

УДК 532.61; 542.943; 546.5

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛАХ Iб ГРУППЫ И ПОВЕРХНОСТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

B. E. Oстровский

В обзоре изложены современные взгляды на кинетику и механизм процессов хемосорбции кислорода на металлах Iб группы и процессов поверхностного окисления этих металлов (вплоть до появления фазы окисла). Рассматриваются, в основном, процессы, протекающие в интервале температур от 0 до 300—400°, представляющие интерес в связи с проблемами катализа и радиоэлектроники.

Библиография — 123 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1931
II. Некоторые особенности процессов поверхностного взаимодействия меди, серебра и золота с кислородом	1931
III. Кинетика процессов	1933
IV. Изменение некоторых физических параметров металлов в ходе поверхностного окисления	1940
V. Механизм процессов при поверхностном окислении металлов	1944

I. ВВЕДЕНИЕ

Металлы Iб группы служат катализаторами мягкого, парциального окисления^{1, 2}. Процессы каталитического окисления обычно рассматривают как протекающие стадийно, причем считают, что одной из стадий является хемосорбция кислорода^{1—4}. На металлических катализаторах вообще и на металлах Iб группы, в частности, суммарная скорость каталитического процесса, как правило, существенно зависит от скорости адсорбции кислорода⁵. В этом одна из причин того, что изучению кинетики и механизма хемосорбции кислорода на меди, серебре и золоте уделяется большое внимание. Другая причина — потребность радиоэлектронной промышленности⁶ в чистых материалах и в связи с этим — необходимость оценки возможной загрязненности металлов кислородом в различных условиях, а также оценки влияния хемосорбции кислорода на свойства изделий. Третьей причиной изучения указанных вопросов является влияние малых примесей кислорода на различные механические характеристики, такие, как ползучесть (например⁷), прочность (например^{8, 9}), коэффициент самодиффузии (например¹⁰) и др. Хемосорбция кислорода на золоте имеет и специальное значение в связи с проблемой сравнительного электрода при измерениях изменений контактных разностей потенциалов во время адсорбции кислорода на различных поверхностях.

II. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА С КИСЛОРОДОМ

Процессы фазового взаимодействия меди, серебра и золота с кислородом резко различаются в термодинамическом смысле. В табл. 1 приведены значения стандартных свободных энергий образования из эле-

ментов при 25° (ΔF_{f_0}), а также значения стандартных теплот образования из элементов при 25° (ΔH_{f_0}) для окислов Cu, Ag и Au¹¹. Из табл. I следует, что в рассматриваемой области изменения температуры равновесие металл — кислород в случае Cu резко сдвинуто в сторону образования окисла, а в случае Au — в сторону металла. Для серебра положение равновесия зависит от давления кислорода и температуры. Так,

ТАБЛИЦА I

Термохимические параметры процессов окисления

Оксид	Состояние	ΔH_{f_0} , ккал/моль	ΔF_{f_0} , ккал/моль	Примечание
CuO	криSTALL.	-37,1	-30,4	См. также 37, 38
Cu ₂ O	То же	-39,84	-34,98	См. также 37, 38
Ag ₂ O	»	-7,31	-2,59	См. также 12
Ag ₂ O ₂	»	-6,3	—	
Au ₂ O ₃	»	19,3	39,0	

равновесное давление кислорода над Ag₂O при 201° составляет 1,526 atm, а при 174° — 0,596 atm¹². Тем не менее, кислород хемосорбируется на чистых поверхностях всех рассматриваемых металлов даже при давлениях, значительно более низких, чем 1 mm рт. ст. Вопрос о том, хемосорбуется ли кислород на золоте, долгое время оставался открытым. В работе¹³ сделан вывод об отсутствии хемосорбции кислорода, однако позже показано¹⁴, что применявшаяся в¹³ методика измерений была недостаточно чувствительной. Распространению мнения о том, что кислород не хемосорбируется на золоте, способствовали также результаты работ^{15, 16}. В этих работах адсорбцию непосредственно не измеряли, но было обнаружено, что работа выхода электрона из золота в условиях контакта последнего с кислородом при комнатной температуре не изменяется. Однако в работах¹⁷⁻²², а также в более ранних работах^{23, 24} показано, что золото, как в виде порошков^{18, 19, 22-24}, так и в виде проволоки¹⁷, пленок²⁰ и фольги²¹ может хемосорбировать кислород.

В течение многих лет не было достоверно установлено, хемосорбируется ли кислород на золоте, так как при изучении хемосорбции кислорода на металлах Iб группы приходится сталкиваться с рядом перечисленных ниже трудностей, одни из которых — общие для многих металлов, а другие специфичны для металлов данной группы.

1. Наличие примесей легких элементов, в первую очередь водорода и кислорода, а также каталитических и адсорбционных ядов, таких как сера, хлор и др. Наличие кислорода может быть результатом контакта образца с воздухом до загрузки его в установку или результатом контакта с остаточным газом в вакуумированной установке. Для удаления кислорода с меди²⁵, серебра²⁶⁻²⁸ или золота¹⁹ нужна длительная обработка водородом или окисью углерода при нагревании. Однако при этом возникает опасность загрязнения приповерхностного слоя образца водородом или углеродом. Вместе с тем, наличие кислорода на поверхности снижает адсорбцию кислорода и начальную скорость адсорбции, а наличие водорода может привести к завышению наблюдавшейся адсорбции, так как часть кислорода может расходоваться на окисление водорода. Наличие очень малых примесей каталитических ядов на поверхности тоже может резко изменить ее адсорбционные свойства^{29, 30}. При этом надо учитывать способность многих неметаллических примесей в металлах быстро мигрировать к поверхности³¹⁻³⁴.

2. Наличие небольших примесей других металлов. Известно, например, что добавление к меди очень малых примесей никеля резко изменяет ее каталитические свойства³⁵, пары ртути способны резко изменять адсорбционные и другие свойства золота³⁶.

3. Возможность окисления паров смазки во время опытов по адсорбции кислорода¹⁹. Может создаться впечатление, что кислорода адсорбируется больше, чем на самом деле, если не учитывать, что часть его тратится на образование воды и двуокиси углерода. Физические свойства адсорбента, такие как работа выхода электрона, электропроводность и др., тоже могут изменяться в результате окисления смазки на поверхности.

Стремление работать в более чистых условиях приводит к резкому снижению удельной поверхности. При этом возрастают требования к чистоте используемого адсорбента и газа, а также к чувствительности метода измерений.

III. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

Здесь, в основном, рассматриваются такие случаи адсорбции и поверхностного окисления, когда скорость поглощения кислорода лимитируется адсорбцией, а не диффузией в твердом образце. Эти процессы могут протекать в различных условиях. Такой подход позволяет обсудить вопрос о величине констант скорости адсорбции. Знание этих констант нужно для получения кинетических уравнений гетерогенных каталитических процессов окисления, протекающих по стадийному механизму, а также для расчета степени загрязнения кислородом рассматриваемых металлов в условиях контакта с кислородом.

1. Система медь — кислород

При температурах выше 0° медь может необратимо поглощать значительно более монослоя кислорода. Даже при —195° в результате хемосорбции кислорода на меди образуется очень тонкий окисленный слой³⁹. Это означает, что процесс не ограничивается только хемосорбцией, но кислород может проникать и в более глубокие слои металла. Таким образом, скорость поглощения кислорода может зависеть, по крайней мере, от скорости двух процессов — процесса собственно адсорбции, в результате которого на поверхности появляется кислород, и какого-то другого процесса, приводящего к генерированию на поверхности атомов меди, способных адсорбировать новые порции кислорода. При контакте меди с кислородом вначале наблюдается индукционный период, в течение которого на поверхности с помощью электронного микроскопа нельзя заметить образования фазы окисла⁴⁰. В течение этого периода происходит адсорбция и растворение кислорода в фазе металла. Растворимость кислорода в массивном металле (*s*, в частях на миллион) до температуры 750° определяется уравнением⁴¹

$$\lg s = 2,2875 - (956,4/T). \quad (1)$$

Близкие к получающимся по уравнению (1) значения растворимости приведены и в⁴². Стандартное изменение энталпии для процесса растворения кислорода в меди $\Delta H^\circ_{298} = -10$ ккал/моль⁴³, а изменение свободной энергии до температуры 750° может быть рассчитано по уравнению $\Delta G = 4360 \pm 14,18 T$ ⁴⁴.

По окончании индукционного периода на поверхности меди можно наблюдать появление зародышей фазы окисла с размерами менее 100 Å.

ТАБЛИЦА 2

Кинетические данные для системы медь — кислород

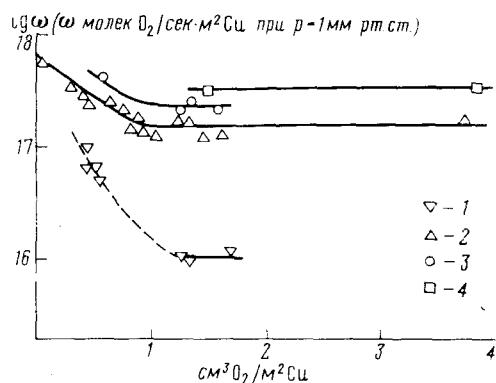
Интервал температур, °С	Константа скорости		Энергия активации E , ккал/моль	Кинетическое уравнение	Скорость поглощения кислорода, молек. $O_2 \cdot 10^{-16}$ сек·м² Си мм рт. ст.	Ссылки на литературу
	k , молек. O_2 сек·м²·мм рт. ст.	Степень окисления, δ см³ O_2/m^2 Cu				
50—110 ^a			15,5	$r = kP_{O_2}e^{-E/RT}$		61
55—135	$4,1 \cdot 10^{23} \sqrt{\frac{T}{273}}$	1—4	11,5	То же	10 (55°), 330 (135°), 2000	18
55—135	$4,6 \cdot 10^{21} \sqrt{\frac{T}{273}}$	0,6	7,5	» ^b	(экстраполяция до 200°), 45 (55°) ^b 350 (125°) ^b	50
25—200	$1,1 \cdot 10^{22} \sqrt{\frac{T}{273}}$	$0,25 < \sigma < 0,8$	7,3	»	52 (25°) ^Г 1900 (150°) ^Г 4800 (200°) ^Г	51
50—400			5,6 \div 5,9		500 (150°) ^Д	62
300—600			21,8			44
150—800			21 ^e			40
25—200			3,5 (грань 110)			53

^a Давление 76 тор. Образец медной жести предварительно окислен до содержания ~ 10 см³ O_2/m^2 Cu.^b По мере уменьшения σ от 1,0 до нуля, энергия активации и значение k уменьшаются.^c В области $\sigma < 1,0$ см³ O_2/m^2 Cu скорость адсорбции падает по мере увеличения σ .^Г В области $\sigma < 0,2$ см³ O_2/m^2 Cu скорость адсорбции падает по мере увеличения σ .^Д Средняя величина скорости адсорбции для адсорбции от нуля до ~ 20 см³ O_2/m^2 Cu.^e Образец окислен до содержания ~ 35 см³ O_2/m^2 Cu.

При температурах до 600—800° образуется, в основном, закись меди или окисел Cu_2O_3 , имеющий структуру закиси меди с большим количеством дефектов^{44—47}. При более высоких температурах образуется также и окись меди^{48, 49}.

Работ, в которых изучали скорость поглощения кислорода медью на самых начальных стадиях окисления, сравнительно немного. В табл. 2 приведены результаты тех из них, в которых измеряли скорость в расчете на единицу поверхности образца. В той же таблице приведены результаты определения энергии активации. Кинетику наиболее ранней стадии поглощения кислорода медью изучали в работах^{18, 50}. Предварительное восстановление порошка окиси меди водородом проводили в течение 190 час. при 300—330° с последующей откачкой в течение 80 час.

Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода медью от степени окисления^{18, 50}
1 — 55°, 2 — 105°, 3 — 125°, 4 — 135°



при 350—400°. Результаты изучения зависимости скорости поглощения кислорода от степени окисления при различных температурах показаны на рис. 1. Кислород пускали порциями при начальном давлении 0,13 мм рт. ст. Кинетика поглощения кислорода описывается уравнением

$$r_1 = 4,1 \cdot 10^{23} \sqrt{\frac{T}{273}} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot e^{-11500/RT} \quad (2)$$

при степени окисления в пределах 1—4 $\text{см}^3 \text{O}_2 / \text{м}^2 \text{Си}$. При дальнейшем поглощении кислорода кинетика резко меняется. При степени окисления σ меньше 1 $\text{см}^3 \text{O}_2 / \text{м}^2 \text{Си}$ энергия активации и предэкспоненциальный член уменьшаются по мере уменьшения степени окисления таким образом, что скорость поглощения кислорода при этом возрастает (рис. 1). Качественно аналогичную картину наблюдали и в работе⁵¹. Количественные расхождения результатов работ^{50, 51} вызваны, по-видимому, тем, что медь перед опытами по поглощению кислорода в работе⁵¹ была иначе очищена (несколько часов при 250°). Что касается остальных работ, результаты которых приведены в табл. 2, то полученные в них кинетические параметры заведомо относятся к поверхностно-окисленным образцам меди, в которых, как правило, имелись зародыши фазы окисла. На приведенные в табл. 2 эффективные значения энергии активации в этих случаях влияли диффузионные явления; эти данные будут рассмотрены в разделе о механизме поглощения кислорода. В случае поверхностно-окисленных образцов после окончания индукционного периода кинетика процесса уже не описывается простым уравнением типа (2) и, как правило, процесс рассматривают в рамках теории Кабрера и Мотта⁵², хотя эта теория и не объясняет ряд наблюдаемых явлений и закономерностей, например несплошности окисного слоя, различия скоростей

окисления на разных гранях и др.⁴². В работе⁵⁰, по данным кинетических измерений, вплоть до поглощения $4 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Cu}$ ($2,5 \cdot 10^{19}$ молекул/г Cu) скорость поглощения пропорциональна давлению кислорода (удельная поверхность меди составляла $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$). Сказанное выше дает основание полагать, что в этих опытах диффузия кислорода не лимитировалась скоростью процесса, т. е. поглощение кислорода происходило до момента появления фазы окисла. В работе⁴⁰ на непористой меди за время индукционного периода при 150° поглотилось $\sim 35 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2$ ($5 \cdot 10^{16}$ молекул/г Cu). Эта величина близка к растворимости кислорода в массивной меди. Сравнение результатов работы⁵⁰ с результатами работы⁵³ свидетельствует о том, что пористая медь может поглощать (в расчете на единицу массы металла) на несколько порядков больше кислорода, чем массивные образцы. Однако, если относить предельное поглощение кислорода, происходящее до образования новой фазы, к единице поверхности, то получаются гораздо менее отличающиеся величины. В рассматриваемом случае, хотя удельная поверхность отличается в несколько тысяч раз, поглощение кислорода в расчете на 1 м^2 отличается менее, чем на порядок. Это свидетельствует об особых свойствах приповерхностного слоя меди в отношении поглощения кислорода. Повидимому, основное количество растворимого в меди при низких температурах кислорода локализуется в слое вблизи поверхности.

Скорость поглощения кислорода различными гранями меди различна. Однако значения скорости поглощения различными гранями не отличаются, как правило, больше, чем на один порядок. В работе⁵⁴ и позже в^{48, 50} сделан вывод о том, что быстрее других поглощает кислород грань (100). В работе⁵⁵ при 511° наибольшую константу скорости поглощения кислорода и наименьший индукционный период наблюдали для грани (111). Для грани (110) индукционный период был больше, чем для граней (111), а для грани (100) — еще больше. Сведения об относительной скорости поглощения кислорода гранями (100) и (110) противоречивы^{56–58}. Так как данные получены при разных температурах, возможно, что неоднозначность выводов связана с тем, что энергия активации поглощения кислорода на различных гранях сильно различается⁵⁹.

2. Система серебро — кислород

Как следует из табл. 1, убыль свободной энергии для процесса окисления массивного серебра при стандартных условиях невелика. Правда, при окислении мелкокристаллического порошка убыль свободной энергии может быть несколько больше, однако, если размер кристаллов превышает 10^{15} \AA^3 , что обычно имеет место в случае порошков или пленок серебра, то дробление слабо влияет на положение равновесия. При давлении кислорода порядка нескольких мм рт. ст. или ниже на поверхности серебра наблюдается лишь двумерная адсорбционная структура⁶⁰, но не фаза окисла. При температуре выше 0° серебро прочно поглощает значительное количество кислорода. Наряду с процессом хемосорбции может происходить растворение кислорода в объеме металла. Растворение кислорода в массивном серебре изучали в работах^{63–66}. Скорость растворения и растворимость кислорода пропорциональны корню квадратному из давления. Типлота растворения кислорода в серебре составляет $\sim 12 \text{ ккал/моль}$ ^{67, 68}.

На непористых образцах для образования адсорбированного монослоя требуется меньше кислорода, чем может раствориться в образце в соответствии с данными по растворимости. Однако соответствующие значения соизмеримы по порядку величины. На пористых образцах объ-

ем кислорода, соответствующий образованию монослоя, может быть значительно больше, чем объем, соответствующий растворимости, измеренной в расчете на единицу массы массивных образцов. Тем не менее, имеются данные⁶⁹, показывающие, что даже при давлении кислорода ~0,2 мм рт. ст. убыль давления кислорода при контакте с серебром соответствует поглощению нескольких монослоев кислорода. Авторы⁶⁹ считают, что приповерхностные слои серебра могут поглощать дополнительные количества кислорода в тетраэдрические пустоты кристаллической решетки. Возможно, описанное выше поглощение кислорода приповерхностными слоями меди имеет ту же природу. Скорость описанного в работе⁶⁹ процесса, названного «глубокой адсорбцией», на два-три порядка меньше скорости хемосорбции кислорода на серебре. Поэтому на наблюдаемую в опытах скорость хемосорбции этот процесс не должен оказывать существенного влияния.

Основные результаты по изучению хемосорбции кислорода на серебре приведены в табл. 3. При отборе работ, приведенных в табл. 3, при-

ТАБЛИЦА 3

Кинетические данные для системы серебро — кислород

Интервал температур, °С	Константа скорости		Энергия активации E, ккал/моль	Кинетическое уравнение	Скорость поглощения кислорода, молек. O ₂ · 10 ⁻¹⁵ сек · м ² Ag · мм рт.ст.	Ссылки на литературу
	k, молек. O ₂ · сек · м ² мм рт. ст.	Степень окисления σ, см ³ O ₂ / м ² Ag				
180—300			22 ± 29			73
100		3; 8; 22 ^a			5 (100°, σ=0,10) 1 (100°, σ=0,18)	70
132—218		13 ^b				79
23—200	0,03—0,08	8,2; 7,5; 10,2 ^b	(в интервале 0,03 < σ < 0,08)	r = Ce ^{-ab} ^c	6 (100°, σ=0,05) 1 (100°, σ=0,08) 0,25 (100°, σ=0,25)	71
110	7 · 10 ¹⁵	0,13—0,21	12 ^d	r = kP(1 - θ) ^e (в интервале 0,145 < σ < 0,21)	0,72 (110°, σ=0,13) 0,36 (110°, σ=0,18)	28
20	0,05—0,13			r = Ce ^{-ab} (в интервале 0,05 < σ < 0,09)	1 (20°, σ = 0,11)	80

^a 3 ккал/моль — энергия активации адсорбции кислорода в виде заряженных атомов, 8 ккал/моль — энергия активации адсорбции кислорода в виде заряженных молекул, 22 ккал/моль — энергия активации поверхности подвижности.⁴

^b Энергия активации проводимости пленки серебра в контакте с кислородом.

^c в 8,2 ккал/моль — при σ = 0,09; 7,5 ккал/моль — при σ = 0,10 и 10,2 ккал/моль — при σ = 0,135.

^d *a* и *b* — константы.

^e Рассчитано по теории абсолютных скоростей реакций, в соответствии с ⁷².

е 0,1 < θ < 1,0; θ = 0,1 при σ = 0,143 и θ = 1,0 при σ = 0,26.

менены те же критерии, что и при отборе работ для табл. 2. Из сравнения данных, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что скорость поглощения кислорода серебром на два-три порядка меньше, чем скорость поглощения кислорода медью. Скорости поглощения кислорода серебром, полученные в различных работах, отличаются в пределах одного порядка, если сравнение проводить при одинаковых температуре и степени окисления. Рассмотрение всей совокупности работ по изучению хемосорбции кислорода на серебре приводит к выводу о том, что надо различать три

области адсорбции, в зависимости от степени окисления. Адсорбция в этих трех областях описывается, по-видимому, различными кинетическими уравнениями. Первая область соответствует изменению степени окисления σ вплоть до $0,10-0,12 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$, т. е. в пределах покрытия поверхности монослоем кислорода, построенного таким образом, что атом кислорода связывается с двумя атомами серебра (Ag_2^SO , где Ag^S — атом серебра на поверхности). Вторая область соответствует $0,12 < \sigma < 0,22-0,26$, т. е. простирается вплоть до поглощения монослоя кислорода, построенного так, что атом кислорода связан с атомом серебра (Ag^SO или Ag_2^SO_2). Третья область соответствует адсорбции сверх этого количества. Адсорбцию в первой области наиболее подробно изучали в работах^{63, 70, 71}, измерения проводили, начиная с $\sigma=0,05 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$. Авторы работ^{71, 72} описывают результаты изучения кинетики в этой области, полученные при давлении $\sim 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ уравнением вида

$$r = C e^{-b\Gamma} P e^{-E/RT}, \quad (3)$$

причем $C=10^{-9} \text{ моль/сек}\cdot\text{см}^2$ и $b \approx 2,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{моль}$ при температуре 20° . Скорость адсорбции пропорциональна давлению. Энергия активации адсорбции в этой области по данным⁶⁹ составляет $7-8 \text{ ккал/моль}$ и повышается до 10 ккал/моль при $\sigma=0,135 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$. По данным⁷⁰, энергия активации сложным образом зависит от температуры и от степени окисления. Адсорбцию во второй области изучали в работах^{28, 70}. Кинетика адсорбции в пределах $0,14 < \sigma < 0,21$ описывается, по данным²⁸, простым уравнением

$$r = kP(1-\theta) \cdot e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где $\theta=0$, когда $\sigma=0,13 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$ и $\theta=1$, когда $\sigma=0,26 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$, а $k=7 \cdot 10^{11} \text{ молекул O}_2/\text{сек}\cdot\text{см}^2 \text{ мм рт. ст.}$ при температуре 110° . Оценка энергии активации адсорбции в этой области, сделанная в²⁸ по теории абсолютных скоростей гетерогенных реакций⁷², приводит к значению 12 ккал/моль . В третьей области скорость адсорбции лимитируется поверхностной диффузией⁷⁰ или диффузией в приповерхностном слое⁶⁹. Энергия активации поглощения кислорода составляет $22-29 \text{ ккал/моль}$ ^{70, 73}.

На скорость адсорбции кислорода и на максимальную адсорбцию существенно влияет наличие в серебре примесей электроотрицательных элементов. Так, заполнение поверхности серебра на 25% хлором снижает скорость последующей адсорбции кислорода³⁰, заполнение поверхности серой даже на несколько процентов значительно снижает адсорбцию и скорость адсорбции^{29, 74}. Теория таких явлений обсуждалась с точки зрения эффекта взаимного влияния при хемосорбции⁷⁵. С помощью добавок серы, хлора, селена и теллура, меченных радиоизотопами, установлено^{31, 32, 33, 76}, что небольшие примеси электроотрицательных элементов ($10^{-4} \div 10^{-1}$ ат. %), равномерно распределенные в объеме серебра, в процессе формирования катализатора при $200-300^\circ$ диффундируют к поверхности. Поэтому даже при концентрации таких примесей порядка 10^{-3} ат. % по отношению ко всему образцу, концентрация на поверхности может быть порядка нескольких процентов, что, как было сказано выше, существенно влияет на адсорбцию кислорода.

Общее количество кислорода, которое может быть поглощено чистым серебром в расчете на единицу площади поверхности, примерно на порядок меньше, чем количество кислорода, которое может быть поглощено медью. Вместе с тем, кислород при давлениях ниже $100-200 \text{ мм рт. ст.}$ практически не окисляет серебро, но довольно быстро диффундирует в

нем. Поэтому диффузию через серебро можно использовать для тонкой очистки небольших количеств кислорода ⁷⁷ от водорода, азота и инертных газов, не адсорбирующихся на серебре.

3. Система золото — кислород

Растворимость кислорода в золоте при 300—900° составляет лишь $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ O}_2$ на 1 г золота ⁷⁸. Все же это больше, чем объем кислорода, требующегося для адсорбции монослоя на поверхности 1 г массивного металла. В случае же пористого золота с удельной поверхностью порядка $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ это значение по порядку величины значительно меньше объема кислорода, требующегося для образования монослоя. Хемосорбция кислорода при 100—150° соответствует образованию монослоя на поверхности в расчете атом кислорода на атом золота ¹⁹. Поэтому практически при изучении хемосорбции кислорода его растворение можно не учитывать. Результаты немногочисленных работ по изучению кинетики хемосорбции кислорода на золоте приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что

ТАБЛИЦА 4
Кинетические данные для системы золото — кислород

Интервал температур, °С	Константа скорости		Энергия активации, E_a , ккал/моль	Кинетическое уравнение	Скорость поглощения кислорода, молек. $\text{O}_2 \cdot 10^{-15}$, сек. $\text{s}^{-2} \text{Au}, \text{мм рт.ст.}$	Серебро на лигатуре
	k , молек. O_2 , сек. $\text{m}^2 \cdot \text{ммрт.ст.}$	Степень окисления σ , $\text{cm}^3 \text{ O}_2/\text{m}^2 \text{ Au}$				
50—400	$4,4 \cdot 10^{15}$ (120°)	$0,015—0,083$	3,2			17
25—150	$22 \cdot 10^{15}$ (140°)	$0,03—0,091$	~3		$7,3 (120^\circ, \sigma=0,05)$ $0,94 (120^\circ, \sigma=0,08)$	14
90—140			$4,15^a$ $10,5^b$	$r=kP(1-\theta)^4 \left(\frac{2}{2-\theta}\right)^{36}$	$27 (140^\circ, \sigma=0,05)$ $2,9 (140^\circ, \sigma=0,09)$	19
150—380			$16 \div 20^c$		$13 (150^\circ, \sigma=0,06)$ $0,080 (150^\circ, \sigma=0,23)^d$	22

^a Оценка с помощью теории абсолютных скоростей гетерогенных реакций для начальной скорости адсорбции.

^b При $\sigma = 0,13 \text{ см}^3/\text{м}^2 \text{ Au}$ и $\theta = 0$ при $\sigma = 0$, уравнение справедливо до $\sigma=0,09$.

^c При $\sigma = 0,20 \text{ см}^3/\text{м}^2 \text{ Au}$.

^d Рассчитана по результатам экстраполяции опытных данных по скорости адсорбции при $\sigma = 0,06 \div 0,23$.

^e Результат экстраполяции по зависимости скорости адсорбции от адсорбции.

скорости хемосорбции, полученные в работах ^{14, 19, 22} при низкой степени покрытия поверхности, близки между собой. При этом скорость на два порядка ниже, чем скорость поглощения кислорода медью при тех же температурах и близка к скорости поглощения кислорода серебром. По мере увеличения адсорбции, скорость ее быстро снижается. В работе ¹⁹ наблюдали адсорбцию кислорода на золоте, на поверхности которого было не более одного атома серебра на каждые 2000 атомов золота. Таким образом, адсорбцию кислорода на золоте нельзя приписать адсорбции на примесях серебра. Для того, чтобы золото могло адсорбировать кислород, очень важно исключить контакт с парами ртути, в противном случае способность адсорбировать кислород теряется ³⁶. Большое значение имеет предварительная обработка золота перед изучением адсорбции кислорода, так как адсорбированный кислород и вода, находящаяся, по-видимому, в форме гидроксильных групп, удаляются с большим тру-

дом. В работе¹⁹ для очистки адсорбента понадобилась обработка водородом в течение 100 час. при 350° и затем — столь же продолжительная откачка при 350°. Обработку водородом проводили при низких давлениях, чтобы облегчить диффузию образующейся воды к вымораживающей ловушке. Энергия активации хемосорбции кислорода при небольшой адсорбции не превышает 3—5 ккал/моль, как видно из данных, приведенных в табл. 4, а также следует из работы²¹. По мере увеличения адсорбции, энергия активации возрастает^{19, 21, 22}. Кинетика адсорбции кислорода, вплоть до поглощения количества, соответствующего образованию ~0,7 монослоя, описывается¹⁹ уравнением

$$r = kP(1 - \theta)^4 \left(\frac{2}{2 - \theta} \right)^3 \quad (5)$$

где $k = 2 \cdot 10^{16}$ молекул O₂ в сек. на 1 м² при давлении 1 мм рт. ст., а $\theta = 0$ при $\sigma = 0$ и $\theta = 1$ при $\sigma = 0,13 \text{ см}^3 \text{O}_2/\text{м}^2 \text{Au}$. Уравнение (5) выведено в работе⁸¹ для случая, когда молекула адсорбата занимает при адсорбции четыре места на однородной поверхности. При адсорбции кислорода на золоте это соответствует образованию Au₂^SO. При большей степени покрытия скорость адсорбции лимитируется скоростью перестройки слоя поверхностного окисла, наблюдаемая энергия активации адсорбции возрастает, а порядок скорости по давлению кислорода постепенно снижается. Когда объем адсорбированного кислорода приближается к объему, соответствующему образованию монослоя поверхностного окисла состава Au^SO, скорость почти перестает зависеть от давления¹⁹.

IV. ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛОВ В ХОДЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ

1. Теплота адсорбции

Теплоту адсорбции кислорода на меди изучали в работах^{23, 82} на порошках и в работах^{83, 84} — на пленках. В работе⁸² при 0° в калориметре Бунзена авторы обнаружили медленное падение теплоты адсорбции от 92 ккал/моль O₂ по мере увеличения адсорбции. Однако порции кислорода были слишком велики, чтобы определить зависимость дифференциальной теплоты адсорбции (Q_d) от адсорбции. Позднее зависимость Q_d от степени покрытия поверхности изучали в⁸³ с помощью калориметра Бика при 25° и в²⁵ с помощью калориметра ФОСКА⁸⁵ при 100—130°.

Результаты, полученные в^{25, 83}, представлены на рис. 2. Начальная теплота адсорбции при 25° и при 100° составляет ~115 ккал/моль. Затем теплота адсорбции снижается до уровня 82—90 ккал/моль O₂. При 25° снижение происходит при $\sigma = 0,08 \text{ см}^3 \text{O}_2/\text{м}^2 \text{Cu}$, а при 100° — уже при $\sigma = 0,04 \text{ см}^3 \text{O}_2/\text{м}^2 \text{Cu}$. После этого теплота адсорбции как при 25°, так и при 100°, остается почти постоянной вплоть до адсорбции монослоя или несколько более. Затем при 25° она снижается до 58 ккал/моль при $\sigma = 1,0 \text{ см}^3 \text{O}_2/\text{м}^2 \text{Cu}$. Авторы⁸³ считают, что это сниже-

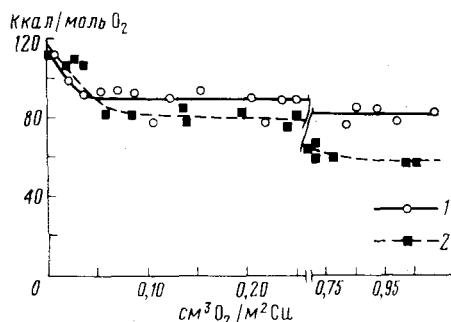


Рис. 2. Зависимость теплоты поглощения кислорода медью от степени окисления: 1 — левее разрыва при 100° или 110°, правее разрыва — при 130° по данным работы²⁵; 2 — при 25° по данным работы⁸⁰

25°, так и при 100°, остается почти постоянной вплоть до адсорбции монослоя или несколько более. Затем при 25° она снижается до 58 ккал/моль при $\sigma = 1,0 \text{ см}^3 \text{O}_2/\text{м}^2 \text{Cu}$. Авторы⁸³ считают, что это сниже-

ние обусловлено адсорбцией кислорода на поверхностном слое окиси меди. При $100-110^\circ$ ²⁵ снижение теплоты адсорбции происходит лишь до 82 ккал/моль , что в пределах точности измерений равно теплоте фазового окисления меди до Cu_2O (см. табл. 1). Таким образом, при $100-110^\circ$, когда скорость диффузионных процессов в образце окисляющейся меди значительно выше, чем при 25° , область повышенной теплоты адсорбции уже, чем при 25° , а после окисления одного-двух монослоев меди теплота процесса соответствует теплоте фазового окисления. На пленке меди при комнатной температуре в работе⁸⁴ получена теплота адсорбции кислорода, равная 110 ккал/моль , независимо от степени покрытия поверхности. Теплоту адсорбции кислорода на серебре определяли калориметрически^{29, 86, 87}, а также из адсорбционно-химического равновесия водяного пара^{88, 89}, по разности энергий активации адсорбции и десорбции⁹⁰ и из изостер адсорбции⁷³. Результаты, полученные в различных работах, не противоречат друг другу. На рис. 3 приведены результаты прямых калориметрических измерений⁸⁷ при 110° . Как видно из рис. 3, начальная теплота адсорбции составляет $\sim 125 \text{ ккал/моль}$. Близкая величина получена по результатам изучения адсорбционно-химического равновесия водяного пара в работе⁸⁸ (108 ккал/моль), а также в работе⁸⁹ (115 ккал/моль). Теплота адсорбции при почти полном заполнении поверхностного монослоя составляет, по данным⁹⁰, $\sim 15 \text{ ккал/моль}$, что близко к значению, полученному в⁸⁹. Изостерическая теплота адсорбции кислорода на серебре составляет 21 ккал/моль ⁹¹, а на серебре, содержащем $0,08\%$ Ni и $0,13\%$ Cu при давлениях кислорода несколько сотен мм рт. ст., повышается от 17 ккал/моль , по мере снижения равновесного давления. Для сравнения отметим, что теплота разложения Ag_2O составляет $14,7 \text{ ккал/моль}$ ^{12, 92}. Как показано в⁸⁷, теплота адсорбции значительно снижается, если на поверхности серебра присутствуют даже незначительные (порядка 1% монослоя) примеси серы.

Теплоту хемосорбции кислорода на золоте определяли только в работах^{18, 19}. Как показано в¹⁹, теплота хемосорбции кислорода на золоте, в отличие от теплоты хемосорбции на меди и серебре, в пределах точности измерений, равной $\sim 4\%$, не зависит от степени покрытия поверхности и составляет $\sim 103 \text{ ккал/моль O}_2$.

Таким образом, почти весь кислород, адсорбирующийся на тщательно очищенной поверхности золота, связан с поверхностью оченьочно. Как показано в¹⁹, он лишь с большим трудом может быть снят с нее водородом в виде воды при нагревании.

2. Работа выхода электрона

В табл. 5 приведены результаты измерений максимального изменения работы выхода электрона при адсорбции кислорода на меди, серебре и золоте. Как видно из табл. 5, работа выхода при адсорбции увеличивается или не изменяется (на золоте). Увеличение работы выхода свидетельствует о том, что кислород при адсорбции заряжается отрица-

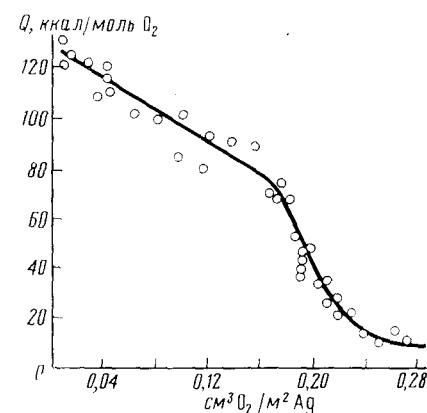


Рис. 3. Зависимость теплоты поглощения кислорода серебром от степени окисления⁸⁴

ТАБЛИЦА 5

Максимальное увеличение работы выхода при хемосорбции кислорода на металлах I₆ группы

Металл	Максимальное увеличение работы выхода, <i>b</i>	Температура измерений, °С	Метод	Ссылки на литературу
Медь	0,30	+20	д.	107
Медь	0,40 ^a	+25	в. к. (Au)	108
	0,8 ^b			
Медь	0,55	0—25	д.	109
Медь	0,27	+80	в. к. (Mo-ст.)	51
Серебро	0,60	—	в. к. (Au)	110
Серебро	0,20	+220	в. к. (Au)	97
Серебро	0,30	+25	в. к. (Au)	93
Серебро	0,75	+23		71
	0,75	+100		111
	0,65	+200	в. к. (Mo-ст)	
Серебро	1,04	+25	д.	95
Серебро	0,90	+20, 100		
	1,1	+200	в. к. (Au)	96
Серебро	0,3	+20		
	0,7	+330	в. к. (Mo-ст.)	94
Золото	0,12	+25	д.	112
Золото	0	+25	в. к. (W)	16
Золото	0	+25	в. к.	113
	0,7	+400		
Золото	0	+25	ф.	99
Золото	0,30	+25	д.	20
Золото	(>0,35)	+150		
	(>0,55)	+250	в. к. (Mo-ст.)	22
	(>0,65)	+350		

^aПри давлении ниже 1 мм рт. ст.^bПри давлении 50 мм рт. ст.

Методы: д — диодный; ф. — фотоэлектрической эмиссии; в. к. (Au) — вибрирующего конденсатора с золотым сравнительным электродом, в. к. (W) — то же с вольфрамовым сравнительным электродом, в. к. (Mo-ст) — то же с остеокларованным молибденовым электродом.

тельно. Величина максимального изменения работы выхода при адсорбции кислорода на данном металле зависит, по-видимому, от температуры, количества адсорбированного кислорода и, в значительной степени, от используемой методики измерений. По мере увеличения количества кислорода, работа выхода вначале растет, а затем — либо не изменяется, либо даже несколько снижается. Если кислород пускать на поверхность порциями, то после пуска каждой порции наблюдается сначала быстрое повышение работы выхода, а затем — некоторое снижение, причем снижение может составлять даже больше половины от начального быстрого повышения работы выхода в данной порции. Обычно снижение работы выхода объясняют диффузией кислорода в глубь образца. Однако не исключено, что оно частично обусловлено десорбцией с поверхности воды, которая образуется вследствие того, что металлы могут содержать биографический водород, например, в виде гидроксильных

групп. Кроме того, за медленные изменения в ряде случаев могут быть ответственны процессы на сравнительном электроде. Как видно из табл. 5, наименьшие различия в величине максимального изменения работы выхода при взаимодействии с кислородом наблюдаются для меди. В этом случае при температурах, близких к комнатной, эта величина составляет 0,30—0,55 в, если давление кислорода ниже 1 мм рт. ст. Повышение работы выхода при увеличении давления кислорода до 50 мм рт. ст., возможно, связано с тем, что при столь большом давлении и при 25° поверхность полностью заполняется кислородом, который не успевает диффундировать внутрь образца, а при низких давлениях часть поверхности остается свободной в результате растворения кислорода. Результаты измерений изменения работы выхода при адсорбции кислорода на серебре, полученные в различных работах, отличаются друг от друга весьма значительно. Например, когда адсорбцию кислорода и измерения изменения работы выхода проводили при комнатной температуре, изменение работы выхода составляло от 0,3 в в работах^{93, 94} до примерно 1,0 в в работах^{95, 96}. Несколько лучше согласуются между собой результаты, полученные при 100°, которые находятся в пределах от 0,65 до 1,1 в (за исключением данных⁹³). Результаты измерений работы выхода электрона из золота при контакте с кислородом пока не дают возможности сделать окончательные выводы о том, влияет ли кислород на величину работы выхода. Это усугубляется тем, что в случае золота неучет различных особенностей эксперимента может решающим образом повлиять на результат. Например, получение пленки распылением золота в атмосфере водорода²⁰ может привести к окклюзии газа пленкой с последующим образованием воды при взаимодействии такой пленки с кислородом, а недостаточное восстановление исходной гидроскиси золота может привести к тому, что результаты по адсорбции кислорода будутискажаться десорбицией воды и др. В соответствии с теорией о роли поверхностного электронного газа в явлениях адсорбции, развитой в^{27, 98}, независимость теплоты адсорбции от степени покрытия поверхности, наблюдавшаяся в¹⁹, должна отвечать постоянству работы выхода электрона при адсорбции кислорода на золоте, что и наблюдалось в тщательно выполненных работах^{16, 19}.

3. Электропроводность и другие свойства

Электропроводность тонких пленок меди, серебра и золота уменьшается в результате контакта этих пленок с кислородом. Температурный коэффициент сопротивления меди после пуска кислорода снижается^{100—102}. При 0° введение кислорода в объем над обезгаженной медью приводит к быстрому повышению сопротивления. Через некоторое время сопротивление перестает изменяться или начинает уменьшаться. При увеличении давления кислорода выше определенного предела вновь наблюдается медленное увеличение сопротивления. Изменения необратимы, электропроводность пленки не восстанавливается в результате откачки. Аналогичные изменения наблюдали и при контакте кислорода с серебром^{102—104}. После того, как на пленку толщиной 255 мк при 0° пускали кислород при давлении 0,1 мм рт. ст., наблюдали быстрое увеличение сопротивления на 0,4% и еще на 0,4% — в течение часа¹⁰⁴. При 200—300° сопротивление тонкой пленки серебра в кислороде увеличивается пропорционально квадрату времени¹⁰³. Пленки золота толщиной 182 мк после пуска на них кислорода при 0° и давлении 0,1 мм рт. ст. медленно увеличивают сопротивление, причем, через час увеличение достигает 2%¹⁰⁴. Снижение электропроводности золота в присутствии

кислорода наблюдается и при более высоких температурах 150— 200° ¹⁰⁵.

Адсорбция кислорода на пленках меди или серебра толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ изменяет холловское напряжение¹⁰⁶. Как указывалось выше, примеси порядка 10 $^{-4}\%$ кислорода в меди и серебре значительно увеличивают коэффициент самодиффузии металла¹⁰.

V. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

1. Проблема создания чистых поверхностей

Обсуждение вопроса о создании чистых поверхностей неотделимо от обсуждения механизма окисления, так как объяснение явлений, наблюдавшихся при поглощении кислорода, зачастую определяется и, во всяком случае, существенным образом зависит от наличия примесей в образцах. Вопрос об очистке меди, серебра или золота от таких примесей тяжелых элементов, которые могли бы влиять на характер поглощения кислорода, в настоящее время решается сравнительно легко. Это обеспечивается существованием чувствительных и надежных методов анализа, таких, как спектральный анализ, активационный анализ и др. Кроме того, это обусловлено тем, что в процессе хранения и подготовки образцов в вакуумных установках, как правило, не происходит дополнительного загрязнения их примесями тяжелых элементов. Гораздо сложнее контролировать содержание примесей легких элементов и, в первую очередь, таких, как водород, азот, кислород и их соединения. В случае металлов I_B группы задача несколько облегчается тем, что эти металлы практически не поглощают азот и водород. Однако соединения указанных элементов, в том числе их окислы, могут адсорбироваться металлами I_B группы.

ТАБЛИЦА 6

Теплота адсорбции паров основных примесей, загрязняющих медь, серебро и золото

Металл	Теплота адсорбции, ккал/моль			
	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S
Медь	16—17 ⁸³	12 ¹¹⁶		
	17,5 ¹¹⁴			
	9,3 ¹¹⁵			
Серебро		14,9 ¹¹⁷	17,5 ¹¹⁸ (на Ag ₂ O)	78 \pm 10 ^{*29}
Золото	8,7 ¹¹⁵	14 ^{19,38}	14 ^{19,36}	
		14,5 ¹¹⁷		

* Взаимодействие поверхности серебра с сероводородом при 100° идет по уравнению H₂S + () = H₂ + (S), где () — двухвалентный адсорбционный центр на поверхности, (S) — хемосорбированный атом серы³⁵.

В табл. 6 приведены теплоты адсорбции некоторых веществ, загрязняющих рассматриваемые адсорбенты. Как видно из табл. 6, теплоты адсорбции невелики и, казалось бы, в вакууме поверхность должна быстро очищаться. На самом деле этот вопрос сложнее. Примеси в количествах, значительно превышающих объем монослоя, могут находиться в глубине кристаллов, откуда они в течение длительного времени могут диффундировать на поверхность, загрязняя ее. Различные серусодержащие, хлорсодержащие примеси и др. диффундируют к поверхности при нагревании быстро³², но не могут быть десорбированы при нагревании

в вакууме, так как энергия связи их с поверхностью велика (например, энергия связи адсорбированного на поверхности серебра атома серы равна 78 ± 10 ккал/моль²⁹). Образцы, получаемые восстановлением солей, осаждаемых из водных растворов, могут содержать значительные количества воды и кислотных остатков разлагающихся солей, которые удаляются медленно вследствие кинетических затруднений, препятствующих их быстрой диффузии к поверхности. Например, удаление остатков воды из золота, полученного восстановлением гидрата окиси золота при 350° в вакууме, происходит в течение сотен часов¹⁹. Особой проблемой является удаление находящегося в металле кислорода в процессе очистки поверхности перед изучением адсорбции кислорода. Обычно для этого обрабатывают металл водородом или окисью углерода, а образующуюся воду или двуокись углерода откачивают. Для очистки порошкообразной меди в статической установке при 170° требуется обработка водородом в течение сотен часов²⁵, а для очистки золота при 350° — в течение многих десятков часов¹⁹. Изучение адсорбции в ультравысоком вакууме на напыленных пленках металлов позволяет облегчить решение некоторых из перечисленных проблем, но создает новые проблемы, связанные с тем, что поверхность пленок очень мала по сравнению с поверхностью порошков, и поэтому для ее загрязнения достаточно очень малого количества примесей (см. напр. ¹¹⁹). Все же, как видно из настоящего обзора, в тех случаях, когда очистке образцов уделялось достаточно внимание, при изучении окисления поверхности порошков получались результаты, аналогичные результатам изучения окисления поверхности тонких пленок.

2. Механизм поглощения кислорода

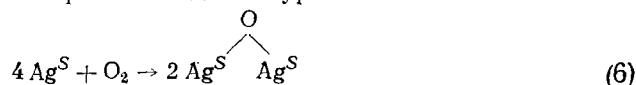
Характер взаимодействия кислорода с поверхностями меди, серебра и золота во многом сходен, но, вместе с тем, каждая из этих трех систем имеет специфические особенности. Общим, в первую очередь, является то, что определенное количество кислорода при температурах, превышающих комнатную, поглощается рассматриваемыми металлами с тепловым эффектом, существенно превышающим теплоту образования соответствующих окислов. Медь и серебро, кроме того, могут без образования фазы окисла поглощать значительные количества кислорода в приповерхностные слои металлов (глубокая адсорбция). По мере увеличения удельной поверхности, максимальное количество такого кислорода в расчете на единицу массы металла увеличивается, и для образцов с развитой поверхностью может на несколько порядков превышать количество, соответствующее растворимости кислорода в данном металле, определенной для непористых образцов. Тепловой эффект глубокой адсорбции, если и превышает теплоту фазового окисления металла, то не более чем на 10%. По-видимому, основное количество кислорода, которое измеряется при определении растворимости кислорода в этих металлах, сконцентрировано в приповерхностных слоях. Вместе с тем, некоторое количество кислорода может находиться и в объеме меди и серебра, так как можно наблюдать диффузию кислорода через слой металла. Поглощение кислорода пористым золотом ограничивается мономолочеслом. Начальные удельные скорости поглощения кислорода на рассматриваемых металлах, если их сравнивать при температуре $100-200^\circ$, близки по порядку величины. Начальная теплота адсорбции находится в пределах от 100 (Au) до 125 (Ag) ккал/моль O_2 при средней погрешности измерений 5—7 ккал/моль. Вместе с тем, зависимость скорости поглощения кислорода на Cu, Ag и Au от поглощенного количества и

зависимость теплоты поглощения от поглощенного количества на этих металлах специфичны для каждого металла.

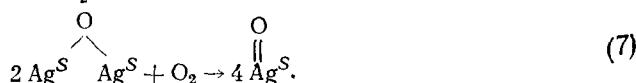
Совокупность имеющихся результатов по поглощению кислорода медью свидетельствует о том, что на чистой меди происходит адсорбция кислорода и проникновение кислорода вглубь. По-видимому, столкновение молекулы кислорода с поверхностью, покрытой слоем адсорбированного кислорода, стимулирует эндотермический активированный переход кислорода в приповерхностный слой образца с адсорбцией на освободившемся месте. Теплота адсорбции значительно превышает теплоту фазового окисления, теплота перехода кислорода из газовой фазы в приповерхностный слой близка к теплоте фазового окисления меди. Поэтому начальная теплота поглощения кислорода соответствует теплоте адсорбции, однако, по мере заполнения поверхности, теплота поглощения кислорода приближается к теплоте фазового окисления меди (рис. 3). Повышение температуры увеличивает вероятность перехода кислорода, сталкивающегося с неокисленным местом поверхности, непосредственно в приповерхностный слой. Это объясняет тот факт, что при комнатной температуре²³ с теплотой, существенно превышающей теплоту фазового окисления меди, поглощается больше кислорода, чем при 100°²³. Таким образом, для объяснения совокупности результатов по поглощению кислорода медью, вплоть до образования зародышей новой фазы, нужно считать, что при столкновении молекулы кислорода с поверхностью меди могут протекать три процесса. При столкновении молекулы кислорода с неокисленными местами поверхности могут протекать: 1 — адсорбция кислорода на поверхности и 2 — глубокая адсорбция. При столкновении молекулы кислорода с окисленными местами поверхности может протекать и третий процесс — адсорбция молекулы кислорода с переходом другой, ранее адсорбированной молекулы в приповерхностный слой. Скорость каждого из этих процессов пропорциональна давлению кислорода в газовой фазе. Скорости первых двух процессов уменьшаются, по мере уменьшения доли неокисленной поверхности. Скорость третьего процесса увеличивается по мере окисления поверхностного монослоя и может медленно снижаться по мере поглощения кислорода после заполнения монослоя кислородом, когда начинает сказываться диффузия в приповерхностных слоях. Второй процесс не требует дополнительной энергии активации, по сравнению с энергией активации первого процесса (энергии, выделяющейся в акте адсорбции при любой температуре, достаточно для ухода кислорода в приповерхностный слой, и судьба частицы определяется лишь направлением импульса), так как иначе падение скорости на рис. 1 при разных температурах заканчивалось бы при различном количестве поглощенного кислорода. Энергия активации адсорбции значительно ниже энергии активации третьего процесса. Так, на поликристаллах при поглощении кислорода 0,6 см³ O₂/м² Cu, по данным^{18, 50}, она равна 7,5 ккал/моль; при поглощении от 0,25 до 0,80 см³ O₂/м² Cu — 7,3 ккал/моль⁵¹; на грани (110) в условиях формирования адсорбционного слоя энергия активации равна 3,5 ккал/моль⁵³. Как видно из рис. 1, по мере поглощения кислорода вплоть до 1 см³ O₂/м² Cu энергия активации повышается. Экстраполяция кривых к начальным условиям дает очень близкие значения скорости при разных температурах, т. е. начальная энергия активации адсорбции близка к нулю. Энергия активации третьего процесса равна 11,5 ккал/моль при поглощении 1—4 см³ O₂/м² Cu^{18, 50} или 15,5 ккал/моль при поглощении ~10 см³ O₂/м² Cu⁶¹. В этих условиях скорость поглощения кислорода еще пропорциональна давлению. При дальнейшем поглощении кислорода энергия активации возрастает до 21,8 ккал/моль⁴⁴ или

21 ккал/моль⁴⁰ при поглощении $\sim 35 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Си}$. Эти значения энергии активации, в пределах точности определения, равны энергии активации диффузии ионов меди в поверхностной пленке окисла (20,1 ккал/моль¹²⁰). Приведенные значения энергии активации^{40, 44, 120} получены в условиях, когда скорость поглощения кислорода почти не зависит от его давления в газовой фазе. Иными словами, в этих условиях скорость реакции уже лимитируется диффузией в твердом теле. При дальнейшем окислении появляются зародыши фазы окисла и наблюдается характерное для этого периода увеличение скорости поглощения кислорода.

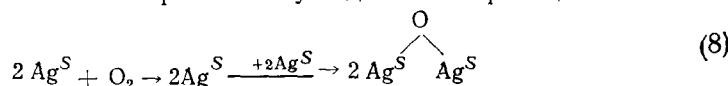
На серебре, как и на меди, происходит адсорбция кислорода и проникновение кислорода вглубь. Как и в случае меди, теплота адсорбции значительно превышает теплоту фазового окисления, а теплота глубокой адсорбции близка к теплоте окисления металла. Однако различие между начальной теплотой адсорбции кислорода на серебре ($\sim 125 \text{ ккал/моль O}_2$) и изменением энталпии при образовании Ag_2O ($\sim 15 \text{ ккал/моль O}_2$) в данном случае гораздо больше, чем различие между соответствующими величинами в случае меди. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции кислорода от адсорбции (рис. 3) показывает, что с теплотой адсорбции, значительно превышающей теплоту фазового окисления, кислород адсорбируется вплоть до почти полного покрытия поверхности в расчете 1 атом кислорода на 1 поверхностный атом серебра ($0,26 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{м}^2 \text{ Ag}$). Увеличение работы выхода электрона из серебра при адсорбции кислорода тоже наблюдается до почти монослойного покрытия поверхности¹¹¹. Скорость глубокой адсорбции кислорода на серебре при 250° на три порядка ниже, чем средняя скорость адсорбции монослоя⁶⁹, и процесс глубокой адсорбции не должен влиять на результаты изучения адсорбции кислорода в пределах монослоя. Вместе с тем, глубокая адсорбция может оказывать влияние на катализитические свойства серебра в реакциях окисления. Для описания результатов изучения адсорбции кислорода на серебре используют представления о существовании адсорбированного кислорода в двух формах, одна из которых соответствует образованию поверхностного двумерного окисла состава Ag_2O и другая — образованию Ag^SO (или Ag_2^SO_2). Такого типа представления использовали многие авторы^{5, 73, 77, 81}. В связи с этим укажем на существование соединения AgO , не являющегося перекисью¹²¹, и поверхностного соединения Ag с O , которое было идентифицировано как супероксид¹²². Вначале кислород адсорбируется, образуя поверхностный окисел Ag_2^SO . Адсорбция кислорода в форме Ag_2^SO протекает с наиболее высокой теплотой адсорбции, при этом происходит основное изменение работы выхода электрона. Адсорбция кислорода в форме Ag^SO начинается лишь после того, как поверхность, в основном, покрыта кислородом в форме Ag_2^SO . По-видимому, адсорбция кислорода на восстановленной поверхности идет по уравнению

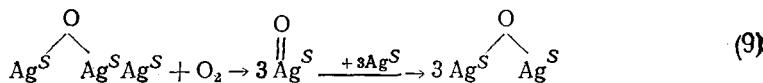


а на поверхности, покрытой Ag_2^SO — по уравнению



В промежуточной области покрытий могут идти также реакции





Максимальная адсорбция кислорода на серебре до снижения скорости на два-три порядка соответствует заполнению монослоя в расчете 1 атом кислорода на 1 атом серебра на поверхности. Таким образом, можно было бы считать, что адсорбция кислорода происходит в форме Ag^SO (или Ag_2^SO_2). Однако теплота адсорбции кислорода на свободной от кислорода поверхности отличается от теплоты адсорбции при монослоином покрытии более чем на 100 ккал/моль, причем резкое снижение теплоты адсорбции наблюдается вблизи адсорбции, соответствующей 1 атому кислорода в расчете на 1 атом серебра на поверхности. Кроме того, по мере адсорбции вплоть до указанного заполнения поверхности работа выхода электрона из серебра увеличивается, а дальнейшая адсорбция мало влияет на изменение работы выхода, причем деполяризация диполей не может объяснить такую зависимость работы выхода электрона от заполнения поверхности. Вблизи полного заполнения поверхности кислородом в расчете 1 атом кислорода на 2 атома серебра изменяется и кинетика адсорбции кислорода (табл. 3). Эти факты можно объяснить, если считать, что существуют две формы адсорбированного кислорода на поверхности, указанные выше. Существование двух форм кислорода на серебре принимали и для объяснения его катализитических свойств. Теплота адсорбции кислорода в форме Ag_2^SO велика и падает по мере заполнения поверхности (рис. 3). При этом скорость адсорбции снижается экспоненциально^{7, 30}. Связь кислорода с серебром в поверхностном окисле Ag_2^SO полярна, с отрицательным концом диполя на кислороде (табл. 5). Дальнейшая адсорбция кислорода, приводящая к переходу адсорбированного кислорода из формы Ag_2^SO в форму Ag^SO , происходит с небольшим тепловым эффектом, работа выхода электрона из серебра не изменяется. Скорость адсорбции кислорода при этом снижается, в первом приближении, линейно, по мере уменьшения концентрации Ag_2^SO на поверхности²⁸. Адсорбция заканчивается, когда поверхность покрывается монослоем Ag^SO . Дальнейшее поглощение кислорода идет с малой скоростью и обусловлено процессом глубокой адсорбции.* Введение на поверхность примесей электроотрицательных элементов, таких как сера, селен и др., снижает по механизму взаимного влияния адсорбированных частиц скорость адсорбции кислорода^{29, 30, 74} и теплоту его адсорбции²⁸. Аналогично действуют примеси указанных элементов, введенные в объем образца, так как они способны быстро мигрировать к поверхности³².

Адсорбированный на золоте кислород в глубь кристаллической решетки при температурах до 150° практически не проникает. Поглощение кислорода ограничивается монослоем. Для описания результатов изучения адсорбции, аналогично случаю адсорбции на серебре, принимают, что на поверхности кислород может присутствовать в двух формах — в виде Au_2^SO и Au^SO . Теплота адсорбции кислорода на чистой поверхности золота с образованием Au_2^SO , в пределах точности измерений, равна теплоте адсорбции кислорода с образованием Au^SO на поверхности, покрытой Au_2^SO . Чистая поверхность золота однородна в отношении адсорбции кислорода. Теплота адсорбции в широких пределах изменения степени покрытия поверхности моноатомным слоем кислорода по-

* В недавно вышедшей работе¹²³ для объяснения результатов изучения гетерообмена кислорода на серебре использовано представление о существовании Ag^SO и Ag_2^SO_3 .

стоянна. Теплота адсорбции составляет ~ 100 ккал/моль в то время, как изменение энталпии при фазовом окислении золота положительно (табл. 1). Кинетика адсорбции, вплоть до 70%-ного покрытия поверхности формой $\text{Au}_2^{\text{s}}\text{O}$, описывается уравнением (5), соответствующим адсорбции каждой молекулы O_2 на четырех расположенных рядом атомах однородной поверхности золота. Последующая адсорбция идет, в основном, с образованием $\text{Au}^{\text{s}}\text{O}$. Для адсорбции молекулы кислорода в форме $\text{Au}^{\text{s}}\text{O}$ нужны лишь два места на поверхности. Поэтому скорость адсорбции слабее зависит от степени покрытия поверхности, чем скорость адсорбции в форме $\text{Au}_2^{\text{s}}\text{O}$. Скорость адсорбции остается пропорциональной давлению, но уравнение (5) уже не выполняется. При дальнейшем увеличении адсорбции порядок скорости адсорбции по давлению кислорода снижается, так как наблюдаемая скорость адсорбции начинает зависеть от скорости поверхностной миграции. Данные по измерению работы выхода электрона из золота при адсорбции кислорода, как видно из табл. 5, противоречивы. В исследованиях^{16, 99}, проведенных в наиболее чистых условиях с использованием различных методов измерения работы выхода, не наблюдали изменений работы выхода при контакте золота с кислородом. Изменение поверхностного потенциала, наблюдавшееся в работе²⁰ при контакте золота с кислородом, может быть связано с тем, что плавление золота и распыление пленки проводили в атмосфере водорода. Адсорбировавшийся кислород мог взаимодействовать с окклюдированным водородом на поверхности пленки, заряжая ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
2. G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, L. 1962.
3. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, М.—Л., 1954.
4. М. И. Темкин, ЖФХ, 31, 3 (1957).
5. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, «Химия», Л., 1967.
6. Металлические материалы для электронных ламп. Сб. статей (перев. с японского), «Энергия», М.—Л., 1966.
7. В. С. Островский, Т. А. Амфитеатрова, В. Н. Ямпольский, ДАН, 122, 643 (1958).
8. S. Gupta, U. S. At. En. Commun. UCRL, 1965, № 11194, 56.
9. M. Ahlers, Ztschr. Metall., 56, 741 (1965).
10. J. Cabane, Met. Ital., 62, 272 (1970).
11. Circ. Nat. Bur. Stand. 500. Selected Values of Chemical Thermodinamic Properties, 1952.
12. E. M. Otto, J. Electrochem. Soc., 113, 643 (1966).
13. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., A218, 218 (1953).
14. Н. Н. Добровольский, В. Е. Островский, А. М. Рубашов, М. И. Темкин, ДАН, 183, 1120 (1968).
15. W. M. H. Sachtleber, G. H. Dorgelo, A. A. Holscher, Surt. sci., 5, 221 (1966).
16. B. J. Hopkins, C. H. B. Mee, D. Parker, Brit. J. Appl. Phys., 15, 865 (1964).
17. Н. В. Кулькова, Л. П. Левченко, Кинетика и катализ, 4, 765 (1965).
18. В. Е. Островский, Н. Н. Добровольский, Основы предвидения каталитического действия, II (Труды IV Междунар. конгресса по катализу, М., 1969), доклад № 46, «Наука», М., 1971.
19. Н. Н. Добровольский, В. Е. Островский, Кинетика и катализ, 12, 1495 (1971).
20. J. G. Murgulescu, M. I. Vass, Rev. Roum. de Chimi, 13, 373 (1968).
21. N. Endow, B. J. Wood, H. Wise, J. of Catal., 15, 316 (1969).
22. Л. И. Шаховская, Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, Кинетика и катализ, 11, 998 (1970).
23. A. F. Benton, J. L. Elgin, J. Am. Chem. Soc., 49, 2426 (1927).
24. P. A. Thieszen, H. Schutza, Ztschr. anorg. Chem., 243, 32 (1939).
25. В. Е. Островский, ДАН, 172, 892 (1967).
26. A. W. Czanderna, J. Phys. Chem., 70, 2120 (1966).
27. Л. И. Шаховская, Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 9, 467 (1970).

28. В. Е. Островский, Там же, 8, 371 (1967).
 29. В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, ДАН, 161, 1375 (1965).
 30. R. G. Meisenheimer, J. N. Wilson, J. Catal., 1, 151 (1962).
 31. В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, А. Д. Недбаева, ДАН, 133, 875 (1960).
 32. В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, В. Л. Лопатин, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 3, 189 (1962).
 33. Ю. Н. Степанов, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 133, 1384 (1960).
 34. Ю. Н. Степанов, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Там же, 135, 369 (1960).
 35. V. N. Ipatieff, B. B. Corson, J. Phys. Chem., 45, 431 (1941).
 36. Н. Н. Добровольский, Кандид. диссерт. Ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1971.
 37. N. L. Pilcher, H. A. Skinner, J. Chem. Thermod., 1 (1), 31 (1969).
 38. G. B. Barbé, Gazz Chim. Ital., 100, 64 (1970).
 39. A. C. Zettlemoyer, Y. F. Yu, J. J. Chessick, F. H. Healey, J. Phys. Chem., 61, 1319 (1957).
 40. Don F. Mitchell, K. R. Lawless, J. Paint Technol., 38, 575 (1966).
 41. F. Bouillon, J. Orszagh, Bull. Soc. Chem. Belg., 78, 445 (1969).
 42. Окисление металлов, II, под ред. Ж. Бенара, «Металлургия», М., 1969.
 43. R. L. Pastorek, R. A. Rapp, Trans. AIME, 245 (8), 1711 (1967).
 44. M. Matyas, Czechoslov. J. Phys., 4, 174 (1954).
 45. Y. N. Trehan, A. Goswami, Trans. Faraday Soc., 54, 1703 (1958).
 46. Н. Б. Горный, ЖЭТФ, 29, 808 (1955).
 47. H. Wielder, A. W. Czanderna, J. Phys. Chem., 66, 816 (1962).
 48. S. I. Ali, G. C. Wood, Corros. Sci., 8 (6), 413, (1968).
 49. D. W. Bridges, J. P. Bauer, G. S. Baur, J. Electrochem. Soc., 103, 475 (1956).
 50. В. Е. Островский, Е. Н. Калистратова, ЖФХ, 46, 713 (1972).
 51. Л. И. Шаховская, Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, Кинетика и катализ, 12, 171 (1971).
 52. N. Cabrera, N. F. Mott, Rep. Progr. Phys., 12, 163 (1949).
 53. G. Ertl, Surf. Sci., 7, 309 (1967).
 54. A. T. Gwathmey, K. R. Lawless, The surface chemistry of metals and semi-conductor, N. Y., 1960, стр. 483.
 55. W. W. Bradley, N. H. Uhlig, J. Electrochim. Soc., 114, 669 (1967).
 56. M. Jardinier-Öffergeld, F. Bouillom, Mem. Sci. Rev. Met., 67, 423 (1970).
 57. T. N. Rhodin, мл., J. Am. Chem. Soc., 73, 3143 (1951).
 58. F. W. Young, мл., J. V. Cathcart, A. T. Gwathmey, Acta Met., 4, 145 (1956).
 59. F. Gronlund, Publ. Sci. et tech. ministère air (France) Notes Tech. NN. T. 88, 1 (1960), цит. по С. А., 55, 40881 (1961).
 60. H. Mell, E. M. Zaunert, J. Phys. Status. Soledi A, 1, 85 (1970).
 61. E. R. S. Winter, J. Chem. Soc., 1954, 3342.
 62. M. G. Hapase, M. K. Gharpurey, A. B. Biswas, Surf. Sci., 9, 87 (1968).
 63. E. W. R. Steacie, F. M. G. Johnson, Proc. Roy. Soc. A112, 542 (1926).
 64. W. Domanski, Arch. Hutnictwa, 3, 81 (1958).
 65. W. Eichenauer, G. Mueller, Ztschr. Metallk., 53, 321 (1962).
 66. J. H. Simons, J. Phys. Chem., 36, 652 (1932).
 67. О. Н. Овчаренко, Физ. мет. и металловед., 11, 404 (1961).
 68. В. А. Перваков, В. И. Хоткевич, Украинский физич. ж., 6, 408 (1961).
 69. М. И. Темкин, Н. В. Кулькова, ДАН, 105, 1021 (1955).
 70. A. W. Czanderna, J. Phys. Chem., 68, 2765 (1964).
 71. Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, ДАН, 162, 1330 (1965).
 72. М. И. Темкин, ЖФХ, 11, 169 (1938).
 73. W. W. Smeltzer, E. L. Tolleson, A. Cambron, Canad. J. Chem., 34, 1046 (1956).
 74. М. И. Темкин, Н. В. Кулькова, А. И. Куриленко, В. Е. Островский, Прогр. конф. по опт. катализу, 16—20 ноября 1959 г., Тез. докл., Изд. АН СССР, М., 1959.
 75. В. И. Ошеров, ДАН 130, 117 (1960); 132, 884 (1960); 135, 1168 (1960).
 76. А. И. Куриленко, Н. В. Кулькова, В. Е. Островский, М. И. Темкин, Там же, 123, 878 (1958).
 77. E. L. Jossem, Rev. Sci. Instr., 11, 164 (1940).
 78. F. I. Tool, F. M. G. Johnson, J. Phys. Chem., 37, 331 (1933).
 79. Г. Д. Любарский, ДАН, 110, 112 (1956).
 80. Т. С. Старостина, А. В. Хасин, Г. К. Боресков, Л. М. Плясова, Там же, 190, 394 (1970).
 81. В. Е. Островский, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 10, 118 (1969).
 82. W. W. Russell, O. C. Bacon, J. Am. Chem. Soc., 54, 54 (1932).
 83. R. M. Dell, F. S. Stone, P. F. Tiley, Trans. Faraday Soc., 49, 195 (1953).
 84. I. G. Murgulescu, M. I. Vass, Rev. Roum. Chim., 14, 1201 (1969).
 85. В. Е. Островский, Н. Н. Добровольский, И. Р. Карпович, Ф. Я. Фролов, ЖФХ, 42, 550 (1968).
 86. Я. М. Фогель, Б. Т. Наудытко, В. И. Швачко, В. Ф. Рыбалко, Там же, 38, 2397 (1964).

87. В. Е. Островский, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 7, 529 (1966).
88. O. D. Gonzalez, G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., 78, 4533 (1956).
89. H. B. Кулькова, М. И. Темкин, ЖФХ, 36, 1731 (1962).
90. A. F. Benton, L. C. Drake, J. Am. Chem. Soc., 56, 255 (1934).
91. J. A. Allen, Austr. J. Chem., 13, 210 (1960).
92. А. А. Жуховицкий, Сб. Моск. Ин-та стали и сплавов, 1966, № 41, 69.
93. Е. Х. Еникеев, О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 1, 431 (1960).
94. И. Лилов, Г. Близнаков, Л. Сирнев, Там же, 10, 1138 (1969).
95. I. G. Murgulescu, M. I. Vass, Rev. Roum. Chim., 13, 1521 (1968).
96. Р. Дежель, В сб. Основы предвидения каталитического действия, II, 69, 1970, «Наяка», М., Труды IV Междунар. конгресса по катализу, М., 1968.
97. T. Kummer, J. Phys. Chem., 63, 460 (1959).
98. М. И. Темкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 484.
99. W. M. H. Sachler, G. J. H. Dorgelo, A. A. Holscher, Surf. Sci., 5, 221 (1966).
100. D. Lasarev, G. Bliznakov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 20, 209 (1967).
101. I. G. Murgulescu, N. I. Ionescu, Rev. Roum. Chim., 14, 681 (1969).
102. I. G. Murgulescu, N. I. Ionescu, Там же, 13, 1533 (1968).
103. A. W. Smith, J. Phys. Chem., 68, 1465 (1964).
104. S. Tunakan, Naturwiss., 44, 6 (1957).
105. J. J. Wortmann, K. S. Canady, Appl. Phys. Letters, 9, 75 (1966).
106. I. G. Murgulescu, G. Comsa, Rev. Roum. Chim., 12, 1171 (1967); 11, 1253 (1966).
107. F. Bloyer, L. D'Or, J. C. P. Mignolet, J. Chim. Phys., 54, 53 (1957).
108. C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans. Faraday Soc., 60, 899 (1964).
109. I. G. Murgulescu, M. I. Vass, Rev. Roum. Chim., 11, 299 (1966).
110. I. Ogawa, T. Döke, I. Nakada, J. Appl. Phys. (Japan), 21, 223 (1952); цит. по С. А., 47, 10380i (1953).
111. Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, ДАН, 162, 617 (1965).
112. I. C. Rivier, Proc. Phys. Soc., 70, 676 (1957).
113. И. С. Сазонова, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, 6, 448 (1965).
114. B. A. Beebe, E. L. Wildner, J. Am. Chem. Soc., 56, 642 (1934).
115. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., A218, 566 (1953).
116. А. П. Брынза, Н. А. Кормикова, Е. С. Рынская, Порошков. металл, АН УССР, 5, 1 (1965).
117. D. D. Bode, мл., Adv. Chem. Phys., 21, 361 (1971).
118. T. Wideven, M. Leban, J. Chromatogr. Sci., 7, 445 (1965).
119. В. И. Савченко, Кинетика и катализ, 13, 1583 (1972).
120. P. T. Landsberg, J. Chem. Phys., 23, 1079 (1955).
121. А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, ДАН, 78, 713 (1951).
122. Ю. Ц. Вол, Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 586.
123. Р. П. Каюмов, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 15, 157 (1974).

Физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова, Москва