

УДК 541.128 : 537.311.33

**ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Д. В. Сокольский, К. К. Кузембаев, И. В. Кельман

В обзоре освещено общее состояние проблемы радиационного модифицирования действия твердых катализаторов по отношению к различным типам гетерогенных катализитических реакций.

Библиография — 190 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	828
II. Основные механизмы образования радиационных повреждений	829
III. Влияние ионизирующего излучения на адсорбционную способность и катализическую активность твердых тел	830

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время взгляды многих исследователей обращены к проблеме радиационного гетерогенного катализа. Было отмечено, что облучение твердых катализаторов часто приводит к их значительной активизации. С другой стороны, были предприняты попытки повысить химическую эффективность облучения реакционной системы путем введения в нее твердых тел, так как радиолитические реакции (за исключением цепных) обычно характеризуются низким выходом целевого продукта. Кроме того, изучение адсорбционных и катализитических свойств образцов, подвергнутых радиационной обработке, способствует лучшему пониманию общих вопросов гетерогенного катализа, в частности выяснению взаимосвязи между активностью твердых катализаторов и дефектами в их кристаллической структуре.

Ввиду обилия материала по данному вопросу в предлагаемом обзоре не содержится углубленного обсуждения механизмов радиационно-катализитических процессов, реализующихся в каждом отдельном случае. Мы постарались изложить общее состояние проблемы, подробно останавливаясь лишь на наиболее ярких примерах и стараясь, где это возможно, выявить общие черты, присущие различным группам явлений.

Необходимо различать случаи, когда предварительное облучение катализатора (в отсутствие реагирующих веществ), вызывая радиационные повреждения в твердом образце, придает ему новые катализитические свойства, и случаи, когда значительная часть энергии излучения, поглощаемой катализатором в процессе реакции, идет на активацию адсорбированных на его поверхности молекул газа. Во втором случае возможно протекание термодинамически запрещенных процессов¹. Так или иначе, радиационное модифицирование твердых катализаторов связано с появлением в их объеме и на поверхности различного рода дефектов.

II. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ

При взаимодействии излучения высокой энергии с твердым телом возникают следующие виды нарушений²⁻⁵:

1. Вакансии, представляющие собой незанятые узлы кристаллической решетки.

2. Междоузельные атомы, т. е. атомы, смещенные из своего нормального положения в решетке и находящиеся между ее узлами. (Вакансии и междоузельные атомы могут образовываться одновременно по механизму Френкеля, т. е. при выходе атома из узла в междоузлие. Вакансии могут возникать и по механизму Шоттки, когда на место испарившегося с поверхности кристалла атома переходит атом из более глубинного слоя. Вакансии могут объединяться, образовывая сферические поры или плоские круговые полости.)

3. Пики смещения, которые представляют собой области, содержащие до 10 тыс. смещенных атомов. Подобные дефекты обычно возникают в конце пробега движущихся частиц.

4. Примесные атомы — химически инородные атомы, которые образуются в результате ядерных реакций, протекающих в твердом теле под действием излучения.

5. Нарушения, возникающие при ионизации атомов и возбуждении электронов (ионизационные эффекты). Образующиеся при этом неравновесные электроны и дырки могут локализоваться на биографических дефектах, образуя соответственно F- и V-центры. Следствиями ионизационных эффектов могут быть явления окрашивания, люминесценции, образование свободных радикалов.

6. Термические пики — области с высокой температурой, достигающей 1000° К, содержащие несколько тысяч атомов. Такие дефекты образуются вдоль пути прохождения осколка деления ядра или заряженного атома, выбитого со своего места.

Различные виды электромагнитного и корпускулярного излучения, вообще говоря, могут индуцировать в твердом теле все типы нарушений, однако эффективность их образования различна. Кроме того, механизмы радиационного воздействия на металлы и полупроводники не идентичны⁶. Ионизационные нарушения, характерные практически для всех видов излучения, в металлах обладают очень малыми временами жизни, так как быстро восстанавливаются за счет безызлучательных переходов. Относительно стабильные изменения возникают лишь при прямой передаче энергии атомному остову решетки, в результате чего рождаются пары Френкеля (междоузельный атом — вакансия). Поэтому наибольший эффект достигается при бомбардировке металлов нейтронами или тяжелыми заряженными частицами. Напротив, полупроводники и диэлектрики отличаются легкостью образования дефектов, их разнообразием и стабильностью.

Согласно⁷, при облучении неметаллов возможны три случая. В первом из них имеет место лишь непосредственная ионизация, т. е. создание неравновесных носителей заряда. Подобный эффект наблюдается при использовании рентгеновских или γ-лучей, быстрых электронов и позитронов. Избыточная концентрация свободных носителей тока одного знака определяется формулой $\Delta n = gt$, где g — скорость генерации носителей (пропорциональная интенсивности γ-облучения), t — средняя продолжительность их жизни^{8, 9}. Величина t , как правило, имеет крайне малые значения, что приводит к отсутствию у образцов радиационной «памяти». В этих условиях появление стабильных дефектов возможно

лишь при локализации электронов или дырок на биографических дефектах поверхности образцов.

Во втором случае⁷ облучение (главным образом нейтронное) инициирует ядерную реакцию, обогащающую полупроводник донорной или акцепторной примесью. Этот необратимый процесс, сопровождающийся сдвигом электронного равновесия, может стать существенным лишь при наличии в веществе атомов, характеризующихся достаточно большим сечением захвата нейтронов.

В третьем случае образец обладает ограниченной во времени «памятью», связанной с появлением в его объеме структурных дефектов типа Френкеля. Как показано в¹⁰, внедрившиеся в междоузлия атомы привносят в энергетический спектр полупроводника новые донорные, а вакансии — акцепторные уровни, являющиеся причиной сдвига электронного равновесия. В¹¹ введено предположение о том, что пока энергетический параметр налетающей частицы $\varepsilon = mE/M$ (где m — масса электрона, M — масса частицы, E — ее кинетическая энергия) велик по сравнению с шириной запрещенной зоны кристалла E_e , большую часть своей энергии она растратывает на ионизационные процессы. При $\varepsilon < E_e/8$ начинают преобладать упругие столкновения, приводящие к смещениям атомов решетки. Число атомов, смещенных в единичном объеме за единицу времени, равно¹² $N_d = \varphi \sigma_a v$, где φ — плотность падающих частиц, n — плотность атомов, σ_a — поперечное сечение столкновений, приводящих к смещениям, v — среднее число атомов, смещенных первичным; согласно¹³, $v = 0.5(1 + \ln(E_m/2E_d))$, где $E_m = 4MM'E/(M+M')^2$, E_d — пороговая энергия смещения атома, M' — его масса. В отличие от полупроводников в диэлектриках смещения атомов могут быть вызваны и ионизационными явлениями, которые иногда играют главенствующую роль. Различные механизмы образования этих дефектов предложили Варли¹⁴ и Зейтц¹².

В результате диффузии образовавшиеся междоузельные атомы и вакансии имеют тенденцию к отжигу, обусловленному их взаимной аннигиляцией. Так, по истечении определенного времени образцы n -германия, облученные α -частицами¹⁵, приобретали свои первоначальные свойства, однако в образцах с начальной p -проводимостью отжиг происходил только частично: величины проводимости и коэффициента Холла не возвращались к значениям, характерным для необлученных полупроводников. Теоретически вопрос о кинетике отжига френкелевых пар изучен, например, в серии работ^{16–19}. В процессе длительного облучения при высокой температуре процесс отжига может явиться причиной насыщения радиационных эффектов.

III. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Вопрос о влиянии ионизирующей радиации на каталитические свойства твердых тел должен решаться в рамках одной из известных в настоящее время теорий гетерогенного катализа, основанных на различном понимании элементарных механизмов взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализаторов. Согласно теории, развитой Баландиным²⁰, активность катализатора зависит от присутствия в его решетке определенным образом расположенных групп (мультиплетов) атомов, на которых адсорбируются молекулы реагентов, в результате чего происходит их активация. Если ионизирующее излучение, изменяя параметры кристаллической решетки, способствует достижению такой

структуре, то его действие на твердый катализатор является промотирующим; в случае, когда имеет место деструкция активных мультиплетов под действием облучения, наблюдается отравление катализатора.

В основу электронной теории катализа²¹, изучающей полупроводниковые катализаторы, положено предположение о том, что в элементарных актах адсорбции и активации реагирующих молекул на поверхности катализатора активное участие принимают свободные и локализованные на поверхностных дефектах электроны и дырки. Так как их равновесная концентрация однозначно связана с положением уровня Ферми в зонной структуре полупроводника, то любое воздействие (в том числе и радиационное), смещающее уровень Ферми, вызывает изменение катализитических свойств образца. С этих позиций задача о влиянии радиации на адсорбционную способность и каталитическую активность полупроводников теоретически изучена в работах^{22, 23}. Подробное описание экспериментальных методик на примере окисления CO на закиси никеля, облученной γ -лучами, приведено в²⁴. Современное состояние вопроса о действии излучений на адсорбционные и катализитические характеристики твердых тел в определенной степени отражено в обзорах^{25, 26}.

1. Адсорбция

Исследование адсорбционных свойств облученных образцов дает более наглядное представление о возникающих в них радиационных нарушениях, чем рассмотрение каталитических реакций, имеющих, как правило, сложный механизм.

В работе²⁷ показано, что хемосорбция водорода на окиси цинка (полупроводник *n*-типа) при 20°С практически не вызывает изменения электропроводности адсорбента, в то время как хемосорбция, происходящая под действием γ -излучения, сопровождается значительным увеличением электропроводности. Авторы объясняют это тем, что без облучения водород адсорбируется в незаряженной форме, а в поле излучения происходит захват молекулами H₂ свободных дырок, образовавшихся под действием облучения. При этом исключается рекомбинация с последними свободных электронов, которые участвуют в проводимости. Напротив, хемосорбция кислорода в отсутствие облучения приводит к резкому падению проводимости, а при его включении имеет место дополнительная хемосорбция и одновременное увеличение электропроводности. Это, по-видимому, обусловлено переходом кислорода под облучением в менее отрицательно заряженную форму, а также возрастанием концентрации избыточных носителей тока в объеме окиси цинка. В отличие от ZnO хемосорбция водорода и кислорода на Al₂O₃ при 20°С в отсутствие облучения не наблюдалась, а γ -радиационная хемосорбция кислорода происходила с большей скоростью, чем водорода²⁸. Авторы связывают это явление с наличием в окиси алюминия значительного количества эффективных центров, захватывающих часть свободных дырок, которые необходимы для хемосорбции водорода.

В²⁹ по количеству водорода, хемосорбированного на поверхности γ -Al₂O₃, определена максимальная плотность адсорбционных центров ($\sim 5,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), возникающих под действием непрерывного γ -излучения с мощностью дозы 350 рад/сек от источника ⁶⁰Со. При предварительном облучении эта величина была равна $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. С помощью метода ЭПР установлено приблизительное равенство концентраций радиационных дефектов, ответственных за адсорбцию водорода, и paramagnитных центров, возникающих при облучении окиси алюминия. Влияние указанного излучения на образцы γ -Al₂O₃ с различной удель-

ной поверхностью изучено в ³⁰. По величине удельной поверхности и числу активных центров (определяемому кинетическим методом) для каждого случая найден собственный объем одного центра адсорбции. Константа скорости хемосорбции водорода увеличивалась при продвижении от маленьких собственных объемов центра к большим. Уравнение для скорости хемосорбции, согласно ³¹, имеет вид

$$-\frac{dp}{d\tau} = aKp^{\frac{1}{2}}IS(1-\theta),$$

где p — давление водорода, τ — время, a — поверхностная плотность адсорбционных центров, I — мощность дозы, S — общая площадь катализатора, θ — доля занятых адсорбционных центров.

В результате исследования хемосорбции кислорода на окиси алюминия, облучаемой γ -лучами ⁶⁰Co ³², установлено, что, несмотря на различие в фазовом составе и удельной поверхности используемых адсорбентов, начальные скорости хемосорбции имеют приблизительно одинаковые значения и радиационный выход хемосорбции молекул близок к выходу пар избыточных носителей тока. Прекращение облучения приводило к прерыванию процесса радиационной хемосорбции, что свидетельствует о непродолжительности времени жизни адсорбционных центров. Начальная скорость хемосорбции оказалась прямо пропорциональной количеству катализатора и мощности γ -излучения, и не зависящей от давления кислорода ³³. Хемосорбция была необратимой, максимальное количество хемосорбированных молекул составляло $2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

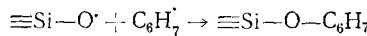
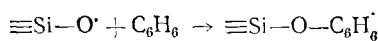
Цитированные работы, на наш взгляд, не оставляют сомнения в том, что в радиационной адсорбции водорода и кислорода на полупроводниковых адсорбентах принимают участие свободные носители тока, генерируемые излучением, причем хемосорбция водорода происходит с помощью свободных дырок, а кислорода — свободных электронов полупроводника. В обоих случаях начальная скорость хемосорбции прямо пропорциональна мощности облучения. Тот факт, что в отличие от водорода начальная скорость адсорбции кислорода не зависит от его давления, объясняется, по-видимому, более эффективной адсорбцией кислорода облучаемой окисью алюминия, отмеченной в ²⁸.

В ³⁴ было обнаружено, что облучение системы $\text{CO} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (после установления в ней равновесия) γ -лучами ⁶⁰Co при 300°K вызывает практически полную адсорбцию окиси углерода. Если облучение прекращалось до достижения полной адсорбции CO, то наблюдался пострадиационный эффект. При увеличении температуры от 300 до 375°K начальная скорость адсорбции не изменялась, а далее начинала падать, что связано с термическим отжигом активных центров, создаваемых облучением. Исследование влияния адсорбции CO, N_2O и O_2 при 77°K на спектр ЭПР образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно облученного γ -лучами или облучаемого в процессе адсорбции (мощность дозы 1000 рад/сек) ³⁵, показало отсутствие изменений формы и интенсивности сигнала. Таким образом, взаимодействия адсорбированных газов с образующимися при облучении парамагнитными центрами не происходит; однако нагревание систем $\text{CO} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{O}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 300°K сопровождалось изменением сигнала ЭПР. В отличие от CO количество CO_2 , дополнительно адсорбируемое в поле γ -излучения (мощность дозы 300 рад/сек) составляло менее 10% от количества CO_2 , адсорбируемого окисью алюминия в термическом процессе ³⁶. Энергия активации десорбции CO_2 с поверхности необлученных и облученных адсорбентов была одинакова

(4,5 ккал/моль) и не зависела от дозы облучения. Выдержка образцов с радиационно адсорбированной на них двуокисью углерода в течение 30 дней или их нагревание приводило к упрочнению связи (энергия активации возрастала до 11 ккал/моль).

Повышенная адсорбционная способность твердых веществ при действии на них излучения отмечена и в некоторых других работах. Так, силикагель, находившийся в поле γ -излучения ^{60}Co , был значительно более активным адсорбентом для N_2 , H_2 , CO , CO_2 , NH_3 , C_2H_6 , чем необлучаемый³⁷, что, по мнению авторов, явилось следствием отщепления с его поверхности гидроксильных групп или взаимодействия ионизирующего излучения непосредственно с молекулами газа. Облучение γ -окиси алюминия γ -лучами ^{60}Co (мощность дозы 300 рад/сек) благоприятным образом влияло на количество адсорбированного сю этилена и приводило к упрочнению его связи с поверхностью³⁸.

Детальное изучение системы бензол—силикагель, подвергнутой действию γ -лучей (мощность дозы 640 рад/сек) при температуре жидкого азота, проведено в^{39, 40}. Под влиянием излучения в силикагеле происходит реакция $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot+\text{H}$; высвобождающиеся при этом атомы водорода либо объединяются в молекулы, либо вступают во взаимодействие с молекулами бензола, образуя радикалы $\text{C}_6\text{H}_7^\cdot$. Радикалы силикагеля $\equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot$ также могут реагировать с молекулами бензола и радикалами $\text{C}_6\text{H}_7^\cdot$:



Если на поверхности силикагеля находились молекулы гексана, то взаимодействие их с атомами водорода приводило к образованию радикалов $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$ ⁴¹.

Адсорбционные свойства твердых тел изменяются, хотя, как правило, в меньшей степени, и в результате предварительного их облучения. Например, силикагель после его обработки γ -лучами приобретает заметную способность адсорбировать водород⁴². Одновременно отмечено появление в нем центров окраски, отождествляемых авторами⁴² с дырками, связанными с избыточным кислородом в SiO_2 . При адсорбции водорода происходило взаимодействие этих дырок с электронами молекул газа, что приводило к обесцвечиванию окрашенных центров. Реакторное, жесткое рентгеновское и γ -излучение, облучение медленными электронами ВЧ-разряда способствовали адсорбции газов силикагелем в следующем порядке: $\text{CO}_2 < \text{O}_2 < \text{H}_2$ ⁴³. При протонном и α -облучении адсорбционная емкость росла от H_2 к CO_2 и O_2 . Радиационного стимулирования адсорбции Ag не было обнаружено. Кроме того, оказалось, что адсорбционная способность облученного силикагеля по водороду возрастает с увеличением в нем примеси алюминия⁴⁴. Адсорбционная емкость окиси берилля по отношению к водороду незначительно повышалась после облучения ее γ -лучами⁴⁵. γ -Оксис алюминия после облучения быстрыми нейтронами улучшила свои адсорбционные свойства по отношению к криптону⁴⁶, а после облучения n , γ -излучением — по отношению к парам бензола и воды⁴⁷. Сорбция водорода и кислорода на окиси никеля возрастала после обработки последней в ядерном реакторе⁴⁸.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что повышение адсорбционной способности окислов под действием излучения во многих случаях связано с возникновением в их объеме и на поверхности неравновесных носителей тока. Однако, если при непрерывном облуче-

ния адсорбентов основная роль принадлежит свободным электронам или дыркам, то при предварительной радиационной обработке центрами адсорбции являются носители заряда, возникшие под влиянием облучения и захваченные биографическими или радиационными дефектами поверхности. Так, на основе анализа многочисленных спектров ЭПР облученных сорбентов до и после адсорбции кислорода, окиси углерода и других акцепторов электронов сделан вывод⁴⁹, что парамагнитные центры твердого тела, образующиеся в результате захвата генерируемых излучением электронов структурными дефектами, трансформируются в молекулярные ионы O_2^- , CO^- , CO_2^- и др.

2. Изотопный обмен и *ортого-пара* конверсия водорода и изотопный обмен кислорода

Изотопный обмен относится к числу наиболее простых реакций, характеризующихся сравнительной простотой проведения эксперимента. Поэтому эта реакция наряду с реакцией *ортого — пара* конверсии водорода довольно часто используется в качестве модельной.

В⁵⁰ зарегистрировано влияние предварительной обработки платинового и никелевого катализаторов ускоренными ионами аргона на скорость обмена между водородом идейерием. Методом дифракции электронов обнаружено появление структурных нарушений в решетках металлов. Предварительная бомбардировка окиси магния нейтронами повышала скорость протекающих на ней процессов дейтеро-водородного обмена и *ортого — пара* конверсии водорода^{51, 52}, что, по данным ЭПР, связано с появлением электронов, локализованных на поверхностных радиационных дефектах. Напротив, указанные реакции протекали более медленно на предварительно облученных нейtronами образцах Al_2O_3 . Если же в Al_2O_3 содержались небольшие добавки солей переходных металлов, то n , γ -радиация значительно активировала его по отношению к реакции *ортого — пара* конверсии водорода⁵⁴. Авторы работы⁵³ наблюдали повышение каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена у облученных порошкообразных окислов ZnO , MgO , V_2O_5 , $BaTiO_3$, $CaSiO_3$, $KAlSi_3O_8$ и др. Было отмечено, что обработка их нейtronами в ядерном реакторе влечет за собой значительное изменение скорости процесса, а γ -облучение повышает скорость гораздо слабее, иногда практически не влияя на нее.

В работе⁵⁵ зарегистрировано десятикратное увеличение скорости обмена, протекающего на двуокиси титана при температуре жидкого азота, после облучения образца γ -лучами (мощность дозы 120 rad/sec , интегральная доза $1,7 \cdot 10^7 rad$). Нагревание облученного катализатора до $0^\circ C$ сопровождалось резким снижением его активности и одновременным уменьшением интенсивности сигнала ЭПР.

Симбатное изменение спектра ЭПР и каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена установлено также при предварительном γ -облучении (интегральная доза $2 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^7 rad$) силикагеля⁵⁷. Величина активности облученного катализатора увеличивалась с ростом дозы облучения, продолжительности и температуры термообработки, предшествующей облучению, а также при повышении содержания в образцах примеси алюминия. Обнаруженный в этой работе значительно более быстрый отжиг величины каталитической активности в атмосфере водорода по сравнению с отжигом в вакууме авторы объясняют необратимой адсорбцией водорода на активных центрах катализатора, которые, по данным оптической спектроскопии и ЭПР, пред-

ставляют собой дырку, стабилизированную на атоме кислорода, соседнем с атомом алюминия. Обнаружено⁵⁸, что после γ -облучения (мощность дозы $1,2 \cdot 10^{17}$ эв/с·мин) энергия активации реакции дейтеро-водородного обмена упала с 9 до 2 ккал/моль, что, по мнению авторов, связано с изменением механизма реакции.

Авторы работы⁵⁹ связывают обнаруженное ими увеличение скорости реакции обмена между H и D в C_2H_4 с возникновением неспаренных электронов в облученном γ -лучами (мощность дозы 100 рад/сек, интегральная доза $1,5 \cdot 10^6$ рад) алюмосиликатном катализаторе. Методом ЭПР была определена их концентрация, которая оказалась равной $4 \cdot 10^{18}$ спин/г. В работе⁶⁰ найдено, что повышение катализитической активности алюмосиликатных катализаторов крекинга в отношении этой реакции после их γ -облучения сопровождается увеличением оптического поглощения образцов. Обе характеристики росли при повышении дозы облучения. Однако в процессе отжига обнаружилось отсутствие прямой связи между числом активных центров и центров окрашивания.

Обнаружено промотирующее влияние предварительного γ -облучения (мощность дозы $2 \cdot 10^7$ эв/с·мин, продолжительность 0,5 часа) γ -окиси алюминия, катализирующей реакцию дейтеро-водородного обмена при $-78^\circ C$ ⁶¹. Характерно, что активность предварительно активированных термически при $400^\circ C$ образцов после их радиационной обработки возрастала в 7 раз, а неактивированных — в 1000 раз, хотя в последнем случае радиационный эффект был подвержен более быстрому отжигу. Авторы⁶¹ отождествили активные центры с электронами или дырками, локализованными на структурных дефектах. Это подтверждается результатами работ^{62, 63}, в которых зарегистрировано появление сигналов парамагнитного резонансного поглощения в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после ее γ -облучения. Заключение о том, что коротковживущие радиационные дефекты не участвуют в процессе дейтеро-водородного обмена, находится в противоречии с данными⁶⁴, согласно которым имеет место резкое падение каталитической активности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после выключения γ -облучения. В результате действия излучения на систему, состоящую из 10% H_2 , 10% D_2 , 80% $\text{He} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при $50^\circ C$ начальная скорость реакции увеличилась в 1000 раз, а при $150^\circ C$ лишь в 4—5 раз, что связано с термическим отжигом радиационных активных центров катализатора⁶⁴. Исследование влияния β - и γ -излучения, а также УФ-света на процесс изотопного обмена бензола с тяжелой водой, протекающий на поверхности окиси платины⁶⁵, показало что ускорение реакции происходит только при действии излучения на реакционную смесь.

Влияние температуры предварительной тренировки катализаторов на величину радиационного эффекта, отмеченное в⁶¹, наблюдалось и во многих других работах. Так, скорость *ортопара* конверсии водорода на поверхности окиси магния, термически активированной до облучения при температуре $675^\circ C$, не изменялась после облучения катализатора γ -лучами⁶⁶ ^{60}Co ⁶⁶; если же активация образца проводилась при температуре $500^\circ C$, то его последующее облучение стимулировало троекратное увеличение активности. В случае, когда система подвергалась радиационной обработке во время реакции, достигалось повышение скорости реакции на порядок. Авторы⁶⁶ пришли к выводу, что механизм радиационного действия не связан с увеличением адсорбции водорода или с его радиолизом.

Детальное исследование проведено в работе⁶⁷ на примере $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно облученной γ -лучами⁶⁰ ^{60}Co (мощность дозы 10^{18} эв/с·час) при температуре $77^\circ K$. Показано, что активированные при $560^\circ C$ образцы не обнаруживают сигнала ЭПР; их катализитическая активность не

меняется после облучения, которое вызывает возникновение сигнала ЭПР. Следовательно, неспаренные электроны, возникающие в процессе облучения, не могут повлиять на течение реакции; это подтверждает мнение авторов⁶⁷ о том, что для диссоциации молекул водорода необходимо действие спаренных электронов. Однако активность образца, предварительно прогретого при температуре 200°С, которая недостаточна для его активирования, и затем облученного, достигала активности образца, активированного при 550°С.

Таким образом, можно считать вполне доказанным, что радиационная чувствительность катализаторов в реакции дейтеро-водородного обмена уменьшается с повышением температуры их термического активирования. При изучении влияния нейтронного облучения или бомбардировки α -частицами на каталитические свойства сильно активированных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружен даже отрицательный радиационный эффект⁶⁸. В этой же работе показано, что отравленные катализаторы — в качестве ядов использовались H_2O , H_2 , C_2H_2 — оказывались более радиационно-чувствительными. Поэтому вполне вероятным является механизм, согласно которому облучение, как и высокотемпературная откачка, удаляет с поверхности катализатора посторонние газы, блокирующие активные центры.

В последнее время появилось несколько статей, посвященных исследованию действия радиации на гомомолекулярный изотопный обмен кислорода. Например, в^{69, 70} обнаружено, что эта реакция, не идущая на силикагеле, протекает с заметной скоростью на образцах, облученных γ -лучами ^{60}Co с интегральной дозой $7 \cdot 10^6$ рад и выше. Степень превращения росла с увеличением суммарной поверхности катализаторов и дозы облучения. По мнению авторов, этот эффект обусловлен образованием в SiO_2 активных центров типа $-\overset{\downarrow}{\text{Si}}^\bullet$ или $-\overset{\downarrow}{\text{Si}}\overset{\downarrow}{\text{O}}^\bullet$. В⁷¹ найдено стократное увеличение скорости процесса на окисах лантана, самария и гадолиния после действия на них γ -лучей. Более детальное изучение указанной реакции на окиси гадолиния, облученной γ -лучами ^{60}Co (интегральная доза $4 \cdot 10^6$ — $1,8 \cdot 10^7$ рад) при -85°C , привело к обнаружению интересной зависимости⁷². При увеличении интегральной дозы происходило повышение каталитической активности, затем некоторое ее снижение; после повторного роста активности исчезала зависимость ее от дозы облучения. Авторы объясняют снижение каталитической активности при облучении дозами свыше $1,2 \cdot 10^6$ рад процессом ассоциации первичных дефектов. Вторичный рост каталитической активности, по-видимому, связан с увеличением числа ассоциатов.

В интервале температур 300—400°С при давлении 20 мм рт. ст. скорость реакции обмена кислорода на окиси неодима в поле γ -излучения ^{60}Co (мощность дозы 200 рад/сек) приблизительно равна таковой без облучения. В диапазоне температур ниже 300°С обмен на необлучаемой Nd_2O_3 практически не имел места, а скорость реакции, происходящей под облучением, возрастала при снижении температуры от 300 до 20°С. Это связано с тем, что при низких температурах скорость реакции на биографических активных центрах становится несопоставимо меньше скорости реакции на радиационных дефектах. При высоких температурах непрерывное γ -облучение ^{60}Co не приводило к активации различных окислов; при низких — их активность сначала возрастала пропорционально дозе облучения, а затем переставала от нее зависеть⁷⁴. Обнаружено, что радиационная восприимчивость снижается при переходе от диэлектриков к собственным полупроводникам и совсем исчезает у веществ с шириной запрещенной зоны, меньшей 2 эв⁷⁴. Аналогичные ре-

зультаты получены и при предварительном радиационном модифицировании окислов. Активность образцов, облученных в атмосфере кислорода, превышала активность образцов, облученных в вакууме.

Несмотря на большой экспериментальный материал, касающийся изучения реакции изотопного обмена, пока еще трудно сделать какие-либо заключения об общих закономерностях, присущих этому процессу, и о его механизме. Лишь зависимость радиационной восприимчивости катализаторов от ширины запрещенной зоны, отмеченная в⁷⁴, имеет, как мы впоследствии убедимся, всеобъемлющий характер.

3. Разложение перекиси водорода и некоторых других соединений

Начало изучения влияния излучения на скорость реакции разложения перекиси водорода было положено работой⁷⁵, в которой зарегистрировали понижение каталитической активности платины, находящейся во время реакции в поле рентгеновского излучения. Радиационное отравление платины обнаружено и при предварительной обработке ее γ -излучением⁷⁶. Авторы работ^{77, 78} также нашли, что освещение перед реакцией ртутно-кварцевой лампой платиновых катализаторов, нанесенных на полупроводниковые носители, отрицательно действует на их каталитические свойства. Особенно сильная дезактивация наблюдалась при использовании в качестве носителя диэлектрика SiO_2 . Однако непосредственное облучение γ -лучами реакционной системы $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Pt}$ приводило к заметному увеличению скорости разложения перекиси водорода⁷⁹.

Роль носителя в активации катализатора $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ γ -лучами (интегральная доза $2 \cdot 10^3$; $1,2 \cdot 10^5$ и $2,4 \cdot 10^5$ рад) показана в работе⁸⁰. Активность катализатора мало изменялась после облучения, но последующий прогрев образца способствовал увеличению его активности. Это явление было объяснено следующим образом: под действием облучения в носителе образуется радиолитическое серебро, благодаря чему ускоряется термическое разложение соли с выделением активного серебра. Введение в носитель катализатора Fe -фталоцианин/ BaSO_4 источника β -излучения (изотопа³⁵S) увеличивало устойчивость катализатора — число молей разложившейся перекиси водорода, приходящихся на 1 моль расставшегося Fe -фталоцианина, возрастало прямо пропорционально удельной радиоактивности образца⁸¹. Так, для катализатора с удельной радиоактивностью 10,2 мкюри/г устойчивость увеличивалась на 9%, а с удельной радиоактивностью 238,0 мкюри/г — на 45%.

Ускорение процесса разложения H_2O_2 на окиси неодима отмечено после предварительной обработки последней в ядерном реакторе⁸². Образовавшиеся при этом активные центры были настолько стабильными, что отжиг катализатора при температуре 110°C в течение суток хотя и понижал активность, но не низводил ее до значения, характерного для необлученного образца. В работе⁸³ установлено, что скорость разложения H_2O_2 на окиси никеля и количество избыточно адсорбированного кислорода возрастили симбатно с увеличением дозы поглощенной энергии γ -излучения⁶⁰Co (интегральная доза 10^7 — $8 \cdot 10^9$ рад). При дозе 10^8 рад каталитическая активность NiO возрастила вдвое по сравнению с необлученными образцами. Одновременно уменьшалась электропроводность окисла.

Многие авторы в качестве модельной реакции выбирают разложение муравьиной кислоты. Так, отмечено некоторое повышение каталитической активности образцов меди и силикагеля после бомбардировки их быстрыми нейtronами⁸⁴. Интересное исследование проведено в работах^{85, 86}, посвященных изучению этой реакции, протекающей при повы-

шенной температуре на монокристалле серебра, предварительно облученном ускоренными ионами аргона. Методом дифракции электронов показано, что радиационная обработка приводит к образованию в решетке кристалла точечных дефектов и дислокаций. При этом имели место два конкурирующие процессы: увеличение энергии активации разложения и повышение коэффициента воспроизводимости. В зависимости от того, какая грань монокристалла была подвержена ионной бомбардировке, преобладал один из них, определяя тем самым знак радиационного эффекта.

Предварительное облучение катализатора, состоящего из смеси окислов алюминия и кремния, в ядерном реакторе несколько снижало скорость крекинга кумола, протекающего при 300—450°C⁸⁷. Если же образец до облучения был легирован добавками Zn и V, то наблюдалось более чем двукратное ускорение процесса, что свидетельствует об активной роли примесных центров. Один из возможных механизмов взаимодействия корпускулярного излучения с примесными атомами проиллюстрирован в работе⁸⁸ на примере реакции разложения оксида азота над катализаторами Al_2O_3 (диэлектрик), NiO (полупроводник *p*-типа) и SnO_2 (полупроводник *n*-типа) с добавками B_2O_3 и Li_2O . После трехчасового облучения нейtronами (мощность потока $10^{11} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$) и месячной выдержки образец SnO_2 обнаружил повышение, а NiO — понижение катализитической активности. Скорость реакции на катализаторе 90% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$ Li_2O уменьшилась, а на катализаторе 90% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$ B_2O_3 возросла. Авторы связывают это явление с изменением электронных свойств исследуемых окислов как непосредственно под действием нейтронного облучения, так и в результате взаимодействия вещества с α -частицами, рождающимися в ходе ядерной реакции атомов ^6Li и ^{10}B с нейтронами.

Обработка медного катализатора потоком нейтронов (интегральный поток $3 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$), предшествующая проведению реакции дегидрогенизации циклогексана, снижала энергию активации этого процесса с 41 до 17,5 ккал/моль и ускоряла его в пять раз⁸⁹. Авторы связали это явление с появлением в образце вследствие ядерной реакции чужеродных атомов (вероятно, никеля). При облучении медного катализатора γ -лучами изменения активности не наблюдалось. Излучение ядерного реактора изменяло катализитическую активность окислов некоторых амфотерных элементов по отношению к реакции термического разложения воды и тяжелой воды⁹⁰. Авторы считают, что это явление обусловлено изменением как электронных, так и структурных характеристик образцов.

Исследование разложения *n*-гексана над алюмохромокалиевым катализатором ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 90,7 : 5,6 : 3,7 \text{ мол. \%}$), облученным в ядерном реакторе медленными нейтронами (мощность потока $0,8 \cdot 10^{13}$ и $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$) и γ -лучами, проведено в⁹¹. После радиационной обработки происходило уменьшение выхода водорода при некотором росте выхода газообразных углеводородов, что указывает на более интенсивный процесс крекинга. Прокалка облученных катализаторов не уничтожала радиационного эффекта, который, однако, совершенно исчезал при повторном проведении эксперимента. Наличие симбатности между изменением скорости крекинга и концентрации появляющегося в образцах радиоактивного изотопа ^{54}Cr натолкнуло авторов на мысль о промотирующем действии последнего. Это подтверждается данными работы⁹², посвященной исследованию указанной реакции, протекающей на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Cr или ^{54}Cr — источника γ -излучения. Скорость процесса крекинга при введении последнего возрасала.

Положительное влияние наведенной радиации отчетливо показано в работе⁹³, в которой изучено разложение *n*-бутана (дегидрирование, крекинг, изомеризация) на облученных в ядерном реакторе медленными нейтронами (мощность потока 10^{13} н/см²·сек) алюмо-ванадиевом (10% $V_2O_5 + 90\%$ Al_2O_3), алюмо-молибденовом (10% MoO_3) и алюмо-вольфрамовом (10% WO_3) катализаторах. До облучения их активности располагались в ряд: алюмо-ванадиевый > алюмо-молибденовый > алюмо-вольфрамовый. Обработка нейтронами первого из них (как в течение трех дней, так и в течение месяца) не повлияла на его катализическую активность. После длительного облучения алюмо-молибденового катализатора в нем появлялся изотоп ^{99}Mo , являющийся источником β -и γ -лучей, что приводило к незначительному увеличению степени превращения *n*-бутана. Взаимодействие с нейтронами алюмо-вольфрамового катализатора сопровождалось образованием изотопов ^{185}W и ^{187}W , наведенная радиоактивность которых намного превышает таковую ^{99}Mo . Это, по мнению авторов, явилось причиной более чем двукратной активации образцов.

Изменение скорости разложения наблюдалось и при предварительном γ -облучении катализаторов. Так, в⁹⁴ зарегистрировано заметное повышение скорости разложения изопропилбензола на алюмосиликатных катализаторах, сопровождавшееся появлением центров окраски, роль которых играли атомы алюминия с локализованной на каждом из них дыркой. По-видимому, эти центры и несли ответственность за ускорение реакции. Повышение скорости дезалкилирования изопропилбензола было отмечено также после γ -облучения образцов чистого силикагеля⁹⁵. Здесь, по мнению авторов, активными центрами служат биографические дефекты поверхности катализатора, захватившие свободные дырки, образовавшиеся под действием облучения. Радиационная обработка SiO_2 с адсорбированным на ней газом показала, что процесс дезалкилирования осуществляется в результате прямого захвата свободных дырок полупроводника. Это еще раз указывает на электронный механизм радиационного промоторирования SiO_2 .

Предварительное облучение окиси магния γ -лучами от источника ^{137}Cs (интегральная доза $2,5 \cdot 10^7$ рад) приводило к снижению скорости разложения перхлората калия с одновременным уменьшением температурного порога, при котором возможно протекание этой реакции⁹⁶. Было установлено, что радиация вызывает сжатие кристаллической решетки MgO , сопровождающееся рождением свободных электронов. Рекомбинация последних со свободными дырками, принимающими участие в процессе, отрицательно сказывалась на активности окисла.

Авторы работ, в которых изучена реакция разложения, протекающая на твердых катализаторах под действием непрерывного облучения, обычно пытаются выяснить, как изменяется скорость гомогенного радиолиза при внесении в систему катализаторов, обладающих различными свойствами. В дальнейшем будет показано, что такой подход позволяет извлекать наибольшую информацию об элементарных актах взаимодействия, происходящих на поверхности катализатора.

Скорость и степень разложения щавелевокислого калия, находившегося в водном растворе, под действием γ -излучения значительно возрастили в присутствии суспензии ZnO ⁹⁷. Обнаруженная в⁹⁸⁻¹⁰¹ зависимость скорости γ -радиолиза пентана в присутствии силикагеля, окиси магния или окиси алюминия от степени заполнения их поверхности исходным газом позволила авторам прийти к выводу об активной передаче энергии излучения, поглощаемой твердым телом, адсорбированным молекулам. Предполагалось, что используется энергия, выделяющаяся при

аннигиляции электронно-дырочных пар, генерируемых в окислах излучением, причем в этом процессе принимают участие дырки, локализованные на адсорбированных молекулах пентана, и свободные электроны.

Мнение о большой роли короткоживущих радиационных дефектов подтверждено в работе¹⁰², авторы которой зарегистрировали стократное увеличение выхода водорода при γ -радиолизе воды, если процесс протекал на поверхности силикагеля. Методом ЭПР было показано, что излучение не создает в катализаторе стойких дефектов, а лишь способствует образованию возбужденных состояний, энергия которых идет на разложение адсорбированных молекул. Сильная зависимость радиационно-химических выходов от степени заполнения поверхности твердых тел исходным веществом была также обнаружена при γ -радиолизе гептана на алюмо-силикатных, алюмо-вольфрамовых и алюмо-молибденовых катализаторах¹⁰³⁻¹⁰⁵ и при разложении изопропилбензола на алюмосиликате¹⁰⁶⁻¹⁰⁷. Тот факт, что при более чем монослойном покрытии поверхности исходными молекулами скорости гомогенного и гетерогенного процесса были равны, свидетельствует о передаче энергии излучения лишь в первый адсорбционный слой. Способность твердых тел передавать энергию излучения адсорбированным молекулам находится в сильной зависимости от их химической природы. Так, скорость γ -радиолиза амиака на цеолите Na-формы значительно превышала скорость гомогенного процесса¹⁰⁸⁻¹¹⁰, а при использовании Ca-формы выход гидразина в обоих случаях был одинаков.

Взгляд на катализатор, как на трансформатор энергии, преобразующий один вид движения (например, кинетическую энергию молекул субстрата) в другой, важный для активации молекул (например, в колебательную энергию молекул) был высказан еще в двадцатых годах¹¹¹. Эта концепция положена в основу первой теоретической интерпретации явлений, связанных с влиянием излучения на катализитические свойства твердых материалов¹¹². Автор¹¹³ выдвинул гипотезу, согласно которой радиационно-катализическая активность твердых тел определяется их теплопемкостью, причем с повышением величины последней первая должна падать. Это предположение, однако, не нашло экспериментального подтверждения.

В работах^{114, 115} показано, что скорость разложения CO_2 в поле γ -лучей⁶⁰Со, рентгеновского излучения и под действием β -частиц⁹⁰Sr резко возрастает при внесении в систему силикагеля, окисей алюминия и магния. Отмечена крайне слабая зависимость радиационно-химических выходов от температуры и природы излучения. Исследование указанной реакции, протекающей под влиянием γ -излучения (мощность дозы $2,8 \cdot 10^6$ рад/час) на окислах с различными электронными характеристиками, привело авторов¹¹⁶ к заключению о том, что интенсивность гетерогенного радиолиза уменьшается от собственных полупроводников к полупроводникам *n*-типа и далее к полупроводникам *p*-типа. Высокотемпературный γ -радиолиз водяного пара значительно ускорялся в присутствии окиси цинка, ширина запрещенной зоны которой равна 3 эв; влияние пятиокиси ванадия с шириной запрещенной зоны, равной 0,5 эв, было едва заметным¹¹⁷.

Выход о том, что в случае диэлектриков и полупроводников со слабой проводимостью происходит более эффективная передача энергии адсорбированному веществу, подтверждается многими работами. Так, в^{118, 119} степень разложения азотана падала при переходе к катализаторам с малой шириной энергетической щели: MgO (8,7 эв), SiO_2 (8,0 эв), TiO_2 (3,0 эв) и т. д. Этот вопрос подробно рассмотрен в работах^{120, 121}, посвященных изучению реакций дегидрирования циклогексана на окис-

лах типа диэлектриков (SiO_2 , Al_2O_3 , алюмосиликат), *n*- и *p*-полупроводников (ZnO , NiO) и на металлах (Ni , 7% Pt/SiO_2). При термическом проведении процесса удельные активности катализаторов располагались в ряд: Pt/SiO_2 , $\text{Ni} > \text{NiO} > \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{MgO}$, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 . Под действием непрерывного γ -облучения (мощность дозы $3,4 \cdot 10^{16}$ эв/г·сек) соотношение между активностями изменялось на обратное: наиболее активными оказались материалы с широкой запрещенной зоной. Характерно, что, в отличие от полупроводников и металлов, для радиационно активных диэлектриков было зафиксировано наличие парамагнитных центров и радикалов $\text{C}_6\text{H}_7^{\cdot}$ при адсорбции циклогексана под облучением. В основу интерпретации авторами^{120, 121} наблюдаемой зависимости положено предположение о том, что на активизацию молекулы циклогексана идет энергия, выделяющаяся при рекомбинации дырки, предварительно ею захваченной, и свободного электрона. Количество этой энергии равно разности ширины запрещенной зоны и теплоты адсорбции молекулы газа, поэтому наибольшей активностью должны обладать вещества с широкой энергетической щелью. Вывод о том, что в реакции разложения циклогексана основную роль играют свободные носители тока, а не стабильные дефекты, подтвержден в¹²², где показано, что степень разложения исходного газа на алюмосиликатном катализаторе (10% Al_2O_3) под непосредственным γ -облучением значительно превышает таковую на предварительно облученном образце.

Полностью принимая точку зрения авторов статей^{120, 121}, мы хотели бы подчеркнуть, что ошибочно было бы основывать предвидение радиационно-катализитической активности твердых тел лишь на знании ширины запрещенной зоны, без учета величины теплоты адсорбции молекул. Кроме того, процесс рекомбинации электронно-дырочных пар на адсорбированных молекулах может встретить серьезную конкуренцию со стороны рекомбинации их на других локальных центрах (примесях, дефектах), которыми изобилует поверхность твердых тел.

4. Разложение спиртов и изомеризация углеводородов

Хотя катализитическое разложение спиртов протекает, как правило, по довольно сложному механизму, изучение именно этого класса реакций позволило выявить ряд интересных закономерностей, характерных для процесса взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью облученных катализаторов.

Дегидратация *n*-децилового спирта и изомеризация образующегося α -децена на образцах Al_2O_3 , подверженных предварительному облучению, изучены в^{123, 124}. Рентгеновские лучи оказывали положительное действие на степень превращения, обработка γ -лучами⁶⁰Со и реакторным *n*, γ -излучением снижала каталитическую активность окисла, а при облучении быстрыми нейтронами изменения не наблюдалось. Интересные результаты, касающиеся этой реакции, протекающей на Al_2O_3 , облученной в течение 1—10 дней нейtronами (мощность потока $0,8 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек), приведены в¹²⁵. Катализаторы, облучение которых ограничивалось одними сутками, показывали отрицательный радиационный эффект. При удлинении времени нейтронной бомбардировки выход непредельных углеводородов увеличивался. Это, как считают авторы, обусловлено наличием двух конкурирующих процессов: отрицательным влиянием непосредственного взаимодействия нейтронов с активными центрами Al_2O_3 и промотирующим действием излучения высокой энер-

гии, испускаемого короткоживущими изотопами ^{28}Al и ^{19}O , которые образуются в образце в результате ядерной реакции.

Увеличение каталитической активности SiO_2 в реакциях изомеризации бутена и превращения циклопропана в пропилен в результате предварительного облучения образцов тормозным рентгеновским излучением отмечено в 126 . Скорость второго из этих процессов уменьшалась при нагревании катализатора до 100°C и резко падала при 200°C , в то время как активность SiO_2 по отношению к первой реакции заметно понижалась лишь при 400°C . Авторы объясняют это явление генерацией на поверхности образцов двух типов активных центров. Высокая термическая стабильность радиационных активных центров, принимающих участие в изомеризации бутена, зарегистрирована и при предварительной нейтронной обработке силикагеля, алюмосиликата 127 , а также алюмо-калиевых катализаторов 91 , для которых была отмечена пятидесятикратная радиационная активизация.

В работе 128 изучена термическая диссоциация этилового спирта на обработанной нейтронами (мощность потока $2,3 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$) окиси цинка. Увеличение продолжительности облучения сопровождалось интенсификацией процесса дегидрирования и подавлением процесса дегидратации. Автор относит этот эффект 129 за счет появления в окиси цинка примеси галлия, смещающей уровень Ферми вверх, что, согласно 21 , должно приводить к подобному изменению селективности катализатора. Сдвиг процесса разложения изопропилового спирта в сторону дегидрирования после облучения окиси иттрия 130 и окиси неодима 131 тепловыми нейtronами (мощность потока $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$) связан, по мнению авторов, с возникновением радиоизотопов ^{90}Y , ^{166}Tb и ^{147}Nd , ^{149}Nd .

Мнение о том, что для реакции разложения спиртов на облученных катализаторах решающую роль играют их электронные свойства, подтверждено во многих работах. Например, показано 132 , что скорость дегидрирования этилового спирта на образцах CuO увеличивается после их γ -облучения при параллельном росте электросопротивления, а на образцах Cu_2O — падает симбатно с ним. Непрерывное облучение окиси цинка (*n*-полупроводник) γ -лучами (мощность дозы $4,5 \cdot 10^5$ рентген/час) сопровождалось ее активизацией по отношению к реакции дегидрирования метилового спирта, в то время как окись хрома (*p*-полупроводник) в таких же условиях отравлялась 133 (повышение скорости этой реакции на ZnO при включении γ -облучения подтверждено в 134 , 135). В 136 использованы два препарата дисульфида вольфрама, разные по своему стехиометрическому составу: $\text{WS}_{1,99}$ (*n*-полупроводник) и $\text{WS}_{2,3}$ (*p*-полупроводник). Облучение в реакторе потоком медленных нейтронов (мощность потока $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$) и γ -лучами (мощность дозы 10^4 рентген/сек) явилось причиной образования в объеме образцов изотопов ^{187}W , ^{185}W и ^{35}S (источников β - и γ -лучей), активизирующих их по отношению к реакции дегидратации *n*-децилового спирта. При этом электропроводность первого препарата падала, а второго — росла.

В ряду исследований, посвященных разложению спиртов на твердых телах, в объем которых радиоактивные изотопы были введены в процессе их приготовления, следует отметить серию работ Баландина, Спицына с сотр. На сульфато-магниевых катализаторах, содержащих радиоактивный изотоп ^{36}S , увеличение степени дегидратации при 350°C равнялось для *n*-амилового спирта — 200%, *n*-тексилового спирта — 121%, *n*-декилового спирта — 42%, *n*-додецилового спирта — 26% по сравнению с образцами с добавками нерадиоактивной серы 136 , 137 .

В работах ^{138–141} тщательно изучено влияние внутреннего β -излучения на катализитические свойства твердых материалов на примере дегидратации циклогексанола на $MgSO_4$ с добавками Na_2SO_4 и $CaCl_2$, содержащими нерадиоактивные элементы S и Ca или их радиоактивные изотопы ³⁵S и ⁴⁵Ca. Найдено, что введение нерадиоактивных Na_2SO_4 и $CaCl_2$ существенно уменьшало катализитическую активность $MgSO_4$, в то время как радиоактивные добавки, сами не катализирующие эту реакцию, значительно повышали степень дегидратации. Значения энергии активации процесса у радиоактивных образцов оказались несколько заниженными. Обнаружена линейная зависимость между активностью и мощностью дозы самооблучения катализаторов; степень превращения спирта увеличивалась симбатно с удельной активностью образцов.

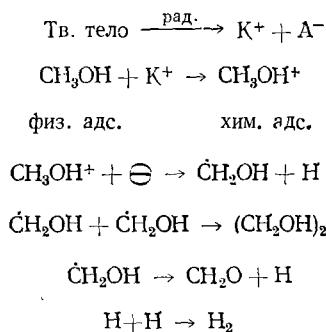
Механизм влияния собственного радиоактивного излучения на катализитические свойства твердых тел, по-видимому, отличается от механизма воздействия внешнего излучения. Например, степень дегидратации n -додецилового спирта на Al_2O_3 уменьшалась при непрерывном облучении системы электронами, а введение в катализатор источника электронов ⁴⁵Ca резко увеличивало активность образца ¹²³. К такому выводу можно прийти, сравнивая результаты работ ^{138–141} с данными ¹⁴², согласно которым внешнее облучение рентгеновскими лучами системы $MgSO_4$ —циклогексанол не увеличивает степени дегидратации циклогексанола, хотя и приводит к появлению в объеме катализатора высоконергетических электронов. Электронно-микроскопическое исследование ¹⁴³ нерадиоактивных образцов K_2SO_4 , $MgSO_4$, $BaSO_4$ и MoO_3 , а также образцов, содержащих различные количества радиоактивных изотопов серы и молибдена, показало, что радиоактивные вещества имеют значительно более развитую поверхность. Однако повышенную катализитическую активность радиоактивных образцов нельзя объяснить лишь этим. Как показано в ¹⁴⁴, катализитическая активность в реакции дегидратации циклогексанола образцов $MgSO_4$, содержащих Na_2SO_4 с радиоактивным изотопом серы, рассчитанная на единицу поверхности, возрастила с повышением β -радиоактивности.

Среди исследований, посвященных изучению реакции разложения спиртов под действием непрерывного внешнего γ -облучения, нам хотелось бы выделить серию работ Владимиевой и Жабровой с сотр. В работах ^{145–147} еще раз подтверждено мнение о том, что наиболее активными передатчиками энергии излучения являются диэлектрики. Скорость разложения метанола на образцах SiO_2 и Al_2O_3 в 10 раз превышала скорость гомогенного процесса, на полупроводниках ZrO_2 , ZnO , MgO и NiO —2—3 раза, на металлах интенсификация реакции была едва заметной, а присутствие активированного угля приводило к замедлению превращения. Проведено сравнение радиационно-катализитической активности алмаза и графита, т. е. одного и того же химического вещества в различных электронных модификациях ¹⁴⁸. Алмаз (естественный и синтетический), характеризующийся шириной запрещенной зоны 7 эв, способствовал достижению скорости реакции, в 100 раз превышающей скорость гомогенного радиолиза метанола. Графит, имеющий практическую металлическую проводимость, не являлся радиационным катализатором.

Выход продуктов разложения метанола при наименьшем (0,7%) заполнении им поверхности силикагеля был наибольшим и на два порядка превышал выход гомогенного радиолиза, а при монослоистом заполнении поверхности — лишь на порядок ¹⁴⁹. Более подробное исследование осуществлено в ^{150, 151}, где обнаружен следующий интересный факт: при одинаковом количестве метанола на поверхности образцов

SiO_2 и Al_2O_3 их катализитическая активность не зависит от величины удельной поверхности и размеров глобул. Это еще раз свидетельствует о том, что в процессе разложения адсорбированных молекул принимают участие свободные носители тока, генерируемые излучением в объеме твердого тела, причем диффузия их из объема к поверхности происходит быстрее, чем элементарные акты радиационно-катализитической реакции. Наблюдаемое увеличение скорости процесса при уменьшении количества адсорбированного вещества указывает на то, что катализитическая активность определяется только соотношением между количеством адсорбированного соединения и количеством избыточных носителей тока.

Анализ многочисленных экспериментальных данных позволил предположить, что механизм разложения метанола имеет следующий вид²⁸:



Энергия, выделяющаяся при аннигиляции электрона и дырки, идет на образование радикала CH_2OH . Рекомбинация этих радикалов приводит к появлению молекулы этиленгликоля, а распад — к появлению молекулы формальдегида.

5. Катализитическое гидрирование

Наиболее часто в качестве модельной реакции выбирают гидрирование этилена, так как во многих случаях этот процесс не требует высокой температуры. Еще в 1932 г. было зарегистрировано пятипроцентное увеличение скорости этой реакции, проводимой под рентгеновским излучением при комнатной температуре на медном катализаторе¹⁵².

Предварительное γ -облучение меди приводило к незначительной ее дезактивации, в то время как катализитическая активность окиси цинка уменьшалась в 5 раз¹⁵³. Авторы объясняют этот эффект изменением зарядной структуры поверхности полупроводника. Падение скорости гидрирования этилена на ZnO после облучения ее γ -лучами найдено также в работе⁵⁵. Обнаружено¹⁵⁴, что снижение катализитической активности окиси цинка не сопровождается изменением энергии активации реакции, а прогрев образцов восстанавливает их первоначальные свойства. Как полагают авторы¹⁵⁴, активными центрами являются междоузельные катионы Zn^+ , которые при ионизационных столкновениях со вторичными электронами переходят в неактивные катионы Zn^{2+} ; термообработка способствует протеканию обратного процесса. В отличие от окиси цинка, силикагель, не являющийся катализатором для этой реакции, после двадцатичасовой γ -обработки заметно активизировался¹⁵⁵.

Значительное повышение катализитической активности медных, никелевых и платиновых катализаторов в реакции гидрирования этилена наблюдалось после их бомбардировки ускоренными положительными

ионами аргона ^{156–158}. Методом электронной дифракции зарегистрированы существенные структурные нарушения в кристаллических решетках образцов. Прогрев металлов при 550°С приводил к отжигу дефектов и снижению скорости реакции до значения, характерного для необлученных катализаторов. Напротив, дефекты структуры, генерируемые в меди α -частицами от источника ²¹⁰Po, явились причиной снижения ее каталитической активности независимо от того, в какой среде (водород, вакуум) проводилось облучение¹⁵⁹.

В работе¹⁶⁰, в которой рассмотрено влияние быстрых нейтронов на каталитические свойства окиси цинка, показано, что знак и величина радиационного эффекта зависят от химической и термической обработки катализаторов, предшествующей облучению. Предварительное действие γ -лучей на платиновые катализаторы, нанесенные на алюмосиликат, согласно¹⁶¹, не меняло их активности по отношению к реакции гидрирования циклогексена. Освещение же ртутно-кварцевой лампой катализаторов Pt/SiO₂ увеличивало скорость этой реакции¹⁶², причем наибольшая активизация (в 2 раза) наблюдалась при освещении в течение 3–4 часов. При шестичасовом облучении скорость процесса возвращалась к исходному значению.

Прохождение каталитической активности через максимум зарегистрировано при облучении никелевого катализатора рентгеновскими лучами и β -частицами в реакции гидрирования нитробензола¹⁶³. В этой работе найдено, что обработка палладия ускоренными электронами приводит к увеличению скорости гидрирования *p*-нитротолуола в ледяной уксусной кислоте. Такой же результат имел место при облучении платины β -лучами с энергией 3 Мэв, в то время как β -лучи с энергией 2 Мэв и рентгеновские лучи не вызывали заметных изменений. Как полагают авторы¹⁶³, радиационный эффект обусловлен появлением дефектов в структуре катализаторов.

Мнение о том, что предварительное электромагнитное излучение и облучение потоком легких заряженных частиц не способны заметно изменить скорости гидрирования, подтверждено также на примере гидрирования нефти¹⁶⁴ и ненасыщенных углеводородов¹⁶⁵ на металлах. Поэтому авторы большинства исследований связывают изменение скорости гидрирования с возникновением в образцах структурных дефектов. Так, в работе¹⁶⁶, в которой обнаружено троекратное увеличение скорости гидрирования ацетона на облученных нейтронами образцах никеля, показано, что при термическом отжиге радиационная активность катализаторов исчезает в температурном интервале, характерном для резкого уменьшения числа точечных дефектов. У полупроводников, подвергнутых γ -облучению во время реакции, вероятно, большую роль играет и изменение концентрации свободных носителей тока. Авторы¹⁶⁷ наблюдали зависимость величины положительного радиационного эффекта в реакции гидрирования окиси углерода от количества избыточного цинка в ZnO, определяющего электронные свойства катализатора. В¹⁶⁸ зарегистрировано троекратное увеличение скорости этой реакции на окиси цинка при 160°С. С ростом температуры радиационный эффект уменьшался, а при 230°С пропадал совсем, что, по-видимому, связано с повышением скорости отжига электронно-дырочных пар.

Изучению влияния реакторного излучения на скорость гидрирования диметилэтенилкарбина (ДМЭК) и бутинидиона в жидкой фазе посвящены работы Сокольского с сотр. Проведено сравнение активностей платиновой и осмииево-платиновой черней, полученных из предварительно облученных окислов, и полученных из необлученных окислов¹⁶⁹. Значительно большую активность первых авторы связывают с обнару-

женным методом рентгеноструктурного анализа увеличением степени дисперсности металла. Аналогичная картина наблюдалась при гидрировании бутиндиола в этаноле на платиновых и палладиевых катализаторах¹⁷⁰. Этот эффект обусловлен также появлением в объеме платины примесных атомов родия, серебра и кадмия¹⁷¹. При гидрировании ДМЭК в диоксане на палладиевых катализаторах, полученных из облученных нейтронами и α -частицами окислов, скорость реакции увеличивалась соответственно в 2 и 1,6 раза; скорость процесса в этаноле не зависела от облучения окислов¹⁷².

Предварительная обработка в ядерном реакторе благотворно влияла на катализическую активность 5% и 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃ по отношению к реакции гидрирования ДМЭК в NaOH^{173, 174}. Наибольшее увеличение активности отмечено на 0,5% Pt-катализаторе, причем при предварительном облучении металла с носителем активность катализатора повышалась в 5,2 раза, а радиационная обработка отдельно носителя перед нанесением активного металла приводила к пятидесятикратному росту скорости процесса. Аналогичное явление, хотя и менее ярко выраженное, наблюдалось и на Pd- и Rh-катализаторах. Повышение температуры проведения реакции уменьшало величину радиационного эффекта. Здесь, по-видимому, играла роль и изменение электронных и структурных свойств носителя под действием излучения.

Непрерывное β -облучение платиновой пластинки (с толщиной, равной длине пробега β -частицы) приводило к двукратному увеличению скорости реакции гидрирования бензола, которая протекала на Pt-черни, нанесенной на обратную сторону пластиинки¹⁷⁵. Это связано с миграцией дефектов, генерируемых излучением в объеме металла, к его поверхности.

6. Катализическое окисление

Предварительное двухчасовое рентгеновское облучение платиновой черни во влажной атмосфере повышало скорость превращения окиси серы в ее трехокись при 260°С на 16%; если температура реакции повышалась до 400°С, то наблюдалась лишь 1,3%-ная активация катализатора. Радиационная обработка образцов в сухом воздухе не приводила к изменению их катализической активности. К такому же результату пришли авторы статьи¹⁷⁷, обнаружившие в платине, облученной рентгеновскими лучами во влажной среде, повышенное содержание кислорода, который образовывался за счет радиолиза воздуха.

Предварительная бомбардировка пятиокиси ванадия тепловыми нейтронами (мощность потока 10¹⁸ н/см²·сек) вызывала понижение ее активности по отношению к реакции окисления двуокиси серы¹⁷⁸. Так как последняя протекала при температуре, превышающей 500°С, то радиационный эффект был связан с возникновением стабильных нарушений, вероятно, с появлением в объеме катализатора атомов изотопа серебра ¹¹⁰Ag — источников γ - и β -излучения. Уменьшение скорости этого процесса на чистых образцах V₂O₅ наблюдалось также и при их облучении γ -лучами во время реакции¹⁷⁹. Величина радиационного эффекта является функцией первоначальных свойств катализаторов. Под действием непрерывного рентгеновского излучения катализическая активность чистой двуокиси титана, которая малоактивна по отношению к реакции окисления SO₂, увеличивалась на 18,4%; облучение более эффективного катализатора (TiO₂+NH₄VO₃) повышало скорость реакции лишь на 12%, а наиболее активное соединение (TiO₂+V₂O₅) отравлялось¹⁸⁰.

Сходные результаты получены на V_2O_5 для реакции превращения этанола в H_2CO^{181} .

Как правило, полупроводники, находящиеся в поле электромагнитного излучения, сильно изменяют свои катализитические свойства в отношении реакции окисления. Это, например, отмечено при окислении пропана на окиси цинка под действием рентгеновских лучей¹⁸², а также на примере окисления различных углеводородов на диэлектриках (силикагель, Al_2O_3 , алюмосиликат), подвергнутых γ -облучению¹⁸³. Авторы обеих работ объясняют наблюдаемый эффект возбуждением в твердом теле свободных носителей тока. Об этом свидетельствует также неизменность скорости окисления водорода на платине при виссении системы в поле рентгеновского излучения¹⁸⁴, так как электронные свойства металла слабо реагируют на действие рентгеновских лучей.

Многие авторы останавливаются на реакции превращения CO в CO_2 . В работах^{185, 186} изучено влияние нейтронной бомбардировки (мощность потока тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{11} n/cm^2 \cdot sek$, а быстрых нейтронов — $7 \cdot 10^9 n/cm^2 \cdot sek$) окиси никеля с добавкой окиси лития (2,5 мол.%) на скорость этой реакции. Дополнительная интенсификация процесса при его проведении непосредственно в ядерном реакторе по сравнению с таковой на предварительно облученных образцах указывает на определенную роль как короткоживущих дефектов, так и стабильных нарушений, возникающих вследствие ядерной реакции $^6Li(n, \alpha)^3H$. Обнаружена определенная корреляция между катализитической активностью и величиной дырочной проводимости окиси никеля. Предварительная обработка NiO и ZnO γ -лучами не оказывала заметного влияния на их активность¹⁸⁷. Однако в¹⁸⁸ показано, что γ -облучение NiO в вакууме отрицательно, а в атмосфере кислорода — положительно отражается на ее катализитических свойствах. Авторы объясняют этот эффект радиационно стимулированной миграцией активированного кислорода вглубь решетки катализатора.

Электронная бомбардировка (мощность потока $3 \cdot 10^{12}$ — $12 \cdot 10^{12} эл/cm^2 \cdot sek$) образцов Cu_2O приводила к их дезактивации, несмотря на увеличение удельной поверхности¹⁸⁹. Это явление связано с уменьшением концентрации и подвижности свободных дырок в объеме катализатора. В диапазоне температур 80 — 300° энергия активации реакции окисления окиси углерода на Al_2O_3 при действии рентгеновских лучей была равна нулю, а при дальнейшем повышении температуры — 18 ккал/моль , что совпадало с энергией активации термического процесса¹⁹⁰.

Как мы имели возможность убедиться, ионизирующее излучение является мощным фактором, действующим на адсорбционные и катализитические свойства твердых тел. Однако несмотря на огромный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, ученые еще далеки от единого толкования этого явления, а тем более от целенаправленного управления активностью и селективностью катализаторов при помощи радиации. Все большее число авторов в основу интерпретации радиационных эффектов кладут электронную теорию катализа. Такой подход позволяет наиболее продуктивно использовать имеющиеся теоретические представления о взаимодействии электромагнитного и корпускулярного излучений с твердым телом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Кекельбергс, А. Крус, А. Френе, Катализ. Новые физические методы исследования, «Мир», М., 1964.
2. Дж. Динс, Дж. Виннейрд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.

3. В. С. Вавилов, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, М., 1963.
4. М. Н. Гайсинский, Ядерная химия, ИЛ, М., 1961.
5. О. Т. Конобеевский, Действие облучения на материалы, Атомиздат, Новосибирск, 1967.
6. С. В. Стародубцев, Сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, Тр. совещания, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 19.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Г. Бару, Успехи химии, 37, 1685 (1968).
8. В. С. Вавилов, Успехи физ. наук, 75, 263 (1961).
9. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, Физ. тв. тела, 3, 935 (1961).
10. Н. James, K. Lark-Horovitz, Z. Phys. Chem., 198, 107 (1951).
11. Ф. Зейтц, Сб. Действие излучений на полупроводники и изоляторы, ИЛ, М., 1954.
12. F. Seitz, Y. S. Koehler, Solid State Phys., 2, 307 (1956).
13. Г. Н. Кинчин, Р. С. Пиз, Усп. физ. наук, 60, 590 (1956).
14. J. J. Varley, Nucl. Energy, 1, 130 (1954).
15. M. W. Becker, K. Lark-Horovitz, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 331 (1956).
16. В. Л. Винецкий, И. И. Яковец, Сб. Физические процессы в кристаллах с дефектами, Изд-во ИФ АН УССР, Киев, 1972, стр. 76.
17. В. Л. Винецкий, И. И. Яковец, И. В. Кельман, Там же, стр. 111.
18. В. Л. Винецкий, Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, И. В. Кельман, Изв. АН КазССР, сер. физ-мат., 1973, № 2, 69.
19. И. В. Кельман, Там же, 1974, № 6, 62.
20. А. А. Баландин, Мультиплетная теория, Изд-во МГУ, М., 1963, ч. 1.
21. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
22. Ф. Ф. Волькенштейн, Кинетика и катализ, 2, 481 (1961).
23. В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1935.
24. С. Оно, Нихон гэнсир ёку кэнкюсё тёси хококу, 1963, № 2024, 1; Перевод № 4024, ВИНИТИ, М., 1971.
25. В. Г. Бару, Успехи химии, 32, 1340 (1963).
26. Г. М. Жаброва, В. И. Владимирова, Там же, 38, 711 (1969).
27. Г. М. Жаброва, А. А. Гезалов, Пробл. кинет. и катализа, 1970, № 14, 242.
28. Г. М. Жаброва, В. И. Владимирова, А. А. Гезалов, Б. М. Каденаци, Г. Н. Спирidonов, сб. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, «Мир», М., 1969, стр. 346.
29. Ю. А. Колбановский, М. Н. Мастерова, Л. С. Полак, Хим. выс. энергий, 1, 487 (1967).
30. Г. М. Долидзе, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Там же, 2, 99 (1968).
31. Ю. А. Колбановский, Ю. В. Пепеляев, Кинетика и катализ, 6, 237 (1965).
32. А. А. Гезалов, Г. М. Жаброва, К. Н. Спирidonов, Хим. выс. энергий, 2, 81 (1968).
33. Ю. А. Колбановский, М. Н. Мастерова, Кинетика и катализ, 7, 727 (1966).
34. Г. В. Гуляев, Ю. А. Колбановский, Е. Б. Рокеташвили, Хим. выс. энергий, 5, 437 (1971).
35. Ю. А. Колбановский, А. С. Чернышева, Там же, 7, 65 (1973).
36. Ю. А. Колбановский, В. И. Шабуркина, Там же, 1, 583 (1967).
37. С. В. Стародубцев, Ш. А. Абляев, С. Е. Ерматов, ДАН СССР, 199, 72 (1959).
38. Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, В. И. Шабуркина, Нефтехимия, 8, 276 (1968).
39. В. В. Стрелко, К. А. Супруненко, Теор. и экспер. химия, 2, 694 (1966).
40. В. В. Стрелко, К. А. Супруненко, Хим. выс. энергий, 2, 258 (1968).
41. К. А. Супруненко, В. В. Стрелко, А. М. Кабакчи, Теор. и экспер. химия, 5, 353 (1969).
42. H. W. Kohn, Nature, 184, 630 (1959).
43. С. Е. Ерматов, Автореферат докт. дис., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1972.
44. Г. Б. Парийский, Ю. А. Мищенко, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 6, 625 (1965).
45. Л. Г. Майдановская, Л. И. Быстрых, И. Н. Быстрых, Тр. Томского ун-та, 170, 26 (1964).
46. D. A. Young, J. Phys. Chem. Solids, 15, 119 (1960).
47. Г. В. Ццицишили, Ш. И. Сидомонидзе, Сообщ. АН ГрузССР, 1963, 575.
48. H. B. Charman, R. M. Dell, Trans. Faraday Soc., 59, 470 (1963).
49. А. Г. Котов, С. Я. Пищекий, Хим. выс. энергий, 6, 341 (1972).
50. H. E. Farnsworth, R. R. Woodcock, Proc. Inter. Cong. Catalysis, Philadelphia, 1956, p. 123.
51. J. H. Lunsford, T. W. Leland, J. Phys. Chem., 66, 259 (1962).
52. J. H. Lunsford, Там же, 68, 2312 (1962).
53. G.-M. Schwab, A. Konrad, J. Catalysis, 3, 274 (1964).
54. A. J. Leffer, B. Ostwald, Там же, 5, 74 (1966).
55. H. W. Kohn, E. H. Taylor, Там же, 2, 32 (1963).

56. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, Кинетика и катализ, 2, 296 (1961).
57. Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Ю. А. Мищенко, Г. Б. Парийский, ДАН СССР, 157, 384 (1964).
58. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., 63, 966 (1959).
59. С. В. Маркевич, С. И. Гольдин, Пробл. кинет. и катализа, 1970, № 14, 291.
60. G. T. Shipman, J. Phys. Chem., 70, 1120 (1966).
61. E. H. Taylor, H. W. Kohn, J. Am. Chem. Soc., 79, 252 (1957).
62. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, Ж. физ. химии, 34, 477 (1960).
63. Н. Г. Шириков, В. Ф. Ануфриенко, Л. А. Сazonov, ДАН СССР, 208, 902 (1973).
64. L. R. Steele, W. H. Copper, J. Catalysis, 6, 147 (1966).
65. J. L. Garnett, A. Rainis, P. K. Wong, Austral. J. Chem., 20, 2415 (1967).
66. J. Hoigne, D. Ballantine, Inter. J. Appl. Rad. and Isotopes, 14, 221 (1965).
67. G. J. K. Acres, D. D. Eley, J. M. Trillo, J. Catalysis, 4, 12 (1965).
68. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., 63, 500 (1959).
69. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. И. Григораки, Сб. Методы исследования катализаторов и катализических реакций, Новосибирск, 1965, т. 1, стр. 173.
70. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. И. Григораки, Кинетика и катализ, 6, 179 (1965).
71. Л. А. Сazonov, В. Д. Соколовский, Г. Н. Митрофанова, Хим. выс. энергий, 2, 359 (1968).
72. Л. А. Сazonov, Г. К. Боресков, Г. Н. Митрофанова, ДАН СССР, 178, 1126 (1968).
73. Г. В. Антошин, Х. М. Миначев, А. Я. Машкевич, М. Э. Лохуару, Р. В. Дмитриев, Кинетика и катализ, 10, 991 (1969).
74. Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Вестник АН СССР, 1973, № 9, 52.
75. R. Schwarz, W. Friedrich, Ber., 55, 1040 (1922).
76. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1430.
77. И. В. Крылова, В. А. Огарев, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 34, 2408 (1960).
78. И. В. Крылова, В. А. Огарев, Н. И. Кобозев, Там же, 35, 2311 (1961).
79. Л. В. Писсаржевский, Избр. труды в обл. катализа, Изд-во АН УССР, Киев, 1956.
80. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, Л. В. Потанина, Изв. ВУЗов, 7, 575, (1964).
81. В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, А. П. Руденко, ДАН СССР, 183, 1135 (1968).
82. Y. P. Virmani, Proc. Nucl. Radiat. Chem. Symp., Bombay, 1964, стр. 134.
83. T. Jamashina, N. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1801 (1965).
84. G. E. Moore, E. H. Taylor, K. W. Harold, Nucl. Sci. Abstr., 24A, 3295 (1960).
85. H. M. C. Sosnowsky, G. J. Ogilvi, E. Gillam, Nature, 182, 523 (1958).
86. H. M. C. Sosnowsky, J. Phys. Chem. Solids, 10, 304 (1959).
87. P. Traynard, L. Orsini, Compt. rend., 252, 873 (1961).
88. Y. Sayto, Y. Yoneda, S. Makishima, Nature, 183, 388 (1959).
89. П. Тетени, А. Бабернич, ДАН СССР, 143, 616 (1962).
90. K. S. Venkateswarlu, Y. P. Virmani, Proc. Nucl. Radiat. Chem. Symp., Waltair, India, 1966, стр. 11.
91. В. И. Спицын, Н. И. Шуйкин, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, ДАН СССР, 171, 907 (1966).
92. И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Ж. физ. химии, 44, 1546 (1970).
93. В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Хим. выс. энергий, 1, 84 (1967).
94. R. R. Hentz, J. Phys. Chem., 66, 2714 (1962).
95. E. A. Rojo, R. R. Hentz, Там же, 70, 2919 (1966).
96. E. S. Freeman, D. A. Anderson, Nature, 206, 378 (1965).
97. Д. М. Шуб, В. П. Белокопытова, В. И. Веселовский, II Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, М., 1960, стр. 188.
98. А. О. Аллен, Д. М. Кэффрей, Изотопы и излучения в химии, Тр. Всесоюзн. научно-технич. конф., М., 1958, стр. 135.
99. J. M. Kaffrey, A. O. Allen, J. Phys. Chem., 62, 33 (1958).
100. J. M. Kaffrey, A. O. Allen, Там же, 63, 879 (1959).
101. J. W. Sutherland, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., 83, 1040 (1961).
102. Е. Л. Крылова, П. И. Долин, Кинетика и катализ, 7, 977 (1966).
103. А. В. Топчиев, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Ю. Л. Хаит, Э. Б. Шлихтер, Нефтехимия, 1, 105 (1961).
104. Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Э. Б. Шлихтер, ДАН СССР, 136, 147 (1961).
105. Ю. А. Колбановский, Ю. Б. Пепеляев, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 124 (1963).
106. R. R. Hentz, J. Phys. Chem., 65, 1470 (1961).
107. R. R. Hentz, Там же, 66, 1625 (1962).
108. Ю. А. Сорокин, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, ДАН СССР, 159, 1385 (1964).
109. Ю. А. Сорокин, В. Ф. Захаров, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 40, 2468 (1966).
110. А. Г. Котов, Ю. А. Сорокин, С. Я. Пшежецкий, ДАН СССР, 166, 1386 (1966).
111. В. Н. Ильин, М. А. Блох, Электрические явления в катализе, Петроград, 1922.
112. Ж. Перрен, сб. Новые идеи в химии, Петроград, 1924, стр. 60.

113. *J. L. Magen*, Ann. Rev. Phys. Chem., 12, 382 (1959).
114. *R. Colkelbergs, A. Crucq, J. Decot, A. Frennet, L. Timmerman*, J. chim. phys., 60, 891 (1963).
115. Дж. Сазерленд, Д. Сети, Р. Гудрич, XX Межд. конгр. по теор. и прикл. химии, Докл. В-116, М., 1965.
116. *R. N. Deitz, Chin ju Chin, M. Steinberg*, Trans. Am. Nucl. Soc., 7, 314 (1964).
117. Н. С. Бубырева, П. И. Долин, А. А. Кононович, Н. Д. Розенблом, Кинетика и катализ, 6, 936 (1965).
118. *J. G. Rabe, B. Rabe, A. O. Allen*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3887 (1964).
119. *J. G. Rabe, B. Rabe, A. O. Allen*, J. Phys. Chem., 70, 1098 (1966).
120. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, ДАН СССР, 148, 101 (1963).
121. Г. М. Жаброва, В. Б. Казанский, В. И. Владимирова, Г. Б. Парийский, Б. М. Каденаци, Нефтехимия, 4, 753 (1964).
122. *R. R. Hentz, D. K. Wikenden*, J. Phys. Chem., 73, 1608 (1969).
123. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова, ДАН СССР, 143, 1152 (1962).
124. Г. Н. Пирогова, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1691.
125. В. И. Спицын, И. Максим, Г. Н. Пирогова, И. Е. Михайленко, ДАН СССР, 141, 1143 (1961).
126. *C. Barter, C. D. Wagner*, J. Phys. Chem., 69, 491 (1965).
127. *R. J. Mikovsky, P. B. Weisz*, J. Catalysis, 1, 345 (1962).
128. *M. Donato*, Nature, 194, 969 (1962).
129. *M. Donato*, J. Phys. Chem., 67, 773 (1963).
130. В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, М. П. Глазунов, ДАН СССР, 173, 388 (1967).
131. В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, Там же, 179, 1152 (1968).
132. Т. В. Цецхладзе, Г. Ш. Каландадзе, Тр. Ин-та физики АН ГрузССР, 6, 61 (1958—1959).
133. *A. S. Teller, F. L. Poska, H. A. Davies*, Intern. J. Appl., 11, 123 (1961).
134. Н. Тодо, Сёкубай, 3, 58 (1961); РЖХим, 1962, 12Б471.
135. Н. Тодо, Токе кёгё сикэнсé, хококу, 57, 160 (1962); РЖХим., 1963, 13Б612.
136. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, сб. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, М., 1969, стр. 329.
137. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Атомная энергия, 21, 277 (1966).
138. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН СССР, 121, 495 (1958).
139. *A. Balandin, V. Spicyn, N. Dobroselskaja, T. Vereshinskii, P. Glazunov*, Actes II Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, p. 1415.
140. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН СССР, 137, 628 (1961).
141. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, И. В. Вещинский, П. Ю. Глазунов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 565.
142. *N. A. Kohn, N. A. Smith*, J. Phys. Chem., 65, 1919 (1961).
143. В. И. Спицын, Л. И. Землянова, И. Е. Михайленко, В. В. Громов, И. Е. Зимаков, ДАН СССР, 139, 1163 (1961).
144. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, Ж. физ. химии, 39, 258 (1965).
145. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, ДАН СССР, 164, 361 (1965).
146. *G. M. Zhabrova, V. I. Vladimirova, B. M. Kadenatsi, V. B. Kazanskii, G. B. Paruiskii*, J. Catalysis, 6, 411 (1966).
147. Г. М. Жаброва, В. И. Владимирова, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, Ж. физ. химии, 61, 1898 (1967).
148. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, П. Г. Кривенкова, В. П. Бутузов, Д. Ф. Королев, Хим. выс. энергий, 4, 182 (1970).
149. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, Кинетика и катализ, 6, 1112 (1965).
150. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, П. Г. Кривенкова, И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфейн, ДАН СССР, 172, 629 (1967).
151. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, П. Г. Кривенкова, И. Е. Неймарк, Хим. выс. энергий, 1, 576 (1967).
152. *C. Harker*, J. Soc. Chem. Ind., 51, 314 (1932).
153. *E. H. Taylor, J. A. Wellington*, J. Am. Chem. Soc., 76, 971 (1954).
154. *G. W. Mach, G.-M. Schwab, R. Sizmann*, J. Catalysis, 14, 261 (1969).
155. *H. W. Kohn, E. H. Taylor*, Actes II Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, p. 1461.
156. *H. E. Farnsworth, R. F. Woodcock*, Phys. Rev., 98, 1152 (1955).
157. *H. E. Farnsworth, R. F. Woodcock*, Advan. Catalys., 9, 123 (1957).
158. *H. E. Farnsworth, R. F. Woodcock*, Ind. Eng. Chem., 49, 258 (1957).

159. G.-M. Schwab, R. Sizmann, N. Todo, Z. Naturforsch., 16a, 985 (1961).
160. R. H. Bragg, F. L. Morritz, R. Holtzmann, P. Y. Feng, F. Pizzarello, Nucl. Sci. Abstr., 14, 205 (1960).
161. Х. М. Миначев, М. А. Марков, Ю. С. Ходаков, Изв: АН СССР, сер. хим., 1961, 1227.
162. И. В. Крылова, А. П. Филоненко, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 39, 2742 (1965).
163. D. Graham, J. Phys. Chem., 66, 510 (1962).
164. H. C. Andersen, G. Kohn, C. D. Keith, P. N. Rylander, Nucl. Sci. Abstr., 15, 1404 (1961).
165. А. А. Баландин, В. И. Спицын, В. И. Дутенков, Л. И. Бересова, Тр. Ташкентской конф. по мирному исп. атомной энергии, т. I, 1959, стр. 289.
166. T. Josino, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 91, 86 (1970).
167. T. J. Gray, Actes II Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, 1561.
168. T. Barry, R. Roberts, Nature, 184, 1061, 1959.
169. Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, А. М. Пак, Е. И. Тен, Ю. Д. Кузнецов, Л. Д. Розманова, Хим. выс. энергий, 5, 74 (1971); Деп. ВИНИТИ, № 2061-70.
170. Д. В. Сокольский, А. М. Пак, Е. И. Тен, Б. Т. Надыкто, Вестник АН КазССР, 1971, № 4, 24.
171. Д. В. Сокольский, Катализаторы гидрирования в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1971, стр. 41.
172. Д. В. Сокольский, А. М. Пак, Б. Т. Надыкто, Л. Д. Розманова, А. В. Королев, Г. П. Чурсин, Хим. выс. энергий, 5, 356 (1971); Деп. ВИНИТИ, № 2840-71.
173. Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, Г. А. Дьякова, ДАН СССР, 212, 1386 (1973).
174. Б. Т. Надыкто, Г. А. Дьякова, Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР, 5, 181 (1973).
175. Д. В. Сокольский, К. К. Кузембаев, А. Ф. Бурцев, Г. Т. Тугельбаева, ДАН СССР, 222, 125 (1975).
176. R. Schwarz, M. Klingensfuss, Z. Electrochem., 29, 470, 1923.
177. G. I. Clark, P. C. McGrath, M. C. Johnson, Proc. US Natl. Acad. Sci., 11, 646 (1925).
178. Z. Kozak, K. Akerman, Prezemysl. Chem., 45, 189 (1966).
179. H. Hirota, S. Sakuyama, G. Meshitzuka, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 981 (1957); C. A., 52, 5946 (1958).
180. T. Kubo, M. Tanoguchi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 60, 1255 (1957).
181. L. H. Gevaret, R. E. Jervis, J. Catalysis, 6, 200 (1966).
182. W. H. Chingman, Ind. Eng. Chem., 52, 915 (1960).
183. H. W. Kohn, J. Phys. Chem., 68, 2129 (1964).
184. P. H. Emmet, E. J. Jones, Там же, 34, 1102 (1964).
185. T. Braun, J. Maxim, Nature, 192, 90 (1961).
186. И. Максим, Т. Браун, Г. Гланк, Кинетика и катализ, 5, 90 (1964).
187. P. A. Mackenzie, J. C. Dran, S. Ohno, J. Chem. Phys., 62, 711 (1965).
188. Y. Jezuka, T. Takeuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3447 (1969).
189. J. R. Nicholas, J. Stevens, A. Edward, N. Mason, R. C. Robert, J. Phys. Chem., 66, 2613 (1962).
190. R. Coekelbergs, A. Crucq, R. Collin, J. Decot, L. Degols, L. Timmerman, J. Catalysis, 6, 85 (1967).

Институт органического катализа
и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата