

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.183

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Блăговещенская И. Н.

Рассмотрены результаты квантовохимических исследований механизма образования адсорбционной связи металл — водород и растворения водорода в металлах VIII группы и данные экспериментальных исследований хемосорбционных свойств металлов подгруппы железа по отношению к водороду. Показано, что экспериментально найденные закономерности изменения прочности связи и содержания различных форм хемосорбированного водорода находятся в соответствии с результатами квантовохимических расчетов.

Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Природа адсорбционной связи металл — водород	177
III. Растворение водорода в металлах	184

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал в области исследования адсорбции водорода на переходных металлах [1—8]. Однако ряд вопросов, связанных с природой адсорбционной связи, структурой поверхностных центров и др., до настоящего времени остается открытым. Применение современных физических методов исследования (дифракция медленных электронов (ДМЭ), УФ-спектроскопия, спектроскопия потерь энергии (СПЭ) и др.), а также квантовохимических методов к изучению процесса взаимодействия водорода с переходными металлами позволило приблизиться к пониманию механизма хемосорбции водорода и связи адсорбционной способности металлов с их электронным строением.

Рассмотрим работы последних лет, освещающие роль *d*- и *sp*-электронов в адсорбции водорода, влияние структуры активного центра на хемосорбцию водорода и некоторые модели диссоциативной хемосорбции водорода на *3d*-переходных металлах.

II. ПРИРОДА АДСОРБЦИОННОЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛ — ВОДОРОД

1. Роль *d*- и *sp*-электронов в адсорбции водорода на *3d*-металлах

В первых работах, предлагающих модели поверхностно активных центров при хемосорбции водорода на переходных металлах [6, 9, 10], принималось, что в адсорбции водорода участвуют только *d*-электроны,

причем пространственная направленность и расщепление d -орбиталей по энергиям сохраняются для поверхностных атомов металла (использовалась модель электронной структуры переходных металлов Гуденафа [11]). Была показана возможность образования нескольких типов активных центров хемосорбции на кристаллографических гранях (111), (110) и (100) монокристаллов никеля и платины за счет выхода на поверхность соответствующих e_g - или t_{2g} -орбиталей.

Моделирование адсорбционных комплексов в соответствии с теорией электронной структуры переходных металлов Гуденафа дает удовлетворительные корреляции рассчитанных значений кинетических и термодинамических параметров адсорбции с экспериментальными. Однако многочисленные данные об изменении электронного состояния атомов металла и водорода в процессе хемосорбции, полученные в последнее десятилетие с использованием современных физических и квантовохимических методов исследования, свидетельствуют об участии в образовании связи $H-M$ не только d -, но и sp -орбиталей переходных металлов [12—28].

Остановимся на анализе основных результатов исследования адсорбции водорода на переходных металлах, полученных с помощью кластерных моделей адсорбции [12, 13] и полуэмпирических методов расчета, учитывающих вклад в образование связи $H-M$ как d -, так и sp -орбиталей металлов.

Расчеты энергии адсорбции молекулы водорода расширенным методом Хюккеля (PMX) на кластере, образованном двумя соседними атомами в решетке металла ($M=Cu, Ni$), показали, что следствием взаимодействия $1s$ -орбиталей молекулы водорода с $3d_z^2$ -орбиталями Ni_2 является безактивационная диссоциация молекулы водорода с последующей локализацией атомов H на $3d_z^2$ -центрах никеля; $4s$ -орбитали никеля и меди могут образовывать связи только с атомами водорода [14].

Одновременное участие $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -электронов атома никеля в процессе хемосорбции атомарного водорода с учетом влияния ближайших соседних атомов металла в решетке рассматривалось с использованием метода PMX в работах [15] ($3d$ - и $4s$ -электроны) и [16, 17] ($3d$ -, $4s$ -, $4p$ -электроны). Рассчитывалась адсорбция на поверхностных кластерах, состоящих из 8, 9 или 10 атомов никеля, расположенных таким образом, чтобы атом металла, участвующий во взаимодействии с водородом, имел полное ближайшее окружение, соответствующее его положению на гранях (100), (110) или (111) гранецентрированной кубической (г.ц.к.) решетки. Наиболее удовлетворительное совпадение расчетных величин с экспериментально определенными энергиями связи $H-M$ (290 кДж/моль [29]) наблюдалось при учете одновременного вклада во взаимодействие как $3d$ -, так и $4s$ -поверхностных состояний атома никеля [15]. Заселенность $3d_z^2$ -орбитали атома никеля, непосредственно принимающего участие во взаимодействии с атомом водорода, изменялась в процессе адсорбции от 1,904 до 0,972, а $4s$ -орбитали — от 0,468 до 0,368. Изменения заселенностей $3d_{x^2-y^2}$ -, $3d_{xy}$ -, $3d_{xz}$ - и $3d_{yz}$ -, а также $4p$ -орбиталей данного атома и $3d$ -, $4sp$ -орбиталей атомов металла, окружающих активный центр, оказались незначительными для всех рассмотренных типов кластеров [15—17].

Преимущественное участие $4s$ -орбиталей Ni в образовании связи с молекулярными формами водорода показано в [18]. При расчете полуэмпирическим методом МО ЛКАО адсорбции молекулы водорода на центре, образованном двумя соседними атомами никеля (длина связи $Ni-Ni$ равна 2,49 Å), с учетом вклада в связь $1s$ -орбитали водорода и $3d_z^2$ - и $4s$ -орбиталей металла, на энергетической поверхности процесса диссоциативной хемосорбции выявляются три состояния, отвечающие двум и молекулярным [18, 30] и одной атомарной [18] формам хемосорбции. В случае участия во взаимодействии H_2-M_2 только $3d$ -орбиталей никеля обнаружено одно состояние, соответствующее адсорбции атомарного водорода [18].

Методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП) показано, что независимо от структуры кристаллографической

граница степень участия $4s$ -орбиталей в образовании связи значительно выше, чем $3d$ -орбиталей [20].

Расчеты изменения плотности поверхностных d - и sp -состояний переходных металлов ($M = Ni, Pd, W$) в кластере M_n со структурой (100) г. ц. к. решетки в процессе хемосорбции атомарного водорода, выполненные в рамках дискретного вариационного метода X_α , позволили сделать некоторые заключения о механизме взаимодействия атома водорода с поверхностью металла [19]. При приближении атома водорода к кластеру N_n вследствие кулоновского взаимодействия с кластером энергия $1s$ -уровня атома водорода значительно понижается и приближается к энергиям $4sp$ -уровней никеля. В связи с этим взаимодействие $1s$ -орбитали атома водорода в первую очередь происходит с молекулярной орбиталью кластера Ni_n , расположенной у дна валентной зоны и включающей главным

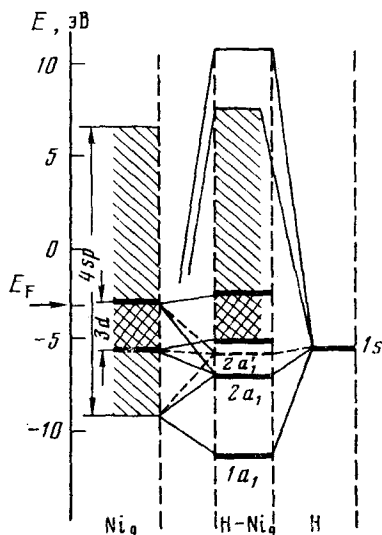


Рис. 1

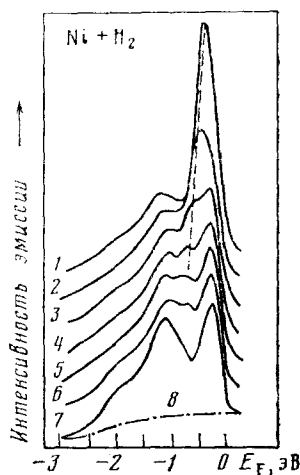


Рис. 2

Рис. 1. Схематическая диаграмма взаимодействия $1s$ -орбитали атома водорода с $4sp$ - и $3d$ -орбиталями кластера Ni_9 [19] (E_F — уровень Ферми)

Рис. 2. Фотоэлектронные спектры грани (111) монокристалла никеля при различном заполнении поверхности водородом [34]: 1 — исходный образец; 2 — образец, выдержанный в H_2 при 0,2 лэнгмюра; 3 — при 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — 1,0; 7 — 1,2 и 8 (спектр, соответствующий полному насыщению поверхности водородом) — 10,0 лэнгмюр (1 лэнгмюр = 10^{16} мм рт. ст.·с). Пунктиром показан сдвиг поверхностных состояний при увеличении степени заполнения поверхности

образом $4s$ - и $4p$ -орбитали атома никеля (рис. 1). В результате образуются два новых уровня: связывающий $1a_1$ и гипотетический антисвязывающий $2a_1'$; последний взаимодействует с $3d$ -орбиталями никеля, что приводит к возникновению в валентной зоне кластера уровня $2a_1$ (с энергией на ~ 4 эВ ниже уровня Ферми), характерного для связи $H-M$ [19]. Образование нового уровня, расположенного на 5,9 эВ (Ni [31]) и $\sim 5,6$ эВ (Fe [32]) ниже уровня Ферми, было обнаружено при исследовании адсорбции водорода методом УФ-спектроскопии.

Как результат образования в валентной зоне металла антисвязывающего $2a_1'$ -уровня, возникающего за счет взаимодействия $1s(H)$ - и $4s(Ni)$ -состояний [19] (см. рис. 1), заселенность связи $Ni-Ni$ приобретает отрицательное значение, что приводит к отталкиванию соседних атомов никеля и к ослаблению связи $M-M$ в решетке. Следует отметить, что при расчетах адсорбции водорода на Pd и W [19] в валентной зоне кластера $H-M_n$ отмечается образование только связывающего уровня; это обусловлено различиями в электронной структуре Ni (нижние занятые уровни энергии $3d$ -зоны располагаются значительно выше дна $4sp$ -

зоны) и Pd (положение дна $4d$ - и $5sp$ -зон совпадает). Эти данные находятся в хорошем согласии с тем фактом, что гидрид никеля, в отличие от гидрида палладия, нестабилен [19].

Участие как d -, так и sp -поверхностных состояний переходных металлов в образовании связи Н—М обнаружено также экспериментально при исследовании состояния поверхности твердого тела в процессе адсорбции водорода [33—36]. Применение метода ЯМР [33] к исследованию адсорбции водорода на поликристаллических Cu, Pt и W позволило выявить два адсорбционных состояния на поверхности образцов Pt и W, характеризующихся различной величиной и направленностью резонансного сдвига, и одно адсорбционное состояние для Cu; последнее является следствием участия в образовании связи Н—М только $4s$ -орбиталей металла.

Сопоставление направленности резонансных сдвигов при адсорбции водорода на Pt и W с данными, полученными для Cu [33], указывает на участие как $5d$ -, так и $6s$ -электронов в образовании связи Н—М. В случае Pt вклад $5d$ -состояний в образование обоих типов адсорбции значительно превышает вклад $6s$ -состояний, тогда как в случае W преобладающее участие $5d$ -орбиталей отмечено лишь для одного, менее подвижного (т. е. более прочно связанного) адсорбционного состояния.

Доминирующая роль $4sp$ -состояний металла в образовании связи Н—М обнаружена при исследовании адсорбции водорода на грани (111) монокристалла никеля с применением фотоэлектронной спектроскопии [34]. Сравнение спектров фотоэмиссии, полученных при последовательном уменьшении степени заполнения поверхности никеля водородом (рис. 2), указывает на сдвиг поверхностных состояний металла в область более высоких энергий и их постепенное затухание в диапазоне энергий, соответствующих $4sp$ -зоне Ni (\sim на 0,25—0,50 эВ ниже уровня Ферми, см. рис. 2). В то же время поверхностные $3d$ -состояния никеля с увеличением времени экспозиции образца в водороде практически не претерпевают никаких изменений [34].

Преобладающее участие sp -орбиталей в случае Ni [34, 36] и d -орбиталей в случае Pt, Pd [33] в образовании связи Н—М авторы работ [33, 34] связывают с различиями в электронной структуре этих металлов.

Энергия связи Н—М, по данным квантовохимических исследований, определяется степенью участия поверхностных d - и sp -состояний металла во взаимодействии с водородом, что в свою очередь задается строением активного центра хемосорбции [15—17, 20, 22]. Из полученных с помощью расширенного метода Хюккеля расчетных данных о степени участия валентных $3d$ - и $4s$ -электронов в процессе адсорбции атомарного водорода на разных кристаллических гранях никеля следует, что роль $4s$ -орбиталей металла увеличивается с ростом прочности связи Н—М, тогда как вклад $3d_z^2$ -орбиталей более значителен при слабых взаимодействиях с водородом: так, заселенность перекрывания $1s$ -орбитали атома водорода с $3d_z^2$ - и $4s$ -орбиталями никеля в ряду граней (110), (100), (111) (по мере уменьшения прочности связи) меняется следующим образом: 0,0452; 0,0526; 0,0600 для $3d_z^2$ -орбиталей и 0,1589; 0,1479; 0,1399 для $4s$ -орбиталей [15].

Такие же закономерности наблюдаются при хемосорбции молекулярного водорода [21]. При слабой хемосорбции молекулы водорода (большая длина связи Н—Ni и малая Н—Н) в случае периодической модели поверхности (идеальная кристаллическая решетка, включающая 250 атомов, со структурой г. ц. к., грань (100)) наибольший вклад в образование связи вносят $3d$ -орбитали никеля (табл. 1), тогда как с ростом прочности связи Н—Ni отмечается преобладающее участие в адсорбции $4sp$ -состояний металла. Для кластерной модели хемосорбции независимо от размера частицы $3d$ -состояния металла вносят меньший вклад в образование связи по сравнению с $4sp$ -состояниями (табл. 1). Вклад d -или sp -орбиталей металла во взаимодействие с водородом определяется строением активного центра хемосорбции [15—17, 22, 25, 37].

Вклад поверхностных $3d$ - и $4sp$ -состояний никеля в образование связи H_2-M [21] *

$r(\text{Ni}-\text{H}),$ Å	$r(\text{H}-\text{H}),$ Å	Заселенность связи Ni—H		$r(\text{Ni}-\text{H}),$ Å	$r(\text{H}-\text{H}),$ Å	Заселенность связи Ni—H	
		3d	4sp			3d	4sp
Периодическая модель поверхности				Кластер Ni ₈			
2,0	0,74	0,410	—1,355	2,0	1,20	2,015	5,147
2,0	1,00	1,027	—0,010	Кластер Ni ₁₄			
2,0	1,20	3,096	2,830				
1,5	1,20	7,764	8,155	2,0	1,20	2,463	5,857

* Расчеты выполнялись в рамках расширенного метода Хьюкеля.

Методом РМХ рассчитывались значения энергии адсорбции атомарного водорода и заселенности перекрывания $1s$ -орбитали водорода с $3d$ - и $4sp$ -орбиталями никеля для 11 различных типов адсорбционных комплексов («поверхностных молекул») [16, 17]. Из сопоставления найденных энергий адсорбции $\Delta E_{\text{адс}}$ для ограниченной периодической модели поверхности и для кластерной модели следует, что на всех кристаллографических гранях связь атома водорода с одним атомом никеля (позиция А) предпочтительнее ($\Delta E_{\text{адс}} = -2,80 \div -2,46$ эВ), чем образование многоцентровых связей при размещении атома водорода между двумя (позиция В; $\Delta E_{\text{адс}} = -2,60 \div -2,23$ эВ), тремя или четырьмя (позиция С; $\Delta E_{\text{адс}} = -2,38 \div -2,24$ эВ) атомами никеля. Независимо от числа связей атома водорода с атомами металла, наибольшее участие во взаимодействии принимают $4sp$ -состояния никеля. Адсорбция водорода на всех типах центров сопровождается образованием отрицательно заряженной формы водорода [15—17]; величина заряда определяется структурой активного центра и составляет $-0,35$ е на центрах типа А, $-0,30$ е на центрах типа В и $-0,25$ е на центрах типа С.

Аналогичные данные о прочности связи атома водорода, адсорбированного на поверхности никеля в позициях А, В или С, получены в работе [22] также методом РМХ: максимальное смещение заряда от атома металла к водороду ($-0,725$; $-0,605$ и $-0,536$ е), наибольшая заселенность связи атома водорода с ближайшим атомом никеля (0,428; 0,317 и 0,237) и максимальная убыль общей энергии системы $H-M$ ($-1118,445$; $-1118,080$ и $1117,599$ эВ для адсорбции на центрах А, В и С соответственно) отвечают адсорбции атома водорода на центре типа А.

Напротив, расчеты стабильности многоцентровой связи хемосорбированного атома водорода на никеле, проведенные с использованием методов ППДП [20, 38] и МО Вольфсберга — Гельмгольца [6] для адсорбции атомарного водорода на центрах А, В и С граней (100), (110) и (111) монокристалла никеля показали, что увеличение числа атомов металла, участвующих в образовании связи с атомом водорода, сопровождается существенным возрастанием энергии связи: $-1,6$; $2,8$; $3,2$ и $3,0$ эВ для атома Н, связанного одним, двумя, тремя и четырьмя атомами никеля [38]. Однако независимо от типа адсорбционного центра и кристаллографической грани (так же, как и в [15, 17]) наблюдается смещение отрицательного заряда от металла к водороду ($0,2$ е); величина заряда мало меняется с изменением структуры активного центра.

В пользу предпочтительности адсорбции водорода на центрах, образованных тремя, четырьмя или пятью атомами металла (центры типа С) свидетельствуют также экспериментальные результаты исследования хемосорбции водорода с применением методов дифракции медленных электронов [39—46], спектроскопии потерь энергии [40] и спектроскопии неупругих нейтронов [46, 47]. Авторы данных работ показали, что наиболее удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных об изменении структуры и электронного состояния металлов в процессе хемосорбции водорода наблюдается в случае использования многоцентровых моделей хемосорбции ($H-M_n$).

2. Модель диссоциативной хемосорбции водорода

Квантовохимические расчеты энергии взаимодействия в системе H_2-M_n (где $M=Ni, Pt, Pd$) позволяют сделать некоторые заключения относительно механизма диссоциативной хемосорбции водорода, выявить причины возникновения и предсказать относительную высоту энергетического барьера разрыва связи $H-H$ [12, 14, 18, 22, 48].

Взаимодействие молекулярных орбиталей водорода с молекулярными орбиталями кластера Ni_{13} (адсорбция в центре кристаллографической грани (111) икосаэдра) приводит к значительной перестройке электронной структуры металла (рис. 3). У дна $3d$ -зоны отмечается появление новой полосы ϕ^* ($-9,571$ эВ), образованной в основном за счет вклада антисвязывающего $1s_\sigma$ -состояния водорода и валентного уровня металла, включающего значительную долю d -состояния. Возникновение в валентной зоне кластера уровня, содержащего антисвязывающие состояния водорода, и значительный перенос электронов к этому уровню из d -зоны металла ($-0,19$ е) приводит к существенному ослаблению связи $H-H$ и является причиной диссоциации молекулы водорода [22].

Близкий механизм реакции диссоциации молекулярного водорода при адсорбции на переходных металлах четвертого периода ($Ti-Ni$) предложен в [12] на основании расчетов методом МО ЛКАО адсорбции молекулы водорода на кластере, образованном двумя атомами металла (расстояние $M-M$ равно $2,5$ Å). Поскольку молекула водорода не имеет электронных уровней, расположенных вблизи $3d$ -зоны металла¹ (величина интеграла перекрывания $1s(H)-3d(Ni)$ составляет $\sim 0,1$, тогда как для $1s(H)-4s(Ni)$ она составляет $\sim 0,5$), то адсорбция молекулярного водорода осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия занятой $1s$ -орбитали водорода со свободными связывающими $4s$ -орбиталями металла [12]. Молекула водорода при этом заряжается положительно [12, 27]. Дальнейшее движение молекулы водорода по координате реакции (т. е. уменьшение расстояния $H-M$) сопровождается взаимодействием антисвязывающих $1s$ - и $4s$ -орбиталей молекулы водорода и атома металла, приводящим к образованию нового уровня в валентной зоне кластера H_2-Ni_2 и переходом $3d$ -электронов никеля на этот уровень [12].

Высота энергетического барьера диссоциации молекулярного водорода определяется положением $4s$ -антисвязывающих и $3d$ -уровней металла [12]: чем выше по шкале энергий располагаются эти уровни, тем более они приближаются к разрыхляющим $1s$ -уровням молекулы водорода и, следовательно, тем легче происходит взаимодействие разрыхляющих $1s(H)$ - и $4s(M)$ -состояний и переход $3d$ -электронов металла на вновь образованную молекулярную орбиталь.

Таким образом, анализ теоретических и экспериментальных исследований механизма хемосорбции водорода на переходных металлах IV периода показывает, что процесс адсорбции водорода осуществляется вследствие взаимодействия $1s$ -состояний молекулы водорода с поверхностными $4sp$ - и $3d$ -состояниями атомов металлов, при преимущественном участии sp -состояний. Результатом этого взаимодействия является образование в валентной зоне металла нового уровня, содержащего значительную долю антисвязывающих состояний водорода и $4s$ -состояний металла, и переход $3d$ -электронов металла на этот уровень, что приводит к диссоциативной хемосорбции водорода на поверхности переходных металлов. Характер и прочность образующейся связи $H-M$ определяются степенью участия во взаимодействии $4sp$ - или $3d$ -состояний металла: чем выше вклад sp -состояний, тем прочнее образующаяся связь $H-M$. В свою очередь, вклад d - или sp -состояний металлов во взаимо-

¹ По данным [22], $3d$ -зона никеля в кластере Ni_{13} располагается в диапазоне энергий от $-9,232$ до $-7,652$ эВ; sp -зона — от $-10,624$ до $-4,488$ эВ, тогда как связывающий и антисвязывающий уровни молекулы водорода имеют энергии $-17,56$ и $4,17$ эВ соответственно.

Рис. 3. Схематическая диаграмма взаимодействия электронных уровней молекулы водорода и кластера Ni_{13}

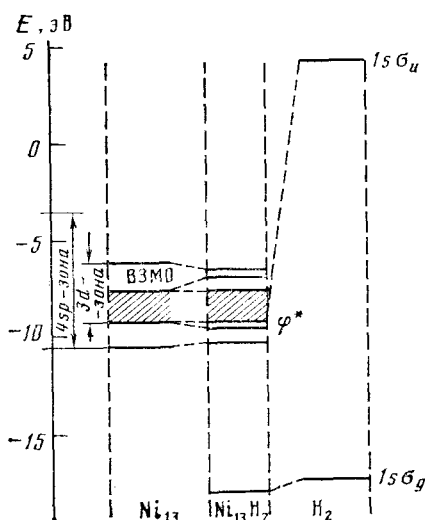


Рис. 3

Рис. 4. Спектры термодесорбции водорода из α -Fe- (а), α -Co- (б) и Ni- (в) черной ($T_{\text{адс}}=573$ К) [50, 52, 54]; I, II, III — формы адсорбированного водорода; IV (заштрихованная область) — растворенный водород

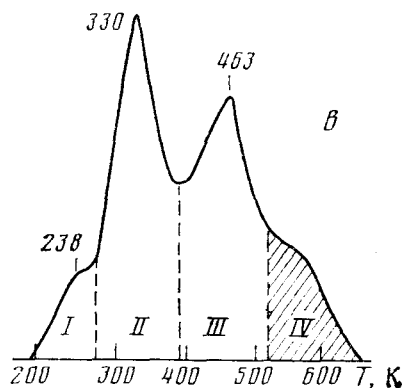
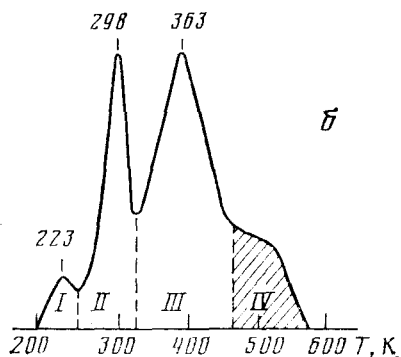
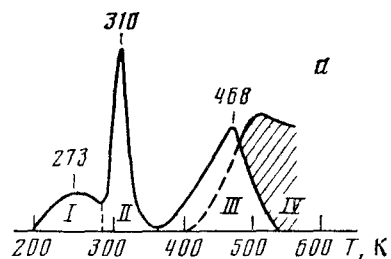


Рис. 4

действие определяется электронным строением металла и структурой адсорбированного комплекса.

Сопоставим рассмотренные выше данные о механизме хемосорбции водорода на переходных металлах с результатами исследования состояния водорода в черных металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni), полученными методом температурно-программированной десорбции [49—54]². Взаимодействие водорода с указанными металлами приводит к образованию четырех форм водорода, обусловленных существованием различных типов адсорбционных комплексов на поверхности исследуемых черней (рис. 4). В соответствии с кинетикой десорбции I и II формы отнесены к молекулярным, а III — к атомарной формам хемосорбции. Энергетическая однородность наиболее прочно связанного водорода IV формы, обнаруженная для Fe, Co и Ni (полное удаление водорода IV формы в изотермических условиях при температуре начала десорбции водорода этой формы), в сочетании с литературными данными о растворении водорода в металлах подгруппы железа позволила отнести водород IV формы к растворенному в объеме исследуемых металлов [50, 53, 54]; закономерности растворения водорода будут рассмотрены в следующей главе.

³ Исследуемые образцы Ni- и Co-черной получали восстановительным разложением формиатов в потоке H_2 при 573 и 623 К. Fe-чернь готовили разложением нитрата железа с последующим восстановлением окислов в H_2 при 773 К (30 ч).

Экспериментальные [49—54] и расчетные [26, 27] характеристики различных форм водорода на Fe, Co и Ni

М	r , Å	$T_{\text{ок. дес.}}$, К	$[H_2]$, %	$E(H_2-M)^*$, кДж/моль	l_{H_2-M} , Å	$E_{\text{дес. ат.}}$, кДж/моль	$[H]$, %	$E_{\text{дисс.}}(H_2-M)$, эВ
Fe	1,26	343	39,1	—128,04	1,95	56,8	60,9	7,94
Co	1,25	313	44,4	—149,47	1,81	47,2	55,6	9,14
Ni	1,24	393	56,8	—172,35	1,75	45,2	43,2	10,95

Обозначения: r — атомный радиус; $T_{\text{ок. дес.}}$ — температура окончания десорбции молекулярного водорода; $[H_2]$ — доля молекулярного водорода; $E(H_2-M)^*$ — энергия комплекса H_2-M ; l — равновесная длина связи H_2-M ; $E_{\text{дес. ат.}}$ — энергия активации десорбции атомарного водорода III формы; $[H]$ — доля атомарного водорода; $E_{\text{дисс.}}(H_2-M)$ — энергия диссоциации комплекса H_2-M .

* Расчетные данные.

При исследовании распределения по энергии активации десорбции адсорбированного в I, II и III формах водорода оказалось, что часть атомарного водорода III формы (~ 40 —50%) характеризуется близкими значениями энергии активации десорбции. Энергетическая однородность этой части атомарного водорода III формы на поверхности неблагородных металлов связана с адсорбцией водорода на центрах одного типа (возможно, одноцентровая адсорбция), тогда как прочно связанная и энергетически более неоднородная доля водорода III формы — с адсорбцией атомов водорода на центрах различного типа (многоцентровая связь вида $H-M_n$, где $n=2, 3, 4, 5$). Таким образом, данные о состоянии водорода на поверхности неблагородных металлов (Fe, Co, Ni), полученные методом термодесорбции, свидетельствуют в пользу большей прочности многоцентровых связей $H-M_n$.

Сравнение термодесорбционных характеристик водорода в ряду Fe, Co, Ni (табл. 2) показывает, что вдоль по периоду наблюдается тенденция к упрочнению связи молекулярных форм водорода: увеличивается температура окончания десорбции и возрастает доля молекулярной адсорбции. Наблюдаемое упрочнение связи и увеличение доли молекулярной адсорбции при переходе от Fe к Ni коррелирует с уменьшением радиуса атомов металлов вдоль периода, следствием чего является смещение вниз по шкале энергий связывающих незанятых 4s-уровней металла и их максимальное сближение со связывающим 1s-уровнем молекулы водорода. Последнее приводит к снижению энергетического барьера образования адсорбционного комплекса H_2-M_n (табл. 2) [12, 18, 26, 27]. Относительное содержание и прочность связи атомарно-адсорбированного водорода на Fe-, Co- и Ni-чернях в направлении от Fe к Ni, напротив, несколько уменьшается (рис. 4, табл. 2). В соответствии с данными расчетов [12, 26, 27] это может быть обусловлено увеличением энергетической разницы между разрыхляющим 1s-уровнем водорода, а также 4s-разрыхляющими и 3d-уровнями металлов, участвующими в образовании связи $H-M$, что приводит к возрастанию энергетического барьера диссоциации молекул водорода (табл. 2).

Таким образом, экспериментальные данные о множественности форм, изменении количества и прочности связи молекулярного и атомарного водорода в ряду Fe, Co, Ni [49—57] соответствуют результатам квантовохимических расчетов хемосорбции водорода, учитывающих электронную структуру как водорода, так и металлов [12, 13, 15—22, 27, 30, 58].

III. РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

1. Зависимость растворимости водорода от электронного строения переходных металлов

Исследование растворимости водорода в металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) имеет большое практическое значение. Имеется ряд монографий и обзоров, посвященных вопросам растворения водорода в

массивных образцах (пленки, мембраны, проволока и др.) [59—65], но сведения о растворимости водорода в дисперсных металлах немногочисленны и противоречивы [66—70]. Поскольку Fe, Co и Ni в качестве катализаторов используются главным образом в дисперсном состоянии, представляет интерес определить количественные характеристики растворимости водорода в чернях этих металлов.

Предварительно рассмотрим основные закономерности процесса растворения водорода в переходных металлах. В последние годы все большее внимание стало уделяться поискам корреляций между способностью переходных металлов растворять водород и их электронной структурой [67—72]. Делаются попытки установить связь растворимости водорода с разностью электронной плотности металла и водорода [73], концентрацией валентных электронов [73, 74], плотностью состояний на поверхности Ферми металла [74, 75] и др.

Основные закономерности изменения структуры валентной зоны $3d$ - и $4d$ -переходных металлов по мере увеличения числа введенных в решетку атомов водорода качественно подобны, как показали расчеты электронной структуры гидридов этих металлов стехиометрического состава, содержащих водород в форме протона [71, 76]. При переходе от чистого металла к соединению, содержащему 5 ат. % водорода в объеме металла ($MH_{0,05}$), отмечается возникновение нового металл-водородного уровня, лежащего ниже зоны проводимости и образованного s -состояниями водорода и гибридами s — d -состояниями металла [71, 76]; дальнейшее увеличение концентрации водорода в объеме металла сопровождается расширением металл-водородного уровня [71]. Сопоставление электронных структур чистого палладия и системы палладий—водород [75] указывает на смещение уровня Ферми в область более высоких энергий; плотность состояний у поверхности Ферми при этом значительно уменьшается.

Данные, полученные при расчетах изменения электронной структуры переходных металлов в процессе насыщения их водородом [71], позволили оценить теплоту образования гидридов $3d$ - и $4d$ -переходных металлов ΔE как разность между суммарными энергиями зон чистого металла и соединений различного стехиометрического состава. Стабильные гидриды элементов, расположенных в левой части четвертого периода (Sc, Ti, V), образуются с выделением значительных количеств тепла ($-40 \div -200$ кДж/моль). Образование продуктов взаимодействия водорода с металлами, находящимися в правой части периода (Fe, Co, Ni, Cu; рис. 5, б), сопровождается поглощением тепла ($+40 \div +90$ кДж/моль) [71].

По данным работы [73], переходные металлы, расположенные в начале $3d$ - и $5d$ -периодов и имеющие меньшую электронную плотность, чем электронная плотность на атоме водорода, также способны экзотермически растворять водород и образовывать с ним стабильные гидриды (рис. 5, а, б). Металлы с более высокой электронной плотностью, чем на атоме водорода, характеризуются малой растворимостью водорода, сопровождаемой поглощением тепла (рис. 5, а, б) [73].

С точки зрения авторов работы [74], в зависимости от положения в периодической системе элементов переходные металлы можно разделить на две группы, различающиеся по влиянию растворенного водорода на прочность связи атомов в решетке металла: 1) металлы, d -оболочка которых заполнена менее чем наполовину; 2) металлы с числом валентных электронов более шести.

Введение $1s$ -электрона атома водорода в электронную зону металлов первого типа усиливает связь атомов в решетке, приводя к образованию стабильных гидридов [60, 71, 73] (металлы III—V подгрупп периодической системы элементов); прочность связи между атомами в решетке металлов второго типа (переходные металлы VI—VIII подгрупп) при внедрении $1s$ -электрона атома водорода в d -полосу уменьшается (водородная хрупкость). В соответствии с теорией Энгеля — Бривера [77, 78], такой характер влияния растворенного водорода на прочность связи ато-

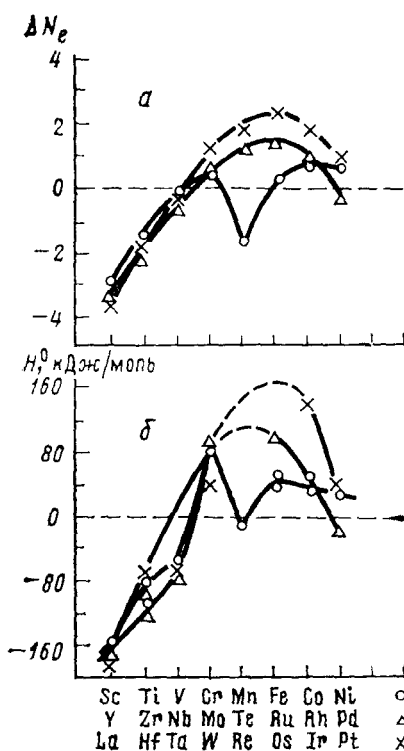


Рис. 5

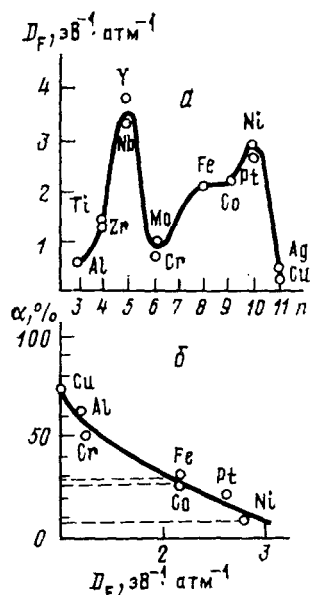


Рис. 6

Рис. 5. Изменение разности электронной плотности ΔN_e на атомах металла и водорода (а) и теплоты растворения H^0 водорода (б) вдоль 3d-, 4d- и 5d-периодов [73] (единица плотности составляет $\sim 6 \cdot 10^{22}$ электронов/см)

Рис. 6. Плотность состояний D_F на поверхности Ферми (а) и степень разупрочнения решетки α для 3d-переходных металлов при растворении в них водорода (б) [74] (n — число электронов на внешних оболочках)

мов металла в кристаллической решетке объясняется изменением числа неспаренных d -электронов в переходных металлах. Дополнительный $1s$ -электрон атома водорода увеличивает число неспаренных электронов в металлах, валентная зона которых заполнена менее чем наполовину, что способствует упрочнению связи между атомами решетки. В случае металлов второго типа, имеющих на внешней оболочке более шести электронов, $1s$ -электрон атома водорода снижает общее число неспаренных электронов, ослабляя тем самым связь $M-M$ в кристалле.

Зависимость количества растворенного водорода от числа неспаренных d -электронов на внешней оболочке атома металла четко соблюдается в случае переходных металлов с малым числом d -электронов (d^2-d^4 ; Ti, Zr, V, La, Hf и др.): элементу с наименьшим числом d -электронов отвечает наибольшая растворимость водорода и максимальное упрочнение связи $M-M$ [74].

Для металлов с валентной оболочкой, заполненной более чем наполовину (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd и др.), лучшее совпадение экспериментальных данных о степени растворения водорода с расчетными достигается при использовании модели, связывающей способность к растворению с плотностью состояний на поверхности Ферми данного металла [74]: более высокой плотности состояний (рис. 6, а) соответствует более высокая способность к растворению водорода. Используя указанные модели, автор работы [74] рассчитал величину изменения прочности связи $M-M$ при введении $1s$ -электрона атома водорода в валентную зону металла. Появление дополнительного электрона увеличивает прочность решетки Ti (основное состояние $3d^2 4s^2$) на 7,1%, тогда как связь между

атомами в решетке Ni (основное состояние $3d^8 4s^2$) при этом ослабляется на 8,57%.

Сопоставление полученных расчетных данных о степени разупрочнения решетки металлов при поглощении водорода [74] (рис. 6, б) с теплотами растворения водорода [73] (рис. 5, б) показывает, что между этими величинами существует отчетливая корреляция: чем больше ослабляется взаимодействие между атомами металла при введении 1s-электрона водорода (рис. 6, б), тем больше эндотермический эффект растворения (рис. 5, б).

2. Влияние состояния поверхности на степень проникновения водорода в решетку металлов

Существенным недостатком теоретических методов исследования растворения водорода переходными металлами является то, что не учитывается вклад процессов, протекающих на поверхности металла при растворении водорода. Поглощение водорода объемом металла — сложный многостадийный процесс, включающий адсорбцию и диссоциацию молекулы водорода, проникновение атомов водорода в объем и диффузию в объеме металла [59, 61, 63]. Расчеты [79] показали, что для металлов, характеризующихся экзотермическим эффектом при растворении водорода, выделяющегося в процессе адсорбции тепла достаточно для проникновения атома водорода в объем металла.

При растворении водорода в металлах, для которых этот процесс протекает эндотермически (Fe, Co, Ni), выделяющегося при адсорбции водорода тепла недостаточно для проникновения атома водорода в объем металла; проникновение может происходить только при повышенных температурах, когда адсорбированный атом водорода приобретает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера проникновения в объем металла [79].

Анализ влияния различных факторов на скорость процессов, протекающих на поверхности железа, никеля и других переходных металлов при растворении в них водорода [61] показывает, что варьирование степени дефектности (дисперсности) поверхности (пластическая деформация, нанесение штрихов, царапин, полировка, спекание при высоких температурах [80—83]), ее химического состава (поверхностные покрытия [81, 84, 85]) или температуры [62, 80, 86—90] приводит к значительному изменению скорости проникновения атомов H в объем.

Скорость проникновения в объем атомов водорода (v) при высоких температурах (>670 K) подчиняется закону $v \sim p^{1/2}$ (где p — давление водорода), что свидетельствует о предшествующей растворению диссоциации молекул водорода [59, 63, 64]. При температурах <670 K наблюдается отклонение от зависимости $v \sim p^{1/2}$, и на кинетических кривых в области температур ~ 470 — 670 K отмечается появление изломов [61, 62, 80, 86—90] (рис. 7, 8). С точки зрения авторов работы [61], существование излома является следствием изменения механизма растворения: при температурах <670 K (до излома) поверхностные реакции диссоциации молекулярного (или рекомбинации атомарного) водорода протекают с малыми скоростями, т. е. лимитируют скорость процесса проникновения; энергия активации проникновения водорода в этой области температур высока (107,0 кДж/моль для Fe). При температурах >670 K (после излома), когда поверхностные реакции протекают легко и не лимитируют скорость проникновения водорода, энергия активации этого процесса составляет всего 37,6 кДж/моль (Fe) и практически совпадает с энергией активации диффузии [87].

Роль атомизации молекулярного водорода в процессе растворения в металлах наглядно показана при исследовании проницаемости никелевой мембраны для предварительно ионизованного в условиях газового разряда дейтерия и для дейтерия из молекулярного состояния [88]. Найдено, что в случае ионизованного дейтерия излом на кривой зависимости скорости проникновения от температуры (рис. 8) не обнаруживает-

ся (рис. 8, кривая 1), в то время как для неионизованного дейтерия при температурах >630 К, так же, как и в [87], отмечается изменение скорости проникновения атомов дейтерия в объем металлов (наблюдается излом; рис. 8, кривая 2). Энергия активации проникновения дейтерия при температуре до $T > 630$ К составляет 61 кДж/моль, а при $T > 630$ К она составляет 10,5 кДж/моль [88].

Положение точки излома на кривой зависимости скорости проникновения водорода от температуры в значительной степени зависит от степени дефектности (дисперсности) поверхности металла [61, 80–83, 91]: при изменении поверхностной структуры образца, например, посредством пластической деформации [80], излом (~ 660 К) смещается в область более высоких температур (~ 790 К).

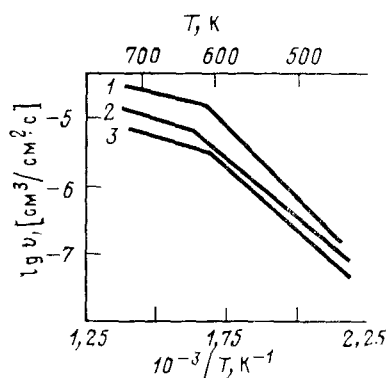


Рис. 7

Рис. 7. Температурные зависимости скорости проникновения водорода V через железные мембраны различной толщины l [87]: 1 — $l = 0,25$ мм, 2 — $l = 0,5$ мм, 3 — $l = 1,0$ мм

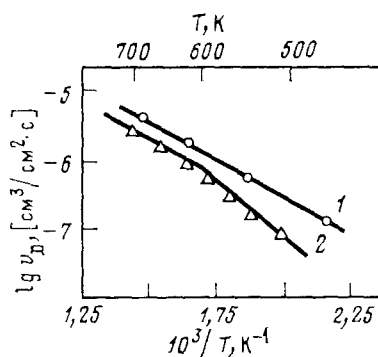


Рис. 8

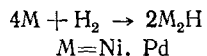
Рис. 8. Температурные зависимости скорости проникновения дейтерия v_D через никелевую мембрану в условиях газового разряда (1) и из молекулярной фазы (2) [88]

Изменение химического состава поверхностного слоя образца также отражается на скорости проникновения водорода в объем металла [81, 84, 85]. Покрытие железной мембраны тонким слоем палладия [81] или другого высокоактивного в реакции атомизации водорода материала (Ni, Pd-черни) ведет к значительному ускорению процесса проникновения водорода, тогда как слой Si или Ag на поверхности железной мембраны уменьшает величину потока водорода [84]. Нанесение тонких покрытий изменяет электронную структуру поверхности металлов, следствием чего является ускорение или замедление диссоциации или рекомбинации водорода [61]; например, золотая мембрана, практически непроницаемая по отношению к водороду, начинает хорошо пропускать его, если ее входную сторону покрыть тонким слоем никеля (толщиной $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ см) [85].

Таким образом, процесс растворения водорода в металлах в области температур < 670 К лимитируется поверхностными реакциями (адсорбция, диссоциация; рекомбинация, десорбция). Отклонение значений скорости проникновения от закона $v \sim p^{1/2}$ при $T < 670$ К связывают [61] с уменьшением числа активных центров на поверхности при понижении дисперсности металла, с экранирующим действием поверхностных примесей, неактивных по отношению к диссоциации водорода, а также с наличием на поверхности хемосорбированного водорода, не обладающего достаточным запасом энергии для проникновения в решетку металла [61].

Некоторые авторы [62, 92] замедление стадии рекомбинации атомарного водорода (или диссоциации молекулярного водорода) на поверхности никелевых пленок, сопровождаемое ростом энергии активации про-

цесса в области низких температур, объясняют образованием β -фазы гидрида никеля, каталитическая активность которого в реакции рекомбинации атомарного водорода на ~ 3 порядка ниже, чем чистого никеля [92, 93]. Однако, как показал расчет стандартной свободной энергии (G°) системы H—M для реакции



образование гидридов никеля при атмосферном давлении и относительно низких температурах термодинамически мало вероятно, поскольку при этих условиях значение G° системы NiH составляет $+23,6$ кДж/моль, тогда как при образовании стабильных гидридов PdH $G^\circ = -11,8$ кДж/моль.

Получение стабильных гидридов железа, кобальта и никеля при прямом взаимодействии металла с водородом возможно лишь в чрезвычайно жестких условиях: при давлениях водорода $> 10\text{--}20$ тыс. атм. и температурах > 500 К [62, 65, 94]. Исследование растворимости водорода в палладии и никеле, выполненное с применением расчетных методов [95], показывает, что образование стехиометрических гидридов никеля (H/Ni=1) возможно при давлениях водорода не менее 28 тыс. атм.

Изучение состояния водорода в объеме металлов, эндотермически поглощающих его, с применением ряда современных методов (рентгеноструктурный анализ, ЯМР, магнитные методы и др.) позволило заключить, что атом водорода передает $1s$ -электрон в незаполненную d -зону металла и находится в решетке в виде протона [59, 60, 63, 79, 97]. По расчетным данным [96], эффективный заряд атома водорода составляет $+0,45$ е в решетке Pd, $+0,53$ е для Ni и $+0,26$ е для Fe.

В настоящее время существуют две наиболее распространенные точки зрения относительно равновесного положения внедренного в решетку металла атома водорода. Авторы работ [63, 98], исследовавшие прецизионным методом вторичных рентгеновских спектров состояние железа, насыщенного водородом, пришли к выводу, что эндотермически поглощенный металлом водород находится в форме протона, погруженного в электронную оболочку атомов металла («протонный газ»). С другой стороны, теоретический расчет равновесных положений атомов водорода в металлах, кристаллизующихся в гранецентрированной кубической решетке, показывает, что в структуре такого типа внедренные частицы занимают октаэдрические вакансии [99, 100]. Экспериментальные исследования структуры продуктов взаимодействия палладия и никеля с водородом методом дифракции нейтронов также свидетельствуют о размещении протонов в октаэдрических позициях г.ц.к. решетки [101, 102].

Расчет положения внедренных атомов водорода в объемно-центрированной кубической решетке α -Fe, Ta, V и Nb [103] показал, что в α -Fe атомы водорода занимают только октаэдрические позиции, в Ta и Nb возможно расположение водорода как в октаэдрических, так и в тетраэдрических, а в V — только в тетраэдрических позициях решетки.

Значительный интерес представляет выявление активных центров поверхности, с помощью которых осуществляется проникновение атомов водорода в решетку металла. Кинетико-термодинамические расчеты [104, 105] показали, что для металлов, экзотермически растворяющих водород (например, Pd), теплота адсорбции водорода на центрах, осуществляющих его растворение, не должна превышать ~ 68 кДж/г-атом, и, следовательно, более прочно связанные формы хемосорбции не могут находиться в равновесии с абсорбированным водородом [104]. Экспериментальным подтверждением предположения о проникновении водорода в объем палладия через центры, хемосорбирующие водород с относительно малой энергией связи, служат данные, полученные методом термосорбции [79, 106, 107]. Первые порции водорода на Pd-проволоке (104—306 К) адсорбируются на центрах с высокой энергией связи M—H (теплота адсорбции 60—120 кДж/г-атом); растворения водорода при этом не происходит. И только при заполнении водородом участков по-

верхности с малой теплотой хемосорбции (30—60 кДж/г-атом) в спектре десорбции появляется растворенный водород (это низкотемпературная область десорбции водорода, характеризующаяся высокой энергетической однородностью).

К заключению о том, что проникновение водорода в решетку палладия происходит через участки, адсорбирующие слабо связанные формы водорода (теплота адсорбции 7 кДж/г-атом), пришли авторы работы [106], исследовавшие кинетику сорбции и десорбции водорода с помощью микровесового метода. Расчет тепловых эффектов всех стадий сорбции водорода показал, что перенос водорода из состояния, предшествующего проникновению водорода в объем палладия, энергетически более благоприятен (энергия активации абсорбции 15 кДж/г-атом), чем его миграция по поверхности к центрам с большей теплотой адсорбции (энергия активации миграции 55 кДж/г-атом) [106].

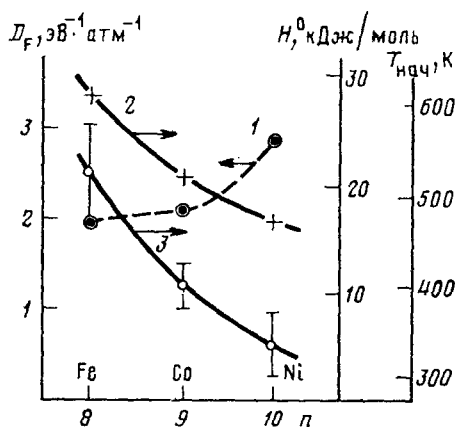


Рис. 9. Корреляция между теплотой растворения H° (2) [73], температурой начала растворения водорода $T_{\text{нач}}$ (3) [53, 54] и плотностью состояний на поверхности Ферми D_F (1) [74] для металлов первой триады VIII группы периодической системы (n — число внешних электронов)

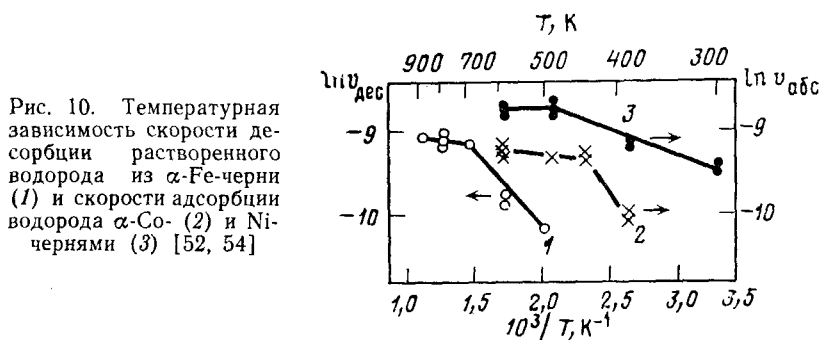
Вывод о десорбции абсорбированного водорода через центры адсорбции с малой энергией связи водород — металл был также сделан ранее для дисперсного Pd [107], Ta и W [108].

При исследовании процесса растворения водорода в дисперсных Fe, Co и Ni методом температурно-программированной десорбции [49, 50, 53, 54] были определены температуры начала растворения и выхода растворенного водорода из объема металлов, разграничены по температурным интервалам и энергиям активации десорбции адсорбированные и растворенная формы водорода, количественно оценено их содержание в металлах и изучено влияние поверхностных адсорбированных форм на выход водорода из решетки этих металлов.

Растворенный водород появляется в α -Fe-черни при $473 < T \leq 573$ К, в α -Co-черни при 373—423 К и в Ni-черни при 298—373 К, т. е. при переходе от металла к металлу вдоль этой триады происходит уменьшение температуры начала растворения (рис. 9, кривая 3) и активационного барьера этого процесса: $E_{\text{абс}}$ для α -Co-черни равно 18 кДж/моль [52], а для Ni-черни эта энергия равна 2,5 кДж/моль [50]. В соответствии с моделью, связывающей растворимость водорода переходными металлами с их электронной структурой [74], минимальные теплоты эндотермического растворения наблюдаются для металлов, обладающих максимальной плотностью состояний на поверхности Ферми. В случае никеля, характеризующегося наибольшей плотностью состояний на поверхности Ферми (рис. 9, кривая 1) и наименьшей теплотой растворения (рис. 9, кривая 2), поглощение водорода требует минимальных затрат энергии по сравнению с Fe и Co (рис. 9, кривая 3).

Сопоставление растворимости водорода в α -Fe-, α -Co- и Ni-чернях показывает, что абсорбционная емкость α -Fe-черни по водороду на три порядка выше, чем α -Co- и Ni-черней: отношение числа атомов водорода, поглощенных металлом, к общему числу атомов металла в образце составляет ~ 1 для α -Fe-черни, $1,7 \cdot 10^{-3}$ для α -Co-черни и $1,4 \cdot 10^{-3}$ для Ni-

черни. Резкое уменьшение количества растворенного водорода в ряду $Fe > Co > Ni$, очевидно, также обусловлено различиями в электронном строении металлов. Известно [73], что растворимость водорода выше и протекает с экзотермическим эффектом в тех переходных металлах, плотность электронов на атомах которых ниже плотности электронов на атомах водорода. В металлах, растворяющих водород с эндотермическим эффектом, как правило, электронная плотность на атомах металла выше электронной плотности на атомах водорода [73]. В случае железа, однако, разность плотности электронов на атомах Fe и водорода намного ниже по сравнению с Co и Ni (см. рис. 6, а), что, по-видимому, и вызывает более высокую растворимость водорода в железе. Высокая абсорбционная емкость α -Fe по отношению к водороду (температура на-



сыщения образца равна 773 K) в количественном отношении сравнима с абсорбционной способностью Pd [1, 2, 8, 107, 109, 110] (температура насыщения составляет ~ 298 K), что хорошо согласуется с близкими значениями плотности электронов на атомах α -Fe и Pd [73].

При определении энергии активации десорбции или поглощения растворенного водорода на кривых температурной зависимости скорости десорбции (α -Fe-черни; рис. 10) [53, 54] или абсорбции водорода (α -Co-, Ni-черни; рис. 10; метод расчета описан в [111]), обнаружены изломы в области температур 673 K для α -Fe, 423 K для α -Co и 473 K для Ni. При низких температурах (до излома) энергия активации десорбции водорода из α -Fe-черни составляет 14,6 кДж/моль, $E_{\text{абс}}$ водорода для α -Co- и Ni-черней составляет 18,0 и 2,5 кДж/моль соответственно. В области высоких температур (после излома) наклон прямых уменьшается, и значения $E_{\text{дес}}$ и $E_{\text{абс}}$ свидетельствуют о практически безактивационном протекании процессов: $E_{\text{дес}}$ для α -Fe-черни равна 2,5 кДж/моль, $E_{\text{абс}}$ для α -Co- и Ni-черней соответственно составляет $\sim 0,4$ и $< 0,1$ кДж/моль. Сопоставление температур выделения адсорбированных (рис. 4) и растворенной (рис. 4; рис. 9, кривая 3) форм водорода из α -Fe-, α -Co- и Ni-черней указывает на то, что протекание процессов поглощения или десорбции растворенного водорода с малыми энергиями активации происходит при температуре выше той, которая соответствует полному удалению с поверхности адсорбированных форм водорода [49—54].

Данные о температурных границах выделения адсорбированных и растворенной форм водорода и начале десорбции и растворения водорода в объеме Fe-, Co- и Ni-черней, эндотермически растворяющих водород (рис. 4, 9), свидетельствуют о том, что в отличие от металлов, экзотермически растворяющих водород (Pd, Ta, W) [105—108], выход растворенного в Fe, Co и Ni водорода осуществляется на участках поверхности, хемосорбирующих прочно связанные формы водорода.

Таким образом, систематическое исследование процессов хемосорбции водорода для черней металлов подгруппы железа позволило выявить определенные закономерности в изменении прочности связи атомарного и молекулярного водорода, а также абсорбционной способности черней и связать эти характеристики с положением металлов в периодической системе. Полученные данные о содержании, формах и энергии связи

($E_{\text{дес}}$) водорода — одного из компонентов каталитических процессов, могут быть использованы для разработки активных каталитических систем и выяснения механизма их действия.

Кроме того, полученные количественные характеристики процессов десорбции растворенного водорода из дисперсных Fe, Co и Ni могут быть полезны при разработке процессов, предотвращающих коррозионное разрушение этих металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 362.
2. Сокольский Д. В. Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. Алма-Ата: Наука, 1970, с. 111.
3. Гренел Б. Хемосорбция. М.: Изд. иностр. лит., 1958, с. 326.
4. Кван Т. В сб.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М.: Изд. иностр. лит., 1956, с. 314.
5. Хориути Д., Тоя Т. В сб.: Поверхностные свойства твердых тел/Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972, с. 11.
6. Шопов Д., Андреев А. Химическая связь при адсорбции и катализе. I. Металлы. София: Изд-во Болгарской АН, 1975, с. 276.
7. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981, с. 286.
8. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 280.
9. Bond G. C. Surf. Sci., 1969, v. 18, p. 11.
10. Weinberg W. H., Merrill R. P. Ibid., 1972, v. 33, p. 493.
11. Googenough J. B. Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 67.
12. Сутула В. Д. Физика молекул. Республ. межвед. сборник, 1976, т. 63, с. 60.
13. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, с. 288.
14. Deuss H., van der Avoird A. Phys. Rev., 1973, v. 8, p. 2441.
15. Fassaert D. J. M., Verbeek H., van der Avoird A. Surf. Sci., 1972, v. 29, p. 501.
16. Fassaert D. J. M., van der Avoird A. Ibid., 1976, v. 55, p. 291.
17. Fassaert D. J. M., van der Avoird A. Ibid., 1976, v. 55, p. 313.
18. Захаров И. И., Сутула В. Д. Теор. эксперим. химия, 1973, т. 9, вып. 2, с. 182.
19. Tanabe T., Adachi H., Ito S. Japan J. Appl. Phys., 1978, v. 17, p. 49.
20. Blyholder G. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3193.
21. Kobayashi H., Yoshida S., Fukui K., Tarama K., Kato H. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, № 3, p. 457.
22. Charlot M. F., Kahn O. Surf. Sci., 1979, v. 81, p. 90.
23. Baetzold R. C. Ibid., 1975, v. 51, p. 1.
24. Bohl Martin. Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Nat., R, 1978, B. 27, S. 745.
25. Кобаяши Х., Уошида С., Като Х., Тарама К. Секубай, Shokubai, Catalyst, 1978, т. 20, № 1, с. 22.
26. Роев Л. М., Засуха В. А. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 322.
27. Засуха В. А., Роев Л. М. Теор. эксперим. химия, 1971, т. 7, вып. 1, с. 8.
28. Melius C. F., Mockowitz J. M., Mortola A. P., Baille M. B. Surf. Sci., 1976, v. 59, p. 279.
29. Bond G. C. Analysis by Metals. New York: Acad. Press, 1962, p. 519.
30. Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 608.
31. Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Latta E. E. Surf. Sci., 1976, v. 58, p. 578.
32. Boszo F., Ertl G., Grunze K., Weiss M. Appl. Surf. Sci., 1977, p. 103.
33. Taro I., Tokue K., Toru K. Japan, J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 11, p. 1919.
34. Himpel F. J., Knapp J. A., Eastman D. E. Phys. Rev., B, 1979, v. 19, p. 2872.
35. Eishner S., Rau C., Sizmann R. J. Magn. and Magn. Mater., 1977, № 6, p. 208.
36. Schonhammer K. Solid State Commun., 1977, v. 22, p. 51.
37. Lauher J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2604.
38. Upton T. H., Goddard W. A. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 42, p. 472.
39. Van Hove M. A., Ertl G., Christmann K., Behm R. J., Weinberg W. H. Solid State Commun., 1978, v. 28, p. 373.
40. Andersson S. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 55, № 1, p. 185.
41. Casalone G., Cattania M. G., Simonetta M., Tescari M. Surf. Sci., 1978, v. 72, p. 739.
42. Demuth J. E. J. Colloid Int. Sci., 1977, v. 58, № 1, p. 184.
43. Deportes J., Rebouillat L.-P., Dutartre R., Dalmon J.-A., Martin G. A. Compt. rend., 1973, t. 277, C, № 17, p. 276.
44. Christmann K. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 519.
45. Domany E., Schick M., Walker J. S. Solid State Commun., 1979, v. 30, p. 331.
46. Sctockmeuer R., Conrad H. M., Renoupres A., Fouilloux P. Surf. Sci., 1975, v. 49, p. 549.
47. Renoupres A. J., Fouilloux P., Coudurier G., Tocchetti D., Sctockmeuer R. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1.
48. Van der Avoird A. Surf. Sci., 1969, v. 18, p. 159.
49. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н. Материалы IV Всесоюзн.

- конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Тезисы докл. Алма-Ата: Наука КазССР, 1974, т. 2, с. 501.
50. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н., Тюленева Л. В. В сб.: Каталитическое гидрирование и окисление. Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1975, т. 10, с. 71.
 51. Благовещенская И. Н., Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Хисаметдинов А. М. В сб.: Гетерогенный катализ. Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1977, т. 14, с. 94.
 52. Благовещенская И. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР, 1982.
 53. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н., Хисаметдинов А. М. В сб.: Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы. Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1980, т. 20, с. 78.
 54. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н., Сокольский Д. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 908.
 55. Третьяков И. И., Баловнев Ю. А. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, т. 12. М.: Наука, 1968, с. 164.
 56. Третьяков И. И., Баловнев Ю. А. В сб.: Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука, 1964, с. 50.
 57. Савченко В. И., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1968, т. 4, с. 142.
 58. Захаров И. И., Сутула В. Д. Там же, 1972, т. 13, с. 409.
 59. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1974, с. 271.
 60. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968, с. 244.
 61. Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Кинетика проникновения водорода сквозь металлы. Обзоры по электронной технике. М.: ЦНИИЭлектроника, 1960, вып. 1 (694), с. 83.
 62. Palczewska W. Advances in Catalysis, 1975, v. 24, p. 245.
 63. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967, с. 303.
 64. Михеева В. И. Гибриды переходных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 211.
 65. Михеева В. И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1558.
 66. Хоберт Х., Тиме Ю., Дункен Х. Препринты Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенных каталитических реакций. Москва, 1974, препринт № 5.
 67. Игранава Е. Г., Островский В. Е. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 1351.
 68. Крылова А. В., Вохмянин Н. Н., Лачинов С. С., Торочешников Н. С. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 79, с. 14.
 69. Хорьков В. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
 70. Орлова Г. Н., Фролкина И. Т., Лебедев В. М., Мищенко Ю. А., Гельбштейн А. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 980.
 71. Gellatt C. D., Ehrenreich H., Weiss Lacquelun A. Phys. Rev., B, 1978, v. 17, p. 1940.
 72. Dunken H. Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Nat., R, 1978, B. 27, S. 733.
 73. Lee H. M. J. Mat. Sci. Letters, 1979, v. 44, p. 1002.
 74. Watanabe T. Есэцу гаккайси, J. Japan. Weld. Soc., 1977, v. 46, № 1, p. 992.
 75. Papaconstantopoulos D. A., Klein B. M., Economou E. N., Boyer L. L. Phys. Rev., B, 1978, v. 17, p. 141.
 76. Switendick A. C. Transition Metals Hydrides. Symp. II Joint Conf. Chem. Inst. Can. Amer. Chem. Soc. (Montreal, 1977). Washington, 1978, p. 264; РЖХим., 1980, 12Б517.
 77. Brewer L. Acta Metallurgica, 1967, v. 15, p. 553.
 78. Engel N. Ibid., 1967, v. 15, p. 557.
 79. Couper A., John C. S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1978, v. 74, p. 326.
 80. Беляков Ю. И., Иванов А. В., Холодов А. И. Физ.-хим. механика материалов, 1979, т. 14, вып. 3, с. 39.
 81. Betz H. Z. Phys., 1940, B. 117, S. 100.
 82. Беляков Ю. И., Звездин Ю. И., Курдюмов А. А. Вестник ЛГУ, 1970, № 22, с. 73.
 83. Angely L., Bronoel G., Peslerbe G. Hydrogen in Metals. Proc. II Int. Congr. t. 2. Paris, 1977, p. 1.
 84. Мороз В. Г., Зеленцов П. Н. Уч. записки Пермского ун-та, 1968, № 194, с. 157.
 85. Ионов Н. И., Компаниец Т. Н., Костянов А. И., Курдюмов А. А. Физика твердого тела, 1974, т. 16, с. 2541.
 86. Лившиц А. И., Ноткин М. Е., Яковлев С. В. Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, с. 476.
 87. Курдюмов А. А., Беляков Ю. И., Звездин Ю. И. Журн. техн. физ., 1973, т. 49, с. 1280.
 88. Беляков Ю. И., Звездин Ю. И., Курдюмов А. А., Невдаха Г. Г. Там же, 1974, т. 44, с. 1534.
 89. Лившиц А. И. Письма в ЖТФ, 1977, т. 3, с. 576.
 90. Chang P. L., Bennet W. D. G. J. Iron Steel Inst., 1952, v. 170, p. 205.
 91. Choi J. Y. Met. Trans., 1970, p. 911.
 92. Jablonski A., Palczewska W. Bull. l'Academie Polonaise des Sciences Ser. sci. chim., 1976, v. 24, № 3, p. 239.
 93. Baranowski B., Bocenska K. Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 1965, B. 45, S. 140.
 94. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаиш Н. Т. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1570.
 95. Kepka Janus B., Czaputowicz Eugeniusz W. Phys. Rev., B, 1979, v. 19, p. 2414.
 96. Oriani R. A., Gonzalez O. D. Trans. Met. Soc. AIME, 1976, v. 239, p. 929.
 97. Слабковский И. С. Тр. Пермского ун-та, 1968. № 194, с. 139.

98. Красников А. И. Изв. АН СССР. ОН, 1946, № 1, с. 133.
99. Eichenauer W., Loser W., Witte H. W. Z. Metallk. 1963, B. 56. S. 287.
100. Выходец В. Б., Демин В. Б., Гельд П. В., Мень А. Н., Фишман А. Я., Чуфаров Г. И. Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 6, с. 71.
101. Wollan E. O., Cable J. W., Koehler W. C. J. Phys. Chem. Solids, 1963, v. 24, p. 1141.
102. Ellis T. B., Satterthwaite C. W. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 42, p. 456.
103. Хачатурян А. Г., Шаталов Г. А. Физика металлов и металловедение, 1968, т. 25, с. 367.
104. Flanagan T. B. Hydrides Energy Storage. Proc. Int. Symp. (Geilo, 1977). Oxford, 1978, p. 135; РЖХим., 1980, 15Б1281.
105. Lunn J. F., Flanagan T. B. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2628.
106. Bucur R. V., Mecea V. Hydrog. Metals Int. Meet. Mem. Carl Wagner (Munster, 1979). Prepr. Pap. and Program. 1979, v. 2, p. 584; РЖХим., 1987, 19.
107. Бабенкова Л. В., Солнышкова В. К., Попова Н. М. В кн.: Каталитическое гидрирование и окисление. Тр. Ин-та орг. катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1974, т. 9, с. 74.
108. Ko S. M., Schmidt L. D. Surf. Sci., 1975, v. 42, p. 557.
109. Беррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд. иностр. лит., 1948, с. 503.
110. Уббеллоде А. Р. Успехи химии, 1938, т. 7, с. 1692.
111. Tsuchiya S., Atenomiy Y., Cvetanovic R. J. J. Catal., 1970, v. 19, p. 245.

Институт органического катализа
и электрохимии АН КазССР,
Алма-Ата