадии каталитической реакции. Это — довольно важное обстоятельство, поскольку такая процедура приводит к оптимальной активности катализатора. Попытки тщательно очистить поверхность дисперсного

\* Восстановление солей рутения растворами боргидридов приводит к образованию «металлического порошка», который после сушки может взрываться при соприкосновении с водой или при перемешивании шпательем [61]. При этом, по-видимому, образуется очень неустойчивый и недостаточно охарактеризованный «гидрид рутения». Безопаснее для химического восстановления солей рутения применять водные растворы гидразина.

металла вызывают его спекание, сопровождающееся снижением удельной поверхности, и, что еще важнее, могут приводить к образованию поверхности, легко дезактивирующейся в результате самоотравления.

Размер частиц дисперсных благородных металлов колеблется в очень широких пределах: от коллоидных частиц до кристаллитов величиной порядка микрометра. Шермон [140] исследовал ряд палладиевых черней электронно-микроскопическим и газодсорбционным методами; средний размер частиц равнялся 5—100 нм. Во всех случаях эти первичные частицы образуют

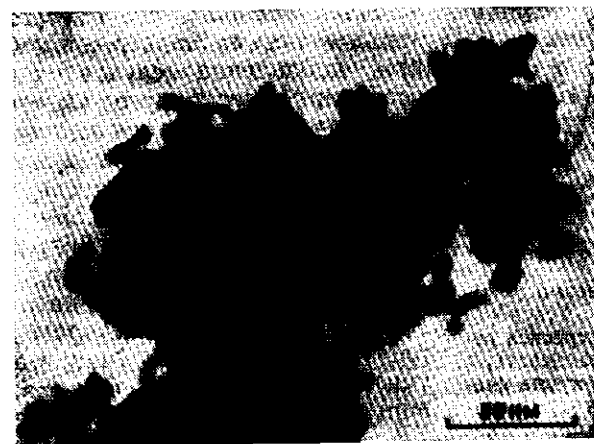


Рис. 20. Электронно-микроскопический снимок палладиевой черни; удельная поверхность 68 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр частиц 8 нм [140].

скопления агрегатов весьма большого размера с довольно пористой макроструктурой. Типичный пример представлен на рис. 20. Размер частиц платиновой черни, полученной по методу Адамса и восстановленной водородом при 420 К, составляет 53 нм, а размер частиц приготовленной в аналогичных условиях рутениевой черни — 22 нм [133]. Средний размер частиц ряда образцов рутениевой черни, полученных по методам Адамса и Вильштеттера и восстановленных при 470—670 К водородом, близок к 100 нм [134]. Фасман [141] показал, что восстановление окиси платины, суспензированной в водных растворах, в присутствии хлоридов щелочноземельных металлов приводит к заметному уменьшению конечного размера платиновых частиц. Возможно, что подобное влияние оказывают хлориды неблагородных переходных металлов, поскольку они, как известно, увеличивают активность платиновой черни в различных

реакциях гидрирования [142, 143]; однако не исключено, что рассматриваемый эффект связан с присутствием на поверхности платины другого металла, существенно изменяющего ее адсорбционные и каталитические свойства.

Металлы платиновой группы, а также серебро и золото легко можно получить в виде коллоидных растворов. Коллоидные металлы, особенно платина и палладий, уже давно применяют как катализаторы в лабораториях. Обычно используют водные растворы, хотя это и не обязательно. Диаметр коллоидных частиц равен  $10^2$ — $10^3$  нм. В отсутствие стабилизирующих добавок металлы образуют гидрофобный коллоид, частицы которого несут отрицательный заряд и весьма подвержены коагуляции при добавлении следов электролита, особенно содержащего высокозарядные катионы. Концентрация коллоидного металла в отсутствие стабилизаторов не может превышать 0,1%; по этой причине, а также из-за высокой чувствительности к примесям нестабилизированные коллоидные растворы металлов редко применяют в качестве катализаторов.

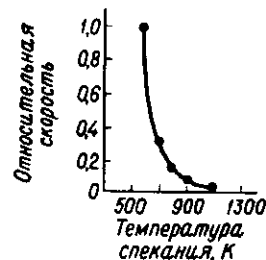


Рис. 21. Зависимость относительной скорости разложения перекиси водорода от температуры спекания в вакууме платиновой черни [7]. Спекание при каждой из указанных температур проведено до постоянного значения активности ( $\geq 2$  ч).

К типичным стабилизаторам относятся растворимые белки (например, желатин), полисахариды или растворимые синтетические полимеры (например, поливиниловый спирт). Адсорбция стабилизатора на поверхности металлических частиц делает их гидрофильными, устойчивыми в присутствии значительных количеств электролитов и позволяет довести концентрацию металла до 50%. При использовании стабилизированных растворов в качестве катализаторов условия реакции должны исключать разложение стабилизатора. Кроме того, следует помнить, что коллоидные металлы нельзя выделить из реакционной среды обычным фильтрованием.

Для получения коллоидных металлов применяют три основных метода. Во-первых, массивные металлы можно диспергировать зажиганием дуги под водой. Во-вторых, регулируя процесс восстановительного осаждения, можно получить частицы коллоидного размера. В-третьих, сначала можно осадить коллоидные частицы гидрооксидов металлов и потом их восстановить. При этом часто также применяют стабилизирующие добавки; например, при получении коллоидных растворов гидрооксидов платины и палладия используют поливиниловый спирт [144].

Поверхность порошкообразных металлов весьма сложно очистить. Поскольку отдельные частицы металла соприкасаются друг с другом, образцы легко спекаются из-за роста частиц. До некоторой степени этот процесс происходит при любой температуре, превышающей температуру получения образцов, особенно если порошок сухой и находится в уплотненном состоянии. Например, по данным Нейса и Астона [145], восстановление водородом и последующее обезгаживание палладиевой черни при относительно низкой температуре (370 К), несомненно, вызывает ее спекание, в то время как подобная обработка при 273 К платиновой [146] и палладиевой [140] черни, по-видимому, недостаточно очищает поверхность образцов. Сильная зависимость удельной поверхности от температуры спекания показана на рис. 21 на примере восстановленной платиновой черни, удельная поверхность которой пропорциональна относительной скорости разложения перекиси водорода.

#### СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ

На практике данный тип катализаторов используется главным образом в случае железа, кобальта и никеля. Эти катализаторы имеют промышленное значение и весьма подробно описаны в литературе [147—149].

Катализаторы на основе стабилизированных пористых металлов можно получать несколькими способами. В большинстве методик промежуточным продуктом является окисел металла, но способы получения окисла и приемы введения стабилизатора\* и химического промотора могут быть самыми различными. Стабилизатор, который должен обеспечить пористость катализатора, препятствуя агрегации металлических частиц, обычно вводится в относительно небольшом количестве. Если доля стабилизатора по отношению к металлу увеличивается, катализатор приближается к традиционным нанесенным катализаторам, и тогда четко их разграничить невозможно.

В одной из специфических методик стабилизатор (и обычно химический промотор) добавляют к расплавленному окислу. В данном случае исходный окисел — магнетит  $Fe_3O_4$ , стабилизатором служит окись алюминия, окись магния или двуокись кремния, а химическим промотором — окись калия (образующаяся при добавлении карбоната калия). После измельчения до желаемой степени катализатор восстанавливают водородом до металлического железа. Это классический железный катализатор

\* Термин «стабилизатор» — синоним часто употребляемого в литературе выражения «структурный промотор».



синтеза аммиака, часто применяемый также в процессе Фишера—Тропша.

Второй метод получения стабилизированных пористых металлов — соосаждение; он применим к железу, кобальту и никелю. Гидроокиси этих металлов и стабилизатор осаждают одновременно из водного раствора, осадок промывают, фильтруют, сушат и восстанавливают водородом. Если химическим промотором служит растворимая в воде соль калия, ее добавляют пропиткой катализатора перед восстановлением. Стабилизированный катализатор часто распределяют на носителе с низкой или средней удельной поверхностью, например на кизельгуре или низкопористых гранулированных образцах двуокиси кремния или окиси алюминия, чтобы повысить его доступность для реактантов. Носитель вводят путем суспендирования перед или в процессе соосаждения. Окислы можно также получать термическим разложением нитратов, однако этот способ применяется редко.

Третий метод состоит в прессовании порошкообразного окисла с последующим его восстановлением водородом. На практике этот способ иногда применяют лишь для получения железных катализаторов, используя в качестве исходного вещества окись железа (III). И в этом случае, чтобы уменьшить усадку в процессе восстановления и последующей эксплуатации, окись железа спекают с такими стабилизаторами, как окись алюминия или бура, которые могут служить также в качестве связующих веществ.

Наконец, пористые металлические катализаторы можно получать непосредственным спеканием порошкообразного металла, иногда с использованием других веществ, например буры, которая способствует сохранению пористости образца. Образующие порошок частицы металлов имеют размер порядка микрометра; такие порошки могут на воздухе самоокисляться (т. е. обладать пиррофорными свойствами), что затрудняет работу с ними. Монолитные пористые катализаторы, полученные описанным способом, применяются как электрокатализаторы в топливных элементах; некоторые аспекты такого их применения обобщены Бэконом и Фраем [150]. Обычно используемый водородный электрод щелочного топливного элемента состоит из пористого никеля, по-видимому сплавленного с другими металлами, например железом, молибденом или титаном, и для повышения электрокаталитической активности покрытого дисперсными металлами — никелем, платиной или палладием, нанесенными обычным методом пропитки и восстановленными водородом. На практике для регулирования процессов переноса жидкости и газа необходим тщательный контроль пористой структуры электродов.

Рассмотрим прежде всего железные катализаторы, полученные методом сплавления. Распределение в них стабилизаторов определяется химической природой последних. Окислы алюминия, магния и титана до некоторой степени растворяются в магнетите. То же самое можно сказать и о  $\text{CaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , однако  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  в магнетите нерастворимы (эти окислы щелочных и щелочноземельных металлов относятся к химическим промоторам) [151]. Если содержание окислов алюминия и магния превышает 1 мол.%, они растворяются, по-видимому, уже не полностью [152] и часть окислов, как показывают данные электронно-зондового микроанализа [153], образует отдельную фазу. Двуокись кремния (и двуокись циркония?), вероятно, нерастворима в магнетите: введенная как стабилизатор, двуокись кремния обнаружена в слое, разделяющем зерна магнетита. Двуокись кремния препятствует растворению в магнетите более основных окислов (образует с ними соединения), и поэтому ее присутствие затрудняет равномерное распределение химических промоторов щелочных или щелочноземельных металлов [151].

При восстановлении магнетита растворенные в нем окислы алюминия или магния выделяются и скапливаются между частицами железа, увеличивая количество стабилизирующего вещества между зернами магнетита. Эта модель подтверждена электронно-микроскопическими данными [154]. Однако свойства растворенной окиси алюминия, входящей, вероятно, в  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , зависят от условий восстановления [155—158]. При жестких условиях восстановления (23 ч при 700 К в чистом водороде при давлении 1 атм) образуются только железо и окись алюминия [158], но при более мягких условиях (670 К в азотоводородной смеси) основная часть (если не весь)  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  сохраняется [155—157]. Из адсорбционных данных [159] и деформационного уширения рентгеновских дифракционных линий  $\alpha$ -железа также следует, что часть окиси алюминия, образующаяся при восстановлении  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , находится, вероятно, в виде небольших включений внутри зерен  $\alpha$ -железа. В рассматриваемом примере (3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) размер этих включений, по-видимому, составляет около 3 нм, а размер зерен  $\alpha$ -железа — примерно 25 нм. Присутствие включений легко можно было бы обнаружить в просвечивающем электронном микроскопе, однако в данном случае это не сделано. Напряжения, вызываемые включениями окиси алюминия, должны вызывать уменьшение размера частиц  $\alpha$ -железа.

Исследования методом электронно-зондового микроанализа, проведенные Ченом и Андерсоном [153], также показывают неоднородность структуры типичного образца плавленного магнетита до восстановления водородом. Катализатор содержал 6,4%  $\text{MgO}$  (стабилизатор) и 0,8%  $\text{K}_2\text{O}$  (химический промотор)



в расчете на восстановленный катализатор. Образец состоит в основном из практически однородных магнетитовых зерен, содержащих небольшие включения примеси — силиката калия; в зернах магнетита, по-видимому, растворяется некоторое количество магния. Кроме того, анализ показал, что в исследуемых образцах имеется второй компонент неоднородной структуры, состоящий из чередующихся слоев магнетита и другой фазы приблизительно с 10% Mg, вероятно в виде смешанного окисла магния и железа. Неоднородный компонент обычно восстанавливается легче, чем однородный, по-видимому вследствие меньшей величины магнетитовых доменов, и поэтому после восстановления дает более мелкие частицы железа. Вероятно, доля компонента с неоднородной структурой увеличивается с ростом содержания стабилизатора, что приводит к соответствующему

Таблица 6

Общая поверхность восстановленных железных катализаторов синтеза аммиака при различном содержании  $Al_2O_3$

Оксид алюминия, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
0,15	~0,5
1,3	3,3
10,2	8,4

возрастанию поверхности восстановленного катализатора. Это подтверждается данными табл. 6, полученными для плавленного железного катализатора с окисноалюминиевым стабилизатором, восстановленного при 670—770 К [160]. Пористость рассматриваемых катализаторов развивается в процессе их восстановления, и параллельно растет их общая поверхность и поверхность металла (измеренная, например, по хемосорбции окиси углерода). Это, в частности, видно из приведенных в табл. 7 данных для железного катализатора, полученного сплавлением и содержащего 6,4 и 0,8% окиси магния и окиси калия соответственно (в расчете на восстановленный катализатор) [165]. Средний размер пор этого катализатора остается приблизительно постоянным, а общая поверхность линейно увеличивается с ростом степени восстановления. Однако поверхность, доступная для хемосорбции окиси углерода, изменяется по-другому, резко увеличиваясь в конце восстановления. По-видимому, это обусловлено присутствием хемосорбированного кислорода и паров воды, которые ингибируют адсорбцию окиси углерода и удаляются с поверхности железа в основном на последних стадиях восстановления.

С ростом температуры восстановления поверхность восстановленного катализатора снижается, а средний размер пор увеличивается. Например, если катализатор, указанный в табл. 7, восстановить при 820, а не при 720 К, общая поверхность

Таблица 7

Зависимость поверхности и среднего размера пор плавленного железного катализатора от степени его восстановления водородом при 720 К

Степень восстановления, %	Общая удельная поверхность <sup>а</sup> , м <sup>2</sup> /г <sup>а</sup>	Адсорбция CO <sup>а</sup> , дм <sup>3</sup> (НТД)/кг <sup>а</sup>	Средний Диаметр пор <sup>б</sup> , нм
0	0	0	0
20	2,1	0,16	34,3
40	4,2	0,29	33,3
60	6,3	0,43	33,0
80	8,4	0,57	33,8
100	10,1	1,00	35,2

<sup>а</sup> В расчете на 1 г или 1 кг невосстановленного катализатора.  
<sup>б</sup> Вычислено из значений поверхности и объема пор.

образца при 100%-ном восстановлении снижается в 2,5 раза, в то время как средний диаметр пор примерно во столько же раз увеличивается. В то же время доля поверхности, хемосорбирующей окись углерода, при такой обработке уменьшается только на 8%, по-видимому вследствие некоторой агрегации частиц железа. Размер пор восстановленного катализатора, конечно, характеризуется определенным распределением, как, например, показано на рис. 22 для образцов с 3%  $Al_2O_3$  и 1%  $K_2O$ , восстановленных водородом при 720 К [161]. Данные получены методом ртутной порометрии. Средний диаметр пор составляет 35,4 нм, что весьма близко к значениям, приведенным в табл. 7 для восстановленного катализатора с окисномагниевым стабилизатором.

Средний размер частиц железа для типичного восстановленного катализатора с общей удельной поверхностью 8 м<sup>2</sup>/г, по данным уширения рентгеновских дифракционных линий, оказался равным 36 нм [162]. Этот образец содержал наряду с  $Al_2O_3$  химические промотеры CaO и  $K_2O$ . Приведенная величина весьма близка к значению 32 нм, полученному для катализатора с примерно 1%  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  (примесь в исходном магнетите), приготовленному сплавлением, измельчением и восстановлением водородом при 650 К [163]. Использование этого катализатора в процессе Фишера—Тропша вызывало некоторый рост частиц железа. Если исходный магнетит не сплавлять перед восстановлением, частицы железа получаются очень крупными; по-видимому, в исходном магнетите содержатся

довольно крупные частицы и (или) включения  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , и сплавление необходимо для их равномерного распределения в магнетите.

Если, как предполагают, стабилизатор и химический промотор находятся между частицами железа, то, следовательно, эти компоненты должны занимать часть поверхности железа. Особенно сильное влияние в этом случае оказывает окись калия. Например, с увеличением содержания  $K_2O$  в катализаторе

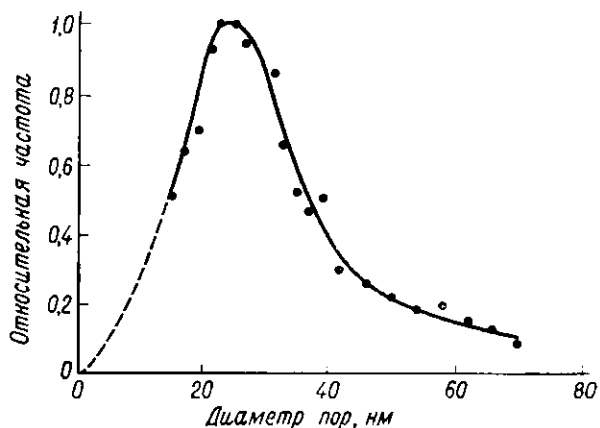


Рис. 22. Относительное распределение пор по размерам в железном плавном катализаторе синтеза аммиака (получен из магнетита) с 3%  $Al_2O_3$  и 1%  $K_2O$  после восстановления  $H_2$  при 720 К [161].

с 0,09 до 1—1,5% доля поверхности железа, покрытой  $K_2O$ , возрастает с 16 до 60—70%. В то же время при изменении содержания  $Al_2O_3$  в интервале 0,4—10,2% доля поверхности, покрытой  $Al_2O_3$ , изменяется в интервале 14—55%. Однако оба эти компонента оказывают влияние и друг на друга: при большом содержании окиси калия доля поверхности, покрытой окисью алюминия, снижается [148].

Поверхность железа в восстановленных катализаторах образована, вероятно, преимущественно (но не исключительно) гранями (111) [148, 164].

Рассмотрим теперь сосажденные катализаторы. Величину поверхности образцов этого типа Холл и др. [165] сопоставили с поверхностью плавных магнетитовых образцов. Невосстановленные осажденные катализаторы характеризуются высокой поверхностью ( $>100$  м<sup>2</sup>/г), но после восстановления поверхность и пористая структура у них почти такая же, как и у плавных образцов; поэтому логично заключить, что в восстановленном состоянии их общая морфология аналогична.

Стабилизированные пористые образцы никелевых и кобальтовых катализаторов легко получить, как и образцы железных катализаторов, методом сосаждения. В большинстве этих катализаторов (известных как катализаторы Фишера—Тропша) стабилизаторами служат окись тория или ее смесь с окисью магния. Стабилизаторы получают осаждением гидроксидов одновременно с осаждением основного компонента. Восстановление высушенных осадков обычно проводят при 620—720 К. Известно очень много кобальтовых катализаторов самого разного состава. В табл. 8 обобщены свойства некоторых кобальтовых образцов, приведенных Сторчем и др. [147] и Андерсоном [149]. Данные о никелевых катализаторах более скудны, но они мало отличаются от приведенных для кобальта [149]. Для катализаторов этого типа восстановление при 620—670 К является неполным. Например, максимальная степень восстановления кобальта обычно составляет 60—80%. Невосстановленный металл, по-видимому, входит в состав различных соединений, образующихся при взаимодействии металлических окислов со стабилизаторами или носителем. Ситуация сходна с наблюдавшейся для некоторых обычных нанесенных никелевых катализаторов. В то же время плавный магнетит, по-видимому, восстанавливается при 720 К полностью, если продолжительность восстановления достаточно велика.

Для пористых стабилизированных металлов известно очень много эмпирических разновидностей катализаторов, различающихся по своему составу и форме. Характер влияния этих изменений на каталитические свойства часто не совсем понятен, поэтому на данном уровне эмпирический подход неизбежен.

Таблица 8

Поверхность и средний диаметр пор некоторых пористых кобальтовых катализаторов, восстановленных водородом при 670 К

Катализатор и его состав	Удельная поверхность <sup>а</sup> , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор <sup>б</sup> , нм
Co/MgO (100/12)	60,4	—
Co/ThO <sub>2</sub> (100/6)	23,8	—
Co/ThO <sub>2</sub> /MgO (100,6/12)	84,1	38
Co/ThO <sub>2</sub> /кизельгур (100/18/100)	42,3	69
Co/ThO <sub>2</sub> /MgO/кизельгур (100,6/12/200)	47—99 <sup>в</sup>	22—80 <sup>в</sup>
Co/кизельгур (100/200)	22,8	406

<sup>а</sup> В расчете на 1 г восстановленного катализатора.  
<sup>б</sup> Вычислено из удельной поверхности и объема пор.  
<sup>в</sup> В зависимости от разновидности кизельгура.

## СКЕЛЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Катализаторы Ренея получают выщелачиванием алюминия из некоторых сплавов щелочными растворами. Наиболее известны никель Ренея [166—168], хотя аналогичным образом получали и другие скелетные катализаторы, в том числе кобальтовый [169—171], железный [172—173], медный [174], серебряный [123] и рений [175]. Тем не менее большинство работ проводилось с никелем Ренея, и далее речь пойдет в основном о нем.

Состав никеля Ренея несколько меняется в зависимости от условий его получения. Образцы всегда содержат небольшое количество алюминия и гидратированной окиси алюминия (в основном байерита для недегидратированного катализатора). Даже специальные меры, предпринятые для уменьшения этих остаточных примесей, не дают большого эффекта, и содержание металлического алюминия и окиси алюминия составляет, например, 3,5 и 0,03% соответственно [176]. При обычных способах получения концентрация этих веществ еще выше. Коукс и Эмметт [177] приводят данные анализа промышленного образца марки Дэвисон (8% Al и 1%  $Al_2O_3$ ) и высокоактивного катализатора (3% Al и 20%  $Al_2O_3$ ), полученного по методам, описанным в работах [168, 178].

С точки зрения влияния на каталитические свойства скелетного никеля наличие примесей не относится к его недостаткам: некоторые важные особенности скелетных катализаторов объясняются именно присутствием таких примесей. Функции стабилизатора, препятствующего термическому спеканию, как и в стабилизированных пористых катализаторах, о которых речь шла в предыдущем разделе, выполняет окись алюминия. Скелетные катализаторы также намного устойчивее к росту частиц и снижению удельной поверхности при термообработке, чем катализаторы на основе чистого никеля, полученные, например, восстановлением водородом порошкообразной окиси никеля. Так, Коукс и Эмметт [177] показали, что поверхность образца с 20%  $Al_2O_3$  после нагревания при 770 К уменьшается только на 20%, а поверхность катализатора Дэвисон не изменяется вплоть до 520 К и только после нагревания до 750 К снижается приблизительно вдвое.

Сплав, из которого получают скелетный никель, обычно содержит 40—50 мол.% Ni в основном в виде отдельных фаз  $NiAl_3$  и  $Ni_2Al_3$  (примерно в равных количествах) и в виде эвтектического сплава (2—25 мол.%). Фрилл и др. [179] исследовали изменение морфологии катализатора по мере воздействия щелочи на сплав. Растворение любой из фаз характеризуется образованием резкой перемещающейся границы между сплавом и катализатором. Эвтектическая фаза не образует катализатор,

а разлагается, в результате в конечной структуре появляются пустоты. Фаза  $Ni_2Al_3$  наименее реакционноспособна, хотя при использовании концентрированного раствора щелочи это различие только кажущееся.

Микроструктуру скелетного никеля детально исследовали Андерсон и сотр. [179—182] и Фуйо и др. [176], используя ряд методов, в том числе электронную микроскопию, дифракцию рентгеновских лучей и адсорбцию газов. Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что большая часть поверхности никеля покрыта кристаллитами байерита, что, несомненно, препятствует спеканию никеля. Доля поверхности никеля, свободной от байерита, меняется в интервале 55—85% при обычных способах получения образцов, и количество байерита тем больше, чем более разбавлена щелочь, используемая для выщелачивания. Количество байерита уменьшается также в результате продолжительной экстракции свежим раствором щелочи. Тем не менее изменение доступной поверхности никеля плохо коррелирует с изменением каталитической активности, и практически нет смысла пытаться свести к минимуму количество остаточного байерита. В основном частицы никеля весьма велики ( $>100$  нм), но они состоят из более мелких кристаллитов размером 2,5—15 нм и образуют пористую структуру с рыхлой упаковкой без какой-либо преимущественной ориентации. Общая поверхность образцов несколько меняется в зависимости от условий их получения. Низкотемпературное ( $\leq 320$  К) выщелачивание благоприятствует сохранению высокой удельной поверхности (80—100 м<sup>2</sup>/г) и более мелких пор. Средний диаметр пор образцов разного происхождения составляет 2,6—12,8 нм, и имеются некоторые данные о бимодальном распределении пор по размерам [182]. Наблюдается тенденция к блокировке некоторых пор байеритом.

При нагревании скелетного никеля выделяется значительное количество водорода (обычно 50—100 дм<sup>3</sup> (НТД)/кг при  $\leq 770$  К), намного превышающее количество водорода, захваченного в результате адсорбции и обычного растворения ( $\leq 10$  дм<sup>3</sup> (НТД)/кг). Ранее часто предполагали [177], что избыточный водород в основном находится в никелевом катализаторе, обуславливая его уникальную структуру и, следовательно, высокую каталитическую активность. В настоящее время достаточно убедительно доказана несостоятельность этого предположения; скорее всего избыточный водород, выделяющийся при нагревании, образуется в результате химической реакции между остаточным металлическим алюминием и водой, связанной в байерите [183].

Пирс и Льюис [184] методом уширения рентгеновских дифракционных линий определили количество микродеформаций

и дефектов упаковки в скелетных никелевых и медных катализаторах. Вообще концентрация дефектов в скелетных катализаторах значительна, но с увеличением продолжительности и температуры выщелачивания она уменьшается. Кроме того, концентрация дефектов снижается в процессе старения скелетного никеля в растворе этилового спирта. Известно также, что длительное (около шести месяцев) старение в аналогичных условиях приводит к уменьшению величины поверхности никеля из-за роста его зерен [185].

В сухом состоянии скелетный никель пирофорен, и, чтобы предохранить его от воздействия кислорода, его часто хранят в воде, разбавленном водном растворе щелочи или этиловом спирте.

### 3. ДИСПЕРСНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В настоящее время о структуре многокомпонентных катализаторов известно чрезвычайно мало, особенно скудны и труднодоступны данные о природе металлических частей.

Если один из металлических компонентов ферромагнитен в чистом, массивном состоянии, а второй нет, то величина намагниченности существенно зависит от состава катализатора и ее легко измерить. Величины намагниченности, измеренные для дисперсного катализатора, можно сопоставить с величинами, известными для массивных сплавов, и соответственно сравнить составы катализаторов. При этом предполагается, что частицы не настолько малы, чтобы проявлялся суперпарамагнетизм (ср. стр. 376), когда намагниченность зависит от размера частиц. Пример такого подхода иллюстрирует рис. 23, на котором представлена зависимость намагниченности от состава некоторых дисперсных нанесенных катализаторов Ni—Cu [88] и такие же данные для массивных образцов, полученных сплавлением металлов [186]. Последние дают отношение намагниченности сплава к намагниченности чистого никеля при 0 К. Значения намагниченности для дисперсных катализаторов получены при 77 К и напряженности поля  $1,2 \cdot 10^5$ — $5,2 \cdot 10^5$  А/м ( $\sim 1500$ — $6500$  Э). В этих условиях намагниченность фактически не зависит от напряженности магнитного поля. Сопоставление показывает, что дисперсные частицы по составу отвечают обычному сплаву. Некоторые сведения о методах измерения намагниченности приведены в гл. 6.

Данные о составе частиц можно получить также методом дифракции рентгеновских лучей, в основу которого положена зависимость параметра решетки, а следовательно, и углов отражения от состава. В пределах однофазной области параметр решетки нередко изменяется на 0,02—0,05% при измене-

нии состава на 1 ат.%, подчиняясь (правда, не всегда) линейному соотношению Vegarda. При соответствующих условиях метод Дебая—Шеррера легко позволяет определить параметр решетки с точностью около 0,01%, а при особо тщательном определении точность метода возрастает в 4 раза. Такого рода данные обобщены Пирсоном [187]. Однако на точность метода существенно влияет размер частиц, и, чтобы точность была приемлемой, размерный эффект необходимо свести к минимуму. И в этом случае данные для дисперсного катализатора можно сопоставить с данными для массивных сплавов известного состава, как, например, это сделали Синфельт и др. [88] для дисперсных никель-медных катализаторов без носителя.

Грей и др. [188] приготовили ряд биметаллических катализаторов (содержание металла 0,01—0,5%) пропиткой η-оксида алюминия смесью хлоридов следующих металлов: Pt—Rh, Pd—Rh, Pt—Ir, Pt—Ru, Pt—Os. Авторы работы предполагают, что сплавы образуются после восстановления при 720—770 К, но не приводят детальной информации об их структуре. Сокольский и сотрудники приготовили ряд биметаллических нанесенных катализаторов на основе металлов VIII группы и главным образом окиси алюминия с высокой удельной поверхностью (350 м<sup>2</sup>/г) и других носителей, в том числе силикагеля или сульфата бария; в качестве металлических систем использовались Pd—Ru [189—193], Pt—Ru, Pt—Rh, Pd—Rh, Pt—Pd [192, 193]. Общее содержание металлов составляло 0,5—1%. Подробных данных о структуре дисперсных металлических частиц не получено, хотя адсорбционными измерениями показано, что величина поверхности диспергированного металла не обязательно меняется монотонно с изменением состава при постоянном суммарном содержании металла в образце [192, 193].

Бонд и Узбстер [194] получили ряд биметаллических порошкообразных катализаторов в виде черной по методу Алама. Среди изученных были системы: Pt—Ru, Pt—Ir, Pt—Rh,

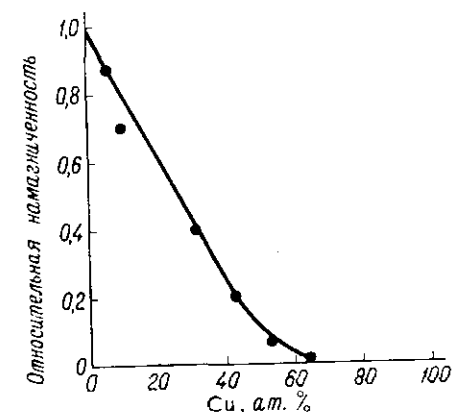


Рис. 23. Зависимость относительной намагниченности сплавов Ni—Cu от их состава. Точками показаны значения, полученные для дисперсного катализатора без носителя при 77 К [88]; сплошная линия отвечает данным, полученным при 0 К для массивного сплава [186].

Pt—Pd, Pt—Fe, Pt—Co, Pt—Ni, Pd—Ru, Pd—Rh, Pd—Co, Pd—Ni. Определенных сведений о составе и структуре частиц получено очень мало. Однако данные дифракции электронов и рентгеновских лучей указывают на образование твердого раствора двумя металлами в одних системах (например, Pt—Ru) и на неполное смешение компонентов — в других (например, Pd—Ru и Pt—Ni).

Большое количество скелетных никелевых катализаторов, содержащих один или иногда два дополнительных металлических компонента, получены Сокольским, Фасманом и сотр. [195—207]. Среди добавленных металлов были Mo [195, 196], Fe [195, 197], Mn [198], Cr [199], Ru [200], Cu [197], Rh [201], Pt [202], Re [203], V [204], Zr [205], Ta [205], Nb [205], Pd [206], Ti—Mn, Ti—V, Ti—Mo, V—Mo [207]. Катализаторы приготовлены обычным методом, т. е. сплавлением с алюминием (~50% Al) с последующим выщелачиванием сплава. Структура полученных скелетных катализаторов объяснена сколько-нибудь детально только в некоторых случаях. Чаще всего сплавление в присутствии дополнительного металла приводит к снижению размера зерен. Природа металлических фаз после выщелачивания существенно зависит от взаимной растворимости металлов и их способности к образованию химических соединений. При низкой концентрации добавленных металлов, что соответствует рассматриваемым системам, почти все металлы образуют твердые растворы в никеле (например, при содержании <3% Re, <7% Pd, <10% Pt, <7% Rh по отношению к никелю). В области составов, отвечающих образованию химических соединений металлов, картина значительно усложняется и плохо поддается интерпретации. Если добавляемый металл химически взаимодействует с алюминием, последующее выщелачивание может приводить к образованию дисперсных частиц этого металла. Кроме того, выщелоченный катализатор может содержать частицы химического соединения никеля и добавленного металла, образовавшиеся или с самого начала, или после выщелачивания алюминия из тройного соединения. Свифт и др. [208] исследовали рентгенографическими методами катализаторы, содержащие и никель, и медь на алюмосиликате. Как оказалось, при молярном отношении Ni:Cu в интервале 1:1—2:1 металлическая фаза имеет неоднородный характер.

Исследован ряд платинусодержащих систем. Особое значение, как полагают [209—211], имеют платино-ренийские катализаторы на окиси алюминия. Оба металла находятся примерно в сопоставимых количествах при общем их содержании 0,5—2,0%. Методами дифракции электронов и рентгеновских лучей показано, что после прокаливания и восстановления водородом при 620—970 К образуется сплав платина—рений [209]; в согла-

нии с объемной диаграммой состояния системы отдельной фазы рения не обнаруживается, если доля рения не превышает 40% общего содержания металла. Андерсон и др. [212] изучили методами дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и адсорбции водорода структуру платино-медных катализаторов, нанесенных на двуокись кремния (0,55% и 5% металла на силикагелях дэвисон 950 и 62 соответственно, полученных пропиткой и восстановленных водородом при 750 К). В основном катализаторы Pt—Cu/SiO<sub>2</sub> имели примерно такой же размер частиц, что и платиновые катализаторы на силикагеле, полученные в аналогичных условиях. Авторы работы пришли к выводу, что структура металлических частиц зависит от их диаметра. Поверхность частиц диаметром более 3 нм обогащается медью, и для частиц диаметром 8 нм количество меди эквивалентно двум ее монослоям. У частиц диаметром менее 3 нм обогащения поверхности не наблюдается. Если бы не эта тенденция к сегрегации меди на поверхности, сплав представлял бы собой твердый раствор. Бартоломеу и Будар [25] для исследования состояния катализаторов платина—железо, нанесенных на сажу графон (удельная поверхность 87 м<sup>2</sup>/г), применили метод мёссбауэровской спектроскопии. Образцы получали пропиткой раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в смеси бензола и этилового спирта (в соотношении 4:1), сушили при 370—420 К и восстанавливали водородом при 670—770 К. Получены частицы Pt—Fe, не содержащие фазы платины и железа, со средним диаметром 1,5—3,0 нм. Поверхностный состав свежеевостановленного катализатора, обработанного затем кислородом при 298 К, зависит от объемного состава катализатора. При объемном составе 25—50 мол.% Fe поверхностный состав одинаков с объемным, при объемном составе 7,9 мол.% Fe на поверхности находится 13,5 мол.% Fe.

Для родий-серебряных катализаторов, нанесенных на двуокись кремния (5% металла на силикагеле дэвисон 62, полученных пропиткой [213]), исходя из диаграммы состояния, можно ожидать, что металлы будут обнаруживать очень небольшую взаимную растворимость. Действительно, катализаторы состоят, по-видимому, из дискретных кристаллитов двух фаз, обогащенных родием или серебром и распределенных на носителе. Как можно было полагать, основываясь на известных свойствах индивидуальных металлов, средний диаметр частиц, обогащенных родием (5,0—7,0 нм), значительно меньше, чем средний диаметр частиц, обогащенных серебром (40—70 нм). На поверхности каждой частицы родия находится слой серебра толщиной, по-видимому, до нескольких десятых нанометра. Мак-Ки и Нортон [214, 215] описали свойства массивных порошков Pd—Pt, Pd—Rh и Pt—Ru. Образцы получали

восстановлением боргидридом натрия растворов соответствующих смесей хлоридов с последующей сушкой осажденного металлического порошка при 370–390 К и восстановлением водородом при 570 К. Диаметр частиц сплавов составляет 10–50 нм. По данным рентгенографического исследования, системы Pd–Pt и Pd–Rh представляют собой однородный твердый раствор во всей области составов (приблизительно от 10:90 до 90:10 мол. %). Однако в системе Pt–Ru твердый раствор образуется только при концентрации до 50 мол. % Ru, а при большей концентрации некоторое количество рутения находится в свободном состоянии. Это приблизительно соответствует объемной диаграмме состояния.

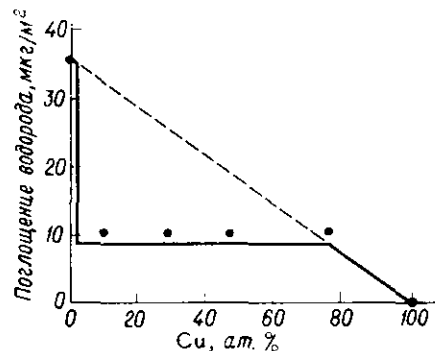


Рис. 24. Адсорбция водорода на порошкообразных сплавах Ni–Cu при 77 К и давлении  $H_2$  около 0,27 Па ( $\sim 2 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.) [219].

Порошки сплавов получают также из смесей окислов восстановлением их водородом по таким же методикам, что и чистые металлы [135, 136, 216–218]. Исследование полученных этим методом порошкообразных сплавов Ni–Cu [219] показывает вероятность образования равновесных структур, которые соответствуют как термодинамическим данным (ср. рис. 33 гл. 3), так и модельным структурам частиц пленок Ni–Cu в равновесном состоянии (ср. рис. 34 гл. 3). Получают такие равновесные структуры а) восстановлением при минимально возможной температуре (373–410 К), с тем чтобы количество дефектов, промотирующих диффузию и выделение фаз, было максимальным; б) последующей термической обработкой сначала 12 ч водородом при 620 К, затем 192 ч в вакууме при 620 К и, наконец, медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 48 ч. Структуру частиц контролировали по адсорбции водорода, и на рис. 24 представлены полученные данные и данные, соответствующие равновесным структурам. Сплошная линия отвечает равновесному состоянию, в котором частицы имеют структуру, показанную на рис. 34 гл. 3, а пунктирная линия характеризует изменение адсорбции водорода в такой системе, в которой происходит образование непрерывных твердых растворов; предполагается также, что адсорбция водорода пропорциональна количеству поверхностного никеля.

В настоящее время слишком мало известно о свойствах дисперсных многокомпонентных систем, особенно о влиянии размера частиц на способность достижения ими равновесного состояния, чтобы можно было предсказывать каталитические свойства этих систем. Те общие соображения, которые можно высказать в настоящее время, обсуждаются в гл. 5. Здесь же целесообразно лишь отметить, что всегда вероятно обогащение поверхности компонентом с более низкой поверхностной энергией, хотя даже эти свойства могут сильно измениться в результате присутствия хемосорбируемого газа, избирательно взаимодействующего с одним компонентом и способствующего обогащению поверхности этим компонентом; такая ситуация аналогична подробно рассмотренной в гл. 3 на примере массивных металлических катализаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Innes W. B., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 1, 1954, p. 245.
- Gil'debrand E. I., Intern. Chem. Eng., 6, 449 (1966).
- Koberstein E., пат. ФРГ, No. 1086106 (Appln. 1957).
- Girafis A. P., Whaley T. P., пат. США, No. 3162606 (1964).
- Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E., Proc. 3rd Intern. Cong. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 1264.
- Dalla Betta R. A., Boudart M., Proc. 5th Intern. Cong. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329.
- Хассан С. А., Емельянова Г. Н., Лебедев В. П., Кобозев Н. И., ЖФХ, 44, 1469 (1970).
- Massoth F. E., J. Catalysis, 30, 204 (1973).
- Biloen P., Pott G. T., J. Catalysis, 30, 169 (1973).
- Seshadri K. S., Petrakis L., J. Catalysis, 30, 195 (1973).
- Fox P. G., Ehretsmann J., Brown C. E., J. Catalysis, 20, 67 (1971).
- Garner W. E., J. Chem. Soc., 1947, 1339.
- Anderson J. S., Discussions Faraday Soc., 4, 163 (1948).
- Pease R. N., Taylor H. S., J. Am. Chem. Soc., 43, 2179 (1921).
- Delmon B., Bull. Soc. Chim. France, 1961, 590.
- Bandrowski J., Bickling C. R., Yang K. H., Hougen O. A., Chem. Eng. Sci., 17, 379 (1962).
- Delmon B., Pouchot M. T., Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2677.
- Roman A., Delmon B., J. Catalysis, 30, 333 (1973).
- Charcosset H., Frety R., Trambouze Y., Prettre M., Reactivity of Solids: Proc. 6th Intern. Sympos. on the Reactivity of Solids (J. W. Mitchell, R. C. De Vries, R. W. Roberts, P. Cannon, eds), Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 171.
- Corolleur C., Gault F. G., Juttard D., Maire G., Muller J. M., J. Catalysis, 27, 466 (1972).
- Dorling T. A., Moss R. L., J. Catalysis, 7, 378 (1967).
- Maatman R. W., Prater C. D., Ind. Eng. Chem., 49, 253 (1957).
- Maatman R. W., Ind. Eng. Chem., 51, 913 (1959).
- Harriott P., J. Catalysis, 14, 43 (1969).
- Bartholomew C. H., Boudart M., J. Catalysis, 25, 173 (1972).
- Weisz P. B., Trans. Faraday Soc., 63, 1801 (1967).
- Weisz P. B., Hicks J. S., Trans. Faraday Soc., 63, 1807 (1967).

28. Weisz P. B., Zollinger H., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1815 (1967).
29. Smith R. M., пат. США, No. 3003973 (Appln. 1959).
30. Benesi H. A., Curtiss R. M., Studer H. P., *J. Catalysis*, **10**, 328 (1968).
31. Kubo T., Arai H., Tominaga H., Kunugi T., *Bull. Soc. Chem. Japan*, **45**, 607 (1972).
32. Wilson G. R., Hall W. K., *J. Catalysis*, **17**, 190 (1970).
33. Yenzani L. M., *Platinum Group Metals and Compounds, Adv. in Chem. Series*, **98**, 66 (1971).
34. Полторах О. М., Боронин В. С., *ЖФХ*, **39**, 1476 (1965).
35. Hoekstra H. R., Siegel S., Gallagher F. X., *Platinum Group Metals and Compounds, Adv. in Chem. Series*, **98**, 39 (1971).
36. Боронин В. С., Никулина В. С., Полторах О. М., *ЖФХ*, **37**, 1174 (1963).
37. Поспелова Т. А., Кобозев Н. И., Еремин Е. Н., *ЖФХ*, **35**, 1192 (1961).
38. Мальцев А. Н., Кобозев Н. И., Агрономов А. Е., Воронова Л. В., *ЖФХ*, **37**, 322 (1963).
39. Zeliger H. I., *J. Catalysis*, **7**, 198 (1967).
40. Moss R. L., *Platinum Metals Rev.*, **11**, 141 (1967).
41. Doring T. A., Eastlake M. J., Moss R. L., *J. Catalysis*, **14**, 23 (1969).
42. Cormack D., Moss R. L., *J. Catalysis*, **13**, 1 (1969).
43. Doring T. A., Lynch B. W. J., Moss R. L., *J. Catalysis*, **20**, 190 (1971).
44. van Hardeveld R., Montfoort A., *Surface Sci.*, **4**, 396 (1966).
45. Adams C. R., Benesi H. A., Curtiss R. M., Meisenheimer R. G., *J. Catalysis*, **1**, 336 (1962).
46. Полторах О. М., Боронин В. С., *ЖФХ*, **40**, 2671 (1966).
47. Spenadel L., Boudart M., *J. Phys. Chem.*, **64**, 204 (1960).
48. Adler S. F., Keavney J. J., *J. Phys. Chem.*, **64**, 208 (1960).
49. Gruber H. L., *J. Phys. Chem.*, **66**, 48 (1962).
50. Cusumano J. A., Dembinski G. W., Sinfelt J. H., *J. Catalysis*, **5**, 471 (1966).
51. Swift H. E., Lutinski F. E., Tobin H. H., *J. Catalysis*, **5**, 285 (1966).
52. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Кефели Л. М., Красиленко Н. П., Королева Н. Г., Ратнер И. Д., *Кинетика и катализ*, **10**, 386 (1969); Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Красиленко Н. П., Королева Н. Г., *Кинетика и катализ*, **10**, 652 (1969).
53. Roli J. F., Reichard T. E., *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **20**, 85 (1972).
54. Ravi A., Sheppard N., *J. Catalysis*, **22**, 389 (1971).
55. McHenry K. W., Bertolacini R. J., Brennan H. M., Wilson J. L., Seelig H. S., *Actes du Deuxieme Congres de Catalyse, Editions Technip Paris*, 1961, p. 2295.
56. Kluksdahl H. E., Houston R. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1469 (1961).
57. Ермакова С. И., Зайдман Н. М., *Кинетика и катализ*, **10**, 1395 (1969).
58. Figueras F., Menciaer B., de Mourgeses L., Naccache C., Trambouze Y., *J. Catalysis*, **19**, 315 (1970).
59. Lewis P. H., *J. Catalysis*, **11**, 162 (1968).
60. Morikawa K., Shirasaki T., Okada M., *Adv. in Catalysis*, **20**, 98 (1969).
61. Cusumano J. A., *Nature*, **247**, 456 (1974).
62. Sinfelt J. H., Yates D. J., *J. Catalysis*, **8**, 82 (1967).
63. Kikuchi E., Tsurumi M., Morita Y., *J. Catalysis*, **22**, 226 (1971).
64. Sancier K. M., *J. Catalysis*, **20**, 106 (1971).
65. Matsumoto H., Saito Y., Yoneda Y., *J. Catalysis*, **22**, 182 (1971).
66. Aben P. C., *J. Catalysis*, **10**, 224 (1968).
67. Yates D. J. C., Sinfelt J. H., *J. Catalysis*, **8**, 348 (1967).
68. Guerra C. R., Schulman J. H., *Surface Sci.*, **7**, 229 (1967).
69. Sinfelt J. H., Yates D. J. C., *J. Catalysis*, **10**, 362 (1968).
70. Cha D. Y., Parravano G., *J. Catalysis*, **18**, 200 (1970).
71. Newkirk A. E., McKee D. W., *J. Catalysis*, **11**, 370 (1968).
72. Schmahl N. G., Minzl E., *Z. Phys. Chem. (N. F.)*, **41**, 78 (1964).

73. Dollimore D., Gilland R. D., McKenzie E. D., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4479.
74. Scholten J. J. F., van Montfoort A., *J. Catalysis*, **1**, 85 (1962).
75. Pope D., Smith W. L., Eastlake M. J., Moss R. L., *J. Catalysis*, **22**, 72 (1971).
76. Brownlie I. C., Fryer J. R., Webb G., *J. Catalysis*, **14**, 263 (1969).
77. Trimm D. L., Cooper B. J., *Chem. Comm.*, **1970**, 477.
78. Brooks C. S., *J. Coll. Interface Sci.*, **34**, 419 (1970).
79. Contour J. P., Pannetier G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 3591.
80. Taylor K. C., *Proc. Third North American Meeting of the Catalysis Society, San Francisco*, 1974.
81. Vesely V., Pekarek V., *Talanta*, **19**, 219 (1972).
82. James R. O., Ph. D. Thesis, Univ. of Melbourne, Australia, 1971.
83. Anderson J. H., *J. Catalysis*, **26**, 277 (1972).
84. Anderson J. H., *J. Catalysis*, **28**, 76 (1973).
85. Dugger D. L., Stanton J. H., Irby B. N., McConnell B. L., Cummings W. W., Maatman R. W., *J. Phys. Chem.*, **68**, 757 (1964).
86. Cornet D., Burwell R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2489 (1968).
87. Burnell R. L., Pearson R. G., Haller G. L., Tjok P. B., Chock S. P., *Inorg. Chem.*, **4**, 1123 (1965).
88. Sinfelt J. H., Carter J. L., Yates D. J. C., *J. Catalysis*, **24**, 283 (1972).
89. Polt G. T., McNicol B. D., *Discussions Faraday Soc.*, **52**, 121 (1971).
90. Ashley J. H., Mitchell P. C. H., *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2730.
91. Tomlinson J. R., Keeling R. O., Rymer G. T., Bridges J. M., *Actes du Deuxieme Cong. de Catalyse, Editions Technip, Paris*, 1961, p. 1831.
92. Sacconi L., *Discussions Faraday Soc.*, **7**, 173 (1949).
93. Rymer G. T., Bridges J. M., Tomlinson J. R., *J. Phys. Chem.*, **65**, 2152 (1961).
94. Selwood P. W., Ellis M., Wethington K., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2181 (1949).
95. Скейт Г., ван Рейен Л., в сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов», М., ИЛ, 1960, стр. 153.
96. Кунен Н. В. Е., Линсен Б. Г., в сб. «Строение и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 482.
97. Reinen D., Selwood P. W., *J. Catalysis*, **2**, 109 (1963).
98. Hill H. F., Selwood P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2522 (1949).
99. Sheppard F. E., *J. Catalysis*, **14**, 148 (1969).
100. Holm V. C. F., Clark A., *J. Catalysis*, **11**, 305 (1968).
101. Brooks C. S., Christopher G. L. M., *J. Catalysis*, **10**, 211 (1968).
102. Williams A., Butler G. A., Hammonds J., *J. Catalysis*, **24**, 352 (1972).
103. Taylor W. F., Sinfelt J. H., Yates D. J. C., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3857 (1965).
104. Yates D. J. C., Sinfelt J. H., Taylor W. F., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2044 (1965).
105. Richardson J. T., *J. Catalysis*, **21**, 122 (1971).
106. Нестеров О. В., Евдокимов В. Б., *ЖФХ*, **35**, 376 (1961).
107. Garten R. L., Ollis D. F., *J. Catalysis*, **35**, 232 (1974).
108. Huang Y. Y., Anderson J. R., unpublished work, CSIRO, Division of Tribophysics, 1974.
109. Leith I. R., Leach H. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A330**, 247 (1972).
110. Михейкин И. Д., Швец В. А., Казанский В. Б., *Кинетика и катализ*, **11**, 747 (1970).
111. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B., *C. r. Acad. Sci. Paris*, **C272**, 261 (1971).
112. Olson D. H., *J. Phys. Chem.*, **72**, 4366 (1968).
113. Angell C. L., Schaffer P. C., *J. Phys. Chem.*, **70**, 1413 (1966).
114. Polak R., Cerny V., *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 945 (1968).
115. Klier K., Ralek M., *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 951 (1968).

116. Garten R. L., Delgass W. N., Boudart M., J. Catalysis, 18, 90 (1970).
117. Pope C. G., Kemball C., Trans. Faraday Soc., 65, 619 (1969).
118. Yates D. J. C., J. Phys. Chem., 69, 1676 (1965).
119. Jutasi E., Beyer H., Czaran E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 58, 427 (1968).
120. Scholten J. J., Konvalinka J. A., Trans. Faraday Soc., 65, 2465 (1969).
121. Klier K., „Molecular Sieve Zeolites—1.“, Advan. Chem. Series, 101, 480 (1971).
122. Yates D. J. C., Sinjelt J. H., J. Catalysis, 14, 182 (1969).
123. Scholten J. J., Konvalinka J. A., Beekman F. W., J. Catalysis, 28, 209 (1973).
124. Avery N. R., J. Catalysis, 19, 15 (1970).
125. Франкоб М. Н., Каро Г., ред., Монокристаллические пленки, М., «Мир», 1966.
126. Macdonald R. J., Ph. D. Thesis, Flinders Univ., Adelaide, Australia, 1970.
127. Anderson J. R., Macdonald R. J., J. Catalysis, 19, 227 (1970).
128. Anderson J. R., Macdonald R. J., Shimoyama Y., J. Catalysis, 20, 147 (1971).
129. Anderson J. R., Shimoyama Y., Unpublished results, Flinders Univ., 1972.
130. Ciapetta F. G., Plank C. J., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 1, 1954, p. 315.
131. Schachter K., Tetenyi P., Acta Chim. Hung., 46, 229 (1965).
132. Broadbent H. S., Campbell G. C., Bartley W. I., Johnson J. H., J. Org. Chem., 24, 1847 (1959).
133. McKee D. W., J. Catalysis, 8, 240 (1967).
134. Kobayashi M., Shirasaki T., J. Catalysis, 28, 289 (1973).
135. Best R. J., Russel W. W., J. Am. Chem. Soc., 76, 838 (1954).
136. Hall W. K., Emmett P. H., J. Phys. Chem., 62, 816 (1958).
137. Adams R., Voorhees V., J. Am. Soc., 44, 1683 (1922).
138. Адамс Р., Вохрхиз В., Шрайнер Р., Синтезы органических препаратов, М., ИЛ, 1949, сб. 1, стр. 357.
139. Cahen D., Ibers J. A., J. Catalysis, 31, 369 (1973).
140. Sermon P. A., J. Catalysis, 24, 467 (1972).
141. Фасман А. Б., Горохов А. П., Соколовский Д. В., Ключников Ю. Ф., Сапунов Н. А., ЖФХ, 46, 2015 (1972).
142. Carothers W. H., Adams R., J. Am. Chem. Soc., 47, 1047 (1925).
143. Maxted E. B., Akhtar S., J. Chem. Soc., 1959, 3130.
144. Rampino L. D., Nord F. F., J. Am. Chem. Soc., 63, 2745, 3268 (1941).
145. Nace D. M., Aston J. G., J. Am. Chem. Soc., 79, 3619, 3623, 3627, (1957).
146. McKee D. W., J. Phys. Chem., 67, 841 (1963).
147. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р., Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, М., ИЛ, 1954.
148. Bokhoven C., van Heerden C., Westrik R., Zwietering P., Catalysis, (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 3, 1955, p. 265.
149. Anderson R. B., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, Vol. 4, 1956, p. 29.
150. Bacon F. T., Fry T. M., Proc. Roy. Soc., A334, 427 (1973).
151. Dry M. E., Ferreira L. C., J. Catalysis, 7, 352 (1967).
152. Maxwell L. R., Smart I. S., Brunauer S., J. Chem. Phys., 19, 303 (1951).
153. Chen H. C., Anderson R. B., J. Coll. and Interface Sci., 38, 535 (1972).
154. Schafer K., Z. Electrochem., 64, 1190, 1194 (1960).
155. Hosemann R., Preisinger A., Vogel W., Ber. Bunsenges., 70, 796 (1966).
156. Hosemann R., Lemm K., Schonfeld A., Wilke W., Kolloid. Z., 216, 217, 103 (1967).
157. Hosemann R., Chem. Ing. Tech., 42, 1252, 1325 (1970).
158. Topsoe H., Dumesic J. A., Boudart M., J. Catalysis, 28, 477 (1973).
159. Solbakken V., Solbakken A., Emmett P. H., J. Catalysis, 15, 90 (1969).

160. Emmett P. H., Brunauer S., J. Am. Chem. Soc., 59, 310, 1553 (1937).
161. Zwietering P., Koks H. L. T., Nature, 173, 683 (1954).
162. Nielsen A., Bohlbro H., J. Am. Chem. Soc., 74, 963 (1952).
163. Herstein F. H., Smuts J., J. Catalysis, 2, 69 (1963).
164. Westrik R., Zwietering P., Proc. Konin. Nederlandse Akad., B56, 492 (1953).
165. Hall K. W., Tarn W. H., Anderson R. B., J. Am. Chem. Soc., 72, 5436 (1950).
166. Raney M., пат. США, 1563787 (1925); 1628191 (1927); 1915473 (1933).
167. Adkins H., Reactions of Hydrogen, Wisconsin Univ. Press, Madison, Wis., 1937.
168. Adkins H., Billica H. R., J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
169. Dupont G., Pignaniol P., Bull. Soc. Chim. France, 6, 322 (1939).
170. Fauconnau L., Bull. Soc. Chim. France, 4, 63 (1937).
171. Fischer F., Ber., 67, 253 (1934).
172. Paul R., Hilly G., Bull. Soc. Chim. France, 6, 218 (1939).
173. Paul R., Hilly G., C. r. Acad. Sci., Paris, 206, 608 (1938).
174. Fauconnau L., Bull. Soc. Chim. France 4, 58 (1937).
175. Баландин А. А., Карпейская Е. И., Полковников В. Д., ДАН СССР, 139, 1101 (1961).
176. Fouilloux P., Martin G. A., Renonprez A. J., Moraweck B., Imelik B., Prettre M., J. Catalysis, 25, 212 (1972).
177. Kokes R. J., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 81, 5032 (1959).
178. Smith H. A., Chadwell H. J., Kirdis S. S., J. Phys. Chem., 59, 820 (1955).
179. Freel J., Pieters W. J., Anderson R. B., J. Catalysis, 16, 281 (1970).
180. Freel J., Robertson S. D., Anderson R. B., J. Catalysis, 18, 243 (1970).
181. Robertson S. D., Freel J., Anderson R. B., J. Catalysis, 24, 130 (1972).
182. Freel J., Pieters W. J. M., Anderson R. B., J. Catalysis, 14, 247 (1969).
183. Mars P., Scholten J. J. F., Zwietering P., Actes du Deuxieme Congr. de Catalyse, Editions Technip, Paris, 1961, p. 1245.
184. Pearce C. E., Lewis D., J. Catalysis, 26, 318 (1972).
185. Schwab G. M., Markenthal H., Proc. 2nd Intern. Congr. on Surface Activity (J. H. Schulman, ed.), Butterworths, London, 1957, p. 64.
186. Ahern S. A., Martin M. J. C., Sacksmith W., Proc. Roy. Soc., A248, 145 (1958).
187. Pearson W. B., A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, Oxford, 1958.
188. Gray T. I., Masse N. G., Oswin H. G., Actes du Deuxieme Congr. de Catalyse, Editions Technip, Paris, 1961, p. 1697.
189. Соколовский Д. В., Духовная Т. М., Джардамалиева К. К., ЖФХ, 44, 2833 (1970).
190. Соколовский Д. В., Гильдебранд Е. И., Духовная Т. М., Джардамалиева К. К., ЖФХ, 45, 1826 (1971).
191. Соколовский Д. В., Джардамалиева К. К., Духовная Т. М., ЖФХ, 43, 505 (1969).
192. Попова Н. И., Соколовский Д. В., Бижанов Ф. Б., Печенкина В. Ф., ЖФХ, 45, 2637 (1971).
193. Попова Н. И., Соколовский Д. В., Бижанов Ф. Б., Акчалов Ж. Г., ЖФХ, 46, 634 (1972).
194. Bond G. C., Webster D. E., Ann. New York Acad. Sci., 158, 540 (1969).
195. Нагибаев Т. И., Фасман А. Б., Нячтов Н. Ш., ЖФХ, 45, 383 (1971).
196. Фасман А. Б., Кабиев Т., Соколовский Д. В., Молокова Н. И., Батков А. А., Кириллов Н. В., Черноусова К. Т., ЖФХ, 40, 114 (1966).
197. Молокова Н. И., Фасман А. Б., Хижняк Н. В., ЖФХ, 42, 1673 (1968).
198. Петров Б. Ф., Фасман А. Б., Соколовский Д. В., ЖФХ, 44, 3019 (1970).
199. Фасман А. Б., Молокова Н. И., Кабиев Т., Соколовский Д. В., Черноусова К. Т., ЖФХ, 40, 1758 (1966).



200. Фасман А. Б., Исабеков А., Алмашев Б. К., ЖФХ, 42, 903 (1968).  
 201. Пушкарева Л. А., Фасман А. Б., Ключников Ю. Ф., Сапунов Н. А., ЖФХ, 46, 1468 (1972).  
 202. Фасман А. Б., Исабеков А., Сокольский Д. В., Пресняков А. А., Черноусова К. Т., ЖФХ, 40, 2086 (1966).  
 203. Фасман А. Б., Сокольский Д. В., Кабиев Т., Алмашев Б., Черноусова К. Т., ЖФХ, 40, 2212 (1966).  
 204. Молюкова Н. И., Петров Б. Ф., Фасман А. Б., Сокольский Д. В., ЖФХ, 41, 1411 (1967).  
 205. Фасман А. Б., Кабиев Т., Ягудеев Т. А., ЖФХ, 41, 2809 (1967).  
 206. Исабеков А., Фасман А. Б., Алмашев Б. К., ЖФХ, 41, 1890 (1967).  
 207. Фасман А. Б., Алмашев Б. К., Ключников Ю. Ф., Сапунов Н. А., ЖФХ, 46, 2559 (1972).  
 208. Swift H. E., Lutinski F. E., Kehl W. L., J. Phys. Chem., 69, 3268 (1965).  
 209. Kluksdahl H. E., пат. США 3415737 (1968).  
 210. Jacobson R. L., Kluksdahl H. E., Spurlock B., пат. США, 3434960 (1969).  
 211. Edeleanu A. G., Blue E. M., McCoy C. S., Erdol u. Kohle, 23, 17 (1970).  
 212. Anderson J. H., Conn P. J., Brandenberger S. G., J. Catalysis, 16, 326 (1970).  
 213. Anderson J. H., Conn P. J., Brandenberger S. G., J. Catalysis, 16, 404 (1970).  
 214. McKee D. W., Norton F. J., J. Catalysis, 3, 252 (1964).  
 215. McKee D. W., Norton F. J., J. Phys. Chem., 68, 481 (1964).  
 216. Emmett P. H., Skau N., J. Am. Chem. Soc., 65, 1029 (1943).  
 217. Long J. H., Frazer J. C. W., Oh E., J. Am. Chem. Soc., 56, 1101 (1934).  
 218. Cadenhead D. A., Masse N. G., J. Phys. Chem., 70, 3559 (1966).  
 219. Cadenhead D. A., Wagner N. J., J. Catalysis, 27, 475 (1972).  
 220. Webb A. N., Ind. Eng. Chem., 49, 261 (1957).  
 221. Avery N. R., Sanders J. V., J. Catalysis, 18, 129 (1970).  
 222. Carter J. L., Cusumano J. A., Sinjelt J. H., J. Phys. Chem., 70, 2257 (1966).  
 223. Firth J. G., Holland H. B., Trans. Faraday Soc., 65, 1891 (1969).  
 224. Rossington D. R., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 2, 1971, p. 211.  
 225. Moss R. L., Thomas D. H., Whalley L., Thin Solid Films, 5, R19 (1970).  
 226. Moss R. L., Gibbens H. R., Thomas D. H., J. Catalysis, 16, 117 (1970).  
 227. Sachtler W. M. H., Jongepier R., J. Catalysis, 4, 665 (1965).  
 228. Nikolajenko V., Bosacek V., Dunes V., J. Catalysis, 2, 127 (1963).  
 229. Bozorth R. M., Ferromagnetism, Van Nostrand, New York, 1951.  
 230. Kral H., Z. Phys. Chem (N. F.), 48, 129 (1966).

## Структура и свойства дисперсных металлических частиц

На начальных стадиях формирования напыленных металлических пленок индивидуальные трехмерные частицы металла образуются из очень небольших зародышей, содержащих лишь несколько атомов. Будут ли эти зародыши, или атомные агрегаты, двумерными или трехмерными, зависит от количества атомов металла в первичном зародыше и их взаимодействия с носителем. Если энергия взаимодействия атома металла с носителем мала по сравнению с энергией взаимодействия металл—металл, геометрическое строение зародыша определяется максимальным числом взаимодействий металл—металл между соседними атомами. Предположим, что энергия взаимодействия между двумя ближайшими соседями  $x$  постоянна и аддитивна. Следовательно, для зародыша  $M_2$  энергия диссоциации равна  $x$ , для зародыша  $M_3$  линейного строения —  $2x$ , для такого же зародыша, имеющего форму равностороннего треугольника, —  $3x$ , для зародыша  $M_4$  линейного строения —  $3x$ , для  $M_4$  в виде квадрата —  $4x$  и для  $M_4$  в виде тетраэдра —  $6x$ . Следовательно, наиболее стабильными структурами для  $M_3$  и  $M_4$  должны быть равносторонний треугольник и тетраэдр соответственно. Тем не менее влияние носителя на геометрию зародыша не всегда можно не учитывать. Например, известно, что некоторые металлы с г. п. к. структурой, напыленные в виде эпитаксиальных пленок на ионные носители типа поваренной соли, образуют металлические грани (100), параллельные грани (100) подложки. Из этого следует, что квадратное строение для  $M_4$  также может быть устойчивым, если взаимодействие с носителем достаточно сильное. Менее четко кристаллографически выраженные носители, по-видимому, оказывают меньшее влияние. Однако к результатам предсказания вероятной геометрии небольших зародышей нужно подходить очень осторожно, так как используемые для этого теоретические модели еще только

разрабатываются. Например, Бетцольд [1] при помощи метода молекулярных орбиталей показал, что зародыши, содержащие до 30 атомов, в случае серебра имеют линейное строение, но в случае палладия — обычную трехмерную решетку. Некоторые непосредственные свидетельства образования двумерных агрегатов металлов получены при электронно-микроскопическом исследовании родия, нанесенного в количестве 1% на карбид  $HS_5$  и восстановленного водородом при 670 К [2]. Наблюдаемые агрегаты содержали приблизительно 6 атомов.

Сразу же возникает вопрос, могут ли дисперсные металлические катализаторы содержать одиночные (неагрегированные) металлические атомы в нулевой степени окисления  $M(0)$ . Рассмотрим термодинамические и кинетические факторы.

Прежде всего необходимо вспомнить (см. стр. 179), что образование  $M(0)$  в процессе химического восстановления (например, водородом) чаще всего термодинамически невыгодно, если исходить из соединений с такой свободной энергией образования, какую имеют окислы металлов. Тем не менее целесообразно обсудить поведение изолированного атома  $M(0)$  на поверхности носителя.

Равновесные значения энергии притяжения двух атомов с образованием  $M_2$  для газовой фазы составляют:  $Al_2$ —193,  $Cu_2$ —191,  $Ag_2$ —158,  $Au_2$ —216,  $Pd_2$ —96,5 кДж/моль. Низкое значение энергии притяжения для палладия связано, вероятно, с заполненностью его электронных уровней ( $4d^{10}5s^0$ ). Поскольку атом платины имеет строение  $5d^96s^1$ , можно ожидать, что состояние  $Pt_2$  значительно устойчивее, чем состояние  $Pd_2$ , однако экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод, не получены. Дальнейшее добавление металлических атомов и образование больших агрегатов термодинамически, безусловно, выгодно.

Приведенные энергии образования двухатомных агрегатов показывают, что отдельные металлические атомы термодинамически устойчивы к агрегации на поверхности в том случае, если энергия взаимодействия атома с носителем для одиночного атома больше, чем для атома в агрегате. Разность энергий должна соответствовать по крайней мере величине энергии диссоциации в расчете на 1 атом агрегата, т. е. энергия взаимодействия одиночного атома с носителем должна быть больше на 40—80 кДж/моль. Характер взаимодействия металлических кристаллитов и окисных носителей обсуждается в одном из следующих разделов, где делается такой вывод: если исключены условия образования на поверхности раздела окисла металла, взаимодействие по своей природе является преимущественно вандерваальсовым. Повышенная энергия связи одиночного атома металла, по-видимому, может быть обусловлена

присутствием на поверхности адсорбционных мест, доступных для таких атомов, но не доступных по стерическим причинам агрегатам атомов металла. Поэтому энергия взаимодействия одиночного атома металла с носителем должна включать не только обычное вандерваальсово взаимодействие, но и, вероятно, некоторый перенос заряда между атомом металла и ближайшими атомами носителя. Такая картина наблюдается, по-видимому, для серебра, нанесенного на сульфид серебра, где концентрация атомов металла значительна [3]. Однако это весьма редкий случай, так как для ряда систем — атомы металла, адсорбированные на поверхности окислов или галогенидов щелочных металлов — энергия взаимодействия составляет 20—40 кДж/моль, т. е. взаимодействие является вандерваальсовым [4]. Энергия взаимодействия металлических атомов с поверхностью углерода (графита), вероятно, существенно больше, чем в случае окислов [5].

Агрегация  $M(0)$  предполагает его поверхностную диффузию на значительное расстояние. Покажем на простом примере, к чему может привести такая диффузия. Если атом  $M(0)$  связан с носителем силами физической адсорбции, энергия активации поверхностной диффузии  $M(0)$  составляет приблизительно 12 кДж/моль. Принимая нормальное значение предэкспоненциального множителя в уравнении диффузии, получим оценочную величину коэффициента диффузии  $M(0)$  при 700 К, равную примерно  $10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Отсюда следует, что среднеквадратичное расстояние поверхностной диффузии, предположим за 10 мин при 700 К, во много раз больше значения, требуемого для протекания агрегации.

## 1. КРИСТАЛЛИТЫ ИДЕАЛЬНОЙ ФОРМЫ

Хотя на практике кристаллиты редко имеют геометрически правильную форму, целесообразно рассмотреть идеальные формы кристаллитов и статистическое распределение атомов и мест разной координации на их поверхности. Ограничимся кристаллитами, грани которых имеют низкую энергию, т. е. (111) и (100) для г. ц. к., (110) и (100) для о. ц. к. и (001) и (101) для г. ц. у. решеток.

Этот вопрос подробно изложен ван Хардевелдом и Хартогом [6], на работе которых преимущественно и базируется настоящее обсуждение (для получения дополнительных сведений следует обратиться к первоисточнику). Идеальные формы и структура поверхностных атомов различных кристаллитов представлены на рис. 1—3. Поверхностные атомы отличаются от объемных тем, что у первых неполный набор соседей. Обозначим

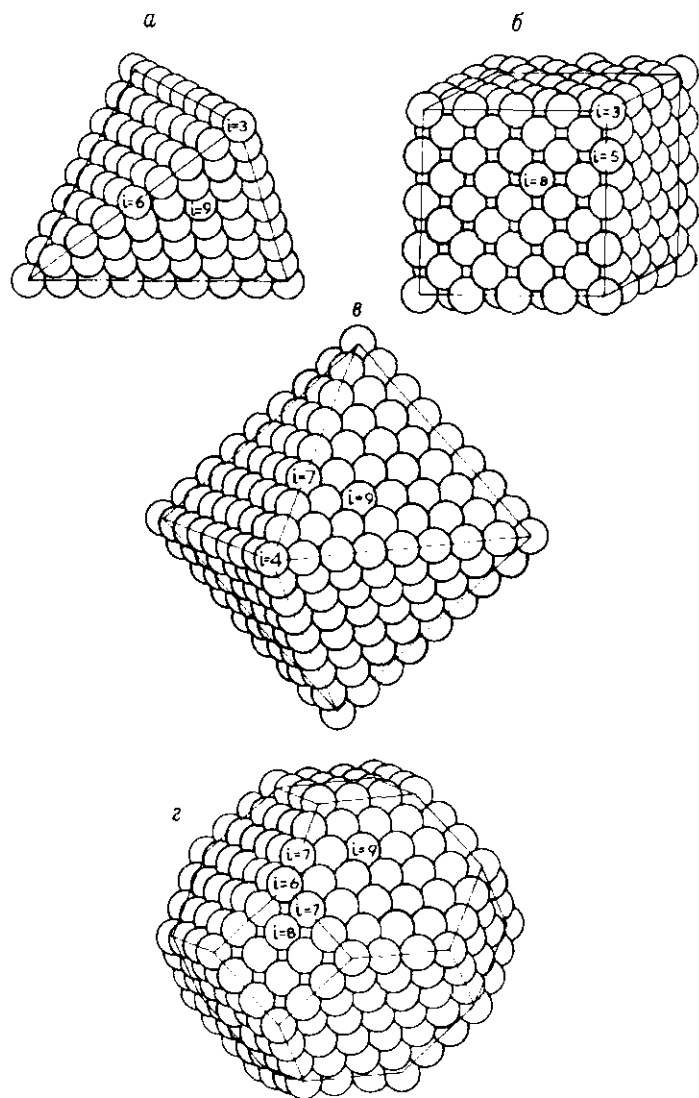


Рис. 1. Идеальные формы г. ц. к. структур: тетраэдр (а), куб (б), октаэдр (в) и кубооктаэдр (г);  $i$  — число ближайших соседей.

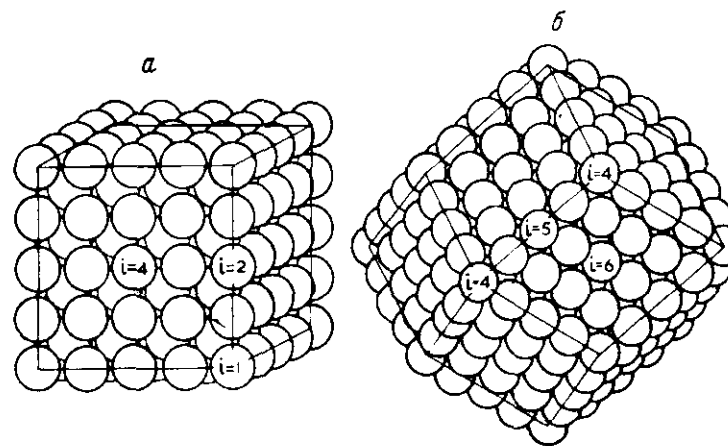


Рис. 2. Идеальные формы о. ц. к. структур: куб (а) и ромбододекаэдр (б);  $i$  — число ближайших соседей.

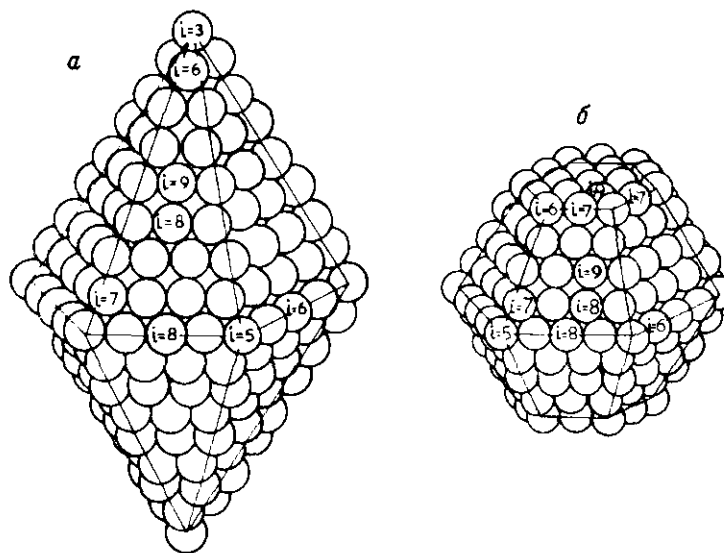


Рис. 3. Идеальные формы г. п. у. структур: гексагональная (а) и усеченная (б) бипирамиды;  $i$  — число ближайших соседей.

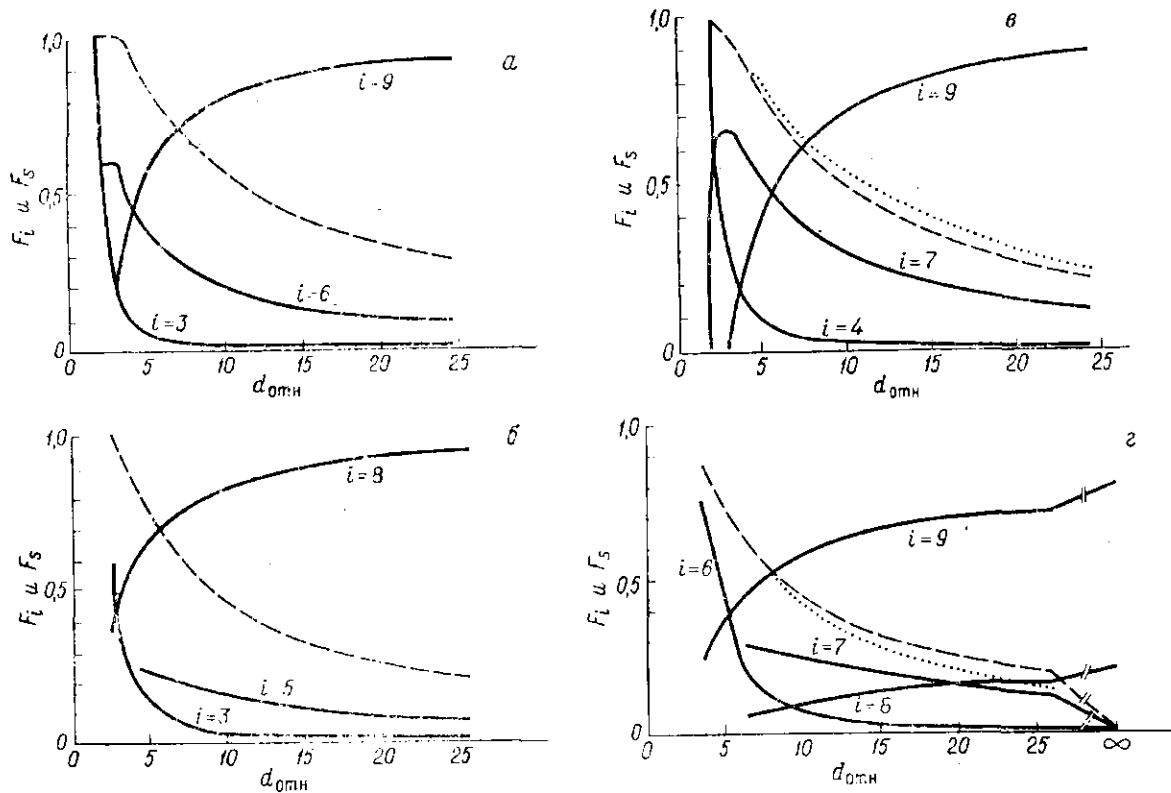


Рис. 4. Распределение поверхностных атомов (сплошная кривая —  $F_i$ , пунктирная —  $F_s$ ) кристаллитов г.п.к. структур [6, 7].  
 а — тетраэдр, б — куб, в — октаэдр (..... зависимость  $F_i$  для пентагональных бипирамид), г — кубоктаэдр (..... зависимость  $F_i$  для икосаэдра).

17 Зап. № 94

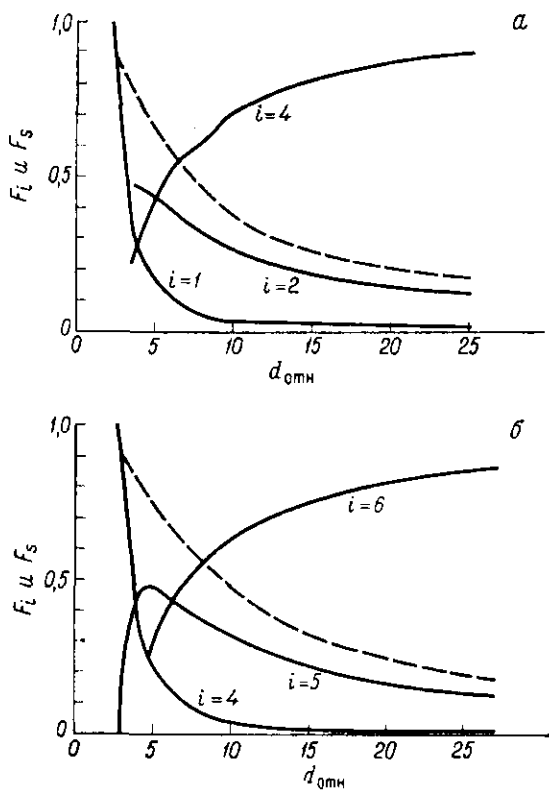


Рис. 5. Распределение поверхностных атомов (сплошные кривые —  $F_i$ , пунктирная —  $F_s$ ) кристаллитов о.п.к. структур [6].  
 а — куб, б — ромбододекаэдр.

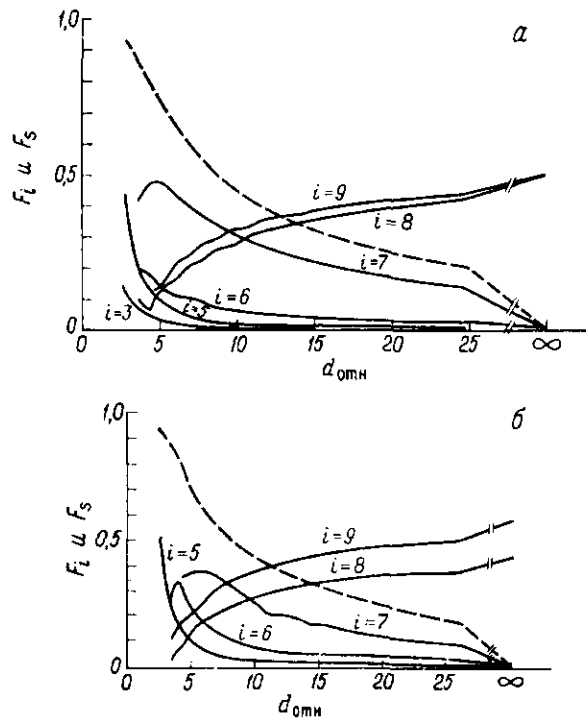


Рис. 6. Распределение поверхностных атомов (сплошные линии —  $F_i$ , пунктирная —  $F_s$ ) кристаллитов г.п.у. структур [6].  
 а — гексагональная бипирамида, б — усеченная бипирамида.

$A_i$  — атом кристаллита с  $i$  ближайшими соседями и  $F_i$  — долю всех поверхностных атомов типа  $A_i$ . В зависимости от детального расположения поверхностных атомов возможна дальнейшая классификация величин  $A_i$  и  $F_i$  на подгруппы, но здесь этим пренебрегается. На рис. 4—6 представлено изменение  $F_i$  в зависимости от размера кристаллита, выраженного относительным диаметром  $d_{отн}$ , представляющим собой отношение диаметра сферы, объем которой в  $N_{\Sigma}$  раз больше объема атома в элементарной ячейке, к диаметру атома;  $N_{\Sigma}$  — общее число атомов в рассматриваемом кристаллите. Для г. ц. к. и г. п. у. структур  $d_{отн}$  равен  $1,105 N_{\Sigma}^{1/3}$ , для о. ц. к. —  $1,137 N_{\Sigma}^{1/3}$ . На рис. 4—6 показано также изменение величины  $F_s$  — доли атомов, находящихся на поверхности.

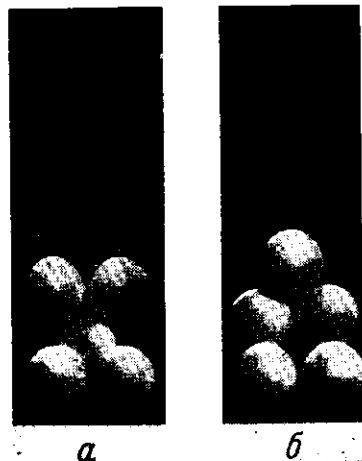


Рис. 7. Два типа геометрии мест  $S_5$ , образующихся на ребрах террас гранией (111) и (100) г. ц. к. структур [8].  
а — (110), б — (311).

Для идеальных кристаллитов с г. ц. к. структурой ван Хардевелд и Хартог [6] исследовали также статистическое распределение поверхностных атомов. В частности, они вывели уравнение для расчета общего числа различных типов адсорбционных мест в зависимости от величины кристаллитов. Рассматривались следующие четыре типа мест: 1)  $S_2$  — пара ближайших соседних атомов металла, 2)  $S_3$  — три атома в вершинах равностороннего треугольника со стороной, равной диаметру атома, 3)  $S_4$  — четыре атома в вершинах квадрата со стороной, равной диаметру атома, и 4)  $S_5$  — ступенчатые места (см. ниже). В целом отношение числа мест каждого типа к общему количеству поверхностных атомов почти не зависит от  $d_{отн}$ . В рассмотренных выше идеальных формах кристаллитов места  $S_5$  отсутствуют, однако они образуются, например, на гранях (111) и (100) г. ц. к. решеток, которые частично покрыты следующим слоем атомов и поэтому имеют ступеньку на неполном слое. В зависимости от точного расположения 5 атомов возможны два типа мест  $S_5$ : один имеет строение (110), а другой — (311) (рис. 7). Поскольку на практике незавершенные грани весьма вероятны, неразумно исключать возможность образования мест  $S_5$ . Общепринято, что концентрация мест

$S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  уменьшается в приведенном порядке. Концентрация мест  $S_5$  зависит от степени незавершенности атомных слоев. Если степень незавершенности приближается к предельно возможной, то концентрация мест  $S_5$  максимальна, например, для кубооктаэдра она приблизительно равна концентрации мест  $S_4$ . Развивая этот подход, Шлоссер [9] рассчитал изменение доли мест  $S_5$  на поверхности правильного кубооктаэдра при постепенном его фасетировании и переходе к сферической геометрии.

Поверхностную энергию очень небольших металлических кристаллитов с учетом взаимодействий только между ближайшими соседями рассчитал Романовский [10]. Формами с минимальной поверхностной энергией оказались: кубооктаэдр (г. ц. к.), ромбододекаэдр (о. ц. к.) и усеченная гексагональная бипирамида (г. п. у.).

## 2. НАБЛЮДАЕМЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ

Равновесная форма кристаллита определяется изменением поверхностной энергии в зависимости от кристаллографической ориентации. С увеличением степени анизотропии поверхностной энергии можно ожидать изменения равновесной формы от сферической к многогранной. Рассчитать форму кристаллита с определенной анизотропией позволяют проекции Вульфа (ср. работы [11, 12]). При степени анизотропии, указываемой теоретическими расчетами [13], равновесной форме соответствуют приведенные выше предельные случаи, т. е. ее можно представить многогранником с заметно закругленными углами.

Сандквист [14, 15], Уинтерботтом [16] и Пиллар и Наттинг [17] определяли истинные равновесные формы кристаллитов г. ц. к. металлов. Кристаллиты образовывались на керамических подложках: нагревание непрерывных металлических пленок приводило к их разрыву на островки, трансформировавшиеся в частицы диаметром около 1 мкм, форму которых легко исследовать в электронном микроскопе. В качестве подложки использовались окислы бериллия, магния и алюминия, предварительно обезгаженные в вакууме при 2273 К. При проведении этих исследований очень большое значение придавалось тщательности достижения равновесного состояния частиц. Так, пленки, как правило, нагревали около 100 ч в вакууме или в водороде при 970—1270 К в условиях равновесия металла и его паров. Исследовались частицы золота, серебра, меди, никеля и у-железа.

Общий вывод: кристаллиты принимают форму многогранника с несколькими закругленными углами. На рис. 8 приведена

предложенная Сандквистом модель типичного кристаллита, учитывающая анизотропию поверхностной энергии. Уинтерботтом установил, что отдельные небольшие кристаллиты серебра при разрыве непрерывной пленки образуются значительно труднее в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), чем в высоком вакууме (ВВ); объясняется это, по-видимому, чрезвычайно слабой анизотропией поверхностной энергии серебра, а также большей величиной кристаллитов непрерывной пленки в СВВ, чем в ВВ.

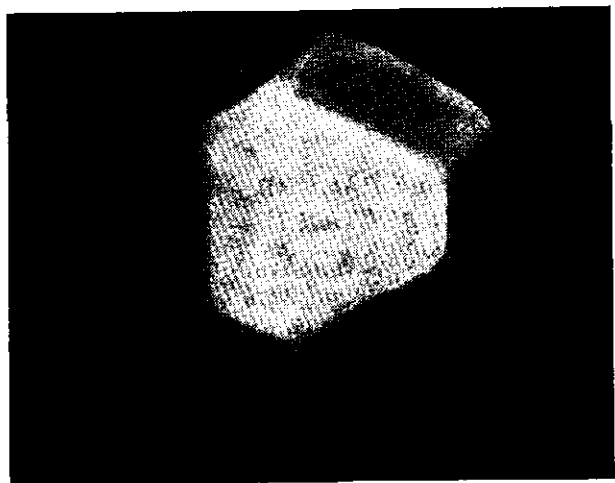


Рис. 8. Модель кристаллита, образующегося при разрушении непрерывной пленки г. ц. к. металла на керамической подложке после нагревания [14].

Если исходить из механической модели кристаллитов, то можно ожидать, что параметр решетки для небольших металлических частиц меньше, чем для массивного металла, из-за поверхностного натяжения, сжимающего частицы. Однако проверить это экспериментально нелегко, так как на дифракционные картины существенно влияет уширение линий. Тем не менее для пленок, напыленных в СВВ, методом электронографии показано уменьшение параметра решетки на 0,26% для золота [18] и на 0,70% для серебра [19], что связано с величиной их поверхностного натяжения, равного 1,175 и 1,415 Н/м соответственно.

Опубликованы также данные [20—22] о форме и структуре ультратонких пленок платины, никеля, палладия, золота и серебра, напыленных в СВВ на расщепленные кристаллы слюды при 370—770 К в таких условиях, когда образуются относительно большие кристаллиты (диаметром 5—20 нм).

Пленки никеля, палладия и золота [20] состоят из хорошо ограниченных кристаллитов большей частью правильной геометрической формы с гранями (111), параллельными подложке. На рис. 9 и 10 показаны такие пленки золота и палладия. На снимках видно много кристаллов треугольной формы, которые на самом деле, несомненно, представляют собой тетраэдры, вероятно усеченные в вертикальном направлении; в газовую фазу обращены, безусловно, только грани (111). Часто встречаются также пяти- (рис. 9) и шестиугольники (рис. 9 и 10). Обе эти неидеальные формы можно считать структурами многократного двойникования по тетраэдрическим граням (111). Иногда наблюдаются и другие двойниковые структуры [20]. Доказательства многократного двойникования можно получить из электронно-микроскопических снимков темного поля или данных по относительным интенсивностям на дифрактограммах [20]. Очевидно, что пятиугольные кристаллиты не могут иметь идеальную кристаллографическую структуру кубической симметрии. Очень маленькие пятиугольные частицы наблюдаются для ряда систем, в том числе дыма (аэрозоля) серебра [23], золота, напыленного на золотую подложку [24], золота, осажденного из водных растворов [25] или нанесенного на поваренную соль [26, 27], а также для приведенных ранее случаев [20]. Пятиугольная частица фактически является пентагональной бипирамидой (рис. 11, а), которая может образоваться в результате многократного двойникования пяти тетраэдров по граням (111) (рис. 11, б) [20, 23, 26]. Электронно-микроскопические снимки не показывают деформации, дислокации или другие дефекты, соответствующие щели на рис. 11, б. По-видимому, структура реальных кристаллитов релаксирует, и поэтому между двойниками не образуются дислокации. Структуру с гексагональной в плане симметрией и отвечающими эксперименту дифракционными свойствами на первый взгляд можно получить двойникованием 16 тетраэдров, однако нерегулярный характер одной из граней делает труднообъяснимой частоту появления гексагональной структуры. Двойникование 20 тетраэдров дает трехмерный икосаэдр (рис. 11, в), имеющий гексагональную проекцию и требуемые дифракционные свойства. Кристаллиты с гексагональной проекцией скорее всего представляют собой икосаэдры.

Относительную энергию различных кристаллографически идеальных и неидеальных частиц многократного двойникования рассчитывали на основе модели парных взаимодействий [7, 28, 29]. Эти расчеты подтвердили, что по крайней мере в некоторых случаях для правильных атомных кластеров г. ц. к. структуры следует ожидать большую энергию решетки, чем для неидеальных структур. Например, 55-атомный кубооктаэдр

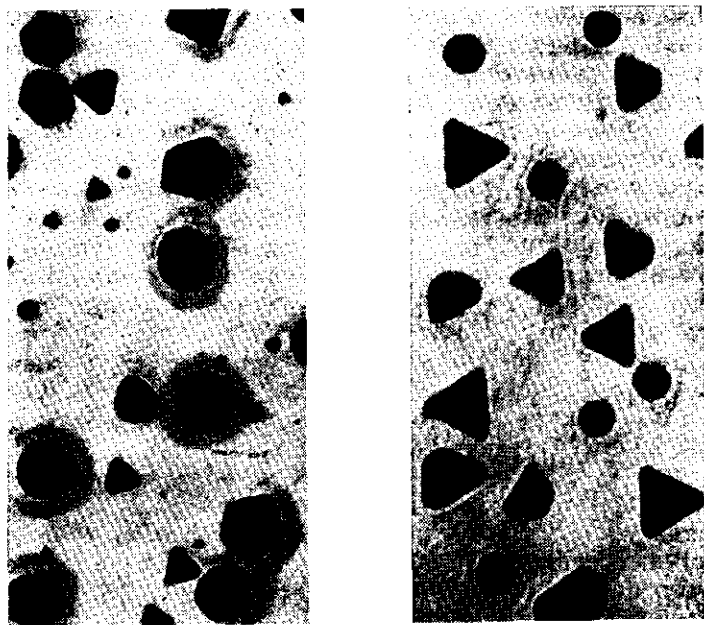


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки ультратонких пленок золота, напыленного в СВВ при 520 К на слюду, расщепленную в вакууме [20].

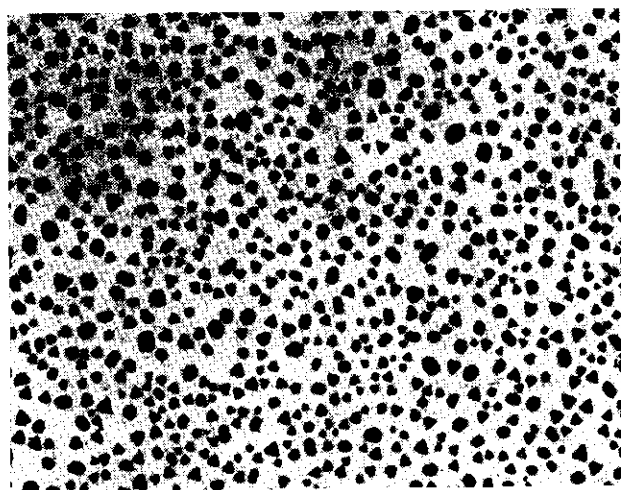


Рис. 10. Электронно-микроскопический снимок ультратонкой пленки палладия, напыленного в СВВ при 730 К на слюду, расщепленную в вакууме [20].

менее устойчив, чем икосаэдр (рис. 11, *в*), и их энергии различаются на 8%. Расстояние между ближайшими соседями на поверхности неидеальной структуры близко к идеальному. Однако расчеты показывают, что октаэдр из 19 атомов и ромбокубооктаэдр из 43 атомов имеют устойчивую идеальную г. ц. к. структуру.

Для сравнения на рис. 4, *в* и *г* приведены кривые величины  $F_s$  для пентагональной бипирамиды и икосаэдра соответственно. Эти неидеальные структуры образуются на ранних этапах роста частиц, когда зародыши содержат всего несколько атомов [7].

Обычно для данной пленки не двойниковые тетраэдрические кристаллиты всегда самые большие, пятиугольные кристал-

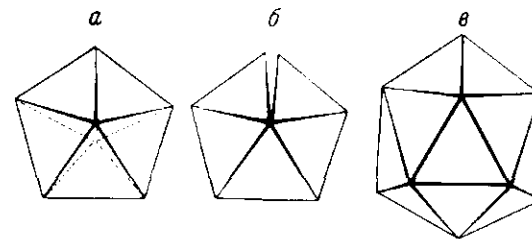


Рис. 11. Частицы г. ц. к. металла после многократного двойникования.

*а* — идеальная пентагональная бипирамида; *б* — структура двойникования пяти тетраэдров по граням (111), релаксирующая в *а*; *в* — структура двойникования 20 тетраэдров по граням (111), релаксирующая в икосаэдр с гексагональной проекцией.

литы несколько меньше и гексагональные — самые маленькие. Доля кристаллитов многократного двойникования для указанных ранее металлов обычно значительна и не зависит от температуры подложки при напылении металла в интервале 370—770 К. Однако, по крайней мере в случае золота, на очень тонких пленках и при низких скоростях напыления ( $< 2 \cdot 10^{-4}$  нм/с) двойникование не наблюдается [20]. Эти пленки всегда содержат небольшую долю кристаллитов неопределенной формы, в проекции близкую к кругу. Кристаллиты, вероятно, сильно фасетированы, но индивидуальные грани недостаточно велики для разрешения. Кристаллиты указанного типа становятся преобладающими у пленок, напыленных при комнатной температуре.

На рис. 12, *б* и *в* представлены электронно-микроскопические снимки платины, напыленной на слюду при 770 и 600 К соответственно [22]. На первом рисунке кристаллиты, хотя и менее хорошо огранены, обнаруживают особенности, рассмотренные выше для других металлов. При меньшей температуре напыления (рис. 12, *в*) это четче выражено и частицы имеют более

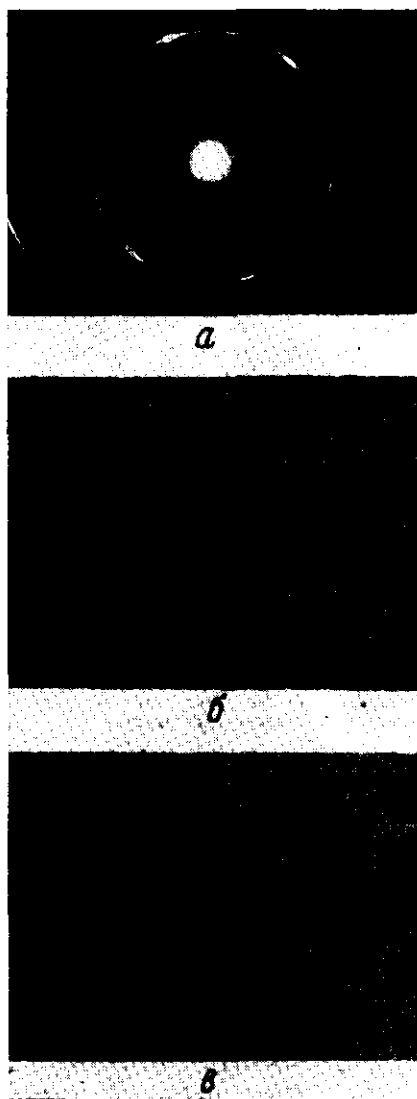


Рис. 12. Электронограмма (а) и электронно-микроскопические снимки (б, в) ультратонких пленок платины, напыленных в СВВ при 770 К (б) и 600 К (в) на слюду, расщепленную в вакууме (публикуется с разрешения Дж. Сандерса).

неправильную форму, чем при 770 К, хотя и обнаруживают обычно заметную угловатость. Средний диаметр частиц на рис. 12, б и в составляет примерно 12 и 10 нм соответственно. В обоих случаях кристаллиты преимущественно ориентированы гранями (111) параллельно поверхности слюды.

В отличие от кристаллитов платины, палладия, никеля и золота кристаллиты серебра имеют приблизительно круговую проекцию без очевидных признаков угловатости [21]. Типичный снимок кристаллитов со средним диаметром 8,1 нм приведен на рис. 13. Округлые формы сохраняются и для частиц меньших предела точной наблюдаемости. О том, что эти кристаллиты трехмерны, можно судить по контрастности снимков, обусловленной дефектами упаковки; эта контрастность показывает, что срезу в плоскости, перпендикулярной носителю, соответствует форма с ровным закругленным сводом [21, 22]. Пленки серебра имеют ориентацию граней (111), параллельную подложке, только если температура напыления превышает 670 К. По мере снижения температуры ориентация становится все более неупорядоченной, и если напыление проводится при 300 К, то наблюдается разупорядоченная

ориентация. Во всех случаях доля частиц многократного двойникования значительна.

В атомном масштабе поверхности реальных металлических частиц небольшого размера свойственны те же отклонения от идеальности, которые уже обсуждались для поверхности массивных металлических образцов (см. гл. 3).

Структуру частиц металла, диспергированных на порошке двуокиси кремния (аэросил 380, средний диаметр частиц 7 нм), исследовали Эвери и Сандерс [30], которые использовали методы электронной микроскопии светлого и темного поля, чтобы

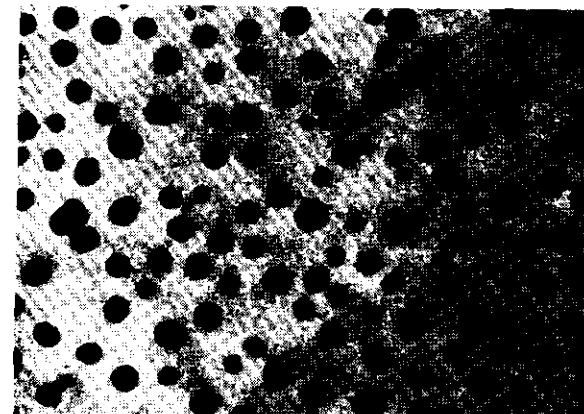


Рис. 13. Электронно-микроскопический снимок ультратонкой пленки серебра, напыленного в СВВ при 300 К на слюду, расщепленную в вакууме (публикуется с разрешения Дж. Сандерса и Х. Егера).

определить долю двойниковых и идеальных частиц платины, палладия и золота. Образцы готовили пропиткой носителя водными растворами хлоро-комплексов металлов, сушили при 370—420 К и восстанавливали водородом при 670 К. Содержание металлов составляло 5—15%. По электронно-микроскопическим данным, частицы имели следующие размеры (нм): Pt 1,0—8,0; Pd 2,0—10,0; Au 10,0—35,0. Во всех случаях ориентация частиц металла относительно носителя была разупорядоченной, а доля многократных двойников не превышала 2%.

### 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ АТОМЫ НИЗКОЙ КООРДИНАЦИИ

Как указывалось в предыдущем разделе, атомы, находящиеся на поверхности кристаллитов идеальной формы, отличаются по числу ближайших соседей. Для кристаллитов любой



геометрической формы количество ближайших соседей увеличивается в ряду поверхностных атомов, расположенных в углу, на ребре и на грани кристаллита; в этом же порядке возрастает доля поверхностных атомов каждого типа. Естественно предположить, что поверхностные атомы с разным координационным числом могут отличаться по своей реакционной способности; особенно это относится к угловым атомам, имеющим самое низкое координационное число. В гл. 1 уже говорилось о том, что угловые атомы могут проявлять специфические свойства в качестве каталитически активных центров.

Если металлические частицы дисперсного катализатора имеют идеальную форму, доля угловых атомов на поверхности быстро снижается с увеличением размера частиц (ср. рис. 4—6). Эту зависимость пытались использовать для объяснения влияния размера частиц на каталитические свойства металлов (см., например, работы [31—33]). Однако частицы реальных дисперсных катализаторов крайне редко имеют идеальную форму, поэтому необходимо рассмотреть влияние шероховатости поверхности частиц и наличия на ней дефектов. Ограничимся несколькими простыми примерами, поскольку эти детали поверхностной топографии недоступны экспериментальному наблюдению и обсуждение, в сущности, остается умозрительным.

Рассмотрим, например, упаковку атомов в тригональной пирамиде г. и. к. структуры с плоскостями (111). В идеальном случае кристаллит представляет собой тетраэдр с четырьмя эквивалентными гранями (111). Однако, если количество атомов в упаковке недостаточно для формирования тетраэдра, может образоваться пирамида неправильной формы, например с моноатомными террасами (рис. 14, а), которые могут иметь уступы (рис. 14, б). Очевидно, что у такого неправильного кристаллита доля угловых поверхностных атомов значительно больше, чем у кристаллита идеальной формы. Число поверхностных атомов  $N_s$  в идеальном тетраэдрическом кристаллите меняется *приблизительно* пропорционально  $l^2$ , где  $l$  — линейный размер кристаллита (еще раз подчеркиваем — *приблизительно*, так как в квадратичном выражении зависимости  $N_s$  от  $l$  слагаемое  $l^2$  является только главным значащим членом). Число угловых атомов  $N_c$  в идеальном тетраэдре постоянно и равно 4, поэтому доля угловых атомов на поверхности  $N_c/N_s$  меняется *приблизительно* обратно пропорционально  $l^2$ . Для картины, показанной на рис. 14, а, где каждая терраса содержит три угловых атома, величина  $N_c$  *приблизительно* пропорциональна  $l$ , а отношение  $N_c/N_s$  — *обратно пропорционально*  $l$ . Такая же зависимость от  $l$  наблюдается в том случае, когда каждая терраса содержит постоянное число уступов, хотя при этом для

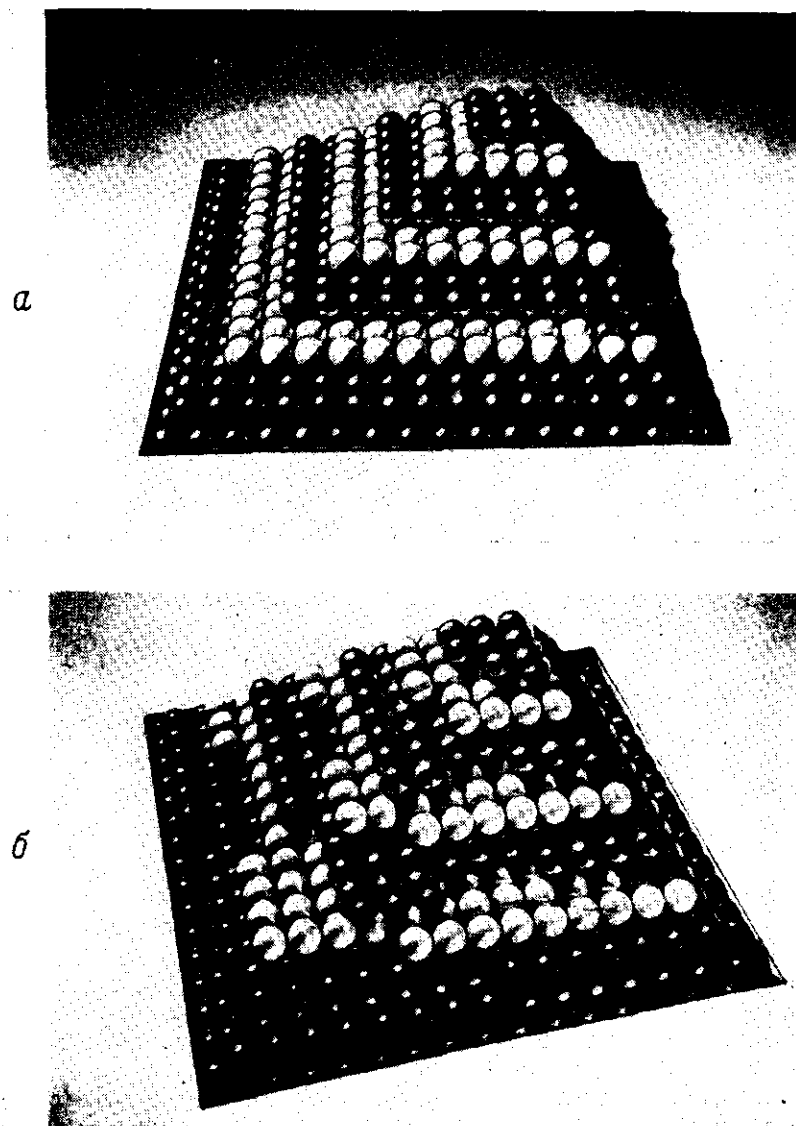


Рис. 14. Кристалл пирамидальной формы с террасами (а) и с террасами и уступами (б).

кристаллита данного размера отношение  $N_c/N_s$  больше. Можно ожидать, что количество уступов на террасе тем больше, чем длиннее терраса. Если предположить, что указанные величины пропорциональны, то отношение  $N_c/N_s$  не зависит от  $l$ .

Кристаллиты с искривленной поверхностью имеют другие свойства. Кривизна поверхности создается террасами и уступами, как показано на рис. 15. Чем меньше радиус кривизны  $R$ , тем больше концентрация террас и уступов, поэтому отноше-

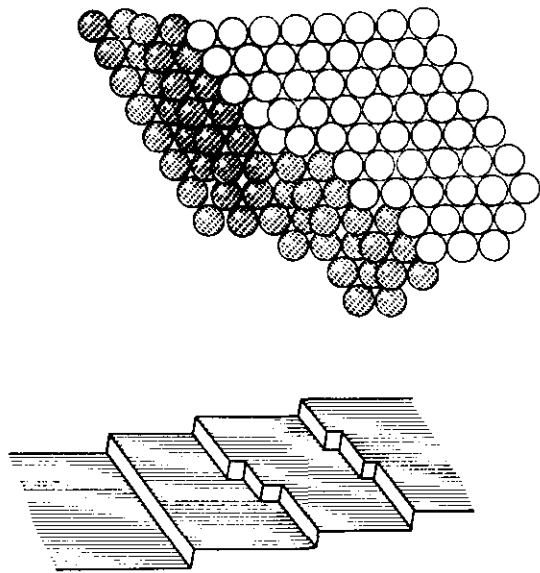


Рис. 15. Структура искривленной поверхности с террасами и уступами.

ние  $N_c/N_s$  меняется приблизительно обратно пропорционально  $R^2$ .

Практически важный вывод заключается в том, что нельзя а priori предполагать такое уменьшение отношения  $N_c/N_s$  с увеличением размера кристаллита, какое наблюдается для кристаллитов идеальной формы. Истинные свойства кристаллитов очень сильно зависят от конкретных особенностей топографии поверхности, к тому же сама шероховатость поверхности может изменяться с размером кристаллита из-за влияния условий приготовления образцов. Очевидно, что все сказанное выше об индивидуальных кристаллитах применимо и к поверхностным структурам, предположим пирамидальной формы, чередующимся с гладкими участками поверхности.

#### 4. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

При рассмотрении вероятной структуры дисперсных биметаллических катализаторов сразу возникает вопрос, в какой мере объемная диаграмма состояния применима для описания свойств небольших частиц. Эту проблему обсуждали Оллис [34] и Хофман [35], но она пока не решена.

Обратимся к приведенной на рис. 16 модельной диаграмме состояния в координатах температура—состав ( $T-x$ ) и попытаемся ответить на два вопроса: а) в какой мере равновесное положение кривой, отделяющей область твердого раствора от области, отвечающей двум твердым фазам, зависит от размера частиц (термодинамический размерный эффект) и б) каково влияние размера частиц на легкость достижения этого равновесия (кинетический размерный эффект). Рассмотрим сначала последний эффект.

Если твердый раствор охлаждают до температуры, лежащей ниже кривой выделения равновесных фаз, часто наблюдается его значительное переохлаждение и равновесие достигается с большим трудом.

В случае выделения фаз по механизму зародышеобразования с последующей диффузией это объясняется низким значением коэффициентов диффузии в твердой фазе, накладывающим серьезные ограничения и на зародышеобразование, и на рост частиц. Если твердый раствор состоит из очень небольших частиц, вероятность выделения фаз еще ниже, так как образование зародыша во всех случаях — относительно редкое событие, особенно для частиц с низкой концентрацией дефектов. Вследствие этого вблизи температуры, отвечающей равновесному фазовому превращению, зародышеобразование ограничено весьма небольшой долей частиц. В конце концов, когда температура снижается значительно ниже ее значения, отвечающего равновесному фазовому превращению, могут происходить некоторые другие процессы.

Разделение твердого раствора на две равновесные фазы может протекать путем спинодального\* распада. Однако, если

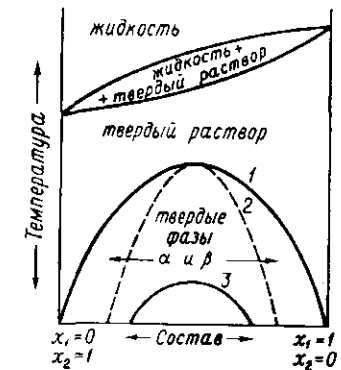


Рис. 16. Модельная диаграмма состояния.

1 — кривая растворимости, ограничивающая двухфазную область, 2 — химическая спинодальная кривая, 3 — когерентная спинодальная кривая.

\* Распад, идущий без образования зародышей — Прим. перев.

твердый раствор полиморфен, т. е. если в нем при постоянном составе имеются фазы с разным типом кристаллической структуры (особенность, не представленная на рис. 16), переход одной формы в другую с изменением температуры может происходить путем зародышеобразования и роста зародышей при температуре, отвечающей равновесному фазовому превращению. Однако и в этом случае процесс протекает в твердой фазе и для мелких частиц зародышеобразование может быть сильно заторможено, так что в итоге в переохлажденном твердом растворе наблюдается мартенситное или массивное\* превращение.

Обычно спинодальный распад протекает внутри равновесной двухфазной области. Различают две спинодальные кривые: химическую (некогерентную) и когерентную; обе они показаны на рис. 16. В области, заключенной между этими кривыми, некогерентные зародыши фаз  $\alpha$  и  $\beta$  образуются по спинодальному механизму: путем постепенного превращения, захватывающего относительно большой объем вещества, в котором развивается неоднородность; при снижении температуры процесс становится более интенсивным. Однако образовавшийся некогерентный зародыш растет далее по диффузионному механизму, т. е. чрезвычайно медленно. Сущность когерентного спинодального распада состоит в том, что образующаяся структура остается когерентной (сопряженной) относительно матрицы в результате возникновения упругих деформаций, так что рост новой фазы протекает бездиффузионно и быстро. На практике в большинстве случаев скорость диффузии настолько мала, а скорость охлаждения настолько велика, что выделение фаз в основном определяется когерентным процессом, особенно если частицы мелкие.

Понижение когерентной спинодальной кривой относительно кривой выделения равновесных фаз может быть весьма значительным. Важную роль при этом играет коэффициент искажения решетки  $\eta$ , представляющий собой производную параметра решетки  $a$  по концентрации растворенного вещества ( $d \ln a / dx$ ). С увеличением  $\eta$  расстояние между кривой выделения равновесных фаз и когерентной спинодальной кривой возрастает, и для регулярных растворов оно пропорционально  $\eta^2$  [36]. Например, для системы никель—золото, обнаруживающей область несмешиваемости при критической температуре твердого раствора около 1090 К, величина  $\eta$  в расчете на атомную долю составляет 0,13, и максимуму когерентной спинодальной кривой соответствует примерно 270 К. В то же время для системы алюминий—цинк  $\eta$  равна 0,027 и температура, отвечающая когерент-

\* Массивное превращение в отечественной литературе обычно называют нормальным (т. е. немартенситным) полиморфным превращением.— *Прим. перев.*

ной спинодальной кривой, ниже температуры, соответствующей химической спинодальной кривой, только на 35 К.

Остается рассмотреть, в какой мере эти представления применимы к обычным дисперсным биметаллическим катализаторам. Как правило, условия их получения таковы, что частицы образуются при относительно низких температурах по сравнению с температурой плавления сплава. На всех стадиях приготовления температура катализатора редко превышает 800 К. Поэтому поведение относительно бездефектных частиц твердого раствора при его охлаждении до двухфазной области на диаграмме состояния вряд ли применимо к данному случаю, когда частицы образуются из довольно разупорядоченного состояния при температурах, лежащих нередко ниже температуры, отвечающей выделению равновесных фаз. Вследствие этого более вероятно, что частицы находятся в равновесном по отношению к выделению фаз состоянии просто потому, что последнее легко достигается в процессе генезиса частиц.

Обратимся теперь к термодинамическому размерному эффекту, обусловленному вкладом энергии поверхности раздела фаз в двухфазной частице в общую свободную энергию системы. Для макроскопических образцов это влияние совершенно незаметно, но с уменьшением размера частиц его значение возрастает. Количественный анализ [34, 35] в данном случае можно провести, только допустив, что основные положения теории регулярных растворов применимы ко всей диаграмме состояния. Трудность заключается в том, что величина энергии межфазной поверхности раздела, определяющая величину эффекта, для систем, отличающихся от идеальных только степенью образования регулярного раствора, безусловно, невелика. С учетом этого приближения критическая температура выделения фаз отличается от значения, соответствующего массивному образцу, на 20% для частиц диаметром 1,0 нм, а для частиц диаметром более 10 нм эффект незначителен (разность не достигает 2%).

Несомненно, однако, что для многих биметаллических систем энергия межфазной поверхности раздела может быть существенно выше, чем для регулярных растворов, так как значительное отклонение от идеальности, большее чем для регулярных растворов, скорее правило, а не исключение. Поэтому энергия межфазной поверхности раздела — величина того же порядка, что и энергия таких дефектов для однокомпонентных систем, как границы зерен, разориентированные под большими углами, а именно 0,6—1,2 Дж/м<sup>2</sup> для металлов VIII группы и тугоплавких металлов. Хотя для неидеальных твердых растворов влияние энергии межфазной поверхности раздела на температуру, отвечающую выделению равновесных фаз, не оценивалось,

целесообразно принять точку зрения Оллиса [34] и попытаться, используя в качестве варьируемого параметра энергию межфазной поверхности раздела, руководствоваться подходом, разработанным для регулярных растворов.

Как и можно было ожидать, это приводит к значительному снижению температуры, отвечающей выделению равновесных фаз. Например, если энергия межфазной поверхности раздела равна  $0,6 \text{ Дж/м}^2$ , а диаметр частиц —  $10 \text{ нм}$ , эта температура составляет  $2/3$  ее значения для массивного образца. Для выяснения вопроса необходимы надежные экспериментальные данные, так как строгая теория в настоящее время отсутствует. Тем не менее, как было показано, имеются веские основания считать, что термодинамический размерный эффект может оказывать существенное влияние на стабилизацию небольших биметаллических частиц (меньше  $\sim 10 \text{ нм}$ ) в твердом растворе.

## 5. СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

К вопросу о свойствах небольших металлических частиц возможен разный подход в зависимости от того, какие свойства в данном конкретном случае оказываются решающими. Химики в основном интересуются, чем обусловлена способность поверхностных атомов катализатора вступать в химические реакции и образовывать химические связи. Доля поверхностных атомов с уменьшением размера частиц увеличивается, и геометрические модели небольших частиц, рассмотренные в предыдущих разделах для идеализированных случаев, показывают, что реакционная способность атомов с разным кристаллографическим окружением может быть различной. Однако, помимо этого, необходимо рассмотреть, как электронные свойства поверхностных атомов зависят от размера частиц. Другими словами, целесообразно различать влияние размера частиц на поверхностную геометрию как таковую (например, долю поверхностных атомов разной координации) и на их электронные свойства.

То, что электронные свойства должны зависеть от размера частиц в определенной области размеров, не удивительно, если вспомнить о разных свойствах, присущих, с одной стороны, массивному металлу, а с другой — отдельному атому. Нетрудно убедиться, что металлические свойства сохраняются у частиц весьма небольших размеров, а изменения электронных свойств начинают проявляться лишь для частиц диаметром менее  $2 \text{ нм}$ .

В макроскопическом кристалле энергетические уровни электронов расположены очень близко друг к другу. Расстояние между ними меняется обратно пропорционально  $l^3$ , где  $l$  — раз-

мер образца. Для небольших частиц среднее расстояние между соседними уровнями  $\delta$  приблизительно равно [37]

$$\delta \approx 4\epsilon_F/3N, \quad (1)$$

где  $\epsilon_F$  — энергия Ферми и  $N$  — количество атомов в частице. Например, если  $\epsilon_F$  равна  $10 \text{ эВ}$ , а  $N$  — около  $10^3$  для частицы диаметром  $2,8 \text{ нм}$ , то  $\delta$  составляет  $14 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ . Если в качестве критерия отклонения от обычных металлических свойств принять  $\delta \approx kT$ , можно легко оценить, что частицы с  $N \approx 500$  (диаметром около  $2 \text{ нм}$ ) должны проявлять некоторые отклонения при комнатной температуре. Эта простая модель дает, вероятно, верхний предел оценки размера частиц, для которого можно ожидать модификации электронных свойств. Другие данные свидетельствуют о меньшей величине предельного размера. Например, результаты Росса и др. [38], полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывают, что для очень небольших частиц платины (диаметром, соответствующим не более 10 атомам), диспергированных на двуокиси кремния, основное отличие по сравнению с массивной платиной обнаруживается в области спектра, соответствующей валентной зоне, где появляется интенсивный максимум с энергией на  $8 \text{ эВ}$  ниже уровня Ферми. С помощью известных данных [39] этот максимум не удалось связать с уровнями  $d$ -электронов свободного атома: эти уровни в принятом масштабе энергии должны лежать в области  $4$ — $6 \text{ эВ}$ . По ряду причин (они рассматриваются при обсуждении взаимодействия металла и носителя) этот максимум нельзя приписать валентному состоянию, возникающему из-за связывания платины на носителе; более вероятно, что он является отражением электронных свойств частиц платины данного размера.

Для массивного металла, конечно, потенциал ионизации и сродство к электрону равны по величине и равны работе выхода. Однако для отдельного атома металла потенциал ионизации численно больше, чем сродство к электрону. Расчеты методом молекулярных орбиталей, проведенные Бетцольдом [1, 40], показывают, что различие между потенциалом ионизации и сродством к электрону сохраняется у очень небольших агрегатов атомов металла, но с увеличением размера агрегата эти параметры сближаются; для серебра и палладия они совпадают, когда агрегаты состоят из 20 и 4 атомов соответственно. Абсолютное значение точек сходимости не внушает особого доверия из-за ограничений самого метода расчета, но важен факт, что сходимость наблюдается для агрегатов весьма небольшого размера. Кроме того, из этих расчетов, по-видимому, следует, что, когда потенциал ионизации и сродство к электрону становятся одинаковыми, их величина превышает работу выхода для

массивного металла, но при дальнейшем увеличении размера атомного агрегата и эти параметры сближаются. Расчеты показывают также, как с ростом размера агрегата возникает зонная структура металла. Например, в случае палладия, чем больше атомов присоединяется к агрегату, тем сильнее расширяется  $5s$ -зона, и в конечном итоге она перекрывается с более узкой  $4d$ -зоной и образуется зонная структура массивного палладия. Вследствие перекрывания зон часть электронов переходит из  $4d$ - в  $5s$ -зону, и в массивном палладии в расчете на 1 атом металла в  $5s$ -зоне в среднем находится 0,4—0,6 электрона, в  $4d$ -зоне — 0,4—0,6 дырки; такая концентрация электронов достигается к тому моменту, когда количество атомов палладия в агрегате увеличивается до 10 (то же самое справедливо и для никеля) [40]. Зонная структура, в основном такая же, как у массивных металлов, образуется и у трехмерных, и у двумерных агрегатов.

Один аспект применения концепции коллективных электронов к небольшим металлическим частицам известен уже давно, речь идет о поглощении света дисперсными частицами металла. Майе [41] первым разработал теорию поглощения на основе классической теории электромагнитных колебаний. Поглощение является результатом коллективного, или плазменного, колебания электронов металла. Согласно этой теории, которая предполагает, что размер частиц невелик по сравнению с длиной световой волны  $\lambda$ , коэффициент поглощения света пропорционален выражению

$$\frac{nn_0^3\epsilon_2}{\lambda [(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2]}, \quad (2)$$

где  $n$  — число частиц в единице объема,  $n_0$  — показатель преломления среды, в которой распределены частицы,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости металла соответственно. Обзор данных по свойствам небольших частиц металлов сделал Доремус [42]. В целом между наблюдаемыми и рассчитанными значениями максимума поглощения света частицами щелочных металлов наблюдается хорошее соответствие. Безусловно, для этих металлов наиболее приемлема модель свободных электронов. В то же время для металлов второй группы периодической системы наблюдается совпадение только по порядку величины. Для переходных металлов можно ожидать еще худшего соответствия.

Согласно теоретическим расчетам Горькова и Элиашберга [43], электрическая поляризуемость очень маленьких металлических частиц должна значительно увеличиваться по сравнению с поляризуемостью массивного металла. Однако при исследовании малых частиц серебра диаметром менее 10 нм, содержа-

щихся в большом количестве на стекле, увеличения диэлектрической проницаемости не наблюдалось [44].

Исследовались также магнитные свойства небольших металлических частиц. Суперпарамагнетизм дисперсных частиц ферромагнитных металлов рассматривается в гл. 6. Опубликовано несколько работ по парамагнитным свойствам дисперсных переходных металлов, в частности палладия и платины, которые в массивном виде проявляют зависящий от температуры парамагнетизм Паули. Даже экспериментальные данные весьма противоречивы, что почти несомненно объясняется неопределенностью химического состава образцов. Хотя многие исследователи стремились получить чистые образцы, удаляя примеси металлов, особенно ферромагнитных, присутствие других примесей, в частности адсорбированного кислорода, не всегда контролировалось.

По данным одних работ, с ростом дисперсности металла магнитная восприимчивость увеличивалась в случае платины на силикагеле и угле [45, 46], палладия на силикагеле [47], палладиевой черни [48], в то же время, согласно результатам других работ, для палладиевой черни [49] и нанесенного палладия [50, 51] наблюдалась противоположная зависимость. Особенно сильно различаются данные, полученные для палладия, тогда как для платины наблюдается по крайней мере полуколичественное соответствие. Образцы платины тщательно восстанавливали водородом, после чего обезгаживали в вакууме, а образцы палладия не обрабатывали водородом. Вряд ли поверхность платины становилась совершенно чистой при такой обработке, однако, несомненно, что содержание примесей в палладии значительно выше, чем в платине. В принципе можно считать, что тенденция к увеличению восприимчивости с ростом дисперсности, наблюдаемая для платины, является истинной, но надежность данных для палладия сомнительна. Как предполагалось в работах [47, 48], отмеченная тенденция является, вероятно, следствием заселенности поверхностных состояний неспаренными электронами. Теоретические исследования парамагнитных свойств дисперсных металлических частиц [37, 43, 52, 53] пока еще недостаточно хорошо объясняют свойства, наблюдаемые экспериментально, ввиду неполноты сведений о действительных кваптовых состояниях, в том числе о поверхностных состояниях.

Электронный парамагнитный резонанс электронов проводимости (энергия которых отличается от энергии Ферми не более чем на величину  $kT$ ), по-видимому, легче наблюдать для дисперсных частиц, чем для массивных металлов, т. е. собственная ширина линии для небольших частиц меньше. Примером тому служат исследования методом ЭПР дисперсных частиц

золота [54], лития [55] и платины [56]. Предполагается, что указанный эффект обусловлен снижением электрон-фононного взаимодействия для небольших частиц. Таупин [55] наблюдал также поглощение в спектрах ЯМР частиц лития, для которого сдвиг Найта отсутствовал. Исследования дисперсных металлических частиц методами магнитного резонанса заслуживают гораздо большего внимания, так как открывают возможность количественного описания электронных свойств этих частиц.

## 6. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Существование очень небольших агрегатов металлических атомов строго доказано в так называемых кластерных соединениях. Эти соединения, а также обсуждаемые ниже данные подробно рассмотрены в обзорах [57—59]. Почти все кластерные соединения, содержащие не более четырех металлических атомов, имеют для каждого атома металла 18-электронную конфигурацию инертного газа. Электронное строение октаэдрических кластеров менее понятно. Координационное число (к. ч.) атомов металла в кластере часто аналогично к. ч. того же самого атома металла в других соединениях при одинаковой степени окисления. Однако в некоторых случаях к. ч. атома металла в кластере необычно велико, как, например, в  $(C_5H_5FeCO)_4$ . Эту тенденцию можно согласовать с относительно небольшим телесным углом координационной сферы металлического атома в кластере, приходящимся на связь металл—металл, так как относительно большая часть координационной сферы предоставлена для связывания других лигандов. Здесь, очевидно, возможна аналогия с поведением угловых атомов в небольших кристаллитах.

Прочность связи металл—металл в кластерных соединениях увеличивается сверху вниз в каждой группе периодической системы. Так, при взаимодействии с такими реагентами, как третичные фосфины и циклооктатетраен, треугольный цикл из атомов железа в  $Fe_3(CO)_12$  разрывается значительно легче, чем соответствующий рутениевый цикл в  $Ru_3(CO)_12$ . Конечно, эта тенденция симбатна изменению энергии когезии массивных металлов.

Гексамерные кластерные соединения известны для ряда металлов, в том числе ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, родия и рутения, например  $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ ,  $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ ,  $Ta_6Cl_{14}$ ,  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ ,  $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ ,  $[W_6Cl_8]^{4+}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ ,  $Ru_6(CO)_{18}H_2$ . Во всех этих соединениях атомы металла расположены в виде октаэдра, но в одних соединениях октаэдр правильный, а в других — несколько искаженный. На рис. 17 показана структура катионов  $[M_6Cl_8]^{4+}$ , где M — Mo или W (в этих

случаях октаэдр несколько искажен). Все октаэдрические карбопилы состава  $M_6(CO)_{16}$  диамагнитны и требуют 11 связей металл—металл для образования на каждом металлическом атоме благоприятной 18-электронной конфигурации инертного газа. Каким образом это согласуется со структурой, имеющей 12 ближайших соседей, пока не ясно. Известны также смешанные октаэдрические кластеры, содержащие тантал и молибден.

Описаны полиморфные гексамерные модификации хлоридов палладия(II) и платины(II), в которых атомы металла расположены в виде октаэдра. Однако расстояние металл—металл в них относительно велико (0,33—0,34 нм для платины), и поэтому связи весьма слабые.

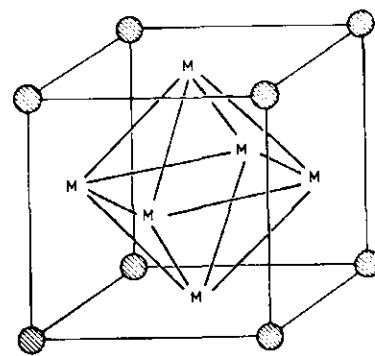


Рис. 17. Структура кластерного катиона  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$  (заштрихованные кружки — хлор).

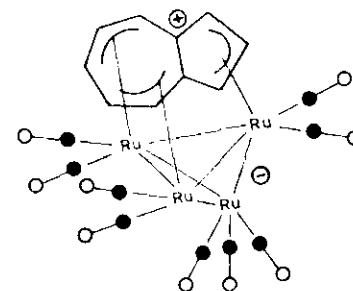


Рис. 18. Структура кластерного соединения  $Ru_4(CO)_9$ (азулен) (темные кружки — углерод, светлые — кислород).

Кластерные соединения, содержащие более шести атомов металла, встречаются очень редко. Наиболее известно производное меди и 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиола  $Cu_8[S_2CC(CN)_2]_6^{4+}$ , в котором восемь атомов меди расположены в вершинах куба.

Получены тетрамерные кластерные соединения кобальта, родия, иридия, осмия, рутения, железа, рения, никеля и марганца:  $M_4(CO)_{12}$  (M — Rh и Ir);  $[M_4(CO)_{13}]^{2-}$  (M — Os, Ru, Fe) и  $Re_4(CO)_{12}H_4$ . В этих соединениях атомы металла расположены в вершинах правильного или несколько искаженного тетраэдра. К этому же типу соединений относится производное рутения и азулена, представленное на рис. 18, где видна  $\pi$ -координация трех участков органического лиганда с тремя атомами металла. Этот пример в какой-то мере показывает, что может происходить на поверхности частиц массивного металла соответствующей конфигурации.

Известно значительное количество тримерных кластерных

соединений, среди которых наиболее хорошо изучены, вероятно,  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  и  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$  и  $\text{Os}$ . На рис. 19 показана структура первого соединения, в котором три атома рения занимают вершины равносоставленного треугольника. Расстояние  $\text{Re}-\text{Re}$  относительно мало (0,248 нм), по-видимому, из-за образования двойной связи между атомами металла. Двойные связи обеспечивают атомам рения 18-электронную конфигурацию инертного газа. Описаны также тримерные кластерные соединения молибдена, марганца, кобальта, родия, никеля, палладия и платины.

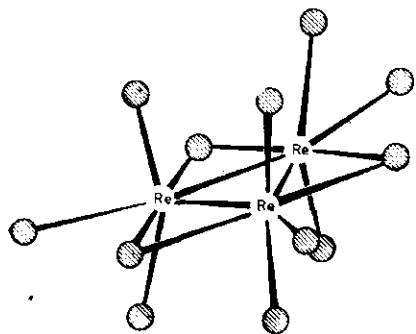


Рис. 19. Структура кластерного катиона  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  (заштрихованные кружки — хлор).

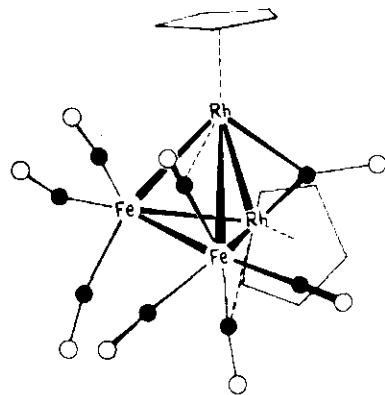


Рис. 20. Структура кластерного соединения  $\text{Rh}_2\text{Fe}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_8$  (темные кружки — углерод, светлые — кислород).

Некоторые кластерные соединения содержат несколько разных атомов металла. К тримерным кластерным соединениям такого типа относятся  $\text{FeOs}_2(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Os}(\text{CO})_{12}$  и аналогичные производные рутения и железа, а также  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9\text{S}$ ,  $\text{Co}_2\text{Os}(\text{CO})_{11}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{FeRh}_2(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . В качестве примера тетрамерных кластерных соединений можно привести  $\text{Fe}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}\text{H}$  и аналогичные производные рутения или осмия с родием или кобальтом. Соединение  $\text{Fe}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  исследовано довольно подробно (рис. 20); оно, по-видимому, имеет структуру цвиттер-иона\*. Заманчиво рассматривать эти смешанные кластеры в качестве аналогов сплавов в макроскопическом масштабе. Структура цвиттер-иона может обеспечивать места для гетеролитического расщепления реагентов.

\* Амфипона (биполярного иона) или структуру внутренней соли. — Прим. перев.

Сам факт существования кластерных соединений показывает, как небольшие агрегаты атомов металлов могут образовывать более или менее обычные химические связи на поверхности кристаллитов. Координация  $\pi$ -лигандов может происходить так, как представлено на рис. 18 и 20; образующиеся соединения напоминают  $\pi$ -адсорбированные вещества, которые часто постулируют в качестве промежуточных продуктов в некоторых каталитических процессах, например в реакциях гидрирования ароматических углеводородов или в реакциях дегидроциклизации.

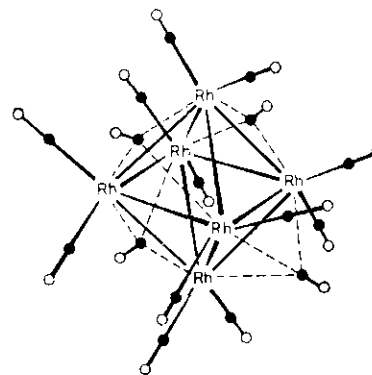


Рис. 21. Структура кластерного соединения  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  (темные кружки — углерод, светлые — кислород).

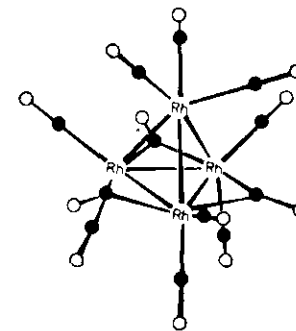


Рис. 22. Структура кластерного соединения  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  (темные кружки — углерод, светлые — кислород).

Структуры кластерных соединений с окисью углерода в качестве лиганда демонстрируют и линейное, и мостиковое связывание групп  $\text{CO}$ , которые хорошо известны при адсорбции окиси углерода на поверхности металлов [11]; примерами служат показанные на рис. 21 и 22 структуры  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  и  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ . Атом водорода также может выступать в роли мостиковой группы, например в соединении  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}\text{H}$  (где  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ), в котором атом водорода связывает два атома металла, расположенные на одной стороне треугольника, или в соединении  $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_3$ , в котором атомы водорода соединяют атомы металла на каждой стороне треугольника. В то же время известно много соединений, в которых атом водорода является просто монодентатным лигандом, например  $\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}\text{H}$ .

Молекулы кластерных соединений непрочно, что позволяет использовать их как исходные вещества для получения дисперсных нанесенных металлических каталитаторов. Например,  $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  применяют для получения высокодисперсного родий-кобальтового биметаллического катализатора, нанесенного

на двуокись кремния с высокой удельной поверхностью [60]. Такой подход открывает возможность более простого контроля структуры частиц, чем традиционные методы приготовления. Колман и др. [61] описали связывание  $Rh_4(CO)_{12}$  или  $Rh_6(CO)_{16}$  с полистирольным носителем, имеющим привитые фосфиновые группы.

## 7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМ НОСИТЕЛЕМ

### СВЯЗЬ МЕТАЛЛ—НОСИТЕЛЬ

Прежде всего рассмотрим природу связывания металлических кристаллитов с поверхностью неметаллического носителя, на которой они находятся. Наиболее ценные данные по этому вопросу получают с помощью измерения контактных углов на поверхности раздела металл—носитель [62—64], прямых определений механическим методом адгезии металлической пленки по отношению к носителю [65, 66] или электронно-микроскопических исследований самой поверхности раздела [67]. Результаты, приведенные в разных работах, не совсем согласуются и сильно зависят от температуры и газовой среды.

Чтобы контактные углы можно было связать с работой адгезии, необходимо, безусловно, привести систему в равновесное состояние при температуре несколько выше [62] или ниже [64] температуры плавления металла. Некоторые данные приведены в табл. 1, из которой видно, что в атмосфере водорода при вы-

Таблица 1

Работа адгезии металла на окисных носителях  
в атмосфере водорода

Система	Работа адгезии, Дж/м <sup>2</sup>	Литература
Ag— $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,435	64
Cu— $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,475	64
Au— $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,530	64
Ni— $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,645	64
$\gamma$ -Fe— $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,800	64
Ni <sup>a</sup> —BeO	0,187	62
Fe <sup>a</sup> —TiO <sub>2</sub>	0,900	62

<sup>a</sup> Расплавленные металлы.

сокой температуре работа адгезии разных металлов на керамических носителях колеблется в пределах 0,2—0,9 Дж/м<sup>2</sup>. Если принять количество атомов металла на единице поверхности раздела равным  $1,8 \cdot 10^{19}$  м<sup>-2</sup>, работа адгезии составит 8—30 кДж/моль. Вполне понятно, что этот интервал работы адгезии соответствует только физическому, вандерваальсовому взаимодействию атомов металла с носителем. Однако величина работы адгезии весьма существенно зависит от среды, в которой формируется поверхность раздела металл—носитель, особенно от присутствия кислорода и других реакционноспособных газов. Бенжамин и Уивер [65, 66] исследовали влияние кислорода и показали на примере ряда пленок, напыленных на стекло, что в случае окисления металла, находящегося на поверхности раздела, кислородом в процессе образования пленки или после ее напыления работа адгезии заметно увеличивается. Однако, если носителем служит галогенид щелочного металла, влияние кислорода не столь очевидно. По-видимому, при окислении металла образуется окисел, который способен к взаимной диффузии только с окисным носителем.

Легкость окисления поверхности раздела, несомненно, зависит от природы металла. Тем не менее даже для пленки золота, нанесенного на двуокись кремния, сцепление металла с поверхностью носителя после нагревания в кислороде увеличивается [68]. При распылении золота в присутствии кислорода также образуются пленки, прочно связанные с подложкой [69], так что отмеченное влияние кислорода носит достаточно общий характер.

Получены, однако, данные о химическом взаимодействии металла с окисным носителем в отсутствие кислорода, например при взаимодействии никеля и железа с двуокисью титана [62]. При высоких температурах ( $\geq 1200$  К) даже такие металлы, как платина и палладий, вступают во взаимодействие на поверхности раздела с носителем — окислами алюминия и магния, об этом говорят электронно-микроскопические снимки [67]. При этом реакция происходит в вакууме и проявляется в образовании на поверхности раздела металл—носитель отдельной фазы продукта.

Традиционные методы приготовления дисперсных металлических катализаторов на окисных носителях часто приводят к образованию окисленной поверхности раздела. По-видимому, при восстановлении водородом основное количество кислорода удаляется, но в полноте очистки нельзя быть уверенным. Между тем она, несомненно, влияет на подвижность частиц и в конечном итоге на легкость спекания катализатора. Вообще можно считать, что условия термообработки катализатора не настолько жесткие, чтобы на поверхности раздела протекали



такие реакции, как между платиной и окислами алюминия и магния, о которых говорилось выше.

Энергия взаимодействия металлов с углеродными носителями, вероятно, выше, чем с окисными носителями. Так, по данным измерения температурного коэффициента зародышеобразования кристаллитов серебра на графите, эта энергия составляет около 92 кДж/моль [70], что соответствует химическому взаимодействию. Бетцольд [5, 40] исследовал методом молекулярных орбиталей системы серебро и палладий на графите и нашел, что энергия взаимодействия значительна; более того, она максимальна в расчете на один атом для одиночного атома металла и уменьшается с увеличением размера агрегата. Согласно результатам этих исследований, из-за сильного взаимодействия с углеродом двумерные агрегаты из шести атомов палладия, находящиеся на поверхности углеродного носителя, не должны иметь *d*-зонной структуры.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Теперь мы рассмотрим возможность такого электронного переноса между металлом и носителем, который изменяет объемные электронные свойства металлических частиц и вызывает тем самым модифицирование каталитических свойств металла. При этом межфазную поверхность раздела металл—носитель часто описывают как поверхность раздела металл—полупроводник с помощью общепринятой теории объемного заряда [71—73]. Электроны переносятся к металлу или полупроводнику в зависимости от того, где выше работа выхода, и между двумя фазами устанавливается разность потенциалов, численно равная разности работ выхода. В таком случае на поверхности полупроводника возникает объемный заряд соответствующего знака, плотность которого уменьшается по мере удаления от поверхности раздела внутрь носителя, а на поверхности металла индуцируется равный по величине, но противоположный по знаку заряд. Однако количественная оценка явлений с помощью этой теории приводит к весьма серьезным затруднениям, поэтому едва ли ее можно использовать для описания реальных свойств металла. Чтобы подтвердить этот вывод, обратимся к работе Баддур и Дейберта [73], изучавших поведение тонких пленок никеля, напыленных на германиевые подложки, легированные разным количеством добавок *n*- или *p*-типа; такие пленки использовали как катализаторы дегидрирования муравьиной кислоты. Переносимый заряд пропорционален  $(nV)^{1/2}$ , где *n* — концентрация носителей заряда в полупроводнике и *V* — разность потенциалов на поверхности раздела. Наиболее важной переменной является *n*, изменяющаяся на много порядков в зави-

симости от природы полупроводника. Оказывается, что даже для германиевой подложки, величину *n* которой можно менять в интервале  $10^9$ — $10^{17}$  мм<sup>-3</sup>, переносимый заряд  $\sigma$  относительно невелик. Так, для системы никель—германий  $\sigma$  составляет  $10^{15}$ — $10^{16}$  эл./м<sup>2</sup>. Это означает, что, даже если слой никеля очень тонок, действительное изменение электронной концентрации в металле пренебрежимо мало. В цитированной работе толщина пленки никеля составляла около 20 атомных слоев, поэтому увеличение концентрации в самых благоприятных обстоятельствах не превышало  $10^{-4}$  эл. на 1 атом никеля. Даже если считать, что переносимый заряд полностью принадлежит свободной поверхности никеля, плотность заряда в расчете на 1 поверхностный атом никеля составит всего около  $10^{-3}$  эл. Для окисных носителей картина чаще всего еще более неблагоприятная, поскольку концентрация носителей заряда при этом значительно ниже; так, например, наиболее широко применяемые носители в лучшем случае проявляют весьма слабые полупроводниковые свойства.

Свойства очень небольших агрегатов, состоящих всего из нескольких атомов металла, отличаются от свойств металла в описанном выше случае. Для таких агрегатов простая теория объемного заряда на поверхности раздела металл—полупроводник определенно неприменима, и в этом случае необходимо использовать локальный подход. Если агрегат состоит, например, из трех атомов, перенос уже одного электрона к носителю оказывает существенное влияние на свойства агрегата. Оценки потенциалов ионизации небольших агрегатов серебра и палладия сделаны Бетцольдом [1] и Митчелом [3]. Например, для тетраэдра Ag<sub>4</sub> потенциал ионизации составляет 4,7—6,0 эВ, и эта величина характеризует минимальное значение сродства к электрону носителя при образовании из Ag<sub>4</sub> иона Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>; для тетраэдра Pd<sub>4</sub> потенциал ионизации, по-видимому, составляет 5,5—8,0 эВ, если исходить из потенциала ионизации отдельного атома и вводить коэффициент пересчета, как в расчетах Бетцольда [1]. На поверхности некоторых окислов-изоляторов имеются центры — акцепторы электронов, для обнаружения которых широко используют образование катионов при адсорбции полициклических углеводородов (например, перилена). Потенциалы ионизации применяемых в этих целях ароматических углеводородов составляют 6,4—8,4 эВ. Следовательно, весьма логично допустить возможность переноса электронов от небольших агрегатов металла к таким электроноакцепторным центрам, которые, как известно, способствуют образованию катионов ароматических углеводородов. К носителям, которые имеют электроноакцепторные центры данного типа, относятся алюмосиликаты и содержащая хлор окись алюминия [74, 75]. Сама окись алюминия даже

в присутствии кислорода не содержит сильных акцепторных центров до тех пор, пока ее не дегидратируют при температуре выше приблизительно 820 К [76]. Чистая двуокись кремния инертна.

Перенос заряда между небольшими агрегатами серебра и поверхностью графитового носителя теоретически рассматривал Бетцольд [5]. Взаимодействие включает перенос заряда от серебра к графиту, и на рис. 23 показана средняя величина заряда

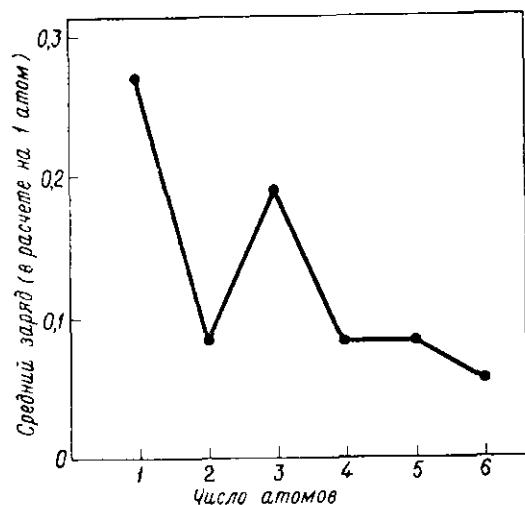


Рис. 23. Зависимость рассчитанного среднего заряда одного атома серебра от размера атомного агрегата для системы серебро—графит [5].

в расчете на атом агрегата в зависимости от величины последнего. И в этом случае степень переноса заряда значительна только при небольших размерах агрегата. Такие же расчеты, проведенные для небольших агрегатов палладия, указывают на частичный перенос заряда в противоположном направлении, т. е. от графита к палладию. Исследование методом ЭПР платинового катализатора на углеродном носителе также свидетельствует о некотором переносе электрона между металлом и носителем, по-видимому, в направлении от платины к углероду [56, 77].

Эффект, противоположный рассмотренному выше, т. е. изменение концентрации носителей заряда в полупроводнике при его контакте с металлом, может быть весьма заметным и, как показал Шваб [78, 79], способен изменять каталитическую активность полупроводника. Указанный эффект должен быть более выражен, чем в случае изменения концентрации электронов в ме-

талле, так как относительное изменение концентрации заряда в полупроводнике много больше.

Наконец, в дисперсном катализаторе на поверхности раздела небольших металлических частиц и носителя могут находиться специфические центры каталитической активности. Если взаимодействие металл—носитель имеет чисто физический характер, разумно считать, что атомы металла, соприкасающиеся с носителем, почти не изменяются и специфические центры на поверхности раздела не возникают. Однако при химическом взаимодействии атомы металла на поверхности раздела могут химически измениться и приобрести иные каталитические свойства. Тем не менее даже в указанных условиях концентрация таких атомов, особенно атомов, доступных для газообразных реактантов, весьма мала. Поскольку надежные данные о такого рода взаимодействии отсутствуют, следует полагать, что в обычных тщательно восстановленных дисперсных катализаторах, содержащих благородные металлы, поверхность раздела также должна соответствовать восстановленному состоянию и взаимодействие металл—носитель в основном носит физический характер.

## 8. РОСТ ЧАСТИЦ

В данном разделе речь идет о процессах, протекающих при термообработке дисперсных катализаторов, в частности о росте частиц. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению общей свободной энергии системы. Различают два механизма роста: 1) миграцию частиц и их коалесценцию и 2) перемещение отдельных атомов металла от одной частицы к другой; в последнем случае возможен перенос путем диффузии по поверхности носителя или через газовую фазу. Эти процессы детально обсуждают Уинблатт и Гастейн [80, 81], а также Рукенштейн и Пулфермахер [82, 83].

### МИГРАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ЧАСТИЦ

Существует несколько механизмов миграции частиц. Если частицы содержат больше чем несколько атомов, миграция может происходить в результате беспорядочного перемещения атома металла по поверхности частицы, т. е. если мигрирующие атомы случайно собираются в какой-то момент с одной стороны частицы, суммарный эффект заключается в миграции частицы как целого в этом же направлении. Однако если частица представляет собой небольшой кластер, например тетраэдр или октаэдр соответственно из четырех или шести атомов, эта модель миграции неприменима и кластер, по-видимому, перемещается вдоль поверхности как единая частица, сохраняя свою форму. Определяющим в этом случае является геометрическое

соответствие в расположении атомов металла и находящихся с ними в контакте атомов носителя. Ниже рассматриваются большие частицы, к которым применима трактовка, данная в работах [80—83]. Основываясь на предложенной модели, можно попытаться найти зависимость коэффициента диффузии частицы  $D_ч$  от коэффициента диффузии атома металла по поверхности частицы  $D_a$ . Возможны два варианта модели. Согласно первому

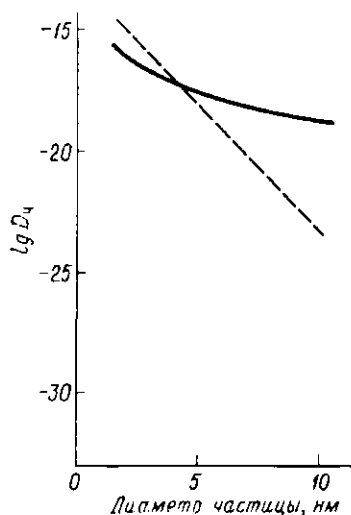


Рис. 24. Зависимость коэффициента диффузии частицы  $D_ч$  м<sup>2</sup>/с от ее диаметра, рассчитанная по уравнениям (3) (—) и (4) (---). Расчет проведен для платины, использованы параметры, приведенные в тексте.

$$D_ч = (D_a d / 2l) \exp [ - (\pi g \gamma_e / kT) d ], \quad (4)$$

где  $l$  — расстояние, на которое переместился атом,  $g$  — отношение диаметра фасетки к радиусу частицы и  $\gamma_e$  — энергия границы двумерного кластера из атомов металла. Используя данные работы [80], т. е. считая, что  $\gamma_e = 2 \cdot 10^{-11}$  Дж/м,  $g = 0,5$ , и принимая, что  $l = 0,277$  нм, получим зависимость  $D_ч$  от  $d$ , представленную на рис. 24 пунктирной линией.

Количественно результаты двух вариантов согласуются по порядку величины только для частиц диаметром менее 6 нм. Для наших целей достаточно отметить, что при температуре 873 К для частиц платины диаметром 2 и 6 нм величина  $D_ч$  составляет  $10^{-15}$ — $10^{-16}$  и  $10^{-18}$ — $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с соответственно.

варианту, частицы имеют сферическую форму, характеризующуюся отсутствием анизотропии поверхностной энергии. Используя данные, полученные при описании миграции полостей в твердом теле, контролируемой поверхностной диффузией [84, 85], приходим к уравнению

$$D_ч = 4,816 D_a (a/d)^4, \quad (3)$$

где  $a$  — диаметр атома и  $d$  — диаметр частицы. Принимая  $a = 0,277$  нм и  $D_a = 5,0 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с (для платины при 873 К [80]), получим зависимость  $D_ч$  от  $d$ , представленную сплошной линией на рис. 24.

В то же время, если принять, что частицы фасетированы, так что процесс лимитируется зародышеобразованием новых монокристаллических слоев на поверхности фасеток (микрограней), то, используя теорию зародышеобразования, получим выражение

## ПЕРЕНОС МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

В зависимости от того, какая стадия процесса является скоростьюопределяющей — диффузия атома по поверхности носителя или перенос атомов через границу частицы, — закон роста частиц можно представить [80] как

$$(\bar{d})^r \propto t, \quad (5)$$

где  $r$  равно 4 в первом случае и 3 — во втором.

Концентрация диффундирующих атомов определяется разностью между теплотой атомизации металла  $\Delta H_M$  и энергией взаимодействия атом—носитель  $\Delta H_H$ . Если  $\Delta H_H$  соответствует энергии физической адсорбции, концентрация атомов при обычных температурах спекания незначительна. Она становится существенной, только если  $\Delta H_H$  составляет хотя бы половину  $\Delta H_M$ . В условиях восстановительной среды это маловероятно, по крайней мере для чистых окисных носителей. В условиях окислительной среды  $\Delta H_H$  увеличивается, и для благородных металлов преобладающими становятся подвижные молекулы окислов. Процесс переноса между частицами по поверхности или через газовую фазу при этом можно описать количественно. В последнем случае также справедливо уравнение (5), но с  $r=2$ .

## СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Получаемые в процессе спекания экспериментальные данные обычно аппроксимируют в виде степенной зависимости, используя в качестве переменной величину доступной поверхности металла  $S$ :

$$dS/dt = -K_s S^n, \quad (6)$$

$$(1/S^{n-1} - 1/S_0^{n-1}) = K_s' t \quad (7)$$

или средний диаметр частиц  $\bar{d}$ :

$$d(\bar{d})/dt = K_d (\bar{d})^{-m}, \quad (8)$$

$$[(\bar{d})^{m+1} - (\bar{d}_0)^{m+1}] = K_d' t, \quad (9)$$

где нулевой подстрочный индекс отвечает  $t=0$ . Обе переменные связаны соотношением

$$\bar{d} = 6V/S, \quad (10)$$

где  $V$  — общий объем дисперсного металла; предполагается, что частицы имеют сферическую форму. Следовательно, уравнения (6) — (9) эквивалентны при

$$m = n - 2. \quad (11)$$

Не следует полагать, что аппроксимация данных при однозначной величине  $n$  или  $m$ , особенно если их значение велико, обязательно характеризует единственный процесс. В действительности это значение чаще всего является средней опытной величиной, и процесс спекания включает ряд последовательных стадий с разными показателями степенной зависимости.

Ввиду сложности физической картины количественный расчет скорости спекания, особенно если его сравнивать с экспериментальными данными, имеет в настоящее время ограниченную ценность, в частности если цель такого сравнения состоит в оценке обоснованности некой предложенной модели. Неизвестными факторами являются: 1) влияние примесей, находящихся на поверхности металла, на  $D_a$ , которая в зависимости от природы примеси может как увеличиваться, так и уменьшаться; 2) степень нерегулярности топографии поверхности или возможное содержание ловушек (центров захвата), которые уменьшают скорость переноса частицы или атома; 3) степень смачивания металлом носителя (зависящая также от состава поверхности), так как она определяет форму частиц, а следовательно, и  $D_{\text{ч}}$ . Тем не менее стоит отметить, что, используя весьма грубую модель миграции частиц, можно предсказать скорость спекания, которая оказывается достаточно близкой к экспериментальному значению. Возьмем в качестве примера платиновый катализатор с 1% металла на носителе с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  и допустим, что все металлические частицы первоначально имеют одинаковый диаметр 2 нм. При этом концентрация частиц на носителе составляет  $5,55 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , а их среднеквадратичная скорость равна  $3,33 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$  (с учетом  $D_{\text{ч}}$ , равного  $5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$  при 873 К). Если оценивать начальную скорость спекания путем расчета скорости двойных столкновений, используя модель двумерного газа, относительная скорость уменьшения величины поверхности  $\Delta S/S$  составит  $2 \cdot 10^{-3} \%/ \text{с}$ , т. е. по порядку величины она соответствует начальной скорости спекания некоторых дисперсных платиновых катализаторов в условиях восстановительной среды [80]. Из этого сопоставления следует только, что миграция частиц является одним из возможных механизмов.

Если частицы мигрируют и коалесцируют, скоростьопределяющим этапом может быть любой из этих процессов. Кинетика коалесценции рассмотрена в работах [86, 87], и расчеты [80] показывают, что для частиц с  $d < 50 \text{ нм}$  по сравнению с миграцией коалесценция и образование конечной формы частицы происходят весьма быстро, следовательно, скоростьопределяющим должен быть первый этап. При условии что это сопоставление проведено в условиях одинакового состава поверхности, полученный вывод, как можно ожидать, справедлив безотносительно к присутствию на поверхности примесей, так как, хотя они

(в том числе и адсорбированные молекулы газа) и могут снижать  $D_a$ , скорости и миграции, и коалесценции пропорциональны  $D_a$ .

При оценке механизмов диффузии частиц имеет смысл также сопоставить рассчитанные средние расстояния миграции частиц и средние расстояния между частицами в типичных нанесенных катализаторах. В катализаторе с 1% Pt на носителе с удельной поверхностью  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  частицы платины со средним диаметром 6 нм удалены в среднем друг от друга на расстояние около 200 нм. Примем далее, что, пока среднее расстояние миграции частицы значительно меньше среднего интервала между частицами, их миграция не приводит к росту частиц. Ранее в этой главе было показано, что частицы платины, несомненно, фасетированы, следовательно, правильнее использовать вариант модели для фасетированных частиц (см. рис. 24). Учитывая, что уравнение (4) несколько занижает  $D_{\text{ч}}$ , разумно принять, что для частиц платины диаметром 6 нм при 873 К  $D_{\text{ч}} \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ . Среднеквадратичное расстояние миграции платиновых частиц за время  $t$  можно оценить из обычного уравнения двумерной диффузии

$$x_{\text{Pt}} = 2 \sqrt{D_{\text{ч}} t} \quad (12)$$

Принимая  $t$  равным 5 ч, получаем, что  $x_{\text{Pt}}$  составляет 147 нм. В принципе, по-видимому, логично заключить, что диаметр частиц, равный 10 нм, является предельным: миграция частиц меньшего размера не приводит к их росту.

Суммируем картину следующим образом. Для очень небольших частиц (в случае платины диаметром менее 10 нм) скоростьопределяющей стадией роста частиц является их миграция. В случае больших частиц их рост протекает преимущественно по механизму переноса между частицами. Оценки вероятности механизма переноса через газовую фазу противоречивы [80, 82], и результаты, несомненно, зависят как от природы металла, так и от возможности образования на поверхности летучих химических соединений. Однако данные электронно-микроскопического исследования, проведенного Уинблаттом и Гастейном [80], говорят о постепенном исчезновении после обработки на воздухе при 973—1273 К платиновых частиц с начальным диаметром 14 нм и, следовательно, определенно показывают, что этот механизм возможен, если температура и давление кислорода достаточно велики.

Рукенштейн и Пулфермахер [82, 83] детально проанализировали, каким образом та или иная модель миграции частиц, основанная на теории двойных соударений, приводит к определенному закону роста частиц. Они показали, что этот закон

реализуется в форме уравнения (6), показатель  $n$  которого связан с показателем  $q$  в выражении

$$D_q = AD_a(a/d)^q \quad (13)$$

(где  $A$  — постоянная) зависимостью

$$n = q + 4. \quad (14)$$

Если частицы сферические, уравнение (13) переходит в уравнение (3) при  $q=4$ , следовательно,  $n=8$ . Однако для фасетированных частиц эффективное значение  $q$  зависит от их размера. Например, если решить совместно уравнение (13) и зависимость  $D_q$  от  $d$  в выражении (4),  $q$  становится больше пяти при увеличении размера частиц выше 2 нм. Авторы рассматривают также такой случай, когда  $q < 4$ , т. е. такую картину, которая наблюдалась экспериментально для закона спекания с показателем  $n < 8$ .

Уравнения (6) — (9), по существу, равноценны, поэтому целесообразно обобщить значения показателей  $n$  и  $m$  степенных зависимостей скоростей спекания, соответствующих рассмотренным выше механизмам (табл. 2).

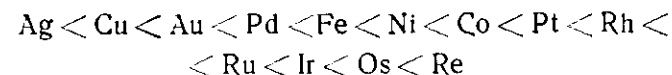
Таблица 2

Значения показателей степенной зависимости некоторых процессов спекания

Механизм спекания	Скоростопределяющая стадия	Показатель степенной зависимости	
		$n$ в уравнениях (6) и (7)	$m$ в уравнениях (8) и (9)
Миграция сферических частиц	Диффузия	8	6
Миграция фасетированных частиц	Диффузия	$>8$	$>6$
Перенос между частицами	Диффузия	5	3
Перенос между частицами	Перенос через границу	4	2
Перенос между частицами	Перенос через газовую фазу	2	1

Кривые роста частиц со всеми показателями, представленными в табл. 2, наблюдались экспериментально в различных исследованиях, которые рассмотрены в обзоре [80].

В целом можно ожидать, что спекание по любому из первых четырех механизмов протекает тем медленнее, чем выше энергия когезии металла, поэтому стабильность металлов, представляющих интерес в качестве нанесенных дисперсных катализаторов, увеличивается в ряду



Однако если преобладает механизм переноса через газовую фазу, то при переносе кислородсодержащих молекул важным параметром является их равновесное давление и последовательность устойчивости металлов к спеканию меняется [80]:



К упомянутым выше факторам, усложняющим расчет скорости спекания, относится и дисперсионная устойчивость. В частности, эта устойчивость возрастает, если носитель содержит места, которые более прочно удерживают металлические частицы или атомы, например углубления с таким же радиусом кривизны, какой имеют металлические частицы. Устойчивость увеличивается также при частичном смачивании носителя металлом, см., например, работу [82]. В связи с этим можно было бы добавлять к металлу растворенные или адсорбируемые вещества или модифицировать химическую природу носителя, но первое опасно из-за возможности нежелательного влияния на каталитическую активность металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baetzold R. C., J. Chem. Phys., 55, 4363 (1971); Comments on Solid State Phys., 4, 62 (1972).
2. Prestridge E. B., Yates D. J. C., Nature, 234, 345 (1971).
3. Mitchell J. M., Dept. of Phys. Univ. of Virginia, 1972, private communication.
4. Geus J. W., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 129.
5. Baetzold R. C., Surface Sci., 36, 123 (1972).
6. Van Hardeveld R., Hartog F., Surface Sci., 15, 189 (1969).
7. Allpress J. G., Sanders J. V., Austral. J. Phys., 23, 23 (1970).
8. van Hardeveld R., van Montfoort A., Surface Sci., 4, 396 (1966).
9. Schlosser E. G., Ber. Bunsen Ges., 73, 358 (1969).
10. Romanowski W., Surface Sci., 18, 373 (1969).
11. Herring C., Phys. Rev., 82, 87 (1951).
12. Herring C., Structure and Properties of Solid Surfaces (R. Gomer and C. S. Smith, eds), Univ. of Chicago Press, Chicago, 1953, p. 5.
13. Nicholas J. F., Austral. J. Phys., 21, 21 (1968).
14. Sundguist B. E., Acta. Met., 12, 67 (1964).
15. Sundguist B. E., Acta. Met., 12, 585 (1964).
16. Winterbottom W. L., Acta. Met., 15, 303 (1967).

17. Pilliar R. M., Nutting J., *Phil. Mag.*, **16**, 181 (1967).
18. Mays C. S., Vermaak J. S., Kuhlmann-Wilsdorf D., *Surface Sci.*, **12**, 134 (1968).
19. Wassermann H. J., Vermaak J. S., *Surface Sci.*, **22**, 164 (1970).
20. Allpress J. G., Sanders J. V., *Surface Sci.*, **7**, 1 (1967).
21. Jaeger H., Mercer P. D., Sherwood R. G., *Surface Sci.*, **11**, 265 (1968).
22. Sanders J. V., CSIRO Division of Tribophysics, 1973, private communication.
23. Kimoto K., Nishida I., *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 940 (1967).
24. Schwoebel R. L., *J. Appl. Phys.*, **37**, 2515 (1966).
25. Bottoms W. R., Morriss R. H., 25th Annual Meeting of Electron Microscopy Society of America, 1967.
26. Ino S., *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 346 (1966).
27. Ino S., Ogawa S., *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 1369 (1967).
28. Winterbottom W. L., *Acta Met.*, **15**, 303 (1967).
29. Hoare M. R., Pal P., *Adv. Phys.*, **20**, 161 (1971).
30. Avery N. R., Sanders J. V., *J. Catalysis*, **18**, 129 (1970).
31. Anderson J. R., Macdonald R. J., Shimoyama V., *J. Catalysis*, **20**, 147 (1971).
32. Полторак О. М., Боронин В. С., *ЖФХ*, **40**, 2671 (1966).
33. Anderson J. R., Shimoyama Y., Fifth Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 695.
34. Ollis D. F., *J. Catalysis*, **23**, 131 (1971).
35. Hoffman D. W., *J. Catalysis*, **27**, 374 (1972).
36. Hilliard J. E., Phase Transformations, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1970, p. 497.
37. Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 975 (1962).
38. Ross P. N., Kinoshita K., Stonehart P., *J. Catalysis*, **32**, 163 (1974).
39. Moore C., Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. 467, Washington, D. C., Vol. 3, 1958, p. 101.
40. Baetzold R. C., *J. Catalysis*, **29**, 129 (1973).
41. Mie G., *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).
42. Doremus R. H., *J. Appl. Phys.*, **35**, 3546 (1964).
43. Горьков Л. П., Элашберг Г. М., *ЖЭТФ*, **48**, 1407 (1965).
44. Dupree R., Smithard M. A., *J. Phys. C.*, **5**, 408 (1972).
45. Евдокимов В. Б., Озерцовский И. Н., Кобозев Н. Н., *ЖФХ*, **26**, 135 (1952); Кобозев Н. Н., Евдокимов В. Б., Зубович Н. А., Мальцев А. Н., *ЖФХ*, **26**, 1349 (1952); Евдокимов В. Б., Кобозев Н. Н., *ЖФХ*, **28**, 362 (1954).
46. Былина Э. А., Евдокимов В. Б., Кобозев Н. Н., *ЖФХ*, **36**, 2552 (1962).
47. Reyerson L. H., Solbakken A., Zuehlke R. W., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1471 (1961).
48. Zuehlke R. W., *J. Chem. Phys.*, **45**, 411 (1966).
49. Kubicka H., *J. Catalysis*, **5**, 39 (1966).
50. Trzebiatowski W., Kubicka H., Silva A., *Roczniki Chem.*, **31**, 497 (1957).
51. Trzebiatowski W., Kubicka H., *Z. Chem.*, **3**, 262 (1963).
52. Czerwonko J., *Phys. Status Solidi*, **30**, 723 (1968).
53. Denton R., Muhlschlegel B., Scalapino D. J., *Phys. Rev. Letters*, **26**, 707 (1971).
54. Dupree R., Forwood C. T., Smith M. J. A., *Phys. Status Solidi*, **24**, 525 (1967).
55. Taupin C., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 41 (1967).
56. Nicolau C., Tom G., Pobichka E., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1430 (1959).
57. Canterford J. H., Collen R., Halides of the Second and Third Row Transition Metals, Wiley, New York, 1968.
58. Mingos D. M. P., *Nature, Phys. Sci.*, **236**, 99 (1972).
59. King R. B., *Prog. in Inorg. Chem.*, **15**, 287 (1972).
60. Anderson J. R., Mainwaring D. E., *J. Catalysis*, **35**, 162 (1974).
61. Collman J. P., Hegedus L. S., Cooke M. P., Norton J. R., Dolcetti G., Marquardt D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1789 (1972).
62. Humenik M., Kingery W. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 18 (1954).
63. Kingery W. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 42 (1954).
64. Pilliar R. M., Nutting J., *Phil. Mag.*, **16**, 181 (1967).
65. Benjamin P., Weaver C., *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 163 (1960); **A261**, 516 (1961); **A274**, 367 (1963).
66. Weaver C., *Chem. and Ind.*, **1965**, 370.
67. De Bruin H. J., Moodie A. F., Warble C. E., *J. Materials Sci.*, **7**, 909 (1972).
68. Moore D. C., Thornton H. R., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **62**, 127 (1959).
69. Mattox D. M., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3613 (1966).
70. Lewis B., *Surface Sci.*, **21**, 273, 289 (1970).
71. Schwab G. M., Block J., Schultze D., *Angew. Chem.*, **71**, 101 (1959).
72. Solymosi F., *Catalysis Res.*, **1**, 233 (1968).
73. Baddour R. F., Deibert M. C., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2173 (1966).
74. Flockhart B. D., Scott J. A. N., Pink R. C., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 730 (1966).
75. Bassei J., Naccache C., Mathieu M. V., Prettre M., *J. Chim. Phys.*, **66**, 1522 (1969).
76. Flockhart B. D., Leith J. R., Pink R. C., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 542 (1969).
77. Nicolau C. S., Thom H. G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **303**, 133 (1960).
78. Schwab G. M., *Surface Sci.*, **13**, 198 (1969).
79. Schwab G. M., Zettler H., *Chimia*, **23**, 489 (1969).
80. Wynblatt P., Gjostein N. A., *Prog. Solid State Chem.*, **9**, 21 (1975).
81. Wynblatt P., Gjostein N. A., *Scripta Met.*, **7**, 969 (1973).
82. Ruckenstein E., Pulvermacher B., *J. Catalysis*, **29**, 224 (1973).
83. Ruckenstein E., Pulvermacher B., *A.I.Ch.E. J.*, **19**, 356 (1973).
84. Gruber E. E., *J. Appl. Phys.*, **38**, 243 (1967).
85. Speight M. V., *J. Nucl. Mat.*, **12**, 216 (1964).
86. Nichols F. A., Mullins W. W., *Trans. ALME*, **233**, 1840 (1965).
87. Nichols F. A., *J. Appl. Phys.*, **37**, 2805 (1966).
88. Schissel P., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1276 (1957).
89. Colton F. A., Haas T. E., *Inorg. Chem.*, **3**, 10 (1964).
90. Figuerus F., Menciaer B., de Mourgues L., Naccache C., Trambouze Y., *J. Catalysis*, **19**, 315 (1970).

## Методы измерения удельной поверхности, размера частиц и пористости

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В данном разделе принимается, что адсорбент или вообще не имеет пористой структуры, или радиусы пор настолько велики, что адсорбция происходит как на «открытой» поверхности. Примеры влияния пор на процесс адсорбции рассматриваются в разд. 3.

Адсорбционные методы измерения удельной поверхности делятся на две группы: одни основаны на определении величины поглощения, соответствующего образованию некоторого характерного состояния адсорбированного слоя, так что при умножении количества адсорбированных в этом состоянии молекул на эффективную площадку, приходящуюся на одну молекулу, сразу получается величина общей удельной поверхности; в другой группе методов значение эффективной площадки, приходящейся на одну молекулу, в явном виде не используется. Адсорбция с образования монослоя относится к методам первой группы.

Определение емкости монослоя  $n_m^s$  всегда проводят, согласуя экспериментальные данные с той или иной моделью процесса адсорбции. Часто необходимо провести раздельное определение удельной поверхности образца, состоящего из нескольких фаз. В этом случае стараются использовать специфичную адсорбцию, величина которой на разных фазах различается. Вместе с тем поверхность отдельной фазы может быть в значительной мере энергетически неоднородна из-за различий кристаллографического и топографического характера. Поэтому, исследуя многофазный образец, необходимо выбирать адсорбаты, адсорбция которых на разных фазах сильно различается, т. е. использовать хемосорбцию различных газов.

### ФИЗИЧЕСКАЯ АДОРБЦИЯ ГАЗОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для измерения общей удельной поверхности образца требуется неспецифичная физическая адсорбция. В действительности не существует адсорбата, теплота адсорбции которого хотя бы в некоторой степени не зависела бы от природы адсорбента. Все же наиболее подходящим для этих целей является адсорбция таких широко используемых неполярных молекул, как инертные газы и азот. Однако, если образец содержит фазу металла, применять азот нецелесообразно, так как на некоторых металлах азот хемосорбируется. Среди инертных газов наиболее

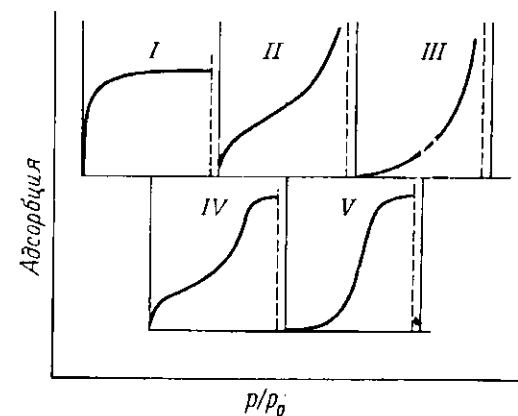


Рис. 1. Пять основных типов изотерм физической адсорбции. Вертикальные пунктирные линии соответствуют  $p/p_0 = 1$ .

пригодны аргон и кrypton, их можно применять в требуемых интервалах температуры и давления (ср. табл. 1). В некоторых случаях, когда необходимо измерить небольшую удельную поверхность, лучше всего использовать ксенон, так как при прочих равных условиях он имеет низкую упругость пара, и поэтому поправка на мертвый объем снижается.

Характер изотерм физической адсорбции может сильно различаться. Основные типы изотерм приведены на рис. 1. В большинстве случаев при физической адсорбции переход от заполнения ниже монослойных к заполнениям выше монослойных происходит плавно. Вследствие этого изотерма I типа, отвечающая уравнению Ленгмюра, не имеет большого практического значения для измерения удельной поверхности методом физической адсорбции. Применение уравнения адсорбции Ленгмюра к участку кривой, отвечающему низкому давлению, из-за существования переходной области, как правило, ограничивает точность

определения удельной поверхности, за исключением особых случаев, когда теплота адсорбции в первом слое значительно выше, чем в последующих, как, например, при адсорбции ксенона и криптона на чистых поверхностях переходных металлов. Изотермы II и III типов относятся к физической адсорбции на «открытой» поверхности адсорбентов. Изотермы IV и V типов применимы к пористым адсорбентам и рассматриваются в разд. 3.

Для адсорбции на «открытой» поверхности уравнение БЭТ имеет вид

$$n^s = \frac{n_m^s C p}{(p_0 - p) [1 + (C - 1) p/p_0]}, \quad (1)$$

где  $n^s$  — количество газа, адсорбированного при равновесном давлении  $p$ ;  $p_0$  — давление паров адсорбата в конденсированном состоянии при температуре адсорбции;  $C$  — константа, связывающая теплоту адсорбции в первом слое ( $\Delta H_1$ ) и теплоту конденсации адсорбата  $\Delta H_c$ :

$$C = \mathcal{A} \exp [(\Delta H_c - \Delta H_1)/RT], \quad (2)$$

где  $\mathcal{A}$  — константа, которая приблизительно равна отношению сумм по состоянию внутренних степеней свободы молекулы в первом адсорбированном слое и молекулы в конденсированном состоянии ( $j_s/j_c$ ).

Уравнение БЭТ можно записать несколько иначе:

$$\frac{p}{n^s (p_0 - p)} = \frac{(C - 1)}{n_m^s C} \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m^s C}. \quad (3)$$

Если эту зависимость изобразить графически в координатах  $p/(p_0 - p)n^s - p/p_0$ , то она представляет собой прямую линию.

Величину  $n_m^s$  можно получить из тангенса угла наклона, равного  $(C - 1)/Cn_m^s$  и отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, равного  $1/n_m^s C$ .

Поверхность адсорбента  $S$  равна

$$S = a_m n_m^s, \quad (4)$$

где  $a_m$  — эффективная площадка, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в заполненном монослое.

Константа  $C$  определяет форму изотермы. Чем больше  $C$ , тем форма изотермы ближе к II типу (рис. 1), чем меньше  $C$ , тем форма ближе к III типу. Однако только изотермы II типа приводят к надежным значениям  $n_m^s$ ; к счастью, инертные газы и азот обычно дают изотермы этого типа. Причина, по которой

изотермы III типа менее удовлетворительны, состоит в том, что в этом случае наблюдается тенденция к образованию второго и последующего слоев еще до момента заполнения первого слоя; другими словами, образование монослоя еще менее выражено, чем для изотерм II типа. В большинстве случаев уравнение БЭТ выполняется в интервале  $p/p_0 = 0,05 - 0,3$ . Однако иногда, в частности при адсорбции криптона (при 77 К) и ксенона (при 90 К) на чистых поверхностях переходных металлов, адсорбция в основном завершается при  $p/p_0 < 0,05$ .

Если  $C \gg 1$ , уравнение (1) переходит в

$$\frac{p}{n^s (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^s} \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

и тогда зависимость  $p/(p_0 - p)n^s$  от  $p/p_0$  проходит через начало координат. Поэтому тангенс угла наклона, дающий величину  $n_m^s$ , можно определить из единственной экспериментальной точки, в то время как при использовании уравнения (1) необходимо минимум две точки. Конечно, на практике, чтобы повысить точность измерений, получают большее количество экспериментальных точек.

Некоторые параметры газов, используемых при измерении поверхности по БЭТ, представлены в табл. 1. Хотя в таблице и рекомендуются определенные значения  $a_m$ , необходимо отметить, что часто величина  $a_m$  до некоторой степени зависит от природы адсорбента. Этот вопрос рассматривали Янг и Кроуэл [3], а также Андерсон и Бейкер [4], Грег и Синг [2]. Если потенциальная энергия адсорбированных молекул не зависит от их положения на поверхности, плотность упаковки монослоя определяется вандерваальсовыми размерами адсорбированных молекул и тогда логично оценивать величину  $a_m$  из плотности адсорбата в жидком или твердом состоянии. Однако нельзя быть полностью уверенным в том, что плотность упаковки монослоя такая же, как в объеме, особенно если речь идет о несферических молекулах. Кроме того, если энергия взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом периодически изменяется вдоль его поверхности и величина ее превышает  $RT$ , плотность упаковки монослоя может определяться относительным расположением адсорбционных центров («решеточная» упаковка [4]) и величина  $a_m$  будет больше, чем это следует из вандерваальсового размера адсорбированной молекулы. Это особенно наглядно показано на примере адсорбции криптона и ксенона на чистых поверхностях переходных металлов при 77 или 90 К. Поэтому в таких случаях при выборе наиболее подходящих значений  $a_m$  следует обращаться к первоисточникам (главным образом к работам [4, 5], а также [6, 7]). Тем не менее общий



Таблица 1

Некоторые газы, используемые для определения поверхности по БЭТ

Газ	Характерная температура адсорбции, К	Давление насыщенных паров $p_0$ при температуре адсорбции, Па	$a_m$ , нм <sup>2</sup> /мол.	
			диапазон	оптимальное среднее значение <sup>a</sup>
Азот	77	1,013·10 <sup>5</sup> при 77,4 К (ж)	0,13—0,20	0,16 <sub>0</sub> <sup>b</sup>
Аргон	77	2,78·10 <sup>4</sup> при 77,4 К (тв)	0,13—0,17	0,15 <sub>0</sub>
Криптон	77	2,67·10 <sup>2</sup> при 77,4 К (тв)	0,17—0,22	0,20 <sub>0</sub>
	90	2,70·10 <sup>3</sup> при 90,2 К (тв)		
Ксенон	90	8,25 при 90,2 К (тв)	0,18—0,27	0,23 <sub>0</sub>
	90	1,08·10 <sup>4</sup> при 90,2 К (тв)	0,15—0,17	0,16 <sub>0</sub>
Метан	90	1,013·10 <sup>5</sup> при 272,7 К (ж)	0,32—0,57	0,44 <sub>0</sub>
<i>n</i> -Бутан	273	1,013·10 <sup>5</sup> при 194,7 К (тв)	0,14—0,20	0,20 <sub>0</sub>
Двуокись углерода	195			

<sup>a</sup> Рекомендуемые значения получены на основе данных [1, 2] и округлены в соответствии с их абсолютной точностью; относительная точность их выше и требует сохранения третьей значащей цифры.

<sup>b</sup> Часто используют значение 0,162 нм<sup>2</sup>/мол.

вывод состоит в том, что целесообразно избегать применения адсорбатов, форма молекул которых значительно отличается от сферической (например, двуокись углерода, *n*-бутан), и по возможности стараться выбирать температуру, препятствующую «решеточной» упаковке адсорбированных молекул. В большинстве случаев наилучшими адсорбатами являются, по-видимому, азот и аргон (при 77,4 К) и криптон (при 90,2 К).

В методе Гаркинса и Юра [8] используется следующее уравнение адсорбции:

$$\ln(p/p_0) = d - f/(n^s)^2, \quad (6)$$

где  $d$  и  $f$  — константы. Удельная поверхность пропорциональна  $f^{1/2}$ .

$$S = kf^{1/2}, \quad (7)$$

константа  $k$  первоначально оценивалась путем калибровки по веществу с известной удельной поверхностью. На самом деле,  $k$ , почти так же как  $a_m$ , в основном зависит от природы адсорбата и в меньшей степени от природы адсорбента. Между па-

раметрами уравнений БЭТ и Гаркинса—Юра установлена зависимость [3]

$$n_m^s = Ff^{1/2}, \quad (8)$$

$$k = 0,269Fa_m. \quad (9)$$

где  $F$  приблизительно равна единице, но несколько зависит от параметра  $C$  в уравнении БЭТ. Метод Гаркинса—Юра уступает методу БЭТ, так как член  $1/(n^s)^2$  в уравнении (6) весьма чувствителен к небольшим экспериментальным колебаниям величины  $n^s$ , кроме того, интервал значений  $p/p_0$ , в котором изотерма Гаркинса—Юра линейна, непостоянен и на изотерме может наблюдаться несколько линейных участков.

Для расчета  $n_m^s$  применяются, хотя не так широко, как уравнение БЭТ, и другие уравнения адсорбции, например уравнения Хюттига [9, 10], Лопес-Гонзалеса и Дитца [11], Хюттига и Теймера [12], а также Кроуфорда и Томпкинса [13] и Гаркинса и Юра [14]. Все это, в сущности, эмпирические методы и никаких преимуществ перед БЭТ они не имеют.

Грег [15] рассматривает адсорбционный слой при заполнении ниже монослойного как двумерный газ, однако из-за трудностей, связанных с выбором подходящих значений эффективной молекулярной площадки, точность определения удельной поверхности (при сравнении с методом БЭТ) оказалась небольшой.

Существует два основных метода, в которых не используется в явном виде значение эффективной молекулярной площадки. В первом адсорбцию проводят в области малых заполнений, когда величина адсорбции пропорциональна давлению:

$$n^s = k_r p S, \quad (10)$$

где  $k_r$  — константа Генри. Предпринимались попытки провести расчет  $k_r$  ab initio [16—25], но такие расчеты неадекватны практической оценке величины  $S$ . Авторы второго такого метода Баркер и Эверет [17] используют представление о том, что объем, доступный для неадсорбируемого газа (например, гелия при высокой температуре), меньше, чем кажущееся значение объема, на величину  $SD$ , где  $D$  — минимальное расстояние между центрами атомов адсорбата и адсорбента. Этот метод, требующий измерения небольших отклонений от закона Генри, предполагает прецизионное определение объемов газа и проведение теоретического расчета  $D$ , точность которого не всегда удовлетворительна. В целом этот подход не дает хорошего согласия с методом БЭТ.

## ХЕМОСОРБЦИЯ ГАЗОВ. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

### Удельная поверхность металла

Селективность адсорбции, требуемая при определении удельной поверхности металла в многокомпонентных (например, нанесенных) металлических катализаторах, достигается при условии, что газ в основном хемосорбируется на поверхности металла, а адсорбция на поверхности неметаллического компонента относительно мала (в идеальном случае равна нулю). Если катализатор состоит только из металла, вопрос о дифференциации компонентов, естественно, не возникает и удельную поверхность металла, равную общей удельной поверхности образца, можно измерить методом физической адсорбции или хемосорбции. Однако каждому методу присущи свои особенности. Если используется хемосорбция, должен быть хорошо известен химический состав поверхности, с тем чтобы можно было говорить об определенной стехиометрии адсорбции. В то же время, если удельная поверхность невелика, неточность из-за поправки на мертвый объем при хемосорбции меньше, так как значительно ниже давление газа. Наиболее широко исследована хемосорбция водорода, окиси углерода и кислорода, иногда применяются и другие вещества, например окись азота, этилен, бензол, сероуглерод, тиофен, тиофенол.

При использовании хемосорбции для определения величины поверхности требуется знать стехиометрию хемосорбции, отвечающую монослойному заполнению ( $X_m$ ), т. е. *среднее число поверхностных металлических атомов, связывающих при хемосорбции одну молекулу адсорбата\**, а также  $n_s$  — число атомов металла, приходящихся на единицу поверхности. Таким образом, если  $n_m^s$  — суммарное поглощение адсорбата, отвечающее монослойной хемосорбции, общая поверхность  $S$  равна

$$S = n_m^s X_m / n_s, \quad (11)$$

где  $n_m^s$  выражено в молекулах; если же величина адсорбции газа выражается в  $\text{дм}^3$  (НТД), правую сторону уравнения необходимо умножить на  $2,687 \cdot 10^{22}$ . Отметим, что стехиометрия хемосорбции относится к *молекуле* адсорбата, так что когда речь идет о диссоциативной адсорбции, например, водорода, если каждый хемосорбированный атом водорода связывается с одним поверхностным атомом металла,  $X_m = 2$ .

\* Такое определение  $X_m$  принято потому, что сложные молекулы могут при хемосорбции распадаться с образованием поверхностных групп разного химического состава.

Для адсорбентов, представляющих собой монокристаллы, величина  $n_s$  определяется кристаллографией их поверхности. Необходимые данные приведены в табл. 1 и уравнениях (1) и (2) гл. 3, а также в табл. 1 приложения 1, где представлены параметры решеток металлов. В случае поликристаллических металлов, как в массивном, так и в дисперсном виде, этих данных недостаточно, так как  $n_s$  зависит от структуры поверхности. Однако в качестве рабочей гипотезы обычно принимают, что поверхность таких металлов состоит из равных долей главных низкоиндексных граней. Для металлов, представляющих наибольший интерес в качестве катализаторов, полученные таким образом значения  $n_s$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация атомов на поверхности  
поликристаллических металлов ( $n_s$ )

Металла	$n_s \cdot 10^{-19}, \text{ м}^{-2}$	Металл	$n_s \cdot 10^{-19}, \text{ м}^{-2}$
Ag	1,15	Os	1,59
Au	1,15	Pd	1,27
Co	1,51	Pt	1,25
Cr	1,63	Re	1,54
Cu	1,47	Rh	1,33
Fe	1,63	Ru	1,63
Ni	1,16	Ta	1,25
Ir	1,30	Th	0,74
Mn	1,40	Ti	1,35
Mo	1,37	V	1,47
Nb	1,24	W	1,35
Ni	1,54	Zr	1,14

На хемосорбционные свойства металлов влияют многочисленные факторы, в том числе присутствие на поверхности адсорбированных примесей, кристаллографическая неоднородность поверхности, перестройка поверхности при адсорбции, внедрение или растворение адсорбата в объеме адсорбента, размер частиц металла, природа носителя. Мы не ставим себе целью детально рассмотреть данные по хемосорбции газов, а лишь хотим обратить внимание читателя на основные особенности использования хемосорбции для определения удельной поверхности металлов.

### Абсорбция водорода металлами

Ряд металлов или поглощают водород с образованием истинных растворов, содержащих растворенные атомы водорода, или образуют гидриды. Такого рода данные суммированы в работах [26—28], здесь же рассматриваются только основные особенности процесса, имеющие отношение к применению хемосорбции водорода для определения удельной поверхности.

К металлам, определенно образующим с водородом истинные растворы, относятся Al, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Ag и Pt. Растворимость водорода во всех этих металлах умеренна, изменяется пропорционально  $p_{H_2}^{1/2}$  и увеличивается (исключение составляет марганец, образующий сложную систему фаз с минимальной растворимостью при 820 К) с ростом температуры (рис. 2). Для всех металлов, кроме марганца, растворимость водорода при его давлении, равном 101 кПа (1 атм), при экстрapolации к 273 К составляет менее  $10^{-3}$  ат. %.

Ряд металлов образует гидриды. Щелочные и щелочноземельные металлы дают солеобразные гидриды, такие, как NaH и CaH<sub>2</sub>. Однако значительное количество переходных металлов часто образует нестехиометрические гидриды, в том числе Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Ce, La, редкоземельные металлы и Pd. Абсорбция водорода этими металлами часто может быть значительной, с ростом температуры и понижением давления она уменьшается; однако пропорциональность абсорбции  $p_{H_2}^{1/2}$  нередко ограничена узким интервалом состава и температуры и соблюдается обычно при более высоких температурах и более низких концентрациях. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что при комнатной температуре и давлении водорода 101 кПа абсорбция может достигать 30—75 ат. %.

Надежные данные по абсорбции водорода благородными металлами, кроме платины и палладия, вероятно, отсутствуют. Старые данные, цитируемые Дэшманом [26], несомненно, сильно завышены из-за адсорбции на высокодисперсных образцах металлов и взаимодействия с примесями. По-видимому, абсорбция водорода этими металлами, т. е. Rh, Ir, Ru и Os, — величина того же порядка или даже ниже, чем абсорбция платиной.

### Основные особенности хемосорбции водорода

Рассмотрим на примере адсорбции водорода на платине и никеле, с какими осложнениями приходится сталкиваться при изучении адсорбции водорода на металлах.

Хемосорбция водорода на разных гранях кристалла существенно различается, однако при определении удельной

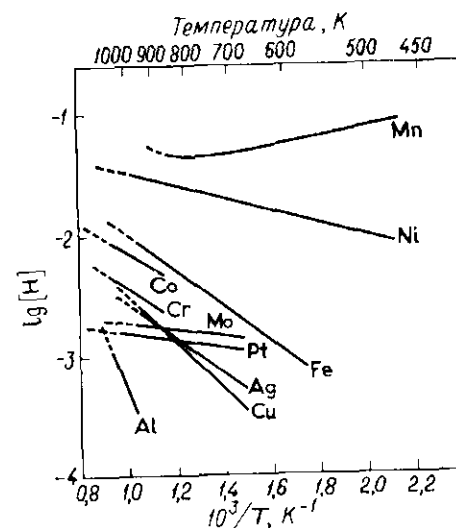


Рис. 2. Зависимость растворимости водорода в металлах от температуры [26]. Давление водорода 101 кПа (1 атм); концентрация водорода дана в атомных процентах.

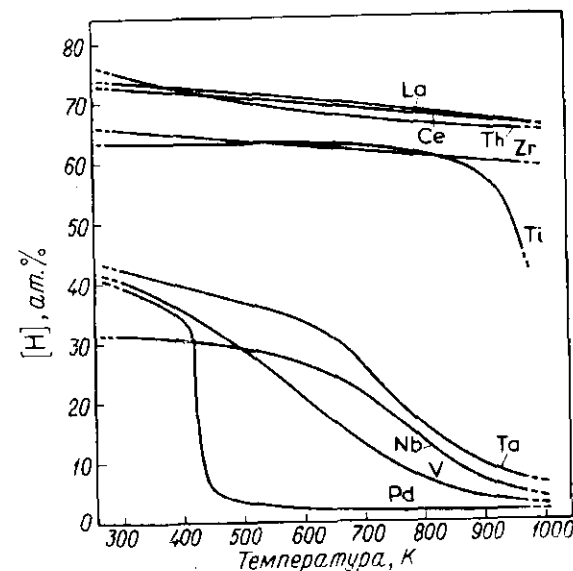


Рис. 3. Зависимость количества абсорбированного водорода от температуры [26]. Давление водорода 101 кПа (1 атм).

поверхности это не имеет, как правило, большого значения. Установлено [29, 30], что на гранях (111) и (100) кристалла платины хемосорбция водорода не идет быстро. Это обусловлено низким значением коэффициента прилипания, в результате чего при низких давлениях водорода ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$  Па, или  $\sim 10^{-4}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) адсорбция протекает настолько медленно, что ее сложно наблюдать. Если на поверхности в основном гладких граней (111) имеются монокристаллические ступеньки, они становятся центрами быстрой хемосорбции водорода и, так как адсорбированный водород может в процессе поверхностной диффузии переходить с этих ступенек на террасы, заключенные между ступеньками, в целом наблюдается значительное увеличение коэффициента прилипания [31]. По-видимому, ступеньки на грани (111) более активны, чем ступеньки на грани (100) (ср. рис. 17 гл. 3). Однако, ввиду того что большие кристаллические грани (111) и (100) с низкой концентрацией ступенек или других дефектов можно получить только специальными методами, во всех остальных случаях, когда эти специальные методы не применяют, хемосорбция водорода, по-видимому, легко протекает на всей поверхности. Этот вывод согласуется с поведением чистых поликристаллических образцов платины, а также никеля, которые быстро (от нескольких секунд до минуты) адсорбируют водород с образованием монослоя адатомов. Термин «монослой» характеризует количество поглощенного водорода, отвечающее участку насыщения изотермы адсорбции, где  $X_m \approx 2$ . Уже давно обсуждается вопрос о возможности дальнейшей слабой адсорбции водорода при его высоком давлении после заполнения монослоя, а также о значении медленного поглощения в этих условиях и влиянии структуры адсорбента в случае использования напыленных металлических пленок. Хотя влияние указанных факторов нельзя исключить полностью (например, при 77 К на платине [32]), данное выше определение монослойного покрытия вполне пригодно для настоящего обсуждения.

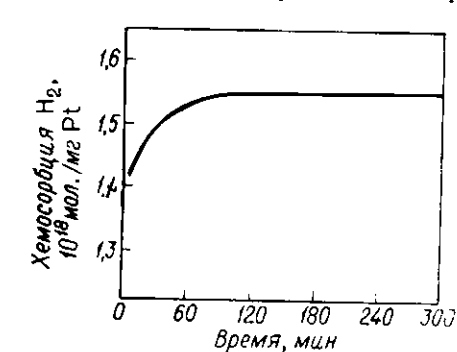


Рис. 4. Медленная хемосорбция водорода при 523 К и 26,7 кПа (200 мм рт. ст.) на Pt (1%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  [33]. Катализатор предварительно восстановлен водородом и откачан при 770 К.

Нанесенным дисперсным образцам всегда присуща значительная по сравнению с массивными металлами составляющая

медленного поглощения, которое длится от нескольких десятков минут до нескольких часов. Медленное поглощение является активированным процессом и проявляется только при достаточно высоких температурах (например,  $> 77$  К). Примеры медленного поглощения приведены на рис. 4 и 5. Однако необходимо подчеркнуть, что истинная продолжительность медленной адсорбции как правило, зависит от типа образца и его предыстории. Например, медленное поглощение водорода высокодисперсной платиной на  $\gamma$ -окиси алюминия при 520 К нередко в основном завершается приблизительно за 10 мин.

Кроме наличия медленного поглощения, адсорбция водорода на дисперсных образцах в отличие от адсорбции на массивных адсорбентах характеризуется тем, что изотерма достигает насыщения, как правило, при значительно большем равновесном давлении. Это видно, например, из данных рис. 6. Так, если принять, что давление, отвечающее насыщению никелевой пленки (предположим, при 300 К), — величина того же порядка, что и для изотермы при 90 К, получим, что это давление намного ниже, чем отвечающее насыщению образца никеля на двуокиси кремния при 291 К.

В большинстве случаев диффузию газа через поры катализатора нельзя считать главным фактором, вызывающим медленную хемосорбцию. То, что диффузия не может быть стадией, определяющей скорость процесса, следует, в частности, из характера изменения поглощения во времени (отсутствие пропорциональности  $t^{1/2}$ ), существования составляющей быстрого поглощения (что особенно важно), сильной зависимости скорости от химической природы газа, большого промежутка времени, в течение которого часто наблюдается медленная хемосорбция, а также величины наблюдаемой энергии активации медленного поглощения, которая нередко намного больше, чем энергия активации диффузии газа ( $10$ — $15$  кДж/моль).

Такое поведение водорода при адсорбции на дисперсных нанесенных металлических катализаторах может объясняться разными причинами. Возможно, оно обусловлено присутствием

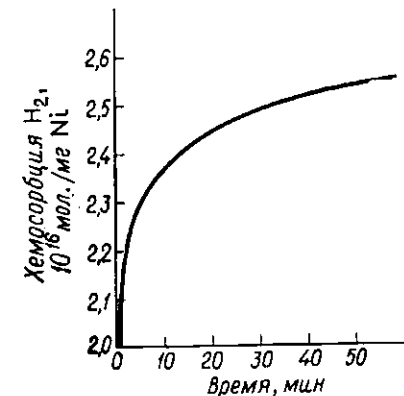


Рис. 5. Медленная хемосорбция водорода при 303 К и 26 кПа (196 мм рт. ст.) на Ni (30%) —  $Al_2O_3$  [34]. Катализатор предварительно восстановлен водородом и откачан при 660 К.

примесей на поверхности металла. Не исключено совместное влияние металлических частиц и носителя, и поэтому при определении удельной поверхности металла необходимо прежде всего выяснить, локализован ли адсорбированный при медленной хемосорбции водород на металле или на носителе. Процесс медленной хемосорбции может зависеть от условий эксперимента, а может отражать свойства небольших металлических частиц. Рассмотрим эти факторы по порядку.

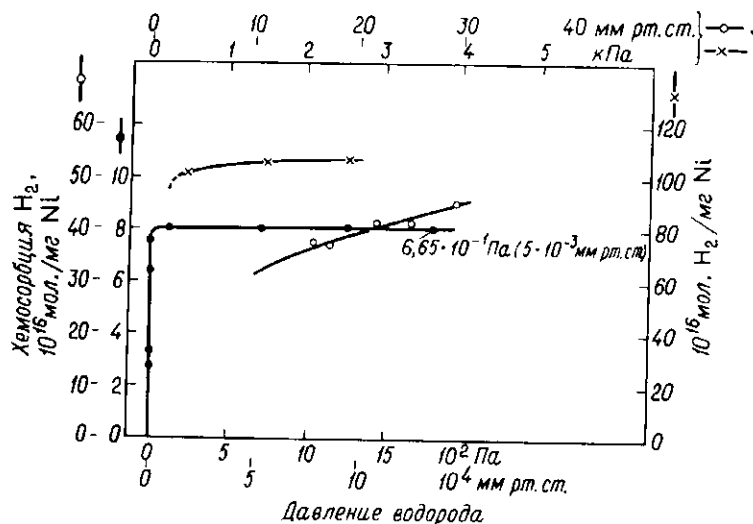


Рис. 6. Изотермы адсорбции водорода на никеле.

● 90 К, напыленная никелевая пленка [35]; ○ 190 К, Ni (10%) — алюмосиликат [36]; × 291 К, Ni (10%) — SiO<sub>2</sub> [37]. Катализаторы Ni — алюмосиликат и Ni — SiO<sub>2</sub> восстановлены водородом и откачаны при 720 и 640 К соответственно.

На адсорбцию газов на платине и никеле может влиять ряд потенциально возможных поверхностных загрязнений. Прежде всего на поверхности образца может содержаться кислород, особенно если образцы в процессе обработки нагреваются на воздухе или в кислороде. Методами ДМЭ и оже-спектроскопии получены надежные данные о том, что, если образец, в частности массивная платина, допускает высокотемпературную обработку при удалении поверхностного кислорода газообразным водородом, образуется атомночистая поверхность [38]. Однако не весь кислород на поверхности платины реагирует одинаково легко. Так, при адсорбции кислорода на чистой поверхности поликристаллической платины при 195 К быстро адсорбируется около 95% общего количества, а остальная часть поглощается мед-

ленно — в течение нескольких десятков минут [39]. Медленное поглощение обусловлено медленным процессом внедрения кислорода, вероятно по обменному механизму. Внедренный кислород имеет пониженную реакционную способность и не взаимодействует, например, с газообразным водородом при 195 К, в то время как быстро адсорбированный кислород в этих условиях вступает в реакцию с водородом; при 393 К внедренный кислород медленно взаимодействует с водородом. С ростом температуры взаимодействия в системе платина — кислород степень внедрения кислорода повышается и соответственно увеличивается температура, необходимая для удаления кислорода водородом. Тем не менее, как было показано, при температуре  $\geq 800$  К кислород при взаимодействии с водородом удаляется полностью. Эта температура достаточна также для десорбции хемосорбированного водорода в вакууме. Следовательно, полностью удалить поверхностный кислород из дисперсных нанесенных платиновых катализаторов обработкой их водородом можно при наивысших температурах восстановления, которые еще можно применять, не опасаясь изменения пористой структуры носителя или значительного спекания металлических частиц, а именно максимум при 770—820 К. Восстановление дисперсных образцов платины без носителя при такой температуре, несомненно, приведет к сильному их спеканию. На практике температура, применяемая для восстановления водородом дисперсных платиновых катализаторов, обычно составляет 470—670 К, поэтому логично заключить, что в этих условиях часть поверхностного кислорода все же остается. Сера при обработке платины водородом удаляется с поверхности образца труднее, чем кислород. В массивном металле сера может находиться в растворенном виде, тогда как в дисперсную платину сера может попадать в процессе приготовления образцов, например в результате восстановления водородом примесей сульфатов. Хлор при восстановлении водородом удаляется, по-видимому, так же легко, как кислород. Массивные образцы платины часто загрязнены углеродом, растворенным в них или образующимся при разложении углеродсодержащих остаточных газов на металлической поверхности. Проблема удаления углерода с поверхности тугоплавких металлов относительно сложна, так как обработка водородом здесь неэффективна. Методы удаления углерода рассмотрены в гл. 3. Высокотемпературная обработка платины последовательно кислородом и водородом дает вполне удовлетворительные результаты. Поэтому, вероятно, загрязнение углеродом не создает серьезных проблем в случае дисперсных платиновых катализаторов на окисных носителях, если в процессе приготовления их нагревают на воздухе или в кислороде. Однако, если в качестве носителя применяют уголь, вероятность

загрязнения поверхности металла углеродом весьма высока [40, 41]. Большую часть углерода с поверхности таких катализаторов можно удалить тщательной обработкой кислородом (например, 15 мин при 20 кПа, или  $\sim 150$  мм рт. ст., и 620 К) с последующим восстановлением водородом [40]. Влияние примеси углерода на адсорбцию газов носит сложный характер. Коэффициент прилипания водорода на массивной платине, по крайней мере при низком содержании углерода, сильно не меняется [38, 42]; однако адсорбция кислорода весьма чувствительна к примеси углерода, и с увеличением его концентрации коэффициент прилипания кислорода резко снижается. Примеси углерода, по-видимому, увеличивают суммарное поглощение водорода дисперсными катализаторами платина—углеродный носитель [40, 43]. В основном увеличение поглощения связано с перетеканием водорода, который сначала адсорбируется на металле и затем переходит на поверхность углеродного носителя; углеродные примеси образуют, вероятно, мостики между частицами металла и носителем, способствующие перетеканию. Несмотря на то что медленное поглощение водорода часто наблюдается на дисперсных нанесенных образцах платины, приготовленных в условиях, не исключающих присутствие поверхностных примесей, следует отметить, что медленная адсорбция присуща также образцам, уровень примесей в которых, как можно ожидать из условий их приготовления, должен быть весьма низок. Примерами служат данные Грубера [33] (ср. рис. 4) и Спендела и Будара [44], которые прокаливали образцы на воздухе и восстанавливали их водородом при 770 К. Более того, относительная величина медленной адсорбции снижается с увеличением среднего размера частиц платины, и в то же время она относительно мала на образцах платиновой черни [33], хотя в этих образцах могло содержаться довольно много поверхностных примесей.

Решить проблему загрязнения дисперсных никелевых катализаторов гораздо сложнее, чем в случае платины. Сравнение данных по хемосорбции водорода на напыленных пленках [35, 45—47], некоторых типичных нанесенных катализаторах [52—54] и порошке никеля [51, 52] проведено Робертсом [51, 52]. Значительная медленная хемосорбция наблюдается для двух типов образцов: порошка никеля и нанесенного никеля. С увеличением степени очистки поверхности и первого и второго катализатора величина медленной адсорбции снижается (но только снижается).

Степень влияния поверхностных загрязнений на адсорбционные характеристики других дисперсных металлических катализаторов можно только качественно (скорее даже только примерно) оценить, исходя из имеющихся термодинамических данных. Некоторые такие данные, представленные в табл. 1 гл. 4

позволяют сделать следующие выводы. Палладий, иридий, родий, рутений, осмий(?) и серебро, по-видимому, сравнимы в этом отношении с платиной; получить не содержащие примесей никель, железо и кобальт труднее, чем платину; медь(?) и рений занимают промежуточное положение. Хотя эти выводы основаны на результатах восстановления объемной фазы окислов, аналогичное заключение об относительной реакционной способности справедливо и при рассмотрении взаимодействия между газообразным водородом и хемосорбированным кислородом [39, 53].

Однако на поверхности металлических частиц, нанесенных даже на окисные носители, кроме рассмотренных выше типов примесей, может находиться некоторое количество мигрирующего туда носителя, препятствующего ее восстановлению водородом. Такое предположение, в частности, выдвигалось при исследовании нанесенных никелевых катализаторов (ср. гл. 4), но вполне возможно, что миграция носителя — общее явление, оказывающее влияние на характер адсорбции водорода.

Рассмотрим взаимное влияние металла и носителя. Предполагается [33], что на высокодисперсных образцах платины большинство адсорбируемых молекул водорода находит два вакантных адсорбционных центра на одной и той же частице, но при высокой степени заполнения достигается такое состояние, когда на данной частице остается только одно доступное место, и второй атом адсорбируемой молекулы должен мигрировать или к носителю, или по поверхности носителя к соседней частице платины. Оба эти процесса протекают медленно и активированно, причем весь медленно адсорбируемый водород или половина его удерживается металлом. Можно считать, что изолированные адсорбционные центры возникают или потому, что на данной частице остается только один центр адсорбции, или вследствие того, что из-за неоднородного характера энергии связи атома водорода на данной частице образуется несколько таких центров.

Если принять, что каждой частице соответствует только один изолированный центр, то полученная в результате модель будет предсказывать слишком небольшое медленное поглощение. Например, для частицы диаметром 2 нм один вакантный центр соответствует только 0,3% общего количества поверхностных атомов, в то время как для очень небольшого кластера, предположим из шести атомов, один вакантный центр составляет (номинально) приблизительно 17% общего числа центров. Эти цифры следует сопоставить с данными, показывающими, что для нанесенных платиновых катализаторов со средним размером частиц значительно большим, чем соответствующий шести атомам, доля медленного поглощения обычно составляет около 10%.

Возможен также и другой подход — можно рассматривать медленную адсорбцию как перетекание водорода на носитель, которое совершенно не вносит вклада в адсорбцию на металле. Следует отметить, что перетекание водорода — установленное явление. Оно наглядно проявляется при адсорбции водорода на катализаторах платина — углеродный носитель. Например, адсорбция при 620 К и 40—80 кПа ( $\sim 300$ —600 мм рт. ст.) дает суммарное количество атомов водорода (за вычетом адсорбции на носителе), превышающее *общее* количество атомов платины в образце в 3—10 раз [43]. Кроме того, платина, диспергированная на окиси вольфрама (VI), значительно увеличивает скорость восстановления оксида водородом из-за перетекания адсорбированного водорода [54]. Явление перетекания наблюдается также при адсорбции кислорода, так, в частности, перетеканием объясняется увеличение скорости окисления угля в присутствии дисперсной платины [55]. Однако поверхностная подвижность адсорбированного кислорода значительно ниже, чем адсорбированного водорода, и в целом перетеканием адсорбированного кислорода в условиях, используемых при определении удельной поверхности металла по хемосорбции кислорода, можно пренебречь.

Хотя перетекание водорода может быть существенным, если применяются углеродные носители, для окисных носителей — двуокиси кремния, окиси алюминия и цеолитов — влияние этого явления обычно мало. Например, Холл и Лютински [56] для раздельного определения водорода на поверхности металла и носителя в катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали температурную зависимость обмена поверхностного водорода с газообразным дейтерием. Носитель представлял собой смесь η- и γ-окиси алюминия с удельной поверхностью 140 м<sup>2</sup>/г. Этот метод дал почти такое же количество хемосорбированного на платине водорода (после адсорбции до равновесного состояния и откачивания при 77 К или при комнатной температуре), какое получается при измерении поглощения при 520 К и 32 кПа ( $\sim 240$  мм рт. ст.); по крайней мере последние измерения приводят к несколько меньшим значениям поглощения.

Перейдем теперь к адсорбции водорода. Прежде всего целесообразно рассмотреть данные рис. 4 и 5 с учетом растворимости водорода (рис. 2). Количество медленно адсорбированного водорода на катализаторе Pt/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 523 К и 26,7 кПа (200 мм рт. ст.) составляет около  $2 \cdot 10^{17}$  мол./мг Pt (рис. 4); рис. 2 показывает, что максимальное количество водорода, растворяющегося в платине в указанных условиях, приблизительно равно  $4 \cdot 10^{-4}$  ат.%, или  $6,17 \cdot 10^{12}$  мол./мг Pt, т. е. составляет менее 10<sup>-2</sup>% общего количества медленно адсорбирующегося водорода. Если используется катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

количество растворенного водорода также не превышает 10<sup>-2</sup>% медленно поглощенного водорода (рис. 5). Таким образом, в обоих случаях данные по растворимости свидетельствуют о пренебрежимо малом вкладе адсорбции водорода металлом в процесс медленного поглощения. Этот вывод можно распространить и на все другие металлы, приведенные на рис. 2 (возможно, кроме марганца), а также на другие благородные металлы, кроме палладия. Для палладия получены достаточные кинетические данные по адсорбции (см. например, работу [26]), позволяющие приближенно оценить время достижения адсорбционного равновесия. Для частиц диаметром 20 нм, давления водорода 133 Па (1 мм рт. ст.) и комнатной температуры это время примерно равно 10 мин, что сравнимо с продолжительностью медленного поглощения на дисперсном катализаторе. Поверхностные примеси снижают скорость адсорбции.

В целом настоящее обсуждение позволяет сделать следующие выводы. При условии тщательного восстановления дисперсного нанесенного металла типа платины, растворимость водорода в которой мала, характерные особенности адсорбции водорода на таком катализаторе в основном обусловлены присутствием вещества носителя на поверхности металлических частиц и (или) свойствами небольших частиц металла. Оценить относительный вклад этих факторов с достаточной определенностью не представляется возможным, однако в этом отношении показательна адсорбция водорода на ультратонких металлических пленках. Известно [57, 58], что на этом типе дисперсных образцов — частицы платины среднего диаметра  $\geq 2,0$  нм, нанесенные на стекло или слюду, — характер адсорбции водорода при комнатной температуре аналогичен адсорбции на чистом массивном металле. Сам метод получения ультратонких пленок делает в значительной мере маловероятным загрязнение поверхности металла как вследствие случайно адсорбированных примесей, так и из-за миграции вещества носителя. Для указанных частиц можно поэтому заключить, что влияние их размера несущественно и адсорбционные свойства обычной нанесенной платины вероятнее всего обусловлены присутствием некоторого количества вещества носителя на ее поверхности. Свойства ультратонких пленок никеля аналогичны, и для этого металла следует тот же вывод, но примеси, присутствующие на поверхности обычных нанесенных никелевых катализаторов, кроме вещества носителя, могут включать некоторые другие загрязнения.

Выводы, которые можно сделать об относительно небольших металлических частицах еще менее определенны. По-видимому, влияние размера частиц может иметь значение для частиц диаметром, например, ниже 1,0 нм. Из расчетных данных,

обсуждаемых в гл. 5, следует, что весьма небольшие металлические частицы, состоящие всего из нескольких атомов, вероятно, имеют большее сродство к электрону по сравнению с объемной фазой соответствующего металла. Вследствие этого, если связывание адатома заключается в частичном или полном переносе электрона металла, энергия связи на такой небольшой частице, как можно ожидать, ниже, так что соответствующая диссоциативная адсорбция также характеризуется меньшим численным значением теплоты адсорбции. Диссоциативная хемосорбция водорода на платине (как и на никеле) вызывает увеличение работы выхода (ср. работу [32]), что согласуется с суммарным переносом заряда электрона на адатомы. В то же время уменьшение теплоты адсорбции при хемосорбции обычно сопровождается увеличением энергии активации адсорбции, что качественно можно объяснить перемещением точки пересечения кривых потенциальной энергии для хемосорбции и для более слабо связанного преадсорбированного состояния (ср. работу [59]). Для выяснения вопроса необходимы дополнительные экспериментальные данные.

На основании сделанных выводов можно заключить, что для определения величины монослояного поглощения на чистых нанесенных дисперсных металлах необходимо знать полное поглощение водорода (за вычетом адсорбции на носителе и, если нужно, адсорбции металлом), т. е. и быструю, и медленную составляющие. Тем не менее точная стехиометрия медленной составляющей остается несколько неопределенной; на практике для нее принимают то же значение, что и для быстрой хемосорбции.

### Основные особенности хемосорбции кислорода и окиси углерода

Результаты определения удельной поверхности переходных металлов методом хемосорбции кислорода или окиси углерода менее надежны, чем результаты определения методом хемосорбции водорода, так как образование монослоя и стехиометрию адсорбции для первых двух адсорбатов контролировать труднее. И в этом случае полезно сопоставление с адсорбцией на чистых массивных металлах.

В отношении кристаллографической специфичности граней при хемосорбции кислорода на платине наблюдается весьма похожая на описанную для хемосорбции водорода картина: коэффициент прилипания кислорода на гранях (111) и (100) при 575—775 К очень мал ( $\sim 10^{-6}$  на первой грани) [30, 38]. На грани (111), содержащей моноатомные ступеньки (111) или (100), кислород адсорбируется легче [31], хотя для ощутимого удаления кислорода со ступенек требуется нагревание до 900—

1100 К. Поэтому, несмотря на имеющееся большое количество данных о том, что хемосорбция кислорода на поликристаллической поверхности платины протекает с начальным коэффициентом прилипания 0,1—0,2 (см. список литературы в работе [38]), остается неясным вопрос о степени покрытия фасеточных граней (111) и (100) при температурах ниже 900 К.

Исследования напыленных металлических пленок [60, 61] показывают, что для некоторых переходных металлов (например, родия, вольфрама, молибдена, кобальта, никеля) быстрая адсорбция кислорода при 77—90 К и давлении около  $10^{-2}$  Па ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) ограничена заполнением монослоя с  $X_m \approx 2$ . Достаточно надежно можно считать, что другие благородные металлы VIII группы ведут себя аналогично. Однако поглощение кислорода на железе в этих условиях намного превышает емкость монослоя, так же ведет себя титан. Если кислород адсорбируют при комнатной температуре, в список металлов, адсорбирующих больше монослоя кислорода, кроме железа и титана, входят хром, марганец, тантал, кобальт, никель и ниобий, хотя на благородных металлах быстрое поглощение кислорода все еще ограничено приблизительно монослоем [62].

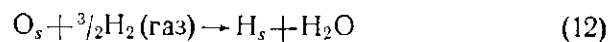
Свойства кислорода в отношении адсорбции на дисперсных металлах, как показывают следующие примеры, менее определены. Полтораки и Боронин [63] нашли, что на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> поглощение кислорода при 670 К и давлении 133 Па (1 мм рт. ст.) хорошо согласуется с поглощением водорода при 77 К. Однако по данным Грубера [33] для катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором частицы металла настолько малы, что почти каждый атом являлся поверхностным (дисперсность  $D_{Pt} \geq 0,8$ ), поглощение кислорода примерно равно поглощению водорода, в то время как поглощение кислорода на более крупных частицах (с  $D_{Pt} \leq 0,5$ ) приблизительно вдвое больше, чем водорода. Эти результаты были объяснены отсутствием процесса внедрения кислорода на достаточно малых частицах металла. Исследование адсорбции кислорода на катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре [64, 65] показало, что, если дисперсность платины равна примерно единице, кислорода адсорбируется примерно вдвое *меньше*, чем водорода, если же  $D_{Pt} < 0,5$ , количества адсорбированного кислорода и водорода сравнимы, хотя количество поглощенного кислорода, как правило, постоянно и относительно плохо воспроизводится. Такая тенденция, по-видимому, свойственна и катализаторам платина—цеолит [66]. Вероятно, в случае весьма небольших частиц платины поглощение кислорода относительно меньше, что также может быть следствием повышенного сродства к электрону этих частиц, затрудняющего перенос электрона к адсорбированному кислороду.



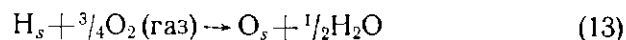
Результаты определения удельной поверхности дисперсных родиевых [67] и иридиевых [68] катализаторов методом хемосорбции кислорода также являются ненадежными. Тем не менее в работе [69] приводятся данные, показывающие, что поглощение кислорода на платине при комнатной температуре в отличие от хемосорбции водорода может зависеть от количества дефектов на поверхности частиц данного размера.

В другом методе определения удельной поверхности дисперсных образцов платины [70] и палладия [71, 72] используется взаимодействие между монослоем хемосорбированного кислорода и газообразным водородом. Применяется также и обратная реакция — между хемосорбированным водородом и газообразным кислородом [69, 73]. Эти процессы часто называют «титрованием», так как хемосорбированные частицы «титруются» газообразным реагентом.

На платине при комнатной температуре оба процесса выражаются уравнениями



или

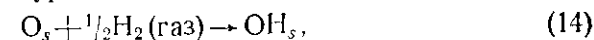


Когда применяют платину, диспергированную на носителе, образующаяся вода удаляется в результате адсорбции на носителе. Авторы работ [71, 74] использовали реакцию (12) для Pd без носителя, собирали воду и количественно измеряли ее объем (можно считать, что при избытке водорода вода не адсорбируется на палладии) с целью проверки стехиометрии реакции.

Если определение удельной поверхности осуществляется с помощью этих процессов, возможны два источника ошибок: неполнота протекания реакции слева направо и недостаточная точность определения количества атомов металла, связывающих  $\text{O}_s$  или  $\text{H}_s$  при монослойном покрытии. При комнатной температуре реакция (12) протекает на платине, возможно, и не полностью; об этом уже кратко говорилось выше, однако возможная ошибка, по-видимому, не больше чем неопределенность стехиометрии хемосорбции  $\text{O}_s$ . На палладии реакции идут значительно легче, чем на платине; другие благородные металлы по своей реакционной способности, вероятно, близки к платине. Стехиометрия хемосорбции  $\text{H}_s$  на очень маленьких частицах металла однозначно не установлена, но на больших частицах каждый поверхностный атом платины, вероятно, связывается с одним атомом  $\text{H}_s$  (т. е.  $X_m = 2$ ). Однако, как было показано выше, стехиометрия хемосорбции кислорода довольно неопределенна, и поэтому, несмотря на потенциально возможное увеличение чувствительности (в три раза), метод титрования

применять не рекомендуется, если данное определение можно осуществить методом хемосорбции водорода. Но в определенных условиях метод титрования все же предпочтителен. Так, например, Сермон [71, 74], исследуя палладиевую чернь с высокой удельной поверхностью без носителя, подвергал ее значительному спеканию перед хемосорбцией водорода и применял традиционную процедуру восстановления и десорбции водорода. При этом наблюдалось приближенное согласие между удельной поверхностью, полученной методом титрования, и ее значением, найденным из среднего размера частиц, измеренного электронно-микроскопическим и рентгенографическим (по уширению линий) методами. Эти данные, а также результаты изучения нанесенной платины [70] свидетельствуют, что метод титрования более надежен, если частицы платины и палладия относительно велики, например если дисперсность  $D_{\text{Pt}}$  или  $D_{\text{Pd}}$  ниже 0,5, что согласуется с результатами исследования нанесенного палладия с  $D_{\text{Pd}} \approx 0,2$  [72].

Стехиометрия взаимодействия между хемосорбированным кислородом и газообразным водородом, как и стехиометрия обратной реакции между хемосорбированным водородом и газообразным кислородом, зависит от природы металла и от температуры. Если кислород хемосорбируется на никеле, взаимодействии с газообразным водородом при комнатной температуре больше соответствует уравнение



чем уравнение (12), хотя при более высоких температурах наблюдается дальнейшее восстановление с образованием воды. То же самое справедливо для железа и кобальта, хотя детально эти металлы не исследовались. Тем не менее ни в одном из этих случаев нельзя представить реакцию простым уравнением типа (14); стехиометрия взаимодействия довольно неопределенна [75], и количественный метод определения не разработан.

Перейдем теперь к адсорбции окиси углерода. По сравнению с кислородом (и водородом) окись углерода легко адсорбируется и на монокристаллах с низкоиндексными гранями, и на поликристаллических поверхностях, что, вероятно, связано с недиссоциативным характером ее адсорбции. Хотя окиси углерода не свойственна присущая кислороду способность к низкотемпературному внедрению, приводящему к сверхмонослойному поглощению адсорбата, хемосорбция CO осложнена переменной стехиометрией из-за возможного изменения доли молекул, хемосорбируемых в линейной и мостиковой формах и занимающих соответственно один и два поверхностных атома.

Поскольку энергия связи этих форм на поверхности различна, а также различна стехиометрия хемосорбции,

относительная их доля зависит от температуры и давления. Кроме того, соотношение рассматриваемых двух форм, по-видимому, зависит от размера частиц металла. Например, при адсорбции на нанесенной платине [69, 76, 77] при 273—300 К и давлении до 600 Па ( $\sim 5$  мм рт. ст.)  $X_m$  снижается приблизительно от 2 до 1 с уменьшением размера частиц. Более того, исследование ряда дисперсных родиевых [67] и иридиевых [68, 78] катализаторов приводит к заключению, что вряд ли можно рассчитывать на согласие между величинами поверхности, полученными методом адсорбции водорода и окиси углерода (измерения выполнены при комнатной температуре и давлении 0,1—2 кПа, или  $\sim 1$ —20 мм рт. ст.; предполагается, что  $X_m = 2$ ). Совпадение результатов (хемосорбция на родии [67], рутении [78], осмии [80]) наблюдалось только в ограниченной области высокой концентрации металла (5—10%), и вполне возможно, что оно было случайным.

Необходимо помнить, что некоторые металлы в процессе прямого взаимодействия с окисью углерода легко образуют летучие карбонилы и процесс ускоряется, если металл находится в высокодисперсном состоянии. Очевидно, что при адсорбционных измерениях с окисью углерода этого следует избегать. Например, карбонил никеля легко образуется в результате пропускания окиси углерода при давлении 101 кПа (1 атм) над высокодисперсным никелем при 350—370 К. Однако ситуация может еще более усложниться. По данным работы [81], адсорбция окиси углерода на катализаторах Ru/SiO<sub>2</sub> ( $\sim 1\%$  металла) и Ru/C ( $\sim 0,2\%$  металла) приводит к образованию адсорбированных карбониллов рутения; интенсивное взаимодействие наблюдается при 333—423 К, но оно происходит даже при 300 К, о чем свидетельствует количество поглощенного газа, это же подтверждают спектры ЭПР. Следовательно, применять адсорбцию окиси углерода для определения удельной поверхности металлов, легко образующих карбонильные соединения, нужно крайне осторожно.

Для определения удельной поверхности переходных металлов, легко хемосорбирующих водород в диссоциативной форме, целесообразно в первую очередь использовать эту реакцию, при условии что осложнения, связанные с адсорбцией водорода, отсутствуют или могут быть устранены. Это совсем не означает, что хемосорбция кислорода или окиси углерода излишня, так как очень часто она даст полезную дополнительную информацию и может служить показателем изменения структуры поверхности. Кроме того, в некоторых случаях хемосорбция водорода неприменима. Так, например, ее нельзя использовать для определения удельной поверхности высокодисперсных металлов без носителя: такие металлы легко спекаются, поэтому нельзя про-

вести соответствующую очистку их поверхности перед адсорбцией водорода. К такого типа металлам относится, например, описанная Сермоном [71, 74] палладиевая чернь, удельную поверхность которой определяли методом титрования водородом хемосорбированного кислорода (см. выше), а также металлы, которые совсем не хемосорбируют водород или хемосорбируют его с трудом, и металлы со значительной адсорбционной составляющей.

### Адсорбция на носителе

В этом разделе речь идет о собственной адсорбции на носителе, не связанной с процессом перетекания, возможная роль которого обсуждалась выше. Вещества, используемые в качестве носителей, настолько отличаются по адсорбционным свойствам, что в каждом конкретном случае вклад собственной адсорбции обычно предпочитают определять экспериментально, вводя поправку в измерения, проведенные для нанесенного катализатора. Мы рассмотрим только некоторые типичные примеры.

Как правило, величина адсорбции водорода, кислорода и окиси углерода на образцах двуокиси кремния и окиси алюминия с высокой удельной поверхностью возрастает в ряду

водород < кислород < окись углерода.

Некоторые характерные данные представлены на рис. 7 и 8.

Часто удается найти оптимальную температуру, при которой адсорбция на носителе минимальна. На рис. 9 приведены данные Грубера [33] для адсорбции водорода на окиси алюминия с высокой поверхностью, показывающие, что собственная адсорбция при 520 К приблизительно втрое меньше, чем при 370 К. Однако необходимо заметить, что количественно этот эффект в значительной степени зависит от природы носителя. Так, согласно некоторым данным по адсорбции водорода на  $\eta$ -окиси алюминия [67], минимум поглощения отвечает 370 К.

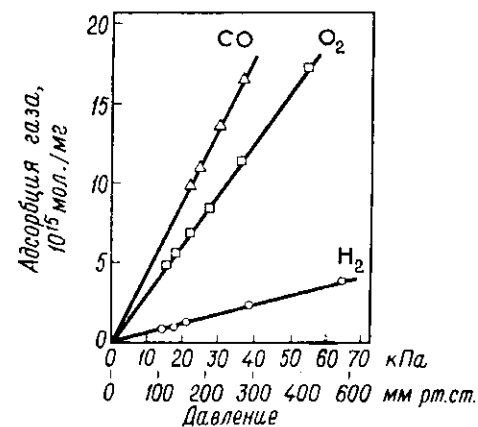


Рис. 7. Адсорбция газов на силикагеле Дэвисон 926 при 298 К [67].

Бенсон и Будар [82] исследовали адсорбцию водорода на Na- и Ca-формах цеолитов 13Y. В интервале давлений 13—90 кПа ( $\sim 100$ —700 мм рт. ст.) и температур 222—296 К изотерма адсорбции линейна и адсорбция идет быстро и обратимо. При 273 К наклон кривой зависимости поглощения от давления (т. е. константа закона Генри) для Na- и Ca-форм составляет соответственно  $1,61 \cdot 10^{11}$  и  $2,54 \cdot 10^{11}$  мол.  $H_2$ /мг·Па ( $2,14 \cdot 10^{13}$  и  $3,38 \times 10^{13}$  мол.  $H_2$ /мг·мм рт. ст.). С увеличением температуры до 373 К поглощение водорода уменьшается примерно в три раза. При температурах не выше 520 К активированная хемосорбция не наблюдалась. Баррер и Сазерленд [83] изучали адсорбцию кислорода на Na-форме цеолита 13X при 273 К. Изотерма линейна вплоть до давления 80 кПа ( $\sim 600$  мм рт. ст.) и константа Генри равна  $0,95 \cdot 10^{13}$  мол.  $O_2$ /мг·Па ( $1,26 \times 10^{15}$  мол.  $O_2$ /мг·мм рт. ст.). Энджел и Шеффер [84] исследовали адсорбцию окиси углерода на серни монообменных образцов цеолитов типа X и Y. При комнатной температуре и давлении 26 кПа ( $\sim 200$  мм рт. ст.) все цеолиты слабо адсорбировали окись углерода. Адсорбция обратима, и окись углерода можно удалить откачиванием при комнатной температуре.

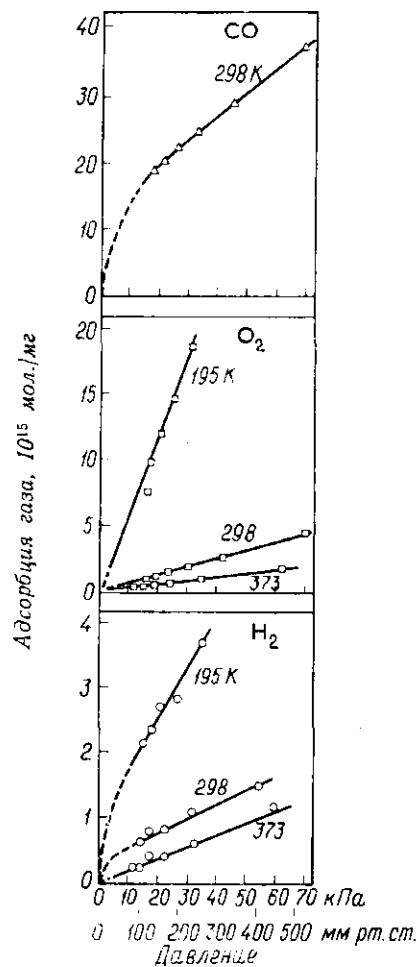


Рис. 8. Адсорбция газов на η-окиси алюминия дэвисон 992 [67].

Адсорбция газов на углеродных носителях в очень большой степени зависит от вида и условий предварительной обработки образцов. Одна из основных проблем состоит в том, что для получения чистой поверхности угля необходимы жесткие условия, например, даже продолжительное обезгаживание при 1300 К приводит только к неполной очистке поверхности. Высо-

кодисперсные металлы на углеродных носителях недостаточно устойчивы, чтобы их можно было подвергать требуемой жесткой обработке. Поэтому углеродный носитель, обработанный в обычных условиях приготовления дисперсных металлических катализаторов, даже после восстановления в значительной степени покрыт прочно адсорбированными кислородсодержащими остаточными продуктами, которые влияют на хемосорбцию газов. Например, часть поверхности активного угля, которая является чистой, легко хемосорбирует кислород при комнатной температуре с высокой теплотой адсорбции ( $\sim 330$  кДж/моль), и адсорбция практически необратима. Однако еще до заполнения монослоя она становится активированной и наблюдается процесс медленного поглощения. В интервале температур от комнатной до 500 К водород на активном угле адсорбируется в небольшом количестве [85], но при более высоких температурах происходит медленное его поглощение. Типичный пример приводят Будар и др. [43], наблюдавшие при 623 К на саже сферон 6 ( $100$  м<sup>2</sup>/г) в течение  $\sim 60$  мин медленную адсорбцию водорода до примерно  $8,6 \cdot 10^{15}$  мол.  $H_2$ /мг. На поглощение водорода влияло количество присутствовавших на поверхности кислородсодержащих остаточных продуктов. Адсорбция окиси углерода при всех температурах, представляющих интерес для характеристики катализатора, по видимому, мала.

Значение поправки на собственную адсорбцию носителем или преимущество, достигаемое при оптимизации температуры адсорбции, необходимо рассматривать относительно суммарного поглощения водорода, которое зависит от содержания металла в катализаторе и его дисперсности. Например, монослою водорода на металле для катализатора с 1% Pt и дисперсностью  $D_{Pt}=0,8$  соответствует около  $1,23 \cdot 10^{16}$  мол.  $H_2$ /мг катализатора. Если поглощение на носителе равно  $1 \cdot 10^{15}$ — $2 \cdot 10^{15}$  мол.  $H_2$ /мг носителя (это значение типично для большей части данных, приведенных на рис. 7—9), поправка на собственную адсорбцию на носителе составит около 10% суммарного поглощения; эта величина довольно велика, но на точности определения удельной поверхности почти не сказывается. Если же дисперсность катализатора  $D_{Pt}=0,2$ , например из-за сильного спекания,

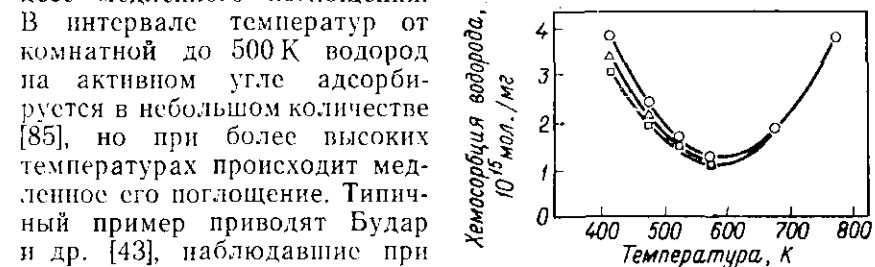


Рис. 9. Изобары адсорбции водорода на η-окиси алюминия. Образцы обезгажены в вакууме при 770 К.

□ 6,65 кПа (50 мм рт. ст.); Δ 13,3 кПа (100 мм рт. ст.); ○ 26,7 кПа (200 мм рт. ст.).

Если же дисперсность катализатора  $D_{Pt}=0,2$ , например из-за сильного спекания,

поправка на собственную адсорбцию возрастает до ~40% общего поглощения.

Адсорбция газов на носителях с высокой удельной поверхностью при 77—90 К обычно настолько велика, что точные хемосорбционные измерения поверхности нанесенного металла в лучшем случае оказываются весьма сложными.

### Определение емкости хемосорбционного монослоя

Методы определения емкости монослоя  $n_m^s$ , по сути дела, являются эмпирическими. Все они основаны на предположении, что в используемом интервале давлений поглощение слабо зависит от давления и соответствующий участок насыщения отвечает монослою. Если на участке насыщения поглощение почти не зависит от давления, величина поглощения часто принимается равной емкости монослоя  $n_m^s$  без каких-либо поправок (ср. рис. 6 и 11). В то же время, если необходимые данные относятся к довольно широкому интервалу давлений,  $n_m^s$  иногда рассчитывают, аппроксимируя экспериментальные данные изотермой адсорбции Ленгмюра; если принять, что все поглощение относится к диссоциативной хемосорбции, то соответствующая изотерма имеет вид

$$n^s = \frac{n_m^s b p^{1/2}}{1 + b p^{1/2}}. \quad (15)$$

Примеры такого подхода дали Спендел и Будар [44] и Хансен и Грубер [86]. Можно построить график в координатах  $(n^s)^{-1} - p^{-1/2}$ , экстраполировать зависимость к  $p^{-1/2} = 0$ , тогда точка пересечения с осью  $(n^s)^{-1}$  даст  $(n_m^s)^{-1}$ ; можно использовать координаты  $p^{1/2}(n^s)^{-1} - p^{1/2}$ , тогда точка пересечения с осью  $p^{1/2}(n^s)^{-1}$  при экстраполировании к  $p^{1/2} = 0$  также даст  $(n_m^s)^{-1}$ .

Нередко оказывается, что экспериментальные данные после введения поправки на собственную адсорбцию на носителе не укладываются на кривую с горизонтальным участком (где поглощение фактически не зависит от давления), и поглощение медленно, но заметно увеличивается с ростом давления. В общем виде задачу можно решить, аппроксимируя экспериментальные данные изотермой адсорбции. Однако, если этот участок приблизительно линеен, для определения отрезка, отсекаемого на оси ординат, обычно используют прием «обратного» экстраполирования, как показано на рис. 10. Хотя это удобный прием, выявление линейного участка изотермы в области насы-

щения часто зависит от точности измерений и исследованного интервала давлений. Если позволяет характер используемых данных, прием «обратного» экстраполирования удобно применять к суммарной адсорбции, т. е. не вводя поправку на собственную адсорбцию на носителе. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при нулевом давлении, обычно близок по величине к  $n_m^s$ , полученной в две стадии: уточнение изотермы путем введения поправки на собственную адсорбцию на носителе и последующее «обратное» экстраполирование этой изотермы.

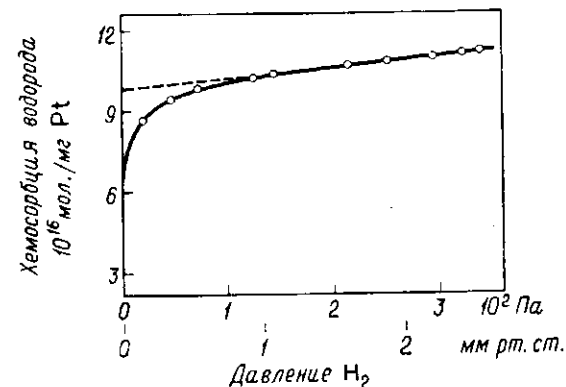


Рис. 10. Определение емкости монослоя  $n_m^s$  «обратной» экстраполяцией линейного участка области насыщения изотермы адсорбции водорода на Pt (11,7%) — SiO<sub>2</sub> при 298 К. Введена поправка на адсорбцию на носителе. Катализатор восстановлен водородом при 570 и отжиган при 770 К.

Если поправка не слишком велика, «обратное» экстраполирование к нулевому давлению можно также использовать для учета адсорбции; пример такого подхода дается при обсуждении адсорбции на палладии.

В хорошо восстановленных высокодисперсных металлических катализаторах поверхность контакта металла с носителем, по-видимому, доступна для хемосорбции водорода в результате его диффузии.

### Платина

На рис. 11 представлены некоторые изотермы адсорбции водорода, полученные в разных условиях на чистой массивной поликристаллической и нанесенной платине.

На чистых образцах массивной поликристаллической платины поглощение хемосорбированного водорода, измеренное при

273 К и равновесном давлении водорода около 1 Па ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.), приводит к надежной величине удельной поверхности при допущении, что  $X_m = 2$ .

Адсорбцию на дисперсной платине изучали в разных условиях. Полтораки и Боронин [89] адсорбировали водород при 77 К и 1–100 Па ( $\sim 10^{-2}$ –1 мм рт. ст.) на катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub>. Однако при такой низкой температуре собственная адсорбция

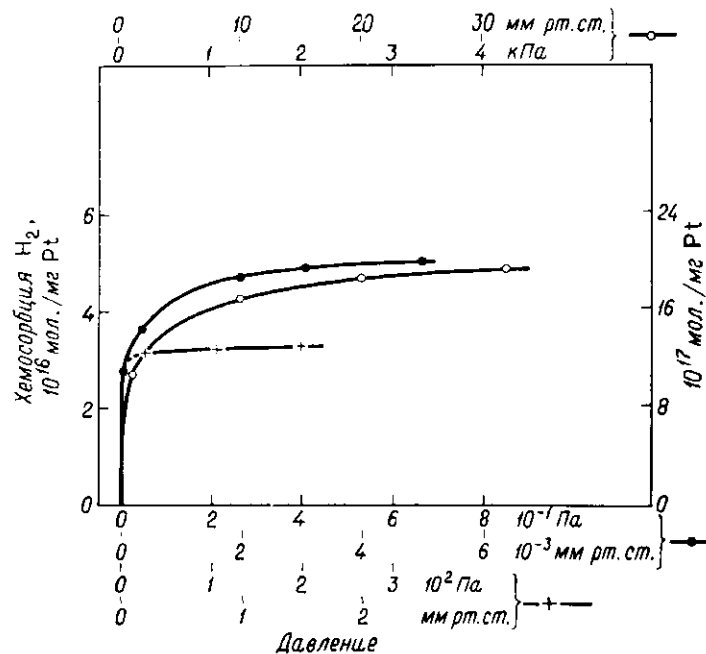


Рис. 11. Изотермы адсорбции водорода на платине.

● 273 К, напыленная платиновая пленка [35]; ○ 473 К, Pt(2%γ)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [87]; + 293 К, Pt/SiO<sub>2</sub> [88]. Катализаторы Pt-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/SiO<sub>2</sub> восстановлены водородом и откачаны при 720 и 760 К соответственно.

водорода на носителе обычно весьма значительна, поэтому поправка, которую необходимо ввести в данные по адсорбции на катализаторе, становится недопустимо большой. Кроме того, при этих условиях на платине возможна дополнительная слабая хемсорбция водорода в молекулярной форме. Хотя при 77 К медленное поглощение водорода в основном подавляется, такие условия адсорбции не могут быть рекомендованы для широкого использования.

На платине, диспергированной на носителях окисного типа, адсорбцию обычно проводят при температуре 273–300 К и дав-

лению водорода 10–300 Па ( $\sim 0,1$ –2 мм рт. ст.) или температуре 520 К и давлении 1–30 кПа ( $\sim 10$ –300 мм рт. ст.). Очевидно, что для платины на углеродных носителях высокие температуры совершенно неприемлемы из-за значительного перетекания водорода [43]. Высокотемпературная адсорбция (см., например, [33, 44]) обычно применяется с целью снижения до минимума собственной адсорбции водорода на носителе и ускорения медленной адсорбции. Однако примеров успешного определения удельной поверхности платины в дисперсных катализаторах по адсорбции водорода при 273–300 К (например, [64–66, 69]) описано достаточно много, чтобы можно было сделать вывод, что высокая температура, в сущности, не является необходимой.

Вообще, по-видимому, оптимальные условия для разных систем следует подбирать опытным путем. Если вклад собственной адсорбции на носителе не слишком велик, измерение величины поверхности дисперсной платины по хемсорбции водорода предпочитают проводить при 273–300 К (и давлении до 200 Па,  $\sim 1$ –2 мм рт. ст.), а не при 520 К и более высоком давлении, так как с высокой степенью надежности можно считать  $X_m = 2$  и так как при низких температурах процесс перетекания водорода, несомненно, имеет меньшее значение.

В настоящее время ясно, что при монослойном покрытии хемсорбированным водородом дисперсной платины величина  $X_m$  равна двум во всем интервале размеров частиц, для которых могут быть выполнены независимые (например, рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами) определения размера, т. е. вплоть до 1,0 нм при электронно-микроскопическом определении [44, 64, 65, 69, 90]. Этому же значению  $X_m$  соответствуют и хемсорбционные данные, полученные для массивной платины. Частица платины диаметром 1,0 нм содержит около 100 атомов, и вопрос заключается в том, обоснован ли выбор  $X_m = 2$  для более мелких частиц или кластеров атомов. Сравнение данных по хемсорбции водорода при комнатной температуре с результатами изотопного обмена хемсорбированного водорода с дейтерием [66] свидетельствует о том, что  $X_m = 2$  и для частиц, содержащих всего около 6 атомов. Однако этот вывод требует дополнительного подтверждения, прежде чем его можно будет считать окончательным; имеется достаточное количество данных о том, что для очень небольших частиц  $X_m < 2$  (см., в частности, [91, 92]), и это не может не вызывать обоснованных сомнений. Проще всего допустить, что значение  $X_m < 2$  обусловлено взаимодействием водорода с каким-либо источником кислорода в системе или вкладом перетекания на носитель и что влияние этих факторов сказывается сильнее при самых низких концентрациях платины и высоких температурах

адсорбции, т. е. при таких условиях, когда обычно получают пониженные значения  $X_m$ . Тем не менее следует помнить, что на платине может наблюдаться слабая молекулярная хемосорбция водорода, сопровождаемая, как свидетельствует снижение работы выхода, переносом электрона к металлу. Поэтому на очень небольших частицах платины с большим сродством к электрону по сравнению с массивным металлом этой формы адсорбированного водорода может быть больше, что и приведет к снижению суммарного значения  $X_m$ .

Таким образом, можно считать, что в настоящее время лучше всего исходить из значения  $X_m=2$  во всем интервале размеров частиц платины, принимая для частиц размером меньше 1,0 нм это значение как подлежащее проверке.

### Палладий

Проводить определение удельной поверхности палладия по хемосорбции водорода необходимо при таких условиях, когда нежелательная абсорбция водорода металлом минимальна. Абен [93] и Сермон [71] рассмотрели этот вопрос.

Данные рис. 3 показывают, что свести к минимуму абсорбцию можно, используя повышенную температуру и относительно низкое давление. Выбранные условия должны соответствовать образованию хемосорбционного монослоя и минимальному термическому нарушению структуры образца. При 343 К и давлении водорода 133 Па (1 мм рт. ст.) равновесная концентрация адсорбированного водорода не превышает 0,2 ат. % [94]. Эти условия использовал Абен [93] для измерения поверхности серни образцов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub> и палладиевой черни. Доля абсорбции относительно емкости монослоя зависит от дисперсности металла. Чтобы абсорбция не превышала, например, 10% емкости монослоя,  $D_{Pd}$  должна быть не менее 0,02. Большинство использованных Абеном образцов восстанавливалось водородом при 670 К, после чего обезгаживалось при этой же температуре в течение 16 ч. Как было показано, 670 К — это минимальная температура достаточного полного удаления водорода (~3% поверхности оставалось покрытой водородом). Остаток водорода легко удалялся в результате обезгаживания при 850 К, но при этом происходило значительное спекание частиц палладия. К аналогичному выводу пришли Схолтен и Монтфоорт [95], которые пашли, что после нагревания в вакууме при 570 К около 80% поверхности палладия покрыто водородом. Таким образом, величину хемосорбции водорода определяют после введения небольших поправок на растворение в палладии и на собственную абсорбцию на носителе. Измерения, проведенные

на образцах палладиевых черней с известной величиной поверхности (по БЭТ), подтвердили, что  $X_m=2$ .

Если вместо того, чтобы измерять величину поглощения водорода при одном давлении, как это делал Абен, проводить измерения в интервале давлений, например от 60 до 500 Па (~0,5—4 мм рт. ст.), и экстраполировать полученные значения к нулевому давлению, результаты определения становятся более точными. Если исследуется абсорбция водорода, экстраполяцию можно проводить относительно  $p$  или  $p^{1/2}$ . В принципе зависимость от  $p^{1/2}$  следует применять при низких концентрациях водорода, например <0,3 ат. % при 343 К, однако на практике целесообразно использовать ту зависимость, которая ближе к линейной. Сермон [71] показал, что этот метод удовлетворителен при температурах адсорбции 303—363 К, хотя поправка на абсорбцию становится тем больше, чем ниже температура.

Удельная поверхность массивного палладия не может быть надежно измерена по адсорбции водорода из-за наложения процесса абсорбции. Лучше всего измерять быстрое поглощение кислорода при 77—90 К и  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  Па (~ $10^{-4}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст.) с  $X_m=2$  [60].

### Другие благородные металлы

Адсорбционные свойства ряда дисперсных родиевых катализаторов, в основном Rh/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, довольно подробно исследовали Ванке и др. [67]. Восстановление водородом при 770 К завершалось за 2 ч, и в указанных условиях происходила, по-видимому, полная десорбция водорода. Изотермы адсорбции водорода измерялись при 6—60 кПа (~50—500 мм рт. ст.) и 77—570 К. В интервале 195—470 К поглощение слабо зависело от давления водорода, и суммарную емкость монослоя на родии удобно было оценивать «обратной» экстраполяцией к нулевому давлению.

Если размер частиц родия не был слишком мал, из соответствия емкости монослоя водорода величинам поверхности по БЭТ и из характера изобар адсорбции водорода следовало, что монослой хемосорбированного водорода при  $X_m=2$  образуется в этих условиях при 298 К. Эти данные согласуются с предположением, высказанным ранее Синфельтом [79], который, однако, проводил исследования при более низких давлениях: 0,1—2 кПа (~1—20 мм рт. ст.). Вообще наиболее подходящими условиями, по-видимому, являются температура 298 К и давление 0,6—10 кПа (~5—100 мм рт. ст.). При 77 К происходит дополнительная адсорбция водорода сверх монослоя (возможно, в слабосвязанной молекулярной форме), в то время как при температуре выше 298 К количество поглощенного адсорбата,

по-видимому, меньше монослоя. Однако получены также данные [67, 86], показывающие, что для высокодисперсного родия (с диаметром частиц  $< 1,0$  нм)  $X_m < 2$ , и это несоответствие остается пока нерешенным вопросом метода определения поверхности.

На чистых образцах массивного родия монослой водорода с  $X_m = 2$  образуется при 90 К и  $\sim 0,2$  Па ( $\sim 1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) [60, 96]. Этот результат не обязательно противоречит критерию образования монослоя, предположенному для дисперсных катализаторов, но количественное соответствие тем не менее не установлено.

Хемосорбцию водорода на дисперсных иридиевых катализаторах исследовали Брукс (Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [68] и Синфельт (Ir/SiO<sub>2</sub>) [78]. Полученные ими результаты почти аналогичны данным для родия, и условия определения удельной поверхности, рекомендованные для этого металла, применимы также и к иридию.

Удельную поверхность дисперсных рутениевых [78] и осмиевых [80] катализаторов (нанесенных на двуокись кремния) определяли из изотерм адсорбции водорода, по существу, при тех же условиях, что и в случае родия и иридия.

Удельную поверхность массивных образцов иридия, рутения или осмия целесообразнее всего, по-видимому, определять по поглощению водорода при давлении около 1 Па ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) с  $X_m = 2$ . Для выбора оптимальной области температур, т. е. интервала 77—90 или 273—300 К, данных недостаточно; мы склоняемся к последнему.

Удельную поверхность золота нельзя измерить газоадсорбционными методами.

### Другие переходные металлы

Рассмотрим сначала те металлы этой группы, которые не абсорбируют большое количество водорода. На чистых массивных образцах этих металлов при давлении 1 Па ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) и температуре 273—300 К происходит быстрое поглощение водорода с образованием монослоя, что позволяет легко определять их удельную поверхность. Допустим также интервал температур 77—90 К; при этом  $X_m = 2$ .

Для массивных образцов металлов, которые абсорбируют большое количество водорода, метод хемосорбции этого адсорбата неудовлетворителен. Эти металлы сильно взаимодействуют также с кислородом, однако хемосорбция кислорода исследована только на некоторых из них. Тем не менее известно, например, что титан легко поглощает кислород даже при 77—90 К в сверхмонослойном количестве. Поэтому, пока отсутствуют надежные доказательства противного, логично принять, что ад-

сорбция кислорода тоже неприменима для определения их удельной поверхности. В таком случае можно использовать хемосорбцию окиси углерода, так как по крайней мере для титана процесс не осложнен внедрением в решетку или растворением и монослойное количество можно удобно измерить при комнатной температуре и давлении около  $10^{-2}$  Па ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.). Однако стехиометрия хемосорбции сколько-нибудь точно не известна. Для титана она, по-видимому, составляет величину порядка 1,5 [6].

Среди металлов рассматриваемой группы, которые можно получить в дисперсном виде (обычно на носителях) путем восстановления их соединений, т. е. главным образом никеля, кобальта, железа и рения, наиболее полно изучен никель, свойства которого можно считать типичными для всех указанных металлов.

Давление водорода, требуемое для достижения участка насыщения на изотерме адсорбции (ср. рис. 6), для дисперсных образцов должно быть значительно выше, чем для чистого массивного никеля. Проводить определение удельной поверхности никеля в дисперсных катализаторах наиболее целесообразно при 273—300 К, 10—20 кПа ( $\sim 100 - 200$  мм рт. ст.) и  $X_m = 2$ . Эти или весьма близкие к ним условия часто используют на практике [37, 97], хотя применяют также адсорбцию при 195 К [36, 98] и 520 К [99].

Для кобальта, железа и рения условия адсорбции, по-видимому, весьма близки к описанным для никеля [37, 100]. Очистка поверхности перечисленных металлов от адсорбированного кислорода восстановлением водородом при температуре ниже 770—800 К так же сложна, как и в случае никеля. Восстановление окисленной поверхности железа протекает значительно труднее, а восстановление окисленной поверхности кобальта — несколько труднее, что, вероятно, объясняет необычно медленное и слабое поглощение водорода, которое наблюдали Адриан и Смит [101] на катализаторе Со — кизельгур (предварительно восстановленном при 690 К в течение 15 ч).

Наконец, следует отметить, что адсорбцию окиси углерода при 77 К уже давно используют для измерения величины поверхности металла в железных катализаторах синтеза аммиака [102—105], принимая  $X_m = 1$ . Методика определения предполагает повышение давления окиси углерода до  $\sim 60$  кПа, в полученные результаты вводится поправка на физическую адсорбцию. Поскольку стехиометрия хемосорбции зависит от давления окиси углерода, нельзя утверждать, что  $X_m = 1$  не согласуется с  $X_m = 1,6$ , найденному для пленок железа при 90 К и давлении около  $10^{-2}$  Па ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) [60].

### Серебро и медь

Водород на серебре не хемосорбируется, в то время как на меди хемосорбция водорода — активированный процесс, степень покрытия обычно мала. Поэтому водород для определения удельной поверхности этих металлов не пригоден. Кислород легко хемосорбируется на меди даже при 77 К, но трудно быть уверенным, что  $X_m=2$  из-за тенденции к сверхмонослойному поглощению. Схолтен и др. [106] разработали способ определения удельной поверхности меди, основанный на разложении на ней закиси азота. Реакция протекает при 360—370 К и примерно 27 кПа (~200 мм рт. ст.) с образованием поверхностного кислорода в соотношении один атом кислорода на один атом меди и с выделением азота в газовую фазу. Результаты определения удельной поверхности указанным методом удовлетворительно согласуются с данными определения среднего диаметра частиц меди по уширению рентгеновских дифракционных линий.

Эмметт и Скау [107] для определения удельной поверхности меди измеряли количество слабыхемосорбированной окиси углерода при 77 К. Однако эту форму окиси сложно отличить от физически адсорбированной окиси углерода, и, если указанным способом исследуются нанесенные металлы, доля последней формы настолько велика, что метод становится практически неприемлемым.

Для измерения поверхности серебра используют хемосорбцию кислорода, но результаты таких определений противоречивы. Так, Шмелтцер и др. [108] нашли, что монослой кислорода образуется при 470 К и 27—92 кПа (~200—700 мм рт. ст.) при  $X_m=2$ ; по данным Холявенко и др. [109], монослой кислорода образуется при 470 К и 270—400 Па (~2—3 мм рт. ст.), а Сандлер и Хикман [110] утверждают, что эти условия приводят к поглощению, значительно превышающему монослойное. Последний вывод подтверждают результаты работы [111].

Надежные результаты определения удельной поверхности серебра дает, по-видимому, метод Схолтена и др. [111], в котором, как и в методе определения удельной поверхности меди, используется реакция разложения закиси азота с образованием монослоя хемосорбированного кислорода, отвечающего составу: один атом кислорода на один поверхностный атом серебра. Оптимальные условия разложения: температура ~420—430 К, давление закиси азота ~20 кПа (~150 мм рт. ст.).

### Биметаллические системы

Адсорбционные свойства двухкомпонентного металлического катализатора могут быть значительно сложнее, чем однокомпо-

нентного, поскольку количество поглощенного газа может зависеть как от общей удельной поверхности металла, так и от ее состава. Очевидно, если требуется измерить общую удельную поверхность металла, необходимо по возможности выбирать такой адсорбат, чтобы его свойства не зависели от состава поверхности. Обычно, если удельную поверхность каждого из металлов можно измерить методом хемосорбции водорода, то таким же способом можно определить удельную поверхность соответствующего биметаллического катализатора. Однако, когда один из компонентов в чистом состоянии не хемосорбирует водород, для определения металлической поверхности необходимо выбрать такой адсорбат, который не был бы специфичным. Наиболее распространенной биметаллической системой является комбинация переходного металла и металла IB группы, и для нее в принципе в качестве адсорбата подошел бы кислород, но стехиометрия его хемосорбции, как говорилось выше, неопределенна. Однако, по мнению автора, лучше воспользоваться не очень точным методом и получить хотя бы какие-нибудь сведения, чем не располагать ими совсем.

Если данный образец сплава однофазен и равновесен по составу, в раздельном определении удельной поверхности необходимости нет; при этом остается неясным только соотношение состава поверхности образца и объемной фазы, этот вопрос рассматривается в одном из последующих разделов. Однако, если на поверхности находится несколько фаз, при исследовании и массивных, и дисперсных образцов приходится решать, каков вклад каждой фазы в общую удельную поверхность металла. Эту проблему можно решить, используя хемосорбционные данные, только если удастся найти такой адсорбат, который специфичен для разных фаз. Хемосорбционные свойства однокомпонентных фаз, находящихся на поверхности, можно оценить по соответствующим свойствам однокомпонентных образцов. Например, на образце, который, как можно предполагать, содержит на поверхности только никель и медь, долю поверхности никеля можно измерить по быстрой хемосорбции водорода при комнатной или более низкой температуре [112], поскольку медь в этих условиях не поглощает водорода\*. Однако хемосорбционные свойства двухкомпонентной фазы могут значительно зависеть от ее состава, как, например, достоверно установлено для систем Ni—Cu [114, 115] и Pt—Cu [116]. Чаще всего только хемосорбция оказывается недостаточно специфичной и не позволяет дать полную характеристику биметаллического катализатора. В принципе специфичность

\* При этом предполагается, что примеси, способные изменять хемосорбционные свойства меди, отсутствуют [113].



хемосорбции можно повысить, если исследовать такие свойства адсорбированных частиц, которые зависят или от химической природы поверхности (например, их ИК-спектры поглощения, энергию связи на поверхности, измеряемую, в частности, программированной термодесорбцией), или от ее реакционной способности (в частности, изотопный обмен с программированным изменением температуры образца, реакции хемосорбированного кислорода с газообразным водородом или хемосорбированного водорода с газообразным кислородом). К числу очень немногих получивших известность примеров такого подхода относится работа Мешона и др. [73], который обнаружил, что кислород, хемосорбированный при комнатной температуре на рения, в отличие от хемосорбированного на платине кислорода не восстанавливается водородом. Поэтому приняв, что катализатор Pt—Re/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит только отдельные частицы чистой платины и чистого рения (но не их сплава), можно по общему количеству поглощенного кислорода определить суммарную металлическую поверхность, а по доле хемосорбированного кислорода, взаимодействующего с водородом при комнатной температуре согласно уравнению (12), — поверхность платины; тогда разность соответствует поверхности рения. Однако, если на поверхности находится сплав, этого простого объяснения недостаточно, так как необходимо знать и учитывать любые реакции, протекающие также на этой части поверхности. Температура реакции не единственный параметр, который изменяется при переходе от одного металла к другому, при этом может меняться и стехиометрия хемосорбции. В качестве примера отметим разную стехиометрию реакции хемосорбированного кислорода с водородом при комнатной температуре на платине и на никеле, которая отражена уравнениями (12) и (14) соответственно.

При определении удельной поверхности металлов в биметаллических катализаторах, особенно в нанесенных дисперсных образцах, хемосорбционные методы совершенно необходимо сочетать с какими-либо другими методами исследования, поскольку понимание свойств этих катализаторов пока еще недостаточно.

#### Удельная поверхность неметаллических компонентов

Обычно удельную поверхность неметаллических компонентов в нанесенных металлических катализаторах можно найти по разности между общей поверхностью, измеренной, например, методом БЭТ, и поверхностью металла, измеренной методами селективной хемосорбции, хотя иногда желательнее провести прямое определение величины поверхности, приходящейся на

долю неметалла. Чаще всего это необходимо при исследовании катализаторов, содержащих несколько различных фаз. Однако число примеров успешного применения с этой целью объемных измерений поглощения относительно невелико, так как хемосорбция на металлическом компоненте обычно протекает легче, чем на неметаллическом, и, кроме того, сложно найти такой адсорбат, хемосорбция которого происходила бы настолько специфично, чтобы можно было охарактеризовать различные неметаллические компоненты. Целесообразнее использовать всевозможные диагностические методы изучения адсорбированных частиц.

Наиболее известным примером использования селективной хемосорбции для определения удельной поверхности неметаллического компонента является измерение адсорбции двуокиси углерода на окиси калия в промотированных железных катализаторах синтеза аммиака [117]. В этих катализаторах содержится, например, до ~1,6% K<sub>2</sub>O в качестве промотора и ~10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве стабилизатора. Адсорбцию проводят при 195 К, повышая давление двуокиси углерода до ~80 кПа (~600 мм рт. ст.). В указанных условиях происходит и физическая и химическая адсорбция газа; количество последнего принимают равным тому количеству адсорбата, которое не откачивается при 273 К. Результаты более поздних исследований [118, 119] показывают, что первоначальное предположение, согласно которому двуокись углерода хемосорбируется только на поверхности окиси калия, следует тщательно проверить, поскольку известно, что при 195 К двуокись углерода быстро и прочно адсорбируется на чистом железе. Даже допуская, что при монослойном покрытии железа двуокисью углерода  $X_m \approx 10$ , нельзя не прийти к выводу, что по крайней мере некоторая часть хемосорбированной двуокиси углерода, отнесенная к адсорбции на окиси калия, должна протекать на железе. Возможно, что хемосорбция двуокиси углерода на поверхности железа снижается до минимума в результате присутствия адсорбированного (остаточного) кислорода, и это может объяснять, почему дисперсные железные катализаторы без окиси калия не хемосорбируют значительного количества двуокиси углерода.

Окислы металлов обнаруживают при хемосорбции некоторую селективность. Обычно, если процесс адсорбции сопровождается переносом электрона от адсорбента к адсорбату (например, кислороду), хемосорбция относительно ниже на окислах *n*-типа и значительно больше на окислах *p*-типа, в которых ионы металла, передавая электроны кислороду, могут перейти в состояние с большей валентностью. Однако, если адсорбция сопровождается переносом электрона от адсорбата (например, водорода или окиси углерода) к адсорбенту, на окислах

*n*- или *p*-типа наблюдается противоположное изменение специфичности.

В табл. 3 приведены некоторые наиболее распространенные окислы в соответствии с их полупроводниковыми свойствами.

Таблица 3

Классификация окислов металлов \*

Проводимость	Окислы
Дырочная <i>p</i> -типа (избыточные анионы)	Ag <sub>2</sub> O, CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (< 1520 K), Cu <sub>2</sub> O, FeO, MnO, Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, PdO, UO <sub>2</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Электронная <i>n</i> -типа (избыточные катионы)	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), BaO, BeO, CaO, CdO, CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , PbO <sub>2</sub> , (SiO <sub>2</sub> ), SnO <sub>2</sub> , SrO, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (TiO <sub>2</sub> ), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (ThO <sub>2</sub> ), U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , UO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> , ZnO, (ZrO <sub>2</sub> ), MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Собственная проводимость	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (> 1520 K), MoO <sub>2</sub> , PbO, RuO <sub>2</sub>

\* В скобках приведены окислы с особенно низкой проводимостью.

Величина поглощения газа даже при самых благоприятных условиях существенно меняется в зависимости от химической природы окисла и температуры и обычно включает активированную адсорбцию. Например, окись меди(II) [120] и окись кобальта(II) [121] легко адсорбируют сверхмонослойное количество кислорода при комнатной температуре, в то время как окись никеля в подобных условиях хемосорбирует обычно только 10—20% монослоя, что связано, по-видимому, с трудностью удаления с поверхности окиси никеля предварительно адсорбированного кислорода. Степень покрытия поверхности разных окислов *n*-типа водородом или окисью углерода также существенно различается. В целом хемосорбция таких газов, как кислород, водород или окись углерода, открывает довольно широкие возможности определения удельной поверхности окислов. В то же время индивидуальные свойства окислов настолько различны, что, прежде чем переходить к количественным измерениям, необходимо иметь детальные данные по хемосорбционным свойствам отдельных компонентов.

К одному из немногих примеров селективного измерения удельной поверхности двухкомпонентной окисной системы от-

носится исследование Бриджеса и др. [122], в котором хемосорбцию кислорода использовали для определения поверхности окиси хрома в алюмо-хромовом катализаторе.

Такие адсорбаты, как аммиак, пиридин, сероводород или трехфтористый бор, специфичны при хемосорбции на определенных типах адсорбентов. Однако свойства этих адсорбентов обычно связаны с присутствием специфических поверхностных центров, концентрация которых заранее не известна (например, кислотных при хемосорбции аммиака и пиридина и основных при хемосорбции сероводорода и трехфтористого бора). Следовательно, эти данные важны для идентификации и определения специфических адсорбционных центров, но их значение для измерения собственно удельной поверхности невелико.

## МЕТОДЫ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ

### Объемные методы

В данном разделе мы рассмотрим некоторые методы исследования катализаторов, связанные с объемными и манометрическими газовыми измерениями. Чаще всего с этой целью проводится определение мертвого объема или измерение истинной плотности катализатора, которые сводятся к измерениям неизвестного объема или адсорбции газа в известном объеме, где количество адсорбата равно разности между введенной порцией газа и его количеством, оставшимся в мертвом объеме при адсорбционном равновесии. Во всяком случае всегда порцию газа вводят из известного по величине объема в больший объем, измеряя начальное и конечное давление газа. Схематически это показано на рис. 12.

Если принять, что газ идеальный и вся система находится при постоянной температуре  $T$  ( $T = T_1 = T_2$ ), соотношение между давлением  $p$ , объемом  $V$  и температурой выражается уравнением состояния идеального газа

$$pV = nRT. \quad (16)$$

Если в разных частях установки температура неодинакова, так что  $T_1 \neq T_2$ , картина усложняется. Предположим, что два участка с разной температурой, как обычно бывает на практике, связаны соединительной трубкой, показанной на рис. 12, так что объем, имеющий неопределенную температуру, пренебрежимо мал по сравнению с  $V_1$  или  $V_2$ . Допустим, что порция  $n$  газа

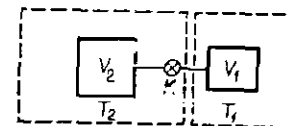


Рис. 12. Принципиальная схема установки, используемой в объемном анализе.

введена из объема  $V_1$  в  $V_2$  с помощью крана  $K$ . Необходимо установить зависимость между соответствующими значениями давлений, объемов и температур. Если давление настолько велико, что длина свободного пробега молекул значительно меньше диаметра  $d$  соединительной трубки, измеренное давление одинаково во всей установке и справедливы простые соотношения

$$\left. \begin{aligned} pV_1 &= n_1RT_1, \\ pV_2 &= n_2RT_2, \\ n_1 + n_2 &= n, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

где  $n$  известно, а газ опять предполагается идеальным. Ориентировочным критерием этой области постоянного давления являются неравенства  $p > 500/d$  или  $p > 4/d$ , где давление выражено в паскалях или миллиметрах ртутного столба соответственно, а  $d$  — в миллиметрах.

Если давление в системе такое, что средняя длина свободного пробега молекул значительно больше  $d$ , термомолекулярный поток между двумя областями с разными температурами приводит к стационарному состоянию с разностью давлений, при котором  $p_1$  и  $p_2$  связаны с соответствующими температурами  $T_1$  и  $T_2$  уравнением

$$p_1/p_2 = (T_1/T_2)^{1/2}. \quad (18)$$

В этом случае в качестве приближенного критерия применимости уравнения (18) имеем  $p < 10^{-2}/d$  и  $p < 10^{-4}/d$ , где  $p$  выражено в паскалях или миллиметрах ртутного столба, а  $d$  — в миллиметрах.

Если давление лежит между предельными значениями области постоянного давления, с одной стороны, и области соответствующей применимости уравнения (18), — с другой, рассчитать  $p_1/p_2$  сложнее. Следуя Миллеру [123], развившему метод Лайнга [124], получаем

$$p_1/p_2 = \frac{(T_1/T_2)^{1/2} - 1}{\frac{\pi y^2}{128} + \frac{\pi y}{12} + \frac{1 + 5y/2}{1 + 2y}} + 1, \quad (19)$$

где  $y = [(p_2 d) 2,58 \cdot 10^3 r^2] / (T_1 + T_2)$ , причем  $T_2 > T_1$  и  $r$  — радиус упругой сферы молекулы, нм;  $p_2$  выражено в паскалях,  $d$  — в миллиметрах. Если  $p_2$  измеряется в миллиметрах ртутного столба, коэффициент  $2,58 \cdot 10^3$  нужно заменить на  $3,43 \cdot 10^5$ . Значения радиуса упругой сферы молекулы известны из данных по вязкости газов и сведены в таблицы [125 а, б]. Результаты расчетов, проведенных с использованием уравнения (19), хорошо согласуются с данными тщательно выполненной экспери-

ментальной работы Подгурского и Девиса [126]; исключение составляют данные для очень легких газов (водорода, неона и, возможно, гелия). Выборка данных в виде зависимости  $p_1/p_2$  от характеристического параметра  $p_2 d$  представлена на рис. 13. Очевидно, что точные поправки на термодиффузионный поток необходимы в той мере, в какой отношение  $p_1/p_2$  отличается от единицы.

Известны многочисленные экспериментальные исследования термомолекулярного потока [3]. Однако в значительной части экспериментальных работ содержатся неточности и в целом использование данных требует осторожности.

Те объемные и манометрические измерения, о которых в основном идет речь, обычно выполняются при давлениях ниже 1 атм. Отклонения от идеальности при этом, как правило, невелики, но при достаточно низкой температуре они могут стать существенными. На практике поправка на неидеальность газа, связанная с использованием второго вириального коэффициента, вполне достаточна. Соответствующее уравнение состояния газа имеет вид

$$pV = nRT + npB(T) = nRT + n^2RTB(T)/V, \quad (20)$$

где  $B(T)$  — второй вириальный коэффициент. Значения  $B(T)$  для некоторых практически важных газов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вторые вириальные коэффициенты газов [125б]

Газ	$B(T)$ , $10^{-3}$ дм <sup>3</sup> /моль при температуре (К)						
	77	90	195	273	293	298	573
He	+10,76	+11,66		+11,77		+11,68	+9,91
Ar	-278 <sup>a</sup>	-213 <sup>a</sup>		-22,2		-16,1	
Kr				-61,4		-50,5	
Xe				-155,8		-131,2	
H <sub>2</sub>	-9,68	-5,47		+13,7		+14,3	
N <sub>2</sub>	-255 <sup>a</sup>	-194 <sup>a</sup>		-10,1		-4,46	
CH <sub>4</sub>		-398 <sup>b</sup>		-53,5		-43,0	
CO <sub>2</sub>			-360 <sup>a</sup>	-149,3		-124,4	
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>				-1030 <sup>a</sup>	-867,0	-831,7	

<sup>a</sup> Экстраполировано по методу, приведенному в справочнике [125б].<sup>b</sup> Данные, цитируемые Лебенштейном и Дитцем [127].

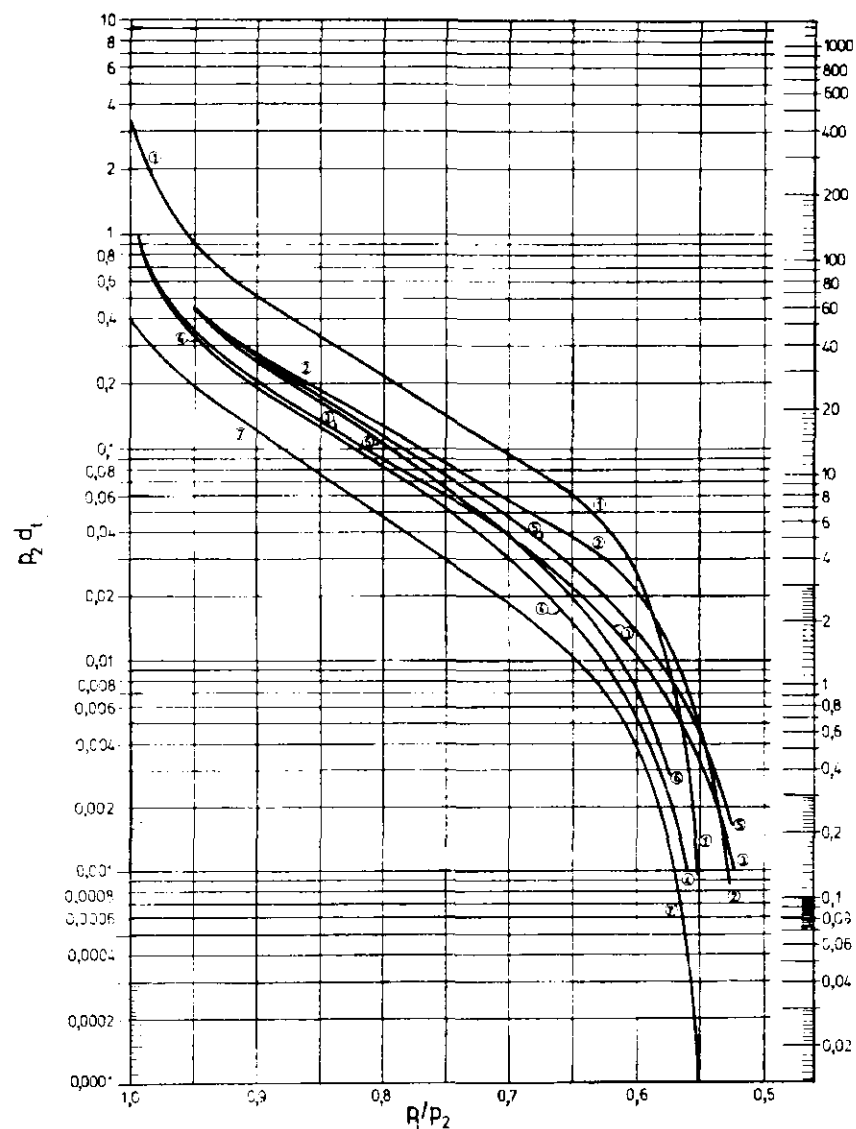


Рис. 13. Поправки на термомолекулярный поток. Каждая кривая представляет собой зависимость  $p_1/p_2$  от  $p_2 d$ , где  $p_1$  и  $p_2$  — давление в двух сосудах с температурой  $T_1$  и  $T_2$  (К) соответственно, связанных соединительной трубкой диаметром  $d$  (мм).

1 —  $N_2$ ,  $T_1=77$ ,  $T_2=299$ ; 2 —  $Ar$ ,  $T_1=77$ ,  $T_2=299$ ; 3 —  $Kr$ ,  $T_1=77$ ,  $T_2=299$ ; 4 —  $Kr$ ,  $T_1=90$ ,  $T_2=299$ ; 5 —  $N_2$ ,  $T_1=77$ ,  $T_2=299$ ; 6 —  $N_2$ ,  $T_1=90$ ,  $T_2=299$ ; 7 —  $He$ ,  $T_1=90$ ,  $T_2=299$ . Кривые 1, 2, 7 сглажены по экспериментальным данным [126]; кривые 3–6 рассчитаны по уравнениям (19). Масштаб по оси ординат для  $p_2$  в мм рт. ст. (слева) и Па (справа).

Учитывая точность, необходимую при выполнении измерений для характеристики катализатора, поправки на неидеальность можно не вводить до тех пор, пока значение члена  $pr B(T)$  (или его эквивалента) не превысит 0,5%  $pV$ ; это означает, что поправка необходима только в том случае, если температура газа отвечает условиям физической адсорбции. Поправочный коэффициент  $\alpha$ , который ввели Эмметт и Брунауер [117] и используют (неточно) Янг и Кроуэл [3], относится к члену  $V(1+\alpha p)$ , где  $V$  — количество идеального газа, необходимое для заполнения данного объема до давления  $p$ , а все выражение — соответствующее количество неидеального газа. Коэффициент  $\alpha$  равен  $B(T)/RT$ .

#### Установки для адсорбции газа при относительно высоком давлении (ниже атмосферного)

Установка для статических измерений адсорбции включает устройство для дозирования газа, манометр и камеру с образцом, соединенных с системой для подачи газа и вакуумным насосом.

Количество адсорбированного газа определяется по разности между величиной порции газа, введенной в систему с образцом, и количеством газа, оставшимся в мертвом объеме. Последнее измеряется по давлению, если мертвый объем известен, а сам мертвый объем обычно определяют при помощи гелия. Принципиальная схема такой системы дана на рис. 14, а на рис. 15 изображена схема установки\*, пригодной для измерения широкого диапазона давлений вплоть до 0,02 Па ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.), которая представляет собой несколько модифицированный вариант классической установки [128].

При исследовании хемосорбции, особенно на металлах, очень важно, чтобы пары ртути не попадали на образец. Пары ртути, как показано на рис. 15, улавливаются с помощью ловушки с жидким азотом или ловушки с фольгой из золота. Следует заметить, что пленка ртути, конденсирующаяся на стенках ловушки с жидким азотом, может сама хемосорбировать некоторое количество кислорода. Хотя при физической адсорбции влияние ртутных паров не так существенно, целесообразно все же предохранять образец. Если адсорбция проводится при температуре ниже 195 К, обычно полагаются на то, что ртутные пары конденсируются в соединительной трубке со стороны входа в охлаждаемый сосуд. При более высоких температурах следует

\* Поставщиком отдельных узлов установки является, например, фирма "Numeq Instruments and Control Corpn".

использовать ловушку с фольгой из золота; ее можно регенерировать, нагревая в вакууме примерно до 500 К.

Техника экспериментального изучения адсорбции объемными методами [129] или методом БЭТ [128, 130, 131] хорошо известна

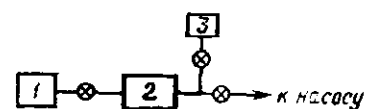


Рис. 14. Принципиальная схема установки, используемой для адсорбции газов.

1 — образец; 2 — известный объем, в котором измеряется давление; 3 — адсорбируемый газ.

и не требует подробного изложения. Однако следует отметить следующие моменты. Для практического определения удельной поверхности точность измерения поглощения газа на простой установке типа приведенной на рис. 15, вполне достаточна, и едва ли имеет смысл усложнять установку, пытаясь добиться большей точности. На точность результатов преимущественное влияние оказывает соответствие результатов модели, пользуясь которой рассчитывают  $n_m^*$ , и неопределенность величины  $a_m$ . Давление газа, превышающее примерно 600 Па ( $\sim 4-5$  мм

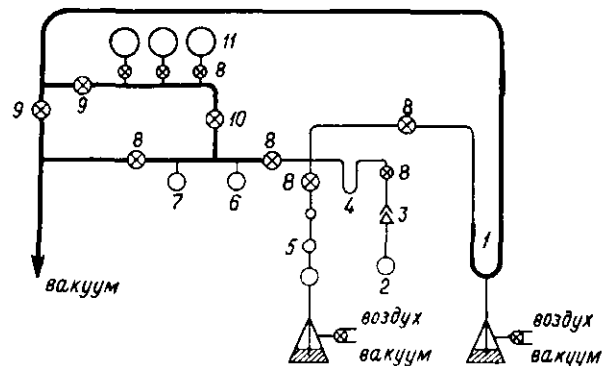


Рис. 15. Универсальная установка для изучения адсорбции газа. Такую установку легко изготовить целиком из стекла. Жирной линией показаны широкие трубки, тонкой линией — узкие (диаметром 2 мм):

1 — манометр, 2 — образец, 3 — разъемное соединение, 4 — ловушка ртутных паров, 5 — дозатор газа, 6 — прецизионный манометр Пирани, 7 — нонпозиционный манометр высокого давления, 8, 9 — краны без смазки с маленьким и большим диаметром соответственно, 10 — дозирующий вентиль, 11 — колбы для газов.

рт. ст.), удобно измерять обычным U-образным ртутным манометром, а газ дозировать с помощью простой газовой бюретки. Установка, показанная на рис. 15, вполне пригодна в большинстве случаев. U-образный манометр с зеркальной шкалой позволяет снимать показания визуально с точностью  $\pm 0,3$  мм, если же пользоваться катетометром, точность определения возрастает до  $\leq 10^{-2}$  мм. Перед сборкой газовую бюретку калиб-

руют ртутью. Детальные сведения по изготовлению установок этого типа приведены в кн. Джойнера [131]. Хотя в классических системах использовали краны на смазке, в настоящее время их следует заменять на современные бессмазочные краны. В стеклянных установках весьма удобны краны со стеклянным корпусом, исключительно удачные варианты таких кранов поставляют фирмы «J. Young Ltd., London» (с малым диаметром) и «Ace Glass Inc., New Jersey» (с большим диаметром). В установках, изготовленных из металла, применяют краны с металлическим корпусом, поставляемые, например, фирмой «Hoke Mfg. Company, New Jersey». Их преимущество: отсутствие смазки, в которой могут растворяться пары; устранение переноса смазки по установке (в частности, на поверхность ртути); высокие вакуумные и герметизирующие свойства; возможность использования, если необходимо, при температуре выше комнатной. С появлением бессмазочных кранов ртутные затворы стали излишними.

При давлениях газа ниже  $\sim 600$  Па ( $\sim 5$  мм рт. ст.) U-образный ртутный манометр применять нельзя. В принципе U-образный масляный манометр можно использовать вплоть до 50 Па ( $\sim 0,4$  мм рт. ст.), но для него характерно значительное растворение газа в масле и трудность стекания масляной пленки со стеклянных стенок. Описан комбинированный ртутно-масляный манометр [129], в котором газ соприкасается только со ртутью; однако манометр этого типа относительно сложен по конструкции и непрост в обращении. На практике для измерения давлений выше 0,01 Па ( $\geq 10^{-4}$  мм рт. ст.) часто применяют манометр Мак-Леода, который может служить также дозирующим устройством. При использовании многодиапазонного манометра Мак-Леода можно сделать так, чтобы его верхний предел давления перекрывался нижним пределом давления U-образного манометра. Кроме того, целесообразно иметь в системе высококачественный манометр Пирани, термпарный или термисторный манометры, которые весьма удобны при быстрых измерениях и достаточно точны для большинства адсорбционных измерений, при условии что их калибровка проверена по манометру Мак-Леода (следует помнить о вкладе давления паров ртути). Применение манометров указанного типа позволяет при необходимости исключить из системы большой объем манометра Мак-Леода. При пользовании термисторным манометром важно, чтобы его шарик был заключен в стеклянную капсулу.

Соединительные трубки и рабочий конец U-образного манометра на рис. 15 имеют уменьшенный внутренний диаметр ( $\sim 2$  мм), делается это для того, чтобы свести к минимуму мертвое пространство, устранить большие изменения объема

при изменении уровня ртути в манометре и обеспечить четкую границу между охлаждаемым объемом и остальными частями установки. Образец, исследуемый объемными методами, должен быть достаточно хорошо обезгажен, а система должна быть вакуумирована, так чтобы оставшимся количеством газа при используемых равновесных давлениях можно было бы пренебречь. Для адсорбции ксенона при 90 К или криптона при 77 К требуемое остаточное давление перед их адсорбцией составляет менее 0,01 Па ( $\leq 10^{-4}$  мм рт. ст.); наличие соединительных трубок диаметром 2 мм замедляет откачивание, и, если измерения выполняются часто, удобно использовать отдельную объемную установку, в которой соединительные трубки имеют больший диаметр, например 5 мм. Необходимо найти оптимальное соотношение между скоростью откачки и величиной мертвого объема.

Точность определения поглощения газа  $n^*$  зависит от того, насколько суммарное количество поглощенного газа отличается от количества оставшегося неадсорбированного газа и от количества, которое адсорбируется (при физической адсорбции) на стенках сосуда, имеющего ту же температуру, что и образец. Поэтому при прочих равных условиях точность снижается с уменьшением удельной поверхности образца. При физической адсорбции проблему, связанную с оставшимся в мертвом объеме газом, можно до некоторой степени устранить, если использовать адсорбат с более низким значением  $p_0$ , который сильнее адсорбируется и снижает тем самым равновесное давление над образцом. Преимущества ксенона при 90 К и криптона при 77 К очевидны (ср. табл. 1). Поправку на адсорбцию охлаждаемыми стенками сосуда с образцом вводят по результатам холостого опыта. Величина этой поправки зависит не только от соотношения поверхностей сосуда и образца, но и от прочности связывания на них адсорбата. Например, теплота адсорбции ксенона или криптона (которые обычно используют для образцов с низкой удельной поверхностью) на переходных металлах больше, чем на стекле, так что при 77—90 К степень покрытия поверхности стекла при одинаковом равновесном давлении составляет только 10—15% степени покрытия поверхности чистого металла. Прочность связывания адсорбата на окислах и на стекле значительно ближе. Минимальная поверхность, которую можно достаточно точно измерить, зависит от формы образца, так как последняя влияет на величину мертвого объема.

Если образец представляет собой массивный металл, его общая поверхность может быть ограничена. Типичны следующие значения: 0,5—10<sup>-2</sup> м<sup>2</sup> для напыленных пленок; 10<sup>-2</sup>—10<sup>-5</sup> м<sup>2</sup> для проволоки, лент, пластин, фольги, дисков и т. д. и 0,1—1000 м<sup>2</sup> для порошков. Учитывая влияние формы образца на

величину мертвого объема, можно сделать вывод, что удельную поверхность большинства металлических пленочных и порошкообразных образцов можно измерить методом БЭТ, используя

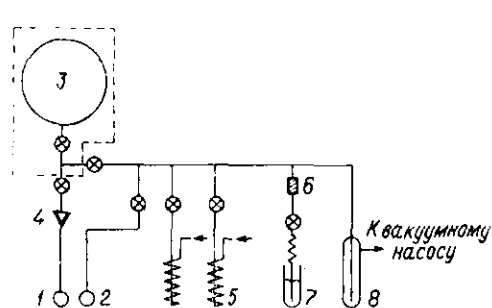


Рис. 16. Установка для изучения адсорбции газов [132].

1 — ампула с образцом, 2 — азотный термометр, 3 — манометр Уоллеса-Термана, 4 — стандартное конусное соединение 10/30, 5 — медные охлаждаемые змеевики, соединенные с емкостями для азота и гелия, 6 — ловушка с порошком золота, 7 — предохранительный ртутный затвор, 8 — охлаждаемая ловушка.

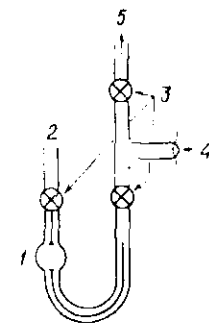


Рис. 17. Микроустановка для измерений по БЭТ [133].

1 — ампула для образца, 2 — отвод, 3 — вентили Хоука 46.6 МАН, 4 — термисторный манометр, 5 — к системе подачи газа, манометру, вакуумному насосу и т. д.

ксенон при 90 К или криптон при 77 К (пленки и порошки с низкой удельной поверхностью) и аргон при 77 К (порошки с высокой удельной поверхностью). В то же время удельную поверхность большинства образцов в виде проволоки, лент, пластин, фольги, дисков и т. д. нельзя измерить методом физической адсорбции и необходимо использовать хемосорбцию, при которой давление газа, соответствующее монослою покрытия, ниже, так что ниже и поправка на мертвый объем.

Бенсон и Гартен [132] разработали свой вариант конструкции объемной адсорбционной установки, которая отличается высокой механической прочностью, и, поскольку ртуть в установке почти не используется, ее просто обслуживать. Схема установки приведена на рис. 16. Манометр одновременно служит дозирующим устройством. При необходимости установку можно изготовить почти целиком из металла.

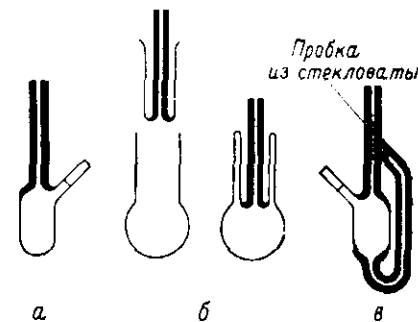


Рис. 18. Разные типы ампул для образца [131].

Хейес [133] описал простую микроустановку, в которой используется только термисторный манометр (рис. 17). Она особенно удобна для небольших образцов. Автор приводит результаты измерения удельной поверхности по БЭТ при адсорбции азота при 77 К на образце с общей поверхностью 0,45 м<sup>2</sup> (и удельной поверхностью 0,15 м<sup>2</sup>/г), точность которых достаточно высока.

Для увеличения производительности и упрощения обслуживания в методику БЭТ внесен ряд усовершенствований. Описана процедура расчета, позволяющая устранить калибровку мертвого объема [134]. При выполнении обычных измерений имеет смысл проверить, насколько можно сократить продолжительность предварительного обезгаживания, не снижая этим точности определения поверхности.

В обычной установке БЭТ используется порционное дозирование или удаление газа, поэтому обеспечить автоматическое проведение анализа и записи результатов довольно сложно. Тем не менее автоматическая установка такого типа сконструирована, но она отличается сложным аппаратным оформлением [135, 136].

Для определения величины адсорбции газов предложен ряд конструкций реактора, некоторые из них показаны на рис. 18. При конструировании такого реактора необходимо учитывать, что в него будут вводиться образцы в виде и мелкого порошка, и крупных зерен, мертвый объем при этом должен быть мини-

мален, а любые разъемные соединения удалены от того участка, который нагревают или охлаждают. Обеспечить герметичное разборное соединение, устойчивое при охлаждении до температуры жидкого азота и при нагревании, например, до 700 К, весьма непросто. Так, например, кольцевое уплотнение из витона\* для этих целей не пригодно из-за усадки эластомера при охлаждении. Наиболее простой и в целом удовлетворительной является конструкция, показанная на рис. 19. Специальные виды

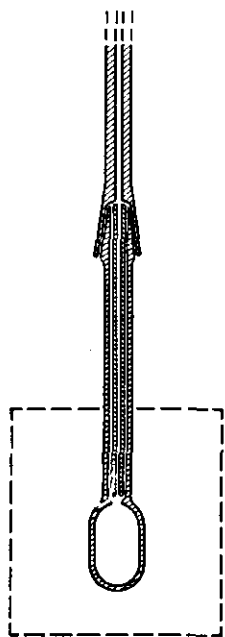


Рис. 19. Рекомендуемая конструкция ампулы для образца. Капилляр-вкладыш, который при необходимости легко удалить, снижает мертвый объем

\* Эластомер на основе сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена. — Прим. перев.

образцов типа напыленных пленок, проволоки, лент и т. д. в каждом конкретном случае нередко требуют особой формы реактора в силу условий, накладываемых способами их приготовления, очистки и использования.

Реактор, показанный на рис. 19, пригоден также для измерения истинной плотности катализатора, так как объем реактора постоянен (т. е. не изменяется при запаивании, как в случае конструкций, приведенных на рис. 18).

### Установки для адсорбции газа в сверхвысоком вакууме

Если образцы металлов, имеющие ограниченную удельную поверхность (например, большинство образцов массивных металлов), должны длительное время находиться в состоянии с атомночистой поверхностью, необходимо использовать методы, которые снижают давление адсорбируемого газа ниже 10<sup>-7</sup> Па (~10<sup>-9</sup> мм рт. ст.). С этой целью часто применяют технику сверхвысокого вакуума (СВВ). Детальное описание техники СВВ дано в ряде работ [26, 137, 138], здесь же рассматриваются только некоторые основные моменты.

В идеальном случае система должна состоять только из стекла, стабильной керамики с высокой плотностью и металла, устойчивого в условиях СВВ; в принципе допустимо ограниченное использование в виде прокладок высокостабильных эластомеров типа витона, однако это приводит к некоторому ухудшению СВВ, поэтому применения таких прокладок следует все же избегать. Для получения СВВ требуется обезгаживание системы путем ее вакуумной термообработки при 600—700 К, в то время как в присутствии витона температура не должна превышать примерно 500 К. Откачивание обычно проводят диффузионным насосом с ловушкой, каким-либо электроразрядным или ионносорбционным насосами. Выпускается широкий ассортимент термостойких цельнометаллических кранов, а также кранов с прокладками из витона\*. Для небольших лабораторных систем широко используют краны с диаметром трубок и отверстий порядка 5—25 мм. Вакуумные трубопроводы обычно выполняют из стекла или нержавеющей стали или комбинируют оба этих материала.

Если давление не превышает 10<sup>-3</sup> Па (≤ 10<sup>-5</sup> мм рт. ст.), общее давление обычно измеряют ионизационным манометром Байярда-Альперта. Давления в интервале 10<sup>-2</sup>—10<sup>-4</sup> Па (~1—10<sup>-6</sup> мм рт. ст.) можно измерить ионизационным манометром Шульца-Феллса, а в интервале 10<sup>-2</sup>—10<sup>-1</sup> Па

\* Известные поставщики оборудования для установок СВВ фирмы: "Varian", "Granville-Phillips", "Vacuum Generators", "Riber".

( $\sim 1-10^{-3}$  мм рт. ст.) — термопарным термисторным манометром или манометром Пирани (прогреваемым).

Статические измерения количества адсорбированного газа в условиях СВВ, в сущности, проводят так же, как описано выше: вводят известное количество газа в объем с исследуемым образцом. Подобную процедуру часто используют и при исследовании хемосорбции на атомночистой поверхности. Следует помнить, что в интервале давлений, отвечающих СВВ, диаметр соединительных трубок должен быть большим, чтобы обеспечивать соответствующую скорость потока газа (т. е. скорость от качки), поэтому в установке СВВ мертвый объем обычно значителен.

Для измерения парциальных давлений газа в интервале, отвечающем СВВ, можно использовать масс-спектрометрический анализ. Выпускается ряд небольших масс-спектрометров (в виде приставок) с магнитным, время-пролетным и квадрупольным анализаторами. В большинстве случаев наиболее пригоден анализатор последнего типа, так как он не требует применения массивного магнита, высокочувствителен и обеспечивает быструю запись масс-спектра.

Процесс глубокой очистки поверхности металлического образца термообработкой и (или) ионной бомбардировкой неизбежно сопровождается удалением некоторого количества металла, который осаждается в вакуумной камере. Даже если его количество мало, это может заметно влиять на исследование адсорбции (и катализа). Например, очень тонкая металлическая пленка ( $10^{-2}$  г/м<sup>2</sup>) состоит из отдельных и редко расположенных весьма мелких кристаллитов, однако в пределах заданной удельной поверхности подложки общая поверхность металлической пленки вполне может быть равна поверхности, на которой осаждены кристаллиты. Чтобы воспрепятствовать адсорбции (или каталитической реакции), можно поддерживать достаточно низкую температуру металла. Поскольку адсорбция многих газов, таких, как кислород, водород или окись углерода, на переходных металлах идет с высокой скоростью даже при 77 К, использование указанного способа для подавления нежелательной адсорбционной активности весьма ограничено; чаще его применяют при каталитических исследованиях, так как не многие каталитические реакции быстро протекают при 77 К. Если подавить нежелательную активность за счет разной температуры невозможно, очищенный образец металла необходимо изолировать от металла, осажденного в процессе очистки. С этой целью необходимо перенести через запираемое отверстие в другую часть вакуумной установки или очищенный образец, или осажденный металл. Выбор определяется характером исследуемой реакции и типом металлического образца. Поэтому,

если образец имеет форму проволоки или ленты, нагреваемых электрическим током, удобнее собирать осажденный металл на

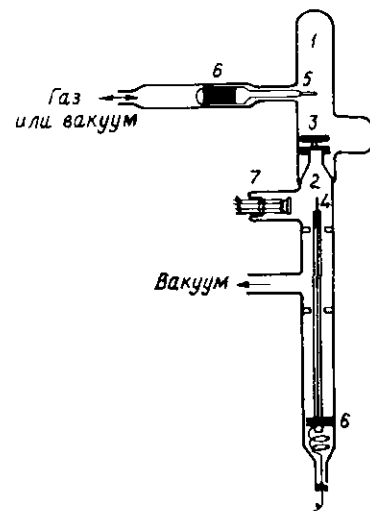


Рис. 20. Часть установки с устройством для перемещения образца, используемая при адсорбционных или каталитических исследованиях монокристаллов [139].

Реакционную камеру 1 можно отделить от камеры очистки 2 при помощи плоского шлифа 3 из притертого стекла. Образец 4 после очистки перемещается к держателю 5. Перемещение осуществляют с помощью магнита и заключенных в капсулу железных стержней 6. Нить накала 7 используют при электронной или ионной бомбардировке образца или при испарении металла, если на образец напыляется пленка, например при получении эпитаксиальных металлических пленок.

подвижном экране, чем перемещать образец; можно перенести и образец, но при этом приходится сгибать негибкие электри-

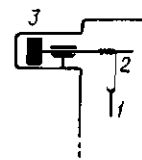


Рис. 21. Простое устройство для перемещения образца.

Образец 1 закреплен на проволоке 2, которая может сматываться и разматываться под действием управляемого магнитом механизма 3. Проволоку 2 целесообразнее всего изготовить из платиновой нити диаметром 0,05 мм.

ческие вводы. Если же образец представляет собой пластину или диск, которые не нагреваются электрическим током, может оказаться, что легче перенести образец. На рис. 20—22



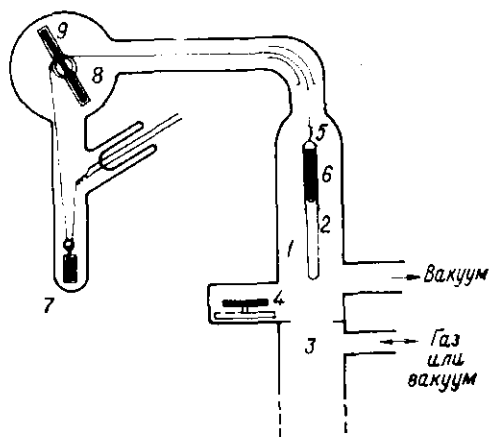


Рис. 22. Часть установки с устройством для перемещения образца в виде нити [140].

Камеру 1 для очистки нити 2 отделяют от реакционной камеры 3 при помощи плоского шлифа 4 из притертого стекла. Провод 5, идущий к нити 2, состоит из двух многожильных медных проводников, каждый из которых заключен в тонкую изолирующую кварцевую оплетку. Нить можно поднимать и опускать, используя магнит и заключенные в капсулы железные стержни 6, 7, 8. Стержень 6 используется для поперечного перемещения нити. 7 является противовесом, а 8 управляет подъемным механизмом 9. При работе с двумя нитями можно использовать не два, а три проводника.

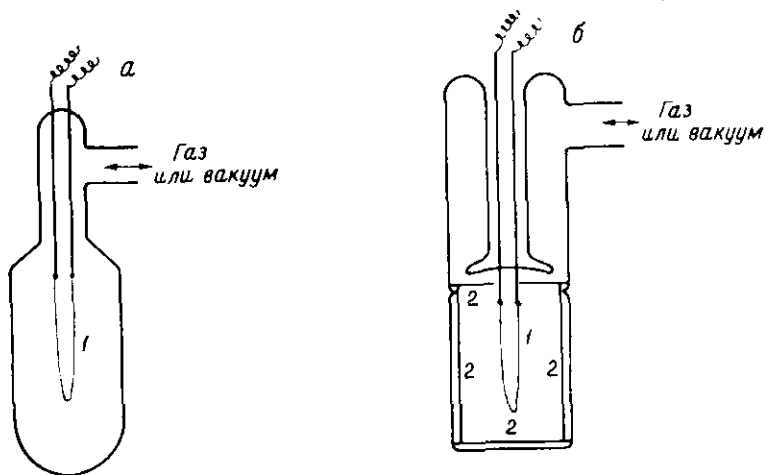


Рис. 23. Реакционные сосуды для адсорбционных или каталитических исследований напыленных металлических пленок:

*a* — обычный сосуд для образца, в котором стеклянные стенки служат подложкой для пленки; *b* — сосуд, в котором пленку напыляют на слюду и образование пограничного участка пленки практически устранено; 1 — нить, 2 — слюда.

представлены три типичных приспособления для перемещения в СВВ. На рис. 20 и 21 — это два варианта перемещения образцов, не нагреваемых электрическим током. На рис. 22 показано устройство для передвижения металлической нити, нагреваемой электрическим током. Изолирующие стеклянные краны на рис. 20—22 не могут выдержать большого перепада давлений, но при необходимости их легко заменить на прямоточные цельнометаллические краны для СВВ, хотя следует проверить активность материала крана. Кроме того, внутреннюю металлическую поверхность крана можно покрыть слоем золота.

В настоящее время в стандартных установках для проведения исследования методами ДМЭ и оже-спектроскопии имеется цельнометаллическая изолируемая камера для образца, которая позволяет создавать над образцом относительно высокое давление без заполнения всей установки газом при этом давлении. Это облегчает исследования адсорбции при высоком давлении (что существенно, если приходится измерять скорость каталитической реакции). Тем не менее следует всегда проверять возможную активность металлической поверхности изолируемой камеры (а также любого металла, осажденного на этой поверхности в процессе очистки образца).

Адсорбционные (и каталитические) исследования с непрерывными металлическими пленками большой толщины выполняются чаще всего на установках с цилиндрическим реакционным сосудом (рис. 23, *a*). Внутри сосуда такой формы можно поместить в качестве подложки вкладыш из слюды, и на рис. 23, *b* показано устройство, в котором практически весь металл попадает на слюду. В реакционном сосуде приведенного на рис. 23, *a* типа на верхнем участке напыленной толстой пленки всегда образуется очень тонкая дискретная пленка. Причем тонкая и толстая пленки могут иметь разные свойства. В устройстве, приведенном на рис. 23, *b*, образование пограничной пленки сведено к минимуму и во всяком случае ее влияние можно подавить, поддерживая соответствующую низкую температуру.

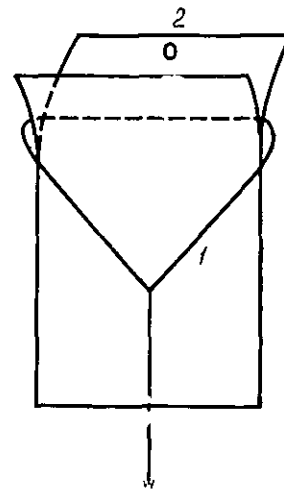


Рис. 24. Схема приспособления для расщепления слюды в вакууме.

Проводочную тягу 1 можно приводить в действие магнитом или сальфеном. Отверстие 2 позволяет прикрепить отщепленную пластинку слюды к устройству для ее перемещения. Предварительно один конец исходной пластинки слюды необходимо на коротком участке расщепить на воздухе.

Катализатор в виде эпитаксиальной пленки, полученной напылением металла на плоскую или плоскопараллельную монокристаллическую подложку, обязательно следует переместить после напыления в отдельную реакционную камеру, так как невозможно осадить испаряемый металл только на подложку из монокристалла. Это, очевидно, можно сделать тем или иным способом с помощью устройств типа показанных на рис. 20—22. Расслаиваемые кристаллические подложки можно расщепить в вакууме, используя устройство, изгибающее их [141], или применяя пожевое лезвие, усилие которому передается магнитом или сильфоном [142]. Слюда расщепить в вакууме можно проволоочной тягой; одно из устройств приведено на рис. 24. В этих работах многое зависит от искусства экспериментатора.

### Адсорбция газа в проточных системах

При измерениях по методу БЭТ к адсорбенту медленно и непрерывно добавляют газообразный адсорбат [143, 144], что весьма удобно, если требуется непрерывная запись изотермы ад-

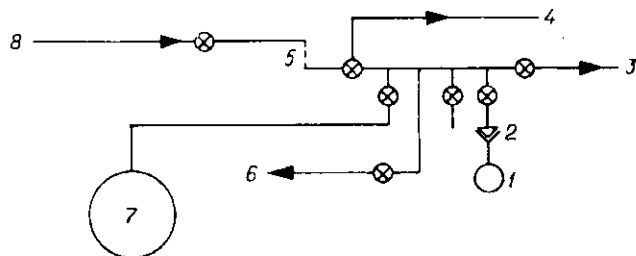


Рис. 25. Схема проточной установки для исследования физической адсорбции азота [144].

1 — ампула для образца, 2 — стандартное разъемное соединение, 3 — отвод к вакуумному насосу, 4 — отвод к расходомеру, 5 — капилляр, 6 — отвод к манометру Мак-Леода, 7 — манометр, 8 — подача азота при 200—400 кПа ( $\sim 2-4$  атм).

сорбции\*. Схема установки, разработанной Ланге [144], представлена на рис. 25. Адсорбат (обычно азот) выходит из капилляра (калиброванной медной трубки) со скоростью  $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$  дм<sup>3</sup> (НДТ)/с; истинное значение скорости определяется давлением на входе, задаваемым в интервале 200—400 кПа ( $\sim 2-4$  атм) с помощью прецизионного газового регулирующего клапана. Очень важно, чтобы скорость потока была постоянной, так как для определения общего количества газа, введенного в объем с образцом, необходимо фиксировать время. Скорость

\* Фирмы, выпускающие стандартные установки: "American Instrument Co.", "Fisher Scientific", "Numecc Instruments and Control Corpn.", "Perkin-Elmer".

потока градуируют, измеряя скорость возрастания давления газа в известном объеме. Процессы, протекающие в проточных системах, по сути своей являются неравновесными; однако показано [143, 144], что при указанных значениях скорости потока зависимость количества адсорбируемого газа от давления не слишком сильно отклоняется от равновесной. По крайней мере удельная поверхность, определенная по статическому и проточному методу БЭТ, отличается менее чем на 2%.

Описаны две методики, в которых адсорбируемый азот подается в виде смеси с гелием. Одна из этих методик [145] до некоторой степени напоминает газовую хроматографию. Схема используемой установки показана на рис. 26. Смесь газов пропускают через ампулу с образцом, и состав выходящего потока контролируется при помощи детектора по теплопроводности, соединенного с самописцем. Когда образец охлаждают жидким азотом, адсорбция азота фиксируется по пику на диаграмме самописца. После установления адсорбционного равновесия переключатель возвращается к нулевой линии. При удалении хладагента ампула с образцом нагревается и десорбирующийся азот в виде другого пика фиксируется самописцем. Площадь каждого пика пропорциональна количеству адсорбированного или десорбированного азота. Площадь пиков можно прокалибровать, вводя в газовый поток известное количество азота в том месте установки, где обычно находится образец. Калибровку можно также осуществить по адсорбенту с известной удельной поверхностью. Для получения нескольких точек на изотерме БЭТ необходимы измерения при разных соотношениях гелия и азота. Типичными рабочими условиями являются: общая скорость газового потока около  $10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/с, объемное содержание азота 5—30%, величина поверхности образца 5—25 м<sup>2</sup>. Значения удельной поверхности, найденные указанным способом,

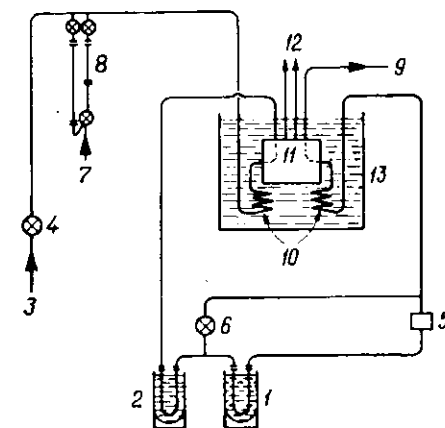


Рис. 26. Схема проточной установки для исследования адсорбции азота из его смеси с гелием [145].

1, 2 — погруженные в жидкий азот трубки с образцом и холостой пробой соответственно, 3 — ввод гелия, 4 — расходомер гелия, 5 — ротаметр, 6 — кран на байпасной линии ротаметра, 7 — ввод азота, 8 — U-образный объем для порций азота (его величину можно менять), 9 — отвод газа и прецизионное измерение его расхода, 10 — змеевики для выравнивания температуры газа, 11 — датчики по теплопроводности, 12 — самописец, соединенный с 11, 13 — водяная баня.

отличаются не более чем на 2% от полученных обычным методом БЭТ.

Другой метод использования смеси гелия и азота описали Лебенштейн и Дитц [127]. Известное количество смеси циркулирует через адсорбент до тех пор, пока адсорбция азота не прекращается; поглощение измеряют по изменению объема или давления. Необходимость вакуумирования системы отпадает.

Хемосорбционные измерения также можно проводить в проточной системе. Существует стандартная методика, предполагающая использование СВВ при давлении адсорбируемого газа ниже  $10^{-6}$  Па ( $\leq 10^{-8}$  мм рт. ст.). Скорость адсорбции измеряется по разности между скоростями потока газа до и после образца.

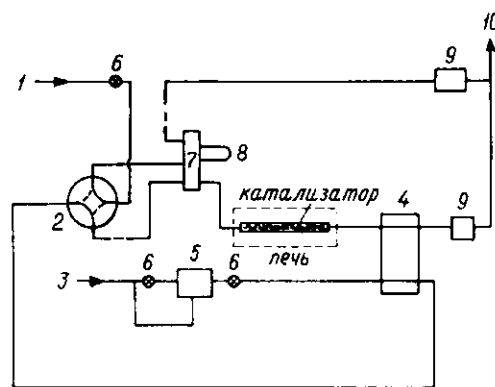


Рис. 27. Схема проточной установки для хемосорбционных измерений на основе стандартного газового хроматографа [146].

1 - вход адсорбируемого газа (водорода или кислорода), 2 - стандартный используемый в ГЖХ 4-ходовой кран «обратной продувки» для изменения направления потока газа, 3 - вход газа-носителя, например азота, 4 - детектор по теплопроводности, 5 - расходомер, 6 - игольчатый вентиль, 7 - стандартный используемый в ГЖХ 6-ходовой кран для ввода пробы, 8 - петля для пробы газа, 9 - ротаметр, 10 - отвод газа. Изменение положения крана 2 необходимо для предварительного восстановления катализатора водородом. Адсорбированный водород удаляют с катализатора при  $\sim 770$  К потоком азота.

газовой хроматографии. Фрил [146] описал установку, которая является простой модификацией стандартного газового хроматографа. Обычная колонка заменена на трубку небольшой длины ( $\sim 200$  мм) с внутренним диаметром около 6 мм, в которую и помещают исследуемый катализатор. Схема установки приведена на рис. 27. В этом методе адсорбат (например, водород или кислород) вводится порциями в поток газа-носителя. Для нанесенного платинового катализатора Фрил использовал в качестве газа-носителя азот, который достаточно обоснованно можно считать инертным. Однако некоторые металлы хемосорбируют азот, поэтому лучше применять другой газ-носитель (например, аргон). Скорости потока газа варьируют в интер-

валю  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/с, размер зерен катализатора составляет 40—60 меш (0,25—0,42 мм). В простейшем случае вводят одну порцию газа, несколько превышающую ожидаемое поглощение; количество газа в порции измеряется перед и после контакта с катализатором, разность дает адсорбируемое количество. Измерение количества газа проводят интегрированием пика, записанного на выходе из детектора. Согласно несколько модифицированной методике, можно вводить несколько порций, каждая из которых меньше, чем ожидаемое поглощение, однако для определения полностью элюированной порции требуется точная калибровка. Условия определения величины хемосорбционного поглощения импульсным методом могут отличаться от общепринятых, поскольку импульсным методом, как описано выше, измеряется только быстрая и необратимая хемосорбция. В статическом методе величина поглощения измеряется после установления равновесия, и вполне вероятно, что конечное давление адсорбата весьма велико, тогда как в импульсном динамическом методе конечное давление адсорбата крайне мало.

Тем не менее с помощью импульсных адсорбционных методов можно получить полную изотерму адсорбции. Способ анализа, который разработали Хенсен и Грuber [86] вслед за Греггом и Стоком [95] и другими исследователями [35, 147], основывается на рассмотрении формы профиля элюируемого пика. Помимо собственно хемосорбции, импульсный метод можно использовать для проведения реакций титрования хемосорбированного газа, как это показано в работе Менона и др. [73].

### Весовой метод

Этим методом количество адсорбируемого вещества определяется непосредственно. Преимущество весового метода перед объемными заключается в том, что при высоких давлениях газа его чувствительность не снижается, при условии что введена поправка на плавучесть. Однако микровесы — относительно хрупкая деталь установки и требует осторожного обращения.

Возможность применения микровесов для адсорбционных измерений необходимо оценить с учетом ожидаемого приращения массы и чувствительности метода. Например, монослою хемосорбированного водорода на поверхности платины, для которой  $n_s = 1,25 \cdot 10^{19}$  м<sup>-2</sup> и  $X_m = 2$ , соответствует масса 20,8 мкг. На поверхности образца платинового нанесенного катализатора массой 0,5 г с 1% металла и  $D_{Pt} = 0,5$  находится  $0,77 \cdot 10^{19}$  атомов Pt; ожидаемая масса монослоя хемосорбированного водорода составляет 12,8 мкг. Чтобы можно было провести количественные адсорбционные измерения вплоть до покрытий, соответствующих  $n_m^s/10$ , чувствительность весов должна составлять

0,1 мкг. Однако при том же количестве катализатора 0,5 г и удельной поверхности носителя 100 м<sup>2</sup>/г приращение массы, соответствующее образованию монослоя физически адсорбированного азота, составляет 14,5 мг, и поэтому вполне достаточно, чтобы чувствительность весов равнялась, например, 10 мкг.

Известно много разных конструкций микровесов (исчерпывающую сводку см. в работе [148]), однако в адсорбционных исследованиях используются только весы со спиральной пружинной и с крутильно-рычажным подвесом\* (оба типа имеются в продаже) и резонатор из кварцевого кристалла. Микровесы последнего типа отличаются высокой чувствительностью ( $\sim 10^{-1}$ — $10^{-2}$  мкг), однако область их применения невелика, так как они годятся только для таких адсорбентов, которые осаждаются тонким слоем на поверхности кварцевого кристалла (например, напыленных металлических пленок).

Легкое и жесткое коромысло рычажных\* микровесов для адсорбционных измерений подвешивается с помощью закрепленной в середине коромысла нити или ленты. К одному концу коромысла посредством серьги подвешивают образец (в чашечке, если исследуемый катализатор порошкообразный). Весы могут быть симметричными, т. е. к другому концу коромысла подвешивается с помощью второй серьги противовес. Подобным образом обычно устроены весы, изготавливаемые в лаборатории, а также весы двух наиболее распространенных конструкций фирм («Cahn Instrument Company» и «Sartorius-Werke A. G.»). В некоторых типах коромысловых весов, например фирмы «Mettler Instrument A. G.», вторая серьга отсутствует. При изготовлении в лаборатории (задача это нелегкая) предпочтительным материалом остается кварц. Подвеску, чтобы она была прочной, обычно делают из тонкой вольфрамовой проволоки, но можно применять и кварцевую нить. Весы помещают в стеклянный корпус, снабженный тем или иным типом разъемного соединения, позволяющего подвесить образец или снять его [149, 150].

Взвешивать можно по отклонению или с компенсацией нуля (нулевой метод); последний способ значительно предпочтительнее. Обычно с этой целью используют магнитный привод и автоматическую запись наложенного магнитного поля (по току в катушке). Датчик, закрепленный на коромысле, может быть фотоэлектрическим [151—157], емкостным [158—159] или индуктивным [160]. Если система должна иметь оптимальный вакуум, фотоэлектрический датчик предпочтительнее, так как его использование не связано с введением внутрь корпуса весов дополнительных деталей. В весах фирм «Cahn», «Sartorius» и

\* Другое название — коромысловые весы. — Прим. перев.

«Mettler» все детали, в том числе датчик и механизм уравнивания, паходятся внутри корпуса. Такие весы можно применять только в непрогретых вакуумных системах. Для определения в СВВ и близких к нему условий также выпускается коммерческое оборудование (в частности, фирмами «Worden Quartz Products Inc.» и «Rodder Instrument»), в котором датчики и система уравнивания расположены снаружи корпуса, а коромысло и нить изготовлены из кварца.

В этих конструкциях коромысловых микровесов максимальная нагрузка колеблется приблизительно от 100 до 2 г, а чувствительность от 2 до 0,1 мкг соответственно.

В микровесах со спиральной пружиной\* груз находится на нижнем свободном конце пружины, изготовленной обычно из кварцевой нити, в то время как верхний конец пружины припаян к корпусу весов. На изменение массы груза указывает его вертикальное перемещение, которое при тщательной работе и качественном катетометре можно фиксировать с точностью  $\pm 10^{-3}$  мм. Для пружин обычных размеров чувствительность приблизительно обратно пропорциональна нагрузке. Если груз в 0,1—0,5 г растягивает спираль на 40—500 мм, чувствительность таких весов составляет  $10^2$ — $10^3$  мм/г. Добиться чувствительности большей, чем 1 мкг, чрезвычайно трудно, и чувствительность коммерческих весов в лучшем случае составляет около 5 мкг.

Показания микровесов со спиральной пружиной можно записывать при помощи емкостного [161], фотоэлектрического [162, 163] или преобразующего [164] приводов, но в коммерческих приборах они, по-видимому, отсутствуют.

В целом коромысловые весы гораздо предпочтительнее весов со спиральной пружиной. Они значительно менее восприимчивы к вибрации, чувствительность их меньше зависит от допустимой нагрузки, возможна по крайней мере частичная компенсация плаучести и при нулевом методе взвешивания положение образца неизменно. Последнее особенно важно, если одновременно образец исследуют каким-либо другим способом (например, методом ИК-спектроскопии).

Поправку на плаучесть в газе легко ввести, если известен истинный объем вытесненного газа. Для коромысловых весов эту поправку можно компенсировать при равных истинных объемах образца и противовеса. На практике полной компенсации добиться обычно трудно, однако осуществить частичную компенсацию относительно просто. Если образец и противовес

\* Эти весы называют также весами Мак-Бена, Жюлио, или сорбционными весами. — Прим. перев.

имеют разную температуру, разбаланс масс  $\Delta m$  из-за дифференциального эффекта плавучести составляет

$$\Delta m = \frac{\rho M}{R} \left( \frac{V_0}{T_0} - \frac{V_{II}}{T_{II}} \right), \quad (21)$$

где  $V_0$  и  $V_{II}$  — истинные объемы образца и противовеса при температурах  $T_0$  и  $T_{II}$  соответственно и  $\rho$  — давление газа с молекулярным весом  $M$ . Ясно, что равенство величин  $V_0$  и  $V_{II}$  только в том случае приводит к  $\Delta m = 0$ , если равны  $T_0$  и  $T_{II}$ .

Для весов со спиральной пружиной скомпенсировать эффекты плавучести нельзя. Хотя поправки из-за этого эффекта могут быть значительными, их можно точно и, как правило, достаточно просто рассчитать.

Хотя в принципе чувствительность лучших из описанных микровесов (особенно коромысловых) высока, добиться такой же высокой чувствительности на практике весьма непросто. Объясняется это рядом причин.

Наиболее сильное влияние оказывает неравенство температур и обусловленные им термомолекулярное течение и конвекция газа. Их роль в разном интервале давлений неодинакова. Детально этот вопрос анализируется Массеном и Поулисом [165]. Как подчеркивалось выше (см. стр. 334), термомолекулярному течению при наличии температурного градиента соответствует интервал давлений, при котором средний свободный пробег  $\lambda$  молекул газа много больше  $d$ , характерного размера сосуда; конвекция имеет место при  $\lambda$  много меньшем  $d$ . В любом случае тело, помещенное в атмосферу газа с температурным градиентом, испытывает действие суммарной силы, обусловленной моментом количества движения ударяющих о него молекул, и величина этой силы зависит от размера и формы тела. В области, соответствующей термомолекулярному течению, эта сила возникает потому, что кинетическая энергия молекул зависит от их температуры, которая неодинакова из-за наличия градиента, в то время как в области конвекции положение тела определяется макроскопическим потоком газа. В реальных условиях силы, обусловленные этими эффектами, нельзя рассчитать с точностью, достаточной для введения количественных поправок. В лучшем случае можно только понять их тенденцию, с тем чтобы свести эти эффекты к минимуму и оценить предельную точность определений микровесовым методом.

Сила  $F$ , действующая на образец диаметром  $d_0$ , равна

$$F = d_0 dp (\Delta T) / 4T \quad (\lambda \gg d) \quad (22)$$

или

$$F = \pi \Lambda^2 [2p \ln(d/d_0 - 1)]^{-1} T (\Delta T) \quad (\lambda \ll d), \quad (23)$$

где  $d$  — диаметр сосуда;  $\Delta T = T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}}$ ;  $T$  — средняя температура;  $\Lambda$  — параметр, равный  $\rho \lambda / T$ . В обычном приближении идеального газа для среднего свободного пробега  $\lambda$

$$\Lambda = k' / \sqrt{2} \pi \sigma^2, \quad (24)$$

где  $k$  — константа Больцмана и  $\sigma$  — диаметр упругой сферы молекулы. Согласно определению, сила  $F$  положительна в том направлении, в котором она приложена, т. е. в каждом случае направлена к более низкой температуре.

Типовой расчет по уравнениям (22) и (23) дает величину ожидаемого эффекта. Результаты представлены на рис. 28 для двух случаев, подробно характеризующих в подписи к рисунку.

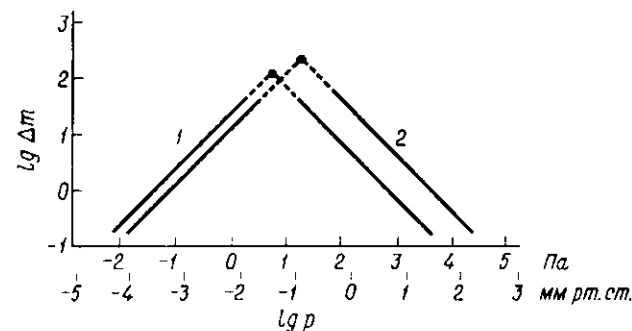


Рис. 28. Кажущееся изменение массы  $\Delta m$  (мкг), вызываемое термомолекулярным (область 1,  $\lambda \gg d$ ) и конвективным (область 2,  $\lambda \ll d$ ) течениями (для кислорода) [165].

$a$  — образец диаметром  $d = 2$  мм помещен в грубку диаметром  $d = 10$  мм,  $\Delta T = 5$ ,  $T = 500$  К;  
 $b$  — проволоочная серьга,  $d_0 = 20$  мкм,  $d = 10$  мм,  $\Delta T = 200$ ,  $T = 400$  К.

Максимальный эффект наблюдается при давлениях около 10 Па ( $\sim 0,1$  мм рт. ст.); его величина в этих условиях весьма существенна:  $\Delta m$  составляет 100—200 мкг. Этот пример, а также данные, приведенные на рис. 28, показывают сложность реализации предельной собственной чувствительности микровесов уже при небольшом температурном градиенте. Например, если градиент температуры на образце  $\Delta T = 0,1$  К при  $p = 13,3$  Па (0,1 мм рт. ст.) и остальных параметрах, аналогичных показанным на рис. 28, то  $\Delta m \approx 2,4$  мкг. Безусловно, при давлениях, выходящих за пределы этой критической области, условия определения улучшаются.

В том случае, когда температура образца значительно отличается от температуры самих весов, паразитные термические эффекты можно несколько скомпенсировать, если температуру противовеса и образца коромысловых весов сделать одинаковыми. Однако полной компенсации достичь практически

невозможно. Дополнительная сложность состоит в том, что эти термические эффекты, особенно конвективная составляющая, имеют тенденцию флуктуировать во времени. В результате когда работа ведется в таком интервале давлений, где термические эффекты значительны, например в интервале от  $10^1$  до  $10^3$  Па ( $\sim 10^{-3}$ —10 мм рт. ст.), предельная точность определения составляет 1 мкг; ее можно повысить, только если температура микровесов строго одинакова и проводится тщательное термостатирование установки. Если температура образца заметно отличается от температуры остальных частей весов, даже такая точность в указанном интервале давлений вряд ли достижима.

Электростатические помехи могут приводить к большим кажущимся изменениям массы вплоть до сотен микрограмм, но их влияние можно устранить при помощи проводящего покрытия и соответствующего заземления.

Все микровесы чувствительны к вибрации, однако в какой степени необходимы специальные амортизаторы, можно решить только с учетом конкретных условий.

### Радиохимические измерения

При исследовании адсорбции газа можно проводить радиохимические измерения, контролируя давление или количество адсорбируемого газа.

При физической адсорбции используется меченый криптон  $^{85}\text{Kr}$  (период полураспада  $t_{1/2} = 10,6$  г., энергия  $\beta$ -частиц 0,67 МэВ, энергия  $\gamma$ -излучения 0,51 МэВ). Айлмор и Джепсон [166] для измерения давления криптона контролировали  $\beta$ -радиоактивность газовой фазы при помощи счетчика Гейгера-Мюллера с тонким торцевым окном. Учитывая сложность аппаратуры и вопросы безопасности, связанные с использованием радиоактивного газа, этот метод вряд ли имеет преимущество по сравнению с прямым измерением давления газа обычными способами, так как при высоких степенях покрытия точность еще зависит и от поправки на мертвый объем. Однако количество меченого криптона, адсорбированного образцом, можно непосредственно контролировать по  $\gamma$ -излучению [167, 168]: так как образец охлаждается, радиоактивность измеряют при помощи сцинтилляционного счетчика, расположенного возможно ближе к образцу, но снаружи сосуда Дьюара. Равновесное давление криптона можно измерять как обычным [167], так и радиохимическим [168] способами. Конечно, все они дают только относительную величину концентрации. Для калибровки необходима проба с криптоном, удельная радиоактивность которой

известна. Если определяется радиоактивность газовой фазы, калибровку проводят непосредственно по измеряемому давлению газа. При измерении радиоактивности адсорбированного криптона калибровку можно провести, используя адсорбент с известной удельной поверхностью или, если удельная поверхность образца неизвестна, при помощи измерения абсолютного поглощения криптона по его давлению в некоторой подходящей точке изотермы. Последний способ предполагает, что неизвестная удельная поверхность достаточно велика для точного измерения поглощения манометрическим способом. Поскольку измеряется радиоактивность адсорбированного криптона, величина его удельной радиоактивности, необходимая для получения удовлетворительной точности измерения поверхности по БЭТ, зависит от удельной поверхности образца и расположения детектора относительно образца. Однако, как сообщалось [168], можно принять, что для образца с поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  удельная радиоактивность должна составлять  $\sim 42 \text{ мКи}/\text{см}^3$ ; для образца с поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  она снижается до  $0,42 \text{ мКи}/\text{см}^3$ . Использовать радиоактивный криптон, вероятно, имеет смысл, только если удельная поверхность настолько низка, что манометрические измерения поглощения становятся недостаточно точными. Авторы работы [169] исследовали также адсорбцию меченого ксенона  $^{133}\text{Xe}$  ( $t_{1/2} = 5,27$  сут, энергия основных компонентов излучения:  $\beta$ -частиц 0,347 МэВ,  $\gamma$ -лучей 0,081 МэВ).

Хемосорбция меченой окиси углерода  $^{14}\text{CO}$  ( $t_{1/2} = 5730$  г., энергия  $\beta$ -частиц 0,156 МэВ) исследовалась на платиновом, родиевом, никелевом и окиснохромовом катализаторах [170, 171]. Хьюлжес и др. [170] использовали радиоактивную смесь газов в потоке газа-носителя гелия. Этот метод очень напоминает способ, описанный в предыдущем разделе, только в данном случае концентрация адсорбируемого газа контролируется радиохимически. Для рассматриваемых целей, т. е. для количественных адсорбционных измерений, едва ли имеет смысл применять меченую окись углерода.

### АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Применение раствора всегда означает присутствие двух компонентов — растворенного вещества и растворителя. Определение удельной поверхности по адсорбции из раствора требует, чтобы преимущественно адсорбировалось растворенное вещество и чтобы, как и в случае адсорбции из газовой фазы, была известна эффективная площадь адсорбированных частиц. В растворе можно исследовать и физическую адсорбцию, и хемосорбцию.

При физической адсорбции из раствора энергии взаимодействия молекул растворенного вещества и молекул растворителя с поверхностью адсорбента часто различаются недостаточно, чтобы можно было говорить об избирательной адсорбции растворенного вещества. Вследствие этого характер изотермы, величина емкости монослоя и элементарная площадка адсорбата для данного растворенного вещества нередко зависят от природы растворителя. Примером служит адсорбция стеариновой кислоты на саже сферон [172]. Следует ожидать, что степень проявления этих эффектов зависит также от природы поверхности адсорбента. При физической адсорбции красителей концентрацию раствора удобно измерять спектрофотометрически. В качестве примера назовем адсорбцию нитрофенола из водной или неводной среды [173, 174] и адсорбцию метиленовой сини из водного раствора [175, 176]; из длинного перечня пригодных для этой цели соединений, как правило, выбирают первое. Однако и при применении красителей приходится сталкиваться с описанными выше проблемами.

Хотя хемосорбция растворенного вещества обычно приводит к вытеснению адсорбированного (физически) растворителя, применение этого метода для определения поверхности пока еще весьма неопределенно из-за недостаточного знания как природы хемосорбционного взаимодействия, так и величины элементарной площадки, занимаемой каждой хемосорбированной молекулой. Хемосорбция жирных кислот на поверхности окислов исследована, но степень протекания реакции (т. е. эффективная площадка, приходящаяся на одну хемосорбированную молекулу), как известно, зависит от природы адсорбента, длины цепи углеводородного остатка кислоты, а также от присутствия примесей, например влаги, которая может облегчать сверхмонослойную хемосорбцию и приводить к образованию рыхлого объемного продукта [177, 178].

В результате адсорбция из раствора не может быть основным методом определения удельной поверхности. Ее применение можно рассматривать для данной системы раствор—адсорбент только в том случае, если величина поверхности адсорбента определена независимым методом, например по БЭТ, и, таким образом, эффективная площадка адсорбированной молекулы растворенного вещества известна. Само собой разумеется, что проводить определения необходимо при тех же условиях, при которых проведена калибровка; это означает в частности, что не следует варьировать природу поверхности адсорбента. За протеканием адсорбции из раствора легко следить, измеряя его концентрацию. Можно применять и радиохимические методы.

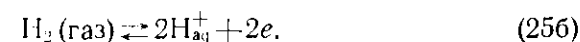
### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для определения удельной поверхности теплоту смачивания можно использовать при том условии, что ее значение на единицу поверхности известно заранее. Результаты во многом зависят от исходного состояния поверхности, особенно от количества предварительно адсорбированной воды, поэтому необходима тщательная стандартизация процедуры измерения. В целом этот способ уступает методам адсорбции газов и часто требует довольно сложного оборудования.

Микрокалориметрия также применялась, например, для контроля за протеканием кислородно-водородных реакций титрования на дисперсных платиновых катализаторах [179], но микрокалориметрия по сути своей является методом научного исследования и малоприменна как рутинный метод определения удельной поверхности.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Удельную поверхность образца массивного металла можно определить электрохимически путем измерения количества электричества, соответствующего образованию (или удалению) монослоя адсорбированных атомов водорода  $H_s$ . Эти электрохимические процессы выражаются следующим образом:



В принципе можно использовать и электрохимически адсорбированный кислород, но в этом случае электрохимические процессы не полностью понятны, и адсорбция водорода является более употребительным методом. Тем не менее метод практически применим только для благородных металлов, поскольку в условиях, когда реакция (25a) протекает справа налево, возможна коррозия.

Измерения, по существу, заключаются в регистрации вольт-амперной характеристики электрохимической ячейки, составленной из металлического образца и обратимого электрода в подходящем электролите (например, в  $H_2SO_4$  с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> при 298 К); измерения проводят при разности потенциалов 0—0,5 В\*. Типичная вольт-амперная кривая для платины приведена на рис. 29, а. Количество электричества получают интегрированием этой кривой (рис. 29, б). Нулевую линию при этом интегрировании вводят при помощи «обратного» экстраполирования по ближайшему минимуму тока (ср. пунктирную линию на рис. 29, а), приблизительно учитывая таким

\* Относительно обратимого водородного электрода.

образом заряднение двойного слоя и присутствие некоторого количества адсорбированного кислорода, соответствующего более анодному участку вольт-амперной кривой.

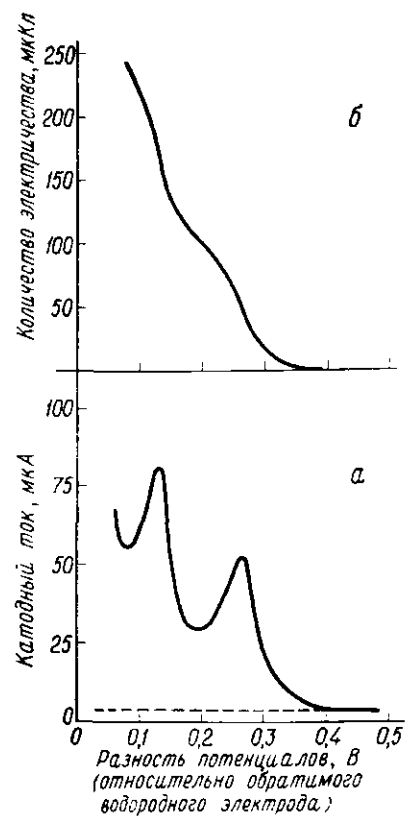


Рис. 29. Катодная вольт-амперная кривая (а) и ее интегральная по току форма (б).

Платина в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 298 К. Линейная развертка потенциала со скоростью 40 мВ/с. Пунктирная линия служит нижним пределом при интегрировании по току.

интегрирования и поправочный коэффициент зависят от химической природы металла электрода, но от морфологии его поверхности они считаются независимыми. Имеются данные, позволяющие использовать этот метод для платинового, родиевого и иридиевого электродов; значения предела интегрирования и поправочного коэффициента для этих металлов приведены

Ввиду того что метод основан на измерении количества электричества, отвечающего протеканию реакции (25а), интегрирование кривой необходимо ограничить таким значением потенциала, при котором вклад реакции (25б) незначителен. На самом деле обычно наблюдается значительное наложение, и полное покрытие водородом  $\text{H}_2$  достигается только при потенциале около  $-0,01$  В, при котором происходит значительный разряд водорода [180]. Допущение [181] о том, что интегрирование можно ограничить потенциалом в первом минимуме кривой на рис. 29, а, вероятно, сильно занижает значение количества электричества. Разделить эти два процесса можно, если провести детальный анализ зависимости напряжения от псевдоемкости электрода [181], но это малоудобная и длительная процедура. Для рассматриваемых целей тот же результат можно получить, интегрируя до фиксированного потенциала и умножая полученное значение количества электричества на поправочный коэффициент, который рассчитан из детального анализа псевдоемкости. Предел

в табл. 5 [182]. В принципе метод применим и для других благородных металлов и их сплавов, но данных для более или менее точного определения количества электричества, соответствующего монослою, пока недостаточно.

Таблица 5

Параметры интегрирования водородной вольт-амперной кривой при электрохимическом определении удельной поверхности

Металл электрода	Предел интегрирования $\Delta$ , В	Поправочный коэффициент
Pt	0,08	1,28
Ph	0,07	1,70
Ir	0,06	1,54

<sup>a</sup> Потенциал относительно обратимого водородного электрода.

Метод использовали для определения удельной поверхности платины, диспергированной на сильно графитированном угле [183]; посетитель в этом случае безусловно должен быть проводником.

Водород на золоте электрохимически не адсорбируется, но описан метод определения поверхности золота, основанный на электрохимической адсорбции кислорода [182, 184, 185]. Предполагается, что монослой образуется при 1,8 В в течение 100 с и что количество адсорбата можно найти по десорбции монослоя при катодной развертке и по интегрированию пропущенного количества электричества.

Во всех случаях удельную поверхность получают путем пересчета суммарного количества электричества, отвечающего монослою, в количество атомов, принимая, что один атом связывается с одним поверхностным атомом металла. Для водорода, формам  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2^+$  которого отвечает одноэлектронный перенос, 1 мкКл эквивалентен  $6,24 \cdot 10^{12}$  атомам  $\text{H}_2$ , а для кислорода  $\text{O}_2$ , требующего переноса двух электронов, соответствующее количество атомов равно  $3,12 \cdot 10^{12}$ . Для поликристаллических образцов число атомов металла, приходящихся на единицу поверхности,  $n_s$  приведено в табл. 2. Необходимые данные



для монокристаллов можно найти в табл. 1 гл. 3, уравнениях (1) и (2) гл. 3 и табл. 1 приложения 1 (параметры решетки металлов). Исходя из значений  $n_s$ , приведенных в табл. 2 настоящей главы, монослойному количеству водорода  $H_s$  отвечают 201, 214 и 209 мкКл для платины, родия и иридия соответственно, в то время как для золота монослою  $O_s$  отвечает 369 мкКл.

На практике необходима особая тщательность в отношении чистоты электрохимической ячейки. Следует избегать присутствия в электролите ионов (случайных или каких-либо иных), способных образовывать комплексы с катионом металла электрода и, таким образом, вызывать коррозию электрода; особенно сильное действие, по-видимому, оказывают галоген-ионы. Другие электрохимически активные растворенные примеси (например, растворенный кислород или катионы металлов) необходимо удалить. Для очистки растворов электролитов применяют три общих метода: пропускание через активный уголь, предварительный электролиз и использование вспомогательного (сорбционного) электрода. К недостаткам предварительного электролиза относится возможность изменения поверхностных свойств исследуемого электрода; два других метода более предпочтительны.

## 2. РАЗМЕР ЧАСТИЦ

### АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

#### Распределение по размерам и средний размер

Реальное высокодисперсное твердое вещество обычно состоит из частиц, размер которых отвечает некоторому диапазону значений, т. е. характеризуется определенным распределением частиц по размерам. Поскольку нижний предел размера частиц ограничен нулем, а верхний предел не ограничен, кривая распределения, как правило, асимметрична. Степень асимметричности ее, как показано на рис. 30, определяется тремя характеристиками. Мода проходит через максимум кривой распределения, медиана делит площадь под кривой на равные части, и среднее  $\bar{d}$  определяется выражением

$$\bar{d}_l = \frac{\sum_i f_i d_i}{\sum_i f_i} \quad (26)$$

и соответствует точке на оси абсцисс, в которой сумма отклонений  $\sum_i f_i (d_i - \bar{d})$  равна нулю и сумма квадратов отклонений минимальна. Индекс  $l$  в  $\bar{d}_l$  показывает, что среднее определяется средним линейным значением размера частиц.

В дальнейшем как характеристика центра группировки используется исключительно среднее.

Средний диаметр можно определить не только параметром  $d_i$ , но и величиной  $d_i^2$ . Поскольку  $d_i^2$  связан с удельной поверхностью частиц  $S_i$ , получаем

$$S_i = \alpha f_i d_i^2, \quad (27)$$

где  $\alpha$  — безразмерный коэффициент, зависящий от формы частиц. Если частицы сферические и  $d_i$  — диаметр сферы,  $\alpha = \pi$ ; если частицы имеют форму куба и  $d_i$  — ребро куба,  $\alpha = 6$ . Поэтому

$$\sum_i S_i = \alpha_s \sum_i f_i d_i^2, \quad (28)$$

где  $\sum_i S_i$  — величина общей поверхности, и

$$\begin{aligned} \bar{d}_s &= \left( \frac{\sum_i f_i d_i^2}{\sum_i f_i} \right)^{1/2} = \\ &= \alpha_s^{-1/2} \left( \frac{\sum_i S_i}{\sum_i f_i} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

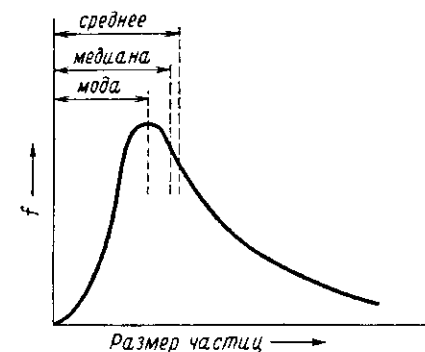


Рис. 30. Кривая распределения частиц по размерам и три характеристики ее центра группирования.

Это выражение определяет средний поверхностный диаметр частиц, как показывает подстрочный индекс  $s$  в  $\bar{d}_s$ .

Таким образом, имеется ряд способов определения среднего диаметра частиц, и выбор того или иного метода зависит от того, какой параметр измеряется. Наиболее важные способы определения среднего размера частиц приведены в табл. 6. Если частицы образца имеют неправильную форму, величина  $\alpha$  неизвестна. Обычно принимают, что форма частиц эквивалентна сфере, и выбирают соответствующие значения  $\alpha$  (табл. 6).

При этом предполагается, что сами частицы непористы, так что их удельная поверхность относится только к внешней поверхности частиц.

Таблица 6

## Некоторые способы определения среднего размера частиц

Средний размер частиц	Аналитическое выражение	Значения $\alpha$ для эквивалентных сферических частиц
Линейный	$\bar{d}_l = \frac{\sum f_i d_i}{\sum f_i}$	
Поверхностный	$\bar{d}_s = \sqrt{\frac{\sum f_i d_i^2}{\sum f_i}} = \alpha_s^{-1/2} \sqrt{\frac{\sum S_i}{\sum f_i}}$	$\alpha_s = \pi$
Объемный	$\bar{d}_v = \sqrt[3]{\frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i}} = \alpha_v^{-1/3} \sqrt[3]{\frac{\sum V_i}{\sum f_i}}$	$\alpha_v = \frac{\pi}{6}$
Объемно-поверхностный	$\bar{d}_{vs} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} = \frac{\alpha_s}{\alpha_v} \frac{\sum V_i}{\sum S_i}$	$\frac{\alpha_s}{\alpha_v} = 6$

## ДИСПЕРСНОСТЬ МЕТАЛЛА

Ввиду того что удельную поверхность дисперсных металлических катализаторов часто характеризуют методами хемосорбции газа, подсчитывая при этом количество поверхностных атомов металла, дисперсность металла  $D_M$  удобно выразить отношением общего числа поверхностных атомов  $N_s$  к суммарному числу присутствующих металлических атомов  $N_\Sigma$

$$D_M = N_s(M)/N_\Sigma(M). \quad (30)$$

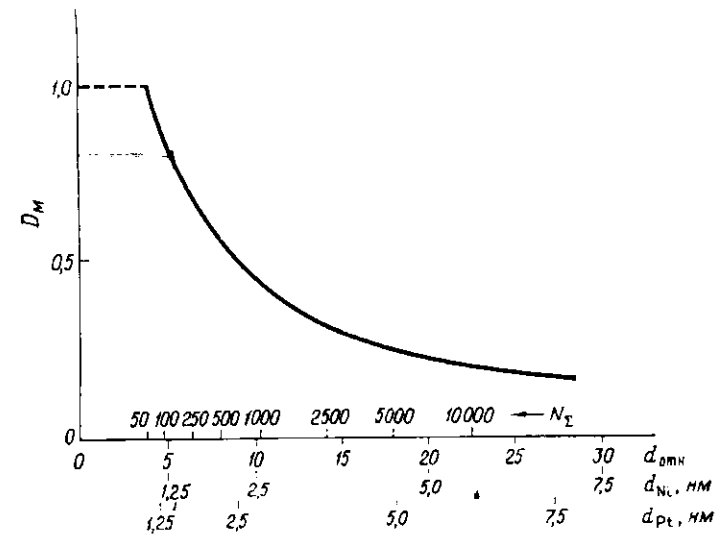
Это выражение очевидно относится к среднему объемно-поверхностному диаметру  $\bar{d}_{vs}$ , так как в приближении эквивалентных сферических частиц

$$\bar{d}_{vs} = 6 \frac{\sum V_i}{\sum S_i} = 6 \frac{v_M N_\Sigma(M)}{a_M N_s(M)} = 6 \left( \frac{v_M}{a_M} \right) / D_M, \quad (31)$$

где  $a_M$  — средняя эффективная площадка атома металла на поверхности и  $v_M$  — атомарный объем фазы металла. Значения  $a_M$

можно найти по данным табл. 2;  $v_M$  равно  $A_M/\rho N_0$ , где  $A_M$  — атомный вес,  $\rho$  — плотность и  $N_0$  — число Авогадро.

Для частиц определенной геометрической формы отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов выражается просто и его можно рассчитать. Значения этого отношения  $F_s$  для г.ц.к., о.ц.к. и г.п.у. металлов при разной форме их кристаллитов приведены на рис. 4—6 гл. 5. Поэтому, если реальный образец содержал бы частицы одинакового размера

Рис. 31. Зависимость дисперсности  $D_M (=N_s/N_\Sigma)$  от размера частиц.

Размер частиц выражен: 1 — общим числом атомов в частице ( $N_\Sigma$ ), 2 — отношением диаметра сферы с объемом, равным объему, занимаемому атомом в элементарной ячейке, умноженному на  $N_\Sigma$ , к диаметру атома ( $d_{\text{атм}}$ ), 3 — диаметром частиц никеля, 4 — диаметром частиц платины. Принята сферическая форма частиц. Чтобы преобразовать  $d_{\text{атм}}$  в действительные значения диаметра соответствующих сферических частиц, необходимо  $d_{\text{атм}}$  умножить на кратчайшее расстояние между атомами металла.

и геометрически правильной формы,  $D_M$  равнялось бы соответствующей  $F_s$ . На самом деле это не так и значения  $F_s$  относятся к идеальной модели, с которой следует сравнить действительную картину.

Для практического использования зависимость дисперсности металла от размера частиц удобно выразить графически. На рис. 31 представлена зависимость, полученная усреднением значений  $F_s$  по данным рис. 4—6 гл. 5. Хотя при ином наборе геометрически правильных кристаллитов возможна несколько другая зависимость и усреднение до некоторой степени разнится для трех кристаллических структур (г.ц.к., о.ц.к. и г.п.у.),

точность, с которой необходимо знать эту зависимость, делает дополнительные уточнения нецелесообразными, так как действительные формы кристаллитов редко точно известны.

Дисперсность биметаллического катализатора определить несколько сложнее. Предположим, что имеется два металла  $A$  и  $B$ . Если  $N_s(A)$  и  $N_s(B)$  — число поверхностных атомов  $A$  и  $B$  соответственно, общую дисперсность  $D_M(AB)$  можно выразить уравнением [186]

$$D_M(AB) = \frac{N_s(A) + N_s(B)}{N_{\Sigma}(AB)}, \quad (32)$$

где

$$N_{\Sigma}(AB) = N_{\Sigma}(A) + N_{\Sigma}(B). \quad (33)$$

Кроме того, дисперсность можно определить отдельно для  $A$  и  $B$

$$D_M(A) = N_s(A)/N_{\Sigma}(A), \quad (34a)$$

$$D_M(B) = N_s(B)/N_{\Sigma}(B). \quad (34b)$$

$N_{\Sigma}(A)$  и  $N_{\Sigma}(B)$  связаны друг с другом известным составом системы. Поэтому, если  $x_{\Sigma}$  — мольная доля по отношению к общему составу, то

$$x_{\Sigma}(A) = \frac{N_{\Sigma}(A)}{N_{\Sigma}(A) + N_{\Sigma}(B)}, \quad (35a)$$

$$x_{\Sigma}(B) = \frac{N_{\Sigma}(B)}{N_{\Sigma}(A) + N_{\Sigma}(B)}. \quad (35b)$$

Следовательно,  $D_M(A)$ ,  $D_M(B)$  и  $D_M(AB)$  связаны выражением

$$D_M(AB) = x_{\Sigma}(A) D_M(A) + x_{\Sigma}(B) D_M(B). \quad (36)$$

Суммарный состав поверхности целесообразно представить поверхностными мольными долями  $x_s$

$$x_s(A) = \frac{N_s(A)}{N_s(A) + N_s(B)} \quad (37a)$$

и

$$x_s(B) = \frac{N_s(B)}{N_s(A) + N_s(B)}, \quad (37b)$$

откуда следует, что

$$x_{\Sigma}(A) = \frac{x_s(A) D_M(A)}{x_s(A) D_M(A) + x_s(B) D_M(B)} \quad (38a)$$

и

$$x_{\Sigma}(B) = \frac{x_s(B) D_M(B)}{x_s(A) D_M(A) + x_s(B) D_M(B)}. \quad (38b)$$

Итак, взаимосвязь между дисперсностью биметаллического катализатора и средним размером частиц зависит и от характера распределения двух металлов. Во всяком случае суммарная дисперсность  $D_M(AB)$  применима, если различие между металлами не учитывается и средний размер частиц можно найти по данным зависимости на рис. 31. Однако описание свойств индивидуальных компонентов будет неполным, если известны только  $N_s(A)$  и  $N_s(B)$ , необходимы дополнительные сведения. Возьмем два предельных случая. Если известно, что  $A$  и  $B$  совершенно не смешиваются, так что имеются только частицы  $A$  и частицы  $B$ , значения  $D_M(A)$  и  $D_M(B)$  определяются независимо по уравнениям (34a) и (34b) соответственно, и достаточно только установить относительные количества  $A$  и  $B$ , а средний размер их частиц можно найти из  $D_M(A)$  и  $D_M(B)$ . Но если каждая частица представляет собой смесь  $A$  и  $B$  одного и того же состава,  $D_M(AB)$  дает непосредственно средний размер частиц. Возможны также более сложные промежуточные варианты. Например, если множество металлических частиц представляют собой чистый компонент  $A$ , чистый компонент  $B$  и их смесь при меняющемся от частицы к частице составе, зная  $N_s(A)$  и  $N_s(B)$ , можно найти только  $D_M(AB)$ , и для более детального описания распределения частиц различных типов необходимы дополнительные экспериментальные данные.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

### Электронная микроскопия

Металлические частицы нанесенного катализатора можно непосредственно наблюдать и измерять в просвечивающем электронном микроскопе [187]. Методика приготовления препаратов рассмотрена в гл. 7, там же приведены некоторые соображения относительно предельного разрешения.

Методом электронной микроскопии в проходящем свете можно определять размер кристаллитов напыленных металлических пленок большой толщины и поликристаллических образцов массивных металлов. В настоящее время этот вид измерений стал обычным [188, 189] и описан достаточно подробно.

В большинстве случаев энергия электронов должна быть равна 100 кэВ; для образцов с большой толщиной несколько выгоднее использовать электроны с энергией 200 кэВ.

Эффективная разрешающая способность современных приборов составляет около 0,3 нм; следовательно, вряд ли имеет смысл измерять таким образом частицы меньше 1,0—1,5 нм, хотя присутствие их нередко можно наблюдать.

Использование сканирующего электронного микроскопа ограничено из-за его предельного разрешения, составляющего для обычных коммерческих приборов около 15 нм. Другими словами, сканирующий электронный микроскоп применим, только если размер частиц превышает 100 нм.

При использовании электронного микроскопа для количественного определения размера частиц очень важно, чтобы результаты измерений отражали действительные свойства катализатора. Совершенно необходимо исследовать несколько препаратов и измерять размеры большого числа частиц. О количестве требуемых препаратов можно судить только на основании статистического исследования размера их частиц. Однако, чтобы точность определения среднего диаметра составляла  $\pm 5\%$ , общее число измеряемых частиц должно достигать по крайней мере несколько сотен.

Если изображение частицы в электронном микроскопе имеет неправильную форму, необходимо выбрать характеристики ее размера. Само собой разумеется, что изображение частицы двумерно, и, если частицы исследуемого образца не ориентированы произвольно, возможна ошибка. Существует ряд общих способов выражения размера частиц. Наиболее удовлетворительные результаты дает метод выражения размера частиц с помощью проекционного диаметра, т. е. диаметра круга с площадью, равной двумерному изображению частицы. Вручную измерять его достаточно утомительно, но разработан анализатор Цейса—Эндтера, позволяющий непосредственно сравнивать площадь проекции частицы и площадь эталонного круга; последнюю можно регулировать [190, 191]. Второй и, возможно, самый распространенный способ состоит в измерении по точкам пересечения каждой частицей линии, проведенной через ряд частиц [192]. Третий метод—это измерение диаметра Фере, представляющего собой расстояние между двумя касательными, проведенными к противоположным сторонам частицы параллельно некоторому фиксированному направлению, которое одинаково для всего ряда частиц. Наконец, можно измерять среднее между максимальной и минимальной шириной каждой частицы. Средний диаметр всего ряда частиц для каждого из этих измеренных параметров определяется обычным путем.

Проекционный диаметр  $d_{пр}$  заключен между диаметром точек пересечения  $d_{т. пер}$  и диаметрами Фере  $d_{ф}$  и средним максимально-минимальным  $d_{макс.-мин}$ , т. е.  $d_{т. пер} < d_{пр} < d_{ф} \approx d_{макс.-мин}$ . Разность между этими параметрами зависит от формы частиц, однако для порошкообразного материала разность между  $d_{т. пер}$  и  $d_{ф}$  (или  $d_{макс.-мин}$ ) в некоторых случаях составила 20—30%.

Сам электронный лучок не может не влиять на образец. Нежелательные термические эффекты минимальны при использо-

вании предохраняющих от загрязнений охлаждаемых экранов, и последние во всяком случае должны применяться непрерывно, чтобы осаждение примесей не ухудшало режим работы.

Прямое измерение размера частиц дает средний линейный диаметр  $d_l$  (ср. табл. 6). Удобно, что при этом получают также кривую распределения по диаметрам.

### Определение по величине поверхности

Зная общую поверхность  $S$  и объем дисперсного металла  $V$ , среднюю величину диаметра эквивалентной сферической частицы  $\bar{d}_{vs}$  можно найти (ср. табл. 6) по уравнению

$$\bar{d}_{vs} = 6V/S. \quad (39)$$

Методы определения  $S$  подробно рассмотрены в предыдущих разделах,  $V$  обычно находят по известной массе металла и его плотности.

### Рентгенографические методы

Для определения среднего размера частиц в основном применяют два рентгенографических метода: а) уширение дифракционных линий, в котором используются данные о форме пика одной или нескольких дифракционных линий исследуемого вещества (следовательно, метод специфичен для определенного компонента); б) малоугловое рассеяние (в принципе все частицы дисперсного твердого тела дают вклад в рассеяние, но практически рассеивающая способность компонента зависит от химической природы, поэтому возможна некоторая специфичность, которую можно увеличить специальными приемами). Спектроскопия края полосы поглощения и метод радиального распределения [193, 194] могут дать дополнительные сведения о дисперсности металлического катализатора, но для количественного определения размера частиц они непригодны. Подробно технику рентгенографических измерений описали Клуг и Александер [195].

*Уширение дифракционных линий.* Дифракционные рентгеновские линии уширяются, когда размер кристаллитов становится меньше примерно 100 нм. Эта методика особенно удобна для определения металлических кристаллитов размером 3,0—50 нм. Если размер кристаллитов меньше 3,0 нм, линии настолько широки и размыты, что практически исчезают; если же он превышает 50 нм, изменение формы пика невелико, и метод поэтому малочувствителен.

Наблюдаемая ширина линии зависит не только от размера частиц. Кроме чисто инструментальных факторов, на нее влияют

наличие деформаций, дефектов упаковки и двойниковых структур. Для нанесенных металлических катализаторов основной вклад в ширину линии, превышающий инструментальную, дает вероятно только размер частиц. Рассмотрим этот случай первым, так как обработка результатов для него весьма проста.

Предположим, что рассматриваемая линия представляет собой гауссиану, тогда квадраты вкладов, вызываемых разными факторами, в общую ширину линии аддитивны. Поэтому если  $B_{инс}$  — инструментальная ширина и  $B_{набл}$  — наблюдаемая ширина, то  $B_d$  — ширина линии, обусловленная размером частиц, определяется выражением

$$B_d^2 = B_{набл}^2 - B_{инс}^2, \quad (40)$$

$B_{инс}$  находят калибровкой по веществу, состоящему из больших кристаллов правильной формы. С этой целью часто применяют порошкообразный хлорид натрия или кварц ( $100 \text{ нм} < d < < 1000 \text{ нм}$ ). Величина  $B_{инс}$  является функцией брэгговского угла отражения  $\theta$ , поэтому необходимое значение  $B_{инс}$  можно получить, интерполируя данные калибровки к тому значению угла отражения  $\theta$ , при котором исследуется образец.

Другой способ учета инструментального уширения приведен в работе Джонса [197] (ср. [195]).

Определив  $B_d$ , средний диаметр кристаллита  $\bar{d}_B$  находят по уравнению Шеррера

$$\bar{d}_B = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta}, \quad (41)$$

где  $\lambda$  — рентгеновская длина волны,  $K$  — константа Шеррера и  $B_d$  — угловая ширина, выраженная как  $\Delta(2\theta)$  (рад). Таким образом, средний диаметр  $\bar{d}_B$  определяется отношением  $\sum_i f_i d_i^4 / \sum_i f_i d_i^3$ .

Значение  $K$  зависит от способа измерения ширины пика, которую можно найти двумя методами. Если ширина измеряется на полувысоте пика,  $K$  в зависимости от принятой формы частиц колеблется в пределах 0,84—0,89. Если форма частиц неизвестна, обычно предполагают, что частицы сферические, и  $K$  нередко считают равным 0,90. Значение 0,89 предпочтительнее; однако это различие мало влияет на абсолютную точность метода.

По второму методу ширину пика вычисляют путем деления интегральной площади пика на его высоту. В этом случае  $K$  принимает значения 1,00—1,16 в зависимости от формы частиц; чаще всего пользуются значением 1,00.

Для простого случая уширения линий, обусловленного только размером частиц, можно очевидно выбрать простой способ измерения ширины на полувысоте пика. Однако следует соблюдать некоторые меры предосторожности.

Прежде всего при исследовании нанесенных катализаторов с низким содержанием металла возможно снижение чувствительности, наблюдаемое, например, при содержании платины менее 0,5%. Поскольку интенсивность дифрагированного излучения пропорциональна квадрату атомного номера, снижение чувствительности сильнее сказывается при исследовании элементов с низким атомным номером.

Если используется записывающий дифрактометр (при современном уровне оснащения лабораторий это наиболее вероятный вариант), для измерения высоты пика необходимо установить нулевую линию. С этой целью можно использовать горизонтальные участки по обе стороны рассматриваемого пика; однако, если на дифрактограмме поблизости от рассматриваемого пика находится еще один пик, провести истинную нулевую линию невозможно. Если выбрать достаточно изолированный пик не удастся, поправку на перекрывание можно ввести, вычерчивая внешние участки каждого пика по формуле Коши [в виде  $1/(1+k^2x^2)$ ]. Обычно наблюдаемая тенденция — недооценка высоты пика. Очень важно выбрать такую скорость развертки, чтобы постоянные времени счетчика дифрактометра и самописца не влияли на запись. Скорость развертки варьируют в зависимости от конкретных условий эксперимента, однако обычно она составляет 0,05—0,5 град/мин (в единицах  $2\theta$ ).

При исследовании многокомпонентных систем, например нанесенных катализаторов, важно выбрать дифракционный пик металла, который находился бы достаточно далеко от пиков, соответствующих носителю. Это требование часто серьезно ограничивает число пиков металла, которыми можно пользоваться. Для нанесенных катализаторов с такими металлами, как платина, палладий и никель, нередко используют рефлексы 111, хотя это и не единственная возможная линия. Однако для катализатора Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  рефлекс 111 платины накладывается на рефлексы носителя, и в этом случае часто пользуются линией 311. Тем не менее для платины точность измерения по линии 311 значительно ниже, чем по линии 111.

Подготавливать образцы следует очень тщательно. Нанесенные катализаторы необходимо измельчить примерно до 300 меш (0,05 мм) и нанести порошок на держатель образца так, чтобы поверхность образца была гладкой. Порошки металлических катализаторов без носителя наносят таким же способом. Иногда порошок прессуют в таблетки, но это не дает особых

преимуществ, а если исследуется металл без носителя, вообще нежелательно из-за появления деформационного уширения.

Первичный пучок рентгеновских лучей должен быть по возможности монохроматическим и не должен вызывать флуоресценции образца. Например, для исследования платины, палладия и никеля часто применяют  $K_{\alpha}$ -излучение меди с никелевым фильтром, а для исследования железа —  $K_{\alpha}$ -излучение кобальта с железным фильтром или  $K_{\alpha}$ -излучение молибдена с циркониевым фильтром. На самом деле  $K_{\alpha}$ -излучение меди с никелевым фильтром состоит из дублета  $\alpha_1 + \alpha_2$ , что искажает форму пика. Для широких пиков это менее важно; однако следует ввести поправку, применяя графический метод, который описал Реннингер [198].

Длины волн некоторых широко используемых линий приведены в табл. 7.

Таблица 7

Длины волн некоторых обычных рентгеновских линий

Материал анткатода	$K_{\alpha_1}$ , нм	$K_{\alpha_2}$ , нм	Средне-взвешенное для неразрешенного дублета $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$ , нм
Mo	0,070 926	0,071 354	0,07 107
Cu	0,154 050	0,154 434	0,15 418
Ni	0,165 783	0,166 168	0,16 591
Co	0,178 890	0,179 279	0,17 902
Fe	0,193 597	0,193 991	0,19 373
Cr	0,228 962	0,229 352	0,22 909

Если уширение линий обусловлено также деформациями или дефектами упаковки, провести анализ сложнее. Такое усложнение может наблюдаться при исследовании образцов дисперсных металлов без носителя, особенно когда их подвергают механическому воздействию. Простейший прием состоит в использовании зависимости уширения, вызванного деформациями,  $B_{\text{деф}}$

$$B_{\text{деф}} = K' \operatorname{tg} \theta, \quad (42)$$

где  $K'$  — параметр, пропорциональный деформации образца. Полагая, что профиль линии описывается формулой Коши, так что величины ширины линий аддитивны, получаем

$$B_{\text{набл}} = \frac{K\lambda}{d_B \cos \theta} + K' \operatorname{tg} \theta. \quad (43)$$

Следовательно,  $\bar{d}_B$  можно найти по отрезку, отсекаемому на оси линейной зависимостью  $B_{\text{набл}} \cos \theta$  от  $\sin \theta$ .

Имеется также более сложный метод, основанный на фурье-анализе профиля линий [199, 200].

Не следует переоценивать абсолютную точность определения среднего диаметра частиц методом уширения линий. Влияние формы частиц и характера кривой распределения частиц по размерам ограничивают эту точность примерно 30%.

Преимущество метода заключается в том, что площадь под дифракционной кривой пропорциональна количеству дифрагирующего вещества. Эту особенность полезно использовать для контроля количества металла, которое может находиться в слишком малых для обнаружения количествах. Осуществить такой контроль можно, сопоставляя количество, определенное из площади под дифракционной кривой, с общим количеством металла, известным из химического состава образца. Этот способ требует калибровки. В принципе можно взять другой катализатор того же состава, о котором известно, что весь металл обнаруживается рентгеновской дифракцией, но исследовать этот катализатор можно только в строго таких же условиях. Чтобы упростить задачу, применяют внутренний стандарт, например окись магния в случае катализатора Pd/SiO<sub>2</sub> [201].

**Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей.** В этом методе исследуется излучение, рассеянное в пределах нескольких градусов ( $< 5^\circ$ ) относительно первичного пучка. Применение метода для определения размера металлических частиц катализаторов ограничено [202], однако принципы его достаточно хорошо известны [195, 203—212]. Теория применяется к «разбавленной» системе частиц.

Обозначим  $I(s)$  интенсивность рассеянного излучения, которая является функцией переменной  $s$ , определяемой выражением  $s = 2\theta/\lambda$ , где  $2\theta$  (рад) — угол рассеяния и  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения. Если образец состоит из частиц одинакового размера, справедливо уравнение

$$\ln I(s) = \ln(N_p N_e^2) - \frac{4\pi^2}{5} R_p^2 s^2 + \text{const}, \quad (44)$$

где  $N_p$  — число частиц в образце,  $N_e$  — число электронов, приходящихся на одну частицу,  $R_p$  — константа, известная как радиус Гинье. Ее можно определить из наклона прямой, построенной в координатах  $\ln I(s) - s^2$ ;  $R_p$  является мерой радиуса частиц. Однако, если размер частиц неодинаков, график  $\ln I(s) - s^2$  нелинеен. В этом случае, как предлагают Елинек и др. [213], следует провести касательные к кривой и определить вклады частиц разного размера. Способ, описанный

Шаллом и Россом [210], несколько сложнее: кривую распределения частиц по размерам подгоняют к виду, согласующемуся с экспериментальной зависимостью  $\ln I(s)$  от  $s^2$ . Харкнесс и др. [205] дают более удобный способ анализа, применимый в том случае, когда кривую распределения частиц по размерам можно с разумным приближением представить логарифмически нормальным распределением

$$P(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} r \ln \sigma} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln r - \ln \bar{r}_g}{\ln \sigma} \right)^2 \right], \quad (45)$$

где  $r$  — радиус частиц,  $\bar{r}_g$  — среднегеометрическое значение распределения по  $r$ ,  $\ln \sigma$  — квадратный корень дисперсии  $\ln r$ . Когда распределение частиц по размерам является функцией нормального логарифма, график  $\ln I(s)$  от  $s^2$  имеет линейный участок, из которого можно все же определить величину  $R_G$ . Далее можно найти радиус Порода  $R_{II}$  из выражения

$$R_{II} = \frac{3 \int_0^{\infty} s I(s) ds}{8\pi (1-f) \lim_{s \rightarrow \infty} s^3 I(s)}, \quad (46)$$

где числитель определяется легко, а знаменатель находят из «хвостовой» части кривой зависимости  $s^3 I(s)$  от  $s$  при большом  $s$ . Фактор  $f$  представляет собой объемную долю рассеивающих частиц в образце (для нанесенного катализатора  $1-f \approx 1$ ). На практике точному определению  $R_{II}$  мешает снижение чувствительности при больших значениях  $s$ . Тем не менее при этих условиях параметры распределения  $\bar{r}_g$  и  $\sigma$  могут быть связаны с параметрами рассеяния  $R_G$  и  $R_{II}$ :

$$\ln \bar{r}_g = \ln R_G - 1.714 \ln (R_G/R_{II}), \quad (47)$$

$$(\ln \sigma)^2 = 0.286 \ln (R_G/R_{II}). \quad (48)$$

На практике желательно использовать шелсвидную камеру Кратки [209], которая создает высококоллимированный пучок рентгеновских лучей; имеются коммерческие модели этой камеры. Описан также несколько модифицированный стандартный рентгеновский дифрактометр [214], у которого обычная коллиматорная щель заменена на щель, обеспечивающую горизонтальную расходимость пучка не более  $0,1^\circ$ , счетчик может вращаться, а образец неподвижен. Образцы исследуют в проходящем свете, и их толщина обычно составляет около 0,1 мм. В литературе описаны методы оптимизации режима и повышения разрешения [214—216]. Излучение должно быть монохроматическим. Компоненту  $K_\alpha$ -излучения характеристического

рентгеновского дублета можно выделить при помощи кристалла-монокроматора, сбалансированного двойного фильтра [217] или используя поглотитель  $K_\beta$ -излучения (например, никелевый фильтр в случае излучения меди) совместно с амплитудным анализатором (дискриминатором). Последний способ легче.

Основное преимущество малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при определении размера частиц состоит в том, что метод эффективен для частиц диаметром от 1,0 до 100 нм.

В случае нанесенных катализаторов необходимо устранить рассеяние, обусловленное порами. Хейнман и др. [202], следуя Гану [218], добивались этого путем пропитки образца жидкостью с такой же электронной плотностью, как у носителя, вследствие чего частицы металла оставались основными рассеивающими центрами. Для катализаторов Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используют пропитку подкислым метиленом, хотя, чтобы получить оптимальные характеристики, концентрацию жидкости следует подбирать опытным путем.

**Рентгеновская спектроскопия края полосы поглощения.** Явление краевого поглощения элемента возникает в том случае, когда энергия падающего фотона достаточна, чтобы выбить электрон с атомного уровня. Наблюдаемая тонкая структура краевого поглощения зависит от свойств возбужденного электрона. Например, для L<sub>3</sub>-края полосы поглощения платины — одного из трех L-краев полосы поглощения, которые связаны с возбуждением 2p-электрона — тонкая структура в длинноволновой области (поглощение Косселя) обусловлена переходом электрона на полностью заполненные 5d- и 6s-уровни (правила отбора  $M = \pm 1$ ), в то время как тонкая структура в коротковолновой области (поглощение Кроннга) обусловлена взаимодействием электрона с соседними атомами. Поэтому характер тонкой структуры становится зависимым от химического окружения атома.

Известно, что на вид края полосы поглощения влияет толщина поглощающей среды [219, 220]. В то же время Льюис [221, 222] наблюдал изменение L<sub>3</sub>-края полосы поглощения платины в катализаторах Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/цеолит X и Pt/цеолит Y, обусловленное частицами небольшого размера. Тем не менее систематически эффект размера частиц на рентгеновскую спектроскопию края полосы поглощения, по-видимому, не исследовался, хотя в принципе метод может оказаться ценным для выявления природы влияния размера частиц на электронные свойства. Сообщалось также о влиянии адсорбции газа на K-край полосы поглощения никеля в некоторых нанесенных катализаторах [223, 224].

Использование модифицированных моделей стандартных дифрактометров подробно описано в работах [221—225].

## Измерение намагниченности

Этот метод разработан в основном Селвудом [193]. Если частица ферромагнитного в нормальных условиях металла меньше, чем ферромагнитный домен (10—30 нм), то во внешнем магнитном поле она ведет себя подобно парамагнитному атому с очень большим магнитным моментом и совокупность таких частиц можно приближенно рассматривать как ансамбль парамагнитных атомов. Следовательно, если ансамбль состоит из  $n_i$  частиц объемом  $v_i$  каждая, то его магнитный момент  $m_i$  равен

$$m_i = M_{sp} n_i v_i \{ \text{cth} (M_{sp} v_i H / kT) - (kT / M_{sp} v_i H) \}, \quad (49)$$

где  $M_{sp}$  — самопроизвольная (спонтанная) намагниченность единицы объема и  $H$  — напряженность магнитного поля. Магнитные величины даны по модулю, и уравнение (49) справедливо при любых значениях  $H$ . Такое поведение небольших частиц в обычно ферромагнитных металлах объясняют проявлением суперпарамагнетизма.

При низких значениях  $H$

$$m_i = M_{sp}^2 n_i v_i^2 H / 3kT. \quad (50)$$

Для набора частиц разного размера суммарный магнитный момент  $m$  равен  $\sum m_i$ , поэтому

$$m = (M_{sp}^2 H / 3kT) \sum_i n_i v_i^2. \quad (51)$$

Однако намагниченность насыщения  $m_s$  определяется выражением

$$m_s = M_{sp} \sum_i n_i v_i. \quad (52)$$

Таким образом, приравнявая  $m/m_s$  к отношению  $\sigma/\sigma_s$  или  $M/M_s$ , получаем

$$M/M_s = \sigma/\sigma_s = (M_{sp}/3k) (H/T) \left( \frac{\sum_i n_i v_i^2}{\sum_i n_i v_i} \right). \quad (53)$$

С другой стороны, при высоких значениях  $H$

$$M/M_s = \sigma/\sigma_s = (1 - k/M_{sp}) (T/H) \left( \frac{\sum_i n_i v_i}{\sum_i n_i} \right)^{-1}, \quad (54)$$

где  $M$  — намагниченность единицы объема,  $\sigma$  — намагниченность единицы массы и  $M_s$  и  $\sigma_s$  — соответствующие значения намагниченности насыщения. Принимается, что намагниченность насыщения не зависит от размера частиц. Средний объем частиц

[по не среднее в уравнении (54)] определяется отношением  $\frac{\sum_i n_i v_i^2}{\sum_i n_i v_i}$ . Поэтому средний диаметр частиц  $\bar{d}_M$  по магнитным измерениям равен

$$\bar{d}_M = (6\bar{v}_M/\pi)^{1/3}, \quad (55)$$

где  $\bar{v}_M$  — средний объем частиц.

Величины  $M_{sp}$  и  $\sigma_s$  для данного образца являются константами, которые можно найти при высоком  $H$  и низком  $T$  ( $\leq 4,2$  К). Однако при условии, что природа и количество металлической фазы известны и образец состоит из небольших частиц, приближенно можно считать, что  $\sigma_s$  (или  $M_s$ ) и  $M_{sp}$  принимают значения, соответствующие массивному металлу. Например, в случае некоторых дисперсных никелевых катализаторов это дает значения  $\bar{d}_M$ , которые согласуются со средними размерами частиц, найденными другими методами. Величины  $M_s$  и  $M_{sp}$  принимаются равными намагниченности насыщения при 0 К, или  $M_{s0}$ ;  $\sigma_{s0}$  связана с  $M_{s0}$  выражением  $\sigma_{s0} = M_{s0}/\rho$ , где  $\rho$  — плотность. Значения  $M_{s0}$  и  $\sigma_{s0}$  для обычных ферромагнитных металлов приведены в табл. 8 [226]. Если количество или состав металлической фазы неизвестен,  $\sigma_s$  (или  $M_s$ ) следует определить экспериментально по уравнению (54) при  $H^{-1} \rightarrow 0$  и  $T \leq 4,2$  К. Измерения при более высокой температуре (например, 77 К) требуют значительной экстраполяции. Для этого используют эмпирические зависимости, например вида  $\sigma/\sigma_s = 1 + \alpha H^{-m}$  (для никеля  $m = 0,9$  [227]), но точность обычно недостаточно высока.

Таблица 8

Величины намагниченности насыщения  $M_{s0}$  и  $\sigma_{s0}$  при 0 К

Металл	$M_{s0}$ , А/м <sup>2</sup>	$\sigma_{s0}$ , А·м <sup>2</sup> /кг <sup>3</sup>
Fe	$1,735 \cdot 10^6$	$2,219 \cdot 10^2$
Co	$1,444 \cdot 10^6$	$1,625 \cdot 10^2$
Ni	$0,509 \cdot 10^6$	$0,575 \cdot 10^2$

<sup>a</sup> Чтобы пересчитать единицы системы МКС (А/м) в единицы СГСМ, значение  $M_{s0}$  нужно разделить на 10,4т; численные значения  $\sigma_{s0}$  в обеих системах одинаковы.

При низких значениях  $H$ , которые используют чаще, необходимо найти наклон прямой в координатах  $\sigma/\sigma_s$  —  $H/T$  при



$H \rightarrow 0$  [ср. уравнение (53)]. Измерения обычно проводят при напряженности поля  $3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$  А/м\* и температуре от 77 К до комнатной. При высоких значениях  $H$  измерения выполняют при напряженности поля около  $10^6$  А/м и преимущественно при низких температурах, так чтобы  $v_M$  можно было определить по наклону прямой в координатах  $\sigma/\sigma_0 - T/H$  [ср. уравнение (51)]. Примеры измерений при низких и высоких значениях напряженности поля можно найти в работах Картера и Сиффелта [228] и Мак-Паба и Андерсона [194] соответственно.

Образцы, металлические частицы которых обнаруживают суперпарамагнетизм, дают кривую намагничивания, как правило, не подчиняющуюся простому уравнению Ланжевена [ср. уравнение (49)] во всем интервале напряженности. Обычно предполагают, что это является следствием распределения частиц по размерам. Можно ожидать, что магнитная восприимчивость при низких  $H$  определяется в основном наибольшими частицами, а при высоких  $H$  — наименьшими. Проанализируем кривую намагничивания с учетом распределения частиц по размерам. Если  $f(v)$  — доля частиц объемом в пределах от  $v$  до  $v+dv$ , то нормализованная по объему функция распределения

имеет вид  $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$ , и тогда

$$\sigma/\sigma_0 = \int_0^{\infty} [\text{cth}(I_{sp} v H / kT) - (kT / I_{sp} v H)] f(v) dv. \quad (56)$$

Можно подобрать такой вид функции  $f(v)$ , чтобы она соответствовала экспериментальной кривой намагничивания, или определить параметры, характеризующие распределение, при помощи некоторых алгебраических преобразований; этот метод описан рядом исследователей (например, в работах [227, 229, 230]). Однако следует признать, что вид кривой намагничивания не очень чувствителен к детальной форме распределения по размерам.

В случае металлических катализаторов обычно применяют два основных метода магнитных измерений. В статическом методе Фарадея образец целиком помещают в неоднородное магнитное поле и магнитную силу, действующую на образец, измеряют любым подходящим способом, например с помощью микровесов (см. стр. 351). Необходимое поле с постоянным градиентом, как правило, создают в зазоре между скошенными полюсными наконечниками магнита (такие магниты имеются

\* Для пересчета единиц системы МКС (А/м) в единицы СГСМ (Э) напряженность магнитного поля надо разделить на  $10^3/4\pi$ .

в продаже). Единственным металлсодержащим компонентом в поле должен быть исследуемый образец, а стандартным материалом, используемым для изготовления ампулы для образца, нитей для подвесок и т. д., — кварц. Тем не менее следует ввести поправки на магнитную силу, вызываемую диамагнитной восприимчивостью кварца, а также материалом носителя, на котором диспергирован металл. Количество образца должно быть достаточно небольшим, чтобы он полностью находился внутри поля (до 1–2 г). Магнитная сила  $f$ , измеренная микровесами, определяется выражением

$$f = m\chi H(\partial H/\partial l), \quad (57)$$

где  $H$  и  $\partial H/\partial l$  — поле и его градиент у образца,  $\chi$  — удельная восприимчивость и  $m$  — масса магнитного вещества в образце. Принимается также, что длина образца достаточно мала, чтобы изменением  $H$  по его длине можно было пренебречь. Калибровкой по известному количеству вещества с известной восприимчивостью очевидно можно найти коэффициент, связывающий измеренные значения  $f$  и  $\chi$ , и получить  $\sigma$

$$\sigma = \chi H. \quad (58)$$

В качестве стандарта для калибровки часто применяют соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ее удельная восприимчивость в системе МКС составляет  $1,194 \cdot 10^{-4}/(T+1)$  м<sup>3</sup>/кг, а в системе СГСМ —  $9,50 \cdot 10^{-3}/(T+1)$  см<sup>3</sup>/г, где  $T$  — температура в кельвинах.

Метод Фарадея иллюстрирует рис. 32. Для образцов данного типа этот метод предпочтительнее, чем метод Гуи, хотя последний также применяется. В методе Гуи, требующем, чтобы образец находился частично в однородном, а частично в неоднородном поле, при малом количестве образца его располагают в виде длинного и узкого столбика, например набивая порошок в тонкую трубку. В этом случае может оказаться сложным обеспечить однородность заполнения ампулы образцом; не просто также поддерживать весь образец при одной и той же температуре, если измерения необходимо выполнить не при комнатной температуре. Кроме того, форма стандарта при калибровке

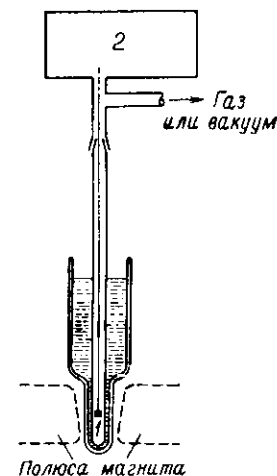


Рис. 32. Схема магнитных весов Фарадея.

Образец 1, подвешенный к вакуумным микровесам 2, находится в магнитном поле с постоянным градиентом. Сосуд Дьюара позволяет охлаждать образец жидким азотом до 77 К; если измерения проводятся при комнатной температуре или ведется термообработка образца, сосуд Дьюара можно удалить.

должна соответствовать форме исследуемого образца. Однако метод Фарадея имеет свои трудности. Главная из них состоит в том, что в идеальном случае произведение  $H(\partial N/\partial l)$  должно быть постоянным по длине образца. На практике для этого образец обычно делают как можно короче в направлении  $l$ . При точных исследованиях конструируют магниты со специальной формой зазора.

В другом методе магнитных измерений применяется магнитометр с вибрацией образца. Выпускается стандартный прибор,

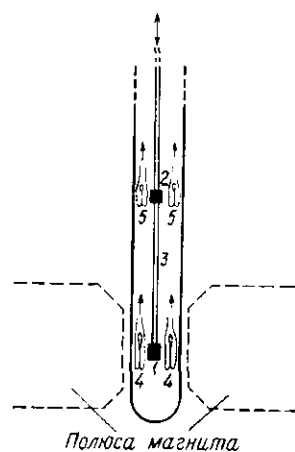


Рис. 33. Вибрационный магнитометр.

Образец 1 и магнитный образец сравнения 2 закреплены на стержне 3 и колеблются в вертикальном направлении. Переменные напряжения, возбуждаемые 1 в измерительных катушках 4 и 2 в катушках сравнения 5, сопоставляются.

Ведена схема вибрационного магнитометра. Во всех этих системах можно предусмотреть нагревание образца, позволяющее проводить, например, его восстановление водородом.

### Прочие методы

Существует ряд общих методов определения размеров частиц, основанных на разнообразных экспериментальных приемах, в том числе ситовой анализ, оптическая микроскопия, седиментационный анализ, центрифугирование, анализ отмучиванием, рассеяние света, пермеатрия (газопроницаемость). Однако при этом анализируются такие частицы, размер которых су-

щественно больше, чем у металлических частиц в большинстве дисперсных металлических катализаторов, хотя для характеристики некоторых порошкообразных носителей эти методы вполне можно использовать. Они подробно описаны в литературе (например, в работе [232]) и далее не рассматриваются.

### 3. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА \*

Пористая структура металлических катализаторов важна по двум причинам. Носители, которые обычно используются при нанесении дисперсных металлических частиц, пористы, и их пористая структура влияет, во-первых, на специфику осаждения металлических частиц и, во-вторых, на доступность поверхности катализатора для реактантов при его эксплуатации. В дисперсных без носителей или промотированных металлических катализаторах также содержатся поры, так как сами металлы имеют зернистую структуру.

Экспериментальное исследование пористой структуры проводится самыми разными методами, но для рассматриваемых целей применяются главным образом два: физическая адсорбция газов и ртутная порометрия.

#### ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ

Рассмотрим прежде всего вещества с порами диаметром от нескольких нанометров до десятков нанометров, т. е., другими словами, с мезопорами. В результате воздействия пористой структуры на полимолекулярную адсорбцию изотермы БЭТ II и III типа переходят соответственно в изотермы IV и V типа (ср. рис. 1). Объясняется это следующим. Конечный размер пор ограничивает степень полимолекулярной адсорбции еще до того, как поры заполнятся жидкообразным конденсатом, и процесс сопровождается образованием мениска с большой кривизной и понижением упругости пара по сравнению с нормальным значением. Адсорбционно-десорбционный гистерезис наблюдается также потому, что поры заполняются и освобождаются в результате разных процессов: освобождение происходит при испарении жидкости и отступлении ее мениска внутрь поры. Физическая адсорбция, сопровождаемая капиллярной конденсацией, обычно дает изотерму с гистерезисной петлей (исключение составляет только адсорбция в микропорах, диаметром  $\leq 1$  нм, которые рассматриваются далее). Эту особенность для изотерм основных типов IV и V иллюстрирует рис. 34. На изотерме

\* Используется следующая классификация пор по размерам: макропоры — ширина больше 50 нм, микропоры — ширина меньше или равна 2 нм, мезопоры — поры промежуточного размера.

IV типа (рис. 34. б) точка *B* соответствует адсорбции, близкой к монослойной, поэтому монослойное поглощение и удельную поверхность можно найти, нанося на график данные адсорбционной ветви уравнения БЭТ, полученные в обычной области его применимости ( $0,05 < p/p_0 < 0,3$ ). Однако попытки оценить монослойное поглощение по изотерме V типа так же рискованны, как и попытки оценить его по изотерме III типа; объясняется это одними и теми же рассмотренными выше причинами. В промежуточном случае точность определения монослойного поглощения снижается по мере приближения изотермы IV типа к изотерме V типа.

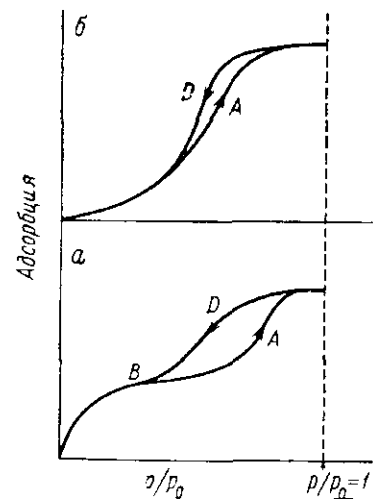


Рис. 34. Изотермы физической адсорбции IV (а) и V (б) типа с гистерезисными петлями.

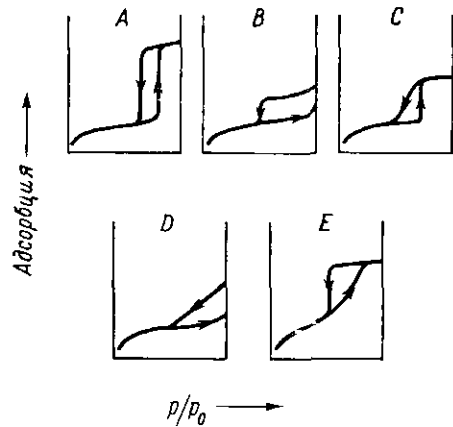


Рис. 35. Основные типы гистерезисных петель, возможные при физической адсорбции на пористых адсорбентах [233].

Качественно о форме пор можно судить по форме гистерезисной петли. Гистерезисные петли классифицированы де Буром [233]; на рис. 35 приведены пять основных их типов. Хотя на практике чаще всего приходится иметь дело с петлями смешанного характера, тем не менее целесообразно суммировать разные типы пор, которые соответствуют различным типам гистерезисных петель. Тип *A*: цилиндрические, открытые с обоих концов поры с равнообразной формой поперечного сечения, почти или совсем не имеющие участков с расширениями; бутылкообразные поры с широким или очень коротким горлом; корытообразные поры. Тип *B*: щелевидные поры с параллельными стенками; очень широкие поры с узкими короткими отверстиями. Тип *C*: поры, соответствующие типу *A*, но с неоднородным

распределением пор по размерам (в ограниченном интервале размеров они относятся к типу *A*); воронкообразные поры; определенный тип конических щелевидных пор. Тип *D*: большинство типов конических щелевидных пор; поры с расширенными участками и с узким горлом различного сечения. Тип *E*: поры, соответствующие типу *A*, но с неоднородным характером распределения пор, отвечающих за адсорбционную ветвь, и однородным пор, отвечающих за десорбционную ветвь изотермы (например, сферические полости переменного радиуса с горлом одинаковой ширины). Наибольшее значение имеют поры типа *A*, *B* и *E*; бутылкообразные поры чаще всего связывают с типом *E*, хотя они могут относиться к другому типу. Проблемы анализа гистерезисных петель с целью характеристики бутылкообразных пор обсуждаются в работе [234].

Сравнительно недавно де Бур и сотр. [234, 238—251] провели детальный анализ метода изучения пористой структуры по данным изотерм физической адсорбции, и последующее обсуждение в основном базируется на выводах этих исследований. Результаты более ранних работ обобщены в ряде обзоров [2, 226, 235—237]. При изучении пористой структуры в принципе можно рассматривать нисходящую десорбционную [238, 248] или восходящую адсорбционную [234, 246, 247] ветвь гистерезисной петли и цилиндрические [246, 247] или щелевидные [238, 250] поры. В приведенном ниже обсуждении речь пойдет только о щелевидных порах и десорбционной области. Это сделано по ряду причин. Математический анализ щелевидных пор весьма прост, особенно если используется модифицированное уравнение Кельвина; структура реальных пористых веществ достаточно хорошо описывается как цилиндрическими, так и щелевидными порами, чтобы придавать этому различию большое значение, хотя фактически для неорганических кристаллических (в том числе окиси алюминия с большой удельной поверхностью) пористых веществ допущение о щелевидных порах ближе соответствует действительности, чем предположение о цилиндрических порах; наконец, анализ десорбционных данных широко применялся в прошлом.

Десорбционная ветвь изотермы адсорбции отвечает такому состоянию системы, когда пар находится в равновесии с жидкостью в порах, и классическим выражением, связывающим упругость пара жидкости с радиусом кривизны ее поверхности, служит уравнение Кельвина. Для жидкости, «зажатой» между стенками пор, получаем

$$p = 2\bar{V}\gamma \cos \theta / RT \ln(p_0/p), \quad (59)$$

где  $\bar{V}$  — молярный объем,  $\gamma$  — поверхностное натяжение,  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $p$  и  $p_0$  — упругость пара жидкости

над мениском и над плоской поверхностью соответственно и  $t$  — функция размера поры, в которой находится жидкость. Для поверхности жидкости в цилиндрическом капилляре диаметром  $d$  величина  $t$  равна  $d/2$ ; для двух плоско-параллельных стенок, разделенных расстоянием  $d$ ,  $t$  равна  $d$ . Угол  $\theta$  обычно принимается равным нулю.

Необходимо отметить, что уравнение Кельвина нельзя считать точным, так как адсорбционные силы изменяют форму мениска. О том, как это искажение учитывается, будет говориться позднее, сначала целесообразно проанализировать такой случай, когда уравнение Кельвина применимо. Начнем с верхнего участка десорбционной ветви: удаление небольшого количества адсорбата, соответствующего объему жидкости  $\Delta V$ , происходит при определенном относительном давлении, и ему соответствует определенный размер пор, который можно рассчитать по уравнению Кельвина. В отсутствие усложняющих факторов распределение пор по размерам очевидно можно было бы найти из совокупности значений  $\Delta V$  и отвечающих им размеров пор. Однако вопрос осложняется из-за того, что стенки пор при отступающем мениске жидкости остаются покрытыми пленкой адсорбата, толщина которой является функцией относительного давления. Поэтому величина пор, определенная по уравнению Кельвина, меньше истинного их размера. Следовательно, при расчете необходимо учесть толщину адсорбированной пленки жидкости  $t$ .

Зависимость  $t$  от  $p/p_0$  можно найти, используя то обстоятельство, что при физической адсорбции на «открытой» поверхности отношение  $n^s/n_m^s$  для данного адсорбата и данной температуры при покрытии выше монослойного слабо зависит от химической природы адсорбента. Поэтому можно построить калибровочный график в координатах  $n^s/n_m^s - p/p_0$  и получить искоемую зависимость, преобразовав  $n^s/n_m^s$  в  $t$ . Поскольку адсорбция азота при 77 К находит едва ли не универсальное применение, ограничимся этим адсорбатом.

Линденс и др. [238] подчеркивают, что правильнее всего упаковку молекул азота при его полимолекулярной адсорбции приближенно рассматривать как плотноупакованную структуру с плотностью, равной плотности жидкого азота. Эти авторы составили таблицы зависимости  $t$  от  $p/p_0$ , основанные на усреднении зависимостей  $n^s/n_m^s$  от  $p/p_0$ , полученных из адсорбционных свойств ряда веществ. Из предлагаемых эмпирических зависимостей, связывающих толщину адсорбированного слоя и относительное давление (в интервале  $0,3 < p/p_0 < 1$ ), следует отме-

тить две. Учитывая, что они относятся к адсорбированному при 77 К азоту, получаем [235, 252]

$$t = 0,459 [\lg(p_0/p)]^{-1/3} \quad (60)$$

или [247]

$$\lg(p_0/p) = 0,1399/t^2 - 0,034 \quad (\text{для } t < 1 \text{ нм}) \quad (61a)$$

$$\lg(p_0/p) = 0,1611/t^2 - 0,1682 \exp(-1,137t) \quad (\text{для } t > 0,55 \text{ нм}) \quad (61b)$$

Использовать аналитические выражения очень удобно, если задача кодируется для расчета на ЭВМ. Конечный результат практически состоит в том, что в области применимости уравнения Кельвина соответствующее значение  $t$  для щелевидных пор равно  $(d - 2t)$  [для цилиндрических пор  $\tau = (d/2) - t$ ].

Десорбционную ветвь изотермы анализируют поэтапно, начиная с точки, описывающей такое состояние, когда все поры заполнены жидкостью. Предположим, что достигнут  $i$ -й этап, начинающийся при относительном давлении  $[(p/p_0)_i + \Delta]$  и заканчивающийся при  $[(p/p_0)_i - \Delta]$ . Значение  $(p/p_0)_i$  является поэтому средней точкой этапа. Для упрощения заменим  $(p/p_0)_i$ ,  $[(p/p_0)_i + \Delta]$  и  $[(p/p_0)_i - \Delta]$  на  $i$ ,  $(i + \Delta)$  и  $(i - \Delta)$  соответственно.

Объем поры, который освобождается при переходе от  $(i + \Delta)$  к  $(i - \Delta)$  можно характеризовать средними параметрами при  $i$ ; следовательно,

$$d_i = d_{Ki} + 2t_i, \quad (62)$$

где  $d_i$  — расстояние между стенками щелевидной поры и  $d_{Ki}$  — расстояние, определяемое из уравнения Кельвина (59) при  $i$ . Далее,

$$\Delta V_i = d_i \Delta S_i / 2, \quad (63)$$

где  $\Delta V_i$  и  $\Delta S_i$  — объем и поверхность  $i$ -х пор. На  $i$ -м этапе общий десорбированный объем равен

$$\Delta X_i = X_{i+\Delta} - X_{i-\Delta}, \quad (64)$$

где  $X_{i+\Delta}$  и  $X_{i-\Delta}$  — общие объемы адсорбированного азота (выраженные в объеме жидкости) при  $i + \Delta$  и  $i - \Delta$  соответственно. В объем  $\Delta X_i$  вносят вклад 1а) капиллярное испарение из  $i$ -х пор, 1б) уменьшение толщины полимолекулярного слоя в освобождающейся в процессе десорбции части  $i$ -пор, равное

$$[d_i - 2t_{i-\Delta}] S_i / 2, \quad (65)$$

и 2) уменьшение толщины полимолекулярного слоя в тех порах, которые уже были пустыми при  $i + \Delta$ , определяемое как

$$(t_{i+\Delta} - t_{i-\Delta}) S_{i+\Delta}. \quad (66)$$

При определении вклада (16) принималось, что величина поверхности полимолекулярного слоя в  $i$ -х порах переменна, и необходимое усреднение полагалось равным  $(t_i - t_{i-\Delta}) \Delta S_i$ . Однако величина поверхности пустых пор в начале  $i$ -го этапа (т. е. при  $i + \Delta$ ), а именно  $S_{i+\Delta}$ , очевидно равна поверхности в конце  $(i - 1)$ -го этапа, а именно  $S_{(i-1)-\Delta}$ , или сумме всех  $\Delta S$ , включая  $(i - 1)$ -й этап. Обозначая эту сумму  $\sum_{i=1} \Delta S$ , находим

$$\Delta X_i = (d_i - 2t_{i-\Delta}) S_i / 2 + (t_{i+\Delta} - t_{i-\Delta}) \sum_{i=1} \Delta S. \quad (67)$$

Комбинируя уравнения (63) и (67), получаем

$$\Delta V_i = (d_i / d_i - 2t_{i-\Delta}) \left[ \Delta X_i - (t_{i+\Delta} - t_{i-\Delta}) \sum_{i=1} \Delta S \right]. \quad (68)$$

Уравнение (68) применяется последовательно с учетом того, что для первого этапа  $\sum_{i=1} \Delta S = 0$ ; при расчете  $\Delta V_1$  это дает возможность определить величину поверхности по уравнению (63), которая затем используется для определения  $\sum_{i=1} \Delta S$  на втором этапе и т. д. Суммарный объем пор  $V_i$ , размер которых больше или равен  $d_i$ , получается последовательным прибавлением рассчитанной величины  $\Delta V_i$  к предыдущей величине  $V_{i-1}$ . Получаемая в результате зависимость  $V_i$  от  $d_i$  является интегральным распределением, которое при необходимости можно представить в дифференциальной форме. Конечно, расчет дает также распределение  $S_i$  от  $d_i$ .

При учете действия адсорбционных сил на форму мениска вычисления сложнее. Для щелевидных пор, как показано в работе [250], уравнение Кельвина (59) можно преобразовать, прибавляя к правой его части второе слагаемое, что в случае расчетов по уравнению (61) приводит к уравнениям (69а) и (69б), которые применяют вместо простого уравнения Кельвина.

$$\tau \langle \Rightarrow \rangle (d - 2t) = \frac{0,405 + 0,2798 [(1/t) - (2/d)] - 0,068 [(d/2) - t]}{\lg (p_0/p)}, \quad (69a)$$

$$\tau \langle \Rightarrow \rangle (d - 2t) = \frac{0,405 + 0,3222 [(1/t) - (2/d)] + 0,2966 [\exp(-0,56d) - \exp(-1,137t)]}{\lg (p_0/p)}. \quad (69b)$$

Уравнения (69а) и (69б) справедливы в том же интервале значений  $t$ , что и уравнения (61а) и (61б) соответственно. Использование модифицированного уравнения Кельвина приводит к более высоким значениям рассчитанных размеров пор, чем при-

менение простого уравнения Кельвина. Разность тем существеннее, чем меньше размер пор. Например, в сравнительных расчетах Брокхофа и де Бура [250] применение уравнения Кельвина приводило к занижению размеров пор, равных 100 и 2,5 нм, на 8 и 20% соответственно.

На практике анализ гистерезисных петель в процессе физической адсорбции можно использовать для определения размеров пор в интервале 1—20 нм.

Де Бур и соотр. [242, 243] для получения данных о пористой структуре адсорбента использовали также метод построения графика в координатах  $n^s - t$ . Если на данном адсорбенте образование полимолекулярного слоя ничем не ограничено и капиллярная конденсация отсутствует, такой график даст прямую линию, проходящую через начало координат, а ее наклон является мерой величины поверхности адсорбента  $S$ , которая равна

$$S = 5,721 \cdot 10^{-20} n^s / t, \quad (70)$$

где  $S$  выражено в  $m^2$ ,  $t$  в нм,  $n^s$  — число молекул азота, адсорбированного при 77 К. Значение поверхности, полученное этим методом, обычно хорошо согласуется с данными метода БЭТ [242]; исключения составляют только некоторые адсорбенты, например сильно графитированный углерод [245], для которого характерна ступенчатая адсорбция.

Однако, если при определенном относительном давлении протекает капиллярная конденсация, адсорбент поглощает больше адсорбата, чем соответствует образованию только полимолекулярного слоя, и наклон зависимости  $n^s$  от  $t$  увеличивается. Если капиллярная конденсация невозможна вплоть до весьма высокого относительного давления, с увеличением адсорбции свободное пространство в порах уменьшается из-за роста толщины адсорбированного слоя. Щелевидные поры могут заполняться при встрече адсорбированных слоев на параллельных стенках; в этом случае поры становятся недоступными для адсорбата и наклон зависимости  $n^s$  от  $t$ , как полагают, уменьшается. Кривая зависимости  $n^s$  от  $t$ , полученная для образца ВоW 450 (рис. 36), имеет перегиб, соответствующий этому явлению. Поэтому если  $t_1$  — значение  $t$ , отвечающее первому перегибу, то  $2t_1$  — расчетное значение ширины первой группы щелевидных пор (группа 1), которые к этому моменту только заполнились. Объем  $V_1$  пор группы 1 можно определить по уравнению

$$V_1 = S_1 t_1, \quad (71)$$

в котором поверхность  $S_1$  пор группы 1 находят по разности наклонов двух прямолинейных участков зависимости  $n^s$  от  $t$  до

и после перегиба при  $t_1$ . Поверхность  $S_2$  широких пор группы 2, соответствующих линейному участку зависимости выше перегиба при  $t_1$ , можно определить по разности между общей величиной поверхности и  $S_1$  или, что дает то же самое, применяя уравнение (70) ко второму линейному участку зависимости.

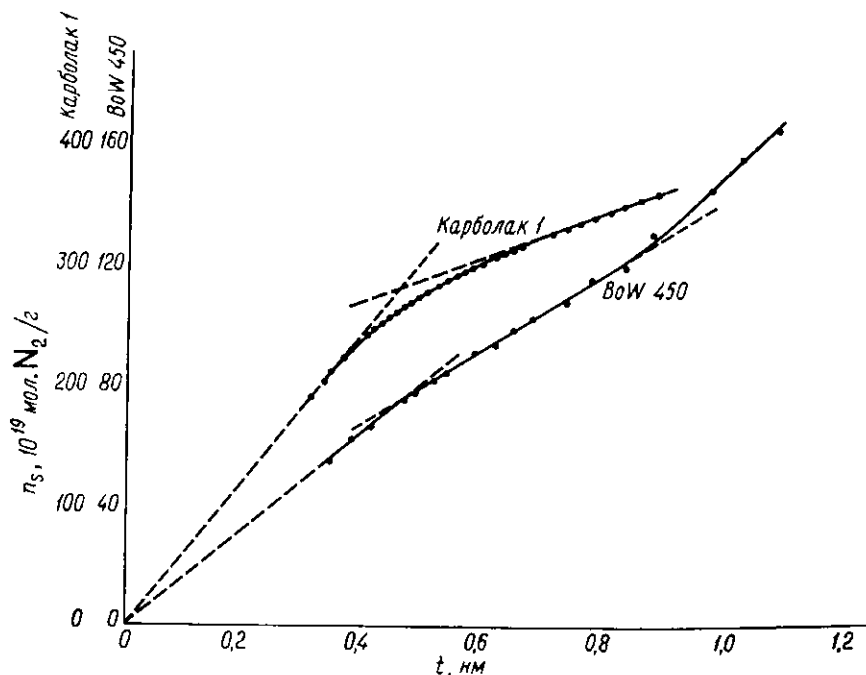


Рис. 36. Зависимость величины адсорбции ( $n_s$ ) от средней толщины адсорбированного слоя ( $t$ ) при физической адсорбции на монокристаллическом бемите (BoW 450) и на саже карболак 1 при 77 К [242, 244].

Иногда изменение наклона происходит постепенно (карболак 1 на рис. 36), что является следствием распределения шелевидных пор по ширине щели. В этом случае величину поверхности пор, отвечающих криволинейному участку зависимости, можно найти, разбив его на ряд мелких участков, каждый шириной  $\Delta t$ . Обозначив каждый участок  $j$  и определив тангенс угла наклона  $dn_s/dt$  в начале и в конце участка, можно определить величину поверхности  $\Delta S_j$  пор в  $j$ -м участке по уравнению

$$\Delta S_j = 5,721 \cdot 10^{-20} \Delta (dn_s/dt)_j, \quad (72)$$

## РТУТНАЯ ПОРОМЕТРИЯ

Краевой угол для системы ртуть — несмачиваемое ею твердое тело превышает  $90^\circ$ , следовательно, ртуть может проникать в поры только под действием избыточного давления. Зависимость между требуемым внешним давлением  $p_{ex}$  и диаметром поры (предположим, цилиндрической)  $d$  определяется выражением

$$-p_{ex} \approx p_c = \frac{4\gamma \cos \theta}{d}, \quad (73)$$

где  $p_c$  — капиллярное давление. Для несмачиваемых твердых тел краевой угол  $\theta$  изменяется в пределах от  $110^\circ$  до  $140^\circ$  и чаще всего составляет  $130^\circ$ . Если принять, что  $\theta = 130^\circ$ , а поверхностное натяжение ртути равно  $0,474$  Н/м, получим, что диаметр пор, допускающий проникание ртути при давлении  $10^5$  кПа (987 атм) равен  $12,20$  нм. Максимальное давление, при котором ртутный поромер надежно работает, составляет около  $3 \cdot 10^5$  кПа ( $\sim 3000$  атм), что соответствует минимальному диаметру около  $4$  нм. Методом порометрии обычно определяют пористость веществ с порами диаметром  $150$  мкм —  $10$  нм, т. е. диапазон диаметров пор, измеряемых методом физической адсорбции, перекрывается.

Чтобы получить кривую распределения пор по диаметрам [253, 254], необходимо установить зависимость количества ртути, вдавливаемой в поры вещества, от приложенного давления. Существует ряд моделей стандартных приборов, которые в той или иной степени автоматически записывают зависимость объема от давления (или объема от диаметра пор). Ртуть, хотя и незначительно, но сжимается, поэтому необходимы калибровочные опыты.

Данные ртутной порометрии можно использовать для определения той части поверхности пористого образца, которая доступна для ртути. Работа  $dW$ , требуемая для смачивания ртутью поверхности  $dS$  вещества, равна

$$dW = \gamma \cos \theta dS, \quad (74)$$

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение и  $\theta$  — краевой угол. Следовательно, принимая, что  $\gamma$  и  $\theta$  не зависят от давления, находим

$$S = \frac{V_{\max}}{\gamma \cos \theta} \int_0^p p dV \quad (75)$$

и при  $\theta = 130^\circ$  и  $\gamma = 0,474$  Н/м

$$S = 3,28 \cdot 10^{-6} \int_0^{V_{\text{макс}}} p dV, \quad (76)$$

где  $S$  выражено в м<sup>2</sup>/г,  $p$  в Па и  $V$  в дм<sup>3</sup>/кг.

### ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОРИСТОСТИ

Микропоры шириной менее примерно 1 нм сложно исследовать обычными методами. При тех давлениях, которые достижимы в лабораторных условиях, ртуть не заполняет эти поры, а физическая адсорбция азота обычно дает изотермы с почти или совсем не обнаруживаемой гистерезисной петлей (по отношению к точности измерений). В благоприятных обстоятельствах некоторые сведения о весьма узких щелевидных порах шириной менее 1 нм даст метод, основанный на анализе зависимости  $n^s$  от  $t$ .

Еще более серьезно влияние на результаты определения пористости методом адсорбции азота или методом ртутной порометрии такого фактора, как форма пор. При обработке данных, полученных указанными методами, используются следующие допущения: 1) все поры непосредственно связаны с внешней поверхностью образца и поэтому действуют независимо и 2) поры взаимно не связаны. На практике оба эти предположения могут оказаться ошибочными. Вследствие этого точность экспериментальных методов определения пористой структуры не следует переоценивать; получаемые результаты часто можно рассматривать не более как полуколичественные.

### ПОРИСТОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ

Пористые тела характеризуются тремя следующими параметрами: истинная плотность, кажущаяся плотность и насыпной вес. Истинная плотность — это действительная средняя плотность вещества, из которого состоит катализатор. Измерять ее лучше всего по вытеснению гелия: эффективный диаметр атома He равен всего 0,2 нм, и поэтому гелий легко проникает даже в очень мелкие поры. Кроме того, теплота адсорбции гелия настолько низка, что его адсорбция существенна только при температуре значительно ниже комнатной. Тем не менее, если адсорбенты отличаются высокой удельной поверхностью, адсорбция при комнатной температуре достаточна, чтобы внести ошибку в измерения истинной плотности. В качестве примера сошлемся на данные, полученные для ряда активных углей [255]. Адсорбция при 580 К всегда пренебрежимо мала, но при

298 К ошибка в определении истинной плотности из-за адсорбции может достигать 14% (кажущееся значение плотности завышено).

Кажущаяся плотность — это мнимая плотность отдельных зерен катализатора (таблеток, шариков, гранул и т. д.), объем которых включает и поры. Если зерна достаточно велики и имеют правильную геометрическую форму, их объем легко определить прямыми измерениями. Однако, если форма зерен неправильная (или они очень мелкие), этого сделать нельзя и следует использовать метод вытеснения ртути. Если  $v_p$  — удельный объем пор (в расчете на единицу массы) и  $\rho_n$  и  $\rho_k$  — истинная и кажущаяся плотности соответственно, то

$$v_p = 1/\rho_k - 1/\rho_n. \quad (77)$$

Насыпной вес — это масса катализатора, заполняющая единицу объема; он зависит от кажущейся плотности и степени уплотнения катализатора. Насыпной вес — несколько произвольная единица, так как его величина зависит от способа уплотнения катализатора, тем не менее он служит важным практическим параметром, определяющим массу катализатора, которой можно заполнить реактор.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livingstone H. K.*, J. Coll. Sci., **4**, 447 (1949).
2. *Грег С., Сунг К.*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М., «Мир», 1970.
3. *Young D. M., Crowel A. D.*, Physical Adsorption of Gases, Butterworth, London, 1962.
4. *Anderson J. R., Baker B. G.*, J. Phys. Chem., **66**, 482 (1962).
5. *Brennan D., Graham M. J.*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A258**, 325 (1965).
6. *Brennan D., Hayes F. H.*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A258**, 347 (1965).
7. *Brennan D., Graham M. J., Hayes F. H.*, Nature, **199**, 1152 (1963).
8. *Jura G., Harkins W. D.*, J. Chem. Phys., **11**, 430 (1943).
9. *Huttig G. F.*, Monatsh. Chem., **78**, 177 (1948).
10. *Ross S.*, J. Phys. Chem., **53**, 383 (1949).
11. *Lopez-Gonzalez J. de D., Deitz V. R.*, J. Res. Nat. Bur. Stand., **48**, 325 (1952).
12. *Huttig G. F., Theimer O.*, Kolloid Z., **119**, 69 (1950).
13. *Grawford V. A., Tompkins F. C.*, Trans. Faraday Soc., **46**, 504 (1950).
14. *Jura G.*, Physical Methods in Chemical Analysis, Academic Press, N. Y., Vol. 2, 1951, p. 2.
15. *Gregg S. J.*, J. Chem. Soc., **1942**, 696.
16. *Steele W. A.*, Advan. Chem. Series, **33**, 269 (1961).
17. *Barker J., Everett D. H.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 1608 (1962).
18. *Hanlon J. F., Freeman M.*, Can. J. Chem., **37**, 1575 (1959).
19. *Freeman M. P., Kolb K.*, J. Phys. Chem., **67**, 217 (1963).
20. *Freeman M. P.*, J. Phys. Chem., **62**, 723 (1958).
21. *Halsey G. D.*, J. Chem. Phys., **16**, 931 (1948).
22. *Freeman M. P., Halsey G. D.*, J. Phys. Chem., **59**, 181 (1955).
23. *Wolf R., Sams J. R.*, J. Phys. Chem., **69**, 1129 (1965).

24. Steele W. A., Halsey G. D., J. Chem. Phys., 22, 979 (1954).
25. Steele W. A., Halsey G. D., J. Phys. Chem., 59, 57 (1955).
26. Дэйман С., Научные основы вакуумной техники, М., «Мир», 1964.
27. Smithells C. J., Gases and Metals, Chapman and Hall, London, 1937.
28. Smith D. P., Eastwood L. W., Carney D. J., Sims C. E., Gases in Metals, Am. Soc. of Metals, Cleveland, 1953.
29. Lyon H. B., Somorjai G. A., J. Chem. Phys., 46, 2539 (1967).
30. Morgan A. E., Somorjai G. A., Surface Sci., 12, 405 (1968).
31. Lang B., Joyner R. W., Somorjai G. A., Surface Sci., 30, 454 (1972).
32. Mignolet J. C., J. Chim. Phys., 54, 19 (1957).
33. Gruber H. L., J. Phys. Chem., 66, 48 (1962).
34. Narayanan S., Yeddanapalli L. M., J. Catalysis, 21, 356 (1971).
35. Cremer E., Huber H., Angew. Chem., 73, 461 (1965).
36. Carter J. L., Cusumano J. A., Sinfelt J. H., J. Phys. Chem., 70, 2257 (1966).
37. Sinfelt J. H., Taylor W. F., Yates D. J., J. Phys. Chem., 69, 95 (1965).
38. Weinberg W. H., Lambert R. M., Comrie C. M., Linnett J. W., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 513.
39. Akhtar M., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc., 67, 2454 (1971).
40. Boudart M., Aldag A. W., Vannice M. A., J. Catalysis, 18, 46 (1970).
41. Boudart M., Aldag A. W., Ptak L. D., Benson J. E., J. Catalysis, 11, 35 (1968).
42. Eley D. D., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 525.
43. Robell A. J., Ballou E. V., Boudart M., J. Phys. Chem., 68, 2748 (1964).
44. Spenadel L., Boudart M., J. Phys. Chem., 64, 204 (1960).
45. Бук О., в сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», М., ИЛ, 1955, стр. 198.
46. Rideal E. K., Sweett F., Proc. Roy. Soc., A257, 291 (1960).
47. Brennan D., Hayes F. H., Trans. Faraday Soc., 60, 589 (1964).
48. Скейт Г., ван Рейен Л., в сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов», М., ИЛ, 1960, стр. 153.
49. Schuit G. C., de Boer N. H., Rec. Trav. Chim., 70, 1067 (1951).
50. Schuit G. C., de Boer N. H., Rec. Trav. Chim., 72, 909 (1953).
51. Roberts M. W., Sykes K. W., Proc. Roy. Soc., A242, 534 (1957).
52. Roberts M. W., Sykes K. W., Trans. Faraday Soc., 54, 548 (1958).
53. Ponec V., Knor Z., Cerny S., Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 353.
54. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E., Z. Phys. Chem. (N. F.), 64, 171 (1969).
55. L'Homme G. A., Boudart M., D'Or L., Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.), 52, 1206, 1249 (1966).
56. Hall W. K., Lutinski F. E., J. Catalysis, 2, 518 (1963).
57. Anderson J. R., Shimoyama Y., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 695.
58. Shimoyama Y., Ph. D. Thesis, Flinders Univ., Adelaide, Australia, 1971.
59. Bond G. C., Catalysis by Metals, Academic Press, London, 1962.
60. Lanyon M. A. H., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., A227, 387 (1955).
61. Brennan D., Graham M. J., Discussions Faraday Soc., 41, 95 (1966).
62. Brennan D., Hayward D. O., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., A256, 81 (1960).
63. Полторац О. М., Боронин В. С., ЖФХ, 40, 2671 (1966).
64. Wilson G. R., Hall W. K., J. Catalysis, 17, 190 (1970).
65. Wilson G. R., Hall W. K., J. Catalysis, 24, 306 (1972).
66. Dalla Betta R. A., Boudart M., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329.
67. Wanke S. E., Dougharty N. A., J. Catalysis, 24, 367 (1972).
68. Brooks C. S., J. Coll. and Interface Sci., 34, 419 (1970).
69. Freel J., J. Catalysis, 25, 149 (1972).
70. Benson J. E., Boudart M., J. Catalysis, 4, 704 (1965).
71. Sermon P. A., J. Catalysis, 24, 460 (1972).
72. Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M., J. Catalysis, 30, 146 (1973).
73. Menon P. G., Sieders J., Streejkerk F. J., van Kenlen G. J. M., J. Catalysis, 29, 188 (1973).
74. Sermon P. A., J. Catalysis, 24, 467 (1972).
75. Ponec V., Knor Z., in „Actes du Deuxieme Congr. de Catalyse“, Editions Technip, Paris, 1961, p. 195.
76. Dorling T. A., Moss R. L., J. Catalysis, 7, 378 (1967).
77. Bett J., Kinoshita K., Rontis K., Stonehart P., J. Catalysis, 29, 160 (1973).
78. Sinfelt J. H., J. Catalysis, 8, 82 (1967).
79. Yates D. J. C., Sinfelt J. H., J. Catalysis, 8, 348 (1967).
80. Sinfelt J. H., Yates D. J. C., J. Catalysis, 10, 362 (1968).
81. Kobayashi M., Shirasaki T., J. Catalysis, 32, 254 (1974).
82. Benson J. E., Boudart M., J. Catalysis, 8, 93 (1967).
83. Barrer R. M., Sutherland J. W., Proc. Roy. Soc., A237, 439 (1956).
84. Angell C. L., Schaffer P. C., J. Phys. Chem., 70, 1413 (1966).
85. Barrer R. M., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., A149, 231, 253 (1935); Barrer R. M., Proc. Roy. Soc., A149, 253 (1935); Barrer R. M., J. Chem. Soc., 1936, 1256.
86. Hansen A., Gruber H. L., J. Catalysis, 20, 97 (1971).
87. Cusumano J. A., Dembinski G. W., Sinfelt J. H., J. Catalysis, 5, 471 (1966).
88. Боронин В. С., Нукулина В. С., Полторац О. М., ЖФХ, 37, 1174 (1963).
89. Полторац О. М., Боронин В. С., ЖФХ, 39, 1476 (1965).
90. Adams C. R., Benesi H. A., Curtis R. M., Meisenheimer R. G., J. Catalysis, 1, 336 (1962).
91. Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E., Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 1264.
92. Giordano N., Moretti E., J. Catalysis, 18, 228 (1970).
93. Aben P. C., J. Catalysis, 10, 224 (1968).
94. Wicke E., Nernst G. H., Ber. Bunsenges., 68, 224 (1964).
95. Gregg S. J., Stock R., Gas Chromatography (D. H. Desty, ed.), Butterworth, London, 1958, p. 90.
96. Ponec V., Knor Z., Cerny S., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 208 (1965).
97. Swift H. E., Lutinski F. E., Tobin H. H., J. Catalysis, 5, 285 (1966).
98. Nikolajenko V., Bosacek V., Danes V., J. Catalysis, 2, 127 (1963).
99. Brooks C. S., Christopher G. L. M., J. Catalysis, 10, 211 (1968).
100. Sinfelt J. H., Taylor W. F., Trans. Faraday Soc., 64, 3086 (1968).
101. Adrian J. C., Smith J. M., J. Catalysis, 18, 57 (1970).
102. Brunauer S., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 57, 1754 (1935).
103. Emmett P. H., Brunauer S., J. Am. Chem. Soc., 59, 310 (1937).
104. Emmett P. H., Brunauer S., J. Am. Chem. Soc., 59, 1533 (1937).
105. Bayer J., Stein K. C., Hofer L. J. E., Anderson R. B., J. Catalysis, 3, 145 (1964).
106. Scholten J. J. F., Konvalinka J. A., Trans. Faraday Soc., 65, 2465 (1969).
107. Emmett P. H., Skau N., J. Am. Chem. Soc., 65, 1029 (1943).
108. Smeltzer W. W., Tollepon E. L., Cambrou A., Can. J. Chem., 34, 1046 (1956).
109. Холявенко К. М., Рубаник М. Я., Чернухина Н. А., Кинетика и катализ, 5, 505 (1964).
110. Sandler Y. L., Hickam W. M., Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis (W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit, P. Zwietering, eds), North-Holland, Amsterdam, 1965, p. 227.



111. Scholten J. J. F., Konvalinka J. A., Beekman F. W., *J. Catalysis*, **28**, 209 (1973).
112. Cudenhead D. A., Wagner H. J., *J. Catalysis*, **27**, 475 (1972).
113. Cudenhead D. A., Wagner N. J., *J. Catalysis*, **21**, 312 (1971).
114. van der Plank P., Sachtler W. M. H., *J. Catalysis*, **12**, 35 (1968).
115. Sinjelt J. H., Carter J. L., Yates D. J. C., *J. Catalysis*, **24**, 283 (1972).
116. Anderson J. H., Conn P. J., Brandenberger S. G., *J. Catalysis*, **16**, 326 (1970).
117. Emmett P. H., Brunauer S., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553 (1937).
118. Brennan D., Hayward D. O., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A258**, 375 (1965).
119. Collins A. C., Trapnell B. M. W., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1476 (1957).
120. Gunter W. E., Stone F. S., Tiley P. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A211**, 472 (1952).
121. Rudham R., Stone F. S., *Chemisorption* (W. E. Garner, ed.), Butterworth, London, 1957, p. 205.
122. Bridges J. M., MacIver D. S., Tobin H. H., in „Actes du Deuxieme Congres de Catalyse”, Editions Technip, Paris, 1961, p. 2161.
123. Miller G. A., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1359 (1963).
124. Liang S. C., *J. Appl. Phys.*, **22**, 148 (1951); *J. Phys. Chem.*, **56**, 660 (1952); **57**, 910 (1953); *Canad. J. Chem.*, **33**, 279 (1955).
125. a. Partington J. R., *Advan. Treatise on Phys. Chem.*, Longmans, London, Vol. 1, 1949.  
b. Landolt-Bornstein, II Band, I Teil, Springer-Verlag, 1970.
126. Podgurski H. H., Davis F. N., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1343 (1961).
127. Loebenstein W. V., Deitz V. R., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 51 (1951).
128. Брунауер С., Адсорбция газов и паров, М., ИЛ, 1948.
129. Ross S., Oliver J. P., *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
130. Emmett P. H., *Advan. Colloid Sci.*, **1**, 3 (1942).
131. Joyner L. G., *Scientific and Industrial Glass Blowing* (W. E. Barr and V. J. Anhorn, eds), Instruments Publishing Co., Pittsburgh, 1949.
132. Benson J. E., Garten R. L., *J. Catalysis*, **20**, 416 (1971).
133. Hayes K. E., *J. Catalysis*, **20**, 414 (1971).
134. Bugge P. E., Kerlogue R. H., Westwick F., *Nature*, **158**, 28 (1946).
135. Ballou E. V., Doolen O. K., *Anal. Chem.*, **32**, 532 (1960).
136. Ballou E. V., Barth R. T., *Advan. in Chem. Series*, **33**, 133 (1961).
137. Roberts R. W., Vanderslice T. A., *Ultrahigh Vacuum and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.
138. Эрлих Г., в сб. «Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа», М., «Мир», 1967, стр. 103.
139. Shooter D., Farnsworth H. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 219 (1961).
140. Anderson J. R., Macdonald R. J., *J. Catalysis*, **19**, 227 (1970).
141. Ogawa S., Watanabe D., Ino S., Kato T., Ota H., *Science Repts., Research Institute, Tohoku Univ. Ser. A*, **18**, (Suppl.), 171 (1966).
142. Robins J. L., Robinson V. N. E., *Vacuum*, **18**, 641 (1968).
143. Innes W. B., *Anal. Chem.*, **23**, 759 (1951).
144. Lange K. R., *J. Coll. Sci.*, **18**, 65 (1963).
145. Nelson F. M., Eggertson F. T., *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958).
146. Freil J., *J. Catalysis*, **25**, 139 (1972).
147. Bechtold E., *Gas Chromatography 1962* (M. van Swaay, ed.), Butterworth, London, 1963, p. 49.
148. *Ultramicro Weight Determination in Controlled Environments* (S. P. Wolsky and E. J. Zdanuk, eds), Interscience, New York, 1969.
149. Gulbransen E. A., *Rev. Sci. Inst.*, **15**, 201 (1944).
150. Jennings T. J., *The Defect Solid State* (T. J. Gray, ed.), Interscience, New York, 1957, p. 487.
151. Whittle J. E., *J. Sci. Inst.*, **43**, 150 (1966).
152. Schwobel R. L., *Surface Sci.*, **2**, 356 (1964).

153. Boggs W. E., *Vac. Microbalance Tech.*, **6**, 45 (1967).
154. Mayer H., Niedermayer R., Schroen W., Stuenkel D., Gochre H., *Vac. Microbalance Tech.*, **3**, 75 (1963).
155. Cahn L., Schultz H. R., *Vac. Microbalance Tech.*, **2**, 7 (1962).
156. Cahn L., *Inst. Control Systems*, **35**, 107 (1962).
157. Cahn L., Schultz H. R., *Vac. Microbalance Tech.*, **3**, 29 (1963).
158. Kolenkow R. J., Zitewitz P. W., *Vac. Microbalance Tech.*, **4**, 195 (1965).
159. Carrera N. J., Walker R. E., *Vac. Microbalance Tech.*, **3**, 153 (1963).
160. Gruber H. L., Shipley C. S., *Vac. Microbalance Tech.*, **3**, 131 (1963).
161. Westmoreland J., *Chem. Ind.*, **1965**, 2000.
162. Barrett P., *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 376.
163. Fujii C. T., Carpenter C. D., Meussner R. A., *Rev. Sci. Inst.*, **33**, 362 (1962).
164. Joshi R. M., *J. Polymer Sci.*, **35**, 271 (1959).
165. Massen C. H., Poulis J. A., *Ultramicro Weight Determination in Controlled Environment* (S. P. Wolsky, E. J. Zdanuk, eds), Interscience, N. Y., 1969, p. 107.
166. Aylmore D. W., Jepson W. B., *J. Sci. Inst.*, **38**, 156 (1961).
167. Clarke I. T., *J. Phys. Chem.*, **68**, 884 (1964).
168. Houtman J. P. W., Medema J., *Ber. Bunsenges.*, **70**, 489 (1966).
169. Cochrane H., Walker P. L., Diethorn W. S., Friedman H. C., *J. Coll. Interface Sci.*, **24**, 405 (1967).
170. Hughes T. R., Houston R. J., Sieg R. P., *Ind. Eng. Chem. Process Design Devel.*, **1**, 96 (1962).
171. Cormack D., Moss R. L., *J. Catalysis*, **13**, 1 (1969).
172. Kipling J. J., Wright E. H. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 855.
173. Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3973.
174. Giles C. H., Nakhwa S. N., *J. Appl. Chem.*, **12**, 266 (1962).
175. Langille R. C., Braid P. E., Kenrick F. B., *Can. J. Res.*, **23**, 31 (1945).
176. Kipling J. J., Wilson R. B., *J. Appl. Chem.*, **10**, 109 (1960).
177. Smith H. A., Fulek J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 229 (1946).
178. Lancaster J. K., Rouse R. L., *Research*, **4**, 44 (1951).
179. Basset J. M., Theolier A., Primet M., Prettre M., *Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis* (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 915.
180. Honz J., Nemeč L., *Coll. Czec. Chem. Comm.*, **34**, 2030 (1969).
181. Gilman S., *Electroanalytical Chem.* (A. J. Bard, ed.), Arnold, London, 1967, p. 111.
182. Rand D. A., Woods R., *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 29 (1971).
183. Kinoshita K., Lundquist J., Stonehart P., *J. Catalysis*, **31**, 325 (1973).
184. Rand D. A. J., Woods R., *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 83 (1973).
185. Мичри А. А., Пшеничников А. Г., Бурштейн Р. X., *Электрохимия*, **8**, 360 (1972).
186. Bartholomew C. H., Ph. D. Thesis, Stanford Univ., Stanford, U.S.A., 1972.
187. Moss R. L., *Platinum Metals Rev.*, **11**, 141 (1967).
188. Anderson J. R., Baker B. G., Sanders J. V., *J. Catalysis*, **1**, 443 (1962).
189. Томас Г., *Электронная микроскопия металлов*, М., ИЛ, 1963.
190. Endler F., Gebauer H., *Optik.*, **13**, 87 (1956).
191. Becher P., *J. Coll. Sci.*, **19**, 468 (1964).
192. Martin G., Blyth C. E., Tongue H., *Trans. Ceramic Soc.*, **23**, 61 (1923-24); *Martin G.*, *Trans. Ceramic Soc.*, **27**, 285 (1927-28); *Martin G., Bowes E. A., Christelow J. W.*, *Trans. Ceramic Soc.*, **25**, 51 (1925-26).
193. Selwood P. W., *Adsorption and Collective Paramagnetism*, Academic Press, New York, 1962.
194. MacNab I. I., Anderson R. B., *J. Catalysis*, **29**, 338 (1973).
195. Klug H. P., Alexander L. E., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1954.

196. Warren E. B., J. Appl. Phys., **12**, 375 (1941).
197. Jones F. W., Proc. Roy. Soc., **A166**, 16 (1938).
198. Ruchinger W. A., J. Sci. Inst., **25**, 254 (1948).
199. Warren B. E., Prog. Met. Phys., **8**, 147 (1959).
200. Williamson G. K., Hall W. H., Acta Met., **1**, 22 (1953).
201. Pope D., Smith W. L., Eastlake M. J., Moss R. L., J. Catalysis, **22**, 72 (1971).
202. Whyte T. E., Kirklín P. W., Gould R. W., Heinemann H., J. Catalysis, **25**, 407 (1972).
203. Guinier A., Fournet G., Small Angle Scattering of X-ray, Wiley, New York, 1955.
204. Гинье А., Рентгенография кристаллов. Теория и практика, М., Физматгиз, 1961.
205. Harkness S. D., Gould R. W., Hren J. J., Phil. Mag., **19**, 115 (1969).
206. Porod G., Kolloid. Z., **124**, 83 (1951).
207. Porod G., Kolloid. Z., **125**, 51, 109 (1952).
208. Baur R., Gerold V., Acta Met., **12**, 1448 (1964).
209. Kratky O., Z. Elektrochem., **58**, 49 (1954).
210. Shull C. G., Roess L. C., J. Appl. Phys., **18**, 295, 308 (1947).
211. Hosemann R., Kolloid Z., **117**, 13 (1950).
212. Yudowitch K. L., Rev. Sci. Inst., **23**, 83 (1952).
213. Jellinek M. H., Solomon E., Fankuchen I., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 172 (1946).
214. Freise E. J., Kelly A., Nicholson R. B., Acta Met., **9**, 250 (1961).
215. Kratky O., Porod G., Kuhovek L., Z. Electrochem., **55**, 53 (1951).
216. Brumberger H., Small Angle X-ray Scattering, Gordon and Breach, New York, 1967.
217. Kirkpatrick P., Rev. Sci. Inst., **10**, 186 (1939).
218. Gunn E. L., J. Phys. Chem., **62**, 928 (1958).
219. Parratt L. G., Hempstead C. F., Jossem E. L., Phys. Rev., **105**, 1228 (1957).
220. Beckman O., Axelsson B., Bergvall P., Arkiv. Fysik, **15**, 567 (1959).
221. Lewis P. H., J. Phys. Chem., **67**, 2151 (1963).
222. Lewis P. H., J. Catalysis, **11**, 162 (1968).
223. Lewis P. H., J. Phys. Chem., **66**, 105 (1962).
224. Lewis P. H., J. Phys. Chem., **64**, 1103 (1960).
225. Ван Нордстранд П., в сб. «Катализ. Новые физические методы исследования», М., «Мир», 1964, стр. 123.
226. Innes W. B., Anal. Chem., **29**, 1069 (1957).
227. Heukelom W., Broeder J. J., van Reijen L. L., J. Chim. Phys., **51**, 474 (1954).
228. Carter J. L., Sinfelt J. H., J. Phys. Chem., **70**, 3003 (1966).
229. Becker J. J., Trans. Am. Inst. Mining Met. Petrol. Eng., **209**, 59 (1957).
230. Cahn J. W., Trans. Am. Inst. Mining. Met. Petrol. Eng., **209**, 1309 (1957).
231. Foner S., Rev. Sci. Inst., **30**, 548 (1959).
232. Allen T., Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London, 1968.
233. De Boer J. H., The Structure and Properties of Porous Materials (D. H. Everett, F. S. Stone, eds), Butterworths, London, 1958, p. 68.
234. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **10**, 153 (1968).
235. Wheeler A., Catalysis (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, 1955, p. 105.
236. Иннес В., в сб. «Экспериментальные методы исследования катализа», М., «Мир», 1972, стр. 49.
237. Barrett E. P., Joyner L. G., Hulenda P. P., J. Am. Chem. Soc., **73**, 373 (1951).
238. Lippens B. C., Linsen B. G., de Boer J. H., J. Catalysis, **3**, 32 (1964).
239. De Boer J. H., Lippens B. C., J. Catalysis, **3**, 38 (1964).
240. Lippens B. C., de Boer J. H., J. Catalysis, **3**, 44 (1964).

241. De Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., J. Catalysis, **3**, 268 (1964).
242. Lippens B. C., de Boer J. H., J. Catalysis, **4**, 319 (1965).
243. De Boer J. H., Linsen B. G., Osinga Th. J., J. Catalysis, **4**, 643 (1967).
244. De Boer J. H., Linsen B. G., van der Plas, Th. Zondervan G. J., J. Catalysis, **4**, 649 (1965).
245. De Boer J. H., Brockhoff J. C. P., Linsen B. G., Meijer A. L., J. Catalysis, **7**, 135 (1967).
246. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **9**, 8 (1967).
247. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **9**, 15 (1967).
248. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **10**, 368 (1968).
249. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **10**, 377 (1968).
250. Brockhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, **10**, 391 (1968).
251. De Boer J. H., Linsen B. G., Brockhoff J. C. P., Osinga Th. J., J. Catalysis, **11**, 46 (1968).
252. Halsey G. D., J. Chem. Phys., **16**, 931 (1948).
253. Ritter H. L., Drake L. C., Ind. Eng. Chem., **17**, 782 (1945).
254. Drake L. C., Ritter H. L., Ind. Eng. Chem., **17**, 787 (1945).
255. Maggs F. A. P., Schwabe P. H., Williams J. H., Nature, **186**, 957 (1960).
256. Bugge P. E., Kerlogue R. H., J. Soc. Chem. Ind., **66**, 377 (1947).
257. Hansen N., Littman W., Z., Instrumentenk., **71**, 153 (1963).
258. Haley A. J., J. Appl. Chem., **13**, 392 (1963).
259. Lewis R., Gomer R., Surface Sci., **17**, 333 (1969).
260. Ohlmann G., Proc. 5th Intern. Congr. on Catalysis (J. W. Hightower, ed.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 523.
261. Anderson J. R., Advan. Catalysis, **23**, 1 (1973).
262. Benson J. E., Kohn H. W., Boudart M., J. Catalysis, **5**, 307 (1966).
263. Boudart M., Advan. Catalysis, **20**, 157 (1969).
264. Vannice M. A., Neikam W. C., J. Catalysis, **20**, 260 (1972).
265. Mears D. E., Hansford R. C., J. Catalysis, **9**, 125 (1967).
266. Scholten J. J. F., van Montfoort A., J. Catalysis, **1**, 85 (1962).
267. Kral H., Z. Phys. Chem. (N. F.), **48**, 129 (1966).
268. Hayward D. O., Trapnell B. M. W., Chemisorption, Butterworths, London, 1964.
269. Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.) Academic Press, London, Vols 1 and 2, 1972.
270. Moreau C., Vac. Microbalance Tech., **4**, 21 (1965).

## Методы исследования состава и структуры поверхности

Данная глава в основном посвящена методам исследования структуры и состава поверхности металлических катализаторов. Однако многие катализаторы, особенно имеющие промышленное значение, состоят из нескольких компонентов, и для полной характеристики таких катализаторов необходимо знать структуру и распределение всех их составных частей. Целесообразно поэтому кратко остановиться на некоторых важных методах решения данного вопроса.

Вообще говоря, используя только один какой-либо экспериментальный метод, нельзя установить и состав, и структуру, и распределение компонентов сложной многокомпонентной системы. Чтобы картина была полной, приходится применять несколько методов. Выявляемые при этом характерные особенности определяются сущностью и разрешающей способностью применяемых методов исследования.

Полагая, что общий элементарный анализ совокупности компонентов обеспечивают классические методы химического анализа, мы ограничимся методами анализа компонентов.

Наиболее широко для исследования расположения, состава и структуры компонентов применяют методы, основанные на зондировании пучком электронов высокой энергии; полезно использовать также лазерный или ионный пучки. Самый специфичный среди этих трех методов — ионно-зондовый микроанализ — подробнее рассматривается в разд. 3 этой главы. Техника измерений довольно детально описана в литературе [1].

Тонкие срезы образца (толщиной  $< 200$  нм для пучка электронов с энергией 100 кэВ) можно исследовать методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Контрастность электроно-микроскопических снимков кристаллических препаратов в основном обусловлена не поглощением, а дифракцией электронов и зависит от ориентации кристалли-

тов. Однако, если разные фазы содержат атомы, которые существенно различаются по рассеивающей способности электронов, т. е. значительно отличаются порядковыми номерами, это также влияет на контрастность. Электронографические данные, полученные от того же участка образца (или его части), который просматривался в электронном микроскопе, — важный источник информации для характеристики и выявления компонентов; эти данные можно получать от участков диаметром приблизительно до 0,5 мкм. В электронной микроскопии темного поля в качестве пучка, формирующего изображение, используется определенный дифракционный пучок, и поэтому этим методом изучают распределение кристаллитов отдельного компонента со специфической ориентацией.

Дифракционную информацию содержат упруго рассеянные электроны. Часть электронов проходит с потерей энергии, главным образом по механизмам межзонных переходов и плазменных колебаний. Межзонные переходы преобладают на переходных металлах, а плазменные колебания (плазменные потери) — на легких. Поскольку величина энергетических потерь, как правило, специфична, измерение потерь открывает путь к выявлению и идентификации компонентов. Этот вопрос рассмотрели Филлипс и Лифшин [2]. Зависимость энергетических потерь от состава образца обычно заранее не известна, поэтому необходима тщательная калибровка по веществам известного состава. Физическая сущность процесса неупругого рассеяния ограничивает предельное пространственное разрешение примерно 10 нм, и этот предел практически достигнут.

Рентгеновский эмиссионный анализ можно осуществить в электронном микроскопе, присоединив рентгеновский спектрометр: это позволяет исследовать обратно рассеянные рентгеновские лучи; в сущности, микроскоп в данном случае функционирует как микрозонд. Его пространственное разрешение определяется диаметром падающего пучка электронов, который в обычном электронном микроскопе превышает 0,5 мкм. Это значительно больше, чем диаметр пучка электронного микрозонда или сканирующего электронного микроскопа, где применяется другая электроно-оптическая система и диаметр пучка может достигать 2 нм. Однако разрешение, соответствующее такому малому диаметру пучка, получить не удастся, так как рентгеновские лучи испускаются областью, размер которой определяется длиной пути возбуждающего электрона без потери энергии до значения, равного или меньшего критическому значению испускаемых рентгеновских лучей. На практике для электронного микрозонда или сканирующего электронного микроскопа энергия возбуждающих электронов составляет 5—30 кэВ и рентгеновские лучи испускаются подповерхностной областью объемом

в несколько кубических микрометров. При более низких энергиях ее объем уменьшается, для флуоресцентных рентгеновских лучей он возрастает.

Рентгеновские лучи анализируют разложением по длинам волн или при помощи энергоселективного анализатора. Приближенный элементарный состав можно получить, сравнивая интенсивности характеристических рентгеновских линий неизвестного образца и стандарта известного состава. Используя необработанные данные по интенсивностям для компонентов, содержание которых превышает 10%, можно ожидать, что точность их определения составит  $\pm 25\%$ . Вводя поправки на поглощение рентгеновских лучей образцом и нелинейность рентгеновского излучения, а также уделяя должное внимание стабильности инструментальных факторов, неизменному положению образца, степени доводки его поверхности (необходима оптически гладкая поверхность) и качеству калибровки, можно добиться точности  $\pm 2\%$ . Если образец является изолятором, необходимо покрыть его проводящим слоем, чтобы предохранить от статического заряжения.

Для всех методов, в которых применяют пучки электронов высокой энергии, характерен некоторый нагрев образца. Для большинства металлических образцов, в частности таких, которые исследуют электронным микроскопом или сканирующим электронным микроскопом, нагревание образца обычно невелико; однако неметаллические образцы, теплопроводность которых меньше, нагреваются уже заметно, и это может приводить к возрастанию температуры в объеме, поглощающем электроны, на несколько сотен градусов. Уменьшить нагрев можно, только снизив энергию электронного пучка и плотность тока.

Метод лазерно-зондового микроанализа основан на испарении некоторого количества вещества и последующем его анализе методом эмиссионной спектроскопии (наиболее распространенный способ), масс-спектрометрии или атомноабсорбционной спектроскопии. Пространственное разрешение ниже, чем в методе электронно-зондового микроанализа: лазерный пучок испаряет вещество с площади, эквивалентной кругу диаметром 10—100 мкм, а объем образующегося углубления составляет 10—500 мкм<sup>3</sup>.

Очевидно, что все эти методы в той или иной мере характеризуют поверхностные свойства образца. Данные, относящиеся к его объему, можно получить постольку, поскольку образец можно разрезать или каким-либо другим способом обнажить его внутренние слои. Рентгеновские лучи проникают в твердое тело значительно эффективнее, чем электроны (в  $\sim 1000$  раз глубже), и рентгенографические методы можно применить для получения данных о фазовом составе, усредненных на значительно

большую глубину, чем в случае электронов. Однако рентгеновские лучи нельзя хорошо сфокусировать, и степень пространственного разрешения компонентов, достигаемая при этом, относительно невысока.

В последующих разделах данной главы под поверхностной областью произвольно подразумеваются приблизительно 1—10 верхних атомных слоев твердого тела; рассматриваются в основном металлы.

Вопрос о природе металлической поверхности включает три аспекта. Первый — это структура поверхности, т. е. дальний порядок расположения поверхностных атомов. Второй — топография поверхности, т. е. характерная геометрическая форма поверхности по сравнению с идеальной кристаллографической формой и третий — химический состав поверхности.

## 1. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Изучение структуры поверхности проводится главным образом методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Дифракция электронов высокой энергии под малыми углами в основном применяется при исследовании топографии поверхности или природы посторонних сверхслоев.

### ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В этом методе пучок электронов низкой энергии, обычно 20—500 эВ, падает на поверхность образца, упруго отраженные электроны регистрируются, полученные данные расшифровываются. Угол падения первичного пучка часто близок к  $90^\circ$ , хотя это условие не является обязательным.

В наиболее распространенном типе аппаратуры применяется последифракционное ускорение электронов с изображением на экране; схема прибора в четырехсеточном исполнении представлена на рис. 1. В нормальном режиме образец кристалла  $K$ , дрейфовая труба  $T$  и первая сетка  $C_1$  заземлены, так что падающий и отраженный пучки не испытывают действия поля. Две центральные сетки  $C_2$  и  $C_3$  соединены вместе и находятся под отрицательным по отношению к земле потенциалом  $V_c$ , почти равным энергии первичного пучка. Поэтому упруго отраженные электроны имеют достаточную для прохождения энергию, в то время как электроны, потерявшие значительную часть энергии в результате процессов неупругого рассеяния в образце, пройти не могут. Наконец, упруго рассеянные электроны ускоряются напряжением 5—7 кВ по направлению к флуоресцирующему экрану  $\mathcal{E}$ . Сетка  $C_4$  предохраняет супрессоры  $C_2$  и  $C_3$  от действия поля  $\mathcal{E}$ . В режиме ДМЭ в качестве супрессора необходима,

в сущности, только одна сетка, но часто применяют двухсеточное устройство, так как оно непосредственно преобразуется для использования в режиме четырехсеточной оже-спектроскопии. Электронная пушка создает пучок, который перекрывает участок образца площадью 0,5–1 мм<sup>2</sup>.

В стандартном исполнении вакуумная камера, изготовленная из нержавеющей стали, снабжена смотровым окном, отверстиями для вакуумных линий, устройствами для измерения давления и другим вспомогательным оборудованием. С помощью манипулятора образец можно вращать или перемещать поступательно. Предусмотрена очистка образца ионной бомбардировкой, газовыми химическими реакциями и термодесорбцией, и все оборудование предназначено для работы в сверхвысоком вакууме (СВВ). Среди фирм-изготовителей наиболее известны «Varian Associates» и «Vacuum Generators».

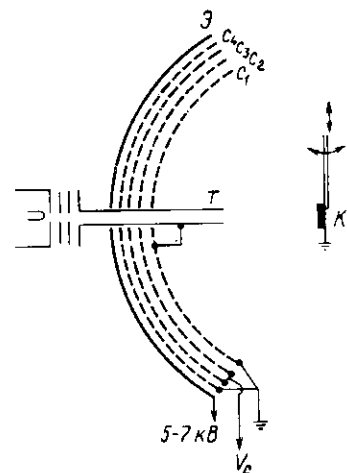


Рис. 1. Схема четырехсеточной аппаратуры ДМЭ с последифракционным ускорением на флуоресцирующем экране.

Имеется также система ДМЭ с магнитным отклонением последифракционно ускоренного пучка, но в большинстве случаев она менее удобна, чем система с прямой индикацией пучка.

Ввиду того что медленные электроны (с энергией менее 500 эВ) сильно взаимодействуют с валентными электронами твердого тела и теряют около 10 эВ на расстоянии 0,5–1 нм внутрь от поверхности, упруго рассеянные электроны возникают в приповерхностной области образца. Очевидно, что для получения структурных характеристик самой поверхности металла необходимо приложить значительные усилия, чтобы избежать загрязнения поверхности адсорбированными веществами.

Хотя расшифровка данных ДМЭ осложнена явлениями многократного динамического рассеяния, их интерпретация (как ранее, так и в настоящее время) основана на элементарной геометрической модели, в которой рассматривается только информация, содержащаяся в направлениях отраженных пучков.

По закону сохранения энергии для упругого рассеяния электронов

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}'), \quad (1)$$

где  $E(\mathbf{k})$  — энергия как функция волнового вектора  $\mathbf{k}$ ; штрихом обозначен волновой вектор после рассеяния. Кроме того, компонента вектора, параллельная поверхности,  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , должна сохранять свое значение в обозначении вектора  $\mathbf{g}$  обратной поверхностной решетки Бравэ

$$\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}. \quad (2)$$

Разрешенные направления рассеянных пучков связаны с поверхностной решеткой Бравэ уравнением (2). Поэтому, если падающий пучок перпендикулярен поверхности,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  равна нулю и направления отраженного пучка непосредственно соответствуют разным векторам обратной решетки. В результате имеем

$$\mathbf{g} = 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*). \quad (3)$$

Векторы  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$  для обратной поверхностной элементарной ячейки обычно определяются выражением

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \mathbf{a} \times \mathbf{n} / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \\ \mathbf{b}^* &= \mathbf{b} \times \mathbf{n} / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор внутренней нормали к поверхности. Индексы  $(hk)$  используют для пучков, соответствующих векторам обратной решетки  $(hk)$ . При условии что векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{a}$  также  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$ ) определяют примитивную элементарную ячейку, для каждого значения  $(hk)$  наблюдается отражение. Если поверхностная решетка определяется центрированной элементарной ячейкой, происходит погашение некоторых пространственных групп, однако конечный результат в отношении разрешенных направлений пучков остается тем же.

Эквивалентное описание возможно с помощью построения сферы Эвальда. Для электронного пучка, падающего на двумерную решетку, сфера Эвальда состоит из сферы отражения, пересекающей стержни обратной решетки, которые проведены из каждого ее узла перпендикулярно поверхности. Стержни обратной решетки, как можно полагать, возникают из линий пересечения двух конусов отражения; при трехмерном изображении предполагаются три конуса отражения, которые пересекаются в узле решетки. Построение Эвальда для сечения  $(h_0)$  стержней обратной решетки представлено на рис. 2. Длина волны электрона  $\lambda$  связана с его энергией  $E$  выражением

$$\lambda = (1,504/E)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $E$  измеряется в эВ, а  $\lambda$  — в нм.

Построение сферы Эвальда ясно показывает, что при данном приближении увеличение размера сферы отражения с ростом энергии пучка характеризуется только появлением новых пучков

в виде сфер, отсекающих более длинные стержни обратной решетки; с изменением  $\lambda$  установившийся пучок монотонно перемещается, изменяя только масштаб дифракционной картины.

Однако на практике исследование интенсивности отраженного пучка при изменении энергии электронов указывает на значительные структурные особенности, которые, несомненно, свидетельствуют о трехмерной дифракции из-за проникновения электронов под внешний атомный слой. Если сечение рассеяния

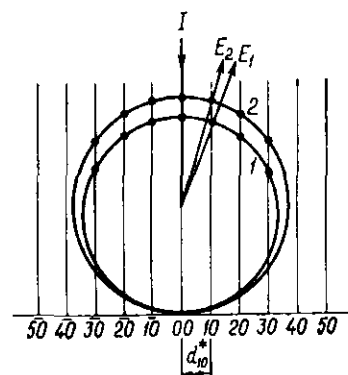


Рис. 2. Сферы Эвальда для отражений от двумерной решетки, рассеянной по (00).

Вертикальные стержни обратной решетки соответствуют двумерной решетке, на которую первичный пучок  $I$  падает по нормали;  $E_1$  и  $E_2$  — отраженные (10) пучки для двух разных энергий первичных электронов, которым соответствуют сферы Эвальда 1 и 2. В обоих случаях радиус сферы Эвальда составляет  $2\lambda/\lambda$ , а расстояние  $d_{10}^*$  в обратном пространстве —  $2\lambda/d_{10}$ .

ниями распределения интенсивностей.

Однако, чтобы сложность получения некоторых структурных характеристик поверхности из данных распределения интенсивностей была приемлемой, наиболее целесообразно, по-видимому, представить экспериментальные данные в такой форме, которая допускает кинематический анализ. Например, Дьюк и Такер [6], применяя брэгговский подход огибающих кривых, заметили, что максимумы распределения интенсивностей, отвечающие, в сущности, динамическому многократному рассеянию, часто имеют наибольшую интенсивность при энергиях, близких к предсказываемым кинематической моделью. Другими словами, характер динамических интенсивностей таков, как будто кинематическое

сечение рассеяния в твердом теле невелико, наблюдается полная трехмерная дифракция, хорошо описываемая кинематической моделью. Однако в интервале энергий метода ДМЭ сечение атомного рассеяния довольно велико, и объяснить полностью распределение интенсивности от энергии для отраженных пучков без привлечения теории динамического многократного рассеяния невозможно. Состояние вопроса освещено в ряде обзоров [3—5], основанных на разных подходах [6—12]. Несмотря на свою сложность, наиболее удовлетворителен, по-видимому, подход Дьюка и Такера [6, 10], основанный на обобщенном Т-матричном изложении, данном Биби [9]. Исходя из этого и используя s-волновые потенциалы рассеяния [6, 10] и преимущественно более длинные парциальные волны [3], можно добиться хорошего согласия между экспериментальными и расчетными значе-

сечение рассеяния модулирует множество близко расположенных максимумов многократного рассеяния, которые в противном случае должны были бы иметь довольно равномерные интенсивности. Огибающие кривые затем обрабатывают как соответствующие особенностям нормального кинематического подхода. Полезность данного приближения зависит от интервала энергий электронов. При энергиях менее приблизительно 25 эВ динамические эффекты, существенно зависящие от электронной структуры рассеивающих атомов, а также процессы дискретных неупругих потерь настолько значительны, что этот подход неприменим. При более высоких энергиях, возможно вплоть до 500 эВ, удобно интегрировать распределение энергий по всему интервалу энергий, охватывающему несколько модуляций, но центрированных в положении брэгговского максимума; получающаяся интегральная интенсивность может быть пропорциональна кинематической интенсивности. При энергиях 200—500 эВ распределение интенсивностей в основном описывается самими брэгговскими максимумами. Данные можно анализировать с помощью нормального кинематического подхода [6] или анализа функций Паттерсона [157]; последний метод применяют редко, и точность его пока неизвестна.

Размер области когерентного рассеяния электронов, достигающих образца,  $\Delta x$ , т. е. расстояние, на котором электронные волны могут интерферировать со взаимным усилением, определяется выражением

$$\Delta x = \lambda / 2\beta (1 + \Delta E / 2E), \quad (6)$$

где  $\beta$  — половинный угол расходимости пучка и  $\Delta E$  — разброс его энергий. Принимая типичные значения ( $\lambda = 0,1$  нм,  $E = 150$  эВ,  $\beta = 10^{-3}$  рад и  $\Delta E = 0,2$  эВ), получим  $\Delta x \approx 50$  нм, что приблизительно соответствует минимальному значению площади поверхности, на которой должен существовать дальний порядок.

## 2. ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Детальное исследование топографии поверхности, как правило, проводится методами электронной микроскопии. Для более общего ее описания вполне пригодны более обычные методы, например оптическая микроскопия (в том числе стереомикроскопия) или методы исследования с помощью механических следящих устройств. Некоторые детали топографии можно определить по электронографическим данным.

Одностадийные реплики можно получать также напылением тонкого слоя углерода или монооксида кремния непосредственно на поверхность образца. Для отделения такой реплики требуется химическая или электрохимическая обработка, так что поверхность образца разрушается.

Отделение лучше всего проводить, осаждая пары платины на углерод. Методика подготовки образцов детально описана в руководствах [19, 20]. Электронно-микроскопический снимок тонких образцов, пропускающих электронный пучок, может содержать информацию о топографии поверхности. Принимая, что образец поликристаллический, по контурам экстинкции\*, наблюдаемым у краев изображения кристаллитов, можно судить о кристаллических формах, которые в неявном виде дают информацию о геометрии поверхности. Примером может служить исследование напыленных металлических пленок, проведенное Андерсоном и др. [21].

Данные о деталях топографии дисперсного катализатора получают, исследуя очертания металлических частиц, видимых в микроскопе. Разработано несколько методик исследования нанесенных образцов. Мосс и соотр. [22] широко использовали следующий метод: образец катализатора помещают в смолу аральдит\*\*, ее отверждают при 330—350 К и с помощью ультрамикротомы разрезают, чтобы получить тонкие срезы. Нанесенный катализатор можно также предварительно несколько измельчить и после этого диспергировать в жидкости (лучше с помощью ультразвуковой обработки). Если в качестве жидкой фазы использовать бутиловый спирт, легко смачивающий окисные носители, образец можно подготовить к работе, просто поместив небольшую каплю суспензии на углеродную пленку, расположенную на сетке-держателе образца микроскопа, и испарив растворитель. Можно также приготовить суспензию образца в 2%-ном растворе нитроцеллюлозы и дать испариться капле этой суспензии на предметном стекле; покрыв предварительно стекло углеродной пленкой, слюенный слой отделяют в воде и переносят на сетку-держатель образца. Преимущество двух последних методов — их простота, кроме того, отпадает необходимость в применении ультрамикротомы; маловероятно, что измельчение существенно влияет на металлические частицы, однако только метод срезов обеспечивает сохранность исходной морфологии носителя.

Образцы ультратонких металлических пленок, напыленных на слюду, можно подготовить для электронно-микроскопических

\* Интерференционные полосы. — Прим. перев.

\*\* Марка эпоксидной смолы. — Прим. перев.

исследований, отслаивая тонкий слой слюды, несущий металлические частицы, от более толстой слюдяной пластинки при помощи липкой ленты целлоейп. Слой слюды можно затем отделить от липкой ленты при помощи растворителя и поместить на поддерживающую сетку.

Дисперсные металлы без носителя (неблагородные металлы в этом состоянии пирофорны) лучше обрабатывать в виде суспензии в жидкости, как описано выше.

Уместно сделать некоторые замечания относительно применения обычной просвечивающей электронной микроскопии для исследования очень мелких частиц. Во-первых, аморфные носители, например аморфный углерод, имеют собственную зернистость при большом увеличении. Во-вторых, существует эффект фазового контраста, который в зависимости от когерентности пучка, условий его фокусировки и разрешения прибора может охватывать область от 0,5 до 5 нм. Намного удобнее применять кристаллические носители с высокой степенью совершенства структуры: расщепленные образцы слюды, графита или молибденитов или чрезвычайно небольшие кристаллы окислов, например бериллия или магния. Для получения оптимального разрешения весьма существенно тщательно контролировать возможность загрязнения образца.

Разрешение индивидуальных металлических атомов как в виде отдельных атомов, так и их кластеров находится на грани чувствительности просвечивающей электронной микроскопии (или даже за ее пределами). Теоретический анализ, проведенный Хашимото и др. [23—25], показал, что для последовательности из нескольких атомов разрешение метода наклонного темного поля лучше, чем метода светлого поля. Конечно, для очень больших агрегатов из нескольких атомов возникновение контрастности изображения полностью обусловлено эффектом фазового контраста, в то время как для больших частиц наблюдается дифракционный контраст. Флин и др. [26] рассмотрели, насколько фазовый контраст от таких атомных агрегатов определяется условиями фокусировки. В частности, оказалось, что связь между геометрическим расположением атомов в агрегате и характером расчетного изображения существенно зависит от условий фокусировки и даже качественное соответствие между ними не обязательно. Очевидно, что интерпретацию изображения, которое на первый взгляд показывает наличие кластера из нескольких атомов, следует принимать с большой осмотрительностью. Прежде всего необходимо детально исследовать изображение в зависимости от дефокусировки. Данное рассмотрение также показывает, что, поскольку речь идет об измерении размера частиц, зависящих от условий фокусировки, связь между истинным и кажущимся размером частиц при их

размере меньше 2 нм постепенно становится неопределенной, а для частиц меньше 1 нм едва ли стоит говорить о возможности этих измерений.

### ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Хотя к топографическим деталям поверхности метод ДМЭ не особенно чувствителен, некоторые характерные признаки, в частности фасетки и ступени, видны на дифракционных картинах.

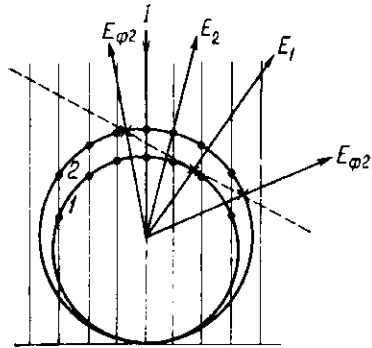


Рис. 3. Сечение сфер Эвальда при отражении от двумерной решетки с фасеточными границами.

$E_1$  — один из пучков, отраженных плоскостью, на которую первичный пучок падает по нормали; отраженному пучку соответствует сфера отражения 2. Пунктирная линия — один из стержней обратной решетки фасеточной грани; если стержень, как показано, касается сферы 1, отражается один пучок  $E_1$ ; при изменении энергии пучка до значения, соответствующего сфере 2, это отражение расщепляется на два пучка  $E_{\phi 2}$ .

(00): однако рефлексы от фасеточных граней не подчиняются этому простому признаку и претерпевают сложное перемещение, зависящее от энергии пучка и индекса фасеточной грани. Это становится очевидным из рассмотрения соответствующих сфер Эвальда, представленных на рис. 3. Фасеточные грани могут находиться как на выступах, так и во впадинах, и различить эти состояния только с помощью дифракционных данных нельзя. Поскольку размер области когерентного рассеяния электронов составляет примерно 50 нм, фасетки, наблюдаемые методом ДМЭ, должны быть весьма большими.

ДМЭ ступенчатой поверхностью проявляется в расщеплении дифракционного пучка на дублеты [27—29], при условии что ступеньки имеют постоянные высоту и период. Хенцлер [28] описал способ расчета высоты и периода ступенек. Величина рас-

щепления обратно пропорциональна периоду ступеньки, а высоту последней можно найти из уравнения

$$V_{00, \text{сиггл. макс}} = 1,504s^2/4d^2, \quad (7)$$

где  $V_{00, \text{сиггл. макс}}$  — напряжение первичного пучка, вызывающее синглетное световое пятно максимальной интенсивности;  $d$  — высота ступеньки, нм;  $s$  — целое число. Хьюстон и Парк [30] рассмотрели модель, применимую к статистическому распределению ступенек.

### ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Характер дифракционной картины, свойственной электронам с высокой энергией (10–50 кэВ), падающим под малыми углами, может свидетельствовать о некоторых топографических деталях поверхности. Так, кольцеобразная картина, получаемая от поликристаллической поверхности, должна быть обусловлена в основном пропусканием выступающих кристаллов, через которые электронный пучок проходит без значительной потери энергии; этот вывод подтверждается тем, что расположение колец обычно не изменяется. Однако, если кристаллы имеют относительно гладкую поверхность малой кривизны, пучок может проходить через кристаллы на тех участках поверхности, которые наклонены к нему под небольшим углом, так что вследствие малого проникновения дифрагированный пучок уширяется и его рефракция вызывает смещение и дополнительное уширение. Шероховатая поверхность монокристалла дает, конечно, пятно, а не кольца. Методика таких измерений описана Бауером [31].

### ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Адсорбционные данные, в том числе ИК-спектры адсорбированных молекул, а также природу некоторых каталитических реакций часто объясняют, исходя из топографических свойств металлической поверхности. Хотя эти сведения не являются главными для характеристики топографии поверхности, их не следует упускать из виду, так как они могут оказаться полезными в тех случаях, когда прямые физические методы имеют ограниченную применимость, особенно при исследовании нанесенных дисперсных катализаторов.

Ван Хардевелд и ван Мошфоорт [32] объяснили появление полос при 4,54—4,48 мкм (2202—2230 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах нанесенных образцов никеля, платины и палладия адсорбцией молекул азота на специфических местах поверхности с определенной геометрией (места  $S_5$ , ср. стр. 258). Кормак и Мосс



[33] объяснили ИК-спектры и данные программированной термодесорбции окиси углерода на катализаторах Pt/SiO<sub>2</sub>, исходя из доли поверхностных атомов с низкой координацией; эти же особенности поверхности коррелируют со степенью низкотемпературной циклизации углеводородов на платиновых катализаторах [34]. Эти объяснения, очевидно, основаны на определенных предположениях о характере адсорбционных и каталитических процессов, и для их обоснования необходимы дополнительные данные.

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ

Информацию о поверхностном составе металлов получают с помощью ряда методов. Так, например, можно полностью удалять из образца атомы и идентифицировать их масс-спектрометрически. Процесс рассеяния ионов тоже чувствителен к составу поверхности. Данные по адсорбции газов можно объяснить, исходя из состава поверхности, по крайней мере в благоприятных случаях; полезны и измерения спектроскопических или термодинамических свойств, характеризующих взаимодействие адсорбат—адсорбент. Идентифицировать поверхностный атом можно, основываясь на его электронной структуре (определяемой зарядом ядра); широко применяется микрозондовый анализ (электронно- и фотонно-зондовый; в принципе можно также использовать ионно-зондовый анализ, но для аналитических целей он применяется редко и далее не рассматривается).<sup>\*</sup> Химическое окружение поверхностного атома в определенных обстоятельствах можно исследовать методом мессбауэровской спектроскопии.

Применимость различных методов для изучения состава поверхности может существенно зависеть от типа образца, в частности доступности его поверхности для зондирования. Это становится очевидным при сравнении возможности методов в отношении, с одной стороны, массивных металлических катализаторов с открытой поверхностью и, с другой стороны, нанесенных дисперсных катализаторов; в последнем случае применение электронного или фотонного зондирования или полное удаление поверхностных атомов для масс-спектрометрического анализа может оказаться сложным или совсем невозможным.

#### ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Поскольку речь идет о методах, основанных на идентификации некоторой части электронной структуры поверхностного атома, то можно измерять как энергию, необходимую для обра-

<sup>\*</sup> См., однако, стр. 430.

зования дырки во внутренней электронной оболочке исследуемого атома (различные виды ионизационной спектроскопии, в том числе спектроскопия характеристических потерь энергии электронов и фотоэлектронная спектроскопия — ЭСХА), так и энергию электронных переходов, состоящих в рекомбинации дырки с электроном большей энергии (эмиссия оже-электронов и рентгеновская эмиссионная спектроскопия). Среди этих методов, как полагают, наибольшее значение имеет электронная оже-спектроскопия (ЭОС); объясняется это простотой метода, а главное возможностью использования после незначительной модификации стандартного оборудования для ДМЭ. Кроме того, рентгеновское излучение с уменьшением атомного номера ( $Z$ ) исследуемого элемента становится менее чувствительным и для элементов с  $Z$  меньше 20 неблагоприятно, так как вероятность перехода при заполнении вакантной дырки  $K$ -уровня с эмиссией фотона снижается с уменьшением  $Z$  пропорционально  $(Z - 1)^4$ . В то же время вероятность оже-переходов почти не зависит от  $Z$  [35]. Существуют и другие факторы, благодаря которым ЭОС является более важным методом анализа поверхности. Добиться высокой разрешающей способности намного легче для электронов, чем для рентгеновских лучей; в последнем случае разрешение ( $\Delta E_{1/2}/E$  — отношение ширины линии на половине высоты к энергии) в 1—2%, по-видимому, является тем максимумом, который можно достичь в настоящее время. Система рентгеновской эмиссии значительно сложнее и менее приспособлена для СВВ. Эмиттированные рентгеновские лучи имеют относительно большую длину свободного пробега в металле, поэтому, чтобы метод был поверхностночувствительным, глубина проникновения возбужденного электронного пучка должна быть минимальной, для этого следует или ограничить энергию первичного пучка электронов примерно 1 кэВ, или, применяя электроны с энергией 10—20 кэВ, направлять их под углом 1—2°. Применение возбуждающих электронов с низкой энергией приводит к получению относительно мягкого рентгеновского излучения, что создает трудности, связанные с его поглощением веществом окна и т. п. Тем не менее метод рентгеновской эмиссии используется для анализа состава поверхности, см., например [36].

Существует также метод, родственный рентгеновской эмиссионной спектроскопии, в котором энергетический порог исследуется путем измерения энергии, достаточной для возбуждения определенных эмиссионных линий. Метод получил название спектроскопии порогового потенциала [37—42]. Химический свитг порогового значения обнаружен при окислении хрома [39] и никель-титановых сплавов [40], и в этом отношении метод весьма перспективен, особенно для 3d-металлов. Чувствительность

метода для 4d-металлов, полупроводников и изоляторов относительно ниже [43]. Парк и др. [37] описали довольно простую установку для подобных измерений, в которой регистрируются фотоэлектроны, выбиваемые рентгеновскими лучами со стенок вакуумной камеры. Хотя рентгеновская интенсивность вблизи порогового значения очень низка, искомый сигнал довольно легко выделить из фонового шума с помощью фазочувствительного детектора и техники дифференцирования, если требуется определить только положение порога. Количественный анализ поверхности этим методом в настоящее время, по-видимому, невозможен.

### ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Рассмотрим атом с ионизованным уровнем  $X$  внутренней оболочки. Заполнение дырки электроном с более высокого атомного уровня  $Y$  освобождает некоторое количество энергии, определяемое разностью  $E_X - E_Y$ . В данном случае эта освободившаяся энергия расходуется на выброс электрона с другого уровня, предположим  $Z$ , так что энергия испускаемого оже-электрона  $E_0$  равна (приблизительно)

$$E_0 = E_X - E_Y - E_Z. \quad (8)$$

Первичное возбуждение может вызываться фотоэлектронами\* (и другими способами), так же как и электронным ударом\*, но во всяком случае энергия оже-электронов не зависит от энергии возбуждающего пучка. Хотя при сопоставимых энергиях сечение ионизации для фотонов приблизительно на четыре порядка больше, чем для электронов, влияние различных инструментальных факторов, в том числе интенсивности источника и коллимации пучка, приводит к тому, что при электронном возбуждении абсолютный оже-сигнал больше. Однако фотонное возбуждение обеспечивает меньший фон от возбуждения валентных электронов, поэтому отношение сигнал/шум для него лучше, чем для электронного возбуждения. Тем не менее простота и удобство электронного возбуждения привели к его широкому использованию, особенно в аппаратуре, предназначенной для иных целей (например, ДМЭ).

Элементарные процессы в электронной спектроскопии обозначают, исходя из соответствующих электронных состояний, при помощи орбитальной символики или рентгеновских термов. Обе системы обозначений связаны следующим образом. Главным

\* Фотостимулированная (ФЭС) и электронно-стимулированная (ЭС) оже-спектроскопия. — Прим. перев.

квантовым числам  $1, 2, \dots$  соответствуют буквы  $K, L, \dots$ . Затем используют квантовые числа  $l$  и  $j$ , причем последнее равно  $\left|l \pm \frac{1}{2}\right|$ . Для данного  $l$  состояние с наименьшим  $j$  обозначают подстрочным индексом I, а индексами II, III... характеризуют термы с последовательно возрастающими значениями сначала  $j$ , а потом  $l$ . Например, состояние  $(n=2, l=0, j=\frac{1}{2})$  обозначают  $L_I$ ,

состояние  $(n=2, l=1, j=\frac{1}{2})$  —  $L_{II}$ , а  $(n=2, l=1, j=\frac{3}{2})$  —  $L_{III}$ . Оже-переходы помечают тремя рентгеновскими термами: первый обозначает первично возбужденное состояние, второй — состояние, с которого переходит электрон для заполнения первичной дырки, и третий — состояние, с которого выбрасывается оже-электрон. Так, для вышеприведенного примера, если  $X, Y$  и  $Z$  соответственно тождественны  $K, L_I$  и  $L_{II}$ , — это переход  $KL_IL_{II}$ . Поскольку в металле могут затрагиваться электронные состояния в валентной зоне, они просто отмечаются буквой  $V$  без дополнительного уточнения.

Чувствительность ЭОС к поверхностному составу объясняется тем, что как для испускаемых, так и для первичных электронов длина свободного пробега в металле ограничена. Экспериментально установлено, что максимальная ионизация наблюдается в том случае, когда энергия падающего электронного пучка приблизительно втрое больше энергии, необходимой для первичного возбуждения; обычно падающие электроны имеют энергию  $1-1,5$  кэВ. К тому же наиболее важные оже-пики находятся в интервале  $20-1000$  эВ, что соответствует длине свободного пробега электронов  $0,5-5$  нм. Глубина выхода оже-электронов в основном определяет чувствительность метода по глубине, и оже-электроны низкой энергии на металлах с высокими атомными номерами имеют, по-видимому, наименьшую глубину выхода.

Метод ЭОС применим как для идентификации элементов, так и для их количественного определения.

Электронные оже-спектры получены для многих элементов, и в целом наблюдается хорошее согласие между рассчитанными из соответствующих электронных уровней и экспериментальными значениями энергий оже-электронов. Для расчетных целей простое выражение (8) необходимо несколько скорректировать, так как после стадии ионизации переходы уже не относятся к нейтральному атому. Самый простой способ учесть это обстоятельство — заменить  $E_Y$  на слагаемое  $[E_Y(N) + E_Y(N+1)]/2$ , а  $E_Z$  —  $[E_Z(N) + E_Z(N+1)]/2$ , где  $E_Y(N)$ ,  $E_Y(N+1)$  и т. д. — энергии связи электрона в исследуемом атоме с атомным числом  $N$  и  $N+1$  и т. д. [44, 45].

Таким образом, идентифицировать элементы можно, исходя из наблюдаемых энергий оже-электронов. В эти величины необходимо ввести поправку, вычитая работу выхода анализируемого вещества: работа выхода образца не рассматривается, так как энергии связи электронов в металле относятся к уровню Ферми. Для тяжелых элементов суммарное количество возможных оже-переходов весьма велико, однако картина несколько упрощается, если учитывать только более интенсивные линии; Кофлин и Клаусин [45] дали их сводку (рис. 4), которая в большинстве случаев вполне удовлетворительна. Эти авторы составили также исчерпывающие таблицы всех рассчитанных в интервале 10—3000 эВ оже-переходов для элементов с атомными номерами от 3 до 92.

Количественный анализ состава поверхности в принципе возможен по высоте оже-пиков. Метод, однако, не лишен сложностей, связанных с необходимостью калибровки и с влиянием распределения состава по глубине, особенно состава сплавов.

Поскольку речь идет о поверхности металлов и сплавов, целесообразно предположить, что высота оже-пика — или в виде зависимости  $N(E)$  от  $E$  или в более обычной дифференциальной форме  $dN(E)/dE$  от  $E$  (от максимума до минимума) — прямо пропорциональна концентрации компонента [46—48]. При этом принимается, что форма пика постоянна, что, по-видимому, справедливо для металлов и сплавов, в то время как при переходе от металла, например, к окислу форма пика нередко меняется. В этом случае сравнение пиков (требует двойного интегрирования дифференциальной зависимости  $dN(E)/dE$  от  $E$ ).

Рассмотрим теперь некоторые общие факторы, влияющие на величину тока оже-электронов. Возьмем образец, состоящий только из атомов  $A$ , расположенных в последовательности атомных слоев 1, 2, ...,  $i$ , где 1 — поверхностный слой,  $i$ -й слой содержит  $N_{iA}$  атомов (в данной ситуации  $N_{iA}$  не зависит от  $i$ ). Ток  $I_{iA}$  оже-электронов  $i$ -го слоя равен

$$I_{iA} = k N_{iA} f_i(E_p) r_i(E_p) q_i(E_0) \sigma_{i0}(E_p), \quad (9)$$

где  $k$  — постоянная прибора;  $f_i(E_p)$  — доля тока первичного возбуждения, достигающего  $i$ -го слоя;  $q_i(E_0)$  — вероятность того, что оже-электрон, испускаемый атомом  $A$  в  $i$ -м слое в направлении анализатора, вылетит из образца без заметной потери энергии. И  $f_i(E_p)$ , и  $q_i(E_0)$  зависят от расстояния, которое проходит электрон в твердом теле, и поэтому от  $i$ . В принципе эти величины зависят также от состава и энергии электронов, однако получены данные, говорящие о преобладающем влиянии энергии электронов, поэтому в первом приближении можно считать

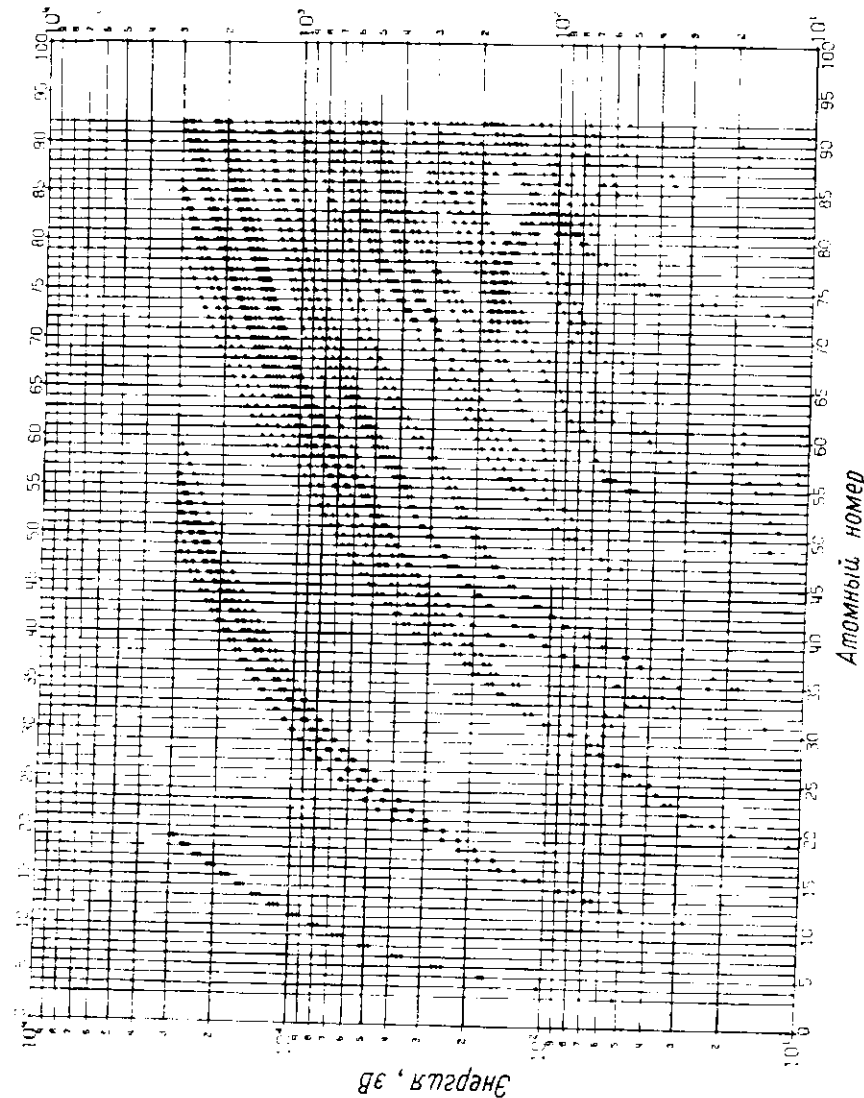


Рис. 4. Интенсивные линии эмиссии оже-электронов [45].

их независимыми от состава. Этот вывод иллюстрирует рис. 5, на котором представлена зависимость глубины выхода оже-электронов от энергии электрона для некоторых элементов [49]. В фотоэлектронной спектроскопии аналогичный вывод следует из данных Вагнера [50]. Логично поэтому считать, что  $f_i(E_p)$  зависит только от  $i$  и от энергии первичного возбуждения  $E_p$ , а  $q_i(E_0)$  — только от  $i$  и от энергии оже-электронов  $E_0$ . Параметр  $\sigma_{i0}(E_p)$  включает сечение ионизации внутреннего уровня в оже-процессе и вероятность перехода для последующего испускания. По существу,  $\sigma_{i0}(E_p)$  зависит от определенного оже-процесса, происходящего с определенным типом атома,

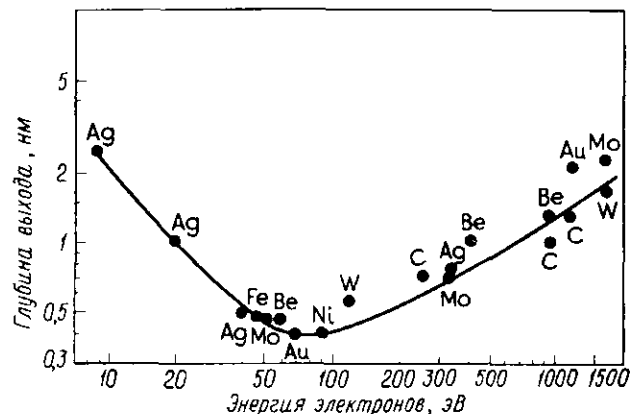


Рис. 5. Зависимость глубины выхода электронов от энергии электронов для различных веществ [49].

а также от  $E_p$  и  $i$ , так как энергия возбуждающего электрона уменьшается с увеличением глубины проникновения. Врекин и Мейер [51] рассмотрели возможность оценки эффективных значений  $\sigma_{i0}(E_p)$  из экспериментальных величин сечений ионизации, приведенных Глаупе и Мелхорном [52]. Параметр  $r_i(E_p)$  — это коэффициент обратного рассеяния, на который следует умножить ток возбуждения в  $i$ -м слое, чтобы учесть обратное рассеяние от слоев ниже  $i$ -го;  $r_i(E_p)$  является функцией состава образца, а также величин  $E_p$  и  $i$ . На рис. 6 представлены рассчитанные Бишопом [53] значения этого коэффициента, которые в разумных пределах согласуются с экспериментальными данными [51].

Рассмотрим, как ток оже-электронов зависит от толщины образца, если образец состоит только из одного компонента. Простой анализ этой зависимости дал Галлон [54], предварительно предположив, что:

1)  $f_i(E_p) = F^{i-1}$ , где  $F$  — вероятность проникновения первичного возбужденного электрона через любой из  $(i-1)$  слоев и достижения  $i$ -го слоя;

2)  $q_i(E_0) = Q^{i-1}$ , где  $Q$  — вероятность проникновения оже-электрона, образовавшегося в  $i$ -м слое, через любой из выше расположенных  $(i-1)$  слоев и вылетания;

3)  $r_i(E_p)\sigma_{i0}(E_p) = A$ , где  $A$  — константа.

Суммарный ток оже-электронов  $iI_\Sigma$  от всех слоев (от первого до  $i$ -го) получаем суммированием вкладов каждого слоя:

$$iI_\Sigma = \infty I_\Sigma \{1 - (1 - I_1/\infty I_\Sigma)^i\}, \quad (10)$$

где  $I_1$  и  $\infty I_\Sigma$  — оже-токи от монослоя и от слоя бесконечной толщины; эти величины вводят для устранения неизвестных параметров. Из сделанных предположений два первых вполне

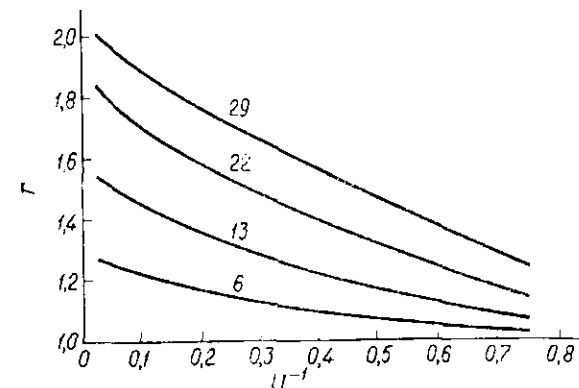


Рис. 6. Зависимость коэффициента обратного рассеяния  $r$  от величины  $U^{-1}$  при падении электронов по нормали [53].

$U = E_p/E_{ат}$ , где  $E_p$  — энергия первичных электронов и  $E_{ат}$  — энергия ионизации атома. Расчеты проводились для энергии электронов, равной 10 кэВ; цифрами над линиями показан атомный номер вещества мишени.

разумны, но третья несколько произвольно. Тем не менее уравнение (10) хорошо описывает данные для пленок серебра толщиной от 1 до 16 атомных слоев [55], и его можно использовать как основу для определения толщины напыленных металлических пленок [56].

Рассмотрим теперь вопрос о количественном анализе образцов, в которых состав меняется по глубине. Глубина выхода оже-электронов и глубина проникновения первичного электронного пучка — конечные величины, поэтому оже-спектроскопия, например поверхности сплава, даст усредненные по некоторой глубине значения состава, но весовой множитель слоя при этом усреднении по мере удаления внутрь образца снижается. Кроме

того, так как глубина выхода зависит от энергии оже-электронов, разные линии оже-спектра дают в принципе разные средние значения. Вклад электронов обратного рассеяния увеличивается с ростом атомного номера элемента в образце и для тяжелых элементов может достигать половины суммарного выхода оже-электронов, когда энергия падающего лучка значительно больше пороговой энергии оже-электронов. Все, что пока сделано в этом направлении, вынуждает рассматривать метод только как довольно приближенный и, поскольку его чувствительность определяется вкладом в основном одного-двух внешних слоев, выражать кажущийся средний состав поверхности при помощи простейшей интерпретации данных о высоте пиков, прокалиброванных по чистым металлическим компонентам [57, 58].

Харрис [59] показал, что различие между поверхностным и внутренними слоями проявляется особенно резко, если измерять оже-спектр под большими углами к нормали. Это вызывается, безусловно, уменьшением глубины выхода электронов, вылетающих под большими углами к нормали. Выход оже-электронов, кроме того, изменяется как  $\cos \varphi$ , где  $\varphi$  — угол падения первичного возбуждающего лучка. Предполагаемое четырехкратное увеличение выхода при изменении  $\varphi$  от  $90^\circ$  до  $14.5^\circ$  подтверждено экспериментально [51].

Допустим, что образец сплава состоит из двух элементов  $A$  и  $B$ , и необходимо написать выражение для суммарного тока оже-электронов  $I_{\Sigma A}$  характеристической линии  $A$ . Выразив ток в относительной шкале путем замены  $N_{iA}$  на мольную долю элемента  $A$  в  $i$ -м слое ( $x_{iA}$ ), из уравнения (9) получаем

$$I_{\Sigma A} = \sum_i I_{iA} = k \sum_i x_{iA} f_i(E_p) r_i(E_p) q_i(E_0) \sigma_{iO}(E_p) \quad (11)$$

и аналогичное выражение для  $I_{\Sigma B}$  компонента  $B$ . В первом приближении возможно некоторое упрощение выражения (11). На практике  $E_p$  заметно выше, чем энергия оже-электронов (обычно втрое), следовательно, глубина проникновения возбуждающих электронов значительно больше, чем глубина выхода оже-электронов. Поэтому разумно принять, что в пределах глубины выхода оже-электронов  $f_i(E_p)$  и  $\sigma_{iO}(E_p)$  не зависят от  $i$ , откуда следует, что

$$I_{\Sigma A} = k_0 \sum_i x_{iA} r_i(E_p) q_i(E_0), \quad (12)$$

где константа зависит от определенного процесса. На данной стадии необходимы дальнейшие предположения и (или) знание численных значений неизвестных параметров. Боумен и Билоен [60] предположили, что: а)  $r_i(E_p)$  тоже не зависит от  $i$  и может

быть включено в  $k_0$ ; б) зависимость  $q_i(E_0)$  можно выразить аналитической функцией; поэтому суммирование можно заменить интегрированием, в результате получим

$$I_{\Sigma A} = k_0' \int_0^{\infty} x_A(z) |\exp[-z/\lambda(E_{OA})]| dz, \quad (13)$$

где  $z$  — расстояние внутри образца и  $\lambda(E_{OA})$  (функция энергии оже-электронов) — средняя длина пути вылетающего электрона. Значения  $\lambda(E_{OA})$  были отождествлены с величинами глубины выхода, данными на рис. 5. Предполагается, что в отношении эмиссии оже-электронов образец имеет бесконечную толщину. Выражение, аналогичное уравнению (13), получено и для компонента  $B$ , оно также включает  $x_B(z)$  и  $\lambda(E_{OB})$ . Если для каждого компонента измеряют несколько линий оже-спектра, им всем соответствует свое собственное уравнение этого вида.

В принципе  $k_0'$  можно исключить из выражения (13), если провести калибровку по однородному образцу, для которого известна  $x_{A, \text{калибр}}$ , так как, когда  $x_{A, \text{калибр}}$  не зависит от  $z$ , интеграл легко рассчитать и для каждой линии каждого компонента можно получить уравнение вида

$$\int_0^{\infty} x_A(z) |\exp[-z/\lambda(E_{OA})]| dz = \lambda(E_{OA}) (I_{\Sigma A} / I_{\Sigma A, \text{калибр}}) x_{A, \text{калибр}} \quad (14)$$

Неявно предполагается также, что  $r_i(E_p)$  не зависит от состава. Наилучшее соответствие функций  $x_A(z)$  и  $x_B(z)$  разным уравнениям вида (14) можно получить методом подбора. На практике для получения сколько-нибудь достоверных данных о распределении состава по глубине необходимо измерить по крайней мере две линии от каждого компонента, и эти линии на энергетическом спектре должны быть как можно дальше удалены друг от друга. Искомое распределение должно удовлетворять материальному балансу (любому значению  $z$  или  $i$  должно соответствовать равенство  $x_A + x_B = 1$ ). Кроме того, если избирательное удаление какого-либо компонента с поверхности можно считать несущественным, тогда суммированное по глубине отношение концентраций двух компонентов, полученное методом ЭОС, равно их отношению в объеме (предполагается, что отклонение от объемного состава становится незначительным по достижении максимальной глубины ЭОС). Однако пренебрегать возможностью избирательного удаления одного из компонентов в процессе получения образцов не следует, особенно если поверхность подвергают химическому травлению или ионной бомбардировке.

Следует указать, что при калибровке по чистым компонентам вполне можно использовать образцы, значительно отличающиеся по составу от исследуемых. По существу, ошибки уменьшаются, если предполагаемый состав исследуемого вещества близок к эталонному. Однако калибровка по сплаву известного и строго однородного состава возможна, по-видимому, только в исключительных случаях, как, например, при использовании интерметаллических соединений в системе платина—олово, где строго однородные эталонные образцы можно получить, измеряя их непосредственно перед исследованием [60—62].

Сопоставление исследуемых и эталонных образцов дает весьма неопределенные результаты из-за меняющихся инструментальных факторов, а также вследствие различий в морфологии и загрязнениях поверхности (как показано в работе [60], последнее особенно важно для систем фотоэлектронной спектроскопии, не предназначенных для СВВ). По этой причине, если имеются строго однородные эталонные образцы сплава, предпочтительнее пользоваться отношениями  $I_{\Sigma A}/I_{\Sigma B}$  и  $I_{\Sigma A, \text{калибр}}/I_{\Sigma B, \text{калибр}}$  [60].

Среди предположений, на которых основан вывод уравнения (13), наибольшее сомнение, вероятно, вызывает постоянство  $r_i(E_p)$ . При отказе от этого предположения необходимо знать детальную зависимость  $r_i(E_p)$  от состава и глубины, что обычно неизвестно. Однако, если значения  $r_i(E_p)$  можно оценить, анализ данных лучше всего начинать с уравнения (12); зависимость  $r_i(E_p)$  от состава тогда требует использования метода последовательных приближений к распределению состава по глубине.

Линии оже-спектра накладываются на широкий фоновый спектр, вызываемый неупругим рассеянием как первичных возбуждающих, так и вторичных электронов. Аналитический предел обнаружения метода зависит от типа металлического образца и природы исследуемого атома. Однако система, основанная на сеточном анализаторе, обнаруживает атомы с поверхностной концентрацией вплоть до  $\sim 10^{16}$  ат/м<sup>2</sup>. Более совершенные типы анализаторов и детекторов позволяют улучшить этот предел, по-видимому, в 100 раз.

Линии оже-спектра металлов уширяются из-за небольших потерь энергии вылетающими электронами в результате внутризонных переходов. Это уширение обычно составляет 1—10 эВ, и оно тем значительнее, чем больше глубина выхода электрона. Кроме того, на ширину линий оже-спектра влияет уширение из-за времени жизни электрона, обусловленное действием принципа неопределенности при очень малых временах перехода. Наконец, существует собственная ширина линий, связанная с одним или несколькими валентными электронами, так как эти

электроны могут соответствовать весьма широкой зоне, детальное строение которой вполне может быть отображено в структуре линий оже-спектра.

Энергия оже-электронов чувствительна к химическому окружению атома, что проявляется в химических сдвигах, хотя собственная ширина линий должна ограничивать их использование в аналитических целях. Тем не менее химические сдвиги легко наблюдать экспериментально, но для анализа их пока применяют редко. Объясняется это тем, что, поскольку оже-процесс связан с тремя электронными уровнями, суммарный химический сдвиг является результатом химических сдвигов на каждом электронном уровне. Интерпретация химических сдвигов в оже-спектрах значительно менее определена, чем интерпретация химических сдвигов в фотоэлектронной спектроскопии, так как последние связаны только с одним уровнем и где к тому же ширина линий меньше.

#### Фотоэлектронная спектроскопия \*

Методы фотоэлектронной спектроскопии делятся на две группы в зависимости от вида источника возбуждения: с мягким рентгеновским излучением (1—20 кэВ) и с УФ-излучением ( $\leq 60$  эВ). Название ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа) часто относят к рентгеновской электронной спектроскопии. В этих случаях для выбивания электрона с некоторого энергетического уровня  $E_x$  используют поглощение квантов с известной энергией. Если выбитый электрон имеет энергию  $E_p$ ,

$$E_p = h\nu - E_x. \quad (15)$$

Таким образом, измеряя  $E_p$ , можно определить  $E_x$ . Величины  $E_x$  непосредственно связаны с индивидуальными рентгеновскими термами, рассмотренными в предыдущем разделе. Если электрон выбивается с внутреннего атомного уровня, величина  $E_x$  характеризует химическую природу атома, в то время как высота или площадь пика говорит о его концентрации. Для возбуждения этих электронов необходимы рентгеновские кванты, и с той целью чаще всего применяют излучение  $MgK_{\alpha}$  и  $AlK_{\alpha}$  с энергиями 1253,6 и 1486,6 эВ соответственно. В таком случае энергия электронов, выбитых с внутренних уровней, составляет приблизительно 100—1400 эВ, что как раз соответствует

\* Широко известно стандартное оборудование фирм "AEI" ("Associated Electrical Industries"), "Vacuum Generators", "Hewlett-Packard", "DuPont", "Kokusai Electric Co".

Относительная чувствительность определения элементов методом ЭСХА (рентгеновское излучение Al, эталон — линия F (1s))

Z	Элемент	Соединение	Интенсивная линия	Элемент сравнения	Чувствительность	
					по высоте пика	по площади пика
3	Li	LiF	1s	F	0,024	0,022
5	B	NaBF <sub>4</sub>	"	F	0,14	0,14
6	C	—CF <sub>2</sub> —	"	F	0,27	0,24
7	N	BN	"	B	0,12	0,41
8	O	NaHCO <sub>3</sub>	"	Na	0,52	0,61
9	F	(эталон)	"	—	1,00	1,00
11	Na	Разные <sup>a</sup>	"	F	2,14	2,09
12	Mg	MgF <sub>2</sub>	"	F	2,24	2,24
13	Al	K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	2s	F	0,28	0,23
14	Si	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2p — 2p <sub>3/2</sub> <sup>b</sup>	F	0,22 <sup>b</sup>	0,17 <sup>b</sup>
15	P	NaPO <sub>3</sub>	"	Na	0,40 <sup>b</sup>	0,26 <sup>b</sup>
16	S	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	"	Na	0,46 <sup>b</sup>	0,33 <sup>b</sup>
17	Cl	NaCl	"	Na	0,55 <sup>b</sup>	0,46 <sup>b</sup>
19	K	Разные <sup>a</sup>	2p <sub>3/2</sub>	F	0,94	0,85
20	Ca	CaF <sub>2</sub>	"	F	1,09	1,01
22	Ti	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	"	F	1,10	1,10
24	Cr	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	"	Na	1,69	1,53
25	Mn	MnF <sub>2</sub>	"	F	1,18	1,55
26	Fe	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	"	K	1,82	1,76
28	Ni	K <sub>4</sub> Ni(CN) <sub>6</sub>	"	K	4,10	3,68
30	Zn	ZnF <sub>2</sub>	"	F	3,73	4,21
32	Ge	Na <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	"	F	4,80	5,60
33	As	NaAsO <sub>2</sub>	"	Na	4,80	5,87

34	Se	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	3p <sub>3/2</sub>	Na	0,61	0,86
35	Br	NaBr	3d — 3p <sub>3/2</sub> <sup>r</sup>	Na	0,54 <sup>r</sup>	0,71 <sup>r</sup>
37	Rb	RbF	3d — 3d <sub>3/2</sub> <sup>r</sup>	F	1,20 <sup>r</sup>	0,95 <sup>r</sup>
38	Sr	SrF <sub>2</sub>	"	F	1,26	1,03 <sup>r</sup>
42	Mo	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	3d <sub>5/2</sub>	Na	2,37	2,04
45	Rh	Na <sub>3</sub> RhCl <sub>6</sub>	"	Na	2,16	2,00
48	Cd	CdF <sub>2</sub>	"	F	3,60	3,80
50	Sn	NaSnF <sub>3</sub>	"	F	5,75	5,75
51	Sb	KSbF <sub>6</sub>	"	F	6,2	6,7
53	I	NaI	"	Na	5,14	5,03
56	Ba	BaF <sub>2</sub>	"	F	6,16	6,63
62	Sm	SmF <sub>3</sub>	"	F	2,80	6,90
72	Hf	HfF <sub>4</sub>	4f — 4f <sub>7/2</sub> <sup>c</sup>	F	1,14 <sup>c</sup>	0,85 <sup>c</sup>
74	W	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	4f <sub>7/2</sub>	Na	1,52	1,37
75	Re	KReO <sub>4</sub>	"	K	2,11	1,77
77	Ir	Na <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	"	Na	1,80	1,72
78	Pt	K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>6</sub>	"	K	2,24	1,93
82	Pb	PbF <sub>2</sub>	"	F	3,92	4,10
83	Bi	NaBiO <sub>3</sub>	"	Na	3,48	4,16
92	U	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	"	F	5,80	6,15

<sup>a</sup> Чувствительность отдельных соединений: NaF 2,00, 2,04; NaBF<sub>4</sub> 2,50, 2,59; Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 2,14, 2,04; Na<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> 2,33, 2,33; Na<sub>2</sub>FeF<sub>6</sub> 1,18, 1,60; NaSnF<sub>3</sub> 2,30, 1,96. Среднее 2,14±0,27, 2,09±0,24. Среднее значение использовалось для соединений с элементом сравнения Na.

<sup>b</sup> Из-за недостаточного разрешения p-дублетов, препятствующего обоснованным измерениям площади правой линии дублета 2p<sub>3/2</sub>, сравнение проводили по суммарной высоте пика и 2/3 его площади.

<sup>c</sup> Чувствительность отдельных соединений: KF 0,94, 0,94; K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 0,80, 0,59; K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 0,97, 0,88; KSbF<sub>6</sub> 0,67, 0,70. Среднее 0,84±0,11, 0,78±0,13.

<sup>r</sup> Сравнение проводили по высоте неразрешенного 3d-дублета, более интенсивного, чем линия 3p<sub>3/2</sub>, но площадь, величина которой больше для последней линии, чем для 3d-дублета, сравнивали по линии 3p<sub>3/2</sub>.

<sup>d</sup> Из-за недостаточного разрешения d-дублетов, препятствующего обоснованным измерениям площади правой линии дублета 3d<sub>5/2</sub>, сравнение проводили по суммарной высоте пика и 2/5 его площади.

<sup>e</sup> Из-за недостаточного разрешения f-дублетов, препятствующего обоснованным измерениям площади правой линии дублета 4f<sub>7/2</sub>, сравнение проводили по суммарной высоте пика и 2/7 его площади.

интервалу энергий оже-электронов. Поэтому, хотя глубина проникновения возбуждающего рентгеновского кванта внутрь металла весьма велика, средняя длина свободного пробега выбитых ЭСХА-электронов — величина того же порядка, что и в случае оже-электронов. Следовательно, ЭСХА, почти так же как ЭОС, относится к основным методам анализа поверхности металлов, т. е. вклад поверхности максимален при более низких энергиях выбитых электронов и для металлов с высокими порядковыми номерами. Чувствительность метода к составу поверхности экспериментально подтверждена при исследовании физической адсорбции на напыленных пленках золота [63] и при хемосорбции окиси углерода на напыленных пленках вольфрама и молибдена [64].

Для УФ-возбуждения чаще всего применяют излучение линий HeII (40,8 эВ), NeII (26,9 эВ), HeI (21,2 эВ) и NeI (16,8 эВ). Следовательно, возбуждение не затрагивает глубоких атомных уровней, и метод используют в основном для возбуждения валентных электронов. Глубина проникновения внутрь металлов для УФ-квантов значительно меньше, чем для рентгеновских квантов с энергией 1—1,5 кэВ. Хотя это должно способствовать большей поверхностной специфичности УФ-возбуждения, однако выигрыш ограничен в той мере, в какой метод ЭСХА уже поверхностно специфичен вследствие ограничения глубины выхода электрона. Кроме того, в отношении химической индивидуальности ЭСХА-спектры на практике специфичнее, так как обусловлены главным образом возбуждением внутренних электронов; для металлов УФ-возбуждение в основном применяется с целью выяснения зонной структуры, а не для химического анализа.

Спектр, записанный на ЭСХА-спектрометре наряду с собственно ЭСХА-линиями содержит оже-линии. Последние легко идентифицировать, так как они инвариантны относительно энергии квантов. Другие линии, которые обычно слабы и иногда сопутствуют основным линиям ЭСХА-спектра, вызваны различными дискретными процессами потери энергии, в том числе внутрizonными переходами и плазменными колебаниями.

Химические сдвиги линий ЭСХА-спектра измеряются легко и дают информацию о химическом окружении атома [65—67].

Вагнер [50] привел сводку относительной чувствительности самых интенсивных линий спектров ЭСХА для ряда элементов, используя в качестве первичного и вторичного эталонов линии F(1s) и Na(1s) соответственно. Данные получены с рентгеновским возбуждением на алюминиевом аноде и относятся к однородным образцам «бесконечной толщины» (табл. 1).

## Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

Энергетические потери, сопровождающие процессы неупругого соударения электронов с атомами металла, содержат информацию об электронной структуре металла. Однако этот вид спектроскопии для аналитических целей пока не применяют.

### Типы применяемых установок

Экспериментальная схема установки для электронной спектроскопии металлов показана на рис. 7. В настоящее время разработано значительное число всевозможных систем; причем, как правило, схема установки определяется конструкцией анализатора энергии электронов. Ранее выбор конструкции существенно зависел от целей эксперимента. В методе ЭСХА основной упор делался на измерение химических сдвигов, и в этом случае важно было получить оптимальное разрешение энергии электронов. В то же время основным

требованием, предъявляемым к установкам для ЭОС, применявшимся главным образом для качественного и количественного анализа поверхностного состава, была возможность сочетания их с техникой СВВ и существующими системами ДМЭ. Кроме того, значение ЭОС заключается в ее высокой чувствительности к процессам фотоэлектронной спектроскопии из-за идентичности начальной стадии ионизации.

Широко используемая система ДМЭ обратного отражения, предназначенная для ЭОС-измерений, показана на рис. 8 [55, 68]. Система сеток действует как фильтр, пропускающий электроны с высокой энергией, следовательно, для получения нормального спектра ток электронов, достигающих индикаторного экрана, необходимо дифференцировать по напряжению. На практике для увеличения чувствительности дифференцирование часто проводят дважды. В системе, изображенной на рис. 8, две крайние сетки  $C_1$  и  $C_4$  заземлены, а две средние сетки  $C_2$  и  $C_3$  соединены вместе и действуют в качестве задерживающих, и их потенциал медленно развертывают от нуля до энергии первичного пучка. Задерживающий потенциал накладывает на потенциал развертки небольшое модулирующее напряжение. Переменная составляющая тока коллектора регистрируется, и ее

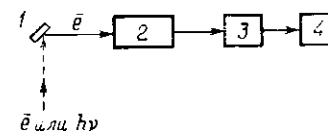


Рис. 7. Схема установки, используемой в методе электронной спектроскопии. 1 — образец, облучаемый электронами или фотонами; 2 — анализатор энергии вылетающих электронов; 3 — детектор; 4 — самописец.



первая или вторая гармоники, записанные относительно задерживающего потенциала, представляют собой кривую распределения энергии оже-электронов или ее производную соответственно. Наиболее важное (и существенное) усовершенствование схемы заключается в емкостном развязывании сеток [69]. Если стандартную установку ДМЭ снабдить второй электронной пушкой (Б), которая обеспечивает падение электронов под углом  $10\text{--}20^\circ$  к поверхности образца, чувствительность определения значительно повышается (рис. 8). Преимущество заключается как в малых углах падения, так и в более высоком токе первичного пучка, легко достигаемом с помощью вспомогательной пушки. Моррисон и Ландер [70] и Уей и др. [71] рассмотрели вопрос о ложных сигналах, которые могут наблюдаться при получении оже-спектров в приборах этого типа.

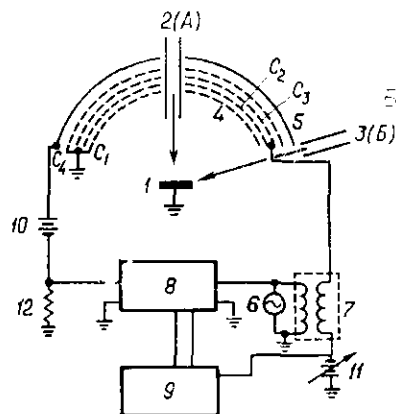


Рис. 8. Схема анализатора тормозящего поля ЭОС.

1 — образец; 2, 3 — электронные пушки А и Б; 4 — четырехсеточный фильтр пропускания эмиттированных электронов высокой энергии; 5 — экран; 6 — генератор модулирующего напряжения; 7 — изолирующий трансформатор; 8 — фазочувствительный детектор; 9 — самопищик; 10 — источник напряжения,  $\sim 200$  В; 11 — источник развертки тормозящего напряжения; 0 — 2000 В; 12 — сопротивление,  $10^6$  Ом. Частота модуляции не должна быть кратной основной частоте.

В обычной практике для четырехсеточной конструкции разумно принять разрешение равным  $0,5\%$ , что при средних значениях энергий оже-переходов ( $\sim 400$  эВ) соответствует разрешению около 2 эВ. Сопоставим это значение с величиной химических сдвигов в оже-спектрах (и химических сдвигов в ЭСХА), которая не больше 20 эВ, и шириной линий оже-спектра, которая составляет 1—10 эВ (или больше, если переходы связаны с валентными электронами). Логично заключить, что возможности задерживающего сеточного анализатора едва ли не исчерпаны, однако значительно большее разрешение было бы полезным.

Литература по различным типам анализаторов энергии электронов весьма обширна. Это общие обзоры [73—77]

и статьи, посвященные отдельным типам анализаторов: с плоскопараллельными [78, 79] и изогнутыми параллельными [80—87] зеркалами, со сферическими [74, 88—91] и цилиндрическими [74, 92] зеркалами, анализаторам тормозящего поля [72, 93—97], в том числе с постмонохроматором [98] и с постфокальными сетками [99], анализаторам с комбинированными фильтрами отражения и пропускания [100], времяпролетным анализаторам [101], линзам Мёллештадта [102]. Все перечисленные типы анализаторов относятся к электростатическим. Кроме того, применяются анализаторы с отклоняющим магнитным полем [103, 104]. При измерении химических сдвигов ЭСХА разрешающая способность анализатора должна быть такой, чтобы его вклад в суммарное инструментальное уширение линий не превышал нескольких десятых электронвольта. Это означает, что при энергиях вылетающих электронов около 1 кэВ разрешение ( $\Delta E_{1/2}/E$ ) должно составлять несколько десятитысячных. Применяют анализаторы как с однократной, так и с двойной фокусировкой, а среди электростатических анализаторов чаще всего используют анализаторы с цилиндрическими или сферическими зеркалами. Конструкцию с комбинированными фильтрами отражения и пропускания применили недавно. Стандартные ЭСХА-спектрометры в основном выпускают с электростатическими анализаторами. Палмберг и др. [105] применили анализатор с цилиндрическим зеркалом для ЭОС\*.

Четырехсеточная система, показанная на рис. 8, обеспечивает значительно большее разрешение, чем система из трех сеток; их относительные достоинства приведены в статье Тейлора [72]. Для трехсеточного устройства разрешение по энергии составляет  $2,5\text{--}3\%$ , в то время как для четырехсеточной системы разрешение в оптимальных условиях может достигать  $0,3\text{--}0,5\%$ .

В обычной практике для четы-

рехсеточной конструкции разумно принять разрешение равным  $0,5\%$ , что при средних значениях энергий оже-переходов ( $\sim 400$  эВ) соответствует разрешению около 2 эВ. Сопоставим это значение с величиной химических сдвигов в оже-спектрах (и химических сдвигов в ЭСХА), которая не больше 20 эВ, и шириной линий оже-спектра, которая составляет 1—10 эВ (или больше, если переходы связаны с валентными электронами). Логично заключить, что возможности задерживающего сеточного анализатора едва ли не исчерпаны, однако значительно большее разрешение было бы полезным.

Один из стандартных ЭСХА-спектрометров (фирмы «Vacuum Generators Limited», Англия) предназначен для СВВ и особенно удобен при исследовании поверхности; кроме того, прибор снабжен взаимозаменяемыми источниками рентгеновского, электронного и УФ-излучения. Однако для всех стандартных систем ЭСХА, выпускаемых в настоящее время, характерно наличие факторов, влияющих, помимо самого анализатора энергии электронов, на суммарную разрешающую способность прибора. Например, немонахроматизованное излучение линий  $AlK_{\alpha}$  или  $MgK_{\alpha}$  имеет собственную ширину около 0,8 эВ, и суммарное разрешение на практике составляет, по-видимому,  $0,8\text{--}1$  эВ.

#### Применимость для исследования металлических катализаторов

При исследовании рассмотренными выше методами металлических катализаторов важно предварительно оценить степень доступности поверхности катализатора, а также установить, способно ли испускаемое излучение (электроны для ЭОС

\* Анализатор с цилиндрическим зеркалом, укрепленный на СВВ-фланце, выпускает фирма «Physical Electronics Industries».



элементу не зависит от его химического окружения. Тем не менее Андерсон и Хитхорн [114, 115] рассмотрели систематически задачу количественного анализа, основываясь на теоретической модели процесса выбивания ионов. В самых оптимальных условиях все же был необходим внутренний эталон.

Таблица 2

Выход ионов некоторых металлов при их бомбардировке ионами  $\text{Xe}^+$  с энергией 8 кэВ

Металл	Выход, число ионов металла/ион $\text{Xe}^+$	Металл	Выход, число ионов металла/ион $\text{Xe}^+$
Mg	20,9	Zn	0,95
Al	7,2	Cu	0,79
Fe	4,2	Sn	0,72
Pb	3,0	Zr	0,56
Ni	1,68	Cd	0,38
In	1,67	Nb	0,09
Co	1,5	Ag	0,01
Ta	1,0	Au	0,006

Приборы, используемые в рассмотренных методах, выпускаются фирмами «Applied Research Laboratories», «Cameca», «AEI», «Hitachi» и др.

### РАССЕЯНИЕ ИОНОВ

В процессе неупругого столкновения ионов с поверхностью энергетические потери являются функцией и массы поверхностных атомов. Это обстоятельство лежит в основе метода анализа поверхности, который рассмотрел Смит [116]. В методе используют ионы инертных газов с энергией первичного пучка около 3 кэВ; схема стандартного прибора (фирмы «3M Compaу») представлена на рис. 10. Зависимость энергии рассеянного иона  $E_1$  от энергии первичного иона  $E_0$  при угле рассеяния  $90^\circ$  с хорошим приближением выражается простой кинематической формулой, которая строго применима к столкновению между двумя изолированными атомами:

$$m_2 = m_1 (1 + E_1/E_0) / (1 - E_1/E_0), \quad (16)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы первичного иона и атома мишени соответственно. Экспериментальную установку, в основном аналогичную стандартному прибору, описали Гофф и Смит [117]. Ионы, образующиеся в источнике, напоминающем стандартную ион-

ную пушку, фокусируются и затем облучают участок поверхности образца диаметром около 1 мм. В установке используется простой анализатор с изогнутыми параллельными зеркалами и отклонением пучка на  $127^\circ$ , хотя в принципе можно применять разнообразные анализаторы энергии рассеянных ионов.

Первичный пучок, обычно ионов гелия с энергией 1,5—2 кэВ, чувствителен только к первому атомному слою образца [118].

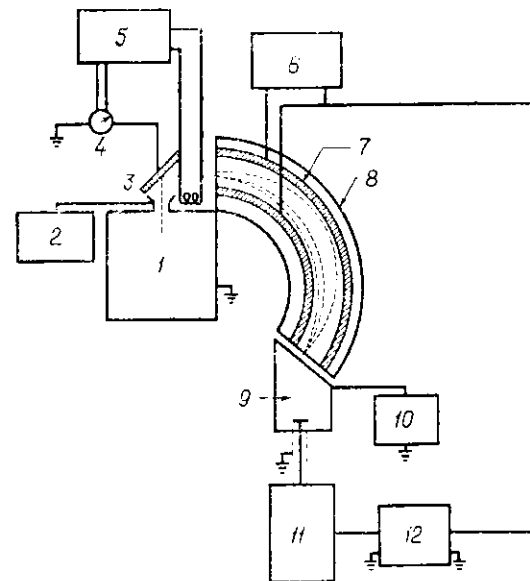


Рис. 10. Схема спектрометра ионного рассеяния (фирмы «3 M Compaу»):

1 — источник ионов и система их фокусировки; 2 — система детектирования ионного пучка; 3 — мишень; 4 — измерительный прибор; 5 — система нейтрализации заряда образца; 6 — источник питания развертки анализатора; 7 — зеркала анализатора; 8 — экран анализатора; 9 — детектор ионов; 10 — источник питания детектора ионов; 11 — счетчик импульсов; 12 — двухкоординатный симонисс.

Однако, согласно уравнению (16), разброс энергии на единицу массы  $d(E_1/E_0)dm_2$  увеличивается при использовании более тяжелых первичных ионов, и поэтому для улучшения разрешения может потребоваться применение более тяжелых, чем гелий, первичных ионов.

В этом методе, так же как в методе ионно-зондового микроанализа, бомбардировка ионами приводит к удалению атомов с поверхности образца, и поэтому можно исследовать изменение состава по его глубине. Аналитическая чувствительность метода, по-видимому, вполне достаточна: предел обнаружения определенно меньше 1% монослоя.

Для количественного анализа состава поверхности необходима калибровка [116].

### СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВТОРИЧНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ

Если поверхность твердого тела бомбардируют ионами (или нейтральными атомами) с большой энергией, наблюдается самопроизвольное испускание УФ- и видимого излучения. Спектрометрический анализ излучения дает характеристические линии элементов, входящих в состав твердого тела [119, 120]. Излучение обусловлено «послесвечением» возбужденных атомов, выбитых с поверхности. Интенсивность спектральных линий прямо пропорциональна току первичного пучка ионов, однако процесс испускания фотонов более эффективен в случае непроникающих, а не металлических мишеней. Тсонг и Мак-Ларен [119, 120] описали установку, в которой бомбардировка проводится ионами аргона.

### МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Хотя этот метод не предназначен только для исследования поверхности, мы сочли целесообразным включить его в данную главу, поскольку в высокодисперсных металлах доля поверхностных атомов становится достаточной для того, чтобы вносить значительный вклад в мёссбауэровский спектр, и поскольку это один из немногих методов, непосредственно характеризующих природу металлических частиц высокодисперсных катализаторов. Последнее обстоятельство объясняется как его высокой чувствительностью, так и жесткостью  $\gamma$ -излучения, легко проникающего через носитель.

Эффект Мёссбауэра является результатом процессов испускания и резонансного поглощения  $\gamma$ -лучей низкой энергии атомами твердого тела, совершающихся без отдачи. Самое важное свойство мёссбауэровского  $\gamma$ -излучения заключается в чрезвычайно малой ширине его спектральной линии, вследствие чего измеримы весьма небольшие отклонения, обусловленные окружением испускающего или поглощающего атома.

Теоретические и экспериментальные основы мёссбауэровской спектроскопии хорошо известны [121—125], целесообразно лишь кратко рассмотреть некоторые особенности метода.

Сдвиги резонансных линий в энергетическом масштабе чрезвычайно малы, и практически для получения спектра достаточно использовать доплеровское смещение, перемещая с небольшой скоростью источник относительно поглотителя. Поэтому спектральные характеристики обычно выражают в единицах скорости (например, в мм/с). Экспериментальная установка состоит из источника, поглотителя и детектора  $\gamma$ -лучей; перемещение источника и поглотителя друг относительно друга повторяют при скоростях вплоть до  $10^3$  мм/с, а зависимость

интенсивности  $\gamma$ -лучей, прошедших через поглотитель, от относительной скорости перемещения регистрируют многоканальным анализатором. Исследуемый образец может служить как источником, так и поглотителем, и каждый способ имеет свои достоинства [126].

Для данного перехода химический сдвиг резонансной линии обусловлен электронной плотностью у ядра, связанной в основном с  $s$ -электронами, однако возможно также косвенное влияние  $p$ - и  $d$ -электронов в результате их экранирующего действия на  $s$ -электроны. К другим эффектам, обуславливающим влияние атомного окружения на химические сдвиги, относятся квадрупольное и магнитное расщепление. Квадрупольное расщепление возникает в том случае, когда градиент поля приложен к ядру, имеющему ядерный спин  $I$ , больший чем  $1/2$ .

Эффект Мёссбауэра возникает при условии, что ядерные переходы совершаются без отдачи, т. е. импульс отдачи должен целиком передаваться твердому телу, не возбуждая в нем фононов. Вероятность перехода без отдачи пропорциональна  $\exp[-\langle x^2 \rangle / \lambda^2]$ , где  $\langle x^2 \rangle$  — среднее квадратичное смещение ядра в направлении  $\gamma$ -лучей и  $\lambda$  — приведенная длина волны  $\gamma$ -лучей ( $\lambda_0 / 2\pi$ ). Вероятность перехода без отдачи увеличивается с уменьшением энергии  $\gamma$ -лучей (последняя должна быть меньше примерно 150 кэВ), с увеличением энергии связи атомов в решетке, с ростом массы атома и с уменьшением температуры (так как возбуждение фононов менее вероятно при низкой температуре).

Применение мёссбауэровской спектроскопии для изучения поверхности можно проиллюстрировать на примере исследования дисперсных катализаторов Pt—Fe, нанесенных на графитированный углерод [127]. Наблюдаемые спектральные линии разлагали на компоненты с помощью ЭВМ. Снятые при комнатной температуре спектры образцов, полученных восстановлением водородом при 770 К, обычно характеризовались кривыми, которым лучше всего удолетворяли два квадрупольно расщепленных дублета (рис. 11). Внешний, менее интенсивный дублет с широкими линиями приписан поверхностным атомам, а внутренний дублет с узкими линиями — атомам объемной фазы. Долю поверхностных атомов железа можно оценить по площадям, ограниченными соответствующими линиями, при условии что вероятность испускания без отдачи для атома поверхности и атома объемной фазы одинаковы. В общем случае это не должно выполняться, потому что поверхностные атомы связаны в кристаллите менее прочно. Авторы [127] обошли эту трудность, измеряя зависимость спектральных данных от величины адсорбции газов и используя предположение, что поверхностный атом железа, на котором адсорбирован водород или

преимущественно кислород, по эффективности подобен объемному атому. Разное квадрупольное расщепление возникает вследствие разного электростатического поля у атомов железа на поверхности и в объеме, причем на поверхности поле низкосимметрично. Для  $^{57}\text{Fe}$  нерасщепленные резонансные линии связаны с переходами между энергетическими уровнями ядра с  $I=1/2$  и  $I=3/2$ . В поле с осевой составляющей уровень с  $I=3/2$  расщепляется, образуя дублет.

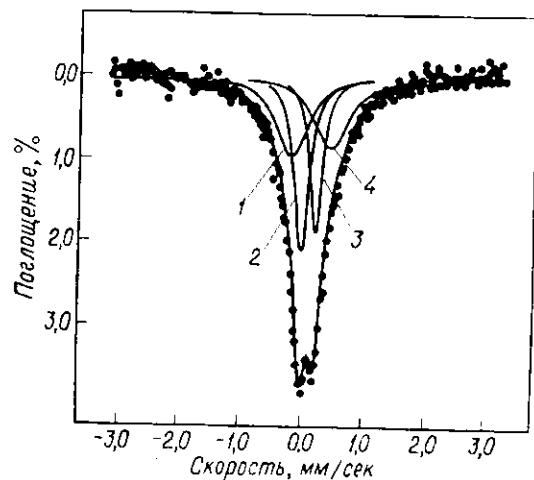


Рис. 11. Мёссбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$ , полученный при комнатной температуре [127].

Катализатор Pt-Fe (90:10)/C с содержанием металла 9,4% восстановлен  $\text{H}_2$  при 743 К, охлажден до 298 К, откачан и вынесен на воздух. Цифры показывают спектр, полученный разложением экспериментальной кривой с помощью ЭВМ на дублет, обусловленный объемным железом (2 и 3), и дублет, связанный с поверхностным железом (1 и 4).

Если ядро обладает магнитным полем, наблюдается полное снятие спинового вырождения всех энергетических уровней ядра. Для железа это сверхтонкое магнитное взаимодействие приводит к расщеплению состояний с  $I$ , равным  $3/2$  и  $1/2$ , соответственно на 4 и 2 подсостояния. При выполнении соответствующих правил отбора разрешены все 6 переходов, так что спектр должен состоять из 6 линий. Магнитное поле может быть внутренним, как в случае ферромагнитных или антиферромагнитных веществ, или внешним. Наличие внутреннего магнитного поля предполагает магнитное упорядочение, зависящее от температуры и размера частиц. Например, антиферромагнитное упорядочение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , проявляющееся в сверхтонком магнитном расщеплении мёссбауэровского спектра, происходит, только если диаметр частиц превышает 26 нм. Веществу с меньшими

частицами свойствен суперпарамагнетизм, и в спектре наблюдается только квадрупольно расщепленный дублет [128]. Добиться заметного разложения линий мёссбауэровского спектра на составляющие, как это описано выше, довольно сложно, для этого необходимо знать характер сверхтонкого расщепления.

Основанный в значительной степени на малой собственной ширине линий, метод мёссбауэровской спектроскопии усложняется, когда переходы имеют более высокие значения  $I$ . Железо, несомненно, является единственным переходным элементом, который можно использовать при комнатной температуре. При температуре жидкого гелия возможно применение также  $^{99}\text{Ru}$  и  $^{193}\text{Ir}$ .

### ИЗМЕРЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА

Работа выхода, т. е. энергия, необходимая для удаления электрона с уровня Ферми в бесконечность, зависит и от состава поверхности. Общепринято, что данный метод контроля состава поверхности применим только к образцам массивных металлов с открытой поверхностью.

Обычно работу выхода определяют фотоэлектронными методами или методами измерения контактного потенциала. Для измерения термоэлектронной эмиссии металлов необходима весьма высокая температура.

Фотоэлектрический метод основан на определении пороговой энергии фотонов, необходимой для эмиссии электронов. Используя простую модель свободных электронов, Фаулер [129] получил

$$J = B (kT)^2 f [(h\nu - h\nu_0)/kT], \quad (17)$$

где  $h\nu_0 = e\phi$ , а  $\phi$  — работа выхода;  $h\nu$  — энергия фотонов, соответствующая эмиссионному току  $J$ ;  $B$  — константа и  $f$  — универсальная функция переменной  $[(h\nu - h\nu_0)/kT]$ . Первоначально  $h\nu_0$  определяли путем подбора эмпирического уравнения. Однако из разложения в ряд функции  $f$  следует, что отрезок, отсекаемый на оси  $h\nu$ , при экстраполяции зависимости  $J^{1/2}$  от  $h\nu$ , равен  $h\nu_0$ . При применении современного оборудования метод экспериментально прост; в работе [130] приведена полезная сводка данных. Однако метод не свободен от некоторых осложнений. Если используемая модель свободных электронов включает слишком грубое приближение, подход Фаулера не оправдывает себя. Во всяком случае, интерпретация результатов, относящихся к неоднородной поверхности, достаточно сложна. Херинг и Никольс [131] рассмотрели возможность интерпретации таких данных, исходя из относительных величин электрического поля, приложенного для сбора электронов

( $\epsilon_{II}$ ), и поля, связанного с разными работами выхода отдельных участков поверхности ( $\epsilon_y$ ). Порядок величины  $\epsilon_y$  определяется произведением  $|\Delta\phi|\Delta x$ , где  $\Delta x$  — размер участка и  $|\Delta\phi|$  — разность работ выхода. Возможны две альтернативные ситуации. Если  $\epsilon_{II} \gg \epsilon_y$ , все участки эмиттируют независимо. Если же  $\epsilon_{II} \ll \epsilon_y$ , все участки с  $\phi_i < \bar{\Phi}$  (где  $\bar{\Phi}$  — средневзвешенная работа выхода всей поверхности) можно представить как один участок с работой выхода  $\bar{\Phi}$  и только участки с  $\phi_i > \bar{\Phi}$  независимы. Если принять  $|\Delta\phi| = 0,5$  эВ и  $\epsilon_{II} = 2$  В/мм, то значения  $\Delta x$  для двух предельных случаев окажутся следующими:  $\epsilon_{II} \gg \epsilon_y$ ,  $\Delta x \gg 0,25$  мм;  $\epsilon_{II} \ll \epsilon_y$ ,  $\Delta x \ll 0,25$  мм. Известно несколько примеров определения работы выхода участков [132, 133], хотя остаются некоторые сомнения относительно того, что их размер, определяющий два предельных случая, точно оценивает теория Херинга и Никольса [133].

Существует ряд методов измерения контактной разности потенциалов (КРП) между поверхностями исследуемого образца и образца сравнения, но в действительности всегда измеряется разность потенциалов двух образцов, связанная с достижением электронного равновесия и выравниванием уровней Ферми. Поэтому контактная разность потенциалов равна разности работ выхода. Рассмотрим только два метода.

В методе Кельвина\* исследуемая поверхность и поверхность сравнения образуют плоскопараллельный конденсатор, в котором при отсутствии внешнего напряжения устанавливается КРП. Подавая внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку КРП, можно компенсировать эту разность потенциалов. Нулевую точку определяют по отсутствию тока во внешней цепи при изменении емкости конденсатора.

В диодном методе поверхность образцов служит коллектором, а поверхность сравнения — эмиттером насыщенного диода. Для устранения эффектов пространственного заряда анодный ток поддерживают предельно малым, поэтому в области задерживающих потенциалов анода (при отрицательных значениях суммы  $V + V_{\text{КРП}}$ ) ток  $i$  определяется выражением

$$i = i_{\text{нас}} \exp [e(V + V_{\text{КРП}})/kT], \quad (18)$$

в то время как при положительном значении  $(V + V_{\text{КРП}})$  ток равен току насыщения  $i_{\text{нас}}$ ; здесь  $V$  — приложенный потенциал и  $V_{\text{КРП}}$  — КРП. График зависимости  $\lg i$  от  $V$  представляет собой две прямые линии, пересекающиеся в точке, где  $V = -V_{\text{КРП}}$ . На практике для надежного определения точки пересечения необходимы специальные меры предосторожности; метод фоку-

сировки электронов Шелтона [134], по-видимому, наиболее удовлетворителен.

Если рассматривать исключительно *изменения* работы выхода на поверхности образца, диодный метод становится значительно проще, так как необходимо определить только смещение зависимости тока от приложенного напряжения на оси напряжения как результат изменения, и измерения удобно проводить в области, ограниченной пространственным зарядом. При этом возможны разнообразные варианты взаимного расположения катода и коллектора. Чтобы измерения были точными, необходимо убедиться, что прямые до и после смещения параллельны друг другу.

Подробная сводка методов определения КРП и работы выхода дана Ривьере [130].

Для неоднородной поверхности КРП относится к средневзвешенному по поверхности значению работы выхода.

Захтлер и сотр. [135, 136] широко использовали фотоэлектрические измерения для контроля изменений работы выхода при вариации состава ряда катализаторов в виде пленок из сплавов. Метод оказался полезным для выяснения способа распределения компонентов, особенно когда однородные твердые растворы не образуются.

### ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Применение методов хемосорбции газа для характеристики состава металлической поверхности основано на разной реакционной способности ее компонентов. Хотя изменения хемосорбционной способности, бесспорно, могут быть связаны с присутствием предварительно адсорбированного вещества, настоящее обсуждение ограничено составом металлической части компонентов. В гл. 6 показано, каким образом можно использовать различия хемосорбционных свойств металлов, в частности если металлических фаз несколько. В данном разделе преимущественно рассматривается использование хемосорбции газов для количественной характеристики поверхности сплавов, а также обсуждаются некоторые дополнительные сведения, получаемые при исследовании спектроскопических или термодинамических свойств, которые связаны с природой взаимодействия адсорбат—адсорбент.

#### Хемосорбция водорода

Известен ряд попыток использовать хемосорбцию водорода для определения количества адсорбирующего компонента на поверхности сплава. Если поверхность сплава содержит атомы

\* Конденсаторный метод.— Прим. перев.

металлов *A* и *B* и если известно, что в свободном состоянии только *A* хемосорбирует водород, принимают, что количество атомов водорода, хемосорбированных сплавом, равно количеству атомов *A* на его поверхности. Наиболее известными примерами использования этого представления служат работы Захтлера и сотр. [137, 138] с напыленными пленками сплава Ni—Cu и Синфельта и сотр. [139, 140] с дисперсными катализаторами Cu — металл VIII группы. В первом случае поглощение водорода измеряли при комнатной температуре и давлении

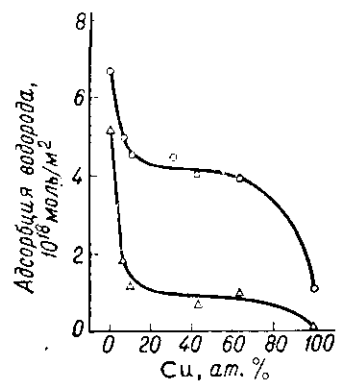


Рис. 12. Зависимость количества адсорбированного водорода от состава дисперсных катализаторов Ni—Cu без носителя [139].

О — суммарное количество водорода, адсорбированного при комнатной температуре и давлении 13,3 кПа (100 мм рт. ст.); Δ — количество прочно адсорбированного водорода, не удаляемого откачиванием при комнатной температуре.

0,2–0,3 кПа (несколько мм рт. ст.), когда поглощение почти не зависит от давления водорода. На дисперсных катализаторах Синфельта адсорбционные измерения проводились в условиях, близких к обычно применимым для монометаллических дисперсных катализаторов на основе переходных металлов, т. е. при комнатной температуре и давлении водорода  $2 \cdot 10^2$ – $4 \cdot 10^3$  Па ( $\sim 2$ – $30$  мм рт. ст.). Как и следовало ожидать, исходя из свойств аналогичных монометаллических катализаторов, суммарное поглощение водорода включает слабую и прочную хемосорбцию, причем последняя характеризовалась количеством водорода, остающимся на катализаторе после его откачивания при комнатной температуре в течение 10 мин до давления около  $10^{-2}$  Па ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.). На рис. 12 представлены зависимости

суммарной и прочной хемосорбции от состава дисперсных катализаторов Ni—Cu без носителя [139]. Очевидно, что доля слабосвязанного водорода значительно увеличивается с ростом содержания меди в катализаторе.

Вполне разумно объяснить это увеличение тем, что большая часть слабосвязанного водорода обусловлена хемосорбцией на поверхностных атомах меди. Чистая поверхность меди не адсорбирует водород в заметной степени в этих условиях. Однако термодинамическое ограничение данного явления можно обойти, если предположить, что с медью связываются не молекулы, а атомы водорода, поставляемые, по-видимому, соседними с медью никелевыми центрами в результате перетекания хемосорбированных на них атомов водорода к меди. Тем не менее

энергия связи хемосорбированных на меди атомов водорода низка, и при соответствующем давлении они десорбируются в виде молекулярного водорода. Поэтому прочно хемосорбированная часть водорода должна использоваться для определения доли поверхностных атомов никеля [139], и этот вывод следует распространить на другие сплавы меди с металлами VIII группы [140]. Хотя Захтлер измерял поглощение при значительно более низких давлениях водорода, его результаты также согласуются с этим общим представлением.

Весьма важно, однако, не приписывать этим измерениям большую точность, чем может обеспечить сама модель. Для всех дисперсных монометаллических катализаторов на основе переходных металлов, с которыми обычно проводят измерения хемосорбции водорода, характерно наличие слабоадсорбированной составляющей; ее значение обсуждалось в гл. 6. Конечно, величина этой составляющей, как правило, значительно меньше, чем слабое поглощение, наблюдаемое с биметаллическими катализаторами, но все же она ощутима, и, как показано в гл. 6, ее необходимо учитывать при использовании хемосорбции водорода для определения удельной поверхности. Вследствие этого при измерениях, учитывающих прочно адсорбированный водород, вероятно, несколько недооценивается доля металла VIII группы на поверхности. Кроме того, возникает вопрос: в какой мере атомы переходного металла сохраняют свои хемосорбционные свойства на поверхности сплава. Если взять в качестве примера систему Ni—Cu, естественно, по-видимому, предположить, что совокупность, допустим, 10 поверхностных атомов никеля, расположенных вместе, по своей способности к хемосорбции водорода не отличается от макроконтроля никеля; в то же время разумно ли предполагать, что единственный атом никеля, полностью окруженный на поверхности атомами меди, сохраняет свойства собственно никеля? Некоторые ранние результаты определения [141] хемосорбции водорода на катализаторах Pt—Cu/SiO<sub>2</sub> интерпретированы таким образом, что медь не просто разбавляет атомы платины, а изменяет их свойства; однако для обоснования этого заключения использовали данные о суммарном поглощении водорода. Бесспорно, что на поверхности сплавов переходных металлов с металлами IB группы должна происходить некоторая модификация химических свойств атомов переходного металла. Эта модификация, по-видимому, наиболее сильно выражена, когда одиночный атом переходного металла окружен только атомами металла IB группы, а в случае кластеров большего размера ее значение меньше. Для выяснения существа вопроса весьма желательны сравнительные измерения методами хемосорбции и ОЭС.

### Хемосорбция окиси углерода

Данный метод применяли вместо хемосорбции водорода для определения доли поверхностных атомов металла VIII группы в дисперсных катализаторах Ru—Cu и Os—Cu [140]. Поглощение измеряли при комнатной температуре и давлении  $2 \cdot 10^2$ — $4 \cdot 10^3$  Па ( $\sim 2$ — $30$  мм рт. ст.). Как и при хемосорбции водорода, в качестве меры количества атомов металла VIII группы использовали прочную хемосорбцию, измеренную как разность между начальной изотермой и второй изотермой, снятой после 10-минутного откачивания при комнатной температуре. Для данного образца отношение количества адсорбированных молекул окиси углерода к количеству адсорбированных молекул водорода, как правило, несколько больше единицы, но колеблется вплоть до приблизительно 1,5. Если один из металлических компонентов при этом представляет собой металл IB группы, из-за отсутствия достаточных данных о хемосорбционных свойствах системы нельзя детально оценить относительные преимущества водорода или окиси углерода для определения металла VIII группы на поверхности. Тем не менее из общих соображений об известном непостоянстве стехиометрии хемосорбции окиси углерода и несколько большей способности окиси углерода, чем водорода, хемосорбироваться на металлах VIII группы, можно заключить, что применение водорода предпочтительнее.

### Вспомогательные исследования

В данном разделе рассматривается определение таких свойств, которые могут зависеть от природы взаимодействия адсорбат—адсорбент и которые могут дать сведения о природе атома металла, связанного с частицами адсорбата. Это особенно важно для дисперсных биметаллических катализаторов, оба компонента которых количественно существенно не отличаются по своим хемосорбционным свойствам. Например, вряд ли можно с помощью простых измерений поглощения газа (как это описано выше для системы переходный металл—металл IB группы) исследовать катализатор, содержащий 2 металла VIII группы, которые прочно хемосорбируют водород или окись углерода.

Результаты определения, получаемые с помощью рассмотренных далее методов, в очень большой степени зависят от физической формы катализатора, так как последняя определяет доступность поверхности металла.

Поскольку такого рода данных получено очень мало, мы в основном рассмотрим возможные пути подхода к решению вопроса.

*ИК-спектроскопия.* В случае дисперсных катализаторов на

таких носителях, которые достаточно прозрачны в ИК-области спектра, например  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изучение ИК-спектров некоторых подходящих адсорбатов, например окиси углерода или окиси азота, обычно оказывается полезным диагностическим средством, так как известно, что основные характеристики спектра поглощения довольно чувствительны к природе металла. Например, диапазон частот, приписываемых колебанию связи C—O, для линейной формы адсорбированной окиси углерода на некоторых восстановленных металлических катализаторах, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , находится в интервале  $4,72$ — $5,05$  мкм ( $2120$ — $1980$   $\text{cm}^{-1}$ ), в то время как полосе, обусловленной мостиковой формой, соответствует интервал  $5,10$ — $5,46$  мкм ( $1960$ — $1830$   $\text{cm}^{-1}$ ) [142—145]. Следовательно, детальная структура полос поглощения, по крайней мере в благоприятных условиях, отражает некоторые особенности состава поверхности. Общие вопросы метода ИК-спектроскопии в приложении к нанесенным дисперсным металлическим катализаторам изложены Литтлом [146]. Получить ИК-спектры массивных металлических образцов с открытой поверхностью значительно сложнее [126, 147].

Некоторые возможности метода иллюстрирует исследование адсорбции окиси углерода на катализаторах Pd—Ag/ $\text{SiO}_2$  [148]. На нанесенном палладии и нанесенном сплаве палладия с серебром наблюдались три полосы поглощения окиси углерода: при  $4,85$  мкм ( $2060$   $\text{cm}^{-1}$ );  $5,10$  мкм ( $1960$   $\text{cm}^{-1}$ ) и  $5,21$  мкм ( $1920$   $\text{cm}^{-1}$ ). Полоса при  $4,85$  мкм, приписанная линейной форме адсорбированной окиси углерода, на палладии относительно слаба, а на биметаллических катализаторах становится преобладающей. Две другие полосы, приписанные мостиковой форме окиси углерода, очень слабы в спектрах биметаллических катализаторов. Объясняется такая зависимость следующим образом: два рассматриваемых металла, как и можно было ожидать, образуют сплав. В результате с разбавлением палладия и соответствующим увеличением содержания на поверхности серебра доля поверхностных атомов палладия в виде соседних пар (мостиковая форма окиси углерода) падает значительно быстрее, чем снижается сама концентрация палладия на поверхности (линейная форма окиси углерода). Очевидно, что это существенно отличается от того случая, при котором частицы сплава не образуются.

*Электронная спектроскопия.* Методом ЭСХА измерен химический сдвиг линии C (1s) окиси углерода, адсорбированной на напыленных пленках вольфрама и молибдена [64]; по-видимому, дальнейшие исследования с другими металлами должны выявить зависимость химического сдвига углерода от природы металла.



**Дифференциальный анализ водорода.** Данный метод, описанный Холлом и Лютинским [149], основан на зависимости реакционной способности водорода при его обмене с дейтерием от природы поверхности, на которой он находится. Пока этот способ использовался только для выявления форм водорода, связанного на металле и на окисле применительно к нанесенной платине, однако метод может оказаться полезным и для выявления различий в реакционной способности поверхности разных металлов при достаточно низкой температуре реакции. Этот метод использовался также для идентификации данных по программированной термодесорбции форм водорода, адсорбированного на дисперсной платине (платиновой черни) [150].

**Программированная термодесорбция.** Температура, необходимая для десорбции газа с металлической поверхности, зависит от энергии связи газа с поверхностью. Для чистых металлических образцов отдельные пики спектра термодесорбции часто прилисаются разным типам поверхностных адсорбционных центров. Сводка таких данных приведена Хейурдом [151]. Авторы работы [152] изучали программированную термодесорбцию водорода с дисперсного платинового катализатора (платиновой черни) [152], а в обзоре [153] описана методика исследования таких образцов, предусматривающая десорбцию в поток газ-носителя. По-видимому, возможные изменения десорбционного спектра, полученного для разных газов, например окиси углерода, водорода или азота, могут дать сведения о поверхностном составе катализаторов на основе сплавов. Хотя чаще исследуют металлические образцы без носителя, в благоприятных условиях можно изучать и нанесенные металлы [33]; при этом весьма полезно сочетать этот метод и ИК-спектроскопию.

**Изменения работы выхода.** Изменение работы выхода как следствие адсорбции газа может дать сведения о составе поверхности, если известно, что эти изменения для двух чистых компонентов биметаллического катализатора значительно отличаются. Надежнее всего использовать метод для выяснения распределения компонентов сложной системы. Захтлер и сотр. [132, 135] применили фотоэлектрический метод для изучения адсорбции окиси углерода на различных металлических пленках, а Уоллей и др. [154] использовали диодный метод, исследуя адсорбцию окиси углерода на пленках Pd—Ag.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Microprobe Analysis (C. A. Anderson, ed.), Wiley, New York, 1973.
2. Phillips V. A., Lifshin E., Ann. Rev. Mat. Sci., 1, 1 (1971).
3. Yoyner R. W., Somorjai G. A., Specialist Periodical Reports Chem. Soc., 2, 1 (1973).

4. Duke C. B., LEED: Surface Structure of Solids (M. Laznicka, ed.), Prague, Vol. 2, 1972, p. 125.
5. Pendry J. B., LEED: Surface Structure of Solids (M. Laznicka, ed.), Prague, Vol. 2, 1972, p. 305.
6. Duke C. B., Tucker C. W., Surface Sci., 24, 31 (1971).
7. Pendry J. B., J. Phys. (C), 2, 2273, 2283 (1969).
8. Strozier J. A., Jones R. O., Phys. Rev. (B), 3, 3228 (1971).
9. Beeby J. L., J. Phys. (C), 1, 82 (1968).
10. Duke C. B., Anderson J. R., Tucker C. W., Surface Sci., 19, 117 (1970).
11. Jepsen D. W., Marcus P. M., Jona F., Phys. Rev. Letters, 26, 1365 (1971); Phys. Rev. (B), 5, 3933 (1972).
12. Tong S. Y., Rhodin T. N., Phys. Rev. Letters, 26, 711 (1971).
13. MacDonald N. C., Appl. Phys. Letters, 16, 76 (1970).
14. Crewe A. V., Wall J., Welter L. M., J. Appl. Phys., 39, 5861 (1968).
15. Crewe A. V., Wall J., Optik, 5, 461 (1970).
16. Crewe A. V., Lim P. S. D., 8th Intern. Congr. on Electron Microscopy, (J. V. Sanders, D. J. Goodchild, eds), The Australian Academy of Science, Canberra, Vol. 1, 1974, p. 38.
17. Crewe A. V., Progress in Optics, 11, 223 (1973).
18. Crewe A. V., Wall J., Langmore J., Science, 168, 1338 (1970).
19. Brammer I. S., Dewey M. A. P., Specimen Preparation for Electron Microscopy, Blackwell, Oxford, 1966.
20. Kay D., Techniques for Electron Microscopy, Blackwell, Oxford, 1961.
21. Anderson J. R., Baker B. G., Sanders J. V., J. Catalysis, 1, 443 (1962).
22. Moss R. L., Platinum Metals Rev., 11, 141 (1967).
23. Hashimoto H., Kumao A., Hino K., Yotsumoto H., Ono A., Japan J. Appl. Phys., 10, 1115 (1971).
24. Hashimoto H., Kumao A., Hino K., Endoh H., Yotsumoto H., Ono A., J. Electron Microscopy, 22, 123 (1973).
25. Hashimoto H., Kumao A., Endoh H., Ono A., 8th Intern. Congr. on Electron Microscopy (J. V. Sanders, D. J. Goodchild, eds), The Australian Academy of Science, Canberra, Vol. 1, 1974, p. 244.
26. Flynn P. C., Wanke S. E., Turner P. S., J. Catalysis, 33, 233 (1974).
27. Ellis W. P., Schwoebel R. L., Surface Sci., 11, 82 (1968).
28. Henzler M., Surface Sci., 19, 159 (1970); 22, 12 (1970).
29. Perdureau J., Rhead G. E., Surface Sci., 24, 555 (1971).
30. Houston J. E., Park R. L., Surface Sci., 26, 269 (1971).
31. Bauer E., Techniques of Metals Research, Vol. 2, Part 2 (R. F. Bunshah, ed.), Interscience, New York, 1969, p. 502.
32. van Hardeveld R., van Montfoort A., Surface Sci., 4, 396 (1966).
33. Cormack D., Moss R. L., J. Catalysis, 13, 1 (1969).
34. Anderson J. R., Advan. Catalysis, 23, 1 (1973).
35. Burhop E. H. S., The Auger Effect and Other Radiationless Transitions Cambridge Univ. Press, 1952.
36. Sewell P. B., Mitchell D. F., Cohen M., Developments in Appl. Spect., 7A, 61 (1969).
37. Park R. L., Houston J. E., Schreiner D. G., Rev. Sci. Instr., 41, 1810 (1970). Парк Р. Л., Хаустон Дж. Е., Шрайнер Д., Приборы для научных исследований, № 12, 115 (1970).
38. Tracy J. C., Appl. Phys. Letters, 19, 353 (1971).
39. Houston J. E., Park R. L., J. Chem. Phys., 55, 4601 (1971).
40. Houston J. E., Park R. L., J. Vac. Sci. Tech., 9, 579 (1972).
41. Houston J. E., Park R. L., J. Vac. Sci. Tech., 8, 91 (1971).
42. Houston J. E., Park R. L., Solid State Comm., 10, 91 (1972).
43. Tracy J. C., J. Appl. Phys., 43, 4164 (1972).
44. Chung M. F., Jenkins L. H., Surface Sci., 22, 479 (1970).
45. Coghlan W. A., Clausing R. E., Atomic Data, 5, 317 (1973).

46. *Perdereau M.*, Surface Sci., **24**, 239 (1971).
47. *Palmberg P. W., Rhodin T. N.*, J. Appl. Phys., **39**, 2425 (1968).
48. *Weber R. E., Johnson A. L.*, J. Appl. Phys., **40**, 314 (1969).
49. *Palmberg P. W.*, Anal. Chem., **45**, 549A (1973).
50. *Wagner C. D.*, Anal. Chem., **44**, 1050 (1972).
51. *Vrakking J. J., Meyer F.*, Surface Sci., **35**, 34 (1973).
52. *Glupe G., Mehlhorn W.*, Phys. Letters, **25A**, 274 (1967); J. Phys. (Paris), Colloq., **4**, 40 (1971).
53. *Bishop H. E.*, Brit. J. Appl. Phys., **18**, 703 (1967); *Bishop H. E., Riviere J. C.*, J. Appl. Phys., **40**, 1740 (1969).
54. *Gallon T. E.*, Surface Sci., **17**, 486 (1969).
55. *Palmberg P. W., Rhodin T. N.*, J. Appl. Phys., **39**, 2425 (1968).
56. *Jackson D. C., Gallon T. E., Chambers A.*, Surface Sci., **36**, 381 (1973).
57. *Christmann K., Ertl G.*, Surface Sci., **33**, 254 (1972).
58. *Ertl G., Kuppers J.*, J. Vac. Sci. Tech., **9**, 829 (1972).
59. *Harris L. A.*, Surface Sci., **15**, 17 (1969).
60. *Bowman R., Biloen P.*, Surface Sci., **41**, 384 (1974).
61. *Bowman R., Toneman L. H., Holscher A. A.*, Surface Sci., **35**, 8 (1973).
62. *Bowman R., Toneman L. H., Holscher A. A.*, Vacuum, **23**, 163 (1973).
63. *Brundle C. R., Roberts M. W.*, Proc. Roy. Soc., **A331**, 383 (1972).
64. *Atkinson S. J., Brundle C. R., Roberts M. W.*, J. Electron Spect. Related Phenom., **2**, 105 (1973).
65. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Нохансон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен Б.*, Электронная спектроскопия, М., «Мир», 1971.
66. *Turner D. W.*, Phys. Methods in Advan. Inorg. Chem. (H. A. O. Hill P. Day, eds), Interscience, London, 1968, p. 74.
67. *Delgass W. N., Hughes T. R., Fadley C. S.*, Catalysis Rev., **4**, 179 (1971).
68. *Weber R. E., Peria W. T.*, J. Appl. Phys., **38**, 4355 (1967).
69. *Gerlach R. L., Houston J. E., Park R. L.*, Appl. Phys. Letters, **16**, 179 (1970).
70. *Morrison J., Lander J. J.*, Bull. Am. Phys. Soc., II, **13**, 945 (1968).
71. *Вей, Колдуэлл*, Приборы для научных исследований, № 8, 92 (1969).
72. *Тейлор*, Приборы для научных исследований, № 6, 43 (1969).
73. *Кьюэтт, Симпсон*, Приборы для научных исследований, № 1, 106 (1967).
74. *Хафнер, Симпсон, Кьюэтт*, Приборы для научных исследований, № 1, 34 (1968).
75. *Simpson J. A., Kuyatt C. E.*, J. Appl. Phys., **37**, 3805 (1966).
76. *Синсон*, Приборы для научных исследований, № 12, 63 (1964).
77. *Klemperer O.*, Reports Prog. Phys., **28**, 77 (1965).
78. *Harrowes G. A.*, Rev. Sci. Inst., **26**, 850 (1955).
79. *Yarnold G. D., Bolton H. C.*, J. Sci. Inst., **26**, 38 (1949).
80. *Hughes A. L., Rojansky V.*, Phys. Rev., **34**, 284 (1929).
81. *Теодоридис, Паолини*, Приборы для научных исследований, № 3, 38 (1968).
82. *Hughes A. L., McMillen J. H.*, Phys. Rev., **34**, 291 (1929).
83. *Rogers F. T., Horton C. W.*, Rev. Sci. Inst., **14**, 216 (1943).
84. *Schultz G. J.*, Phys. Rev., **125**, 229 (1962).
85. *Marmet P., Kerwin L.*, Can. J. Phys., **38**, 787 (1960).
86. *Clarke E. M.*, Can. J. Phys., **32**, 764 (1954).
87. *Мармет, Моррисон, Синглерд*, Приборы для научных исследований, № 2, 95, (1962).
88. *Рейнольдс, Шерб*, Приборы для научных исследований, № 3, 38, (1967).
89. *Паолини, Теодоридис*, Приборы для научных исследований, № 5, 3, (1967).
90. *Rogers F. T.*, Rev. Sci. Inst., **22**, 723 (1951).
91. *Purcell E. M.*, Phys. Rev., **54**, 818 (1938).
92. *Сар-Эль*, Приборы для научных исследований, № 9, 10 (1967).

93. *Симпсон*, Приборы для научных исследований, № 12, 36 (1961).
94. *Coulton M.*, RCA Rev., **26**, 217 (1955).
95. *Schultz G. J.*, J. Appl. Phys., **31**, 1134 (1960).
96. *Fox R. E., Hickam W. M., Grove D. J., Kjeldaar T.*, Rev. Sci. Inst., **26**, 1101 (1955).
97. *Hickam W. M., Fox R. E.*, J. Chem. Phys., **25**, 642 (1956).
98. *Huchital D. A., Rigden J. D.*, Appl. Phys. Letters, **16**, 348 (1970).
99. *Staub P.*, J. Phys. (C), **5**, 484 (1972).
100. *Ли*, Приборы для научных исследований, № 7, 115 (1973).
101. *Болдуин, Фридман*, Приборы для научных исследований, № 4, 55 (1967).
102. *Metherell A. J. F., Cook R. F.*, Optik, **34**, 535 (1972).
103. *Helmer J. C., Weichert N. H.*, Appl. Phys. Letters, **13**, 266 (1968).
104. *Fadley C. S., Miner C. E., Hollander J. M.*, Appl. Phys. Letters, **15**, 223 (1969).
105. *Palmberg P. W., Bohn G. K., Tracy J. D.*, Appl. Phys. Letters, **15**, 254 (1969).
106. *Socha A. J.*, Surface Sci., **25**, 147 (1971).
107. *Kane P. F., Larrabee G. B.*, Ann. Rev. Mat. Sci., **2**, 33 (1972).
108. *Liebl H. J., Herzog R. E. K.*, J. Appl. Phys., **34**, 2893 (1963).
109. *Barrington A. E., Herzog R. E. K., Poschenrieder W. P.*, Progr. in Nuclear Energy, Series IX, Anal. Chem., Pergamon, Oxford, Vol. 7, 1966, p. 243.
110. *Anderson C. A.*, Internat. J. Mass. Spect. Ion. Phys., **2**, 61 (1969).
111. *Liebl H.*, J. Appl. Phys., **38**, 5277 (1967).
112. *Costaing R., Slodzian G.*, J. Microscopie, **1**, 395 (1962).
113. *Slodzian G.*, Ann. Phys., **9**, 591 (1964).
114. *Anderson C. A., Hinthorne J. R.*, Science, **175**, 853 (1972).
115. *Anderson C. A., Hinthorne J. R.*, Anal. Chem., **45**, 1421 (1973).
116. *Smith D. P.*, Surface Sci., **25**, 171 (1971).
117. *Goff R. F., Smith D. P.*, J. Vac. Sci. Tech., **7**, 72 (1970).
118. *Strehlow W. H., Smith D. P.*, Appl. Phys. Letters, **13**, 34 (1968).
119. *Tsong I. S. T.*, Phys. Stat. Sol. (a), **7**, 451 (1971).
120. *Tsong I. S. T., McLaren A. C.*, Nature, **248**, 43 (1974).
121. *Frauenfelder H.*, The Mössbauer Effect, Benjamin, New York, 1963.
122. *Вергхейм Г.*, Эффект Мессбауэра. Принципы и применение, М., «Мир», 1966.
123. *Delgass W. N., Boudart M.*, Catalysis Rev., **2**, 129 (1969).
124. *Hobson M. C.*, Advan. in Coll. and Interface Sci., **3**, 1 (1971).
125. *Mössbauer Effect Methodology* (I. J. Gruverman, ed.), Plenum Press, New York, Vols 1-7, 1965-1971.
126. *Little L. H.*, Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 490.
127. *Bartholomew C. H., Boudart M.*, J. Catalysis, **29**, 278 (1973).
128. *Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lundquist R. H.*, Phys. Rev., **142**, 327 (1966).
129. *Fowler R. H.*, Phys. Rev., **38**, 45 (1931).
130. *Rivière J. C.*, Solid State Surface Sci., **1**, 179 (1969).
131. *Herring C., Nichols M. H.*, Rev. Mod. Phys., **21**, 185 (1949).
132. *Bowman R.*, Ph. D. Thesis, Univ. of Leiden, 1970.
133. *Maire G., Anderson J. R., Johnson B. B.*, Proc. Roy. Soc., **A320**, 227 (1970).
134. *Shelton H.*, Phys. Rev., **107**, 1553 (1957).
135. *Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H.*, J. Catalysis, **4**, 654 (1965).
136. *Bowman R., Sachtler W. M. H.*, J. Catalysis, **26**, 63 (1972).
137. *van der Plank P., Sachtler W. M. H.*, J. Catalysis, **12**, 35 (1968).
138. *Ponec V., Sachtler W. M. H.*, J. Catalysis, **24**, 250 (1972).
139. *Sinfelt J. H., Carter J. L., Yates D. L.*, J. Catalysis, **24**, 283 (1972).
140. *Sinfelt J. H.*, J. Catalysis, **29**, 308 (1973).

141. Anderson J. H., Conn P. J., Brandenberger S. G., J. Catalysis 16, 326 (1970).  
 142. Eischens R. P., Francis S. A., Pliskin W. A., J. Phys. Chem., 60, 194 (1956).  
 143. Blyholder G., Neff L. O., J. Phys. Chem., 66, 1464 (1962).  
 144. Smith A. W., Quets J. M., J. Catalysis, 4, 163, 172 (1965).  
 145. Querra C. R., Schulman J. H., Surface Sci., 7, 229 (1967).  
 146. Литта Л., Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., «Мир», 1969.  
 147. Pritchard J., Specialist Periodical Reports Chem. Soc., 1, 222 (1972).  
 148. Soma-Noto Y., Sachtler W. M. H., J. Catalysis, 32, 315 (1974).  
 149. Hall W. K., Lutinskii F. E., J. Catalysis, 2, 518 (1963).  
 150. Tsuchiya S., Amenomiya Y., Cvetanovic R. T., J. Catalysis, 20, 1 (1971).  
 151. Hayward D. O., Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, ed.), Academic Press, London, Vol. 1, 1971, p. 225.  
 152. Tsuchiya S., Amenomiya Y., Cvetanovic R. J., J. Catalysis, 19, 245 (1970).  
 153. Cvetanovic R. J., Amenomiya Y., Advan. Catalysis, 17, 103 (1967).  
 154. Whalley L., Thomas D. H., Moss R. L., J. Catalysis, 22, 302 (1971).  
 155. White C. W., Tolk N. H., Phys. Rev. Letters, 26, 486 (1971).  
 156. White C. W., Sims D. L., Tolk N. H., Science, 177, 481 (1972).  
 157. Clarke T. A., Mason R., Tescari M., Proc. Roy. Soc. A331, 321 (1972); Surf. Sci., 40, 1 (1973).

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

## Физические свойства основных металлов

Таблица I

Металл	Атомный вес $\alpha$	Кристаллическая структура $\beta$	Параметр решетки, $\text{нм}$ $\beta$	Кратчайшее расстояние между атомами, $\text{нм}$ $\beta$ , $\nu$	Т. пл., К	Т. кип., К	Плотность (при 293 К), $10^3 \text{ кг/м}^3$	Теплота атомизации (при 298 К), $\text{кДж/моль}$
Ag	107,87	г. ц. к.	0,408	0,288	1234	2485	10,50	290
Al	26,98	"	0,404	0,286	1033	2740	2,70	314
Au	196,97	"	0,407	0,288	1336	3239	19,32	345
Ba	137,34	о. ц. к.	0,501	0,434	998	1413	3,51	176
Be	9,01	г. ц. у.	0,228; 0,357	0,225	1551	3243	1,85	321
Ca	40,08	г. ц. к.	0,557	0,393	1118	1760	1,55	193
Cd	112,40	г. ц. у.	0,297; 0,561	0,297; 0,329	594	1058	8,65	113
Ce	140,12	г. ц. у.	0,365; 0,596	0,363	1068	3741	6,78	356
Co	58,93	г. ц. к.	0,355	0,251	1768	3173	8,90	440
Cr	52,00	г. ц. к.	0,289	0,249	2163	2755	7,19	338
Cs	132,91	о. ц. к.	0,613	0,524	302	963	1,87	79
Cu	63,54	г. ц. к.	0,361	0,255	1356	2868	8,96	343
Fe	55,85	о. ц. к.	0,286	0,248	1808	3273	7,87	405
Hf	178,49	г. ц. у.	0,320; 0,508	0,316	2120	5670	13,29	(680)
Ir	192,2	г. ц. к.	0,383	0,271	2683	4800	22,42	692
K	39,10	о. ц. к.	0,531	0,462	337	1047	0,862	90
La	138,91	г. ц. у.	0,372; 0,606	0,371	1193	1590	6,19	369
Li	6,94	о. ц. к.	0,350	0,303	452	1584	0,534	156
Mg	24,31	г. ц. у.	0,321; 0,521	0,320	924	1380	1,74	151
Mn	54,94	Сложная	0,314	0,272	1517	2370	7,20	286
Mo	95,94	о. ц. к.	0,314	0,272	2883	5833	10,22	655

Продолжение табл. 1

Металл	Атомный вес <sup>3)</sup>	Кристаллическая структура б	Параметр решетки, нм б	Кратчайшее расстояние между атомами, нм б, в	Т. пл., К	Т. кип., К	Плотность (при 293 К), 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	Теплота атомизации (при 293 К), кДж/моль
Nb	92,91	"	0,329	0,285	2741	5200	8,57	775
Ni	58,71	г. ц. к.	0,352	0,249	1726	3005	8,90	426
Os	190,2	г. п. у.	0,273; 0,431	0,270	3273	5273	22,57	730
Pb	207,19	г. ц. к.	0,495	0,349	601	2017	11,35	155
Pd	106,4	"	0,388	0,275	1825	3200	12,02	390
Pt	195,09	"	0,392	0,277	2042	4100	21,45	511
Rb	85,47	о. ц. к.	0,570	0,487	312	961	1,53	186
Re	186,2	г. п. у.	0,276; 0,445	0,274	3453	5900	21,02	792
Rh	102,91	г. ц. к.	0,380	0,268	2239	4000	12,41	578
Ru	101,07	г. п. у.	0,270; 0,427	0,267	2523	4173	12,41	670
Sn	118,69	Тетр.	0,582; 0,317	0,316	505	2539	7,28	302
Sr	87,62	г. ц. к.	0,605	0,430	1042	1657	2,54	164
Ta	180,95	о. ц. к.	0,330	0,285	3269	5698	16,60	775
Th	232,04	г. ц. к.	0,508	0,360	2053	4273	11,66	(560)
Ti	47,96	г. п. у.	0,295; 0,468	0,293	1948	3533	4,54	470
U	238,03	Сложная	0,302	0,263	1405	4091	18,95	525
V	50,94	о. ц. к.	0,316	0,274	2163	3273	6,12	504
W	183,85	"	0,266; 0,494	0,266; 0,291	3683	6200	19,30	846
Zn	65,37	г. п. у.	0,322; 0,512	0,319	692	1180	7,12	131
Zr	91,22	"			2125	3851	6,53	521

а На основе Углерода-12  
 б При комнатной температуре  
 в Для металлов с г. п. у. решеткой кратчайшее расстояние выражено средней величиной, если отношение осей не отличается больше чем на 3% от идеального значения.

Таблица 2

Работа выхода и первый потенциал ионизации некоторых металлов

Металл	Работа выхода		Первый потенциал ионизации	
	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
Ag	433	4,49	732	7,59
Al	400	4,15	577	5,98
Au	513	5,32	877	9,19
Ba	239	2,48	502	5,20
Be	377	3,91	890	9,22
Ca	261	2,71	586	6,07
Cd	398	4,13	866	8,98
Ce	425	4,40	632	6,55
Co	450	4,97	757	7,85
Cr	440	4,56	653	6,77
Cs	175	1,81	372	3,86
Cu	439	4,55	745	7,72
Fe	444	4,60	757	7,85
Hf	349	3,62		
Ir	480	5,0		
K	215	2,23	418	4,33
La	318	3,30	540	5,60
Li	232	2,40	519	5,38
Mg	351	3,64	736	7,63
Mn	386	4,00	715	7,41
Mo	406	4,21	703	7,29
Na	220	2,28	494	5,12
Nb	422	4,37	653	6,77
Ni	488	5,06	736	7,63
Os	439	4,55	841	8,72
Pb	383	3,97	711	7,37
Pd	480	4,98	803	8,32
Pt	523	5,42	858	8,89
Rb	205	2,12	397	4,11
Re	475	4,92		
Rh	459	4,76	741	7,68

Продолжение табл. 2

Металл	Работа выхода		Первый потенциал ионизации	
	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
Ru	450	4,66	732	7,59
Sn	425	4,40	707	7,33
Sr	264	2,74	548	5,68
Ta	406	4,21		
Th	334	3,46		
Tl	391	4,05	657	6,81
U	331	3,43		
V	413	4,28	649	6,73
W	439	4,55	792	8,10
Zn	407	4,22	908	9,41
Zr	396	4,10	669	6,93

Таблица 3

Поверхностная энергия некоторых металлов при температуре, близкой к точке плавления<sup>a</sup>

Металл	Поверхностная энергия $\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d\gamma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К	Металл	Поверхностная энергия $\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d\gamma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К
Ag	0,93	-0,13	Li	0,40	-0,30
Al	0,91	-0,135	Mg	0,57	
Au	1,13	-0,10	Mn	1,10	0
Ba	0,224	-0,095	Mo	2,25	
Be	1,10		Na	0,200	-0,05
Ca	0,337	-0,068	Nb	1,90	
Cd	0,56		Ni	1,80	
Co	1,89		Os	2,50	
Cr	1,70		Pb	0,48	-0,26
Cu	1,35	-0,18	Pd	1,50	
Fe	1,85		Pt	1,80	
Hf	1,65		Rb	0,078	
Ir	2,25		Rh	2,00	
K	0,101	-0,06	Ru	2,25	

Продолжение табл. 3

Металл	Поверхностная энергия $\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d\gamma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К	Металл	Поверхностная энергия $\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d\gamma/dT$ , мДж/м <sup>2</sup> ·К
Sn	0,575	-0,075	W	2,30	
Sr	0,290	-0,106	Zn	0,81	-0,25
Ti	1,60		Zr	1,40	
V	1,75				

<sup>a</sup> Wilson J. R., Metall. Rev., 10, 381 (1965).

Таблица 4

Магнитная восприимчивость и удельное сопротивление некоторых металлов

Металл	Магнитная восприимчивость (при комнатной температуре), $10^{-7}$ м <sup>3</sup> /кг·моль <sup>a</sup>	Удельное сопротивление (при 298 К), нОм·м	Металл	Магнитная восприимчивость (при комнатной температуре), $10^{-7}$ м <sup>3</sup> /кг·моль <sup>a</sup>	Удельное сопротивление (при 298 К), нОм·м
Ag	-2,45	16,1	Na	-2,01	42
Al	+2,07	26,77	Nb	+24,51	125
Au	-3,52	23,7	Ni	Ферромагнетик	68,7
Ba	+2,59		Os	+1,24	95,2
Be	-1,13	41,3	Pb	-2,89	206,6
Ca	+5,03	40,2	Pd	+71,3	108,2
Cd	-2,49	69,4	Pt	+25,38	106,2
Ce	+305,5	750	Rb	+2,14	125
Co	Ферромагнетик	62,7	Re	+8,50	193,2
Cr	+22,63	129,8	Rh	+13,96	45,3
Cs	+3,65	200	Ru	+5,43	76
Cu	-0,686	16,76	Sn	+0,390	110,9
Fe	Ферромагнетик	97,4	Sr	+11,56	230
Hf	+9,43	351	Ta	+19,36	124,5
Ir	+3,22	53,2	Th	+16,59	130,8
K	+2,62	61,5	Tl	+19,23	420
La	+14,83	57,0	U	+50,3	300
Li	+1,78	86	V	-32,1	250
Mg	+1,65	45,3	W	+7,42	56,5
Mn	+66,6	1850	Zn	-1,43	59,4
Mo	+11,19	52	Zr	+15,34	400,2

<sup>a</sup> В системе МКС; для перевода в единицы системы СГСМ приведенное значение следует разделить на  $4\pi \cdot 10^{-7}$ . Принято, что  $V = \mu_0(N+M)$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Некоторые методики приготовления металлических катализаторов

### 1. ПОРОШКИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*Adams R., Shriner R. L., J. Am. Chem. Soc., 45, 2171 (1923); MacKee D. W., J. Catalysis, 8, 240 (1967)*

В чашке или в химическом стакане смешивают раствор 4,2 г  $H_2PtCl_6$  в 10 мл воды с 40 г химически чистого  $NaNO_3$ , выпаривают досуха и нагревают до плавления на горелке Бунзена или Мекера. Смесь и расплав непрерывно перемешивают пирексовой трубкой, в которую вставлена термопара, соединенная с термоэлектрическим пирометром. Полученный расплав охлаждают и промывают водой до отрицательной реакции фильтрата на нитраты и нитриты. Остаток высушивают в эксикаторе и взвешивают для определения выхода.

Температуру плавления можно варьировать от минимально возможной, около 580, до приблизительно 950 К, однако с ее увеличением каталитическая активность продукта снижается. В большинстве случаев подходящей является температура около 700 К. Перед плавлением вещество может содержать комочки или их агрегаты, поэтому его лучше растереть.

Конечный продукт, представляющий собой окись платины, нередко сразу применяют в качестве катализатора гидрирования, тогда восстановление происходит в процессе реакции. Порошок металлической платины можно получить и отдельно, пропуская через трубку с окислом чистый водород при атмосферном давлении. Реакция восстановления сильно экзотермична, поэтому ее следует проводить осторожно, медленно, в течение нескольких часов (например, 8 ч), повышая температуру восстановления от комнатной до конечной. Кроме того, чтобы можно было осуществлять контроль за начальной стадией восстановления, удобно разбавлять водород инертным газом, например аргоном или гелием. Окончательное восстановление обычно проводят при 470—570 К. При этом происходит частичное спекание платиновых частиц, которое тем сильнее, чем выше температура восстановления.

Этим методом получают также порошки других платиновых металлов, в частности Rh, Ru и Ir из гидратов  $RhCl_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $H_2IrCl_6$ .

### 2. ПОРОШКИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*Carter J. L., Cusumano J. A., Sinjelt J. H., J. Catalysis, 20, 223 (1971); MacKee D. W., Norton F. J., J. Phys. Chem., 68, 481 (1964)*

В водной среде соединения платиновых металлов можно восстановить боргидридом натрия или гидразином, при этом осаждаются высокодисперсные металлические частицы. Удовлетворительные результаты дает восстановление следующих соединений:  $(NH_4)_2[PdCl_4]$ , гидратов  $RhCl_3$  и  $RuCl_3$  и  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

Восстановление проводят, добавляя по каплям 5%-ный раствор  $NaBH_4$  к раствору соответствующего соединения при перемешивании. Если используется 85%-ный раствор  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , реакция протекает интенсивнее и осадить металл труднее. Осадок металла тщательно промывают водой, чтобы удалить примеси, и сушат при 370 К. Металлические частицы в значительной степени окислены, о способах их восстановления говорится в методике 1.

Данный метод можно использовать для получения порошка сплава Pt—Ru; осаждение проводят из смешанного раствора. *Примечание.* См. сноски на стр. 205 и 228.

### 3. НИКЕЛЬ — МЕДНЫЙ ПОРОШОК

*Best R. J., Russel W. W., J. Am. Chem. Soc., 76, 838 (1954)*

Требуемые количества  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (чистые для анализа) растворяют в воде и разбавляют до концентрации приблизительно 5 г NiO и CuO на 100 мл воды. К интенсивно перемешиваемому раствору при комнатной температуре добавляют первую порцию порошка  $NH_4HCO_3$  (реактивный) до образования не исчезающего помутнения, после чего быстро прибавляют вторую порцию  $NH_4HCO_3$  в расчете 2,2 моль на моль металла.

После 10-минутного перемешивания осадок оставляют на ~12 ч, после чего промывают декантацией горячей водой до получения бесцветных промывных вод; при этом удаляется основное количество нитрат-ионов. Аккуратно слив остатки промывной воды, осадок высушивают сначала на паровой бане до пастообразного состояния, а затем 24 ч в сушильном шкафу при 380 К. Высушенный осадок измельчают и прокалывают точно 4 ч при 670 К, тщательно следя за температурой, растирают

в агатовой ступке и просеивают. Диаметр полученных гранул составляет 4—5 мм.

Катализатор восстанавливают сухим очищенным водородом, подаваемым со скоростью 22 мл/мин, постепенно (в течение ~8 ч) поднимаемая температура до 770 К. По достижении указанной температуры скорость подачи водорода увеличивают вдвое, и процесс продолжают до тех пор, пока количество воды, улавливаемой в трубке с ангидроном за 15 мин, будет меньше 0,1 мг.

Описанный метод также применим для раздельного получения порошков никеля или меди.

Содержание примесей можно снизить, используя посуду из моель-металла и самым тщательным образом очищенную воду {см. *Hall W. K., J. Phys. Chem.*, **62**, 816 (1958)}.

#### 4. СКЕЛЕТНЫЙ НИКЕЛЬ (НИКЕЛЬ РЕНЕЯ)

*Adkins H., Billica H. R., J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 695 (1948); *Billica H. R., Adkins H., Organic Syntheses Collective Vol. 3* (E. C. Horning, ed.), Wiley, New York (1955), p. 176; *Freel J., Pieters W. J. M., Anderson R. B., J. Catalysis*, **14**, 247 (1969)

В 2-литровой колбе Эрленмейера, снабженной мешалкой из нержавеющей стали и термометром, растворяют 160 г NaOH в 600 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают, интенсивно перемешивая, до 323 К на ледяной бане со сливным сифоном, после чего небольшими порциями в течение 25—30 мин прибавляют 125 г никель-алюминиевого сплава. Температуру поддерживают в пределах  $323 \pm 2$  К, регулируя скорость добавления сплава к раствору и добавляя лед в баню. Когда весь сплав добавлен, суспензию выдерживают еще 50 мин при осторожном перемешивании. Баню со льдом обычно необходимо заменить на баню с горячей водой. После трехкратной промывки декантацией катализатор немедленно переносят в специальный сосуд для дальнейшей промывки. Этот сосуд представляет собой стеклянную трубку диаметром около 5 и длиной около 38 см с боковым отводом на расстоянии 6 см от верхнего незапаянного конца. Трубка плотно закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями, пробка удерживается зажимом. В одно отверстие пробки вставлена изолирующая втулка, через которую до самого дна трубки проходит ось мешалки из нержавеющей стали диаметром 6 мм. В другое отверстие также до дна вставлена стеклянная трубка диаметром 8 мм, по которой через запорный кран самотеком поступает дистиллированная вода из 5-литрового резервуара. Боковой отвод сосуда для промывки соединен резиновой трубкой с 5-литровой сливной емкостью, имеющей кран для спуска воды. Резервуар соединен с источником дистиллированной воды. Все соединения резино-

вых и стеклянных трубок следует надежно закрепить, чтобы они выдерживали применяемое избыточное давление.

Остаток катализатора смывают в трубку и трубку и резервуар почти полностью заполняют дистиллированной водой. Быстро завершают сборку прибора и наполняют его водородом так, чтобы все три емкости находились под избыточным давлением около 0,5 атм. Интенсивное перемешивание должно обеспечивать высоту слоя суспендированного катализатора на уровне 18—20 см. Через суспензию пропускают воду со скоростью приблизительно 250 мл/мин. Когда резервуар станет почти пустым, а сливная емкость почти заполнится, одновременно открывают запорный и сливной краны, так чтобы заполнение и слив воды происходили с одинаковой скоростью при неизменном давлении в системе.

Пропустив приблизительно 15 л воды, ее подачу прекращают, мешалку останавливают, давление стравливают и прибор разбирают. Воду с осевшего осадка декантируют, а осадок переносят в сосуд емкостью 250 мл с 95%-ным этиловым спиртом для центрифугирования. Перемешивая, но без встряхивания, три раза промывают катализатор 150 мл 95%-ного этилового спирта с центрифугированием после добавления каждой порции спирта. Таким же образом трижды промывают катализатор абсолютным этиловым спиртом; катализатор отделяют центрифугированием при скорости 200—1500 мин<sup>-1</sup> в течение 1—2 мин. Все указанные операции следует проводить как можно быстрее, активность катализатора при этом будет выше. Хранить катализатор необходимо при низкой температуре в закрытом сосуде с абсолютным этиловым спиртом. Общая продолжительность приготовления катализатора от начала добавления сплава до окончания процесса, включая установку образца в холодильник, не должна превышать 3 ч.

Выход катализатора составляет 75—80 мл (~62 г никеля и 7—8 г алюминия).

Получение скелетного железа и меди см. соответственно *Thomson A. F., Wyati S. B., J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2555 (1940) и *Stanfield J. A., Robbins P. E., Actes du Deuxieme Congres de Catalyse, Editions Technip, Paris* (1961), p. 2579.

#### 5. СТАБИЛИЗИРОВАННОЕ ПОРИСТОЕ ЖЕЛЕЗО ИЗ ПЛАВЛЕННОГО МАГНЕТИТА

*Larson A. T., Richardson C. A., Ind. Eng. Chem.*, **17**, 971 (1925); *Ciupeta F. G., Plank C. J., Catalysis*, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, Vol. 1, 1954, p. 315

Исходную смесь готовят из следующих порошкообразных сухих веществ: 187 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 9,2 г MgO, 1,3 г Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,21 г

$\text{KMnO}_4$ , 1,65 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1,2 г  $\text{SiO}_2$ . Сплавить смесь можно в индукционной печи (1820—1870 К), применяя тигель из относительно инертных тугоплавких веществ, например алунда. Однако при этом всегда происходит некоторая коррозия тигля, вызывающая изменение состава расплава, поэтому дуговое плавление предпочтительнее.

При дуговом плавлении расплав соприкасается с защитным слоем из неплавкого вещества (ср. работу Ларсона и Ричардсона). Используют охлаждаемые водой железные электроды, практически не влияющие на состав катализатора. Расплавы выливают в железную изложницу, дробят и рассеивают по фракциям. Восстановление проводят в токе водорода, как правило, при 700—800 К в течение нескольких часов.

Описанный метод можно применять и для других исходных смесей, различающихся как по количеству, так и по типу стабилизаторов и химических промоторов.

## 6. КОБАЛЬТОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ФИШЕРА—ТРОПША

*Ciapetta F. G., Plank C. J., Catalysis, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, Vol. 1, 1954, p. 315. Стора Н., Голямбек Н., Андерсон Р., Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, М., ИЛ, 1954*

В 500 мл воды диспергируют 100 г кизельгура и 6 г  $\text{MgO}$  и нагревают до кипения (А); 246 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 6,3 г  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1000 мл воды, доводят до 1300 мл и нагревают до кипения (Б); 92 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяют в 500 мл воды и доводят до кипения (В). При интенсивном перемешивании растворы А и В прибавляют к раствору Б, продукт отфильтровывают, тщательно отмывают от ионов натрия и сушат при 380 К. Высушенные кусочки измельчают и рассеивают для получения зерен нужного размера (например, 1,4—2,4 мм).

Восстановление катализатора, если оно необходимо, проводят в токе водорода (при объемной скорости около 3000 ч<sup>-1</sup>). Температуру восстановления поднимают от комнатной до 670 К за 2 ч и выдерживают катализатор при этой температуре еще 2 ч.

## 7. ПЛАТИНА — СИЛИКАГЕЛЬ (МЕТОД ПРОПИТКИ)

*Adams C. R., Benesi H. A., Curtis R. M., Meisenheimer R. G., J. Catalysis, 1, 336 (1962)*

Для получения конечного продукта, содержащего ориентировочно 2,5% Pt, достаточно прибавить 0,2 моль  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (19 мл) к 30 г силикагеля дэвисон 70, разбавить суспензию

дистиллированной водой до вязкого состояния, выпарить почти досуха (при постоянном перемешивании) на плитке и после высушивания при 390 К в течение 16 ч восстанавливать водородом при 480 К в течение 2 ч. По данным анализа, восстановленный образец содержит не более 0,03% Cl.

## 8. ПЛАТИНА — АЛЮМОСИЛИКАТ (МЕТОД СООСАЖДЕНИЯ)

*Weisz P. B., Filette V. J., Maatman R. W., Mower E. G., J. Catalysis, 1, 307 (1962)*

Растворяют 78 г  $\text{NaAlO}_2$  (действительный состав: 75%  $\text{NaAlO}_2$  10—15%  $\text{NaOH}$  и 10—15%  $\text{H}_2\text{O}$ ) в 275 мл воды (А), 113 г  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 275 мл воды (Б) и 0,55 г  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 70 мл воды (В). Растворы А и В сливают вместе, прибавляют раствор Б при комнатной температуре и кипятят смесь 7 ч с обратным холодильником, после чего фильтруют. Не высушивая, твердое вещество промывают большим избытком раствора  $\text{CaCl}_2$ , чтобы перевести алюмосиликат из натриевой формы в кальциевую, а затем сушат. По данным рентгенографического анализа, образуется алюмосиликат кальция 5А. Содержание Na (0,23%) указывает на почти полное (98,6%) образование Са-формы.

Образец содержит 0,31% Pt.

## 9. ПЛАТИНА — СИЛИКАГЕЛЬ (МЕТОД АДСОРБЦИИ)

*Benesi H. A., Curtis R. M., Sluder H. P., J. Catalysis, 10, 328 (1968)*

Сначала получают реагент А, представляющий собой водный раствор 0,01 М по  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  и 0,001 М по  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Первый комплекс можно приготовить из второго при помощи ОН-формы анионообменной смолы, например амберлита IRA-400.

Реагент А по каплям прибавляют к суспензии силикагеля дэвисон 70 в 0,001 М растворе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , пока не достигается требуемое значение pH, сохраняющееся в течение 10—20 мин. При pH 9,0 адсорбционному равновесию соответствует 0,30, при pH 8—0,12 ммоль  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в расчете на 1 г  $\text{SiO}_2$ .

После достижения равновесия осадок отфильтровывают, высушивают при 390 К по крайней мере 2 ч и восстанавливают водородом при 770 К.



### 10. ПЛАТИНА — ЦЕОЛИТ (МЕТОД АДСОРБЦИИ)

*Dalla Betta R. A., Boudart M.*, in "Proc. 5th Intern. Congress on Catalysis", J. W. Hightower, ed., North-Holland, Amsterdam, (1973), p. 1329

Множественным обменом цеолита линде NaY с водным раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  получают цеолит CaY с эквивалентной степенью обмена 0,8.

Платину в цеолит CaY вводят ионным обменом из водного раствора  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  до получения эквивалентной степени обмена, равной 0,12, что соответствует по спектрофотометрическим данным 1,97% Pt.

После промывки цеолит высушивают на воздухе, сначала при 370, затем при 620 К и восстанавливают водородом при 670 К.

### 11. НИКЕЛЬ — КИЗЕЛЬГУР (МЕТОД ПРОПИТКИ)

*Covert L. W., Connor R., Adkins H.*, J. Am. Chem. Soc., 54, 1651 (1932)

При получении никелевых катализаторов самым подходящим осадителем является карбонат аммония.

58 г химически чистого  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 80 мл дистиллированной воды, растирают 30—60 мин в ступке с 50 г промытой кислотой кизельгура до получения однородной массы, по консистенции близкой к вязкому смазочному маслу. Образовавшуюся смесь медленно прибавляют к раствору 34 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (химически чистый) в 200 мл воды. Полученный осадок фильтруют под вакуумом, промывают 100 мл воды в два приема и сушат ~ 12 ч при 380 К. Выход составляет 66 г. Продукт восстанавливают водородом при скорости тока газа 10—15 мл/мин и температуре 720 К в течение 1 ч.

### 12. НИКЕЛЬ — ОКИСЬ МАГНИЯ (МЕТОД ПРОПИТКИ)

*Salet G., Fininari A., Riganti V.*, J. Catalysis, 10, 307 (1968)

Катализатор получают пропиткой гранул MgO (предварительно сформованных и прокаленных на воздухе при 1720 К в течение 48 ч) 20%-ным водным раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Пропитку проводят в вакууме, смачивая гранулы MgO приготовленным раствором, массу сушат в течение ~ 12 ч при 390 К, прокачивают в токе воздуха 2—4 ч при 670 К и восстанавливают водородом.

### 13. НИКЕЛЬ — ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ (МЕТОД СООСЖДЕНИЯ)

*Земинский Н. Н., Кожуровский В.*, Вест., 57, 667 (1924); *Ciappetta F. G., Plank C. J.*, Catalysis, P. H. Emmett, ed., Reinhold, New York, Vol. 1 (1954), p. 315

В 3 л воды растворяют 454 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и раствор охлаждают до 278—283 К в бане со льдом. В 1 л воды растворяют 200 г NaOH и охлаждают до 278—283 К. Раствор щелочи по каплям в течение 1,5—2 ч добавляют к раствору нитрата алюминия при интенсивном перемешивании. В 600 мл воды растворяют 101 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , прибавляют 45 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и раствор охлаждают до 278—283 К. Раствор нитрата никеля прибавляют при интенсивном перемешивании к полученному ранее раствору. Отфильтровывают осадок, суспендируют его в 2 л воды, перемешивают 15 мин и снова фильтруют. Эту промывку повторяют шесть раз. Промытый отфильтрованный осадок разрезают на кубики и сушат на воздухе 16 ч при 480 К. Высушенный катализатор измельчают и рассеивают, выделяя фракцию 8—12 меш (1,4—2,4 мм). Восстановление проводят в токе водорода (скорость 2—5 л/ч) при 620 К в течение 16 ч, причем температуру поднимают от комнатной до 620 К за 3 ч.

### 14. КОЛЛОИДНЫЙ ПАЛЛАДИЙ

*Rampino L. D., Norg F. F.*, J. Am. Chem. Soc., 63, 2745 (1941)

К 12,5 мл 2%-ного водного раствора поливинилового спирта прибавляют 11 мл воды. Добавляют 1 мл раствора  $\text{PdCl}_2$  (1% Pd), а затем по каплям 0,5 мл 4%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; этого количества карбоната достаточно, чтобы перевести палладий в гидроксид и нейтрализовать присутствующую в растворе хлористоводородную кислоту. После этого можно добавить абсолютный этиловый спирт до получения 50%-ной смеси вода—спирт или просто разбавить водой, если используется катализатор в водной среде. Восстанавливают коллоидный катализатор встряхиванием с водородом.

## СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## К главе 1

- 1\*. Шопов Д., Андреев А., Химическая связь при адсорбции и катализе. I. Металлы, Изд-во Болг. АН, София, 1975.
- 2\*. Vlyholder G., J. Chem. Phys., **62**, 3193 (1975).
- 3\*. Боресков Г. К., Катализ, Новосибирск, «Наука», 1971.
- 4\*. Боресков Г. К., Основные формы каталитического действия, в сб. «Теоретические проблемы катализа», Новосибирск, 1977, стр. 5.
- 5\*. Preprints of VI Congr. Catalysis, London, 1976.
- 6\*. Contact catalysis (Z. G. Szabó, D. Kalló, eds), Vol. 1, Akadémiai Kiado, Budapest, 1976.
- 7\*. Хасин А. В., Катализ металлами, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **22**, № 5 (1977).

## К главе 2

- 1\*. Лурье А. А., Сорбенты и хроматографические носители, М., «Химия», 1972.
- 2\*. Томас Ч., Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, М., «Мир», 1973.
- 3\*. Кельцев Н. В., Основы адсорбционной техники, М., «Химия», 1976.
- 4\*. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Формирование поверхности пористых тел, в сб. «Катализаторы и каталитические процессы», Новосибирск, 1977, стр. 57.
- 5\*. Кольман-Иванов Э. Э., Таблетирование в химической промышленности, М., «Химия», 1976.
- 6\*. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Силикагель, его получение, свойства и применение, Киев, «Наукова думка», 1972.
- 7\*. Оккерсе К., в сб. «Структура и свойства адсорбентов и катализаторов», М., «Мир», 1973, стр. 233.
- 8\*. Iler A. K., Surface and Colloid Science, Vol. 6, 1973, Wiley, N. Y., p. 1—100.
- 9\*. Брек Д., Цеолитовые молекулярные сита, М., «Мир», 1976.
- 10\*. Цеолиты, их свойства, получение и применение, Труды I-ой Всес. конф. по цеолитам, Новосибирск, 1976.
- 11\*. Zeolite chemistry and catalysis (J. A. Rabo, ed.), Am. Chem. Soc., Washington, 1976.
- 12\*. Bolton A. P., Molecular Sieve Zeolites, in "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, Academic Press, N. Y., 1976.
- 13\*. Кольшшин Д. А., Михайлова К. К., Активные угли, справочник, Л., «Химия», 1972.
- 14\*. Конкин А. А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, М., «Химия», 1974.
- 15\*. Сокольский Д. В., Кузембава К. К., Кельман И. В., Влияние радиоактивного излучения на каталитические свойства твердых материалов, Успехи химии, **46**, 828, 1977.
- 16\*. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В., Физико-химические основы приготовления окисных катализаторов, Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, 1978.
- 17\*. Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А., Гаврилов В. Ю., Хуторянская А. У., Колл. журнал, **39**, 207 (1977).

## К главе 3

- 1\*. Helms C. R., J. Catalysis, **36**, 114 (1975).
- 2\*. Мейер К., Физико-химическая кристаллография, М., «Металлургия», 1972.
- 3\*. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б., Рошан Н. Р., Металловедение платиновых металлов, М., «Металлургия», 1975.
- 4\*. Холлэнд Л., Нанесение тонких пленок в вакууме, М., Госэнергоиздат, 1963.
- 5\*. Данилин Б. С., Вакуумное нанесение тонких пленок, М., «Энергия», 1967.
- 6\*. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М., Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, М., «Наука», 1972.
- 7\*. Палатник Л. С., Папиров И. И., Эпитаксиальные пленки, М., «Наука», 1971.
- 8\*. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А., Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, М., «Металлургия», 1974.
- 9\*. Clarke J. K. A., Selectivity in Catalysis by Alloys, Chem. Rev., **75**, 291 (1975).
- 10\*. Ponce V., Selectivity in Catalysis by Alloys, Catal. Rev., **11**, 41 (1975).
- 11\*. Sachtleir W. M. H., Chemisorption complexes on alloy surfaces, Catal. Rev., **14**, 193 (1976).
- 12\*. Adamson A. W., Physical Chemistry of Surface, Wiley, N. Y., 1977.
- 13\*. Савченко В. И., Химический состав поверхности спектрально-чистых Ni, Fe и Pt, Кинетика и катализ, **13**, 1583 (1972).

## К главе 4

- 1\*. Дзисько В. А., Удельная активность металлических катализаторов, Успехи химии, **43**, 977 (1974).
- 2\*. Боресков Г. К., Научные основы приготовления катализаторов, в сб. «Катализаторы и каталитические процессы», Новосибирск, 1977, стр. 29.
- 3\*. Боресков Г. К., Удельная каталитическая активность металлов, в сб. «Теоретические проблемы катализа», Новосибирск, 1977, стр. 113.
- 4\*. Moss R. L., Preparation and Characterization of Supported Metallic Catalysts, in "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, Academic Press, N. Y., 1976.
- 5\*. Contact Catalysis (Z. G. Szabó, D. Kalló, eds), Vol. 2, Akadémiai Kiado, Budapest, p. 11—102.
- 6\*. Preparation of Catalysts, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (Proceedings of the Intern. Symp.), Elsevier, Amsterdam—Oxford—New-York, 1976.
- 7\*. Слинкин А. А., Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов, Итоги науки. Физическая химия. Кинетика, т. 1, М., 1971.

## К главе 5

- 1\*. Buetzold R. C., Application of Molecular Orbital Theory to Catalysis, Advan. Catalysis, **25**, 1 (1976).
- 2\*. Хачатурян А. Г., Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, М., «Наука», 1974.
- 3\*. Кристиан Дж. У., Фазовые превращения, в сб. «Физическое металловедение», вып. 11, М., «Мир», 1968, стр. 227.

- 4\*. *Cahn J. W.*, Spinodal Decomposition, Trans. AIME, **242**, 166 (1968).  
 5\*. Sintering and Catalysis. Proc. 4th Int. Conf. Sinter. and Relat. Phenomena, Plenum Press, N. Y.—L. 1975.

## К главе 6

- 1\*. Contact Catalysis (Z. G. Szabó, D. Kalló, eds), Vol. 2, Akademiai Kiado, Budapest, 1976.  
 2\*. *Розберг Ф.*, Справочник по вакуумной технике и технологии, М., «Энергия», 1972.  
 3\*. *Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М.*, Методы анализа катализаторов нефтепереработки, М., «Химия», 1973.  
 4\*. *Сахаров А. Н.*, Весы в физико-химических исследованиях, М., «Наука», 1968.  
 5\*. *Арсланбекова В. А.*, Конструирование высокочувствительных весов для физико-химических исследований, М., «Наука», 1972.  
 6\*. *Козлов П. А.*, Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измененных материалов, Л., «Химия», 1974.  
 7\*. *Ковба Л. М., Трунов В. К.*, Рентгенофазовый анализ, Изд-во МГУ, 1976.  
 8\*. *Миркин Л. Н.*, Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм. Справочное руководство, М., «Наука», 1976.  
 9\*. *Cadenhead D. A., Wagner A. J.*, Microbalances in Adsorption and Catalysis, in "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, Academic Press, 1976.  
 10\*. *Selwood P. W.*, Chemisorption and Magnetization, Academic Press, N. Y., 1976.  
 11\*. Моделирование пористых материалов, под ред. А. П. Карнаухова, Новосибирск, 1976.  
 12\*. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинича, Изд-во МГУ, 1973.  
 13\*. *Боресков Г. К., Карнаухов А. П.*, Адсорбционный метод измерения величины поверхности в платинированных силикатах, ЖФХ, **26**, 1814 (1952).  
 14\*. *Буянова Н. Е., Карнаухов А. П.*, Состояние проблемы и методические подходы по определению активной поверхности и дисперсности многокомпонентных катализаторов, в сб. «Механизм и кинетика каталитических реакций», Новосибирск, 1977.  
 15\*. *Дубинин М. М.*, Поверхность и пористость адсорбентов, в сб. «Основные проблемы теории физической адсорбции», М., «Наука», 1970, стр. 251.  
 16\*. Surface Area Determination, L. Butterworths, 1970.  
 17\*. *Дубинин М. М.*, Адсорбция и пористость, изд-во Всес. Акад. хим. защиты, М., 1972.  
 18\*. Адсорбция и пористость, М., «Наука», 1976.

## К главе 7

- 1\*. *Козлов П. Г.*, Методы энергетического анализа электронных потоков, М., Атомиздат, 1971.  
 2\*. *Шульман А. Р., Фридрихов С. А.*, Вторичноэмиссионные методы исследования твердого тела, М., «Наука», 1977.  
 3\*. Contact Catalysis (Z. G. Szabó, D. Kalló, eds), Vol. 2, Akademiai Kiado, Budapest, 1976, p. 103—338.  
 4\*. Experimental Methods in Catalytic Research (R. V. Anderson, P. T. Dawson, eds), Vol. 2, 3, Academic Press, N. Y., 1976.  
 5\*. *Ertl G., Kippers J.*, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Weinheim Chemie, 1974.  
 6\*. *Парилис Э. С.*, Эффект Оже, Ташкент, Изд-во ФАН, 1969.

- 7\*. *Кораблев В. В.*, Электронная оже-спектроскопия, Л., Изд-во ЛПИ им. М. И. Калинина, 1973.  
 8\*. *Бейкер А., Беттеридж Д.*, Фотоэлектронная спектроскопия, М., «Мир», 1973.  
 9\*. *Немошкалеко В. В., Алешин В. Г.*, Электронная спектроскопия кристаллов, Киев, «Наукова думка», 1976.  
 10\*. *Херинг К., Никольс М.*, Термоэлектронная эмиссия, М., ИЛ, 1950.  
 11\*. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа, М., «Наука», 1973.  
 12\*. *Шиммель Г.*, Методика электронной микроскопии, М., «Мир», 1972.  
 13\*. *Спивак Г. В., Сепарин Г. В., Быков М. В.*, Растровая электронная спектроскопия, УФН, **99**, 635 (1969).  
 14\*. *Боровский Н. Б., Комаров Е. Я.*, Оценка возможности спектроскопии порового потенциала, УФН, **115**, 145 (1975).  
 15\*. Химические приложения мессбауэровской спектроскопии, М., «Мир», 1970.  
 16\*. *Фоменко В. С., Подчеряева Н. А.*, Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов (справочник), М., Атомиздат, 1975.  
 17\*. *Hobson M. C.*, Mössbauer Spectroscopy, in "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 2, Academic Press, N. Y., 1976.  
 18\*. *Боресков Г. К., Савченко В. И., Дадаян К. А., Иванов В. П., Булгаков Н. Н.*, Проблемы кинетики и катализа, **18**, 120 (1977); *Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И.*, Кинетика и катализ, **18**, 189 (1977); ДАН СССР, **230**, 635 (1976). [Исследования адсорбции кислорода на грани (100) никеля методами ЭОС, ДМЭ и др.].  
 19\*. *Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И., Egelhoff W. F., Weiberg W. H.*, Surf. Sci., **61**, 207 (1976); J. Catalysis, **48**, 261 (1977); *Ждан П. А., Боресков Г. К., Egelhoff W. F., Weinberg W. H.*, J. Catalysis, **45**, 281 (1976); Surf. Sci., **61**, 377 (1976); *Ждан П. А., Боресков Г. К., Боронин А. И., Egelhoff W. F., Weiberg W. H.*, Surf. Sci., **61**, 25 (1976); Chem. Phys. Letters, **44**, 528 (1976). [Исследования адсорбции O<sub>2</sub>, CO, NO и др. на (111) грани иридия методами ЭСХА, ДМЭ и др.].  
 20\*. Electron Spectroscopy: theories, techniques and applications, Brundie C. R. and Baker A. P. eds, N. Y., Academic Press, 1977.  
 21\*. *Morrison S. R.*, The chemical physics of surfaces, N. Y., Plenum Press, 1977.  
 22\*. *Якерсон В. И., Розанов В. В.*, Исследование каталитических систем методами термодесорбции и термохроматографии, Пробл. науки и техники, Физическая химия. Кинетика, т. 3, М., 1974.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алгезия металла на носителе 280  
 работа 280—281
- Адсорбция  
 азота 24, 25, 27, 335, 349, 385, 390, 411  
 активированная 332  
 аммиака 68, 70, 80, 81, 333  
 ароматических углеводородов 24  
 бензола 135  
 водорода 19, 24, 25, 202, 302, 310, 312, 317, 324, 335, 359, 361, 435  
 воды 63, 70, 74, 359  
 в парах 181, 184, 381  
 высокотемпературная 323, 324  
 изотермы 296, 305, 320, 325, 327, 348—350, 358, 381—386, 442  
 из растворов 180, 357 и сл.  
 инертных газов 93, 142, 152, 297, 335, 340, 349, 357  
 ионная 18, 43, 46, 184, 186, 189  
 и определение пористости 381 и сл.  
 — электропроводность 139  
 кислорода 24, 25, 65, 95, 166, 275, 306, 312, 317, 326, 360  
 кислот 189  
 красителей 358  
 металлоидов 24  
 механизм 182  
 ненасыщенных углеводородов 24, 283  
 окиси углерода 25, 195, 312, 316, 327, 331, 335, 443  
 олефинов 24, 25, 135  
 пиридина 72, 80, 81, 333  
 селена 25  
 селективность 300  
 серы 25  
 смешанная 46  
 стеариновой кислоты 358  
 ступенчатая 387  
 техника 337 и сл.  
 физическая 253, 295, 327, 337, 356, 381  
 яда на металле 173
- Азот, адсорбция 298  
 — на цеолите 88  
 ИК-спектры 443
- Активные центры катализаторов 35, 37, 62
- Алмаз, структура 111
- Алюминий  
 ионно-зондовый микроанализ 432  
 окись, адсорбционные свойства 65, 317  
 гидратированная форма 55, 57, 58  
 — ИК-спектры 443  
 — как носитель 47, 55, 74, 179, 189, 192, 198—202, 212, 214, 232, 241, 281, 283, 305, 310, 313, 324, 330, 375  
 — промотор 233, 235  
 — стабилизатор 231, 238, 331  
 — каталитическая активность 63  
 — кислотность 60  
 — корунд 56  
 — поверхность 41, 55, 62, 63, 201  
 — растворимость 46  
 — структура 55, 56, 185  
 свойства пленок 149  
 сплав с никелем 238  
 — — — серебром 163  
 структура поверхности 110  
 энергия притяжения атомов 252
- Алюмосиликат, действие облучения 81  
 как носитель 47, 185, 190, 202, 242, 283  
 каталитическая активность 78, 81  
 кислотность 80, 81  
 морфология 78  
 поверхность 80  
 получение гидрогеля 78  
 структура 78, 79
- Аммиак, адсорбция на цеолитах 88  
 каталитическое окисление 135
- Анальдим (цеолит), характеристика 86
- Аниаз (диокись титана), структура 66
- Ансамбли поверхностных атомов 29, 30
- Аргон, адсорбция 298  
 — на цеолитах 88  
 для очистки поверхности металлов 126
- Асбест, как носитель 193  
 модификации 96, 97
- Аттапульгит, как носитель 90
- Аэросил, дисперсность платины на 195  
 как носитель 217, 265  
 получение 51
- Баьерит, дегидратация 56  
 на поверхности скелетного никеля 239
- Бария карбонат как носитель 98  
 окись, как промотор 233  
 сульфат, как носитель 98
- Баррера P1 (цеолит), характеристика 86
- Бензол, адсорбция на цеолитах 88
- Бериллия окись как носитель 409
- Бёмит, дегидратация 56, 57  
 образование 64
- Бикитант (цеолит), характеристика 86  
 Блоха функция 17, 18
- Брюстерит (цеолит), характеристика 86
- n*-*изо*-Бутан, адсорбция 298  
 — на цеолитах 88
- 2-Бутил-1-гексилдиан, адсорбция на цеолитах 88
- Ванадий, адсорбция газов на 22, 301  
 восстановление из окиси 175  
 гидрид 302  
 поверхность 302  
*d*-характер металлической связи 17
- Весы в адсорбционных измерениях 352 и сл.
- Винтовые дислокации и каталитическая активность 130  
 на поверхности 130
- Виртуальные связывающие состояния 18
- Висмута сплав с серебром 163
- Вода, адсорбция на цеолитах 88  
 восстановление окислов 178  
 гидратная 176
- Водород, адсорбция 19, 24, 25, 202, 302, 310, 312, 317, 324, 335, 359, 361, 435  
 растворимость в металлах 302  
 хемосорбция 19, 24, 26, 65, 177, 217, 222, 300, 310, 318, 321, 328, 439
- Вольфрам, адсорбция газов на 25, 136, 301, 313, 443  
 восстановление из окислов 174, 175  
 кластеры 276  
 образование WO<sub>3</sub> на 136  
 окись, диспергирование 174  
 очистка от углерода 124  
 поверхность 301  
 свойства пленки 140, 143  
 теплота хемосорбции водорода на 22  
 термодесорбция 123  
 фасетирование поверхности 134, 136  
 электронная микроскопия граней 120, 121

- Восстановление водородом 308, 380, 454 и сл.  
 окислов металлов 171, 179
- Гафний, гидрид 302  
 изучение поверхности 301
- Гейландит (цеолит), характеристика 86
- Германий как подложка 282
- Гиббсит, дегидратация 56, 57
- Гистерезис адсорбционно-десорбционный 381 и сл.
- Гмелинит (цеолит), структура 84, 86
- Графит как носитель 90, 93, 146, 209, 253, 282, 409  
 плотность 91, 93, 94  
 получение 93  
 пористость 94  
 структура 93, 94
- Дикардит (цеолит), характеристика 86
- Дисперсность металлических катализаторов 173, 180, 181, 184, 212, 228, 364
- Диффузия к центру зерна носителя 182  
 на поверхности металлов 124, 131, 187, 222, 253  
 — — носителя 285  
 — — сплавов 154, 155, 158  
 объемная 154
- Дифракция медленных электронов 24, 26, 40, 41, 103  
 для изучения поверхности 109, 110, 125, 131, 136, 306, 347, 399, 401  
 — — вольфрама 122, 136  
 — — золота 110  
 — — иридия 110  
 — — никеля 127  
 — — платины 110, 131, 132
- Дифракция рентгеновских лучей 240, 243
- Железо, адсорбция газов на 23, 301, 313, 327  
 восстановление из окислов 175  
 высоко-зондовый микроанализ 432  
 катализаторы, биметаллические 242  
 — — восстановление водородом 224, 231  
 — — катионная адсорбция 211  
 — — на окисл алюминия 214, 222, 223  
 — — — силикате 222, 223  
 — — — цеолитах 222, 223  
 — — — пористые 231, 237, 457  
 — — порошок 228  
 — — приготовление 211, 232, 457  
 — — скелетные 238  
 структурные характеристики 222, 223, 234, 236  
 кластеры 277--278  
 намагниченность 377  
 поверхность 301, 327, 372, 377  
 промотирование 37  
 работа адгезии 280  
 растворимость в двуокиси титана 215  
 свойства пленки 140, 145, 281  
 синтез аммиака на 37  
 сплав с золотом 163  
 — — — марганцем 164  
 — — — никелем 164, 165  
 — — — хромом 164, 165
- Жисмондин (цеолит), характеристика 86
- Золото, восстановление водородом 179  
 изучение поверхности 301, 326, 361  
 катализаторы дисперсные 276, 291  
 — — — приготовление 205, 206, 228  
 — — — размер частиц 209, 210  
 пленки 145, 149, 260, 291  
 работа адгезии 280  
 сплавы с железом 163  
 — — — кадмием 163

- — — медью 162, 164, 165  
 — — — никелем 162, 163, 270  
 — — — платиной 155, 162, 165, 168  
 — — — платиной 155, 159, 165, 166  
 фасетирование поверхности 134  
 энергия критической атомов 252
- ИК-спектры адсорбатов 443 и сл.  
 аммиака 68, 80  
 метилового спирта 79  
 окиси углерода 25, 27, 155, 443  
 пиридина 80  
 и изучение кислотности 69, 72  
 — — — поверхности 41, 81, 211, 330, 353, 411, 443  
 окислов 46, 58, 60, 67, 75  
 платиновых катализаторов 187
- Индий, высоко-зондовый микроанализ 432  
 сплав с серебром 163
- Ионы, обмен на цеолитах 186, 187  
 рассеяние 432
- Иридий, адсорбция газов на 316, 326  
 восстановление из окислов 175  
 катализаторы 205  
 — биметаллические 242  
 — — восстановление 207, 209  
 — — дегидратация 209  
 — — дисперсные 291  
 — — ионный обмен 205  
 — — приготовление 206  
 — — размер частиц 209, 210  
 кластеры 277  
 мессбауэровские спектры 437  
 очистка от углерода 124  
 поверхность 301, 314, 316, 326, 361  
 термодесорбция 123  
 фасетирование поверхности 134
- Иттрий, адсорбция газов на 23
- Кабосил как носитель 51  
 получение 51
- Кадмий, сплав с золотом 163  
 — — — серебром 163
- Калий, окисл, адсорбция на 331  
 как промотор 231, 233, 235, 331
- Кальция алюминат как носитель 96  
 карбонат как носитель 98  
 окисл как промотор 233, 235
- Канкриант (цеолит), характеристика 86
- Касинит как носитель 90
- Карбоксил (-COOH), адсорбция на 388  
 поверхность 92
- Катализаторы, адсорбция на 333  
 биметаллические 184, 211, 269, 279, 328, 366, 444  
 бифункциональные 37  
 благородных металлов 205  
 дегидратация 180  
 дезактивация 172  
 дисперсные 138, 171, 183, 185, 281, 291, 441  
 измерение плотности 313  
 изомеризации 37  
 изучение ЭОСНА 430  
 коллоидные 230  
 многокомпонентные 240, 300  
 нанесенные 46, 375  
 пленочные 146, 150, 225, 251, 348, 408  
 пористые 231  
 Ревеля 171, 238  
 скелетные 171  
 содержание 236  
 состав поверхности 398 и сл.  
 спекание 91, 172, 178, 281, 289  
 топография 408
- Каталитическая активность 28, 31, 34, 35, 109, 130, 138  
 дисперсных металлов 173  
 модифицирование 282, 285, 291  
 окиси алюминия 63  
 подложки 145  
 платиновых катализаторов 198  
 полупроводников 284  
 скелетного никеля 239  
 сплавов 152, 153, 163, 166
- Кварц как подложка 225
- Кислотур как носитель 232, 460

- поверхность 53  
структура 53
- Кислотность активных углей 95  
алюмосиликатов 80, 81  
бренстедовская 46, 59, 62, 69, 76, 80, 81, 83, 89, 186, 211  
карбонатов металлов 76  
лионсовская 59, 60, 62, 69—72, 76, 80, 81, 83, 84, 89  
посетелей 185, 211  
платиновых катализаторов 186  
природных глины 90  
смешанных окислов 82, 83  
структура центров 82, 83  
сульфатов металлов 76  
хлоридов металлов 76  
цеолитов 89
- Кластеры в сплавах 29, 154  
координационное число 276  
магнитные свойства 277  
на поверхности пленок 145, 285  
смешанные 278  
строение 276
- Кобальт, адсорбция газов на 23, 301, 313, 327  
восстановление из окислов 175  
ионно-зондовый микроанализ 432  
катализаторы, биметаллические 242  
— восстановление водородом 221, 237  
— дисперсные 291  
— катионная адсорбция 211  
— на окиси алюминия 214, 222  
— — силикагеле 212, 222, 223  
— — цеолите 224  
— обмен лигандами 24  
— — поверхность 237  
— пористые 231, 237  
— порошки 228  
— приготовление 211, 232, 458  
— прокалывание 214  
— скелетные 238  
— структурные характеристики 222, 223  
— Фишера—Троша 458
- кластеры 277, 278  
комплекс с силикагелем 44  
намагниченность 377  
поверхность 301, 327, 372  
рентгеновское исследование 372  
*d*-характер металлической связи 17
- Крапы бессмазочные 339
- Крекинг кумола 81  
углеводородов 59
- Кремния двуокись, ИК-спектры 443  
как носитель 174, 185, 193, 202, 232, 280—283, 313, 322, 326, 379, 412, 441, 443  
— стабилизатор 231  
растворимость 46  
стекловидная 54  
структура 47, 49, 82
- Кремния карбид как носитель 96  
— растворимость металлов в 215  
— теплопроводность 96
- Криптон, адсорбция 298
- Кристаллиты идеальные 258  
механическая модель 260  
определение размера 367 и сл.  
равновесная форма 259  
структура 12, 13, 254—258, 264, 268, 276  
фасетирование 263  
энергия граней 253
- Ксенон, адсорбция 298  
на цеолитах 88
- Лантана гидрид 302
- Левинит (цеолит), структура 84, 86
- Ликвация поверхностная 165
- Линде L, A (цеолит), структура 84, 86, 87
- Линий, катализаторы дисперсные 276  
окись как промотор 233
- Ломонита (цеолит) характеристика 86
- Магнетит, восстановление 233

- для получения пористого железа 458  
пористость 234, 235  
структура 233
- Магний, ионно-зондовый микроанализ 432  
окись, взаимодействие с окисью платины 192  
— как внутренний стандарт 373  
— — подложка 146, 281, 409, 460  
— — промотор 233  
— стабилизатор 231  
— каталитическая активность 75  
— кислотность 75  
— — монокристаллы 103, 150  
— — поверхность 46, 73, 74  
сплав с медью 163
- Манометры ионизационные 343  
— Байярда—Альберга 343  
— Шульца—Фелькса 343  
Мак-Леода 339  
масляные 339  
Пирани 339, 344  
ртутно-масляные 339  
ртутные 338
- Марганец, адсорбция газов на 23, 301, 313  
восстановление из окислов 175  
кластеры 277, 278  
поверхность 301  
сплав с железом 164  
теплота хемосорбции водорода на 22
- Медь, адсорбция газов на 23, 301, 328, 329  
— катионов на 44  
восстановление из окислов 175, 177, 178  
катализаторы дисперсные 291  
— — катионная адсорбция 211  
— — на силикагеле 212  
— — — цеолитах 222  
— — — приготовление 211, 456  
— — скелетные 238  
— — структурные характеристики 223
- кластеры 277  
поверхность 301, 328, 329  
работа адгезии 280  
рентгеновское исследование 372  
свойства пленок 149  
сплавы с золотом 162, 164, 165  
— — магнием 163  
— — никелем 155, 158, 166, 329, 440  
— — оловом 163  
— — осмием 442  
— — палладием 155, 162  
— — платиной 162, 441  
— — рутением 442  
— — серебром 163  
фасетирование поверхности 134  
*d*-характер металлической связи 17
- Металлы, адсорбция газов на 326  
взаимодействие с адсорбатом 442  
кристаллические структуры 12  
магнитные свойства 14, 16, 153, 240, 275, 377, 453  
переходные 11, 12, 146  
пирофорность 409  
поверхностная энергия 452  
поляризуемость 274  
потенциалы ионизации 451  
работа выхода 451  
твердые растворы 215  
физические свойства 449, 450  
фотоэлектронная спектроскопия 424, 425  
*d*-характер связей 17, 153  
электронная конфигурация 15
- Метал, адсорбция 298  
— на цеолитах 88
- Микроанализ ионно-зондовый 398 и сл. 430
- Микроскопия электронная, для изучения магнетита 233  
— — никелевых катализаторов 217, 218, 239, 261  
— — окислов 178  
— — палладиевых катализаторов 261

- — платиновых катализаторов 194, 200, 202, 204, 220, 243, 261—265, 281, 289, 315
- — пленок 140, 143, 145—147, 151, 252, 262, 281
- — поверхности 110, 280, 398, 405 в сл.
- — размера частиц 367
- — ультратонкой пленки 225
- проецирующая 407
- сканирующая 106
- Молибден, адсорбция газов на 20, 301, 313, 443
- восстановление из оксида 174, 175
- дисульфид как подложка 146
- кластеры 276, 278
- окись, диспергирование 171
- очистка от углерода 124
- поверхность 313, 372
- теплота хемосорбции водорода на 22
- термодесорбция 123
- Монокристаллы металлов, очистка поверхности 123, 124, 138
- получение 122
- тип граней 122
- сплавов 152, 153
- Монтмориллонит как носитель 90
- Морденит (цеолит), структура 84, 85, 86
- Муравьиная кислота, разложение 31, 130
- Найлон, поверхность 98
- Натрия окись как промотор 233
- хлорид как подложка 146, 150, 225, 251
- структура кристаллов 101, 102, 111
- Натролит (цеолит), характеристика 86
- Нафталин, адсорбция на цеолитах 88
- Никель, адсорбция газов на 19, 23, 25, 27, 135, 152, 301, 306, 310, 313, 327
- катионов 44
- алюминат 219, 220
- восстановление из оксидов 175, 177, 216, 217
- гидрид 179, 302
- изотопный обмен на 35, 36
- ионно-анионный микрораздел 432
- карбиды 221
- карбены 316
- катализаторы биметаллические 242
- восстановление 220, 221, 224
- дисперсность 219, 291, 308, 327, 377
- ИК-спектры 411
- катионная адсорбция 211
- на азотисте 217, 219
- — двуокиси кремния 220, 222
- — кизельгуре 400
- — окиси алюминия 214, 219, 220, 221, 461
- — — — магния 460
- — силикате 212, 219
- — цеолитах 222, 224
- пористые 231, 232, 237
- приготовление 211, 217, 232, 455
- прокаливание 211, 219, 223
- скелетные 238—240, 242, 456
- структура 215, 217, 219, 223
- кластеры 277—278
- магнитные свойства 224, 377
- монокристаллы 127
- работы адгезии 280
- рентгеновское исследование 372
- свойства пленки 140, 142, 145, 148, 149, 260, 281
- ситкаты, порошки 228
- структура 215, 216, 219
- сплавы с алюминием 238
- — железом 165, 232
- — золотом 162, 166, 270
- — медью 155, 158, 166, 244, 329, 440

- — молибденом 232
- — титаном 232
- фасетирование поверхности 134
- формат, разложение 178
- Площадь, адсорбция газов на 23, 301, 313
- гидрид 302
- кластеры 276
- очистка от углерода 124
- поверхность 372
- термодесорбция 123
- Посители, адсорбция на 317
- взаимодействие с металлом 280—281, 381
- металлических пленок 139
- монопольные перистые 97
- пористость 40, 195, 381
- стекла 54
- структура 47
- углеродные 90, 204
- удельная поверхность 40, 317
- Оксиды, классификация 332
- металлов как поверхность 43
- Олово, сплав с серебром 163
- — медью 163
- Осми́й, катализаторы 205
- гидролиз 205
- дисперсные 291
- ионный обмен 205
- приготовление 206
- размер частиц 209, 210
- кластеры 277—278
- очистка от углерода 124
- поверхность 301, 316, 326
- сплав с медью 442
- термодесорбция 123
- Оффре́нит (цеолит), структура 84, 86
- Палладий, адсорбция газов на 22, 27, 301, 324
- взаимодействие с носителем 281
- восстановление из оксидов 175
- гидрид 302
- ИК-спектры 411
- катализаторы биметаллические 241, 243
- восстановление 208, 209
- дисперсность 207, 291
- ионный обмен 205, 206, 207, 209
- коллоидные 230, 461
- — на графите 209
- — молекулярных ситах 209
- — угле 209
- — приготовление 206
- прокаливание 207, 231
- структура 274
- кластеры 278
- парамагнетизм 275
- свойства пленки 140, 143, 145, 252, 260
- сплавы с золотом 155, 162, 165
- — — — медью 155, 162
- — — — родием 165
- — — — рутением 160
- — — — серебром 155, 161, 162, 282, 443, 444
- — — — титаном 165
- фасетирование поверхности 134
- энергия активации диффузии 155
- притяжения атомов 252
- Перенос вещества на пористых носителях 180, 182
- Платина, адсорбция газов на 27, 301, 304—306, 310, 312, 319, 321, 359, 441, 414
- интерметаллические соединения 422
- катализаторы, адсорбция на носителе 192, 197, 199, 281, 458
- активация 228
- активность 198
- биметаллические 241—243
- восстановление 175, 179, 184, 187, 195, 196, 198, 202, 203, 454, 455
- дегидратация 187
- дисперсность 185, 187, 188, 191, 192, 195, 199, 200, 203, 204, 273, 288, 291, 307, 313, 359

- ИК-спектры 411
- на алюмосиликате 202, 459
- — окиси алюминия 37
- — силикагеле 458, 459
- цеолите 37, 202, 203, 460
- обмен ионов 186, 187, 190, 193, 195, 197, 202
- приготовление 454, 458
- прокалывание 187, 189, 195, 197, 201, 203, 288
- ультратонкие пленки 226, 227
- кластеры 278
- окислы 192, 228
- парамагнетизм 275
- поверхность 110, 135, 180, 301, 361, 371, 375
- растворимость 201
- свойства пленок 140, 142, 145, 151, 226, 260, 263
- сплавы с золотом 155, 159
- — медью 162, 441
- — рением 242, 330
- — родием 165
- — рутением 159, 455
- тетрааммиакат 186
- фасетирование поверхности 134, 289
- Поверхностные дефекты 35, 41, 58, 59
- концентрация 130
- на двуокиси титана 68
- металлах 126, 127, 314
- — скелетном никеле 240
- окислов 177
- Полинга модель 18, 19
- уравнение 21
- Полинит (цеолит), характеристика 86
- Политерефталат как носитель 98
- Порометрия ртутная 381, 389
- Прован, адсорбция на цеолитах 88
- изотопный обмен 36
- Пропитка носителя 180, 192, 201, 203, 205, 206, 211
- Равновесие адсорбционно-десорбционное 69
- на углях 95
- гидроксилирование-дегидроксилирование 69
- компонентов сплава 153, 158, 160, 164
- на поверхности циркония 72
- реакции гидролиза 212
- фазовые 269
- Радиоактивность при адсорбционных измерениях 357
- Реакция ароматизации алканов 66
- бензола с водородом 36
- взаимодействия CO с H<sub>2</sub> 32
- восстановления водородом 174, 179, 188, 207, 227, 231, 244, 281
- гидрирования непредельных углеводородов 32—34, 38, 66, 153, 198
- гидрогенолиза 31, 32, 36
- гидролиза 43, 190, 212
- гидроксилирования 65
- дегидратации 56, 59, 62, 66, 70, 72, 75
- дегидрирования 33, 37, 38, 66, 70, 72, 75, 153
- дегидроксилирования 65
- дегидроциклизации алканов 66
- изомеризации 32, 34, 38, 53, 59, 62, 81
- изотопного обмена 31, 35, 36, 323
- ионного обмена 43
- полимеризация 53, 60
- разложения аммиака 33
- синтеза аммиака 33, 331
- Рений, восстановление из окислов 175
- катализаторы 211
- дисперсные 291
- приготовление 211
- скелетные 238
- структурные характеристики 223
- кластеры 277—278
- очистка от углерода 124
- поверхность 301, 327
- сплав с платиной 330
- термодесорбция 123

- Решетки в электронной микроскопии 407
- Родий, адсорбция газов на 22, 23, 313—314, 316, 325
- восстановление из окислов 175
- катализаторы 205
- биметаллические 241, 243
- восстановление 207
- дисперсные 291
- ионный обмен 205
- — размер частиц 209, 210
- приготовление 206
- кластеры 276—278
- поверхность 301, 310, 325
- свойства пленки 140, 252
- сплавы с палладием 165
- — платиной 165
- Ртуть, сплав с серебром 163
- Рутений, адсорбция газов на 23, 301, 316, 326
- восстановление из окислов 175
- карбонилы 310
- катализаторы биметаллические 241, 243
- восстановление 207
- гидролиз 205
- ионный обмен 205
- приготовление 206
- размер частиц 209, 210
- кластеры 276, 279
- поверхность 301, 316, 326
- свойства пленки 142
- сплавы с медью 442
- — палладием 160
- — платиной 455
- Рутил (двуокись титана), структура 66
- Сажа, поверхность 92
- получение 91
- структура 91, 92
- Свянец, ионно-зондовый микроанализ 432
- сплав с серебром 163
- Связи квазинормальные 18
- ковалентные 19, 41, 42
- металлические 15, 17
- в кластерах 276
- металл-носитель 280
- Серебро, адсорбция газов на 328
- восстановление из окисла 175
- катализаторы биметаллические 243
- восстановление водородом 224
- дисперсные 291
- на сульфиде серебра 253
- — порошки 228
- — приготовление 211, 228
- — скелетные 238
- структурные характеристики 223, 224, 274
- поверхность 301, 328
- работа адгезии 280
- свойства пленок 145, 146, 149, 151, 252, 260, 264—265
- сплавы с алюминием 163
- — висмутом 163
- — иридием 163
- — кадмием 163
- — медью 163
- — оловом 163
- — палладием 155, 161, 282, 443—444
- — ртутью 163
- — свинцом 163
- — сурьмой 163
- — таллием 163
- энергия активации диффузии 155
- Сероуглерод, адсорбция 333
- на цеолитах 88
- Силикагель, девисон 70, 193
- как носитель 174, 207, 212, 243, 275
- поверхность 50, 51, 180, 195
- структура 50
- Сита молекулярные, как носитель 90, 209
- Скандий, адсорбция газов на 23
- d-характер металлической связи 17



- Слюда как подложка 116, 225, 260, 408  
 структура поверхности 99, 109
- Смолы водобомбные как носитель 99
- Содалит (цеолит), характеристика 86
- Спектроскопия инфрой нейтрализации 24  
*Мессбауэра* 434 и сл.  
 — для изучения поверхности 110, 111, 222, 243, 412  
 оже-электронная 109, 125, 212, 306, 413 и сл.  
 рентгеновая 202, 369, 399  
 порогового потенциала 413  
 фотоэлектронная 273, 413  
 ЭПР 41, 96, 224, 275, 316, 347  
 ЯМР 41, 81, 276
- Сплавы металлов, адсорбционные свойства 30, 439  
 границы зерен 164, 165  
 каталитическая активность 28, 29, 152, 162, 163  
 магнитные свойства 11  
 оже-спектроскопия 420  
 очистка 166  
 пленки 153, 161  
 поверхность 152, 156, 161, 163, 165, 420  
 состав 158
- Спирт метиловый, адсорбция на цеолитах 88  
 поливиниловый как носитель 98  
 этиловый, адсорбция на цеолитах 88
- Стабилизаторы коллоидных катализаторов 236  
 пористых катализаторов 231  
 скелетных катализаторов 238
- Стекло как подложка 225, 275
- Стильбит (цеолит), характеристика 86
- Сурьма, сплав с серебром 163
- Сферон МТ6 (сажа) как носитель 358  
 поверхность 92, 319
- Таллий, сплав с серебром 163
- Тантал, адсорбция газов на 22, 313  
 восстановление из оксида 175  
 гидрид 302  
 ионно-обменной микроаппарат 432  
 кластеры 276  
 термодесорбция 123
- Теория активных центров *Тейлора* 36  
 ансамблей 30  
 валентных связей (зонная) 12, 13  
 образования поверхностных дефектов 129  
 объемного заряда 282  
 положения 274  
 поля лигандов 14
- Теплота адсорбции 19, 21, 24, 31, 37, 295, 312  
 атомизации переходных металлов 12, 21
- Термодесорбция 444
- Термодинамические данные восстановления оксидов металлов 174, 175
- Технеций, адсорбция газов на 23
- Титан, адсорбция газов на 23, 301, 313  
 взаимодействие с оксидом платины 192  
 восстановление из оксидов 175  
 гидрид 302  
 двуокись, адсорбция на 212  
 взаимодействие с металлами 281  
 дегидратация 66  
 — каталитическая активность 70  
 — поверхность 66, 68  
 — прокаливание 66  
 окись как промотор 233  
 — поверхность 46  
 поверхность 301  
*d*-характер металлической связи 17
- Томсонит (цеолит), характеристика 86
- Тория гидрид 302  
 двуокись, дегидратация гидроксида 75  
 — каталитическая активность 75

- кислотность 76  
 — поверхность 75, 301  
 — получение 75
- 1,3,5-Триэтилбензол, адсорбция на цеолитах 88
- Углерода окись, адсорбция 298, 316  
 — на цеолитах 88  
 в кластерах 279  
 взаимодействие со сплавами 166  
 ИК-спектры 443  
 ионообменные свойства 204  
 каталитическое окисление 135  
 летучесть 124, 307
- Уголь активный 90  
 графитированный 180, 361, 387, 435  
 как носитель 47, 190, 209, 275, 318  
 плотность 91  
 поверхность 94, 180  
 получение 91  
 структура 47, 91, 94  
 чувствительность к pH растворов 185
- Фасетирование 410  
 поверхности металлов 131—132, 134—138, 263, 286  
 термическое 134, 135
- Ферми* уровни 13, 18
- Феррьерит (цеолит), характеристика 86
- Филлипсит (цеолит), характеристика 86
- Фожанит (цеолит), структура 87, 90  
 характеристика 86
- Хемосорбция алканов 65  
 аммиака 62, 70  
 бензола 300  
 водорода 19, 24, 26, 65, 177, 200, 217, 222, 300, 302, 310, 318, 322, 324, 328, 439 и сл.  
 воды 41, 70, 74
- на цеолитах 22, 23, 74, 295, 300, 316, 326, 330, 332, 337, 439  
 диссоциативная 21, 24, 41, 60, 62, 65, 68, 70, 222, 300, 312, 316  
 смесь монослоя 320, 323, 358  
 из растворов 358  
 кислорода: 201, 300, 312—313  
 недиссоциативная 24, 25, 65  
 на двуокиси титана 70  
 — — циркуляция 72  
 двухкомпонентных фазах 329  
 — окиси хрома 65  
 поверхности металлов 17, 21, 134, 301, 316  
 — сплавах 166, 439  
 окиси азота 300  
 — углерода 234, 300, 357, 439, 442  
 селективная 331  
 стехиометрия 24, 300, 327  
 этилена 300
- Хризотил (асбест) как носитель 96  
 поверхность 97
- Хром, адсорбция газов на 23, 301, 313  
 взаимодействие с оксидом платины 192  
 восстановление из окиси 175  
 катализаторы 212, 213  
 окисление 65  
 окись, адсорбционные свойства 65  
 — каталитическая активность 64, 66  
 — поверхность 65, 333  
 — получение 63  
 — структура геля 64  
 поверхность 301, 372  
 рентгеновское исследование 372  
 сплав с железом 165  
*d*-характер металлической связи 17
- Цеолиты, адсорбция на 88, 318  
 ионообменные свойства 202  
 как носитель 47, 179, 185, 188, 202, 313, 375, 400

- каталитическая активность 84, 89  
кислотность 89  
молекулярно-ситовые свойства 87  
омега 84, 86  
поверхность 89  
структура 84, 87, 89  
термостойкие 90  
ZK-5 86
- Церия гидрид 302
- Циклогексан, адсорбция на цеолитах 88
- Цинк, адсорбция газов на 23  
окись, поверхность 46
- Циркон как носитель 96
- Цирконий, адсорбция газов на 23, 301  
гидрид 302  
двуокись, каталитическая активность 72  
— кислотность 72  
— получение гелей 71  
— структура 71, 72, 82  
поверхность 301
- Чернь палладиевая, адсорбция на 315, 317  
— как носитель 275, 324  
— поверхность 317  
платиновая, адсорбция на 444
- Шелка фиброин как носитель 98
- Шпинель, образование 215, 220  
структура 56
- Эдингтонит (цеолит), характеристика 86
- Электроннография для изучения пленок металла 140, 260  
— — — поверхности 399
- Электроотрицательность водорода 21  
металлов 21  
метод расчета 22
- Электрохимические методы изучения поверхности 359
- Энергия адсорбции 19, 22, 93, 62, 97  
активации диффузии 155  
когезии 12, 16, 21, 151, 276  
оже-электронов 418  
образование сплавов 134, 153, 156, 158, 160, 161, 164  
поверхностная 12, 157, 251, 259, 271, 286, 452  
притяжения атомов металла 252  
решетки 261  
связей 252  
хемосорбции 17, 252, 282, 441  
электронных уровней 13, 18
- Энистильбит (цеолит), характеристика 86
- Эпитаксия металлов 149
- Эрронит (цеолит), структура 84, 86
- Этан, адсорбция на цеолитах 88  
изотопный обмен 36
- Этилен, гидрирование 31, 34  
каталитическое окисление 135
- Эффект *Киркендалла* 154  
фазового контраста 409
- Югаваралит (цеолит), характеристика 86

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	7
Предисловие автора к английскому изданию . . . . .	8
<b>Глава 1. Введение: металлы и металлические катализаторы . . . . .</b>	<b>11</b>
1. Структура металлов . . . . .	11
2. Химическая связь на поверхности металлов . . . . .	17
3. Металлы как катализаторы . . . . .	30
Список литературы . . . . .	38
<b>Глава 2. Носители . . . . .</b>	<b>40</b>
1. Двуокись кремния . . . . .	49
Силикагель . . . . .	49
Кизельгур . . . . .	53
Двуокись кремния с низкой удельной поверхностью . . . . .	54
2. Стекла . . . . .	54
3. Окись алюминия . . . . .	55
Активная окись алюминия . . . . .	55
Окись алюминия с низкой удельной поверхностью . . . . .	63
4. Окись хрома . . . . .	63
5. Двуокись титана . . . . .	66
6. Двуокись циркония . . . . .	71
7. Окись магния . . . . .	73
8. Двуокись тория . . . . .	75
9. Сульфаты, фосфаты, хлориды и карбонаты металлов . . . . .	76
10. Алумосиликаты и другие смешанные окислы . . . . .	78
11. Цеолиты и природные глины . . . . .	84
12. Углеродные носители . . . . .	90
13. Различные носители . . . . .	96
Карбид кремния, муллит, циркон и алюминат кальция . . . . .	96
Асбест . . . . .	96
Монолитные пористые носители . . . . .	97
Некоторые неорганические соединения . . . . .	98
Полимеры . . . . .	98
14. Монокристаллы . . . . .	99
Слюда . . . . .	99
Галогениды щелочных металлов . . . . .	101
Другие монокристаллы . . . . .	103
Список литературы . . . . .	103
<b>Глава 3. Массивные металлические катализаторы . . . . .</b>	<b>109</b>
1. Идеальные грани . . . . .	111
2. Металлы без носителя . . . . .	120
3. Наносленные металлические пленки . . . . .	138
4. Сплавы . . . . .	152
Список литературы . . . . .	165

<b>Глава 4. Дисперсные металлические катализаторы</b> . . . . .	171
1. Платиновые металлические катализаторы . . . . .	171
Платина . . . . .	185
Платина—двуокись кремния . . . . .	193
Платина—окись алюминия . . . . .	198
Платина—алюмосиликат . . . . .	202
Платина—цеолит . . . . .	202
Платина—углеродные носители . . . . .	204
Другие благородные металлы . . . . .	205
Другие переходные металлы . . . . .	211
Ультратонкие наноносительские пленки . . . . .	224
2. Катализаторы без носителя . . . . .	227
Металлические порошки . . . . .	227
Стабилизированные перистые металлы . . . . .	231
Скелетные металлы . . . . .	238
3. Дисперсные многокомпонентные катализаторы . . . . .	240
Список литературы . . . . .	245
<b>Глава 5. Структура и свойства дисперсных металлических частиц</b> . . . . .	251
1. Кристаллиты идеальной формы . . . . .	253
2. Наблюдаемые равновесные структуры кристаллитов . . . . .	259
3. Поверхностные атомы низкой координации . . . . .	265
4. Биметаллические частицы . . . . .	269
5. Свойства дисперсных металлических частиц . . . . .	272
6. Металлические кластерные соединения . . . . .	276
7. Взаимодействие металлических частиц с неметаллическим носителем . . . . .	280
Связь металла-носителя . . . . .	280
Электрические явления на поверхности раздела . . . . .	282
8. Рост частиц . . . . .	285
Миграция и коалесценция частиц . . . . .	285
Перенос между частицами . . . . .	287
Сопоставление с экспериментальными данными . . . . .	287
Список литературы . . . . .	291
<b>Глава 6. Методы измерения удельной поверхности, размера частиц и пористости</b> . . . . .	294
1. Определение удельной поверхности . . . . .	294
Физическая адсорбция газов. Определение общей удельной поверхности . . . . .	295
Хемосорбция газов. Раздельное определение удельной поверхности . . . . .	300
Удельная поверхность металла . . . . .	300
Адсорбция водорода металлами . . . . .	302
Основные особенности хемосорбции водорода . . . . .	302
Основные особенности хемосорбции кислорода и окиси углерода . . . . .	312
Адсорбция на носителе . . . . .	317
Определение емкости хемосорбционного моноослея . . . . .	320
Платина . . . . .	321
Палладий . . . . .	324
Другие благородные металлы . . . . .	325
Другие переходные металлы . . . . .	326
Серебро и медь . . . . .	328
Биметаллические системы . . . . .	328
Удельная поверхность неметаллических компонентов . . . . .	330

Методы адсорбции газов . . . . .	333
Объемные методы . . . . .	333
Установки для адсорбции газа при относительно высоком давлении (ниже атмосферного) . . . . .	337
Установка для адсорбции газа в сверхвысоком вакууме . . . . .	343
Адсорбция газа в проточных системах . . . . .	348
Весовой метод . . . . .	351
Радиохимические измерения . . . . .	356
Адсорбция из растворов . . . . .	357
Калориметрические методы . . . . .	359
Электрохимические методы . . . . .	359
2. Размер частиц . . . . .	362
Аналитические описания . . . . .	362
Распределение по размерам и средний размер . . . . .	362
Дисперсность металла . . . . .	364
Экспериментальное определение размера частиц . . . . .	367
Электронная микроскопия . . . . .	367
Определение по величине поверхности . . . . .	369
Рентгенографические методы . . . . .	369
Измерение намагниченности . . . . .	376
Прочие методы . . . . .	380
3. Пористая структура . . . . .	381
Физическая адсорбция газов . . . . .	381
Ртутная порометрия . . . . .	389
Проблемы, возникающие при определении пористости . . . . .	390
Пористость и плотность . . . . .	390
Список литературы . . . . .	391
<b>Глава 7. Методы исследования состава и структуры поверхности</b> . . . . .	398
1. Структура поверхности . . . . .	401
Дифракция медленных электронов . . . . .	401
2. Топография поверхности . . . . .	405
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) . . . . .	406
Прозвучивающая электронная микроскопия . . . . .	407
Дифракция медленных электронов . . . . .	410
Дифракция электронов под малыми углами . . . . .	411
Другие методы . . . . .	411
3. Химический состав поверхности . . . . .	412
Электронная спектроскопия . . . . .	412
Оже-спектроскопия . . . . .	414
Фотоэлектронная спектроскопия . . . . .	423
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов . . . . .	427
Типы применяемых установок . . . . .	427
Применимость для исследования металлических катализаторов . . . . .	429
Метод ионо-зондового микроанализа . . . . .	430
Рассеяние ионов . . . . .	432
Спектрохимический анализ пучков ионов . . . . .	434
Мёссбауэровская спектроскопия . . . . .	434
Измерение работы выхода . . . . .	437
Хемосорбционные методы . . . . .	439
Хемосорбция водорода . . . . .	439
Хемосорбция окиси углерода . . . . .	442
Вспомогательные исследования . . . . .	442
Список литературы . . . . .	444

Приложение 1 . . . . .	449
Приложение 2. Некоторые методики приготовления металлических катализаторов . . . . .	454
1. Порошки платиновых металлов . . . . .	454
2. Порошки платиновых металлов . . . . .	455
3. Никель—медный порошок . . . . .	455
4. Скелетный никель (никель Ренея) . . . . .	456
5. Стабилизированное пористое железо из расплавленного магнетита . . . . .	457
6. Кобальтовый катализатор Фишера—Тропша . . . . .	458
7. Платина—силикагель (метод пропитки) . . . . .	458
8. Платина—алюмосиликат (метод соосаждения) . . . . .	459
9. Платина—силикагель (метод адсорбции) . . . . .	459
10. Платина—цеолит (метод адсорбции) . . . . .	460
11. Никель—кизельгур (метод пропитки) . . . . .	460
12. Никель—окись магния (метод пропитки) . . . . .	460
13. Никель—окись алюминия (метод соосаждения) . . . . .	461
14. Коллоидный палладий . . . . .	461
Список дополнительной литературы . . . . .	462

### УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

**Издательство «Мир»**

ВЫПУСКАЕТ В СВЕТ В 1979 ГОДУ

Дж. Андерсон  
**СТРУКТУРА МЕГАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Научный редактор Р. И. Краснова  
Металлический редактор Ш. С. Ермакова  
Художник В. П. Шавсалоа  
Художественный редактор Н. Г. Бланова  
Технический редактор Ш. И. Борисова  
Корректор В. П. Постнова

ИБ № 1003

Сдано в набор 28.11.77  
Подписано в печать 28.01.78  
Формат 69×90<sup>1/8</sup>  
Бумага тип. № 1  
Гарнитура латинская. Печать высокая.  
Объем 15,25 бум. л. Усл. печ. л. 20,50  
Машинопись 157. Подл. № 4292  
Тираж 2800 экз. Заказ 93. Цена 1 р. 20 к.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8 «Союзполи-  
графпроект» при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам печати, изда-  
тельствам и книжной торговле  
150-06, Ленинград, Причальный пер., 6

**АДАМСОН А. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПО-  
ВЕРХНОСТЕЙ.** Пер. с англ. 46 л., 5 р.

Книга — в настоящее время единственное в миро-  
вой литературе издание, в котором излагаются основ-  
ные теоретические закономерности современной физи-  
ческой химии дисперсных систем и поверхностных яв-  
лений. Широта охвата проблемы, повизна материала  
и мастерское изложение вопросов позволяют пользо-  
ваться книгой и как монографию для научных работ-  
ников и инженеров, деятельность которых связана  
с физико-химией поверхностей и многочисленными  
прикладными направлениями коллоидной химии, ад-  
гезией, адсорбцией, флотацией и т. п., и в качестве  
учебного пособия для преподавателей, аспирантов и  
студентов высших учебных заведений.

Заблаговременно оформляйте заказы на интере-  
сующие вас книги. Заказы принимают магазины, рас-  
пространяющие научно-техническую литературу. Свое-  
временно сданный заказ гарантирует приобретение  
нужных вам книг.