

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им.Н.Н.СЕМЕНОВА

УДК 541.128.13:541.183:542.91:547.21:543.422.25

На правах рукописи

МАКСИМОВ ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

РОЛЬ ПРОТЯЖЕННЫХ И ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ
КАТАЛИЗЕ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ (ГАММА-
РЕЗОНАНСНОЙ) СПЕКТРОСКОПИИ

01.04.17 - химическая физики,
в том числе физика горения и взрыва

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 1992



АВ 30.290

Институт химической физики

РАН им. Н. Н. Семенова

Официальные оппоненты:

доктор химических наук А. М. Бабешкин

доктор химических наук П. Ю. Бутягин

доктор химических наук Е. С. Шпиро

Ведущее учреждение: Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова

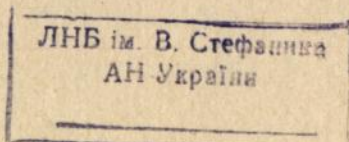
Защита состоится "9" *сентября* 1992 г. в *15* час
на заседании специализированного совета Д.002.26.04
при Институте химической физики по адресу 117334,
Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ин-
ститута химической физики РАН им. Н. Н. Семенова.

Автореферат разослан "27" *сентября* 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета Д.002.26.04
кандидат химических наук

Волынская
А. В. ВОЛЫНСКАЯ



Постановка задачи и актуальность проблемы. В последнее время большое значение придается выяснению роли протяженных и точечных дефектов структуры адсорбентов и катализаторов в механизме их действия. Весьма информативны здесь дифракционные и спектроскопические методы *in situ*, где наряду с инфракрасной спектроскопией, рентгеновской дифракцией, EXAFS заметный вклад в исследование строения адсорбентов и катализаторов вносит мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия. Чувствительность метода к локальному ближнему порядку атомов в решетке позволяет исследовать широкий набор дефектных структур, нестехиометрических соединений, фаз переменного состава, рентгеноаморфных и кластерных материалов. При анализе перестроек поверхности и объема твердого тела в процессах адсорбции и катализа мессбауэровская спектроскопия позволяет получить уникальную информацию об этапах эволюции системы, начиная от явлений микрорасплаивания, сегрегации и кластерообразования и кончая выделением устойчивых зародышей новой фазы. В случае нанесенных катализаторов и высокопористых сорбентов относительно высокая проникающая способность γ -лучей дает возможность изучать не только состояние объема малой частицы, но и ее поверхности, что привлекательно для мелкодисперсных материалов с высоким отношением числа поверхностных атомов к объемным.

При мессбауэровских исследованиях *in situ* механизма гетерогенно-каталитических реакций структурные и кинетические параметры процесса весьма желательно получить в ходе одного эксперимента. При сравнении с традиционными опытами до и после катализа количество и качество информации в этом случае неизмеримо возрастает. Однако постановка таких экспериментов весьма непростая, поскольку, с одной стороны, необходимо обеспечить оптимальные условия для протекания самого каталитического процесса, а с другой, создать определенные предпосылки для качественного спектрометрирования.

Работа по изучению строения катализаторов с помощью ГРС, установлению роли протяженных и точечных дефектов твердых тел при их каталитической активации проводилась в рамках следующих тем: "Соз-



дание и освоение производства новых высокоэффективных низкотемпературных катализаторов, обновление и расширение их ассортимента" (Программа ОЦ 014, РАН N 10103-143 от 26.01.81 г.); "Разработка и внедрение новых катализаторов и каталитических процессов" (Программа 0.10.11, Постановление ГКНТ и АН СССР N 573/137 от 10.11.85 г., РАН N 10103-354 от 27.02.86 г.)

Целью работы является получение данных о роли протяженных и точечных дефектов структуры гетерогенных катализаторов в механизме их каталитической активации. Исследование проведено с помощью мессбауэровской спектроскопии, результаты которой сопоставлялись с данными других физических и физико-химических методов. Значительная часть работы выполнена методами *in situ*.

Основные задачи работы. 1) Разработка методических приемов при изучении реальных каталитических систем методами мессбауэровской спектроскопии *in situ*.

2) Изучение природы нестехиометрии шпинелей, кинетики низкотемпературного окисления, влияния включений элементарного углерода на структурные превращения оксидных матриц, влияния природы точечных дефектов и роли межфазных границ на формирование активных участков структуры оксидных катализаторов.

3) Исследование неравновесных каталитически-активных структур, в том числе твердых растворов, а также явлений микрорасслаивания и кластерообразования в двойных и тройных оксидах, интерметаллидах и промотированных системах.

4) Изучение явлений декорирования межфазных границ промотированного катализатора атомами азота, углерода и кислорода и связанные с этим явления гетерогенного зарождения и каталитические эффекты.

5) Рассмотрение роли межфазных границ при каталитической активации многокомпонентных катализаторов парциального окисления пропилена, изобутилена и метанола.

6) Изучение механизма образования кластерных катализаторов, полученных путем взаимодействия металлокомплексов с неорганическими

подложками.

Научная новизна работы. На основе многочисленных разработок мессбауэровских ячеек *in situ* создана и опробирована конструкция безградиентного мессбауэровского каталитического реактора (БМКР), предназначенного для одновременного изучения кинетики реакции и динамики структурных превращений катализатора.

Прослежена взаимосвязь образования дефектов нестехиометрии (анионных и катионных вакансий) в оксидах железа, алюминия и европия с каталитической активацией кристаллов. На примере SiO_2 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показана роль углеродных включений в механизме формирования неупорядоченных ($\gamma\text{-Fe-C}$) и упорядоченных ($\text{X-Fe}_5\text{C}_2$) карбидов железа и их роль в каталитическом действии. Отмечено влияние межфазной границы карбид/оксид в синтезе непредельных углеводородов из CO и H_2 .

Отмечено образование структур интерметаллических соединений (Ni_3Sn_2 , Ni_4Sn , Fe_2MoN) и неупорядоченных сплавов (Fe-Co) в процессах каталитической активации бинарных систем. Обнаружено, что максимальная скорость восстановления, минимальная энергия активации восстановления и максимальная каталитическая активность сплавов Fe-Co (14-18% Co) в реакции синтеза аммиака связаны с явлением микрорасплаивания неупорядоченного сплава.

В бинарных (Fe-Ru , Fe-Cr , Fe-Mn) и тройных (Fe-Co-Cr) оксидных системах отмечено влияние второго компонента в микрокристаллах гематита на структурный переход Морина (рутений, хром) и на скорость восстановления системы (марганец).

Показано, что промотирующее действие SnR_4 на окисный алюморениевый катализатор диспропорционирования олефинов обусловлено модифицированием поверхности олвосодержащим комплексом.

Изучены эффекты сегрегации внедрений (азота, углерода), полиморфные $\alpha\text{-}\gamma$ превращения железа и начальные стадии пассивации промотированных железных катализаторов синтеза аммиака. Показано, что наиболее вероятной движущей силой микрорасплаивания и гетерогенного зарождения при азотировании, карбидировании и окислении является

взаимодействие полей упругих напряжений внедренных атомов с полями упругих напряжений плоских и линейных дефектов промотированного катализатора.

Найдено, что формирование каталитически активных границ многокомпонентных катализаторов парциального окисления пропилена определяется наличием в них трех основных активных компонентов: кристаллического гранатоподобного $Fe_2(MoO_4)_3$, шеелитных кристаллов $\alpha-Bi_2(MoO_4)_3$ и $MeMoO_4$, где $Me=Co, Mg$. В ходе стационарного катализа (опыты в БМКР) обнаружены промежуточные частично восстановленные смешанно-валентные состояния кристалла молибдата железа, образующиеся по схеме:

$Fe_2(MoO_4)_3 \rightarrow [Fe_2Mo_3O_{12-x}V_x]^* \rightarrow \beta-FeMoO_4 + MoO_3 + O_L$
 с одновременным выделением кислорода решетки, потребляемого в элементарных стадиях процесса.

Межфазные границы многокомпонентных катализаторов впервые изучены комбинацией методов радиотермолюминесценции и ГРС.

При модифицировании катализатора добавками лития, натрия, калия и цезия отмечено образование кластеров замещенного граната $Me_x^{+3-x}Fe_2^{3+}[Mo_x^{5+}Mo_{1-x}^{6+}O_4]_3$.

Структура активных межфазных границ многокомпонентных катализаторов парциального окисления *i*-бутилена включает разупорядоченный тройной шеелит $Bi_3FeMo_2O_{12}$ и молибдат трехвалентного железа.

Исследован широкий набор метастабильных состояний молибдата трехвалентного железа, связанных с деформационными и восстановительными перестройками кристалла. Изучена новая энергонагруженная и рентгеноаморфная модификация молибдата трехвалентного железа, несущая в себе ряд черт аморфных магнетиков.

Найдено, что карбонильные комплексы железа и кобальта: $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Fe(CO)_5 + Co_2(CO)_8$, $CpFe(CO)_2 - Fe(CO)_2Cp$, $Ph_2C_2Co_2(CO)_6$ и $CpFe(CO)_2 - Co(CO)_4$ на поверхности гидроксिलированной и дегидроксильированной $\gamma-Al_2O_3$ в той или иной мере распадаются с образованием комплексов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Me_n (где Me_n - металлический кластер, $Me=Fe, Co$ или $Fe-Co$). Распад комплексов, образование ионных структур и металлических кластеров происходит с участием гидроксильных групп поверхности, анионных вакансий или их ассоциатов. Ка-

талитически-активные центры в реакции гидрирования CO формируются в виде микрогетерогенной композиции из малых кластеров металла или интерметаллида (Fe-Co) и модифицированной ионами железа и кобальта решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, что взаимодействие $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с активированной матрицей кремнезема протекает на центрах негидроксильной природы, обладающих электронноакцепторными свойствами.

Методами реакционной золь-гель технологии (реакция свежесформованного бемитного геля AlOOH с $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $\text{Zr}(\text{acac})_4$) синтезирован ряд железосодержащих кластерных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов и синтеза алкилароматических соединений из CO и H_2 . Показано, что механизм встраивания хелатного комплекса ацетилацетоната в слоевые пакеты рентгеноаморфного бемита включает микро-расслаивание матрицы геля с образованием изолированных парамагнитных ионов железа в структуре замещенного бемита ($\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$) и малых ($d \approx 3-5$ нм) ферромагнитных кластеров γ -оксида железа.

Каталитическая активация гелей при 400-500 C приводит к микро-расслоенной композиции из рентгеноаморфной шпинели $\gamma\text{-Al}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_3$ или $\gamma\text{-Al}_{2-x-y}\text{Fe}_x^{3+}\text{Zr}_y\text{O}_3$, оксида Fe^{2+} и достаточно крупных ($d \approx 8-10$ нм) кластеров γ -оксида железа. При гидрировании CO происходит частичное восстановление шпинели с образованием малых ($d \approx 1-3$ нм) кластеров металлического железа или карбида. Присутствие иона циркония стабилизирует оксидную матрицу, увеличивает энергию связи кислорода с решеткой, затрудняет выборку решеточного кислорода и образование вакансий и их ассоциатов. Вследствие этого в системе формируются и стабилизируются малые кластеры метастабильного карбида, обладающие наивысшими показателями селективности.

Установлено, что конечный продукт термического разложения карбонильного комплекса $[\text{FeCp}(\text{SPh})\text{CO}]_2$, а также соединение, полученное взаимодействием комплекса с поверхностью активированного силикагеля, идентичны друг другу и представляют собой ансамбль высокодисперсных частиц γ -оксида железа (возможно легированного ионами серы). Полученные кластеры проявляют высокие показатели активности в реакции демеркаптанализации моторных топлив.

Практическая ценность. В результате проведенной работы создан комплекс безградиентного мессбауэровского каталитического реактора в сочетании с газовым анализом и ЭВМ (БМКР-ГА-ЭВМ), который помимо изучения каталитических процессов может применяться при исследовании явления газовой коррозии, поверхностной модификации, селективной сорбции и других случаях, где необходим непрерывный количественный контроль состава твердого тела, подвергающегося модифицирующему влиянию агрессивных газовых сред.

Установлено строение и предложена модель активной структуры высокоэффективных многокомпонентных катализаторов парциального окисления пропилена и изобутилена, разработанных в ИХФ АН СССР.

Методом мессбауэровской спектроскопии впервые осуществлено наблюдение *in situ* за состоянием катализатора непосредственно в ходе каталитической реакции парциального окисления пропилена при соблюдении безградиентного газо-динамического режима работы установки.

Методами радиационно-ударного воздействия и деформации сдвига при высоком давлении впервые осуществлен переход кристаллической модификации $Fe_2(MoO_4)_3$ в аморфную. Переход обратим и запасаемая механическая энергия может быть передана окружающей среде при нагреве аморфной формы.

Поверхность кристаллофосфоров на основе молибдатов двух- и трехвалентных металлов, а также межфазные границы шеелитов в многокомпонентных катализаторах парциального окисления впервые охарактеризованы комбинацией методов радиотермолюминесценции (РТЛ) и мессбауэровской спектроскопии.

На основе золь-гель технологии синтеза и с использованием мессбауэровской спектроскопии как метода контроля качества созданы новые кластерные катализаторы утилизации CO, которые могут быть использованы для получения высокооктановых присадок к моторному топливу, переработки экологически-вредных выбросов металлургических, нефтехимических производств и тепловых энергетических установок (авт. св. №1564802 от 15.01.90, авт. св. №1525990 от 1.08.89).

Созданы и исследованы низкотемпературные кластерные катализаторы жидкофазного окисления углеводов.

На основе активированной матрицы природного силиката (вермику-

лита) получены и исследованы кластерные сорбенты для анализа и очистки отходящих газов производств от примесей токсичных продуктов, в том числе карбониллов металлов (авт. св. №1524397 от 28.07.89).

Путем широкого исследования серосодержащих карбонильных комплексов железа и методов иммобилизации металлокомплексов на неорганических подложках получены и охарактеризованы кластерные катализаторы демеркаптанизации моторных топлив (авт. св. №884273 от 21.07.81, авт. св. №884274 от 21.07.81, авт. св. №1145671 от 15.11.84).

Результаты настоящей работы используются в Институте химической физики АН СССР, Институте нефтехимического синтеза АН СССР, Институте общей и неорганической химии АН СССР, Киевском и Мордовском государственных университетах. Методические и научные разработки могут найти применение во многих научно-исследовательских программах, посвященных вопросам взаимосвязи структуры и каталитических свойств гетерогенно-каталитических систем.

Апробация материалов диссертации. Основные положения диссертационной работы доложены на Международных конференциях по применению эффекта Мессбауэра (ГДР, Дрезден, 1971; ЧССР, Братислава, 1973; ПНР, Краков, 1975; Франция, Бендор, 1980; Индия, Джайпур, 1981; СССР, Алма-Ата, 1983; Бельгия, Лоуен, 1985; Венгрия, Будапешт, 1989), Всесоюзном совещании по активной поверхности твердого тела (Тарту, 1974), III и V Советско-японском семинаре по катализу (Алма-Ата, 1975; Ташкент, 1979), III Советско-американском симпозиуме по катализу (Киев, 1976), Конференции по методологии эффекта Мессбауэра (Нью-Йорк, 1976), Всесоюзном совещании по химической технологии получения жидкого и газообразного топлива (Томск, 1979), V Всесоюзной конференции по окислительному гетерогенному катализу (Баку, 1981), I Всесоюзной конференции по химии кластерных соединений (Новосибирск, 1983), Всесоюзном совещании по химическому синтезу на основе одноуглеродных молекул (Москва, 1984), IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций (Москва, 1986).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 67 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и выводов; текст изложен на 250 стр. Диссертация содержит 43 таблицы, 128 рисунков, список литературы, состоит из 500 наименований на 22 стр.

Глава 1. Разработка экспериментальных методик мессбауэровской спектроскопии *in situ*.

В главе 1 рассмотрены особенности некоторых экспериментальных методик *in situ* для мессбауэровской спектроскопии, разработанных в ИХФ АН СССР, обсуждены экспериментальные подходы с их достоинствами и недостатками, а также сформулированы некоторые общие принципы построения оптимальных систем. Главу завершает описание безградиентных реакторов в том числе, безградиентного мессбауэровского каталитического реактора, БМКР.

В 1973-75 г.г. в ИХФ АН СССР создана одна из первых систем *in situ* для изучения состояния гетерогенных катализаторов непосредственно в ходе каталитического процесса. Мессбауэровский каталитический реактор выполнен из стекла "пирекс", имеет цилиндрическую форму, в основании расположены два "окна" толщиной ≈ 150 мкм для прохождения γ -лучей. На одно из "окон" помещается $\approx 0,15-0,20$ г порошкообразного катализатора с эффективной толщиной $\approx 22-25$ мг/см²; реакционная смесь протекает горизонтально над слоем катализатора. Реактор позволяет изучать каталитические процессы в интервале температур $T=20+600$ С и давлении $P \approx 10^{-5}+10^{-1}$ ГПа. В первых экспериментах по изучению парциального окисления пропилена и метанола система работала как в режиме открытого (проточного), так и закрытого реактора. В обоих вариантах условия проведения опытов обеспечивали работу реактора в интегральном режиме.

На основании стеклянной кюветы-реактора были сконструированы ряд переносных ячеек для проведения широкого набора экспериментов по приготовлению катализаторов и адсорбентов, их активации, модифицированию, тестированию в процессах адсорбции, катализа, пассивации и т.д.

Анализ собственных разработок, а также данных литературы привел

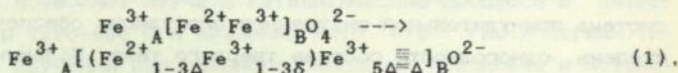
к выводу, что все созданные ранее системы *in situ* имеют один общий недостаток: каталитические реакторы функционируют в режиме, близком к режиму "идеального вытеснения", т.е. обладают протяженными параметрами состава. Это обстоятельство, с одной стороны, затрудняет интерпретацию кинетических данных, а с другой, из-за невозможности учета всех градиентов в системе (градиенты концентрации вдоль слоя катализатора, пристеночный эффект, проскок газа, градиенты температур) и ряда других причин делает невозможным количественное определение состава катализатора. Эти подходы можно использовать на качественном уровне, т.е. в условиях "обдува" катализатора. Для построения же детального механизма исследуемого процесса необходимы количественные данные как о динамике структурных превращений катализатора, так и о кинетических параметрах самого процесса.

В 1982-83 г.г. в ИХФ АН СССР создана первая экспериментальная установка с безградиентным мессбауэровским каталитическим реактором, БМКР, позже модифицированная в БМКР-ГА-ЭВМ. БМКР представляет собой проточно-циркуляционную систему с принудительной внутренней циркуляцией. Ядром установки является проточная мессбауэровская кювета-реактор, включенная во внутренний циркуляционный контур. Конструкция разборной кюветы-реактора, выполненной из титана, обеспечивает легкость доступа к слою катализатора, что важно при нахождении оптимальной геометрии опыта. Реактор снабжен устройствами, сводящими к минимуму эффекты уширения мессбауэровских линий. Эффективная система принудительной внутренней циркуляции обеспечивает высокую степень однородности состава твердого тела. Большим преимуществом является также возможность исследовать порошкообразные катализаторы и адсорбенты в интервале $P \approx 10^{-5} \div 1$ ГПа и $T = 20 \div 800$ С. Конструктивно система БМКР выполнена из коррозионно-стойких и термостойких материалов, позволяющих исследовать процессы в агрессивных средах, а также в условиях образования высококипящих и полимеризующихся продуктов.

Глава 2. Структурные превращения в простых оксидах и метастабильных карбидах.

В данной главе рассмотрены вопросы нестехиометрии структур поликристаллического магнетита и кинетика низкотемпературного окисления магнетита в маггемит. Изучены катализаторы на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проявляющие активность в реакции окислительного дегидрирования бутенов в дивинил и на примере поликристаллического Eu_2O_3 сделана попытка выяснить природу активных центров РЗ катализаторов гидрирования олефинов. Вопросы включения элементарного углерода в стеклообразный кремнезем (кварц) и выделение метастабильных кластеров $\chi\text{-Fe}$ при полиморфном $\alpha\text{-}\chi$ -превращении рассмотрены наряду с топохимическими реакциями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при высокотемпературных превращениях ацетилена и метана. Детально проанализирована локальная магнитная структура χ - и θ -карбидов и ряда промежуточных структур. На примере поликристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подвергнутого действию деформации сдвига при высоком давлении (ДС+ВД), рассмотрено формирование каталитически-активных границ в ходе реакции гидрирования СО. Обобщенный анализ удобно провести, рассматривая влияние дефектов структуры (катионные и анионные вакансии, атомы внедрения, межфазные границы) на каталитическую активацию кристаллов.

Катионные вакансии возникают при окислении магнетита (катализаторы синтеза аммиака типа СА-1 в окисленном состоянии) в $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по схеме:



где А и В - тетраэдрические и октаэдрические междоузлия, \equiv - катионная вакансия, Δ - параметр нестехиометрии, меняющийся от 0 до 1/3 при переходе от Fe_3O_4 к $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из сравнения абсорбционных и конверсионных ГР-спектров исходной шпинели следовало, что степень окисления приповерхностного слоя выше, чем средняя по объему. В рамках простейшей модели ядро-оболочка частица окисленного образца состоит из ядра непрореагировавшей шпинели и оболочки $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Абсорбционный спектр рассматривается как суперпозиция спектров исходной фазы с величиной $B/\lambda = S_0$ и $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами, близкими

параметрам λ -спектра исходной шпинели. Для суммарного спектра $S = B/\lambda + \gamma$ ($S < S_0$), а его интенсивность: $\lambda + B + \gamma = cR^3$, где γ -интенсивность спектра γ - Fe_2O_3 , R -средний радиус частицы, c -коэффициент пропорциональности. Интенсивность спектра исходной шпинели: $\lambda + B = cR^3$, где r -средний радиус непрореагировавших с кислородом ядер исходной фазы, причем константа c взята одинаковой ввиду изоструктурности магнетита и маггемита. При неглубоком окислении средняя толщина пленки γ - Fe_2O_3 равна $x \approx R - r$ и путем подстановки находим:

$$x \approx R \{1 - [S(S_0 + 1)/S_0(S + 1)]^{1/3}\} \quad (2).$$

При $T = 210-310$ С окисление идет очень быстро в первые 10-15 мин отжига, а затем реакция замедляется. Обработка методом наименьших квадратов трех законов роста: параболического ($x^2 = k_1 t$), кубического ($x^3 = k_2 t$) и обратного логарифмического ($x = 1/(k_3 - k_4 \ln t)$) показала, что наилучшим приближением является закон обратной логарифмической зависимости.

Таким образом, в шпинелях переходных от магнетита к маггемиту при неизменности типа кристаллической решетки и близости параметров элементарной ячейки можно варьировать концентрацию точечных дефектов нестехиометрии, что существенно при каталитической активации CO. Действительно, гидрирование CO на поликристаллических образцах α - Fe_2O_3 , подвергнутых действию ДС+ВД, при $T \approx 220-290$ С протекает на поверхности нестехиометрической шпинели, образованной из гематита, причем $\delta \approx 0,02$ и $0,09$ для ненагруженного и нагруженного образцов, соответственно. Среди углеводородных продуктов присутствуют лишь алканы, а суммарная скорость превращения CO тем больше, чем больше окислена шпинель. Из схемы (1) видно, что каждая катионная вакансия выключает из двойного парного обмена 5 катионов металла, которые образуют "непарные" ионы $Fe^{3+} - O^{2-}$ с терминальным (немостиковым) кислородом. Большая подвижность терминального кислорода обуславливает возможность его участия в элементарных актах адсорбции и катализа. Таким путем может возникать CO_2 с одновременным зарождением анионной вакансии. Следовательно, комбинация катионной вакансии, обеспечивающей стерический доступ молекулы CO во внутренние полости кристалла, с "непарными" ионами Fe^{3+} , облегчающими подвижность решеточного кислорода, дает возможность создать

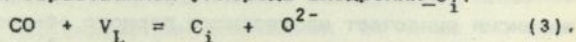
новый центр активации реагентов. При этом каталитическая активность шпинели тем выше, чем больше число катионных вакансий.

Анионные вакансии связаны с нестехиометрией образца по кислороду и обязаны актам выборки кислорода решетки в процессе приготовления, активации и работы катализатора. В промотированных катализаторах синтеза аммиака (типа СА-1) отмечены аномальные величины S для структуры "сверхвосстановленной" шпинели, причем аномалию нельзя приписать примесям катионов-промоторов (Al, K, Ca). Наиболее вероятная причина аномалии заключается в нестехиометрии образца по кислороду, что не удивительно для жестких условий синтеза катализатора при электроплавке. Появление избыточного заряда при ионизации вакансий приводит к частичному восстановлению регулярных ионов шпинели и увеличению величины $S=B/\lambda$.

Образование лабильных комплексов Fe^{2+} с поверхностными вакансиями и гидроксильными группами $\gamma-Al_2O_3$ отмечено в нанесенных катализаторах окислительного дегидрирования бутенов. Граница раздела фаз, образованная нанесенной шпинелью и модифицированным носителем, может обеспечить активацию углеводорода и кислорода по двухцентровому механизму с последующей миграцией интермедиатов.

Активация этилена на поверхности поликристаллического Eu_2O_3 происходит с образованием лабильного комплекса этилена с вакансиями, в результате чего резко меняется характер зарядового распределения вокруг иона Eu^{3+} (увеличение квадрупольного расщепления, скачок в величине изомерного сдвига). Подобного изменения не наблюдается при хемосорбции водорода.

Диссоциативный распад CO может происходить с залечиванием дефекта нестехиометрии и образованием углерода внедрения C_i :



Появление атомов внедрения в оксидных и металлических матрицах приводит к комплексу новых свойств материала. Так, начальная стадия синтеза насыщенных углеводородов на нагруженном и ненагруженном гематите может протекать по карбидному механизму с гидрированием C_i . С другой стороны, углерод внедрения может выступать как центр нуклеации при росте чешуек графитизированного углерода (кокса) и быть источником углерода при росте метастабильных карбидных клас-

поверхности магнетита. Напротив, карбидная структура на ненагруженном катализаторе формируется в виде ориентированных слоев, пронизывающих кристалл нестехиометрической шпинели, причем с ростом числа карбидных интеркалянтов каталитическая активность увеличивается. Таким образом, каталитическая активация чувствительна к топологии межфазных границ.

Глава 3. Структурные перестройки в двойных и тройных оксидах и интерметаллидах.

Модификация структуры металлических и оксидных катализаторов добавками второго и третьего металла является эффективным способом воздействия на каталитические свойства. Однако идентификация каталитически-активных структур в бинарных и тройных системах затрудняется тем, что на фоне образования упорядоченных или неупорядоченных твердых растворов зачастую не просто заметить микрорасплавление матрицы, ведущее к появлению межфазных границ. Так, при модифицировании никельсодержащих катализаторов оловом можно ожидать уменьшения активности катализатора и увеличения его стабильности, поскольку промотирование ослабляет прочность связи хемосорбированного водорода и увеличивает энергию активации коксообразования. Нами изучен ряд Ni-Sn/SiO_2 катализаторов гидрирования бензола с соотношением $\text{Ni/Sn}=2+200$. Комбинацией методов магнитной восприимчивости, рентгеновской дифракции и ГРС показано, что при малом содержании олова в системе стабилизируются высокодисперсные кристаллиты Ni, размер которых ($d \approx 3-5$ нм) практически не зависит от температуры восстановления. Часть поверхности никеля покрыта островками интерметаллидов Ni_3Sn_2 , Ni_4Sn и NiSn , причем с увеличением содержания олова растет средний размер кристаллитов никеля и улучшаются показатели активности. Существенно, что ни в одном случае не обнаружено образования твердых растворов олова в матрице никеля. Таким образом, выделение интерметаллидов и появление межфазных границ способствует каталитической активации.

В бинарной Fe-Mo системе, полученной методами соосаждения, нанесения и спекания, в ходе каталитического синтеза аммиака обнаружена

гетерогенная композиция из тройного интерметаллида Fe_2MoN со структурой фазы Лавеса и металлического железа. Каталитическая активность системы изменялась симбатно с ростом относительного содержания Fe_2MoN . В отличие от систем, получаемых керамической технологией, нигде не наблюдалось образования неупорядоченных растворов молибдена в решетке железа. Параметры элементарной ячейки Fe_2MoN ($a=b=0,5505\pm 0,001$ нм, $c=0,5044\pm 0,001$ нм и $c/a=0,916$) заметно отличаются от параметров Fe_2Mo и Fe_3Mo_2 , где тетрагональность выражена значительно ярче. Присутствие азота в Fe_2MoN приводит к снижению зарядовой плотности на ядре железа, что характерно для ковалентно-связанного азота в структурах высших нитридов.

Микрогетерогенность оксидных Fe-Co структур предопределяет особенности их строения в каталитически-активной восстановленной форме. В оксидных Fe-Co катализаторах присутствовали следующие структуры: а) кластеры гематита размером $30 < d < 70$ нм (сплавы с 0+5 мас. % Co); б) микрогетерогенная смесь кластеров $\alpha-Fe_2O_3$ и Co_2FeO_4 (6-18 %Co); в) композиция из Co_2FeO_4 , $CoFe_2O_4$ и Co_3O_4 (20-50 %Co); г) смесь Co_3O_4 и $Co_{3-x}Fe_xO_4$ (55-95 %Co). Для восстановленных катализаторов в области составов с 14-18 %Co обнаружена максимальная скорость восстановления, минимальная энергия активации восстановления и максимальная каталитическая активность сплавов в реакции синтеза аммиака. Экстремальные характеристики связаны с микрорасслаиванием неоднородных сплавов по крайней мере на две магнитнонеоднородные области с максимальным ($\mu \approx 2,5 \mu_B/ат$) и минимальным ($\mu \approx 2,2 \mu_B/ат$) магнитным моментом атомов железа. Эффект обусловлен, по-видимому, тем, что энергетика и топология границ исходной композиции из кластеров $\alpha-Fe_2O_3$ и $CoFe_2O_4$ обеспечивают их максимальную реакционную способность. Поскольку контактирующие оксиды не изоструктурны, межфазная граница между ними не когерентна и на ней запасается большой избыток свободной энергии, температура восстановления понижается и происходит "вымораживание" метастабильных форм. В области с большим содержанием кобальта, где формируются набор изоструктурных шпинелей $CoFe_2O_4$, $FeCo_2O_4$ и Co_3O_4 , энергия межфазных границ понижается и восстановление протекает в более жестких условиях с отжигом неравновесных структур.

Образование твердых растворов в бинарных Fe-Ru, Fe-Cr, Fe-Mn и тройных Fe-Co-Cr оксидных системах влияет на структурный переход Морина в гематите (рутения, хром) и на скорость восстановления системы (марганец). В системе $(1-x)Fe_2O_3-xRuO_2$ обнаружено повышение температуры Морина во всей области составов, причем количественный анализ показал, что степень легирования невисока и для каждого изученного состава составляет в среднем $x=0,005\pm 0,001$. Легированный рутением гематит существует в виде ансамбля кристаллитов различной степени дисперсности, причем для наиболее крупных кристаллитов степень легирования наименьшая. Напротив, в тройных Fe-Co-Cr катализаторах глубокого окисления бензинов, где при низком содержании кобальта образуются малоактивные бинарные твердые растворы $(Cr_yFe_{1-y})_2O_3$ со структурой корунда, уже при $y=0,02$ происходит заметное уменьшение значения T_M . При содержании кобальта >10 ат. % в катализаторе формируется тройная шпинель $Co_xCr_yFe_{3-x-y}O_4$ и активность системы заметно возрастает.

Промотирование железцеолитного катализатора гидрирования CO марганцем ингибирует восстановление Fe_2O_3 до металла, уменьшает вероятность карбидирования, понижает суммарную производительность катализатора при одновременном возрастании селективности образования низших олефинов C_2-C_4 .

Промотирующее действие SnR_4 на алюминиевый катализатор диспропорционирования олефинов обусловлено реакцией тетраалкилолова с поверхностными OH-группами, в результате которой образуется новое поверхностное соединение:

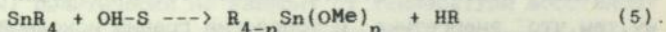


Схема аналогична реакциям карбонильных комплексов переходного металла с $\gamma-Al_2O_3$ с образованием промежуточных субкарбонильных форм (см. ниже). Присутствие рения, образующего по данным рентгеновской дифракции и калориметрии прочное поверхностное соединение с $\gamma-Al_2O_3$, обеспечивает большую подвижность кислорода поверхности и повышает концентрацию F-центров. Весьма вероятно, что поверхностное оловоорганическое соединение с сильным ковалентным связыванием влияет на энергетический спектр захваченного электрона и способствует активации F-центра при образовании четырехчленного цикла.

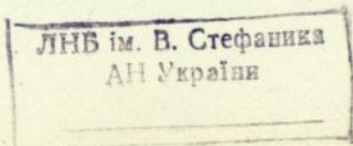
Глава 4. Межфазные границы промотированных железных катализаторов: сегрегация внедрений, каталитические свойства, пассивация.

Дефектная структура промотированных железных катализаторов возникает из-за наличия межфазных границ структурных промоторов (Al_2O_3, V_2O_5 и др.) с решеткой металла, которые в свою очередь порождают сетку закрепленных вблизи них дислокаций. Система дефектов создает ряд новых свойств кристалла, обеспечивая, в частности, движущие силы для дрейфовой миграции и декорирования границ примесными атомами. С этим эффектом связана каталитическая активация и механизм начальных стадий окисления (пассивации).

Эффект сегрегации внедренного азота при низкотемпературном отжиге изучен для кристалла ϵ -нитрида состава $Fe_{2,66}N$, область гомогенности которого простирается от $\epsilon-Fe_3N$ до $\epsilon-Fe_2N$. ϵ -нитрид обладает ромбической (псевдогексагональной) решеткой и представляет собой слоистую систему. После отжига в вакууме при 200 C в течение 3 ч. ранее однородный $Fe_{2,66}N$ распался, по крайней мере, на две магнитнонеоднородные области (потери азота из образца не происходило). Центральная "парамагнитная" часть спектра отвечала областям, избирательно обогащенным азотом; менее четко выраженная система СТС характеризовала области с меньшим содержанием азота. Если теперь магнитнонеоднородный образец отжечь в вакууме при 400 C в течение 15-30 мин, то кристалл нитрида вновь становится однородным. Потеря азота при этом не превышает 5% и легко учитывается. Повторный низкотемпературный отжиг вновь приводит к микрорасплаиванию и т.д. Анализ показал, что наиболее вероятной движущей силой микрорасплаивания является взаимодействие поля напряжения внедренных атомов в объеме кристалла с полями упругих напряжений плоских или линейных дефектов промотированного катализатора. Выражение для концентрации азота вблизи границ имеет вид:

$$C_d = AC e^{E/kT} / 1 + AC e^{E/kT} \quad (6),$$

где A - константа, C - средняя концентрация азота ($C \approx 0,086$ мас. %), $E = w - w_0$, выигрыш энергии при размещении азота на границе (для межфазной границ с V_2O_5 $E \approx 2500$ кал/моль). Из выражения (6) следу-



ет, что при некоторой фиксированной величине E эффект сегрегации тем больше, чем ниже температура отжига. Равновесная сегрегация приводит к понижению магнитной устойчивости дефектных областей и служит методом "магнитного" декорирования полей упругих напряжений кристалла.

Эффект сегрегации внедренного азота весьма важен при каталитической активации промотированного катализатора. В опытах *in situ* при синтезе аммиака обнаружен обратимый $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ переход железа, протекающий в области межфазных границ и зависящий от температуры и концентрации внедренного азота. Для шести изученных катализаторах марки CA-1 и CY-17 средняя концентрация внедренного азота в опытах *in situ* составила $N \approx 0,20 \pm 0,05$ мас.%. Лишь $\approx 1/10$ этого количества может быть растворена в объеме зерна кристалла. Остальной азот находится в разупорядоченных граничных участках кристалла, где концентрация внедрений составляет $N \approx 6,5-12$ ат.%, что почти на два порядка больше равновесного количества азота, растворенного в решетке α -Fe. Избыток азота на границе стабилизирует термодинамически неустойчивые кластеры γ -Fe-N, которые возникают по механизму, обратному механизму перехода аустенита в тетрагональный мартенсит. Каталитический синтез аммиака на промотированном катализаторе можно представить, как энергетическую цепную реакцию, протекающую в дефектных областях кристалла с активными центрами в виде зародышей неустойчивой метастабильной γ -модификации железа. Выборка азота при гидрировании понижает устойчивость кластера и приводит к самопроизвольному переходу в устойчивую α -модификацию. Выделившаяся в момент перехода энергия ($E \approx 20$ ккал/моль) создает благоприятные условия для осуществления следующего элементарного акта и т.д.

Сегрегация внедрений на границе существенна при образовании метастабильных зародышей ϵ -карбида железа в ходе синтеза органических соединений из CO и H_2 . В начальный период карбидирования углерод, образующийся при диссоциативной адсорбции CO, концентрируется вблизи дефектов. Термически активируемые флуктуации состава приводят к возникновению малых кластеров ϵ' и ϵ -карбидов, выпадению которых благоприятствует ориентационное соответствие граничного участка металла и гексагонального мотива зарождающегося карбидного

кластера.

Комбинацией методов абсорбционной и конверсионной спектроскопии в работе проанализированы начальные этапы пассивации промотированных катализаторов синтеза аммиака. Механизм процесса при сверхнизких (-196 С), низких (≈ 50 С), средних (200-300 С) и высоких (≈ 500 С) температурах включает формирование в приповерхностных слоях дефектного металла ($l \approx 100$ нм) колоний мелких беспорядочно-ориентированных и не взаимодействующих между собой кластеров оксида железа с размером частиц $d \approx 5-10$ нм. В интервале температур пассивации -196-50 С в конверсионных спектрах помимо линий металлического железа ($\approx 85-90\%$) присутствует "парамагнитный" дублет ($IS \approx 0,35$ мм/с, $KP \approx 0,8$ мм/с) от мелкодисперсного оксида железа, который не наблюдается в абсорбционном спектре. После пассивации при 280 С доля дублета в конверсионном спектре составляет $\approx 20\%$; помимо него в спектре присутствуют линии СТС от крупнокристаллического магнетита ($\approx 38\%$) и металлического железа. По данным абсорбционной ГРС соотношение магнитоупорядоченных компонентов в объеме образца почти такое же, однако "парамагнитный" сигнал отсутствует. Наконец, в конверсионном спектре образца, окисленного при 500 С, доминирует сигнал от мелкодисперсных кластеров оксида. По данным объемных измерений состав катализатора практически не изменился по сравнению с образцом, запассивированным при 280 С. Характерно, что в приповерхностных слоях модельных образцов крупнокристаллического относительно бездефектного металла формировались лишь крупные кристаллиты гематита при полном отсутствии мелкодисперсных кластеров.

Анализ механизма начальной стадии пассивации катализатора показал, что при сверхнизких температурах окисление может затронуть лишь наиболее дефектные и реакционноспособные участки кристалла, несущие избыток свободной энергии. Скорее всего ими выступают области межфазных границ металла со структурным промотором, которые одновременно являются местом диссоциативной адсорбции кислорода, зоной реакции между активным кислородом и атомами металла и транспортной артерией при диффузии кислорода вглубь зерна кристалла. Из эксперимента следует, что дефектные области не одинаковы по своей реакционной способности. Относительно небольшая часть дефектов

настольно реакционноспособна, что окисление протекает даже при температуре жидкого азота. В пересчете на весь массив катализатора доля атомов железа, затрагиваемой реакцией, невелика и составляет $\approx 1-2\%$. С повышением температуры зона реакции расширяется и в нее вовлекаются новые области кристалла. Лимитирующей стадией образования более крупных кристаллитов оксида (магнетита) является транспорт активного кислорода в глубь зерна кристалла. Этому препятствуют уже сформировавшиеся оксидные кластеры, блокирующие транспортные пути.

Таким образом, образование полей сегрегации высокодисперсного оксида в приповерхностных слоях промотированного катализатора ингибирует развитие газовой коррозии по крайней мере на начальных стадиях процесса пассивации. Тот факт, что даже при 500 C кластеры не спекаются и не рекристаллизуются, свидетельствует об исключительно высокой плотности дефектов в приповерхностной зоне, разбивающих ее на малые по размеру субдоменные участки.

Глава 5. Роль межфазных границ в катализаторах парциального окисления.

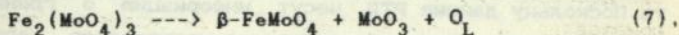
Эффективные катализаторы селективного окисления представляют собой многокомпонентные оксидные системы со сложным фазовым составом. Несмотря на обширную литературу, посвященную исследованию этих систем, ряд представлений все еще находится в процессе формирования. Вопросы эти касаются, в частности, природы и роли межфазных границ, механизма структурных перестроек отдельных компонентов катализатора и, наконец, общего механизма функционирования каталитически-активных систем, включающего знания о динамике структурных перестроек катализатора и кинетике газофазной реакции.

Важнейшей составной частью разработанных в ИХФ АН СССР многокомпонентных катализаторов селективного окисления является кристаллический молибдат трехвалентного железа, KMx , который к тому же является наиболее лабильным компонентом системы, участвующим в различных структурных перестройках.

Варьируя амплитуды механических воздействий (радиационно-удар-

ного сжатия, деформации сдвига при высоком давлении), применяя термовакuumную обработку и используя опыты по наблюдению *in situ* за стационарно работающим катализатором парциального окисления метанола в работе удалось получить и исследовать широкий набор метастабильных состояний молибдата трехвалентного железа, связанных с деформационными и восстановительными перестройками кристаллической структуры. Действием ДС+ВД впервые получена рентгеноаморфная, предельно-искаженная форма молибдата железа, несущая в себе ряд черт аморфных магнетиков. Превращение КМЖ начинается с небольших деформаций полиэдров FeO_6 единого мотива. Возникающие аксиальные искажения локальной симметрии приводят к росту величин квадрупольного расщепления. Образованию деформационно-искаженных форм способствует свободный объем кристалла, связанный с наличием в КМЖ вакантной додекаэдрической подрешетки. При достижении некоторых критических нагрузок в системе формируется чрезвычайно искаженный тип полиэдра FeO_6 , сопровождаемый потерей кристалличности. Запасаемая механическая энергия ($\Delta q \approx 60$ Кдж/моль) может быть высвобождена при отжиге, при котором система возвращается в кристаллическое состояние. Проведение опытов *in situ* при парциальном окислении метанола показало, что деформационно-нагруженные формы КМЖ, возникающие при удалении части поверхностного кислорода, могут выступать в качестве промежуточных структур, на базе которых возникают центры активации реагирующих молекул.

Формирование каталитически активных границ многокомпонентных катализаторов парциального окисления пропилена определяется наличием в них трех основных активных компонентов: кристаллического гранатоподобного $Fe_2(MoO_4)_3$, шеллитных кристаллов $\alpha-Bi_2(MoO_4)_3$ и $MeMoO_4$, где $Me=Co, Mg$. Важным моментом является топология границ раздела фаз, связанная со степенью дефектности и средним размером микрокристаллитов активных компонентов. Общим свойством активной границы является близость среднего размера кристаллитов отдельных составных частей, причем $\langle d \rangle \approx 100+200$ нм. Лабильность кислорода решетки молибдата трехвалентного железа связана с протеканием реакции:



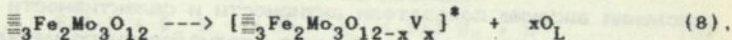
причем подвижность O_L тем выше, чем больше избыток свободной энергии кристалла, запасаемой на межфазных границах. Так, граница с протяженным, хорошо окристаллизованным кристаллом "основы" $MeMoO_4$ менее активна, что и наблюдается в опыте. Деформационные искажения локальных полиэдров FeO_6 в молибдате трехвалентного железа весьма чувствительны к соотношению Fe/Bi , свидетельствуя о непосредственном контакте микрокристаллитов железа и висмута в многокомпонентном катализаторе.

При введении в многокомпонентный катализатор парциального окисления щелочных добавок (Li, K, Na, Cs) ни одна из составных частей катализатора за исключением молибдата трехвалентного железа не претерпевала каких-либо изменений структуры. Что касается КМЖ, то в нем формировались кластеры замещенного граната типа $Me_x^{+3-x} Fe_2^{3+} [Mo_x^{5+} Mo_{1-x}^{6+} O_4]_3$, где ионы щелочного металла локализуются в вакантной додекаэдрической подрешетке молибдата железа (\equiv). При этом максимум селективности образования метилакролеина при парциальном окислении изобутилена приходится на область составов, где сосуществуют кластеры замещенного граната и области недопированного КМЖ.

Комбинацией методов радиотермолюминесценции (РТЛ), ГРС и рентгеновской дифракции прослежены этапы "сборки" сложных многокомпонентных катализаторов парциального окисления углеводородов и спиртов из составных частей - молибдатов магния, кальция, висмута, железа и MoO_3 . Изучение кривых высвечивания отдельных структур показано, что шеелитные кристаллы $MeMoO_4$ являются либо "яркими" кристаллофосфорами ($Me=Mg, Ca, Cd, Sr$), либо эффективными тушителями люминесценции ($Me=Co$). Небольшая примесь Fe^{3+} к $\beta-MgMoO_4$ приводит к процессу передачи энергии от центров рекомбинационного свечения на центры тушения с резким падением интегральной светосуммы ТЛ. При этом на границе $\beta-MgMoO_4$ методом эпитаксиального наращивания формируется мотив изоструктурного шеелита $\beta-FeMoO_4$. Добавление к основе катализатора ($\beta-MgMoO_4 + MoO_3$) двух модифицирующих ионов, железа и висмута, помимо эффекта тушения приводит к изменению природы центров захвата. Поскольку данные РТЛ несут информацию о граничных участках кристалла, где преимущественно осуществляется сегрегация внедре-

ний, этим методом удалось наблюдать этапы формирования микрогетерогенной композиции молибдатов магния и висмута. Для хорошо окристаллизованных образцов люминисцирующих кристаллофосфорами остаются лишь кристаллы молибдата висмута и, по-видимому, оксида молибдена, не допированные ионами железа и кобальта. Не люминисцируют кристаллы $\beta\text{-MgMoO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; микрокристаллы первого декорированы на границе изоструктурным шеелитом $\beta\text{-FeMoO}_4$, а микрокристаллы второго также содержат большое количество тушащих центров. Разгорание свечения ТЛ в системе $\text{CaMoO}_4\text{-MoO}_3$ при малых добавках модификатора связано, по-видимому, с залечиванием поверхностных дефектов (например, анионных вакансий) при образовании химических связей MoO_3 с поверхностью шеелитного кристаллофосфора.

В опытах *in situ* с применением БМКР отмечено аномальное поведение изомерного сдвига молибдата трехвалентного железа. Причина этого заключается, по-видимому, в фундаментальном свойстве КМЖ поставлять кислород решетки твердого тела в зону каталитической реакции. На границе КМЖ с шеелитными кристаллами молибдатов кобальта и висмута в ходе реакции при выборке O_L зарождаются анионные вакансии:



термическая ионизация которых приводит к созданию избыточного отрицательного заряда. Флуктуации зарядовой плотности за времена $\tau \ll 10^{-7} - 10^{-8}$ с. изменяет электронное состояние иона Fe^{3+} в КМЖ с переходом его в возбужденное состояние $\text{Fe}^{3+\delta} (3d^{5+|\delta|} | \delta | 6S_{5/2})$. Смешанно-зарядовое состояние $[\equiv_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12-x}\text{V}_x]^*$ является, по существу, промежуточным между КМЖ ($3d^5$) и $\beta\text{-FeMoO}_4$ ($3d^6$).

Активная зона многокомпонентного катализатора парциального окисления пропилена может быть представлена как стык границ различных молибдатов. Центры активации олефина (на молибдате висмута) и кислорода (на молибдате железа) пространственно разделены и кислород, достигая зоны реакции, диффундирует от одного типа центров к другому. В условиях стационарного процесса неустойчивая к реакции восстановления область границы КМЖ обладает повышенной сверхравновесной концентрацией анионных вакансий, которые, в свою очередь, могут служить центрами диссоциативной адсорбции газообразного кисло-

рода и образования O_L . Стоком O_L является граница молибдатов железа и висмута. В многокомпонентном катализаторе, где присутствует КМЖ, к зоне реакции подводится большее число O_L , чем в изолированном молибдате висмута. При этом активность многокомпонентного катализатора почти на два порядка превышает активность поликристаллического $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ при практически неизменной селективности.

В отличие от рассмотренного выше случая структура активных межфазных границ многокомпонентных катализаторов парциального окисления *i*-бутилена ($\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_x\text{Sb}_1\text{O}_z$) включает разупорядоченный тройной шеелит $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ и молибдат трехвалентного железа. При этом запасаемая на границе энергия превращает значительную часть КМЖ в рентгеноаморфную деформационно-искаженную форму, которая в условиях реакции восстанавливается до $\beta\text{-FeMoO}_4$ с выделением кислорода решетки, потребляемого в элементарных стадиях процесса. Присутствие в катализаторе сурьмы очень существенно, так как этот элемент служит инициатором структурной перестройки, ведущей к образованию устойчивых зародышей фазы тройного шеелита.

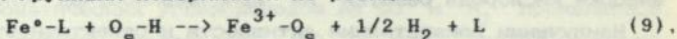
Таким образом, в многокомпонентных катализаторах парциального окисления высокие показатели активности и селективности достигаются, по-видимому, за счет разделения стадий сложного каталитического процесса по разным компонентам катализатора. Реакция происходит в области межфазных границ, обеспечивая условия стабилизации окисленной и восстановленной форм.

Глава 6. Механизм образования кластерных катализаторов: взаимодействие металлокомплексов с неорганическими подложками.

Хотя взаимодействию металлокомплексов с поверхностью неорганических носителей уделено много внимания, все же ряд вопросов остается мало изученным. Так, считается, что при окислительной деструкции карбонильных комплексов наиболее существенную роль играют гидроксильные группы поверхности. Однако роль Льюисовских кислотных центров поверхности при формировании устойчивых зародышей (кластеров) металлической фазы изучена недостаточно. Мало исследованы условия стабилизации кластеров, механизм их взаимодействия друг с другом и

с поверхностью неорганической матрицы. Хотя постановка структурных исследований здесь исключительно актуальна, объективные трудности заметно сдерживают прогресс в этой области. Главное состоит в том, что практически все изучаемые системы рентгеноаморфны, микрогетерогенны, неоднородны по составу и весьма нестабильны. Ввиду этого структурные исследования локальных свойств атомов *in situ* приобретают особую значимость.

Комбинацией методов ГРС, магнитной восприимчивости, ESCA и др. в работе установлено, что взаимодействие моноядерных и биядерных карбонильных комплексов: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{CrFe}(\text{CO})_2 - \text{Fe}(\text{CO})_2$, Cr , $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ и $\text{CrFe}(\text{CO})_2 - \text{Co}(\text{CO})_4$ с поверхностью гидроксидированной и дегидроксидированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к распаду комплексов и образованию ионных и металлических форм Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Me_n (где Me_n - металлический кластер, $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ или Fe-Co), модифицирующих приповерхностные слои шпинельной структуры носителя. Октаэдрически координированный ион Fe^{3+} в окружении кислородных лигандов образуется при реакции карбонильного комплекса с гидроксильными группами поверхности по реакции:



где $\text{Fe}^{\circ}-\text{L}$ - фрагмент молекулярного комплекса ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_p, \text{Fe}, \text{Co}$); O_s-H - гидроксильная группа поверхности; $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_s$ - фрагмент полиэдра FeO_6 окисного соединения железа на поверхности носителя. Из сопоставления данных на двух поверхностях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ следует, что чем выше степень гидроксидирования поверхности, тем больше вклад реакции (9) в суммарное превращение комплекса. На гидроксидированной поверхности реакция протекает уже на стадии нанесения при 20 С; субкарбонильные фрагменты при этом отсутствуют. При прогреве в вакууме при 200-250 С гидроксидированного образца соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ растет незначительно. Комплекс Fe^{3+} наиболее вероятно входит в состав малых кластеров $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ или $\text{Fe}-\text{O}-\text{Al}$, сильно взаимодействующими с решеткой носителя, что подтверждается близостью мессбауэровских параметров, легкостью электронных переходов $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ в модифицированном носителе и магнитными данными.

Схема образования Co^{2+} в принципе аналогична с той лишь разницей, что кобальт на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приобретает искаженную тет-

раздическую координацию. Характерно, что на дегидроксилированном носителе карбонил кобальта образует преимущественно парамагнитные комплексы $\text{Co}^{2+}-\text{O}_L$, в то время как карбонил железа заметно распадается на льюисовских центрах с образованием ферромагнитных форм.

Высокоспиновый комплекс Fe^{2+} на поверхности дегидроксилированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стабилизируется кислородными моновакансиями: $\text{V}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}-\text{O}_s$. Электронные переходы в окислительно-восстановительных стадиях превращения железа происходят за счет образования или заживления дефекта при выборке или включения кислорода. При этом соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, легко оцениваемое из мессбауэровских измерений *in situ*, служит чувствительным индикатором степени восстановления поверхности.

Металлические кластеры железа, кобальта или интерметаллида железа и кобальта возникают при глубоком восстановлении окисленных форм в зонах свободного объема кристалла, где атомы металла могут сегрегировать и образовывать устойчивые зародыши металлической фазы. Эти зоны формируются из ассоциатов вакансий при соответствующей выборке кислорода решетки из приповерхностных слоев кристалла.

Наилучшими показателями активности и селективности при синтезе олефинов из CO и H_2 обладает катализатор, полученный из бидерного комплекса $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{-Co}(\text{CO})_4$. Распад этого комплекса на поверхности дегидроксилированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию кластеров интерметаллида Fe-Co , микрокапсулированных в поверхности модифицированного носителя. Попытки получить интерметаллид из смеси карбониллов железа и кобальта не давали желаемого результата. Более того катализатор, полученный из смеси карбониллов, проявлял свойства только одного компонента (кобальта), в то время как влияние второго компонента (железа) так или иначе блокировалось.

В отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействие $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с активированной матрицей кремнезема (природного вермикулита) протекает не с участием гидроксильных и льюисовских групп, а на центрах негидроксильной природы, имеющих электронноакцепторный характер. Весьма вероятно, что этими центрами являются гексагональные окна (полости), образованные гидроксильными или силанольными группами поверхности и аналогичные соответствующим полостям в структуре β -

кристобалита.

Методами реакционной золь-гель технологии, используя реакцию свежееобразованного бемитного геля $Al(OH)_3$ с $Fe(acac)_3$ и $Zr(acac)_4$, в работе синтезирован ряд железосодержащих кластерных гелей с содержанием железа 1÷25 мас.% и циркония 0,2 мас.%. Изучен механизм встраивания хелатного комплекса ацетиацетоната в слоевые пакеты рентгеноаморфного бемита. Показано, что при повышении концентрации включенного в гель железа происходит микрорасплавление матрицы геля на замещенный бемит $Fe_x^{3+}Al_{1-x}OH$ и малые ($d \approx 3-5$ нм) ферромагнитные кластеры γ -оксида железа. Доля кластеров в системе и, по-видимому, их размер прогрессивно нарастают по мере увеличения содержания железа. Термообработка железоалюминиевых гелей при $T \approx 500$ С формирует высокодисперсную ($S \approx 300$ м²/г) шпинель $Fe_xAl_{2-x}O_3$ с включенными в нее кластерами γ -оксида железа. Поверхность сложного металлооксида резко инициирует реакцию жидкофазного окисления гексадекана. По мере увеличения содержания железа показатели активности систематически растут и при $[Fe] \approx 20$ мас.% достигают максимальных значений. Каталитическая активность сложных металлооксидов в реакции синтеза алкилароматических углеводородов из CO и H₂ проявлялась после активации системы водородом (400 С), либо последовательно кислородом (500 С) и водородом (400 С). После двухступенчатой активации наибольшую активность и селективность проявляет образец, содержащий 4÷8 мас.% Fe и 0,2 мас.% Zr. Несколько худшие показатели активности достигнуты после одностадийного восстановления образцов, содержащих 1÷3 и 4÷8 мас.% Fe, соответственно. При содержании железа в геле > 10 мас.% при любом способе активации селективность процесса падала практически до нуля. Комбинацией методов ГРС, магнитной восприимчивости и EXAFS найдено, что в зависимости от концентрации железа катализаторы в окисленной форме состоят, в основном, из рентгеноаморфной замещенной шпинели $\gamma-Al_{2-x}Fe_x^{3+}O_3$ или $\gamma-Al_{2-x-y}Fe_x^{3+}Zr_yO_3$, небольшой доли восстановленного Fe^{2+} и кластеров γ -оксида железа. В условиях реакции отмечено образование двух типов активного углерода: 1) "оксидного", захваченного матрицей $\gamma-Al_{2-x}Fe_x^{3+}O_3$ или $\gamma-Al_{2-x-y}Fe_x^{3+}Zr_yO_3$ и 2) "металлического", возникающего на поверхности крупных металлических частиц. Оба типа уг-

лерода участвуют в формировании кластеров карбида железа, причем самые малые кластеры карбида образуются с участием "оксидного" углерода. При этом микрогетерогенная композиция, состоящая из малых кластеров метастабильного карбида ($\approx 3-7\% \text{ Fe}_x\text{C}$ или $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, $d \approx 3 \text{ нм}$) и матрицы замещенной шпинели, обладает наивысшими показателями селективности по выходу алкилароматических углеводородов. При увеличении содержания железа доля карбида и размер его частиц растут, а селективность процесса падает. Присутствие иона циркония стабилизирует оксидную матрицу, увеличивая энергию связи кислорода с решеткой. При этом выборка решеточного кислорода, образование вакансий и их ассоциатов затруднены. Все это способствует формированию малых кластеров метастабильного карбида и достижению рекордно высоких показателей селективности.

Завершает главу цикл работ по термическому разложению и нанесению на поверхность SiO_2 комплекса $[\text{FeCr}(\text{SPh})\text{CO}]_2$. Термический распад на воздухе и в атмосфере аргона начинается при $120-130 \text{ C}$, сопровождается раскрытием мостиковых связей Fe-S-Fe , выделением FeCr_2 и, возможно, образованием активных интермедиатов $[\text{Fe}^\circ]$, на которых диссоциативно хемисорбируется молекула CO . Найдено, что конечный продукт термического разложения карбонильного комплекса, а также соединение, полученное взаимодействием комплекса с поверхностью активированного силикагеля идентичны друг другу и представляют собой ансамбль высокодисперсных частиц γ -оксида железа (возможно легированного ионами серы), проявляющих суперпарамагнитные свойства. Показано, что эта система представляет собой эффективный катализатор демеркаптанзации моторных топлив, преимущество которого перед гомогенными системами в том, что превращение тиолов в дисульфиды протекает непосредственно в самой бензиновой или керосиновой фракциях. Действительно, широко распространенные фталоцианиновые катализаторы процесса "Мерокс" могут работать только в водных растворах сильных оснований. В большинстве случаев это приводит к изменению состава дистиллятов и обуславливает коррозию аппаратуры. Предложенный нами катализатор в интервале температур $20-60 \text{ C}$ снижает содержание тиольной серы в светлых нефтяных фракциях на $60-99\%$.

Основные результаты работы.

1. Методом мессбауэровской спектроскопии в сочетании с другими физическими и физико-химическими методами изучена роль протяженных и точечных дефектов структуры гетерогенных катализаторов в механизме их каталитического действия.

2. Охарактеризован ряд поверхностных центров, точечных и протяженных дефектов, ответственных за явления адсорбции и катализа:

Поверхностные гидроксильные группы неорганических носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{AlOOH}$) служат центрами адсорбции, иммобилизации и распада металлокомплексов (тетраалкилолово, моноядерные и биядерные карбонильные комплексы железа и кобальта и, по-видимому, ацетилацетонаты железа и циркония).

Катионные вакансии возникают при окислении магнетита, широко представленного во многих каталитических системах.

Анионные моновакансии или координационно-ненасыщенные центры образуются как при дегидроксилировании поверхности, так и при любых других актах выборки кислорода из решетки оксида. Дефицит кислорода обуславливает ту или иную степень восстановления кристалла. Электронные переходы в окислительно-восстановительных стадиях превращения происходят за счет образования или залечивания дефекта нестехиометрии.

Ассоциаты анионных вакансий помимо создания новых центров адсорбции и катализа (например, F-центров) решают проблему многоэлектронных переходов и создания зон свободного объема. Микрокапсулирование малого кластера металла или карбида, сильно взаимодействующего с неорганической подложкой, решает задачу создания высокоселективных катализаторов гидрирования CO.

Атомы внедрения создают комплекс новых свойств оксидных и металлических матриц. Так, атомы внедрения C_i в кислородсодержащих матрицах могут выступать инициаторами образования углеводородных продуктов, быть центрами нуклеации графитизированного углерода (кокса), служить источником углерода при росте карбидных кластеров, инициировать полиморфные и фазовые превращения.

Атомы замещения существенны при образовании твердых раство-

ров, бинарных и тройных сплавов и т. д. Модификация структуры катализаторов при легировании прослежена в работе на ряде оксидных и металлических систем.

Протяженные структурные дефекты, такие как вакантная додекаэдрическая подрешетка кристаллического молибдата трехвалентного железа, гигантский "биографический" дефект, позволяющий осуществлять различные перестройки структуры.

Сколы и дефекты типа разорванных связей образуются при воздействии на кристаллы механических нагрузок.

Протяженные дефекты типа плоских или линейных дефектов кристалла (линии выхода дислокаций, межфазные и мезеренные границы) играют исключительную роль при формировании каталитически-активных границ и в механизме каталитического действия. Их участие в каталитической активации прослежена во всех разделах диссертации.

Методами *in situ* изучены кластеры оксидов, металлов, интерметаллидов, образовавшиеся при взаимодействии металлокомплексов с поверхностью неорганических носителей.

3. Исследована взаимосвязь строения поликристаллических и кластерных систем с их каталитическими свойствами.

4. На основании данных о взаимосвязи строения катализаторов с их каталитическими свойствами осуществлен целенаправленный синтез новых систем, в частности, кластерных катализаторов утилизации CO, демеркаптанализации моторных топлив, низкотемпературного жидкофазного окисления углеводородов и ряда других. Разработанные способы получения достаточно просты, не требуют конструирования сложной аппаратуры, отличаются низкой энергоемкостью, высокой степенью чистоты конечного продукта и воспроизводимостью результатов.

5. Создана серия ячеек *in situ* для изучения состояния катализаторов и адсорбентов в статических и газо-динамических условиях. Разработан и опробован в действии безградиентный мессбауэровский каталитический реактор (БМКР), предназначенный для одновременного исследования кинетики реакции и структурных превращений катализатора. Создан многоцелевой вариант системы, БМКР-ГА-ЭВИ, для изучения газовой коррозии, поверхностной модификации, селективной сорбции и т. д. Создана полностью согласованная программная среда, поз-

воляющая проводить обработку и каталогизацию мессбауэровских спектров.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Максимов Ю.В., Лавровский К.П., Ямпольский Ю.П. // Кинетика термического распада ацетилена в интервале температур 800-1000 С. // Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 6, с. 1205-1211.
2. Максимов Ю.В., Ямпольский Ю.П., Лавровский К.П. // Влияние поверхности на кинетику термического разложения ацетилена. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1968, № 6, с. 1206-1211.
3. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Ямпольский Ю.П., Лавровский К.П. // Изучение взаимодействия ацетилена с поверхностью при высокой температуре с помощью мессбауэровской спектроскопии. // Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 5, с. 1127-1130.
4. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Ямпольский Ю.П., Лавровский К.П. // Исследование влияния носителя на топохимические реакции окиси железа с ацетиленом и водородом методом мессбауэровской спектроскопии. // Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 6, с. 1391-1396.
5. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Ямпольский Ю.П. // Образование и стабилизация γ -твердого раствора углерода в железе на кварце и пироуглероде при термических превращениях метана и ацетилена. // Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 5, с. 1120-1123.
6. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Аренц Р.А., Локтев С.М. // Исследование методом гамма-резонансной спектроскопии зарождения карбидной фазы на дефектных участках промотированного железного катализатора. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1974, № 7, с. 1621-1623.
7. Фирсова А.А., Имшенник В.В., Максимов Ю.В., Марголис Л.Я., Суздаев И.П. // Исследование модифицирования смешанных окисных катализаторов методом гамма-резонансной спектроскопии. // Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 621-624.
8. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Аренц Р.А., Локтев С.М. // Мессбауэровское исследование ϵ -карбида железа, образующегося на плавленном железном катализаторе при синтезе спиртов из окиси углерода и водорода. // Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 5, с. 1293-1299.

9. Notermann T., Keulks G.W., Skliarov A., Maksimov Yu.V., Margolis L.Ya., Krylov O.V.//The Physicochemical Properties of the Bismuthiron Molybdate System.//J.Catal., 1975, v. 39, p.286-293.
10. Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Gol'danskii V.I., Krylov O.V., Margolis L.Ya., Nechitailo A.E.//Observation of Mossbauer Spectra of Heterogeneous Catalysts during the Catalytic Reaction.//Chem.Phys.Lett., 1975, v. 34, N1, p.172-175.
11. Gol'danskii V.I., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P.//Application of Mossbauer Spectroscopy in Catalysis.//Proc.Intern.Conf.Appl. Mossbauer Effect, Krakov, 1975, p.163-188.
12. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Гольданский В.И., Крылов О.В., Марголис Л.Я., Нечитайло А.Э.//Исследование с помощью ГРС процесса переноса заряда в Fe-Co-Mo катализаторе в ходе реакции мягкого окисления пропилена.//Докл.АН СССР, 1975, т. 221, N4, с.880-883.
13. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Арени Р.А., Макаров Е.Ф., Кушнерев М.Я., Кузнецов Л.Д.//Исследование с помощью ГРС структуры фазы внедрения на дефектных участках промотированного железного катализатора.//Докл.АН СССР, 1975, т. 222, N2, с.392-395.
14. Матвеев А.И., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Макаров Е.Ф., Кушнерев Кравцов А.В., Головки А.К.//Исследование структуры модифицированного катализатора SA-1 синтеза органических соединений из CO и H₂O.//Изв.АН СССР (сер.хим.), 1976, N7, с.1439-1442.
15. Яцимирский В.К., Гиренкова Н.И., Максимов Ю.В.//Корреляция между активностью непромотированного катализатора и его способностью к азотированию.//Теор.экспер.химия, 1976, т. 12, N2, с.263-265.
16. Dumesic J.A., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P.//Mossbauer Spectroscopy Studies of the state of Heterogeneous Catalysts during Catalysis.//Mossb.Effect Methodology, N-Y, 1976, v. 10, p. 31-45.
17. Maksimov Yu.V., Kushnerev M.Ya., Dumesic J.A., Nechitailo A.E., Fridman R.A.//Investigation of Re₂O₇/γ-Al₂O₃ Catalysts for Olefin Disproportionation.//J.Catal., 1976, v. 45, p.114-117.
18. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Литтерст Ф.И., Ходаков Ю.С., Засыпкин В.В.//Исследование электронного состояния иона Eu³⁺ в окисном европиевом катализаторе гидрирования олефинов.//Сообш.по кинет.катал., 1977, т. 7, N4, с.467-471.

19. Максимов Ю.В., Думесик Д.А., Суздаев И.П., Матвеев А.И. // Исследование структуры и кинетики окисления "сверхвосстановленной" мпипнели // Кинетика и катализ, 1977, т.18, №3, с.594-596.
20. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Маркварт М., Литтерст Ф.И., Жилин А.А., Немилев С.В. // Особенности структурно-химического состояния примесных ионов железа в неорганических стеклах. // Физика и химия стекла, 1978, т.4, №5, с.529-534.
21. Яцимирский В.К., Гиренкова Н.И., Остапюк В.А., Максимов Ю.В., Кушков В.Д. // Структура и состав поверхностного слоя сплавов и их активность в реакции синтеза аммиака. // Катализ и катализаторы, Наукова Думка, 1979, №17, с.53-59.
22. Максимов Ю.В., Фирсова А.А., Суздаев И.П., Марголис Л.Я., Кушнерев М.Я. // Исследование влияния висмута на структурные перестройки Co-Mo-Fe катализатора мягкого окисления пропилена. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1979, №1, с.19-23.
23. Мессинев М.Ю., Максимов Ю.В., Кушнерев М.Я. // Ударное сжатие γ -облученного молибдата при 77 К. // Химия высоких энергий, 1979, т.13, №4, с.377-379.
24. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В. // Исследование поверхностного слоя бинарных металлических систем методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ядерного гамма-резонанса. // Адгезия расплавов и пайка материалов, 1980, т.6, с.25-29.
25. Максимов Ю.В., Густов В.В. // Исследование ряда каталитических систем на основе простых и сложных молибдатов методом радиотермолюминесценции. // Химия высоких энергий, 1980, т.14, №6, с.505-509.
26. Imshennik V.K., Suzdalev I.P., Maksimov Yu.V., Litterst F.J. // Peculiarities of the Spin State and the Distribution of Fe^{3+} in Sodium Borate Glasses. // J. de Physique, 1980, v.41, p.C1-267-268.
27. Maksimov Yu.V., Arents R.A., Suzdalev I.P., Yatsimirskii V.K. // Structure of Fe-Co and Fe-Ni Catalysts for Ammonia Synthesis. // J. de Physique, 1980, v.41, p.C1-337.
28. Максимов Ю.В., Аренц Р.А., Суздаев И.П., Яцимирский В.К., Чернишева Л.А. // Структура и свойства Fe-Mo и Fe-Ni катализаторов синтеза аммиака. // Кинетика и катализ, 1980, т.21, №6, с.1555-1558.
29. Vorob'eva G.A., Rozentuller B.V., Maksimov Yu.V., Kutyrev M.Yu.,

- Margolis L.Ya. // Modification of Mg-Mo Olefin Oxidation Catalysts by Alkali Additives. // *J.Catal.*, 1981, v. 71, p. 405-410.
30. Popov B. I., Shkuratova L. N., Maksimov Yu. V., Gustov V. V. // Catalytic Properties and Radiothermoluminescence of Calcium Molybdate. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, v. 20, N3-4, p. 293-297.
 31. Maksimov Yu. V., Arents R. A., Baldokhin Yu. V., Suzdalev I. P., Minaev D. M., Chesnokova R. V. // Mossbauer Studies of Passivated Layers of Catalysts. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, v. 21, N1-2, p. 81-84.
 32. Максимов Ю. В., Казакевич А. Г., Жаров А. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Мессинев М. Ю., Марголис Л. Я. // Действие деформации сдвига при высоких давлениях на железомолибденовый катализатор окисления метанола. // *Кинетика и катализ*, 1982, т. 23, N5, с. 1215-1219.
 33. Цодиков М. В., Кацобашвили Я. Р., Корнеева Г. А., Максимов Ю. В., Аренц Р. А. // Взаимодействие пентакарбонила железа с активированной поверхностью вермикулита. // *Изв. АН СССР (сер. хим.)*, 1983, N3, с. 702.
 34. Аренц Р. А., Максимов Ю. В., Балдохин Ю. В., Суздаев И. П., Чеснокова Р. А., Минаев Д. М. // Пассивационные пленки на промотированных катализаторах синтеза аммиака. // *Поверхность*, 1983, т. 12, с. 52-54.
 35. Maksimov Yu. V., Matveev A. I., Suzdalev I. P., Morup S., Topsoe H., Clausen B. S. // Effect of H₂S on the Sintering of Small Particles of Iron Oxide // *React. Kin. Catal. Lett.*, 1983, v. 22, N3-4, p. 355-358.
 36. Максимов Ю. В., Фирсова А. А., Лубенцов Б. Э., Шашкин Д. П. и др. // Фазовый состав многокомпонентных катализаторов окисления изобутилена. // *Кинетика и катализ*, 1983, т. 24, N2, с. 460-465.
 37. Матвеев А. И., Максимов Ю. В., Суздаев И. П., Голубьев А. В., Еркин В. М. // Кинетика окисления магнетита в маггемит по данным γ -резонансной спектроскопии. // *Поверхность*, 1984, т. 8, с. 120-124.
 38. Максимов Ю. В., Зурмухташвили М. Ш., Суздаев И. П., Марголис Л. Я., Крылов О. В. // Исследование *in situ* превращения молибдата железа в безградиентном мессбуэровском каталитическом реакторе. // *Кинетика и катализ*, 1984, т. 25, N4, с. 948-954.
 39. Зурмухташвили М. Ш., Максимов Ю. В., Кутырев М. Ю., Марголис Л. Я., Шашкин Д. П., Крылов О. В. // Влияние состава на структуру и каталитические свойства катализаторов парциального окисления пропилена. // *Кинетика и катализ*, 1984, т. 25, N4, с. 955-961.

40. Трусов В.В., Нежаев А.И., Максимов Ю.В., Тюрин В.Д. // ГР-спектры железокарбонильных комплексов из ароматических азинов и оснований Шиффа. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1985, №8, с. 1903-1906.
41. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Максимов Ю.В., Арентц Р.А., Суздальев И.П. // Активность и структура железокобальтовых катализаторов синтеза аммиака. // Теор. эксперим. химия, 1985, №4, с. 500-504.
42. Krylov O.V., Maksimov Yu.V., Margolis L.Ya. // In Situ Study of Ferric Molybdate Rearrangement in Partial Propylene Oxidation. // J. Catal., 1985, v. 95, p. 289-292.
43. Maksimov Yu.V., Zurmukhtashvili M.Sh., Suzdalev I.P. // Structural Transformation of Ferric Molybdate in Multicomponent Catalysts for Partial Oxidation. // Application of the Mossbauer Effect, ed. by Kagan Yu.M. and Lyubutin I.S., Gordon and Breach Publ., 1985, v. 3, p. 1051-1053.
44. Arents R.A., Maksimov Yu.V., Baldokhin Yu.V., Suzdalev I.P. // The Study of the Structure and Mechanism of Formation of Passivated Films. // ibid, 1985, v. 3, p. 1059-1062.
45. Baldokhin Yu.V., Maksimov Yu.V., Ershov B.G., Kartashov N.I. // The Study of Oxide Layers Formed on Carbon Steel under Electron Irradiation. // ibid, 1985, v. 3, p. 1063-1067.
46. Sudobin N.G., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P. // Active Structure of Iron Containing Catalysts for Synthesis of Organic Compounds from CO and Water Vapour. // ibid, 1985, v. 3, p. 1209-1212.
47. Matveev A.I., Golub'ev A.V., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P. // The Study of Low Temperature Oxidation of Non-Stoichiometric Magnetite into Maghemite. // ibid, 1985, v. 3, p. 1163-1167.
48. Matveev V.V., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Tyurin V.D., Muratov A.N. // The Study of Binuclear and Polynuclear Iron-Sulfur-Containing Carbonyl Clusters. // ibid, 1985, v. 3, p. 1159-1162.
49. Цодиков М.В., Кацобашвили Я.Р., Сливинский Е.В., Максимов Ю.В. и др. // Взаимодействие карбониллов железа с активированной матрицей кремнезема. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1986, №12, с. 2666-2670.
50. Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Engelmann H., Gonser U. // Structural and Magnetic Properties of Amorphous Ferric Molybdate Compared to Crystalline Ferric Molybdate. // Hyper. Inter., 1986, v. 27,

p. 429-432.

51. Halachev T., Matveev V.V., Idakiev V., Maksimov Yu.V., Andreev A. // Cobalt Promoted Iron Based Catalysts for Water-Gas Shift Reaction. // React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v. 32, N2, p. 257-262.
52. Шибанова М.Д., Каденаци Б.М., Максимов Ю.В., Голубьев А.В., Матвеев А.И., Суздальев И.П. // Каталитические свойства и структура Fe-Co-Cr катализаторов глубокого окисления углеводородов. // Кинетика и катализ, 1986, т. 27, N1, с. 194-200.
53. Максимов Ю.В., Матвеев В.В., Шамкин Д.П., Головина О.А., Паршина Т.М., Сахаров М.М. // Влияние марганца на структуру и свойства железцеолитных катализаторов гидрирования CO. // Кинетика и катализ, 1986, т. 27, N4, с. 920-924.
54. Слинкин А.А., Максимов Ю.В., Федоровская Э.А., Кучеров А.В. // Взаимодействие компонентов в Ni-Sn/SiO₂ катализаторах по данным магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии. // Кинетика и катализ, 1986, т. 27, N6, с. 1427-1432.
55. Голубьев А.В., Матвеев А.И., Амирбеков Э.Н., Максимов Ю.В., Суздальев И.П. // Фазовые превращения катализатора окислительного дегидрирования бутенов. // Кинетика и катализ, 1987, т. 28, N6, с. 1445-1450.
56. Колотыркин П.Я., Максимов Ю.В., Балдохин Ю.В., Крылова А.В. // Пассивационная структура порошка железа и катализатора синтеза аммиака. // Докл. АН СССР, 1988, т. 302, N6, с. 1416-1421.
57. Чеснокова Р.В., Минаев Д.М., Максимов Ю.В., Балдохин Ю.В. и др. // Температурный фактор в формировании защитных оксидных слоев при пассивации катализаторов синтеза аммиака. // Хим. пром., 1989, N5, с. 361-364.
58. Максимов Ю.В., Колотыркин П.Я., Балдохин Ю.В., Крылова А.В. // Изучение структуры защитных оксидных слоев на поверхности крупнокристаллического железа и промотированного катализатора синтеза аммиака методами абсорбционной и конверсионной мессбауэровской спектроскопии. // Изв. АН СССР (сер. хим.), 1989, N6, с. 1470-1476.
59. Khomenko T., Kadushin A., Kutyreva N., Maksimov Yu.V. et al. // Electronic States of Iron and Cobalt in Supported Bimetallic Catalysts. // J. Molec. Catal., 1989, v. 51, L9-L14.
60. Khomenko T., Kutyreva N., Kadushin A., Maksimov Yu. et al. // A Model

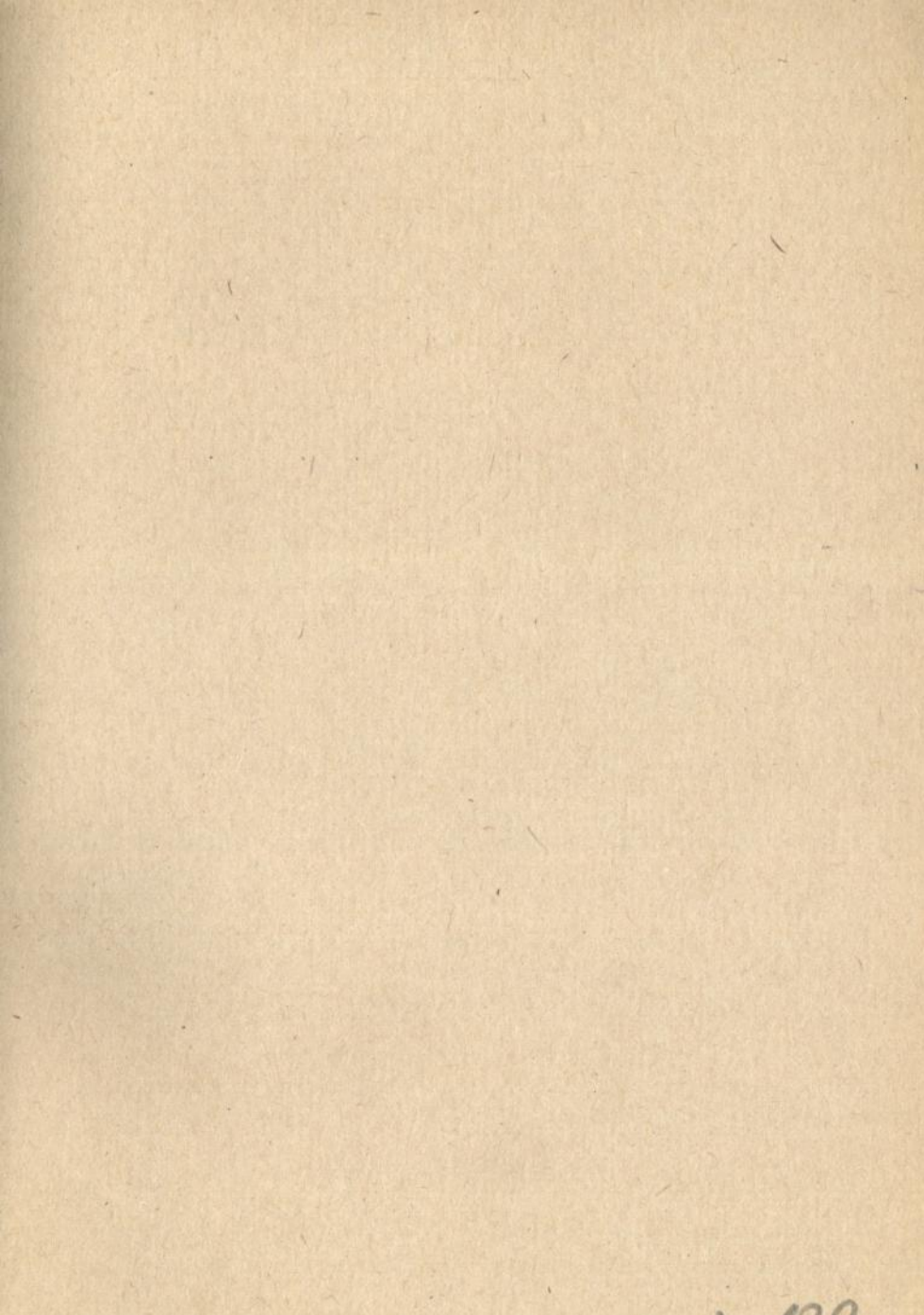
- of the Surface and Catalytic Activity of Supported Bimetallic Fe- and Co-Containing Complexes in CO+H₂ Synthesis Reactions. // J. Molec. Catal., 1989, v. 56, p. 61-77.
61. Килейников Г.И., Максимов Ю.В., Дудолодов В.В., Суздаев И.П., Бродская И.Г., Дмитренко Л.М. // Исследование железорутениевых катализаторов синтеза аммиака методом ГРС. // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №4, с. 927-934.
62. Максимов Ю.В., Матвеев В.В., Суздаев И.П., Слинкин А.А., Федоровская Э.А., Хоменко Т.И., Кутырева Н.А., Кадушин А.А. // Изучение методами ГРС и магнитной восприимчивости нанесенных кластерных катализаторов синтеза Фишера-Тропша, полученных разложением биядерных карбонильных комплексов железа и кобальта. // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №5, с. 1188-1195.
63. Maksimov Yu.V., Matveev V.V., Suzdalev I.P., Tsodikov M.V., Ellert O.G. // Study of Iron Alumina Cluster Catalysts for Synthesis of Alkyaromatics from CO and H₂. // Hyper. Inter., 1990, v. 57, p. 1983-86.
64. Яцимирский В.К., Дехно А.Л., Максимов Ю.В. // Образование соединения Fe₄Mo₂N_x в системе Fe-Mo-N в условиях реакции синтеза аммиака. // Докл. АН УССР, сер. А, 1990, №7, с. 84-86.
65. Matveev V.V., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Tsodikov M.V., Litvinov I.A. // Study of Interaction of Fe(CO)₅ with the Activated Matrix of Vermiculite. // Hyper. Inter., 1990, v. 56, p. 1707-1710.
66. Maksimov Yu.V., Matveev V.V., Suzdalev I.P., Khomenko T.I., Kadushin A.A. // Study of Selective Catalysts Synthesized by the Destruction of Bimetallic Carbonyl Complexes on Activated γ -Al₂O₃ Support. // Hyper. Inter., 1990, v. 57, p. 1987-1990.
67. Шашкин Д.П., Максимов Ю.В., Ширяев П.А., Матвеев В.В. // Исследование методами рентгеновской дифракции in situ и мессбауэровской спектроскопии перестроек многокомпонентных оксидных катализаторов окисления изобутилена. // Кинетика и катализ, 1991, т. 32, №5, с. 1200-1206.

Ю.В. Максимов

Роль протяженных и точечных дефектов
в гетерогенном катализе по данным
мессбауэровской (гаммарезонансной) спектроскопии

Подписано в печать 27.12.91 г. Заказ 1.
Тираж 100 экз. Формат бумаги 60x84 1/16.
Бесплатно

Отпечатано на ротопринтах в ВЦ Российской АН
117333, Москва, ул. Вавилова, 40



АВ 30.290

Книгоиздательство