

УДК (546.3 + 541.182) : 541.6 + 541.128

## Структурные и каталитические свойства энергетически насыщенных ультрадисперсных металлов

Б. С. Бальжинимаев

*БАИР СЫДЫПОВИЧ БАЛЪЖИНИМАЕВ — доктор химических наук, заместитель директора Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: кинетика и механизмы каталитических реакций, применение новых материалов в гетерогенном катализе.*

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (3832)34-47-70, факс (3832)34-37-66, E-mail balzh@analysis.nsk.su

Ультрадисперсные порошки различных металлов, приготовленные методом электрического взрыва проволок, известны достаточно давно (см., например, [1]). Эти образцы проявляют весьма необычные физико-химические свойства, обусловленные аномально большим количеством энергии, запасенной в ходе их приготовления. Так, при комнатной температуре они близки по электропроводности к полупроводникам, причем с повышением температуры их электропроводность не растет, а падает.

В Институте химии нефти СО РАН (г. Томск) разработана методика распыления металлических проволок электроимпульсами большой мощности, позволяющая получать ультрадисперсные металлы с удельной поверхностью порядка  $10\text{--}10^2\text{ м}^2/\text{г}$  и избытком энергии до сотен Дж/г в зависимости от природы инертного газа, в атмосфере которого осуществляется взрыв. За счет кратковременной (менее микросекунды) вводимой в проводник энергии, в несколько раз превышающей теплоту испарения металла, перегретая проволока расширяется со скоростью порядка 1 км/с и взрывается. При этом разлетающиеся частицы металла взаимодействуют с ионизированным газом и быстро конденсируются в камере с образованием неравновесных ультрадисперсных порошков [2]. Вследствие большого количества запасенной энергии процесс спекания порошка протекает в узком температурном диапазоне в виде самораспространяющейся тепловой волны. Тем не менее ультрадисперсные порошки весьма термостабильны и переходят в обычные порошки лишь при достаточно высоких температурах (до 550 °С в зависимости от природы металла).

Эти материалы несомненно представляют значительный интерес, в первую очередь для решения фундаментальных проблем гетерогенного катализа. Наличие большого количества неравновесных дефектных состояний с избытком энергии — тот фактор, который позволяет глубже понять природу каталитического действия металлических катализаторов. Ведь подобные состояния, но в меньших количествах, могут генерироваться в ходе реакции на катализаторах, приготовленных традиционными (равновесными) способами.

Тем не менее ультрадисперсные порошки металлов стали испытывать в различных каталитических реакциях сравнительно недавно и уже выявлены положительные

эффекты. Так, в реакции гидрогенизации СО ультрадисперсные железо и никель, полученные в среде аргона, оказались гораздо селективнее по образующимся олефинам, чем аналогичные образцы, распыленные в среде октана и этанола, либо приготовленные традиционными методами [3—5]. При переходе от обычных порошков серебра к ультрадисперсным удалось значительно расширить температурную область селективного окисления этанола в ацетальдегид [5].

Данная работа посвящена изучению структуры ультрадисперсных порошков металлов (в основном, Ag и Pt) и прежде всего приповерхностных слоев с целью объяснения их необычных каталитических свойств в различных реакциях.

### Структурные особенности ультрадисперсных серебра и платины

Структура ультрадисперсных порошков Ag, Pt, Cu, Zn, Ta, Sn, полученных методом электровзрыва в среде аргона, исследовалась методом ЯМР (фурье-спектрометр Bruker MSL-400), РФЭС (спектрометр VG ESCALAB HP) с ионным травлением и электронной микроскопией высокого разрешения (микроскоп JEM-2010). К сожалению, во всех случаях спектры ЯМР оказались близки по спектральным параметрам (величина найтовского сдвига, ширина линии) к спектрам обычных металлов. Основная причина связана с тем, что многие из исследованных ядер ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Zn}$  и др.) имеют большой квадрупольный момент, что приводит к сильному уширению линий, обусловленному ядрами, находящимися в несимметричном окружении. В результате регистрируются только те атомы металла, которые находятся в регулярной кристаллической решетке металлических частиц.

Электронно-микроскопические исследования показали, что за исключением ультрадисперсных Ag и Pt все остальные металлы весьма сильно окисляются на воздухе — отчетливо наблюдались оксидные пленки толщиной до 200—300 Е. Поэтому особенности реальной структуры ультрадисперсного металла не удалось изучить из-за фона, создаваемого оксидным слоем. Наличие оксидной пленки четко подтвердилось данными РФЭС. В РФЭС-спектрах линии соответствующих металлов появляются лишь после достаточно длительного

ионного травления. Только в случае ультрадисперсных порошков Ag и Pt независимо от длительности ионного травления наблюдались линии металлического серебра и платины. Важно отметить, что в большинстве исследованных образцов РФЭ-линии аргона появляются лишь после нескольких минут бомбардировки поверхности металлов ионами гелия, а затем по мере травления исчезают. Концентрация атомов Ag в ультрадисперсном металле достигает 1—1,5%, а оценка глубины их локализации составляет величину порядка 100 Е. Отметим, что известные способы имплантации ионов инертного газа в металл не позволяют достигать таких величин как по количеству, так и по глубине. Можно предположить, что ионизированные атомы Ag захватываются частицами металла в процессе получения ультрадисперсных порошков во взрывной камере.

Таким образом, с точки зрения возможности исследования структуры ультрадисперсных металлов, ее взаимосвязи с каталитическими свойствами наиболее привлекательными являются порошки серебра и платины.

Ультрадисперсный порошок серебра ( $S_{уд} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) состоит из металлических глобул размером от 500 до 2000 Е (преимущественный размер 1000 Е), соединенных между собой в цепи (рис. 1). Частицы Ag содержат большое количество протяженных дефектов типа полисинтетических двойников по плоскостям (111) гранецентрированной кубической решетки серебра, что проявляется на электронно-микроскопических снимках в виде чередующихся светлых и темных полос шириной от 10 до 100 Е. Микродифракция от таких частиц указывает на наличие как двойников, так и на большое количество дефектов упаковки. Действительно, на снимке высокого разрешения (рис. 2) отчетливо наблюдаются плоскости с расстоянием  $d_{111} = 2,35 \text{ Е}$  с частотой модуляции интенсивности их изображений вплоть до периода решетки. Другими словами, частицы ультрадисперсного серебра состоят из блоков двойников, которые, в свою очередь, сверхнасыщены дефектами упаковки по плоскостям (111). Из рис. 2 видно, что поверхность частиц, содержащих двойники, образована плоскостями (111) каждого из двойников. Пересечение этих плоскостей происходит под углом около  $2 \times 70^\circ = 140^\circ$ , поэтому на внешней поверхности частиц серебра наблюдаются углы с вершинами в местах выхода плоскостей двойникового. Очевидно, что выход на поверхность часто

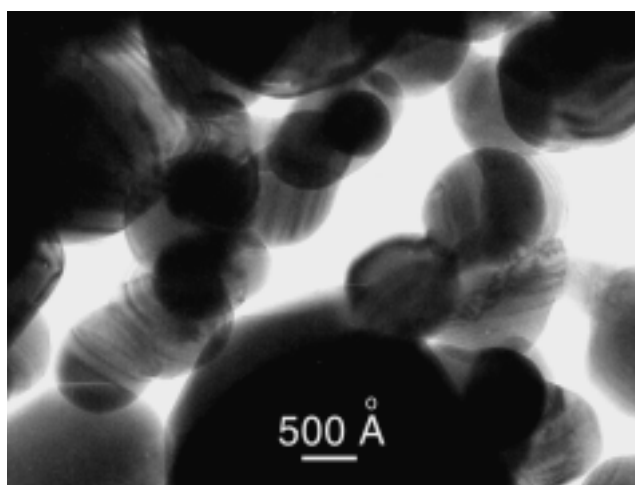


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц серебра в образце ультрадисперсного порошка

чередующихся дефектов упаковки также приводит к нарушению регулярной структуры граней, например к образованию ступенек атомного размера. Для сравнения укажем, что обычный порошок Ag ( $S_{уд} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ), приготовленный методом восстановления оксида серебра водородом, состоит из крупных частиц размером порядка микрометра. Эти частицы характеризуются протяженными дефектами типа межблочных границ, а также дефектами упаковки [6]. Однако их количество на единицу поверхности значительно ниже, чем в ультрадисперсном серебре. К сожалению, электронно-микроскопические исследования не дают ответа о локализации атомов Ag в ультрадисперсных металлах. Однако, исходя из общих соображений, можно предполо-

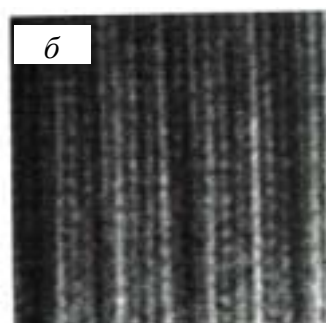
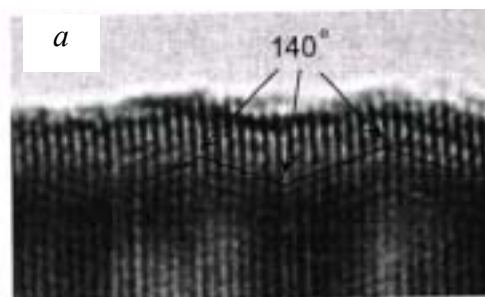
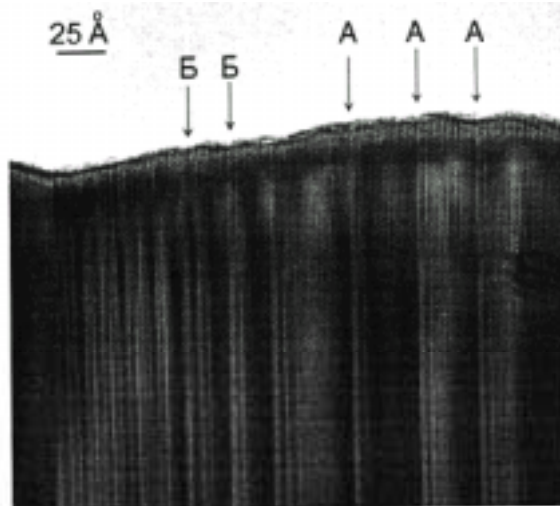


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения двойников (А) и дефектов упаковки (Б) по плоскостям (111) в кристалле ультрадисперсного серебра.

Углы (а) и шероховатости (б) на поверхности соответствуют выходам протяженных дефектов — границ плоскостей двойникового и дефектов упаковки

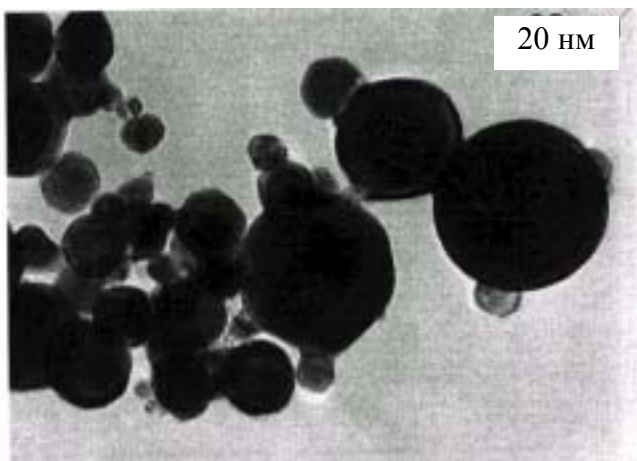


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок частиц платины в образце ультрадисперсного порошка

жить, что они локализованы вблизи протяженных дефектов.

Ультрадисперсный порошок платины состоит из округлых частиц (средний размер около 200 Е), включающих несколько доменов, которые образуют преимущественно границы двойников (рис. 3). По сравнению с порошком серебра объемная структура частиц платины гораздо менее дефектна. В то же время на поверхности глобулярных частиц Pt обнаруживаются необычные неоднородности в виде кристаллических заостренных шипов пирамидальной формы с высотой, не превышающей 20 Е (рис. 4). Измеренное в этих частицах межплоскостное расстояние составляет 2,15 Е, что не совпадает ни с одним из известных для Pt значений: 2,27; 1,956; 1,385 Е и т.д. Происхождение этих необычных морфологических микроструктур, по-видимому, напрямую обусловлено неравновесным состоянием ультрадисперсной платины Pt, возникающим при электрическом взрыве платиновой проволоки и быстрой закалке в атмосфере ионизированного инертного газа. Можно предположить, что пирамидальные частицы образованы из атомов Pt и Ag<sup>+</sup> в определенно стехиометрии. В

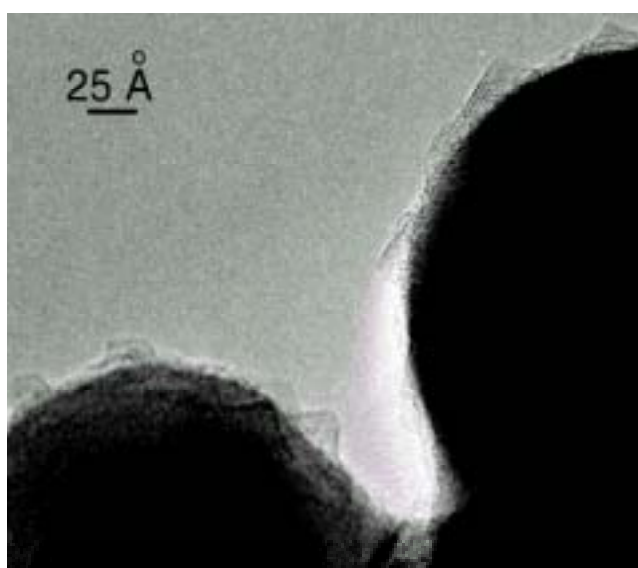


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения пирамидальных частиц на поверхности кристаллитов ультрадисперсной платины

пользу этого указывают близкие значения радиусов Pt и иона Ag<sup>+</sup>. Последние вследствие большого сродства к электрону оттягивают на себя электронную плотность от атомов платины, заряжая при этом их положительно. Такая модель объясняет более короткие межплоскостные расстояния в пирамидальных частицах по сравнению с глобулярными.

#### Каталитические свойства ультрадисперсного серебра в реакции эпексидирования этилена

Скорость эпексидирования этилена на обычном порошкообразном и ультрадисперсном серебряном катализаторе монотонно снижается во времени, а селективность по этиленоксиду, наоборот, увеличивается, хотя в случае обычного порошка она растет незначительно (рис. 5). Это означает, что в ходе реакции происходит медленное изменение состояния ультрадисперсного серебра, вызывающее значительный рост селективности. Окислительная предобработка резко способствует ускорению этого процесса, и в этом случае дос-

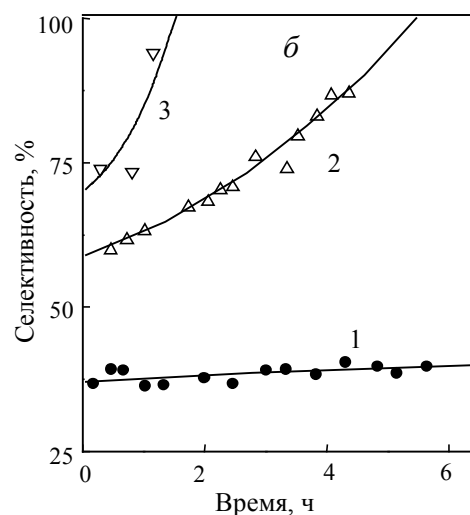
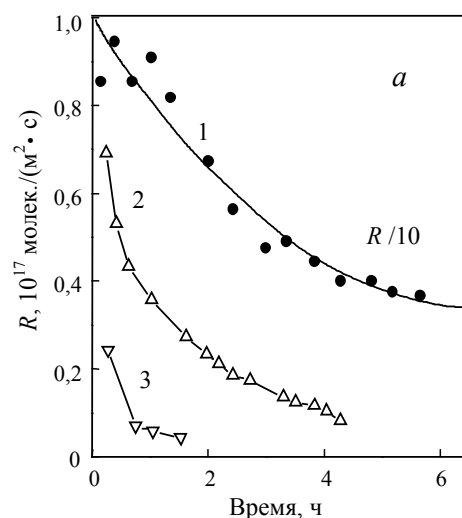


Рис. 5. Изменение во времени скорости эпексидирования (а) и селективности по этиленоксиду (б) на порошкообразном серебряном катализаторе:

1 — обычный порошок Ag; 2 — ультрадисперсное Ag; 3 — ультрадисперсное Ag, предварительно окисленное при 260 °С в течение 2 ч

тигается практически 100%-ая селективность по этиленоксиду. Данный факт является сам по себе замечательным для газофазного процесса получения этиленоксида на твердых катализаторах, поскольку столь высокие значения селективности наблюдались ранее лишь при жидкофазном эпоксидировании олефинов пероксидными или супероксидными соединениями. Обработка ультрадисперсного серебра в окислительной или реакционной смеси приводит к практически полному отжигу дефектов упаковки, однако протяженные дефекты типа двойников сохраняются. В этом отношении ультрадисперсный металл ведет себя совершенно аналогично обычному порошку Ag или нанесенным образцам  $Ag/\alpha-Al_2O_3$ . Существенное отличие ультрадисперсного серебра от традиционных катализаторов, обработанных в атмосфере  $O_2$  или в реакционной смеси при 230—260 °С, заключается в появлении на поверхности кристаллитов серебра мелких упорядоченных частиц размерами, не превышающими 100 Е, или агрегатов (200—400 Е) из этих частиц (рис. 6). Частицы локализируются строго в местах выхода на поверхность протяженных дефектов (границ двойникования), в то время как на гладких участках они не обнаруживаются. По структурным характеристикам они близки к кубической решетке оксида серебра  $Ag_2O$ . Появление малых частиц не связано с наличием аргона, поскольку он десорбируется уже при температуре 200 °С.

О природе наблюдаемых частиц можно сказать следующее. При данных давлениях кислорода и температурах образование трехмерной фазы оксида серебра из металла термодинамически невозможно. Действительно, в РФЭ-спектрах не было обнаружено линий  $Ag_2O$  вплоть до глубины травления 100 Е. Поэтому наблюдаемые необычные частицы со структурой, близкой к  $Ag_2O$ , на самом деле вряд ли являются ионными кристаллами оксида серебра, хотя они устойчивы до 400 °С. Однако, как следует из *ex situ* электронно-микроскопических исследований, после выдерживания образца в течение нескольких недель на воздухе при комнатной температуре эти частицы полностью исчезают и появляются вновь только после обработки окислительной или реакционной смесью при тех же температурах. Очевидно, это также маловероятно для стабильных оксидных кристаллов.

Механизм формирования оксидоподобных структур на поверхности частиц Ag был описан ранее в [7, 8].

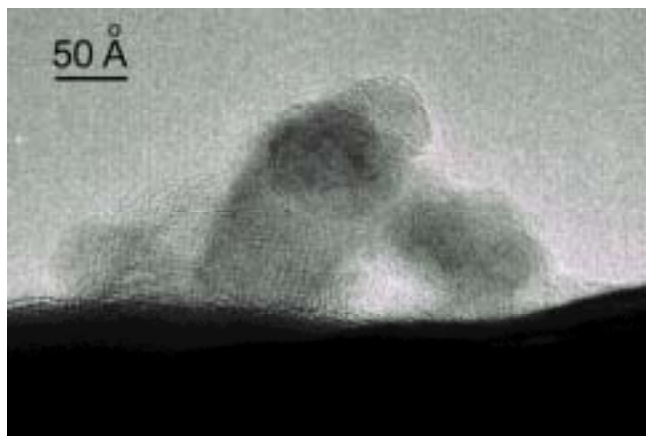


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения оксидоподобных частиц на поверхности кристалла серебра

Адсорбция кислорода, приводящая, как известно, к образованию поверхностного оксида  $Ag^+—O^{2-}—Ag^+$ , существенно повышает микронапряжения в решетке металла за счет увеличения расстояния  $Ag—Ag$ . Релаксация микронапряжений будет происходить, очевидно, гораздо легче в случае дефектных, чем регулярных кристаллов. Поскольку при воздействии  $O_2$  или реакционной среды происходит отжиг сверхравновесного количества дефектов упаковки, то процесс релаксации к новому равновесному состоянию должен сопровождаться переносом большого количества атомов серебра и кислорода. С учетом высокой лабильности атомов Ag в дефектной фазе [8—10] предположили, что адсорбированный кислород накапливается вблизи границ двойникования с образованием устойчивых оксидоподобных частиц. Таким образом, монотонное увеличение селективности эпоксидирования (см. рис. 5) обусловлено медленным процессом формирования этих частиц, которые поставляют в зону реакции электрофильный кислород, необходимый для актов эпоксидирования.

Снижение каталитической активности ультрадисперсного металла вызвано исчезновением оксидного слоя, поскольку скорость реакции пропорциональна концентрации катионов  $Ag^+$  [11] или связанного с ними нуклеофильного кислорода  $O^{2-}$ , активного в процессе глубокого окисления этилена. Катионы  $Ag^+$  необходимы для активации молекул этилена в виде его  $\pi$ -комплексов. Другими словами, активные состояния (конфигурации), обеспечивающие протекание реакции эпоксидирования, локализованы в непосредственной близости от границы металл—оксидоподобная частица. Отсутствие таких структур на поверхности дисперсных частиц Ag, приготовленных традиционными методами, объясняется, очевидно, низкой плотностью дефектов, а энергии реакции явно недостаточно для их формирования в необходимых количествах. Как следствие, активность массивных образцов существенно выше, чем ультрадисперсных порошков, а селективность, наоборот, значительно ниже.

Электронно-микроскопические измерения не позволяют определить число оксидоподобных структур, приходящихся на одну частицу Ag. Оценим эту величину, исходя из следующих простых соображений. По изотопно-кинетическим данным [8, 12, 13] в оксидоподобные частицы переходит до нескольких монослоев кислорода в зависимости от дисперсности порошка. Принимая размер этих микроструктур равным 100 Е, а размер частицы ультрадисперсного порошка серебра 1000 Е, легко убедиться, что на поверхности одной частицы серебра могут находиться в зависимости от количества перешедшего кислорода несколько оксидоподобных частиц. Поскольку они склонны образовывать агрегаты из таких частиц, то их количество будет, очевидно, меньше.

Оценим скорость реакции на ультрадисперсном катализаторе, принимая во внимание, что для серебряных катализаторов она пропорциональна концентрации  $Ag^+$  или, что то же самое,  $O^{2-}$  [11]. Полагая, что ширина реакционной зоны, примыкающей к границе металл—оксидоподобная частица, составляет величину порядка постоянной решетки, можно считать, что площадь зоны составит около 0,05% от поверхности частиц высокодисперсного серебра. Скорость реакции эпоксидирования для обычного порошка серебра равна  $R = 3,6 \cdot 10^{17}$  молек./( $m^2 \cdot c$ ) (см. рис. 5), а концентрация  $[O^{2-}]$  по данным изотопно-динамического метода — порядка нескольких процентов [13]. Тогда учитывая, что  $R \sim [O^{2-}]$ ,

Таблица 1

**Состав реакционной смеси в изомеризации *n*-гептана на платиновых катализаторах.**

Исходное мольное отношение *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 5,  
массовая скорость подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>, 500 °С

Продукты	Содержание, % (масс.)	
	на УДП <sup>†</sup> Pt(Ar)	на Pt-черни
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,49	0,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,37	0,7
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,34	—
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,83	0,8
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,44	—
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,59	0,8
2-Метилпентан	0,64	—
3-Метилпентан	0,4	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,17	0,6
Метилциклопентаны	0,5	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	0,9
<i>изо</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	14,14	2,3
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	69,09	91
Алкилциклопентаны	3,17	1,0
Толуол	1,9	1,1

Ультрадисперсный порошок.

Таблица 2

**Активность различных Pt-катализаторов в гидроксировании бензола в фенол**

Катализатор	Производительность по фенолу, ммоль/(г <sub>Pt</sub> •ч)
Pt/SiO <sub>2</sub>	9
Pt (N <sub>2</sub> )	3,5
Pt (Ar)	4,4

тически неизменными примерно до 160 °С (рис. 7). Отметим, что по литературным данным окисление метана молекулярным кислородом до метанола и формальдегида протекает, как правило, при гораздо более высоких температурах [14—16]. При приближении к 200 °С резко увеличивается скорость глубокого окисления метана, и селективность снижается до 10—15%. По-видимому, вблизи этой температуры вместо процесса внедрения кислорода по связи С—Н происходит ее разрыв в результате диссоциации молекулы метана. Как и в реакции гидроксирования бензола, максимальные конверсия и селективность достигаются при соотношении H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в исходной смеси, равном 1. При обогащении смеси кислородом или водородом селективность по продуктам парциального окисления заметно снижается

скорость реакции с участием ультрадисперсного серебра должна быть приблизительно на два порядка ниже, т.е. равняться примерно 0,036•10<sup>17</sup> молек./((м<sup>2</sup>•с). При 100%-ной селективности по этиленоксиду экспериментальное значение скорости эпоксилирования составляет  $R = 0,04 \cdot 10^{17}$  молек./((м<sup>2</sup>•с), т.е. наблюдается практически точное совпадение с предсказанной величиной. Вышеприведенные оценки носят приближенный характер, тем не менее можно утверждать, что в случае высокоселективных катализаторов работает не вся поверхность серебра, а лишь ее небольшая часть, примыкающая к межфазной границе.

**Каталитические свойства ультрадисперсной платины в парциальном окислении связи С—Н молекулярным кислородом**

Как отмечалось выше, основной морфологической особенностью ультрадисперсной платины является наличие микрокристаллитов пирамидальной формы, расположенных на поверхности глобулярных частиц металла. Эти необычные микрочастицы оказались весьма термостабильными и в отличие от ультрадисперсного серебра при прогреве до 500 °С порошок Pt не выделяет инертных газов (аргон или азот). Кроме этого, они характеризуются заметно меньшим межплоскостным расстоянием, чем регулярные частицы. Это означает, что атомы платины могут быть положительно заряжены и проявлять нетипичные для металлов кислотные свойства.

Действительно, как показали испытания на примере реакции скелетной изомеризации *n*-гептана, ультрадисперсная платина — весьма селективный катализатор в превращении *n*-гептана в *изо*-гептан и алкилциклопентаны (селективность около 50%) (табл. 1). В то же время на обычной платиновой черни, а также на промышленном нанесенном Pt-катализаторе риформинга *n*-гептан превращается преимущественно в продукты его ароматизации и крекинга.

Ультрадисперсные порошки платины испытывались также в реакциях газофазного гидроксирования бензола и селективного окисления метана как в присутствии, так и в отсутствие водорода (проточные установки с интегральным реактором, рабочая температура от 20 до 300 °С, в случае гидроксирования бензола реакцию проводили при 250—300 °С, чтобы избежать конденсации фенола). В реакции гидроксирования бензола ультрадисперсная платина проявляет высокую селективность (выше 90%). Сравнительные испытания различных типов платиновых катализаторов (табл. 2) показали, что производительность по фенолу катализатора на основе ультрадисперсной платины в 4—5 раз выше, чем на традиционном Pt/SiO<sub>2</sub>-катализаторе. Важно отметить, что в отсутствие водорода фенол вообще не образовывался ни на порошках Pt, ни на Pt/SiO<sub>2</sub>-катализаторе. Максимальные селективности и выходы получены при соотношении H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в исходной смеси, близком к 1. При изменении этого соотношения в ту или другую сторону каталитические свойства платины заметно ухудшаются.

Аналогичные результаты получены при окислении CH<sub>4</sub>. Селективность по сумме продуктов парциального окисления (CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>2</sub>O) достигает 92—94% при конверсии метана 2%. Удивительным является то, что эти значения конверсии и селективности наблюдаются уже при комнатной температуре и далее сохраняются прак-

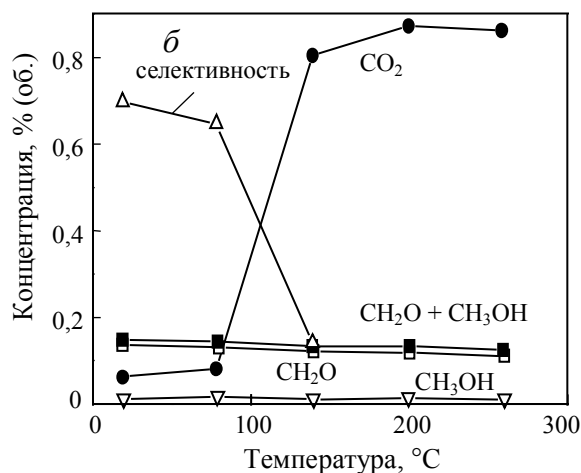
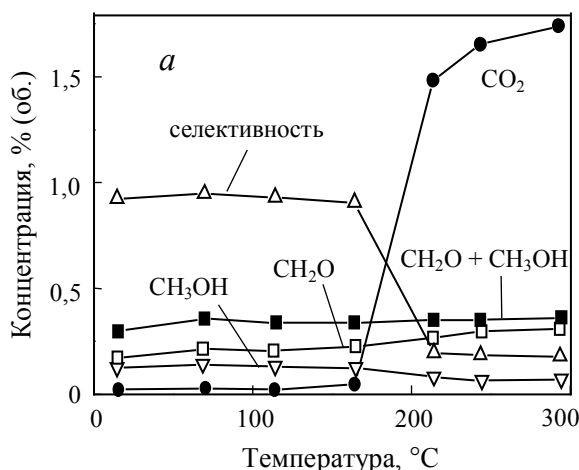


Рис. 7. Температурная зависимость концентраций продуктов окисления  $\text{CH}_4$  и суммарной селективности по метанолу и формальдегиду в реакции на ультрадисперсном Pt(Ar)-катализаторе.

Навеска катализатора 0,1 г, объемная скорость подачи смеси  $1,5 \text{ см}^3/\text{с}$ .

Состав исходной смеси: а —  $16\% \text{ CH}_4 + 5\% \text{ O}_2 + 5\% \text{ H}_2 + 74\% \text{ He}$ ; б —  $21\% \text{ CH}_4 + 4\% \text{ O}_2 + 7\% \text{ H}_2 + 68\% \text{ He}$

(рис. 7б). В отсутствие водорода метанол и формальдегид вообще не образуются. Отметим, что в реакции на Pt-черни селективность по продуктам парциального окисления не превышает 10—15%, а конверсия составляет 0,2%.

На основании экспериментально обнаруженных двух важных фактов, а именно, во-первых, селективное окисление бензола и метана молекулярным кислородом протекает в весьма мягких условиях, причем только в присутствии водорода, и во-вторых, максимальная конверсия и селективность достигаются при соотношении  $\text{H}_2/\text{O}_2$  в исходной газовой смеси, близком к 1, можно сделать следующее предположение относительно механизма каталитического процесса. Основной причиной повышенной селективности ультрадисперсного катализатора является, по-видимому, сосуществование в непосредственной близости друг с другом дефектных микроструктур, где атомы Pt заряжены положительно и нет регулярных участков поверхности с некоторым избытком электронной плотности. Это создает благоприятные условия для гетеролитического разрыва молекулы водорода с образованием на границе раздела комплексов типа  $\text{Pt}^{\delta+}-\text{H}^-$  и  $\text{H}^+-\text{Pt}^{\delta-}$ . Кроме этого, положительно заряженные атомы платины могут адсорбировать слабые молекулярные формы кислорода. Однако образовавшийся протон может в значительной степени стабилизировать их в виде  $\text{Pt}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ . Поляризация связи  $\text{O}-\text{O}$  протоном приводит к генерированию электрофильного атома кислорода, который легко внедряется в связь  $\text{C}-\text{H}$  с образованием фенола или метанола. Оставшаяся гидроксильная группа при взаимодействии со вторым атомом водорода дает молекулу воды. К сожалению, все попытки обнаружить пероксидоподобные частицы методом ИК-спектроскопии диффузного отражения были безуспешными. Это связано с низкой чувствительностью данного метода при исследовании структуры металлов и, возможно, их низкой концентрацией.

Наряду с парциальным окислением метана и бензола с гораздо более высокими скоростями осуществляется окисление водорода. В случае проведения реакции

на Pt-черни этот процесс является доминирующим. Очевидно, реакция протекает, главным образом, на регулярных участках поверхности металлической платины.

### Заключение

В практике гетерогенного катализа общепризнанным является то положение, что активные состояния на поверхности катализатора могут формироваться под воздействием реакционной среды при непосредственном участии исходных реагентов или продуктов реакции. Природа и динамика возникновения активных центров зачастую неизвестны из-за малости их концентрации, а также многообразия форм воздействия, приводящих к образованию набора различных центров. Энергии каталитической реакции, как правило, не хватает для селективного формирования однотипных активных состояний на поверхности катализаторов. В этом отношении ультрадисперсные порошки металлов по своей природе и предыстории представляют собой неравновесные системы с большим избытком запасенной энергии. Поэтому в ходе каталитической реакции происходит их релаксация к новому состоянию, которое в случае Ag приводит к образованию большого количества однотипных оксидоподобных частиц, активных в процессе эпексидирования этилена. По существу система становится двухфазной с очень большим временем жизни. В случае ультрадисперсной платины аналогичные микроструктуры, стабилизированные, по-видимому, ионами аргона, образуются на стадии синтеза ультрадисперсных порошков.

Наличие границы раздела металл—микроструктура, где в непосредственной близости сосуществуют различные по кислотно-основным характеристикам состояния Ag и Pt, является основной причиной проявления необычных каталитических свойств соответствующих ультрадисперсных металлов.

Строгая пространственная локализованность активных состояний, а не их статистическое распределение

по поверхности обеспечивает протекание реакций эпексидирования этилена и парциального окисления связи С—Н молекулярным кислородом с селективностью, приближающейся к 100%. Структурные и каталитические данные, полученные при изучении реакций с участием ультрадисперсных металлов, позволяют построить наиболее реалистичную модель каталитического действия. В практическом отношении это открывает широкие возможности для целенаправленного поиска и синтеза высокоселективных катализаторов.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32544). Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН В.И. Бухтиярову, В.Б. Гончарову, В.И. Зайковскому, А.П. Сукневу, Л.Г. Пинаевой, Н. И. Кузнецовой, А. С. Белому, а также Г.В. Иванову (Институт химии нефти СО РАН) за помощь в проведении экспериментов и плодотворные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Морохов Ю.И., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977, 264 с.
2. *Иванов Г.В., Яворовский Н.А., Котов Ю.А. и др.* Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 4, с. 873—875.
3. *Салова О.В., Михаленко Н.Н., Серов Ю.М., Грязнов В.М.* Ж. физ. химии, 1991, т. 65, вып. 9, с. 2543—2545.
4. *Салова О.В., Михаленко Н.Н., Грязнов В.М.* Там же, 1992, т. 66, вып. 8, с. 2062—2067.
5. *Михаленко Н.Н., Салова О.В., Бесперстов Н.Н. и др.* В сб.: Формирование и свойства высокодисперсных систем. Л. Химия, 1989, с. 65—69.
6. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N. et al.* J. Catal., 1995, v. 154, № 1, p. 194—200.
7. *Бальжинимеев Б.С., Зайковский В.И., Пинаева Л.Г. и др.* Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 5, с. 775—781.
8. *Бальжинимеев Б.С.* Там же, 1999, т. 40, № 6, с. 879—897.
9. *Pai W.W., Bartelt N.C., Peng M., Reutt-Robey J.E.* Surf. Sci., 1995, v. 330, № 3, p. L679—L685.
10. *Frenken J.W.M., Hames R.J., Demuth J.E.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, v. 8, № 1, p. 293—299.
11. *Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimayev B.S.* Appl. Catal. A: General., 1995, v. 126, p. 67—84.
12. *Булушев Д.А., Бальжинимеев Б.С.* Кинетика и катализ., 1996, т. 37, № 1, с. 149—155.
13. *Садовская Е.М., Булушев Д.А., Бальжинимеев Б.С.* Там же, 1999, т. 40, № 1, с. 61—69.
14. *Wang Y., Otsuka K.* J. Catal., 1995, v. 155, № 2, p. 256—267.
15. *Wang Y., Otsuka K., Ebitani K.* Catal. Lett., 1995, v. 35, № 3—4, p. 259—268.
16. *Min J.-S., Ishige H., Misono M., Mizuno N.* J. Catal., 2001, v. 198, № 1, p. 116—121.