

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124.128

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗА И АДСОРБЦИИ

X. М. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро

Рассмотрены проблемы, связанные с применением фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) для исследования катализа и адсорбции. Кратко описаны физические принципы ФЭС и техника эксперимента; изложены результаты применения метода при изучении металлических, сплавных, окисных, нанесенных и цеолитных катализаторов. Показано, что метод можно успешно применять для исследования валентного и физического состояний и поверхностных концентраций элементов в катализаторах, природы адсорбционных комплексов и механизма поверхностных реакций.

Библиография — 332 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2097
II. Физические принципы метода фотоэлектронной спектроскопии	2098
III. Результаты исследований катализа и адсорбции методом фотоэлектронной спектроскопии	2101

I. ВВЕДЕНИЕ

С 70-х годов в химических исследованиях широкое применение находит рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Метод основан на явлении фотоэффекта. В спектрах, возбуждаемых с помощью монохроматического рентгеновского излучения, анализируется энергетическое распределение внутренних и валентных электронов исследуемого вещества. Практическое применение этого метода стало возможным после того, как группа шведских ученых во главе с Зигбаном в середине 50-х годов разработала аппаратуру, позволившую с высокими разрешением и чувствительностью производить анализ фотоэлектронов. Выполненные этими учеными исследования показали, что РФЭС чрезвычайно чувствительна к изменению электронной структуры веществ при химических превращениях^{1,2}. В те же годы Вилесов и сотр.³ разработали практические основы применения ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) для изучения газов. В настоящее время оба эти метода конструктивно объединены и успешно используются для исследования газообразного и твердого состояний.

Благодаря универсальности получаемой с помощью РФЭС информации метод нашел применение для решения различных физических и химических проблем. За короткий период выполнено более тысячи работ, посвященных исследованию комплексных, элементоорганических соединений⁴⁻⁸ и электронной структуры твердых тел⁸⁻¹¹. В последнее время наметилась тенденция к более интенсивному использованию РФЭС и УФЭС для изучения поверхностных явлений: процессов адсорбции, катализа, коррозии, окисления и т. п. В силу ряда особенностей именно эта область применения метода является наиболее перспективной.

1. В возбуждаемых рентгеновским излучением фотоэлектронных спектрах регистрируются электроны, покидающие образец без энергетических потерь на неупругие соударения с элементами решетки. Как показывают теоретические расчеты¹² и многочисленные экспериментальные исследования¹³⁻¹⁵, глубина приповерхностного слоя, из которого эмиттируют эти электроны, при $E_{\text{кин}} \sim 1000$ эВ в большинстве случаев не превышает 20—30 Å. При ультрафиолетовом или синхротронном возбуждении спектров, а также при измерении фотоэмиссии под малыми углами, глубина анализируемого слоя может быть равна нескольким атомным слоям¹⁶⁻¹⁸.

2. Энергетическое положение линий и структура спектров внутренних уровней характеризуют валентное состояние элементов и природу их взаимодействия с близким окружением; валентные полосы характеризуют зонную структуру твердого тела.

3. Спектры внутренних и валентных уровней адсорбатов служат основой для определения типа и геометрии адсорбционной связи.

4. Метод ФЭС позволяет проводить количественный анализ состава поверхности и адсорбированного слоя.

5. Метод применим для изучения всех элементов периодической системы.

Имеется ряд обзорных работ, посвященных проблемам изучения поверхности твердых тел¹⁹⁻²⁷, в том числе и гетерогенных катализаторов²²⁻²⁸. Многократно и наиболее полно обсуждались вопросы изучения адсорбции на чистых поверхностях^{24, 27, 29-37}. Однако большинство обзоров опубликовано за рубежом и не рассматривает работы, выполненные в последнее время в СССР. Кроме того, вследствие бурного развития этой области исследования, даже обзоры последних лет не pretендуют на полноту обобщения и не включают недавно появившиеся принципиально новые результаты, ознакомление с которыми должно способствовать быстрейшему внедрению метода в практику катализических исследований.

В рамках данного обзора авторы рассмотрели результаты исследования гетерогенных катализаторов, а также адсорбции и катализа методами фотоэлектронной спектроскопии.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Учитывая, что физические основы метода ФЭС и вопросы, относящиеся к интерпретации спектров, детально изложены в ряде монографий и обзоров^{1, 4, 11, 22, 23, 25, 30}, мы ограничимся очень кратким рассмотрением основных принципов анализа спектров. Энергия связи электрона, эмиттируемого из твердого проводящего образца, определяется уравнением

$$h\nu = E_{\text{кин}} + E_{\text{св}}^{\Phi} + \Phi_{\text{сп}}, \quad 1)$$

где $h\nu$ — энергия кванта (энергии излучения линий Al K_{α} и Mg K_{α} равны 1486,6 и 1254,6 эв, энергии линий Не I и Не II — 21,2 и 40,8 эв соответственно); $E_{\text{кин}}$ — экспериментально измеряемая кинетическая энергия электронов; $E_{\text{св}}^{\Phi}$ — энергия связи электрона относительно уровня Ферми материала спектрометра; $\varphi_{\text{сп}}$ — работа выхода электрона из материала спектрометра. Для непроводящих образцов определение $E_{\text{св}}$ усложняется по двум причинам: а) отсутствует хороший электрический контакт со спектрометром; б) образец заряжается под действием излучения. (Учет заряжения производится с использованием внешних и внутренних стандартов^{38–41}; для компенсации заряда предложены различные устройства^{42, 43}.)

Определение изменения $E_{\text{св}}$ внутренних уровней (химический сдвиг) является основным источником информации об изменении валентного состояния элементов, характера химической связи, координации и т. п. Величина $\Delta E_{\text{св}}$ описывается формулой^{1, 5, 11, 44–46}

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta E(q) + \Delta V + E_{\text{рел}}, \quad (2)$$

где $\Delta E(q)$ — изменение энергии связи, вызванное изменением заряда свободного иона; ΔV — изменение потенциала кристаллического поля вблизи исследуемого атома; $E_{\text{рел}}$ — энергия релаксации системы, обусловленная образованием вакансии на внутреннем уровне. Второй и третий члены уравнения (2) в общем случае противоположны по знаку первому члену. Учет только первого члена в (2) приводит к большим величинам расчетных сдвигов по сравнению с экспериментальными^{1, 5, 11, 44, 45}. Вместе с тем имеется корреляция между эффективным зарядом иона в соединениях и $E_{\text{св}}^{5, 8}$.

Химический сдвиг в спектрах адсорбированных молекул определяется выражением

$$\Delta E = E_{\text{адс}} - E_{\text{газ}} = \Delta E_{\text{св}} + \varphi_{\text{сп}} + \Delta E_{\text{рел}}, \quad (3)$$

где ΔE и $\Delta E_{\text{рел}}$ — общее изменение энергии уровня и изменение энергии релаксации при переходе молекулы из газовой фазы в адсорбированное состояние (определяющей при хемосорбции является «межатомная» релаксация⁴⁶). В настоящее время принят следующий способ разделения химических и релаксационных сдвигов в спектрах адсорбированных молекул. Предполагается, что изменения энергии релаксации для несвязывающих орбиталей, связывающих орбиталей и внутренних уровней примерно равны. Значение $\Delta E_{\text{рел}}$ можно определить, исследуя физическую адсорбцию или конденсацию молекул на инертных носителях.

Спектры внутренних уровней часто представляют собой не синглеты, а набор линий, что обусловлено мультиплетным расщеплением внутренних уровней^{5, 8, 47–49}, эмиссией Оже-электронов^{1, 5, 11}, а также многоэлектронными процессами^{5, 8, 48, 50–59}, возникающими вследствие неустойчивости фотоионизированного состояния атома. Механизм образования линий-сателлитов за счет многоэлектронных процессов полностью не выяснен. Некоторые авторы связывают их появление с внутриатомными переходами из валентной зоны в зону проводимости^{50–53} или монопольными переходами с переносом заряда^{54–56}. По мнению других авторов, сателлиты возникают вследствие взаимодействия эмиттируемого и внешнего неспаренного элементов, приводя к обращению спина последнего^{57, 58}. Параметры сателлитной структуры изменяются при изменении валентного состояния^{54–56}, спиновой плотности^{57, 58}, координации^{54–56} атома и др.

Интенсивность пика в фотоэлектронном спектре описывается формулой^{1, 5, 8, 60}:

$$I_i = FGS_i\sigma_i \cdot \lambda_i(E_i) \cdot N_i, \quad (4)$$

где F — интенсивность потока фотонов, G — доля от общего потока электронов, фиксируемых спектрометром (зависит от геометрии образца); S_i — чувствительность анализатора и детектора; σ_i — атомное сечение фотоионизации i -го уровня; $\lambda_i(E_i)$ — средний путь пробега электронов с $E_{\text{кив}}=E_i$, не претерпевающих неупругих соударений в образце; N_i — число электронов, эмиттируемых с i -го уровня исследуемого элемента. На практике при определении концентраций элементов измеряют значения относительных интенсивностей^{1, 5, 8, 12, 61–64}. Для двух элементов отношение интенсивностей можно представить в виде

$$I_1/I_2 = T_{1,2} \frac{\sigma_1 N_1}{\sigma_2 N_2}, \quad T_{1,2} = \frac{S_1(E_1) \cdot \lambda_1(E_1)}{S_2(E_2) \cdot \lambda_2(E_2)}. \quad (5)$$

В настоящее время имеются достаточно надежные расчетные и экспериментальные данные по σ_i ^{61–64} и λ_i ^{13–15, 38, 60}; поэтому проблема количественного анализа «толстых» гомогенных образцов решается успешно.

ТАБЛИЦА I

Параметры электронных спектрометров*

Название фирмы и прибора	Предельное разрешение при рентгеновском возбуждении, эв	Источники возбуждения спектров	Предельная чувствительность по линии Au (4f), имл/сек	Предельный вакуум, мм рт. ст.	Приспособления для обработки образцов
Hewlett-Packard, HP 5950 A	0,5	AlK _α , MgK _α , AlK _α монохр.	10 ⁵	10 ⁻⁸	камера обработки, ионная пушка
Vacuum Generators, ESCA-3 MK II	0,9	AlK _α , MgK _α , He I, He II, поток электронов	10 ⁵	5,10 ⁻¹¹	то же
A. E. I. ES-300	0,5	AlK _α , MgK _α , He I, He II AlK _α монохр., поток электронов	10 ⁵	10 ⁻¹⁰	»
Physical Electronics, SAM/ESCA-549	0,9	AlK _α , MgK _α	—	10 ⁻¹⁰	»
McPherson, ESCA-36	0,9	то же	—	10 ⁻¹⁰	»

* Средняя элементная чувствительность 10⁻¹–1,0 вес. %; минимальное количество адсорбата на поверхности равно 0,05–0,1 монослоя.

Однако анализ гетерогенных систем требует учета ряда дополнительных факторов (см. главу III).

В последнее время начаты исследования углового распределения фотоэлектронов^{16, 17, 32, 33, 65, 66}, с которыми связывают надежды на увеличение поверхностной чувствительности ФЭС и на возможность изучения геометрии адсорбционных связей.

В табл. I приведены некоторые параметры стандартных и модернизированных серийных спектрометров, которые иллюстрируют технические возможности метода ФЭС⁸⁷. Некоторые уникальные лабораторные установки обладают дополнительными возможностями: добавочная монохроматизация рентгеновского излучения позволяет получить ширину

линий $\sim 0,2$ эв⁶⁸; использование в качестве источника синхротронного излучения дает возможность непрерывно изменять энергию квантов от 5 до 450 эв и систематически исследовать зависимость интенсивности от $h\nu$ ¹⁸. Как видно из табл. 1, аналитические возможности РФЭС невелики; однако при исследовании поверхностей этот метод незаменим. Применение комбинированных приборов, сочетающих в себе несколько методов (УЭФС—AES—LEED, РФЭС—AES—УФЭС, УФЭС—SIMS—LEED *), имеет неоспоримые преимущества в комплексных исследованиях поверхностей, однако при этом собственные возможности каждого из методов ограничиваются.

Методика приготовления образцов катализаторов и их обработка и способы измерения спектров рассмотрены в обзорах^{23, 25, 26}. Следует отметить, что наиболее эффективная очистка поверхности от загрязнений и дегидратация достигаются при обработках катализаторов *in situ*. При исследовании катализаторов после реакции возникает необходимость переноса их в спектрометр без внешнего воздействия на образец. К сожалению, не во всех экспериментальных работах выполнялись эти очевидные требования.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КАТАЛИЗА И АДСОРБЦИИ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Металлы, сплавы

Показано^{9–11, 69–79}, что спектры валентных полос достаточно хорошо передают основные особенности распределения плотности состояний валентных электронов в металлах и сплавах. На основании изучения

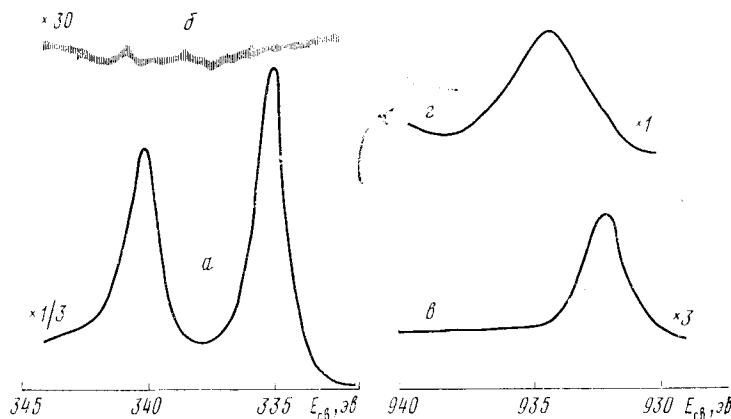


Рис. 1. Поверхностный состав сплавов Pd—Cu (40 вес. % Cu)⁸²: а, в — спектры Pd ($3d_{5/2}$) и Cu ($2p_{3/2}$) после восстановления образцов водородом при 500°C ; б, г — спектры Pd ($3d_{5/2}$) и Cu ($2p_{3/2}$) после обработки сплавов на воздухе при 450°C . Числа около крикых указывают коэффициенты усиления спектрометра

ряда переходных (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) и благородных (Ag, Pd, Au, Rh, Ir, Pt) металлов и их сплавов^{11, 69, 72} сделан вывод, что в неупорядоченных бинарных сплавах *d*-состояния обоих компонентов в значительной

* AES — Оже-электронная спектроскопия, LEED-дифракция медленных электронов, SIMS — масс-спектрометрия вторичных ионов.

степени сохраняют локализацию, присущую чистым металлам; при сплавообразовании внутренние уровни металлов претерпевают лишь небольшое возмущение¹¹. В последнее время проводятся работы по изучению зонной структуры металлов и сплавов с использованием монокроматизированных источников рентгеновского излучения и УФЭ-спектроскопии^{11, 76, 77, 79}.

Состав поверхностного слоя сплавов во многих случаях отличается от объемного: поверхность сплавов Pt—Sn, Pt_x—Sn⁸⁰, Ni—Al⁸¹, Pd—Al⁸² при обработке водородом обогащается вторым компонентом. При обработке водородом при 400°С сплава Pd—Cu (40 вес.% Cu) также возрастает поверхностная концентрация меди (рис. 1)⁸². Наиболее резкие изменения в поверхностном слое происходят при окислительной регенерации катализаторов Pd—Cu. Как видно из спектров, поверхностный слой покрывается пленкой CuO, толщина которой, по приближенным расчетам, превышает 50 Å⁸². Применяя синхротронное излучение или технику ионного распыления, можно проводить анализ состава сплавов по глубине, начиная от монослоя до нескольких десятков атомных слоев^{80, 83}.

2. Простые окислы

Работы, посвященные исследованию окислов, можно условно разделить на три группы: 1) изучение тонких окисных пленок; 2) изучение объемных окисных образцов; 3) изучение двух- и многокомпонентных окисных катализаторов. В табл. 2 приведены основные результаты исследования окисных пленок и объемных окисных образцов.

Обобщая экспериментальный материал, можно сделать вывод, что наиболее существенная информация получена о состоянии переходных элементов в поверхностном слое окислов. Что касается идентификации форм поверхностного кислорода, то, вероятно, необходимы дальнейшие исследования с привлечением чувствительных к природе поверхностного кислорода методов, например таких, как ЭПР, оптическая спектроскопия и т. д.

3. Сложные окислы

Как правило, в двухкомпонентных окисных катализаторах переменного состава имеются области гомогенности (твердые растворы или химические соединения) и гетерогенности. В связи с этим значительный интерес представляет изучение состояния компонентов в таких катализаторах и оценки поверхностных концентраций. Количественный анализ CuO—MgO, CoO—MgO, CuO—ZnO и CoO—ZnO выполнен в работах^{128, 129}. Как следует из рис. 2, а, в области твердых растворов в системе CuO—MgO наблюдается линейная зависимость между отношением интенсивностей и атомным соотношением компонентов в объеме катализатора. Совпадение углов наклона экспериментальной и градуировочной (на рис. 2 не показана) прямых свидетельствует о близости поверхностного и объемного составов¹²⁸. При переходе к гетерофазной системе на прямой наблюдается излом. Для образцов CoO—MgO также не обнаружено обогащения поверхности в области твердых растворов, тогда как в случае CoO—ZnO поверхностная концентрация Co несколько выше объемной. В работах^{128, 129} не обнаружено изменения в спектрах внутренних уровней металлов при изменении концентрации компонентов. Авторы работы¹³⁰ также отмечают, что E_{cb} 2p_{3/2}-уровней Co, Cu и Ni в системе $M_{x}Mg_{1-x}O$ не изменяются, однако отношение интенсивностей сателлита и пика и полуширина уровней Co²⁺ и Cu²⁺ в

ТАБЛИЦА 2
Результаты изучения окислов методом ФЭС

Элемент	Основные результаты	Изменения в спектрах; способ определения	Ссылки
<u>Тонкие окисные пленки</u>			
Ti	обнаружено образование монослойной пленки окисла при экспозициях O_2 не меньше 7–10 L^*	изменение формы валентной полосы	84
Fe	изучена структура Fe_3O_4	то же	85
Ni	установлено образование NiO при окислении Ni -фольги	сдвиг в спектре $Ni (2p_{3/2})$	86
Ni	найдены структурные различия тонких окисных пленок	положение 3d-уровней Ni	87
Pt	установлено образование PtO и высших окислов при окислении напыленной Pt	сдвиги в спектре Pt (4f)	88
Pt, Au	изучены тонкие пленки, полученные анодным окислением	сдвиги в спектрах 4f-уровней Pt и Au	89
Mo	установлено образование F-центров в субстехиометрических аморфных пленках MoO_3 ; найдены кислородные вакансии в поверхностном слое MoO_3	пик вблизи уровня Ферми; пик O (1s) с $E_{cb} = 532,2$ эВ	90, 91
Pb	установлено образование ромбической и тетрагональной PbO	спектры Pb (4f) и O (1s)	92–94
p. з. э.	установлено образование окисных пленок редкоземельных металлов от Tb до Lu	сдвиги в спектрах внутренних уровней	95
Si	изучена стехиометрия и структура термически выращенных пленок SiO_2	анализ спектров Si (2p), (2s); O (1s)	96
—	изучена устойчивость окисных пленок при термовакуумной обработке	спектры внутренних уровней	97
<u>Объемные окисные образцы</u>			
V	найдено восстановление V_2O_5 до V_4O_9 , V_6O_{11}	появление 3d-состояний в валентной зоне	98
Mn	изучено восстановление α - MnO_2 и β - MnO_2 ; найдена только одна степень окисления Mn в Mn_3O_4	изменения в спектрах 2p-уровня Mn	99
Fe	установлено протекание реакции $Fe_3O_4 \xrightarrow{CO, 300-460^\circ C} Fe_9O_4$	сдвиг линии Fe (2p) на $-1,0$ эВ	100
Co	изучена реакция $Co (CO_3)_2 \xrightarrow{250^\circ C, вакуум} Co_2O_3$ (поверхностный слой содержит только ионы Co^{3+})	сателлит в спектре Co ($2p_{3/2}$) отсутствует	101
Co	найдено, что поверхностный слой Co_3O_4 содержит ионы Co^{3+} и Co^{2+}	спектры внутренних уровней и валентные полосы	102
Co	идентифицированы ионы Co^{2+} и Co^{3+} в окислах Co	величина спин-орбитального расщепления $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ уровней Co	103
Co	количественное определение степени восстановления Co при переходах: $Co_3O_3 \rightarrow Co_3O_4 \rightarrow CoO$	отношение интенсивностей: $I_{cat.}/I_{cat.} + I [Co (2p_{1/2})]$	104
Ni	найдено образование Ni_2O_3 на поверхности Ni и NiO	при переходе $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ сдвиг уровня Ni ($2p_{3/2}$) составляет $+1,5$ эВ	54
Ni	установлено образование $Ni - O_{адс}$ и $NiO - O_{адс}$ при бомбардировке ионами O_2^+	спектры Ni ($2p_{3/2}$) и O (1s)	54, 105

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Элемент	Основные результаты	Изменения в спектрах; способ определения	Ссылки
Cu	изучено восстановление $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$	при переходе $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ исчезает кателлит в спектре $\text{Cu}(2p_{3/2})$	55, 106—108
Ag	изучено окисление $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$	найден отрицательный сдвиг в спектре $\text{Ag}(3d)$	109
Pb	не обнаружено Pb в двух степенях окисления в Pb_3O_4	спектры Pb (4f)	110
Pb	найдено, что состав поверхности Pb_3O_4 соответствует $2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$	спектры Pb (4f) и O (1s)	92
Cr	обнаружено восстановление $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$	сдвиг 2p-уровня Cr	111
Mo	количественный анализ смеси $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$	анализ интенсивностей спектров Mo (3d) и O (1s)	112
Mo	обнаружено восстановление $\text{MoO}_3 \xrightarrow{400^\circ \text{C}, \text{H}_2} \text{Mo}^{6+}, \text{Mo}^{5+}, \text{Mo}^{4+}$	сдвиги в спектрах Mo (3d)	113, 114
Mo	обнаружено восстановление $\text{Mo}^{6+} (\text{MoO}_3) \xrightarrow{400^\circ \text{C}, \text{H}_2} \text{Mo}^{n+} (n < 4)$	то же	115
Mo	обнаружено восстановление $\text{Mo}^{6+} (\text{MoO}_3) \xrightarrow{400^\circ \text{C}, \text{H}_2} \text{Mo}^0$	»	116
Ru	на поверхности RuO_2 обнаружена RuO_3 , а в гидратированных образцах — RuOCO_3	анализ спектров Ru (3d), O (1s) и C (1s)	117
W	обнаружено восстановление $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$	анализ спектров W (4f)	118, 119
Re	изучена поверхность окислов $\text{Re}_2\text{O}_7, \text{ReO}_3$ и ReO_2	анализ спектров Re (4f)	120
Re	изучено распределение плотности состояний в валентной зоне ReO_3	анализ валентной полосы	121
Al	обнаружены различия в энергии уровней различных модификаций окиси и гидроокиси алюминия	анализ спектров Al (2p) и O (1s)	122
Al	найдена корреляция между E_{cb} 2p-уровня Al и расстоянием Al—O в алюмосиликатах	анализ спектров Al (2p)	123
—	установлена корреляция между E_{cb} O (1s) и $1/r$ связи M—O в 50 окислах	анализ спектра O (1s)	124, 125
Co, Ni, Fe, Zn	найдено уменьшение E_{cb} O (1s) с ростом степени окисления катиона в окислах	анализ спектров O (1s)	126
—	обнаружены три типа кислорода в окисных минералах	анализ спектров O (1s)	127
—	изучена зависимость сдвигов внутренних уровней металлов от характера их связи с кислородом в окислах	анализ спектров O (1s) и внутренних уровней металлов	47

* $1L$ (1 лэнгмюр) = 10^{-6} мм рт. ст.·сек.

катализаторе меньше, чем в CoO и CuO соответственно. В отличие от этих работ в ^{131}Co наблюдалось увеличение E_{cb} 2p_{3/2}-уровня Co на 0,5—0,6 эВ при концентрации 11,3% $\text{CoO} - \text{MgO}$, которое, по данным изменения магнитной восприимчивости, сопровождалось увеличением магнитного момента ионов Co. Авторы считают, что это вызвано адсорбцией кислорода в парамагнитной форме, в результате которой происходит перенос электрона от Co^{2+} на O_2 .

В катализаторах состава $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) добавки Li приводят только к изменению профиля линий Ni (2p_{3/2}) и O (1s)¹³². Более существенные изменения в спектрах наблюдались для образцов $\text{NiO} -$

Al_2O_3 (рис. 2б). В катализаторах с высоким содержанием NiO (97,5; 95%) $E_{\text{св}}$ для Ni ($2p_{3/2}$) близка к наблюдаемой в NiO . Однако плечо в спектре, характеризующее мультиплетное расщепление, для этих образцов отсутствует. При уменьшении концентрации NiO до 40 мол.% $E_{\text{св}}$ возрастает на 1,6 эВ и становится близкой к таковой в шпинели — NiAl_2O_4 . В области твердых растворов (0—15 мол.% NiO) происходит

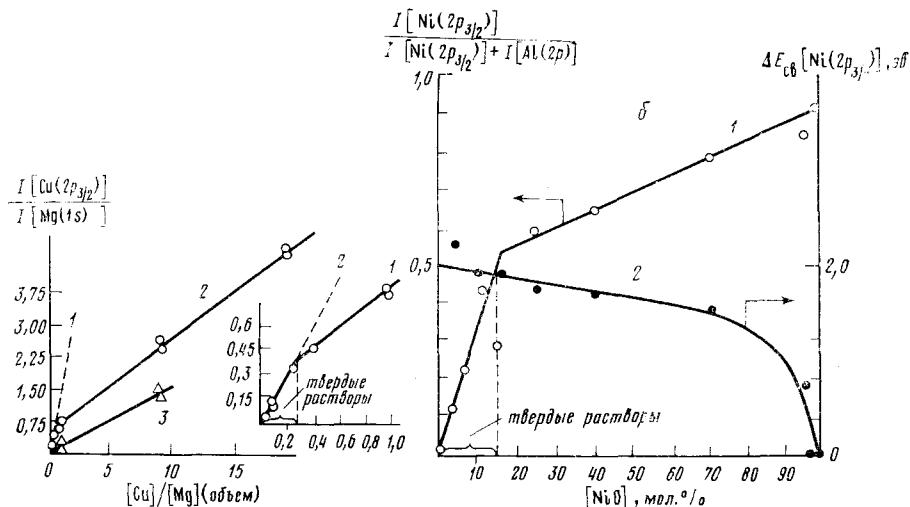


Рис. 2. Зависимость спектральных характеристик элементов (соотношения интенсивностей и энергии связи внутренних уровней) от состава окисных катализаторов: а — $\text{CuO}-\text{MgO}$ ¹²⁸; 1, 2 — катализаторы (1 — область твердых растворов, 2 — область гетерогенности), 3 — механическая смесь; б — $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 1 — зависимость отношения интенсивностей от состава; 2 — зависимость сдвига линии Ni ($2p_{3/2}$) (относительно линии NiO) от состава

далееющее увеличение $E_{\text{св}}$, характеризующее, по-видимому, повышение эффективного заряда на ионах Ni . Как и в работе¹²⁸, зависимость отношения интенсивностей линий от концентрации получена в виде ломаной прямой с изломом в области перехода к гетерофазной системе (рис. 2б). Изменение наклона прямой может быть вызвано изменением поверхностных концентраций компонентов или соотношения размеров частиц.

В работе¹³³ изучены катализаторы, полученные совместной прокалкой окислов $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ при 750°C . При отношении $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=3:1$ хром почти полностью окисляется до Cr^{6+} , тогда как при отношении $1:1$ около 50% Cr остается в виде Cr^{3+} . Трехкомпонентная система $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ изучена с помощью ряда методов: РФЭС, масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS), ЭПР и др.¹³⁴. Из данных SIMS следует, что после прокаливания при 900°C на воздухе эта система представляет собой только шпинельную структуру. В образцах с низким содержанием Cu сигнал O ($2p$) расщеплен на два пика, причем с ростом содержания Cu пик с более высокой энергией не изменяется ни по интенсивности, ни по энергетическому положению, в то время как интенсивность пика с низкой энергией растет и он сдвигается к меньшим значениям $E_{\text{св}}$. На основании совокупности данных сделан вывод, что увеличение содержания Cu приводит к делокализации электронов меди, что является причиной уменьшения каталитической активности катализатора в реакции оксихлорирования этилена.

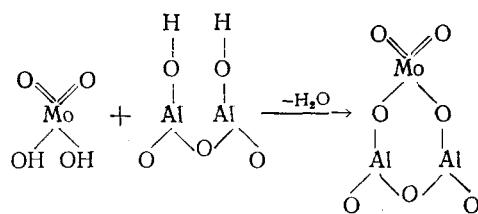
4. Нанесенные катализаторы

При исследовании катализа на нанесенных катализаторах существенный интерес для исследователей представляет информация о характере взаимодействия активных компонентов друг с другом и с носителем, о природе поверхностных соединений, валентном состоянии и концентрации нанесенного компонента. В зависимости от состояния нанесенного компонента в активной форме, нанесенные катализаторы можно разделить на две группы: окислы на носителях и металлы на носителях.

а) Окислы на носителях

Начиная с работы¹³⁵, исследователи обратили внимание на то, что спектры нанесенных катионов, образующих после прокалки окислы или окисные соединения, отличаются от спектров катионов в соответствующих индивидуальных соединениях. Линии элементов в спектрах катализаторов значительно уширены, а в некоторых случаях наблюдаются и химические сдвиги. Величина наблюдаемых эффектов зависит от типа катиона, носителя, способа приготовления и обработки образца. В связи с этим обычная схема изучения таких катализаторов заключается в сопоставлении спектров катализаторов после их различных обработок или катализа со спектрами индивидуальных окислов, а также предполагаемых объемных аналогов поверхностных фаз, и проведении оценок относительных поверхностных концентраций.

Наиболее существенные результаты получены при изучении практически важных молибденовых катализаторов. В первую очередь к ним следует отнести изучение алюмокобальтмолибденового катализатора сероочистки нефти, бинарных нанесенных $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, а также ненанесенных Со- и Мо-сульфидных катализаторов, которые в определенной степени моделируют структуру поверхностного слоя Со—Мо— Al_2O_3 после различных обработок или протекания реакций гидрообессеривания углеводородов. Впервые в работе¹³⁵ при изучении $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружено уширение линии Mo (3d), которое было приписано донорно-акцепторному взаимодействию MoO_3 с носителем. К такому же выводу пришли авторы работ^{114, 115, 136}. При восстановлении (3% MoO_3)/ Al_2O_3 обнаружены ионы Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} ¹¹⁴, причем окисление на воздухе приводило к уменьшению концентрации ионов Mo^{5+} , а количество ионов Mo^{4+} не изменялось. Восстановление ионов Mo^{6+} в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит гораздо трудней, чем в катализаторе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, что обусловлено более сильным взаимодействием Mo с Al_2O_3 . Сильное взаимодействие Mo с носителем сохраняется и в тройной системе^{115, 136–138}. На это указывает в частности тот факт, что восстановление MoO_3 при 400–500°С в водороде приводит к образованию металлического Mo, тогда как в Со—Мо— Al_2O_3 образуются ионы Mo^{5+} и Mo^{4+} ^{115, 136, 138}, причем¹³⁸ даже после длительной обработки в водороде при 500°С примерно 25% Mo^{6+} остается невосстановленным. Исследование кинетики восстановления показывает¹³⁸, что ионы Mo^{5+} являются промежуточными при переходе $\text{Mo}^{6+}\rightarrow\text{Mo}^{4+}$; концентрация Mo^{5+} на поверхности в пять раз превышала найденную методом ЭПР. Близость энергий связи Mo(3d) в Со—Мо— Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 не позволяет сделать заключение в пользу или против образования на поверхности молибдата алюминия. Следует отметить, что данные РФЭС, по-видимому, не противоречат принятой в литературе¹³⁸ схеме взаимодействия:



Сигналы $\text{Co}(2p_{3/2})$ в катализаторах $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ близки как в исходных образцах, так и после прокалки при 600°C и соответствуют, по-видимому, ионам Co^{2+} ^{136, 138, 139}. Отметим, что в работе¹³⁷ пики с E_{cb} для $\text{Co}(2p_{3/2})$, равной 781,4 и 780,5 эв, отнесены к кобальту в Co_2AlO_4 и CoO соответственно, а сателлитный пик с $E_{\text{cb}}=784,9$ эв ошибочно отнесен к ионам Co^{2+} , координированным с молекулами H_2O . На основании уменьшения спин-орбитального расщепления $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -подуровней Co^{103} после прокалки ($5-10\%$ $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) сделано предположение, что Co на поверхности находится в трехвалентном состоянии, хотя по данным рентгеновского анализа обнаружена фаза CoAl_2O_4 . На основании анализа сателлитной структуры спектров $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ переменного состава¹⁴⁰ ($0,5-6\%$ Co , $2-10\%$ Mo) сделан вывод, что при малых концентрациях тетраэдрические центры в Al_2O_3 заняты только ионами Co^{2+} , а после образования монослоя появляется фаза Co_3O_4 . Хотя вследствие определенного расхождения данных нельзя однозначно говорить о форме поверхностного соединения Co с Al_2O_3 , очевидно, что такой комплекс существует. На это указывает и трудность восстановления Co^{2+} водородом в нанесенных катализаторах.

Не менее сложен вопрос о взаимодействии Co и Mo в алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Авторы¹⁴¹ считают, что при увеличении концентрации Co до 1% (отношение $\text{Mo}:\text{Co}\leqslant 4$) на поверхности образуется фаза, обозначенная как Mo_4Co . При прокалке тройной системы на воздухе при 600°C наблюдаются изменения отношений интегральных интенсивностей пар сигналов Co и Al , Mo и Al и Co и Mo , указывающие на обогащение поверхности ионами Mo и на уменьшение поверхностной концентрации ионов Co ¹³⁶. Восстановление образца приводит к обратному эффекту^{115, 136}. Меньшее значение отношения интенсивностей сигналов Co и Mo в $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при одинаковых объемных концентрациях CoO , возможно, связано с тем, что ионы Co располагаются в более глубоких слоях катализатора, чем ионы Mo ^{115, 136}. Таким образом, разные условия восстановления ионов Co и Mo , изменение их поверхностных концентраций при различных методах обработки, а также различия в энергетическом положении спектров CoMoO_4 и $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что Co и Mo взаимодействуют в основном с носителем. Вместе с тем по некоторым данным ионы Mo препятствуют проникновению ионов Co в решетку и образованию фазы, подобной объемной шпинели¹³⁶.

Найдено, что состояние Co и Mo существенно изменяется в процессе взаимодействия катализаторов с модельными смесями: тиофен/ H_2 ^{138, 142}, $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ^{138, 139}, CS_2/H_2 ¹⁴³. Общим выводом из этих работ является заключение о сильном, хотя и неполном сульфидировании Co и Mo . Что касается идентификации поверхностных сульфидов, необходимы надежные данные о E_{cb} электронов Co и Mo в сульфидах различного состава. Было найдено¹⁴³⁻¹⁴⁵, что в отличие от окислов MoO_2 и MoO_3 переход от низшего к высшему сульфиду молибдена приводит к отрицательному сдвигу линии $\text{Mo}(3d)$. Кроме того, в MoS_3 наблюдалась

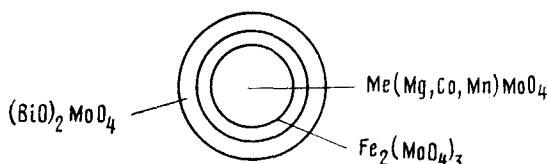
две компоненты S ($2p$) (с соотношением интенсивностей 1 : 2) с $E_{\text{св}} = 162,9$ (S^0) и 161,8 эВ (S^{2-}). Это указывает на то, что MoS_3 является ассоциатом субкристаллического MoS_2 и аморфной серы. Такой же вывод сделан в ¹⁴⁶, где изучены нанесенные катализаторы Co—Mo— Al_2O_3 . В работах ^{146, 147} не было получено надежной информации для систем Co—S, поскольку исследовались образцы с малым содержанием Co (Co : (Co+Mo) < 0,1).

Аналог алюмокобальтмолибденового катализатора — катализатор $\text{NiO}—\text{WO}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ детально изучен в ¹⁴⁸. В окисной форме образца Ni присутствует в виде Ni_2O_3 и NiAl_2O_4 , а W образует стабильный комплекс с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Никель сравнительно легко восстанавливается в H_2 до Ni^0 , в то время как вольфрам остается в виде W^{6+} . При сульфидировании в смесях тиофен/ H_2 , и особенно в $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ образуются сульфиды: WS_2 и Ni_3S_2 , NiS . Поскольку отношение интенсивностей сигналов Ni и Al при этом возрастает, предполагается, что сульфиды Ni диспергируются на поверхности Al_2O_3 и, возможно, на поверхности WS_2 . Отметим, что в отличие от Co—Mo— Al_2O_3 достигается практически полное сульфидирование $\text{NiO}—\text{WO}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях.

Таким образом, с помощью РФЭС получена информация о состоянии и распределении ионов Mo и Co (Ni и W) в структуре окисных, восстановленных и сульфидированных катализаторов. Модель катализатора сероочистки, выдвигаемая в работах ^{149—151}, согласно которой ионы активного компонента находятся в виде монослоя, а ионы промотора входят в тетраэдрические центры Al_2O_3 , в общем подтверждается этими результатами. Вместе с тем не обнаружено доказательств наличия Mo^{3+} (W^{3+}), которые, как предполагалось ¹⁴⁹, входят в состав активного центра, а также не найдено данных, свидетельствующих об образовании так называемой «внедренной» структуры ^{149—151}.

Влияние природы добавок на строение катализатора $\text{V}_2\text{O}_5—\text{MoO}_3$, изучено в работах ^{152, 153}. В диапазоне концентраций NaH_2PO_4 от 0 до 5% отношение поверхностных концентраций $[\text{V}]/[\text{Mo}]$ изменяется в четыре раза, тогда как объемное отношение остается постоянным ¹⁵². При добавлении окислов разных элементов к твердому раствору $\text{V}_2\text{O}_5—\text{MoO}_3$ обнаружено изменение степени восстановления V ($\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$) и отношения $[\text{V}]/[\text{Mo}]$ (пов.). При введении промотирующих добавок в α -фазу CoMoO_4 энергии связи в спектрах Co и Mo изменяются слабо ¹⁵⁴. Однако когда на поверхность $\text{CoMoO}_4+\text{MoO}_3$ наносили методом насыщения V_2O_5 , то с ростом концентрации добавки возрастали значения $E_{\text{св}}$ уровня Co ($2p_{3/2}$) (+0,6 эВ) и отношения $[\text{Co}]/[\text{Mo}]$ (пов.) ¹⁵⁴. Это обусловлено образованием твердого раствора $\text{V}_2\text{O}_5—\text{MoO}_3$, изоструктурного с CoMoO_4 , и увеличением заряда Co.

Интересная попытка послойного анализа катализаторов МСМ (молибдаты Bi и Fe с добавками Mg, Co или Mn) предпринята в работе ¹⁵⁵. В спектре поверхностного слоя исходного образца сигнала Fe не обнаружено. Однако после бомбардировки ионами Ar^+ поверхность обеднялась ионами Mo и Bi (при определенных условиях интенсивный пик Bi ($4f_{7/2}$) полностью исчезал), тогда как появлялся сигнал Fe ($2p_{3/2}$) и его интенсивность возрастила. На основании этих результатов предложена трехслойная модель МСМ:



Неясно, учитывалась ли в этой работе возможность миграции компонентов на поверхность во время Ag^+ -бомбардировки. Взаимодействие Bi_2MoO_6 с H_2 приводило к восстановлению Mo^{6+} до Mo^{4+} ¹⁵⁶, а УФЭ-спектры указывали на образование двух типов донорных уровней выше валентной зоны; на последних стадиях восстановления часть Bi переходила в Bi^{3+} .

Из нанесенных металлокарбонильных катализаторов изучен $\text{Mo}(\text{CO})_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прогретый в вакууме при 400°C ; при этом в катализаторах обнаружен Mo в состоянии $0 < n < 6$ ¹⁵⁷. Уже указывалось на значительное взаимодействие ряда нанесенных окислов с поверхностью Al_2O_3 . Дополнительно в работе¹⁵⁸ показано, что прокалка катализаторов, содержащих нитраты Zn , Ni на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению энергии связи в спектрах металлов на 1 эВ по сравнению с окислами и к уменьшению энергии связи Al ($2p$) на 0,7 эВ. На основании близости $E_{\text{св}}$ в спектрах нанесенных катионов и соответствующих алюминатов предполагается образование последних на поверхности носителя. Подобное заключение сделано для $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹⁵⁹ и $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹⁶⁰. Авторы¹⁰³ считают, что сила взаимодействия CoO с носителем увеличивается в ряду: $\text{SiO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3$, причем в последней системе образуется LaCoO_3 .

Поверхностный состав алюмохромовых катализаторов (АХК) зависит от природы соединений Al , выбранных в качестве носителя¹⁶¹. Отношение интенсивностей линий Cr ($2p$) и Al ($2s$) в катализаторах, полученных пропиткой байерита, бемита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одним и тем же количеством CrO_3 и прокаленных при 700°C , близко, в то время как для гидрагиллита это отношение в два раза выше. При определенных допущениях отношение $I(\text{Cr})/[I(\text{Cr}) + (\text{Al})]$ может служить мерой удельной поверхности Cr_2O_3 в АХК¹⁶¹. Состояние ионов Cr в АХК зависит от содержания Cr ¹⁶²: при низких концентрациях в прокаленных образцах обнаружены ионы Cr^{6+} , а с ростом концентрации хрома появляется фаза Cr^{3+} . Изменение величины расщепления линий Cr ($2p_{1/2}$) и Cr ($2p_{3/2}$) и их сдвиг ($-1,7$ эВ) по отношению к спектру Cr^{6+} указывает на то, что почти весь хром в мягких условиях восстанавливается до Cr^{5+} . В этой работе, а также в^{112, 163} обращается внимание на возможность фотовосстановления Cr^{6+} на поверхности носителей. Данные¹¹³ и¹⁶⁴ по изменению поверхностного состава $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторов противоречат друг другу. Авторы¹¹² наблюдали резкое уменьшение отношения интенсивностей сигналов Cr ($2p$) и Si ($2p$) от температуры прокалки и объяснили его агломерацией Cr в частицы Cr_2O_3 больших размеров. Напротив, сильное увеличение относительной интенсивности сигналов Cr/Si приписано образованию дисперсной фазы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на поверхности SiO_2 ¹⁶⁴. По нашим данным, отношение интенсивностей сигналов Cr ($2p_{3/2}$) и Si ($2s$) в непрокаленном образце (5% CrO_3)/ SiO_2 в два раза выше, чем в прокаленном при 550°C . Дополнительно в работе¹⁶⁴ показано, что восстановление $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ в Co *in situ* приводит к отрицательному сдвигу линии Cr ($2p_{3/2}$) на 0,7 эВ, что объясняется образованием Cr^{2+} . Поверхностный комплекс AlF_3 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружен в работе¹⁶⁵. Этот результат, а также данные по взаимодействию HF с Al_2O_3 ¹⁶⁶ могут представлять интерес для изучения катализаторов, носителем которых является фторированная Al_2O_3 .

б) Металл-нанесенные и «привитые» катализаторы

Основным направлением применения метода к этим системам является изучение взаимодействия кластеров металлов с носителем, степени восстановленности металлов и характера их распределения по по-

верхности. В качестве примера на рис. 3 приведены некоторые данные для катализаторов Re/SiO_2 и $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹²⁰. Спектры катализаторов, полученных пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами NH_4ReO_4 и HReO_4 , значительно отличаются от таковых для Re_2O_7 или NH_4ReO_4 . Для катализа-

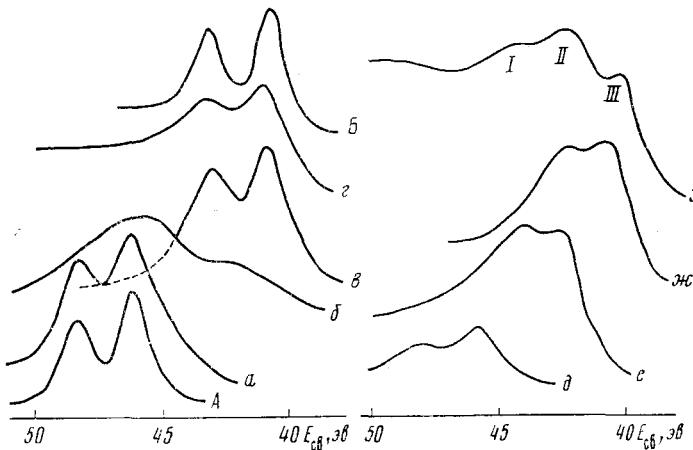


Рис. 3. Photoэлектронные спектры $\text{Re}(4f)$ нанесенных $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Re/SiO_2 катализаторов¹²⁰: *а* — Re/SiO_2 , исходный; *б* — Re/SiO_2 , 300°С, H_2 , 10 мм рт. ст.; *в* — Re/SiO_2 , 200°С, $\text{C}_6\text{H}_6+\text{H}_2$, 30 атм; *д* — $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, исходный; *е* — $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 500°С, H_2 , 10 мм рт. ст.; *жс* — $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 650°С, H_2 , 10 мм рт. ст.; *з* — $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 200°С, $\text{C}_6\text{H}_6+\text{H}_2$, 30 атм; *А* — NH_4ReO_4 ; *Б* — Re (металл.), 480°С, H_2 , 10 мм рт. ст. Дублет I, II характеризует Re^{n+} ($n=3$ или 4), дублет III характеризует Re^0

тора наблюдается значительное уширение линий $\text{Re}(4f)$ и положительный сдвиг. В меньшей степени это заметно для образцов Re/SiO_2 . Восстановление катализаторов в токе H_2 при 500°С приводит к появлению спектра, который также отличается от спектра компактного металла. Отметим, что по данным химического анализа рений практически полностью восстановлен до нуль-валентного состояния. Величина положительного сдвига в спектре $\text{Re}(4f_{7/2})$ по отношению к спектру Re^0 изменяется в зависимости от типа соединения, взятого для пропитки: $\text{KReO}_4(0) < \text{NH}_4\text{ReO}_4$ (0,3 эв) $< \text{HReO}_4$ (0,5 эв) $< \text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ (1,1 эв). Для всех образцов Re/SiO_2 основной эффект заключается в уширении линий. Различия в спектрах нанесенного и компактного металла обусловлены, по-видимому, донорно-акцепторным взаимодействием между высокодисперсными частицами Re и носителем. Уширение линий может свидетельствовать об энергетической неоднородности атомов рения на поверхности.

На отличия спектральных характеристик нанесенных и объемных металлов указано в ряде работ: для $\text{Ir}^{167-169}$, $\text{Pt}^{170-173}$, $\text{Pt}-\text{Ge}^{173}$, $\text{Pt}-(\text{Mo}, \text{W}, \text{Re})^{174-176}$, W^{178} , Rh^{179} , Pd^{45} . Величина химического сдвига линии $\text{Ir}(4f)^{169}$ по отношению к Ir^0 изменялась в зависимости от природы носителя: ZnO (0,3 эв) $< \text{SiO}_2$ (0,9 эв) $< \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,0 эв) $< \text{TiO}_2$ (1,2 эв) $< \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,8 эв) \leqslant алюмосиликат. Появление сдвига вызвано, по мнению авторов¹⁶⁹, выравниванием положения уровня Ферми на поверхности различных окислов. Уширение линий $\text{Pt}(4f)$ и появление дополнительного пика вблизи уровня Ферми интерпретируется¹⁷⁰ как следствие взаимодействия кластеров Pt (размером $d=12-20$ Å) с силикагелем. Подобно этому для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁵ наблюдается уширение линии $\text{Pd}(3d)$,

небольшой положительный сдвиг по отношению к спектру Pd⁰ и, кроме того, уменьшение плотности состояний вблизи уровня Ферми. Расчет с помощью РМХ показывает, что взаимодействие атома Pd с поверхностью γ-Al₂O₃ может приводить к подобным изменениям в спектрах. Согласно альтернативному объяснению, эффекты, наблюдаемые в спектрах нанесенных металлов, обусловлены аномальными электронными свойствами металлических кластеров. Наиболее интересная попытка проследить за изменениями спектра в валентной области при различных степенях покрытия поверхности атомами металла предпринята в работах^{171, 180, 181}. При низких степенях покрытия графита серебром из спектров валентных полос следует, что sp-зона атомов серебра незаполнена и имеется небольшой пик с ΔE_Ф=−2 эВ. Расчет методом ППДГП показывает, что такие состояния характерны для кластеров Ag₄—Ag₄/C₁₆¹⁸⁰. С увеличением степени покрытия постепенно возникает спектр, характерный для металлического серебра.

На основании РФЭ-спектров в принципе можно судить о природе кластеров и их взаимодействии с носителями. Однако прежде необходимо решить ряд сложных задач. 1) Найти способ разделения химических, релаксационных сдвигов и сдвигов, вызванных матричным эффектом. Трудность заключается еще в том, что зарядение неоднородной поверхности образца может также вызывать уширение и искажение линий. Более прямые результаты могут быть получены при изучении УФЭ- и РФЭ-спектров валентных полос. 2) Найти способ выделения составляющих, ответственных за изменение электронных свойств кластеров и за взаимодействие с подложкой. Для этого необходимы исследования кластеров на инертных носителях и сопоставление данных эксперимента с расчетами. В связи со сказанным выше, по-видимому, перспективны исследования «привитых» катализаторов, в особенности на органических носителях, на которых можно получить кластеры строго заданных размеров. В настоящее время имеется несколько работ, в которых исследованы только металлы, привитые через π-аллильные комплексы к поверхности силикагеля^{174–178}. В присутствии низковалентных ионов Mo, W, Re происходит уменьшение электронной плотности на Pt^{174–176}. На усиление взаимодействия W, привитого к поверхности SiO₂, по сравнению с полученным пропиткой стандартным образцом, указывают данные¹⁷⁸.

✓ В работе¹⁷² сделано предположение, что часть атомов Pt после пропитки окиси алюминия H₂PtCl₆ и восстановления координирована ионами Cl и Al₂O₃, т. е. формально находится в четырехвалентном состоянии. В работе¹⁸² охарактеризовано состояние комплекса Rh, нанесенного на полимер: E_{cb} для Rh (3d) в катализаторе близка к таковой в исходном комплексе RhCl₂[P(o-tolyl)₃]₂. Не было обнаружено изменения валентного состояния Rh при длительном выдерживании образца на воздухе. После обработки SiO₂ водородом при 800°С в присутствии металлов (Ni, Pt, Ta и W), но без физического контакта с ними происходит восстановление Si—OH-групп в Si—H-группы, что, судя по данным РФЭС, обусловлено переносом следов металлов на поверхность¹⁸³.

В случае гетерофазной системы выражение для определения относительных интенсивностей можно представить в виде¹⁸⁴:

$$\frac{I_m}{I_n} = \frac{I_m^\infty}{I_n^\infty} \frac{f [1 - e^{-c/\lambda_m(E_m)}]}{1 - f [1 - e^{-c/\lambda_m(E_m)}]}, \quad (6)$$

где I_m[∞], I_n[∞] — интенсивность сигналов в спектрах бесконечно толстых образцов металла и носителя; f — доля поверхности, занимаемая метал-

лом; c — размер кристаллитов металла; λ_m — длина среднего свободного пробега электронов с кинетической энергией E_m . Таким образом, наряду с концентрацией на отношение интенсивностей влияет степень покрытия поверхности металлом и размеры его кристаллитов. Очевидно, что в двух крайних случаях (при $c \ll \lambda$ и $c \gg \lambda$) при однородном по-

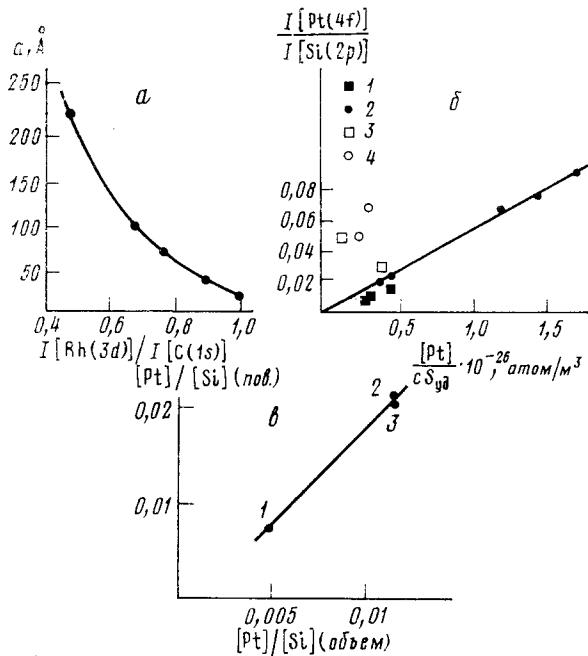


Рис. 4 .Влияние размера частиц металла и его поверхностной концентрации на отношение интенсивностей сигналов металла и носителя в спектрах металло-нанесенных катализаторов: *a* — зависимость отношения $I[\text{Rh}(3d)]/I[\text{C}(1s)]$ от размера частиц Rh^0 в катализаторе (12 вес.% Rh)/ C^{186} ; *b* — зависимость отношения интенсивностей $I[\text{Pt}(4f)]/I[\text{Si}(2p)]$ от поверхностной концентрации Pt (см. уравнение (6)) в катализаторах Pt/ SiO_2 ^{184, 185}: 1, 2 — образцы приготовлены ионным обменом, 3, 4 — образцы приготовлены пропиткой; *c* — зависимость концентрации Pt на поверхности (определенная из анализа отношения $I[\text{Pt}(4f)]/I[\text{Si}(2p)]$) от общего количества Pt в образцах Pt/ SiO_2 : 1 — (1,2 вес.% Pt)/ SiO_2 , ионообменный; 2 — (3,5 вес.% Pt)/ SiO_2 , ионообменный; 3 — (3,5 вес.% Pt)/ SiO_2 , «пропиточный»

крытии должна наблюдаться линейная зависимость между I_m/I_n и концентрацией металла. Действительно, в работах^{184, 185} обнаружена прямая корреляция между отношением $I(\text{Pt})/I(\text{Si})$ и характеристиками поверхности Pt (объем поглощенного H_2 , отношение числа атомов Pt (т. е. $[Pt]$) к удельной поверхности носителя ($S_{уд}$)). Для высокодисперсных систем (Pt/ SiO_2 и Na/ Al_2O_3) состав, определенный с помощью РФЭС, близок к объемному. Для образцов с меньшей дисперсностью прямая зависимость наблюдается только в координатах $I(\text{Pt})/I(\text{Si}) — [Pt]/cS_{уд}$. (рис. 4).

По данным работы¹⁷⁸, линейная зависимость между $I(W)/I(\text{Si})$ и содержанием W характерна как для образцов, полученных пропиткой, так и для «привитых» катализаторов. Однако увеличение угла наклона

прямой в случае последних образцов указывало на более высокую степень покрытия поверхности вольфрамом (в 20 раз выше, чем на «пропиточных» образцах). По нашим данным, отношение $[Pt]/[Si]$ (пов.), (рис. 4), найденное из РФЭ-спектров, превышает среднее по объему. Последующая прокалка и восстановление образцов приводили к уменьшению отношения интенсивностей сигналов Pt и Si. Одной из причин этого является увеличение размера частиц металла.

Подобные изменения в спектрах наблюдались в работах^{120, 172, 173, 188, 187}. Так, при увеличении размеров кристаллитов Rh⁰ в катализаторе (12% Rh)/C от 20 до 235 Å ($\lambda=18$ Å) отношение интенсивностей $I[Rh(3d)]/I[C(1s)]$ уменьшается в два раза¹⁸⁶ (рис. 4). При увеличении кристаллитов Pt от 10 до 25 Å в ионообменном образце (1,2% Pt)/ $/SiO_2$ наблюдалось уменьшение отношения интенсивностей сигналов Pt и Si в 1,8 раза, а небольшое уменьшение дисперсности металла (от 50 до 60 Å) в образцах Pt/ SiO_2 , полученных пропиткой, приводило к значительному уменьшению отношения интенсивностей (в три раза). Из этих данных видно, что изменение интенсивностей обусловливается не только изменением дисперсности, но и перераспределением атомов металла на поверхности. Вследствие неоднородного распределения металла в «пропиточных» образцах возможен переход атомов металла из более доступных для анализа пор в менее доступные участки^{184, 185}. Ясно, что величина относительной интенсивности сигналов металла и носителя при прочих равных условиях может зависеть от пористости носителя, что действительно наблюдается^{188, 189}.

5. Цеолитные катализаторы

Изучение состояния элементов в поверхностных слоях цеолитов может представлять значительный интерес при подборе условий формирования и работы цеолитных катализаторов. Эта информация существенна и в связи с тем, что некоторые каталитические реакции протекают, по-видимому, лишь в поверхностных слоях цеолитных кристаллов.

a) Цеолиты, не содержащие переходных элементов

На рис. 5 приведены зависимости отношения $I(Al)/I(Si)$ от цеолитного модуля, полученных в работах^{23, 190–193}. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость. Однако расчет $[Al]/[Si]$ (пов.), проведенный в этих работах, указывает на расхождение экспериментальных результатов. По данным^{23, 193}, в пределах точности эксперимента и сделанных допущений составы поверхности и объема цеолитов A, X, Y и морденита близки друг к другу. Авторы^{190–192} указывают на систематическое деалюминирование поверхности тех же типов цеолитов. Отношение $[Al]/[Si]$ (пов.) возрастало при разрушении цеолитной структуры¹⁹⁷. Более низкое значение отношения интенсивностей сигналов Al и Si, найденное в¹⁹⁰, нельзя объяснить экранированием ионов Al³⁺ водой или другими катионами, поскольку изменения этих факторов не приводили к изменению интенсивностей¹⁹⁶. По-видимому, расхождение экспериментальных данных обусловлено неадекватностью образцов, использованных в различных работах^{23, 190–193}. Сопоставление относительных интенсивностей сигналов Ca и Si для (NaCaA), Na/Si (HNaY) (рис. 5) со степенью обмена соответствующих катионов показывает, что ионы непереходных элементов, по-видимому, равномерно распределены в цеолитной структуре. С ростом отношения SiO_2/Al_2O_3 энергетическое поло-

жение линий Al не изменяется и близко к таковому в Al_2O_3 , а для Si ($2p$) наблюдается сдвиг на 0,7 эв, и энергия связи Si ($2p$) приближается к наблюдаемой в SiO_2 ¹⁹¹. Эти данные противоречат результатам¹²³ для природных алюмосиликатов, где найдена корреляция между сдвигом линии Al ($2p$) и средним расстоянием Al—O.

С увеличением степени обмена Na^+ на Ca^{2+} от 20 до 80% наблюдается положительный сдвиг (0,5 эв) линии Ca ($2p$), характеризующий,

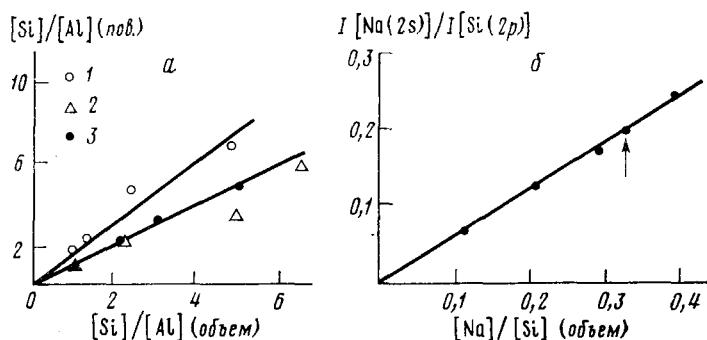


Рис. 5. Состав поверхностного слоя цеолитов: *а* — зависимость соотношения числа атомов Si и Al в поверхностном слое цеолитов (данные РФЭС) от общего относительного количества этих атомов в цеолитах: 1 — данные¹⁹¹; 2 — данные¹⁹³; 3 — собственные данные; *б* — зависимость отношения интенсивностей $I[\text{Na}(2s)]/I[\text{Si}(2p)]$ от $[\text{Na}]/[\text{Si}]$ в «объеме» частично декатированых цеолитов типа Y. Для образца, помеченного стрелкой, $[\text{Na}]/[\text{Si}]$ (объем) = 0,32. $[\text{Na}]/[\text{Si}]$ (пов.) = 0,39

по-видимому, увеличение эффективного заряда Ca⁴⁰. Сравнение положения линий Na, K, Ca, Mg в спектрах цеолитов и в спектрах соединений с различным типом химической связи позволяет сделать вывод, что катионы образуют преимущественно ионную связь с цеолитным каркасом^{23, 40}. Аналогичный вывод сделан в работах^{194, 195} для ионов Mg в MgNaX и MgNaY .

Согласно данным^{192, 196}, адсорбция пиридина при 150° С на цеолите HY приводила к восстановлению поверхностных ионов Si до элементарного состояния. Этот результат не совсем понятный с точки зрения термодинамики восстановления Si и требует, по-видимому, дальнейшей проверки. Адсорбцию пиридина при комнатной температуре можно использовать как тест для получения количественных оценок доли бренстедовских и льюисовских кислотных центров^{192, 196}. При адсорбции на льюисовских центрах расщепление $E[\text{N}(1s)] - E[\text{Si}(2p)]$ составляет 297,4 и 298,3 эв, а на бренстедовских — 299,5 и 300,1 эв¹⁹². Было также предпринято исследование адсорбции анилина на HY¹⁹⁷.

б) Цеолиты, содержащие переходные элементы

Систематические исследования индивидуальных и поликатионных форм цеолитов выполнены в ряде работ^{23, 40, 198–205}. Поскольку часть из этих данных приведена в обзоре²⁰⁰, мы ограничимся рассмотрением некоторых примеров.

Сопоставление параметров спектров Cr, Fe, Co, Ni, Cu (положения линий и сателлитной структуры) в цеолитах и в соединениях с различ-

ным типом связи показало, что степень ионности связи катион — цеолитный каркас близка к таковой во фторидах или хлоридах^{40, 203}. Способность катионов к восстановлению зависит от природы переходного элемента^{40, 198–203}, типа структуры^{40, 201}, степени обмена^{40, 200, 204} и катионного состава^{40, 201–203}. В качестве примера возможных изменений состояния элементов в цеолитах рассмотрим спектры Ni ($2p_{3/2}$) в NiNaY,

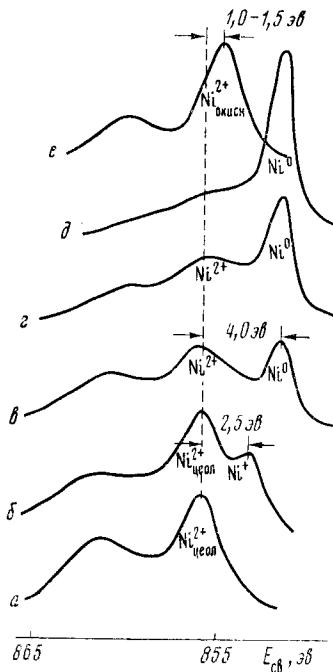


Рис. 6

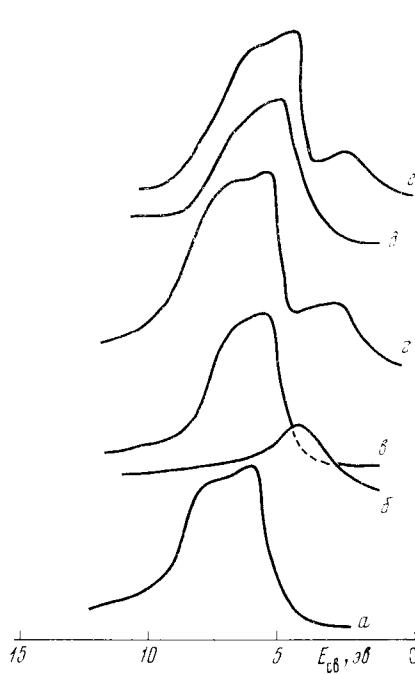


Рис. 7

Рис. 6. Изменения валентного и физического состояния Ni при различных способах обработки цеолита NiNaY: *a* — дегидратация, 400°С, воздух + 500°С, гелий; *б* — 400°С, 10 мм рт. ст. СО; *в* — 350°С, 10 мм рт. ст. Н₂; *г* — 400°С, 10 мм рт. ст. Н₂; *д* — 450°С, 1 атм Н₂ (спектр показан в масштабе 1 : 3); *е* — 450°С, Н₂ + 500°С, воздух

Рис. 7. Взаимодействие металлических Ag и Cu в цеолитах²⁰³: спектры *а* — 0,14 AgNaY, 500°С, Н₂; *б* — 0,26 CuNaY, 500°С, Н₂; *в* — 0,25 Ag, 0,31 CuNaY, исходный; *г* — 0,25 Ag, 0,31 CuNaY, 350°С, вакуум; *д* — 0,25 Ag, 0,31 CuNaY, 500°С, Н₂; *е* — результат сложения спектров *а* и *б*

обработанном в различных условиях (рис. 6). Спектр *а* обусловлен ионами Ni²⁺. После дегидратации происходит некоторое уширение линий, характеризующее распределение ионов в участках с различной симметрией кристаллического поля. Новая линия в спектре с $\Delta E = -4$ эВ, появляющаяся после восстановления образца водородом, соответствует Ni⁰. С увеличением температуры обработки в водороде степень восстановления Ni⁰ возрастает, а при высоких температурах увеличивается отношение интегральных интенсивностей сигналов Ni и Si по сравнению с исходным. Последнее свидетельствует о диффузии атомов Ni⁰ на внешнюю поверхность. При обработке в СО наблюдается линия, занимающая промежуточное положение между линиями Ni²⁺ и Ni⁰, приписанная образованию иона Ni⁺²⁰⁴. Наконец, после окисления восста-

новленных Ni-цеолитов положение линии спектра близко к наблюдаемому в NiO^{198} . Это указывает на образование окисной фазы на внешней поверхности. Таким образом, РФЭС позволяет получить информацию о нескольких валентных и фазовых состояниях металлов в цеолитах. Интересные результаты получены при исследовании поликатионных форм ($\text{Ag}-\text{Cu}$, $\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{Co}-\text{Ni}$, $\text{Cr}-\text{Ni}$)²⁰³⁻²⁰⁵. Во всех случаях изменяется способность катионов к восстановлению и миграции по сравнению с индивидуальными формами. Это обусловлено взаимодействием переходных элементов друг с другом. На рис. 7 показаны спектры валентных полос Ag и Cu в индивидуальных и поликатионных формах²⁰³. Сопоставление их между собой, а также со спектром, полученным сложением кривых a и b , показывает, что Ag^0 и Cu^0 взаимодействуют друг с другом, образуя сплавы на внешней поверхности или биметаллические кластеры^{202, 203}.

Несмотря на то, что проведение количественного анализа в цеолитах, содержащих переходные элементы, сопряжено с рядом трудностей, на основании изменения интенсивностей сигналов можно сделать некоторые важные заключения о распределении переходных элементов между внешней поверхностью и объемом кристаллов. Были изучены изменения линий Cu ($2p_{3/2}$), Ni ($2p_{3/2}$) и Si ($2s$), происходящие при восстановительно-окислительных обработках $\text{Ni}-\text{Cu}$ -цеолитов²⁰⁵. После обработки водородом рост отношений интенсивности сигналов Cu и Si , и Ni и Si указывает на миграцию Cu^0 и Ni^0 на внешнюю поверхность, а результаты измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют об образовании $\text{Ni}-\text{Cu}$ -сплава²⁰⁵. Окислительная обработка этих образцов вызывает уменьшение отношения интенсивности линий Cu и Si , хотя абсолютная величина сигнала Si ($2s$) также уменьшается в два раза. Падение интенсивности линии Si ($2s$) может быть обусловлено увеличением экранирования поверхности металлами за счет их диспергирования, а следовательно, должно приводить к увеличению отношения интенсивностей сигналов Cu и Si . Поскольку наблюдается обратное, можно предположить, что часть Cu после окисления диффундирует в объем цеолитного кристалла, что действительно подтверждается появлением сигнала ЭПР от изолированных катионов Cu^{2+} ²⁰⁵. Как и в случае металл-нанесенных катализаторов, распределенный в цеолите металл может взаимодействовать с решеткой. В работе²⁰⁶ указывается, что для кластеров Pd^0 и Pt^0 , локализованных внутри цеолитных полостей, E_{cb} для Pt и Pd на $\sim 1,0$ эВ выше, чем для Pd и Pt (метал.), что приписано переносу электронной плотности от атомов металлов на элементы каркаса, а также меньшей энергии релаксации.

Кроме того, исследовано восстановление $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в Eu -форме цеолита, сопровождающееся необычно большим сдвигом $3d$ -линии Eu ($-7,6$ эВ)²³. Авторы²⁰⁷ обнаружили фотовосстановление Ni в Ni -содержащих цеолитах. В условиях измерения спектров, принятых в работах¹⁹⁹⁻²⁰³, этого не обнаружено, хотя для катионов Ag , Pd , Cu такие эффекты не наблюдались.

в) Другие катализаторы

В работах^{208, 209} изучен поверхностный состав гептасульфида Re : обнаружено наличие S в двух состояниях: S^{2-} и S^{6+} . Показано, что в зависимости от соотношения сульфат- и сульфид-ионов меняется гидрирующая активность катализаторов. При окислении пиролитического графита с Ag , напыленным на поверхность базовых граней в качестве катализатора²¹⁰, не обнаружено сдвигов линии Ag ($3d$). Уменьшение

интенсивности сигнала Ag ($3d$) объясняено агломерацией и испарением (Ag). Было замечено, что при образовании WC плотность состояний вблизи уровня Ферми становится близкой к таковой для Pt²¹¹. Этим объяснено сходство в каталитических свойствах WC и Pt в ряде реакций.

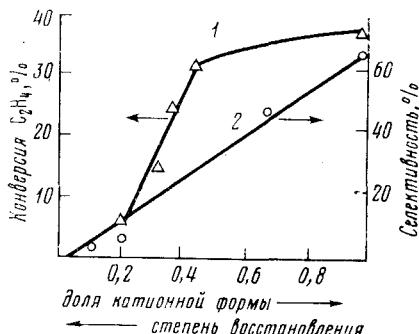
6. Поверхностный состав и каталитические свойства гетерогенных катализаторов

Наряду с непосредственным изучением каталитических реакций методом ФЭС (см. ниже) существуют другие пути для установления связи между каталитическими свойствами гетерогенных катализаторов и состоянием их поверхности.

а) Влияние состояния элементов на активность и селективность катализаторов

В работах^{212, 213} исследован промышленный Ag-катализатор получения окиси этилена до и после γ -облучения. Показано, что облучение приводит к увеличению концентрации ионов Са на поверхности, вследствие чего возрастает активность катализатора. С ростом соотношения окисел/металл в катализаторах Rh/C найдено увеличение гидрирующей активности образцов²¹⁴. Сопоставление данных РФЭС, полученных при восстановлении Ni-, Co-, Ni-Co-, Ni-Cu-, Ni-Cr-, Cu-цеолитов, и активности катализаторов в реакциях CO+NO, CO+O₂ позволило сделать

Рис. 8. Влияние состояния переходных элементов на активность и селективность цеолитов в реакциях превращения углеводородов: 1 — зависимость конверсии C₂H₄ на PdCaNaY²²⁰ от степени восстановления Pd; 2 — зависимость селективности NiNaY в реакции синтеза второбутылбензала от степени восстановления Ni²¹⁹



вывод, что восстановление переходных элементов до металлов приводит к значительному росту активности²¹⁵. Такой же вывод сделан для реакции CO+NO на NiO, Co₂O₃ и Fe₂O₃²¹⁶. В случае окисла меди большей активностью обладает катализатор, содержащий Cu⁺. На перовскитах La_{0,7}Pb_{0,3}MnO₃ после добавки Pt катализическая активность в реакции окисления Co возрастает в 100 раз. Рост активности превышает ожидаемый эффект в случае гомогенного распределения Pt, активность которой соответствует активности металлической Pt на A₂O₃. Данные РФЭС показывают, что Pt локализована в решетке перовскита в виде Pt⁴⁺²¹⁷.

На основании сопоставления данных по катализу реакции окисительно-дегидрирования парафинов на смесях Ni-Sn-окислов, промотированных Р и К и физико-химических экспериментов (ЭПР, РФЭС)²¹⁸ делается предположение об участии решеточного кислорода в реакции. Изменения состояния ванадия и соотношения [V]/[Mo] (пов.) в катализаторах V₂O₅-MoO₃, промотированных Na₂HPO₄, коррелируют с из-

менениями каталитической активности в окислении фурана до малеинового ангидрида¹⁵². В случае CoMoO_4 , модифицированного окислами, решающим фактором, определяющим активность в окислении пропилена и акролеина, является природа добавки, а не отношение $[\text{Co}]/[\text{Mo}]$ (пов.)¹⁵⁵. С ростом доли Mo^{4+} , связанного с серой и кислородом, в общем количестве Mo в $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается увеличение выхода CH_4 в реакции гидрообессеривания CS_2 ¹⁴³.

Изучение Ni- и Pd-цеолитов^{219, 220} показывает, что основным фактором, определяющим селективность процесса алкилирования бензола этиленом до втор-бутилбензола и димеризации этилена, является состояние Ni и Pd соответственно. В обоих случаях активными в катализе являются катионы, причем обнаруживается качественная симбатная зависимость между долей катионной формы и каталитической активностью (рис. 8). Рассмотренные данные показывают, что в ряде случаев найдена связь между состоянием элементов на поверхности и активностью. Ясно также, что для получения более глубоких закономерностей необходимы дополнительные данные о механизме реакций.

б) Модификация поверхности катализаторов под влиянием реакционной среды

Модификация поверхностного слоя катализаторов в реакционной среде характерно для многих образцов и реакций. Поверхностный состав бинарных сплавов Pd с Rh (5, 10%) и Ru (10%) меняется незначительно при обработках катализаторов в H_2 и O_2 ⁸². Вместе с тем взаимодействие этих сплавов с углеводородами в условиях дегидрирования

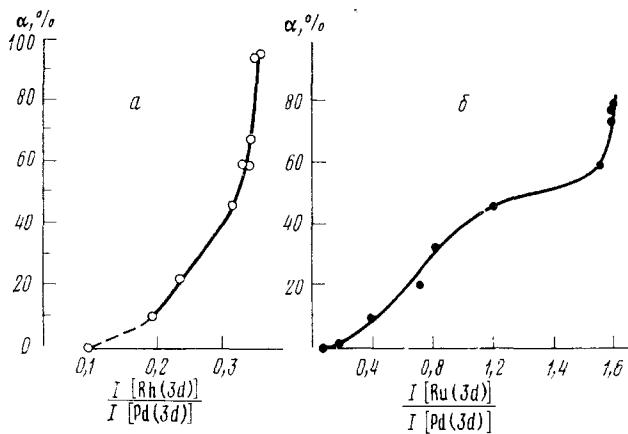
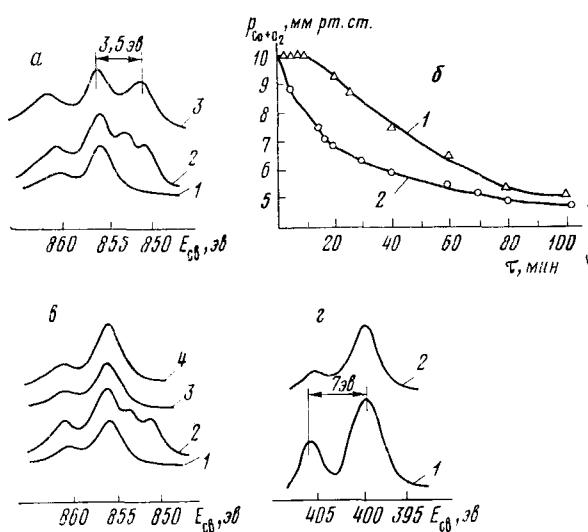


Рис. 9. Корреляция между изменениями поверхностного состава сплавов палладия и их активностью (α — выход C_6H_6) в реакции дегидрирования циклогексана: *а* — Pd—Rh (10% Rh)²²¹; *б* — Pd—Ru (10% Ru)²²²

циклогексана в бензол приводит к значительному обогащению поверхности родием или рутением. Как показано на рис. 9, имеется симбатность в изменении каталитической активности этих сплавов и состава поверхности^{221, 222}. На основании этих данных и результатов измерения адсорбции показано, что активная поверхность формируется за счет сегрегации на поверхности второго компонента и увеличения степени шероховатости поверхности²²². Изучение исходных и отработанных

Pt—Rh-катализаторов окисления NH_3 показало, что их дезактивация обусловлена сегрегацией Rh на поверхности в виде Rh_2O_3 и Rh^0 , которая происходит вследствие улетучивания окисной Pt. Разработка активности катализатора $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе реакции трицикломеризации этилена сопровождалась положительным сдвигом линии Rh ($3d$) на 0,6—0,8 эВ. Это вызвано появлением положительного заряда на Rh вследствие его взаимодействия с углеводородами. Обработка смесью $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$ приводит к частичному восстановлению Re в катализаторах $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и к появлению каталитической активности¹²⁶ (см. рис. 3). На-

Рис. 10. Влияние состояния переходных элементов на катализическую активность цеолитов в реакциях окисления CO кислородом и восстановления NO окисью углерода²¹⁵: а — линии $\text{Ni}(2p_{3/2})$ в NiNaY : 1 — дегидратированный образец; 2 — обработаный CO при 400°C ; 3 — обработанный в $\text{CO}+\text{O}_2$ при 400°C ; б — кинетика реакции окисления CO на NiNaY при 400°C : 1 — первый опыт; 2 — второй и последующие опыты; в — линии $\text{Ni}(2p_{3/2})$ в CuNiNaY : 1 — дегидратированный образец, 2 — обработанный в CO при 400°C , 3 — последующая обработка в NO при 400°C , 4 — обработанный в $\text{NO}+\text{CO}$ при 400°C ; г — линии N(1s): 1 — термообработка CuNiNaY в $\text{NO}+\text{CO}$ при 400°C ; 2 — обработка в NO при 400°C



против, восстановление в среде этилена Pd в цеолите и продуктов его превращений дезактивирует катализатор²²⁰. На восстановление Pd при гидрировании гексена-1 в катализаторе Pd/SiO_2 указано в работе²²⁴.

На рис. 10 показаны изменения в РФЭ-спектрах и катализической активности NiY в реакции окисления CO²¹⁵. Взаимодействие цеолита со смесью $\text{CO}+\text{O}_2$ в условиях катализа приводит к восстановлению Ni^{2+} до металлического и, возможно, до одновалентного состояния. С этим, по-видимому, связан период разработки активности данного образца. Концентрация Cr^{2+} в катализаторах Cr/SiO_2 , предварительно восстановленных в CO, уменьшается при последующем взаимодействии с NO при 300°C ¹⁶⁴. При выдержке образца в смеси $\text{NO}+\text{CO}$ вновь образуется Cr^{2+} . В реакции гидрирования пиридина или циклогексена активность комплекса $\text{ReCl}(\text{NO})(\text{Py})_2$ была в четыре раза выше, чем Re_3Cl_9 ²²⁵. Согласно данным РФЭС и ИК-спектроскопии, это вызвано тем, что в комплексе часть Re сохраняет координационную связь с NO, тогда как поверхностный слой хлорида полностью восстановлен до Re^0 .

Таким образом, данные РФЭС показывают, что для катализаторов различной природы характерны изменения поверхностного слоя под действием реакционной среды, которые могут приводить как к активации, так и дезактивации образцов.

С помощью РФЭС можно исследовать продукты, образующиеся на поверхности при протекании реакций. При $77-773\text{ K}$ изучены последовательные превращения альдегид \rightarrow кислота $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на селективных катализаторах окисления: MoO_3 , MoO_2 , CoMoO_4 ²²⁶. Взаимодействие

NO с CoO и NiO²²⁷ приводит к появлению пика N (1s), положение которого свидетельствует о переносе электрона от окисла на NO. При адсорбции окислов азота на Fe₂O₃ энергия связи Fe (3p) не изменялась, тогда как положительный сдвиг спектра в Fe₃O₄ свидетельствовал об окислении поверхности²²⁸. По меньшей мере две формы адсорбции NO обнаружены на поверхности Ni-содержащих цеолитов после их взаимодействия с NO или NO+CO при 250—550° С²¹⁵. Пик с большей энергией связи характеризует образование нитрозильного, а с меньшей — нитратного комплексов. Возникновением прочных нитратных комплексов обусловлена, по-видимому, дезактивация цеолитов при низких температурах в реакции восстановления NO²¹⁵ (рис. 10).

На основании данных УФЭ- и РФЭ-спектроскопии сделаны заключения о механизме разложения HCOOH и адсорбции пиридина на металлофталоцианинах²²⁹. Адсорбция пиридина не сопровождается изменением заряда на Fe, в то время как HCOOH диссоциирует гетеролитически с адсорбцией формиат-иона на центральном атоме и протона на мостиковом атоме азота порфиринового кольца.

7. Результаты изучения адсорбции

Как отмечалось выше, имеется обширная обзорная литература по применению ФЭС к исследованию адсорбции^{24, 25, 29—37}. Вопросам, связанным с интерпретацией спектров адсорбатов, посвящены две международные конференции^{32, 33}. Учитывая это, мы решили в настоящем обзоре (сохранив по возможности полностью библиографию) кратко рассмотреть основные направления работ. Более подробно изложены новые результаты исследования адсорбции углеводородов, а также катализических реакций при низких давлениях реагентов.

а) Адсорбция на металлах

Изучение взаимодействия простых газов с металлическими поверхностями является основным направлением применения ФЭС к адсорбции. Именно для этих систем существует возможность получения поликристаллических и монокристаллических атомно-чистых поверхностей и для них получена наибольшая информация с помощью других физико-химических методов.

Интенсивно исследовалось взаимодействие CO с поверхностями W^{230—238}, Mo^{30, 232—234, 239—241}, Pt^{232, 242—250}, Ru^{248, 251—255}, Pd^{256—257}, Ni^{232, 233, 241, 249, 258—262}, Ir^{263, 264}, Fe^{166, 265}, Cu^{232, 241, 266, 267}, Ti²⁶⁸, Co²⁶⁹. В работах^{230, 231, 238} обнаружено несколько форм адсорбции CO на поликристаллическом W: α -форма со связью, близкой к карбонильной, исчезающая в интервале 300—640 К, диссоциативная форма и слабоадсорбированное «virgin» состояние. При молекулярной адсорбции на W, а также на других металлах хемосорбционная связь образуется за счет 5d-орбитали с неподеленной парой электронов. Авторы²³² обнаружили корреляцию между E_{cb} уровня O (1s) и теплотой адсорбции на пяти металлах, что указывало на вклад 5d-составляющей в хемосорбционную связь. Для наиболее прочной адсорбции (Ni, Pt, Pd, Ru, Fe) $\Delta E_{\text{cb}} = 2$ эВ, для наиболее слабой ($\gamma = \text{CO/Mo}$) $\Delta E_{\text{cb}} = -3,2$ эВ. По мнению авторов²³², имеется порог диссоциации CO при комнатной температуре — $\Delta H_{\text{адс}} = 260$ кДж/моль. Кроме W (β -форма) диссоциативная адсорбция наблюдалась на Mo (β -форма)²⁴⁰, Fe²⁶⁵, Ni^{233, 261}, Ti²⁶⁸, Cu²⁶⁶.

Поликристаллические W и Pt не катализируют диссоциацию NO при температурах до 100° С^{30, 270—272}. Более активными в отношении диссоциации NO являются Ru²⁴⁸, Ir²⁷³, Ni^{262, 274} и Fe^{275—277}. На (1010) гра-

ни Ru диссоциация NO протекает уже при 100 К (экспозиция NO равна 1,5 L). В спектре NO, адсорбированной на (111) грани Ir наблюдаются пики азота нитрида и атомарного кислорода при 323—373 К; при этом предполагается, что кислород блокирует активные центры разложения NO²⁷³.

Изучению взаимодействия O₂ с поверхностями металлов посвящены многочисленные работы, причем наряду с адсорбцией на нереконструированных поверхностях изучалось окисление поверхностных слоев, начиная от зарождения окислов и кончая образованием окисных фаз. Эти процессы могут представлять собой отдельные стадии реакций с участием кислорода.

Изучено взаимодействие O₂ с поверхностями поликристаллического W^{231, 236} и граней W (111), (110) и (100)^{238, 274, 278–280}, поликристаллических Mo^{30, 240}, Pt^{243, 248, 281}, Pd²⁵⁶, Ir (100)²⁶³, (111)²⁸², Ru (1010) и (001)^{253, 279, 283}, поликристаллического Ni^{30, 232, 284–286}, Ni (100)²⁸⁷, Ag, поликристаллического^{288, 289}, и грани (100)²⁷⁸, Cu, поликристаллической^{266, 289–291}, и граней (110)²⁹², (100)²⁹³, поликристаллического Au²⁸⁹, напыленного Fe^{267, 286, 294, 295}, Zn²⁹⁶, Sn²⁹⁷, пленок Mg, Al, Cr, Mn²³⁸, р. з. э.²⁹⁹, Ce⁸⁴, Ti⁸⁴, Co²⁶⁹.

Как отмечалось в работе³⁰⁰, а также в обзорах^{30, 32, 33, 36, 37} для многих металлов: V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Mo, W, Ru, Ir, Au, Na — адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к появлению пика O(1s) с $E_{cb}=530\pm0,5$ эВ (в УФЭ-спектрах — максимум с $E_{cb}\sim6$ эВ). Это может указывать на близость строения адсорбционных комплексов кислорода, которые, по мнению авторов³³, являются комплексами «окисно-подобного» типа. Однако более вероятно, что совпадение является формальным и не отражает постоянства заряда на кислороде, а вызвано различным вкладом маделунговского и релаксационного членов в ΔE_{cb} .

Вместе с тем наблюдалась и другие формы адсорбированного кислорода: им соответствовали сигналы O(1s) с 531,4—532,0 эВ (Ni, Co, Zn), 533 эВ (Pt). Адсорбция O₂ на Ni при 300° К и $\theta<1$ приводила к появлению двух пиков O(1s), один из которых отнесен к адсорбированному кислороду, а другой — к кислороду, проникшему под поверхность кристалла (531,4 эВ). В другой работе²⁸⁵ в интервале 77—500 К ($\theta<1$) на Ni обнаружены три типа кислорода. Наконец, при $0,5\leq\theta\leq2,0$ наблюдался переход от адсорбции к зарождению фазы NiO и образованию объемного окисла. Экспозиция и температура, необходимые для объемного окисления, определяются природой и реакционной способностью металла. Так, для Ce достаточно экспозиции O₂, равной 2L при комнатной температуре, для образования окисной пленки ~ 10 Å⁸⁴ (рис. 11). В случае Ti, Mg, Al и Cr первый окисленный слой становится защитным и препятствует образованию объемного окисла^{84, 298}. Кинетическое исследование окисления Fe²⁹⁵ показывает, что процесс окисления проходит в две стадии — быстрое окисление с образованием четырех окисных слоев и медленная стадия — с образованием десяти атомных слоев окисла. Как видно, исследования в этой области весьма информативны. В табл. 3 приведена краткая сводка результатов работ по изучению адсорбции других неорганических молекул: CO₂, NO₂, N₂, H₂O, H₂.

До недавнего времени имелось очень ограниченное число работ по адсорбции углеводородов на металлах, выполненных методом ФЭС. Это обусловлено трудностями методического характера и сложностями в интерпретации спектров. Вместе с тем это направление применения метода представляет существенный интерес для органического катали-

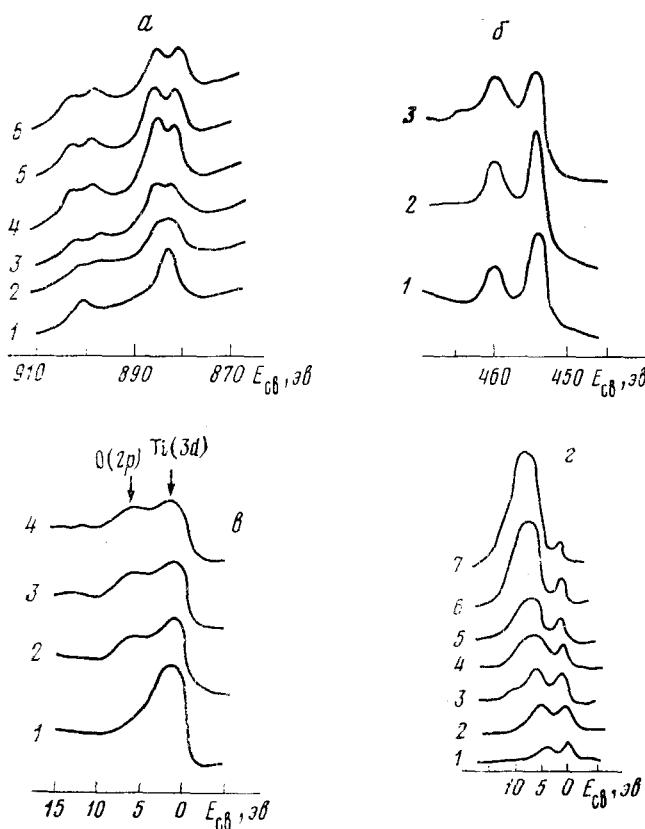


Рис. 11. Адсорбция O_2 и поверхностное окисление металлов⁸⁴: а — адсорбция O_2 на Ce, линии Ce(3d): 1 — 0L; 2 — 2L; 3 — 10L; 4 — 40L; 5 — 100L; 6 — 1000L; б — адсорбция O_2 на Ti, линии Ti (2p): 1 — 0L; 2 — 1000L; 3 — 3000L; в — адсорбция O_2 на Ti, РФЭ-спектры валентной зоны ($Al K_\alpha$): 1 — 0L; 2 — 300L; 3 — 1000L; 4 — 3000L; г — адсорбция O_2 на Ti, УФЭ-спектры, He(II): 1 — 0L; 2 — 1L; 3 — 3L; 4 — 10L; 5 — 30L; 6 — 100L; 7 — 300L

за. Недавно появились исследования, в которых получены чрезвычайно интересные данные о природе химической связи ряда углеводородов с поверхностью металлов.

В одной из первых работ изучена конденсация и адсорбция этилена, ацетилена и бензола на Ni (грани монокристалла (111)). Было показано^{31, 308}, что E_{cb} и интенсивность пика валентной σ -орбитали зависит от типа гибридизации атомов углерода и согласуется с расчетами МО ЛКАО СП. При физической адсорбции происходит релаксационный сдвиг σ - и π -орбиталей относительно E_{cb} в газовой фазе. При хемосорбции π -орбитали приближаются по энергии к σ -орбиталям, что свидетельствует об образовании πd -связи, перпендикулярной к поверхности; регибридизации σ -связи не происходит. В работе³⁰⁹ данные для C_2H_4/Ni использованы для расчета структуры адсорбционного комплекса. С помощью метода X_α -рассеянных волн показано, что данные УФЭС свидетельствуют в пользу π -комплекса этилена, адсорбированного на двух атомах Ni, причем связь Ni—Ni перпендикулярна плоскости молекулы. Отмечается, что УФЭ-данные не позволяют отличить эту структуру от

ТАБЛИЦА 3

Результаты исследования адсорбции некоторых неорганических молекул на металлах

Адсорбат	Адсорбент	Основные результаты	Ссылки
CO ₂	Mo	в интервале температур 77—298 К обнаружена реакция CO ₂ (газ) → CO _{адс} + O _{адс} → C _{адс} + O _{адс}	240
CO ₂	Au	обнаружена монослоистая и полислоистая адсорбция при 77 К	244
CO ₂	Ni	найдена обратимая адсорбция	262
CO ₂	Pt	найдена физическая адсорбция при 77 К	243, 245
N ₂	W	обнаружен переход: γ-состояние (слабо адс.) → 300 K → β-форма (прочно адс.)	278
N ₂	W (100)	обнаружены два состояния азота	301, 302
N ₂	Ni	найдена молекулярная адсорбция при 80 К	262, 292
N ₂	Fe (100)	найдены два состояния азота при 298 К	303, 304
NO ₂	Ni	найдена молекулярная и диссоциативная адсорбция (77—400 К)	292, 303
NO ₂	Fe	обнаружена диссоциативная адсорбция при 298 К	277
N ₂ O	Ni	обнаружена полислоистая конденсация с последующей диссоциацией N ₂ O при 80 К	292, 303
H ₂ O	Mo, Au	найдена молекулярная и диссоциативная адсорбция	238, 240
H ₂ O	Pt	обнаружена молекулярная адсорбция при 160 К	281
H ₂ O	Mg	найдено образование OH-групп при 77 K, затем образование MgO	298
H ₂ O	Al, Cr, Mn	изучены условия образования окислов и гидроокисей	298
H ₂ O	р. з. э	обнаружено образование окислов и гидроокисей	299
H ₂ *	W	найдены два адсорбционных состояния на графитах (100) и (110)	302, 305

* Адсорбция H₂ исследована также на Ir (100)²⁶⁸, Pd (110)²⁵⁶, Ni (111)³⁰⁶, Fe, Cu²⁶⁶, Ti³⁰⁷.

σ-комплекса, в котором связь Ni—Ni параллельна плоскости C₂H₄. Последний комплекс может быть промежуточным комплексом в катализе вследствие более слабой C—C-связи. Отметим, что допущения, принятые при расчетах и разделении химических и релаксационных сдвигов, не позволяют считать предложенную модель строго доказанной.

В исследованиях по адсорбции этилена и ацетилена на Cu и Fe^{266, 310} не обнаружено корреляции между теплотами адсорбции и химическими сдвигами сигналов π-уровней. При изучении адсорбции C₂H₄ на Pt (100) указано на важность учета взаимодействия внутри адсорбированного слоя, хотя не ясно, как это отражается на спектрах²⁴⁷. Интересные результаты получены при исследовании взаимодействия этилена и ацетилена с поверхностями Ir (100) и α-Fe (100) комплексом методов: LEED, УФЭ- и Оже-спектроскопии^{311, 312}. Наряду с образованием πd-связи («back-donation»), согласно изменениям в спектрах, происходит возмущение низколежащих σ-орбиталей, не входящих непосредственно в связь. Результатом такого возмущения является искажение (растяжение и скручивание) связей в хемосорбированных молекулах с последующим разрывом связи и образованием фрагментов (рис. 12). В зависимости от реакционной способности металлов, а также от состояния поверхности (чистая, зауглероженная, окисленная) процесс фрагментации может протекать при различных температурах. Так, для Ni и Cu искажения структуры молекулы C₂H₂ не наблюдается, тогда как на Ir (100) молекула ацетилена растягивается и скручивается при 298 K³¹¹,

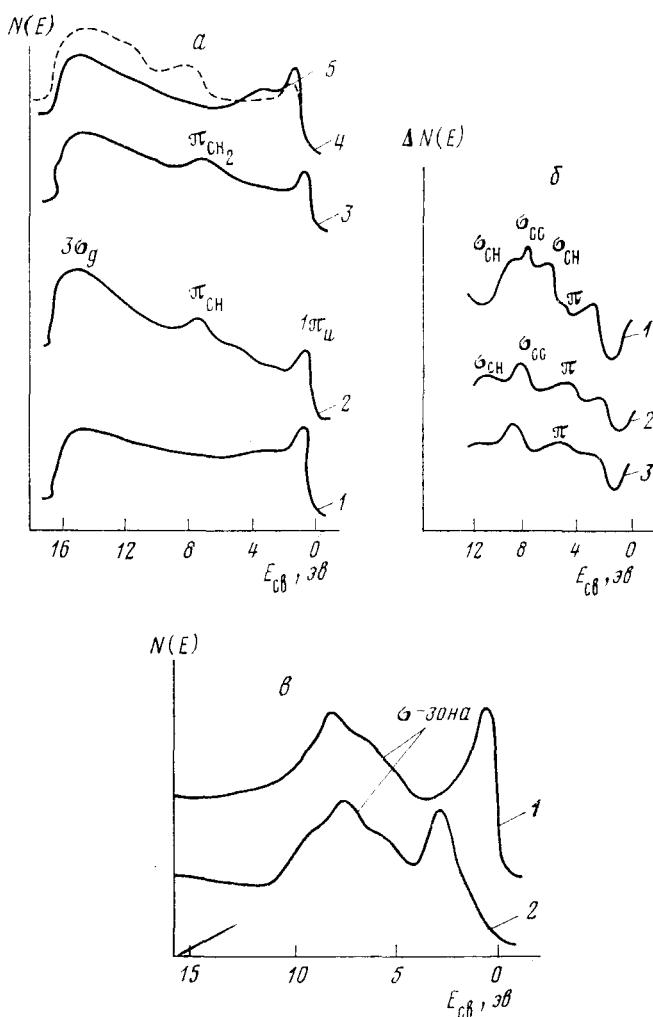


Рис. 12. Адсорбция этилена и ацетилена на металлах; *a* — C_2H_2 , C_2H_4 и H_2 на $\alpha\text{-Fe}(100)$ ³¹²; УФЭ-спектры, He(I) ; 1 — чистая поверхность; 2 — 123° К; $\text{C}_2\text{H}_2(6L)$; 3 — 123° К, $\text{C}_2\text{H}_4(6L)$; 4 — зауглероженная поверхность $\alpha\text{-Fe}(100)$; 5 — адсорбция H_2 на зауглероженной поверхности $\alpha\text{-Fe}(100)$; *б* — адсорбция C_2H_4 на Ni, дифференциальные спектры He(I) ³⁰⁸; 1 — 1,2 L C_2H_4 , 100° К; 2 — 1,2 L C_2H_4 , разогрев до 300° К; 3 — 1,2 L C_2H_2 (100—300° К); *в* — высокотемпературная адсорбция C_2H_4 на Ni (110), УФЭ-спектры He(II) ³¹³; 1 — C_2H_4 , 780 L ; 873° К, $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{C}$ (графит); 2 — спектр пиролитического графита, расколотого в вакууме. [$N(E)$ — интенсивность; $\Delta N(E)$ — дифференциальная интенсивность]

а на $\alpha\text{-Fe}$ при 123 К происходит ее фрагментация с образованием радикалов CH_n ($n=1,2$) и возможно CCH_2^{\cdot} ³¹². Эффект искажения связей в C_2H_2 уменьшается при переходе от чистой к зауглероженной поверхности, а на окисленной поверхности практически не наблюдается³¹². Существенно различным образом может вести себя C_2H_4 : на $\alpha\text{-Fe}$ молекула фрагментируется с образованием CH_2^{\cdot} (рис. 12). В пользу этого предположения свидетельствуют данные по адсорбции H_2 на зауглеро-

женной поверхности α -Fe (рис. 12); спектры близки к соответствующим спектрам C_2H_4 . В отличие от α -Fe на Ir и Ni при $T < 300$ К происходит преимущественное дегидрирование этилена с образованием ацетилена^{308, 312} (рис. 12). При более высокой температуре (600° С) в спектре Ni (110) возникает полоса, характерная для σ -зоны пиролитического графита, что свидетельствует о крекинге C_2H_4 ³¹³. Исследованию механизма зауглероживания поверхности W (100) при разложении бутадиена при 1000 К посвящена работа³⁰¹.

При взаимодействии галогеналкенов с поверхностями Pt (100) и (111) наблюдается как диссоциативная адсорбция (винилфторид и винилхлорид) с удалением галогена, так и недиссоциативная ($CH \equiv C - CF_3$, $CH_2 = CH - CF_3$, CF_2CFCI)^{314, 315}. Степень диссоциации винилфторида, определенная по отношению $I[F(1s)/I[C(1s)]$ зависит от индекса грани (80% — грань (111), 40% — (100)) и тормозится при наличии CO на поверхности. Изучены адсорбция и разложение метанола и формальдегида на W³¹⁶ и Pd³¹⁷, а также CH_3OCH_3 , $H(CH_3)CO$, $H(CH_3)_2O$ на Pd³¹⁷. Метанол и формальдегид на W при покрытиях, соответствующих насыщению, образуют молекулярные комплексы, а при низких степенях покрытия уже на ранних стадиях адсорбции возникает состояние β -CO³¹⁶. При 120 К на Pd связь адсорбционного комплекса с поверхностью осуществляется за счет орбитали атома кислорода, имеющей неуподеленную пару электронов, а при 300 К начинается разложение молекул и появляется хемосорбированная CO. В образовании связи участвует d -зона Pd, следствием чего является уменьшение интенсивности спектра при адсорбции. На основании величин химических сдвигов сделана попытка оценить силу взаимодействия адсорбат — адсорбент и E хемосорбционной связи в рамках теории донорно-акцепторных комплексов Малликена³¹⁷. Каталитическое разложение HCOOH на Cu, Ni и Au при 80—295 К приводит к изменению УФЭ-спектров и сдвигу 1s-уровня O на 2 эВ, что связано с образованием формиат-иона³¹⁸. При повышении температуры формиат-ион разлагается, а образующиеся H_2 и CO_2 десорбируют в газовую фазу. Энергии активации, найденные из этих данных, близки к таковым, полученным в каталитическом эксперименте. На основании сопоставления каталитической активности $Au < Fe < Ag < Ni < Cu < Pt$ в разложении HCOOH и плотности состояний вблизи уровня Ферми для этих металлов сделан вывод об отсутствии корреляции между этими величинами^{37, 318}.

Из других работ отметим исследование полислойной конденсации CB_4 ²⁴⁶ и хемосорбции C_2N_2 на Pt³¹⁹. В последнем случае постулируется взаимодействие с переносом d -электрона металла на незанятую $2\pi^*$ -орбиталь адсорбата. Имеются данные по адсорбции NH_3 на W (100)³²⁰ $\emptyset-NH_2I$ на Au³²¹ H_2S , SO_2 на Ni^{259, 262}.

Спектры C_6H_6 , C_6H_5 , CH_3OH , C_2H_5OH , H_3CO , H_2O и NH_3 в газообразном состоянии и сконденсированных при 77 К на MoS_2 ³²² подтверждают предположение о равнозначности релаксационных сдвигов в различных системах. В общем тот же вывод можно сделать при рассмотрении физической адсорбции Xe на W(111)²⁷⁴ и Ni³²³, в спектрах внутренних и валентных уровней которых происходят одинаковые сдвиги по отношению к газовой фазе (1,1—1,3 эВ для Ni). Однако при исследовании возбужденного линией HeI спектра 5p-уровня Xe на грани (100) W³²⁴ наблюдалось сильное уширение сигнала 5p_{3/2}-подуровня, которое интерпретировано как следствие расщепления 5p_{3/2}-подуровня Xe под влиянием кристаллического поля. Таким образом, даже при физической адсорбции система уровней адсорбата может претерпевать неодинаковые возмущения.

б) Каталитические реакции на поверхности металлов

Методики измерения РФЭ- и УФЭ-спектров позволяют исследовать поверхностные реакции в двух режимах: 1) пропускание реакционной смеси над катализатором и сканирование спектров. Поскольку давления реагентов очень низкие ($<10^{-7}$ мм рт. ст.), не всегда могут быть достигнуты степени покрытия, достаточные для регистрации спектров ($\sim 0,05$ монослоя); 2) реакции в адсорбированном слое; в этом случае можно получить более высокую поверхностную концентрацию одного из компонентов. Очевидно, взаимодействие ряда адсорбатов с поверхностью, приводившее к химическому изменению адсорбата (например, к разложению NO , CH_3OH , дегидрированию C_2H_4 и др.), можно рассматривать как реакции в адсорбированном слое. Однако в цитируемых выше работах получены в основном качественные данные о строении адсорбционных комплексов. Кроме того, имеются исследования, в которых с помощью ФЭС изучена кинетика реакций и сделаны определенные заключения об их механизме. Это относится к работам, в которых изучены реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ^{281, 325, 326}, $\text{CO} + \text{O}_2$ ^{253, 259, 264, 327, 328}, $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{Co} + \text{NO}$ ^{256, 329}, $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ ²⁶⁵.

В работе²⁸¹, по-видимому, впервые сделана попытка изучить реакцию $\text{H}_2 + \text{O}_{2\text{адс}}/\text{Pt}$ непосредственно во время сканирования РФЭ-спектров. После адсорбции кислорода при 120 K ($E_{\text{cb}}[\text{O}(1s)] = 530,2$ эв) через систему пропускали ток H_2 (10^{-7} мм рт. ст.) и проводили линейный нагрев образца. При 140 K появлялся пик $\text{O}(1s)$ с $E_{\text{cb}} = 533$ эв (очевидно, $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$), что указывало на начало реакции, которая заканчивалась при 150 K. При 170 K исчезала линия с $E_{\text{cb}} = 533$ эв — десорбировалась вода. Изучена кинетика этой реакции и найдено уравнение, описывающее восстановление $\text{O}_{2\text{адс}}$. В отличие от этой реакции окисление адсорбированного H_2 протекало с гораздо меньшей скоростью, что объяснялось отравлением активных центров водородом. По данным^{325, 326} вероятность взаимодействия молекулы H_2 с молекулой $\text{O}_{2\text{адс}}$, приводившего к реакции при $\theta = 0,5$ и комнатной температуре на Pt, что составляет $\sim 0,7$, что в 10 раз выше величины, найденной в работе²⁸¹. Авторы^{325, 326} считают, что это расхождение вызвано неточностью измерения давления в работе²⁸¹.

При адсорбции CO на покрытой кислородом поверхности Ru (001) происходит изменение линий $\text{O}(1s)$, указывающее на совместную адсорбцию CO и O_2 , а затем вытеснение O_2 с поверхности (15—20% от исходного покрытия²⁵⁷). Предполагается, что часть CO реагирует с O_2 даже при низких температурах. Реакция окисления CO на Ir (111) изучена непосредственно во время записи спектров³²⁸. Результаты, полученные с помощью РФЭС, указывают на то, что реакция протекает по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда. По данным, полученным с помощью LEED, флеш-десорбции и УФЭ-спектроскопии, реакция окисления CO на Ir (111) может протекать и по механизму Или — Ридиля²⁶⁴.

При относительно низких температурах (<400 K) изучено взаимодействие $\text{CO} + \text{H}_2$ на поверхности Ni (111). По данным LEED, возникает (2×2) структура адсорбата³²³, хотя взаимодействие $\text{CO} + \text{H}_2$ еще незначительно и не приводит к изменению энергии валентных орбиталей. При низких степенях покрытия H_2 присутствует в β_1 -состоянии, а с увеличением степени покрытия переходит в β_2 -состояние. В этих условиях не обнаружено образования реакционных комплексов на поверхности и продуктов в газовой фазе. Взаимодействие H_2S с O_2 , адсорбированном на Pb, характеризует случай поверхностной реакции, приводящей к измене-

нию состояния элементов подложки²⁶⁵. Наблюдающиеся изменения в положении и интенсивности линий O (1s) и S (2p) являются основой для предположения о протекании реакции: $\text{PbO}_{\text{пов}} + \text{H}_2\text{газ} \rightarrow \text{PbS}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$.

в) Другие адсорбенты

Взаимодействие кислорода с базовыми и призматическими гранями графита изучено в работах^{330, 331}. При исследовании катализаторов, имеющих свойства полупроводников или изоляторов, встречаются определенные трудности, обусловленные зарядкой поверхности, возможностью более легкой модификации свойств поверхности под действием излучения по сравнению с металлами и др. Можно указать лишь на одну из первых попыток исследования адсорбции на чистой поверхности катализаторов. В работе³³² получены возбужденные с помощью линий He(I) спектры частично дегидратированной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) и поверхности после адсорбции H_2O . Предварительно образец очищали в O_2 , и по данным Оже-спектроскопии его поверхность была свободна от примесей. Имеется значительная разница между спектрами чистой поверхности и поверхности, покрытой H_2O . Расчет методом X_{α} -рассеянных волн хорошо согласуется с экспериментальным спектром. При этом выбрана модель кластера, согласно которой молекулы H_2O сильно связаны с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Количество УФЭ-исследований порошкообразных непроводящих образцов очень ограничено^{118, 156}. Работы, выполненные методом РФЭС, не в условиях «чистой поверхности», рассмотрены нами выше.

* * *

Проведенные к настоящему времени исследования демонстрируют высокую эффективность метода ФЭС для изучения вопросов катализа и адсорбции. Метод позволяет получать уникальную информацию о строении поверхностных слоев катализаторов, а также о природе адсорбционных комплексов. Несомненно, что с дальнейшим развитием теории метода и совершенствованием экспериментальной техники будет расширяться круг вопросов, решаемых с помощью ФЭС в этой области. Широкое применение ФЭС для изучения проблем катализа будет способствовать углублению наших знаний о природе каталитической активности твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Зигбан, K. Нордлинг, A. Фальман, O. Нордберг, K. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, T. Бергмарк, C. Карлссон, I. Линдгрен, B. Линдберг, Электронная спектроскопия, «Мир», М., 1971.
2. K. Siegbahn, K. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, H. Gelius, T. Bergmark, L. O'Werme, K. Manne, Y. Bayer, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publ., Amsterdam, 1969.
3. Ф. И. Вилесов, В. И. Клейменов, Ю. В. Чижов, в сб. Успехи фотопики, вып. 2, Изд. ЛГУ, Л., 1969.
4. А. Бейкер, Д. Беттеридж, Фотоэлектронная спектроскопия, «Мир», М., 1975.
5. В. И. Нефедов, Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Строение молекул и химическая связь, т. I, ВИНИТИ, М., 1973.
6. В. И. Нефедов, Координационная химия, I, 291 (1975).
7. В. И. Нефедов, Валентные электронные уровни химических соединений. Строение молекул и химическая связь, т. 3, ВИНИТИ, М., 1975.
8. D. M. Hercules, Anal. Chem., 44, 106 (1972); 46, 133 (1974); 48, 294 (1976).
9. Electron Spectroscopy, ed. D. A. Shirley, North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.
10. Proc. Internat. Conf. on ESCA 1974, Nature; J. Electron Spectroscopy, 5 (1974).
11. В. В. Немошканко, В. Г. Алешин, Электронная спектроскопия кристаллов, «Наукова Думка», Киев, 1975.
12. D. R. Penn, J. Electron Spectr., 9, 29 (1976).
13. L. Lindsay, W. E. Spicer, Там же, 3, 409 (1974).

14. M. Klasson, A. Berndsson, J. Hedman, R. Nilsson, R. Nyholm, C. Nordling, Там же, 3, 427 (1974).
15. C. J. Powell, Surf. Sci., 44, 29 (1974).
16. W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass, W. D. Robertson, Там же, 36, 661 (1973).
17. C. S. Fadley, Faraday Discuss. Chem. Soc., 60, 18 (1975).
18. S. Doniach, I. Lindau, W. E. Spicer, H. Winick, J. Vacuum Sci. Technol., 12, 1123 (1975).
19. U. Gelius, Phys. fenn. Suppl., 9, 290 (1974).
20. P. Biloen, R. Bouwman, Ned. Tijdschr. Natuurkd., 41, 196 (1975).
21. R. M. Friedman, Silic. Ind., 39, 247 (1974).
22. W. N. Delgass, T. R. Hughes, C. S. Fadley, Catal. Rev., 4, 179 (1971).
23. Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Проблемы кинетики и катализа, 16, 189 (1975).
24. J. J. McCarroll, Surf. Sci., 53, 297 (1975).
25. P. Canesson, C. Defosse, J. microsc. et spectrosc. electron, 1, 429 (1976).
26. J. C. Vedrine, Там же, 1, 285 (1976).
27. H. D. Hagstrum, J. E. Rowe, J. C. Tracy, Exp. Methods Catal. Res., 3, 41 (1975).
28. J. C. Brinen, J. Electron Spectr., 5, 377 (1974).
29. C. R. Brundle, Там же, 5, 291 (1974).
30. C. R. Brundle, Surf. Sci., 99, 48 (1975).
31. J. E. Demuth, D. E. Eastman, J. Vacuum Sci. Technol., 13, 283 (1976).
32. Faraday Discuss. Chem. Soc., 58 (1974).
33. Faraday Discuss. Chem. Soc., 60 (1975).
34. D. Menzel, J. Vacuum Sci. Technol., 12, 313 (1975).
35. A. D. Baker, M. A. Brisk, D. C. Liotta, Anal. Chem., 48, 281 (1976).
36. М. В. Гомоюнова, Ж. технич. физики, 47, 673 (1977).
37. R. W. Joyner, Surf. Sci., 63, 291 (1977).
38. G. Johansson, J. Hedman, A. Berndsson, M. Klasson, R. Nilsson, J. Electron Spectr., 2, 295 (1973).
39. P. H. Citrin, T. D. Thomas, J. Chem. Phys., 57, 4446 (1972).
40. Е. С. Шпиро, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1975.
41. V. I. Nefedov, Ya. V. Salin, G. Leonhart, R. Sheibe, J. Electron Spectr., 10, 121 (1977).
42. D. A. Hucknial, R. T. McKean, Appl. Phys. Letters, 20, 158 (1972).
43. E. H. Vakil, M. F. Ebel, Mikrochim. Acta, 1975, Suppl., 471.
44. P. M. A. Sherwood, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1791 (1976).
45. С. Г. Гагарин, А. А. Кричко, Е. С. Шпиро, А. Б. Воль-Эпштейн, Г. В. Антошин, Х. М. Миначев, Теор. эксп. химия, 14, 496 (1978).
46. D. A. Shirley, J. Vacuum Sci. Technol., 12, 280 (1976).
47. O. Johnson, Chem. Scripta, 8, 162 (1975); 8, 166 (1975).
48. J. C. Carver, G. K. Shweitzer, T. A. Carlson, J. Chem. Phys., 57, 973 (1972).
49. E.-K. Viinikka, S. Larsson, J. Electron Spectr., 7, 163 (1975).
50. M. A. Brisk, A. D. Baker, Там же, 7, 197 (1975).
51. G. A. Vernon, G. Stucky, T. A. Carlson, Inorg. Chem., 15, 278 (1976).
52. T. Novakov, Phys. Rev., B3, 2993 (1971).
53. K. S. Kim, R. E. Davis, J. Electron Spectr., 1, 251 (1973).
54. K. S. Kim, J. Electron Spectr., 3, 217 (1974).
55. D. C. Frost, A. Ishitani, C. A. McDowell, Mol. Phys., 24, 861 (1972).
56. J. Matienzo, L. Y. Yin, S. O. Grim, W. E. Swartz, Inorg. Chem., 12, 2762 (1973).
57. Y. G. Borod'ko, S. I. Vetchinkin, S. L. Zimont, I. N. Ivleva, Yu. M. Shul'ga, Chem. Phys. Letters, 47, 264 (1976).
58. M. S. Ioffe, Yu. G. Borod'ko, J. Electron Spectr., 11, 235 (1977).
59. A. J. Signorelli, G. F. Hayes, Phys. Rev., B8, 81 (1973).
60. T. A. Carlson, G. R. McGuire, J. Electron Spectr., 1, 163 (1973).
61. C. D. Wagner, Anal. Chem., 44, 1050 (1972).
62. V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, I. M. Band, M. B. Trzhaskovskaya, J. Electron Spectr., 2, 383 (1973).
63. V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, Y. V. Salyn, I. M. Band, M. B. Trzhaskovskaya, Там же, 7, 175 (1975).
64. J. H. Scofield, Там же, 8, 129 (1976).
65. A. Liebsch, Phys. Rev. Letters, 32, 1203 (1974).
66. J. W. Gadzuk, Surf. Sci., 53, 132 (1975).
67. C. A. Evans, Anal. Chem., 47, 818 (1975).
68. Y. Baer, Y. Bush, P. Coln, Rev. Sci. Instrum., 46, 466 (1975).
69. Б. В. Немошканенко, А. И. Сенкевич, В. Г. Алешин, ДАН СССР, 211, 1089 (1973).
70. Y. Baer, G. Bush, Phys. Rev. Letters, 31, 35 (1973).
71. J. C. Fuggle, L. M. Watson, D. J. Fabian, P. R. Norris, Solid State Commun., 13, 507 (1973).
72. Б. В. Немошканенко, В. Г. Алешин, Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 3 (1974).
73. D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709 (1972).

74. S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Letters, **41A**, 455 (1972).
75. S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. A. McFeely, D. A. Shirley, J. Chem. Phys., **61**, 2850 (1974).
76. S. Hüfner, G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, Chem. Phys. Letters, **24**, 527 (1974).
77. S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, Phys. Rev., **B8**, 4511 (1973).
78. О. И. Клюшников, В. А. Трофимова, К. М. Колобова, С. А. Немнонов, В. А. Трапезников, в сб. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, «Наукова Думка», Киев, 1977, стр. 37.
79. N. J. Shevchik, A. Goldman, J. Electron Spectr., **5**, 631 (1974).
80. R. Bouwman, P. Biloen, Surf. Sci., **41**, 348 (1974).
81. R. Holm, S. Storp, J. Electron Spectr., **8**, 139 (1976).
82. E. C. Shapiro, T. C. Ustina, B. C. Smirnov, B. M. Грязнов, Г. В. Антошин, X. M. Миначев, Изв. АН ССР, сер. хим., 1978, 763.
83. И. Линди, В. Е. Стайсер, Междунар. симпозиум по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Тезисы докладов, Киев, 1975.
84. A. Platau, L. L. Johansson, A. L. Hagström, S. E. Karlsson, S. B. M. Hagström, Surf. Sci., **63**, 153 (1977).
85. G. Ertl, K. Wandelt, Там же, **50**, 479 (1975).
86. G. Schön, S. T. Lundin, J. Electron Spectr., **1**, 105 (1973).
87. M. D. Rechtin, B. L. Averbuch, J. Phys. Chem. Solids, **36**, 893 (1975).
88. G. M. Bancroft, J. Adamsctal, Anal. Chem., **47**, 586 (1975).
89. T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **1975**, 298.
90. J. W. Rabalais, R. J. Colton, A. M. Guzman, Chem. Phys. Letters, **29**, 133 (1974).
91. J. Grimbrot, J. P. Bonnelle, Compt. rend., **C282**, 399 (1976).
92. K. S. Kim, T. J. O'Leary, N. Winograd, Anal. Chem., **45**, 2214 (1973).
93. K. S. Kim, N. Winograd, Chem. Phys. Letters, **19**, 209 (1973).
94. S. Evans, J. M. Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **1975**, 313.
95. W. G. Lang, B. D. Padalia и др. J. Electron Spectr., **5**, 207 (1974).
96. G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa, L. Porte, Analysis, **5**, 2 (1977).
97. K. Hirokawa, F. Honda, M. Oku, J. Electron Spectr., **6**, 333 (1975).
98. M. N. Colpaert, P. Clauws, L. Fiermans, J. Vennik, Surf. Sci., **36**, 513 (1973).
99. M. Oku, K. Hirokawa, Sh. Ikeda, J. Electron Spectr., **7**, 465 (1975).
100. M. Misono, Y. Nozawa, Y. Yoneda, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, prepr. A29.
101. J. P. Bonnelle, J. Grimbrot, A. D'Huysser, J. Electron Spectr., **7**, 151 (1975).
102. T. J. Chuang, C. R. Brundle, D. W. Rice, Surf. Sci., **59**, 413 (1976).
103. Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanako, Sh. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, 1163 (1973).
104. J. Grimbrot, D. 'Huysser, J. P. Bonnelle, J. P. Beaujels, J. Electron Spectr., **6**, 71 (1975).
105. K. S. Kim, Chem. Phys. Letters, **26**, 234 (1974).
106. G. Schön, Surf. Sci., **35**, 961 (1973).
107. A. Rosencwaig, G. K. Wertheim, J. Electron Spectr., **1**, 493 (1973).
108. N. C. McIntyre, M. G. Cook, Anal. Chem., **47**, 2208 (1975).
109. G. Schön, Acta Chim. Scand., **1973**, 27.
110. J. M. Thomas, M. J. Trickler, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, **1975**, 329.
111. G. C. Allen, M. T. Curtis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **16**, 1675 (1973).
112. A. Cimino, B. A. De Angelis, A. Luchetti, G. Minelli, J. Catal., **45**, 316 (1976).
113. D. M. Hercules, W. E. Swartz, Anal. Chem., **43**, 1774 (1971).
114. Е. Л. Апекарь, М. Г. Чудинов, А. М. Алексеев, О. В. Крылов, Сообщения по кинетике и катализу, **1**, 493 (1974).
115. A. Cimino, B. A. De Angelis, J. Catal., **36**, 11 (1975).
116. J. Haber, W. Marczewski, J. Stoch, L. Ungier, Ber. Bunsen. Gesellschaft, **79**, 970 (1975).
117. K. S. Kim, N. Winograd, J. Catal., **35**, 66 (1974).
118. J. Haber, J. Stoch, L. Ungier, J. Solid State Chem., **19**, 113 (1976).
119. R. J. Colton, J. W. Rabalais, Inorg. Chem., **15**, 236 (1976).
120. E. S. Shapiro, V. I. Avaev, G. V. Antoshin, M. A. Ryashentseva, Kh. M. Minachev, J. Catal., в печати.
121. L. Fiermans, R. Hoogewijs, J. Vennik, Surf. Sci., **47**, 1 (1975).
122. J. R. Lindsay, H. J. Rose, W. Schwartz, P. H. Watts, K. A. Rayburn, Appl. Spectr., **27**, 1 (1973).
123. D. S. Urch, M. Webber, J. microsc. et spectrosc. electron., **1**, 219 (1976).
124. V. I. Nefedov, N. P. Sergushin, Ja. V. Salin, J. Electron Spectr., **8**, 81 (1976).
125. В. И. Нефедов, Д. Гати, Б. Ф. Джуринский, Н. П. Сергушин, Я. В. Салынь, Ж. неорг. химии, **20**, 2307 (1975).
126. J. Haber, Z. Chemie, **1976**, 421.
127. Ya. Kaneko, Yu. Sugino, Nippon Kinzoku Gakkaishi, **41**, 375 (1977); С. А. **86** (1977), 197474.

128. Г. К. Боресков, П. А. Ждан, ДАН СССР, 224, 1348 (1975).
129. П. А. Ждан, III Междунар. симпозиум по гетерогенному катализу, Варна, 1975, препринт № 5.
130. M. Ōku, K. Hirokawa, J. Electron Spectr., 10, 103 (1977).
131. И. Н. Ивлева, Ю. М. Шульга, О. В. Крылов, В. А. Мартынюк, Ю. Г. Бородько, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 908.
132. T. Sugano, T. Ohta, H. Kuroda, Proc. II Int. Conf. on Solid Surfaces, Tokyo, 1974, p. 779.
133. Y. Okamoto, K. Adashi, T. Imanaka, Sh. Teranishi, Chem. Letters, 1974, 241.
134. P. K. Sharpe, J. C. Vickerman, M. H. Stacey, Proc. VI Int. Congr. on Catal., London, 1976, прерг. A14.
135. A. W. Miller, W. Atkinson, M. Barber, P. Swift, J. Catal., 22, 140 (1971).
136. А. А. Слинкин, Г. В. Антошин, М. И. Локтев, Е. С. Шпиро, С. Б. Никишенко, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2225.
137. P. Ratnasamy, J. Catal., 40, 137 (1975).
138. T. A. Patterson, J. C. Carver, D. E. Leyden, D. M. Hercules, J. Phys. Chem., 80, 1700 (1976).
139. R. M. Friedman, R. I. Declerck-Grimee, J. J. Fripan, J. Electron Spectr., 5, 437 (1974).
140. J. Grimbolt, J. P. Bonnelle, J. P. Beaujols, Там же, 8, 437 (1976).
141. J. Grimbolt, J. P. Bonnelle, Там же, 9, 449 (1976).
142. Y. Okamoto, H. Nakano, T. Shimokawa, T. Imanaka, Sh. Teranishi, J. Catal., 50, 447 (1977).
143. G. C. Stevenage, T. Edmonds, Там же, 44, 488 (1976).
144. G. C. Stevenage, T. Edmonds, Там же, 37, 544 (1975).
145. P. Ratnasamy, Proc. Indian Nat. Sci. Acad., A41, 532 (1975).
146. P. Canesson, B. Delmon, G. Delvaux, P. Grange, J. M. Zabala, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, прерг. B32.
147. P. Canesson, P. Grange, Compt. rend., C281, 757 (1975).
148. K. T. Ng, D. M. Hercules, J. Phys. Chem., 80, 2094 (1975).
149. F. E. Massoth, J. Catal., 30, 204 (1973).
150. J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, J. Catal., 15, 179 (1969).
151. G. C. A. Schuit, B. C. Gates, AIChEJ, 19, 417 (1973).
152. Ю. М. Шульга, И. Н. Ивлева, М. В. Шиманская, Л. Я. Марголис, Ю. Г. Бородько, Ж. физ. химии, 69, 2976 (1975).
153. Ю. М. Шульга, Л. Н. Карклинь, М. В. Шиманская, Л. Я. Марголис, Ю. Г. Бородько, Там же, 51, 1234 (1977).
154. Ю. М. Шульга, М. Ю. Кутырев, Б. В. Розентуллер, Т. М. Качалина, Л. Я. Марголис, ДАН СССР, 231, 152 (1976).
155. I. Matsuura, M. W. J. Wolfs, J. Catal., 37, 174 (1975); M. W. J. Wolfs, J. H. C. Van Hoof, Proc. I Int. Sympos. on Scientific Base of Preparation of Heterogeneous Catalysts, Bruxell, 1976, commun. B3.
156. B. Grzybowska, J. Haber, W. Marezewski, L. Ungier, J. Catal., 42, 327 (1976).
157. D. W. Whan, M. Barber, P. Swift, Chem. Commun., 1972, 198.
158. H. Vinik, M. Ebel, Z. Phys. Chem., 99, 145 (1976).
159. A. Wolberg, J. L. Ogilvie, J. F. Roth, J. Catal., 19, 86 (1970).
160. P. Biloen, G. T. Poit, Там же, 30, 169 (1973).
161. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Г. В. Антошин, В. В. Засыпкин, Е. С. Шпиро, Г. Г. Щибяя, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 549.
162. Y. Okamoto, M. Fujii, I. Imanaka, Sh. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 859 (1976).
163. B. A. De Angelis, J. Electron Spectr., 9, 81 (1976).
164. S. A. Best, R. G. Squires, R. A. Walton, J. Catal., 47, 292 (1977).
165. F. P. J. M. Kerkhof, H. J. Reitsma, J. A. Moulijn, React. Kinet. Catal. Letters, 7, 15 (1977).
166. O. Pitton, C. K. Jorgensen, H. Berthou, Chem. Phys. Letters, 40, 357 (1976).
167. J. Escard, Compt. rend., C 274, 1645 (1972).
168. C. Leclerc, J. P. Contour, G. Pannetier, Ann. Chem., 3, 221 (1974).
169. J. Escard, B. Pontvianne, J. P. Contour, J. Electron Spectr., 6, 17 (1975).
170. P. N. Ross, K. Kinoshita, P. Stonehart, J. Catal., 32, 163 (1974).
171. M. G. Mason, L. J. Derenser, S.-T. Lee, Phys. Rev. Letters, 39, 288 (1977).
172. J. Escard, B. Pontvianne, M. T. Chenebaux, J. Cosyns, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 349.
173. R. Bouwman, P. Biloen, J. Catal., 48, 209 (1977).
174. Ю. И. Ермаков, М. С. Ноффе, Ю. А. Рындин, Б. Н. Кузнецов, Кинетика и катализ, 16, 807 (1975).
175. M. S. Ioffe, B. N. Kuznetsov, Yu. A. Ryndin, Yu. I. Yermakov, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, прерг. A5.
176. M. S. Ioffe, Yu. M. Shul'ga, Yu. A. Ryndin, B. N. Kuznetsov, A. N. Startsev, Yu. G. Borod'ko, Yu. I. Yermakov, React. Kinet. Catal. Letters, 4, 229 (1976).

177. Y. Iwasawa, S. Ogasawara, IV Soviet-Japan Catal. Seminar, 1977, Prepr. 13.
178. Yu. M. Shul'ga, A. N. Startsev, Yu. I. Ermakov, B. N. Kuznetsov, Yu. G. Borod'ko, React. Kinet. Catal. Letters, 6, 377 (1977).
179. J. C. Brinen, Acc. Chem. Res., 2, 86 (1976).
180. M. G. Mason, R. C. Baetzold, J. Chem. Phys., 64, 271 (1977).
181. J. F. Hamilton, J. Vacuum Sci. Technol., 13, 319 (1976).
182. T. Imanaka, K. Kaneda, Sh. Teranishi, M. Terasawa, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, Prepr. A41.
183. A. W. Meerbeek, A. Jelli, J. J. Fripiat, J. Catal., 46, 320 (1977).
184. P. J. Angevine, W. N. Delgass, J. C. Vartuli, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, prepr. B1.
185. J. C. Brinen, L. Schmitt, W. R. Doghman, P. A. Achorn, L. A. Siegel, W. N. Delgass, J. Catal., 40, 295 (1975).
187. N. S. McIntyre, N. H. Sagert, R. M. L. Pouteau, W. G. Proctor, Canad. J. Chem., 51, 1670 (1973).
188. J. S. Brinen, J. L. Schmitt, J. Catal., 45, 277 (1976).
189. D. Briggs, J. Electron Spectr., 9, 487 (1976).
190. J. F. Tempere, D. Delafosse, Chem. Phys. Letters, 33, 95 (1975).
191. J. F. Tempere, D. Delafosse, J. P. Contour, Adv. Symposium Ser., 40, 76 (1977).
192. C. Defosse, B. Delmon, P. Canesson, Там же, 40, 86 (1977).
193. J. Finster, P. Lorens, Chem. Phys. Letters, 50, 223 (1977).
194. H. Vinek, H. Noller, M. Ebel, Z. Phys., 103, 325 (1976).
195. H. Vinek, H. Noller, M. Ebel, K. Schwars, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, 734.
196. C. Defosse, P. Canesson, B. Delmon, J. Phys. Chem., 80, 1028 (1976).
197. C. Defosse, P. Canesson, React. Kinet. Catal. Letters, 3, 161 (1975).
198. X. M. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Я. И. Исаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2131.
199. X. M. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Т. А. Новрузов, Там же, 1973, 2134.
200. X. M. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Там же, 1974, 1015.
201. X. M. Миначев, А. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Металлофизика, 1975, 55.
202. X. M. Миначев, Г. В. Антошин, Ю. А. Юсифов, Е. С. Шпиро, в сб. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, «Наукова Думка», Киев, 1977, стр. 99.
203. Kh. M. Minachev, G. V. Antoshin, E. S. Shpiron, Yu. A. Yusifov, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, prepr. B2.
204. Kh. M. Minachev, G. V. Antoshin, Yu. A. Yusifov, E. S. Shpiron, React. Kinet. Catal. Letters, 4, 137 (1976).
205. A. A. Слинкин, Г. В. Антошин, М. И. Локтев, Е. С. Шпиро, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Ю. А. Юсифов, Х. М. Миначев, Кинетика и катализ, 19, 754 (1978).
206. J. C. Vedrine, M. Dufaux, C. Naccache, B. Imelik, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1978, 440.
207. C. Defosse, R. M. Friedman, J. Fripiat, Bull. Soc. Chim. France, 1975, 1513.
208. M. A. Ряшенцева, В. И. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1642.
209. В. И. Нефедов, Н. П. Серушин, М. А. Ряшенцева, ДАН СССР, 213, 600 (1973).
210. R. J. M. Griffiths, E. L. Evans, J. Catal., 36, 413 (1975).
211. L. H. Bennet, J. R. Cuthill, A. J. McAlister, N. E. Erickson, R. E. Watson, Science, 184, 563 (1974).
212. J. J. Carberry, G. C. Kuczynski, Nature Phys. Sci., 1972, 235.
213. J. J. Carberry, G. C. Kuczynski, E. Martinez, J. Catal., 26, 247 (1972).
214. J. S. Brinen, A. Melera, J. Phys. Chem., 76, 2525 (1972).
215. Kh. M. Minachev, G. V. Antoshin, Yu. A. Yusifov, E. S. Shpiron, Adv. Symposium Ser., 40, 559 (1977).
216. K. Sakurai, Y. Okamoto, T. Imanaka, Sh. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1732 (1976).
217. D. W. Johnson, P. K. Gallaher, G. K. Wertheim, E. M. Vogel, J. Gatal., 48, 87 (1977).
218. E. J. Marak, A. J. Moffat, M. A. Woldrop, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, 1976, London, prepr. A28.
219. X. M. Миначев, Я. И. Исаков, Г. В. Антошин, В. П. Калинин, Е. С. Шпиро, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2537.
220. А. Л. Лапидус, В. В. Мальцев, Е. С. Шпиро, Г. В. Антошин, В. И. Гаранин, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2454.
221. Т. С. Устинова, Е. С. Шпиро, В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, Г. В. Антошин, Х. М. Миначев, Там же, 1976, 441.
222. Т. С. Устинова, В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Ф. А. Онводи, В. И. Шимулис, Х. М. Миначев, Сообщ. по кинетике и катализу, в печати.

223. *J. P. Contour, G. Mouvier, M. Hoogewys, C. Leclere, J. Catal.*, **48**, 217 (1977).
224. Б. Н. Кузнецов, В. Л. Кузнецов, М. Мак-Лаури, М. С. Иоффе, Ю. И. Ермаков, III Советско-Японский семинар по катализу, 1975, Алма-Ата, препринт 21.
225. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Е. П. Белanova, Е. С. Шпиро, Н. А. Овчинникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2647.
226. *J. Haber, W. Marchewski, J. Stoch, L. Ungier, Proc. VI Int. Congr. on Catalysis*, London, 1976, prepr. B22.
227. *W. Dianis, J. E. Lester, Surf. Sci.*, **43**, 602 (1974).
228. *J. P. Contour, G. Mouvier, J. Catal.*, **40**, 342 (1975).
229. *T. Kawai, M. Soma, Y. Matsumoto, J. Onishi, K. Tamara, Chem. Phys. Letters*, **37**, 378 (1976).
230. *T. E. Madey, J. T. Yates, N. E. Erickson*, Там же, **19**, 487 (1973).
231. *J. T. Yates, T. E. Madey, N. E. Erickson, Surf. Sci.*, **43**, 257 (1974).
232. *R. W. Joyner, M. W. Roberts, Chem. Phys. Letters*, **29**, 447 (1974).
233. *J. M. Baker, D. E. Eastman, J. Vacuum Sci. Technol.*, **28**, 516 (1974).
234. *S. J. Atkinson, C. R. Brundle, M. W. Roberts, Chem. Phys. Letters*, **24**, 175 (1974).
235. *A. M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkelberg*, Там же, **10**, 223 (1973).
236. *J. W. Linnet, D. L. Perry, W. F. Egelhoff*, Там же, **36**, 331 (1975).
237. *B. Feuerbacher, Surf. Sci.*, **47**, 115 (1975).
238. *J. T. Yates, A. E. Madey, N. S. Erickson, S. D. Worley, Chem. Phys. Letters*, **39**, 113 (1976).
239. *S. J. Atkinson, C. R. Brundle, M. W. Roberts*, Там же, **2**, 105 (1973).
240. *S. J. Atkinson, C. R. Brundle, M. W. Roberts, Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 63 (1974).
241. *C. R. Brundle, J. Electron. Spectr.*, **7**, 484 (1975).
242. *T. A. Clarke, K. Mason, M. Tescari, Proc. Roy. Soc., A331*, 321 (1972).
243. *P. R. Norton, Surf. Sci.*, **44**, 624 (1974).
244. *P. R. Norton*, Там же, **47**, 98 (1975).
245. *P. R. Norton, P. J. Richards*, Там же, **49**, 567 (1975).
246. *P. Biloen, A. A. Holscher, Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 107 (1974).
247. *T. A. Clarke, I. D. Gay, R. Mason, Chem. Phys. Letters*, **27**, 172 (1974).
248. *H. P. Bonzel, T. E. Fisher, Surf. Sci.*, **51**, 213 (1975).
249. *P. R. Norton, R. L. Tapping, Chem. Phys. Letters*, **38**, 207 (1976).
250. *W. E. Spicer, D. M. Collins, J. B. Lee, Surf. Sci.*, **55**, 389 (1976).
251. *J. C. Fuggle, T. E. Madey, M. Steinkelberg, D. Menzel, Chem. Phys. Letters*, **33**, 233 (1975).
252. *J. C. Fuggle, T. E. Madey, M. Steinkelberg, D. Menzel, Phys. Letters*, **A51**, 163 (1975).
253. *J. C. Fuggle, T. E. Madey, M. Steinkelberg, D. Menzel, Surf. Sci.*, **52**, 521 (1975).
254. *J. C. Fuggle, M. Steinkelberg, D. Menzel, Chem. Phys.*, **11**, 307 (1975).
255. *J. C. Fuggle, E. Umcach, P. Feulner, D. Menzel, Surf. Sci.*, **64**, 69 (1977).
256. *H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 116 (1974).
257. *J. Küppers, H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, Proc. II Int. Conf. Solid Surfaces*, Tokyo, 1974, p. 255.
258. *T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman, J. L. Frecouf, Solid State Commun.*, **17**, 391 (1975).
259. *P. J. Page, D. L. Trimm, P. W. Williams, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1974, 1769.
260. *P. R. Norton, R. L. Tapping, J. W. Goodall, Chem. Phys. Letters*, **41**, 246 (1976).
261. *R. W. Joyner, M. W. Roberts, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1974, 1819.
262. *C. R. Brundle, A. F. Carley, Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 51 (1975).
263. *T. R. Rhodin, G. Broden, Surf. Sci.*, **60**, 466 (1976).
264. *J. Küppers, A. Plagge, J. Vacuum Sci. Technol.*, **13**, 259 (1976).
265. *K. Kishi, M. W. Roberts, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1975, 1715.
266. *K. Y. Yu, W. E. Spicer, J. Lindau, P. Pianetta, S. F. Lin, Surf. Sci.*, **57**, 157 (1976).
267. *H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, Solid State Commun.*, **17**, 613 (1975).
268. *D. E. Eastman, Solid State Commun.*, **10**, 933 (1972).
269. *R. B. Moes, M. W. Roberts, J. Catal.*, **49**, 216 (1977).
270. *T. E. Madey, J. T. Yates, N. E. Erickson, Surf. Sci.*, **43**, 526 (1974).
271. *H. P. Bonzel, G. Pirug, Surf. Sci.*, **62**, 45 (1977).
272. *G. Pirug, H. P. Bonzel, J. Catal.*, **50**, 64 (1977).
273. *P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, W. F. Egelhoff, W. N. Weinberg*, Там же **45**, 281 (1976).
274. *J. T. Yates, N. E. Erickson, Surf. Sci.*, **44**, 489 (1974).
275. *K. Kishi, I. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2531 (1974).
276. *Г. К. Боресков, П. А. Ждан*, ДАН СССР, **225**, 112 (1975).
277. *F. Honda, K. Hirokawa, J. Electron Spectr.*, **8**, 199 (1976).
278. *A. M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkelberg, Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 47 (1974).

279. J. C. Fuggle, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **53**, 21 (1975).
280. A. Barric, A. M. Bradshaw, *Phys. Letters*, **55A**, 306 (1975).
281. P. R. Norton, *J. Catal.*, **36**, 211 (1975).
282. P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, A. I. Boronin, W. F. Egelhoff, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **61**, 25 (1976).
283. J. C. Fuggle, D. Menzel, *Chem. Phys. Letters*, **33**, 37 (1975).
284. K. S. Kim, N. Winograd, *Surf. Sci.*, **43**, 625 (1974).
285. C. R. Brundle, A. F. Carley, *Chem. Phys. Letters*, **31**, 432 (1975).
286. A. Nishijima, Y. Niikei, M. Kudo, H. Kamada, *Proc. II Int. Conf. Solid Surfaces*, Tokyo, 1974, p. 93.
287. N. G. Krishnan, W. N. Delgass, W. D. Robertson, *Surf. Sci.*, **57**, 1 (1976).
288. E. L. Evans, J. M. Thomas, M. Baker, R. J. M. Griffiths, *Surf. Sci.*, **38**, 245 (1973).
289. S. Evans, E. L. Evans, D. E. Parry, M. J. Tricker, M. J. Walters, J. M. Thomas, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 97 (1974).
290. S. Evans, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1974**, 1044.
291. S. Evans, D. E. Parry, J. M. Thomas, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 71 (1975).
292. G. G. Tibbets, J. M. Burkstrand, J. Ch. Tracy, *Phys. Rev.*, **B15**, 3652 (1977).
293. M. J. Braithwaite, R. W. Joyner, M. W. Roberts, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 89 (1975).
294. K. Kosaku, I. Shigero, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 341 (1973).
295. J. K. Gimzewski, B. D. Padalia, S. Affrossman, L. M. Watson, D. J. Fabian, *Surf. Sci.*, **62**, 386 (1977).
296. D. Briggs, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 81 (1975).
297. R. A. Powell, W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, **55**, 681 (1976).
298. J. C. Fuggle, L. M. Watson, D. J. Fabian, S. Affrossman, *Surf. Sci.*, **49**, 61 (1975).
299. B. D. Padalia, J. K. Gimzewski, S. Affrossman, W. C. Lang, J. M. Watson, D. J. Fabian, Там же, **61**, 468 (1976).
300. R. W. Joyner, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 246 (1974).
301. W. F. Egelhoff, J. W. Lennet, D. L. Perry, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 35 (1974).
302. B. Feuerbacher, *Surf. Sci.*, **47**, 115 (1975).
303. C. R. Brundle, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **13**, 301 (1976).
304. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *J. Catal.*, **49**, 18 (1977).
305. B. Feuerbacher, *Phys. Rev.*, **B8**, 4890 (1972).
306. P. E. Gregory, P. Chye, H. Sunami, W. E. Spicer, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3525 (1975).
307. K. A. Kress, G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1639 (1972).
308. J. E. Demuth, D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B13**, 1523 (1976).
309. N. Rösch, T. N. Rhodin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 29 (1974).
310. K. Y. Yu, W. E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta, S. L. Lin, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **13**, 277 (1976).
311. G. Broden, Th. R. Rhodin, W. Copehart, *Surf. Sci.*, **61**, 143 (1976).
312. Ch. Brucker, Th. R. Rhodin, *J. Catal.*, **47**, 214 (1977).
313. P. J. Page, P. W. Williams, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 80 (1974).
314. T. A. Clarke, I. B. Gay, R. Mason, *Chem. Commun.*, **1974**, 331.
315. T. A. Clarke, I. D. Gay, B. Law, R. Mason, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **60**, 119 (1975).
316. W. F. Egelhoff, J. W. Linnet, D. L. Perry, Там же, **60**, 127 (1975).
317. H. Lüth, G. W. Rubloff, W. D. Grobman, *Surf. Sci.*, **63**, 325 (1977).
318. R. W. Joyner, M. W. Roberts, *Proc. Roy. Soc. A350*, 107 (1976).
319. H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschke, *Chem. Phys. Letters*, **46**, 571 (1977).
320. K. Schoenhammer, *Solid. State Commun.*, **22**, 51 (1977).
321. L. Balsenc, H. Berthou, C. K. Jorgensen, *Chimia*, **29**, 64 (1975).
322. K. Y. Yu, J. C. McNamein, W. E. Spicer, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **12**, 286 (1975).
323. R. J. Tapping, P. R. Norton, *Chem. Phys. Letters*, **41**, 252 (1976).
324. R. J. Waclawski, J. K. Herbst, *Phys. Rev. Letters*, **35**, 1594 (1975).
325. D. M. Collins, J. B. Lee, W. E. Spicer, Там же, **35**, 592 (1975).
326. D. M. Collins, J. B. Lee, W. E. Spicer, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **13**, 266 (1976).
327. T. V. Vorburger, D. R. Sandstrom, B. J. Waclawski, *Surf. Sci.*, **60**, 211 (1976).
328. P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, W. F. Egelhoff, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **61**, 377 (1976).
329. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Proc. VI Int. Congr. on Catalysis*, London, 1976, prep. A33.
330. J. M. Thomas, E. L. Evans, M. Barber, P. Swift, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1875 (1971).
331. M. Barber, E. L. Evans, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Letters*, **18**, 423 (1973).
332. D. B. Almy, D. C. Foyt, J. M. White, *J. Electron Spectr.*, **11**, 129 (1977).