

УДК 541.128

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА МЕТАЛЛАХ

*Савченко В. И.*

Приведены данные о хемосорбции кислорода на ряде металлов (Pt, Pd, Ir, Ru, Ni и др.), полученные методами ДМЭ, ЭОС, РФЭС и т. п. Рассмотрены энергии связи и основные свойства двух типов  $O_{адс}$  на металлах (нереконструктивного и реконструктивного), а также условия реализации каждого типа адсорбции.

Библиография — 84 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	462
II. Механизм адсорбции кислорода на металлах . . . . .	463
III. Реакция окисления окиси углерода на металлах . . . . .	469

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Характер хемосорбционных соединений, энергия образующихся связей, а следовательно, и механизм и кинетика реакций зависят от химического состава и структуры поверхности металла. Во многих работах [1—3] отмечается близость между свойствами хемосорбционных соединений и комплексных соединений или окислов, карбидов, нитридов. Например, при хемосорбции кислорода возможно образование целого ряда соединений — от молекулярных форм до трехмерных окислов. Теплоты адсорбции молекулярных форм  $O_{2адс}$  составляют 40—50 кДж/моль; температура их десорбции низка  $T_{дес} = 120—150$  К и реакционная способность  $O_{2адс}$  мала [4]. Наибольший интерес для катализа на металлах представляют атомарно адсорбированные формы кислорода при покрытиях менее монослойного, которые существуют на поверхности при температурах «реального» катализа (300—800 К).

Одним из наиболее важных является вопрос о том, происходит ли хемосорбция атомов кислорода на поверхности или они внедряются в поверхностный слой, вызывая одновременно смещение атомов металла. Возможность адсорбции в нереконструктивной (I тип) или реконструктивной (коррозионной) форме (II тип) рассматривали авторы работы [1]. В дальнейшем в связи с развитием физических методов исследования поверхности (дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеновской электронной спектроскопии (РФЭС), термодесорбции (ТД), спектроскопии характеристических потерь электронов низких энергий и др.) этот вопрос обсуждался в большом числе работ. Как подчеркивал Боресков [5], «в системе твердый катализатор — реагенты превращения испытывают не только реагенты под воздействием катализатора, но и катализатор в результате химического взаимодействия с реагентами». Очевидно, более сильное воздействие реакционной среды на катализатор будет происходить в том случае, когда хотя бы один из реагентов в условиях реакции хемосорбируется в реконструктивной форме (II тип). Так, в работе [6] предполагается, что явления каталитической коррозии связаны с адсорбцией реконструктивного типа [6]. Можно полагать, что характер хемосорбции (I или II тип) влияет на реакционную способность частиц и на вид кинетических зависимостей, описывающих адсорбцию и каталитическую реакцию.

В настоящем обзоре рассматриваются данные о влиянии природы и структуры поверхности на состояние адсорбированных частиц кислорода и реакцию окисления СО на ряде металлов (Pt, Pd, Ir, Ru, Ni), полученные методами ДМЭ, ТД и электронной спектроскопии.

Известно, что окись углерода на всех перечисленных металлах адсорбируется в молекулярных формах (линейной и мостиковой) с примерно одинаковой теплотой адсорбции  $\Delta H = -100 \div -150$  кДж/моль, причем влияние структуры поверхности оказывается даже сильнее влияния природы металла. Связь СО с металлами относится к донорно-акцепторному типу. Методом ФЭС показано [7, 8], что молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  связаны с металлом через атом углерода и расположены по нормали к поверхности.

С другой стороны, энергия связи кислорода с металлами данного ряда изменяется от 180—220 (Pt) до 500 кДж/моль (Ni). Это позволяет предположить, что определяющую роль в изменении каталитической активности в этом ряду металлов играет изменение энергии связи и состояния адсорбированного кислорода. Поэтому в данном обзоре основное внимание уделяется хемосорбции кислорода на металлах.

## II. МЕХАНИЗМ ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

При хемосорбции кислорода на поверхности монокристаллов металлов атомы  $\text{O}_{\text{адс}}$  располагаются не хаотично, а образуют определенные структуры. Дифракционные картины, наблюдаемые при использовании ДМЭ, могут быть следствием рассеяния электронов на упорядоченно расположенных атомах кислорода на поверхности (I тип адсорбции) или на упорядоченно смещенных атомах металла при реконструктивной (коррозионной) хемосорбции (II тип адсорбции). Можно также сказать, что при II типе хемосорбции образуются поверхностные окислы, поскольку возникает смешанный слой, состоящий из атомов кислорода и металла.

В 60-х годах авторы работы [9], исходя из представления об однократном рассеянии электронов (кинематическая теория дифракции), пришли к выводу о реконструктивном характере адсорбции кислорода на никеле, т. е. они считали, что, например, в структуре  $\text{Ni}(100)-(2 \times 2)\text{O}$  каждый второй атом никеля замещен атомом кислорода. Расчеты [10], проведенные позднее по полной программе динамической теории дифракции, т. е. с учетом многократного рассеяния электронов, привели к модели адсорбции I типа, согласно которой атомы кислорода находятся на расстоянии 0,9 Å над металлом. Однако эта схема адсорбции противоречит данным, полученным другими методами, например методом ион-нейтрализационной спектроскопии [11]. Поэтому в работе [12] было отмечено, что, вероятно, структура  $(2 \times 2)\text{O}$  может возникать при адсорбции как I, так и II типа.

Критериями для установления типа адсорбции могут служить следующие данные: 1) изменение работы выхода: для адсорбции I типа  $\Delta\phi \approx 0,5-1,0$  эВ, для адсорбции II типа  $\Delta\phi < 0$  эВ; 2) вид спектра ЭОС, а именно, изменение соотношения пиков в оже-спектре кислорода. Так, оже-спектр кислорода в структуре  $\text{Ni}(111)-(2 \times 2)\text{O}$  практически состоит из двух пиков, тогда как при реконструктивной хемосорбции и для кислорода в закиси никеля в оже-спектре представлены три пика:  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_2$ ,  $KL_2L_2$ ; 3) температурная зависимость интенсивности дополнительных рефлексов. По данным работы [13], в случае реконструктивной адсорбции эта зависимость примерно совпадает с температурной зависимостью основных рефлексов, например для структуры  $\text{W}(100)-(2 \times 1)\text{O}$ , тогда как при нереконструктивной адсорбции в структуре  $(4 \times 1)\text{O}$  происходит резкое падение интенсивности с ростом температуры, что объясняется разупорядочением адсорбционного слоя.

## 1. Хемосорбция кислорода на Pt, Pd, Ir, Ru, Ni

### а) Адсорбция на никеле

По данным ЭОС, кинетическая кривая адсорбции  $O_2$  на гранях (111), (110) и (100) Ni при 300 К состоит из двух основных участков [14, 15]: первого — быстрой хемосорбции, и второго, связанного с зарождением островков фазы NiO (индукционный период) и последующего роста островков до образования сплошной пленки NiO толщиной 2—3 моно-слоя.

Детальное изучение кинетики хемосорбции  $O_2$  при низком давлении ( $p(O_2) = 2 \cdot 10^{-7}$  Па) на Ni (100) при 433 К показало [15], что после полного заполнения кислородом структуры  $p(2 \times 2)O$  наблюдается небольшой индукционный период, а затем происходит ускорение хемосорбции при росте островков структуры  $c(2 \times 2)O$ . Топохимический характер кинетики хемосорбции с образованием структуры  $c(2 \times 2)O$ , аналогичный кинетике образования NiO, позволяет предположить, что адсорбция в этом случае реконструктивна, т. е. образуется двухмерный окисел. Для выяснения природы адсорбции при образовании структуры Ni(100)— $c(2 \times 2)O$  кислород адсорбировали при 170 К до степени заполнения  $\theta = 0,5$  [16]. Структура при этом не образовывалась, а работа выхода возрастала на 0,5 эВ. Далее кристалл ступенчато нагревали до 600 К. Образование структуры  $c(2 \times 2)O$  при 250—300 К сопровождалось уменьшением работы выхода по сравнению с чистой поверхностью Ni (100) на 0,3 эВ. Отметим, что переход «порядок — беспорядок» в слоях I типа не приводит к изменению работы выхода. Это показано в аналогичных экспериментах [17] для случая нереконструктивной адсорбции кислорода на грани Ru(0001). Таким образом, уменьшение работы выхода при образовании структуры Ni (100)— $c(2 \times 2)O$  можно объяснить только внедрением  $O_{адс}$  в решетку, т. е. образованием слоя II типа.

Качественно (визуальная оценка) найдено, что нет существенного уменьшения интенсивности картин ДМЭ на  $p(2 \times 2)O$  и  $c(2 \times 2)O$  при нагревании кристалла до 700 К. Недавно найдено [18], что разупорядочение структуры Ni (100)— $c(2 \times 2)O$  происходит только при 900 К, причем одновременно, судя по данным ЭОС, кислород исчезает с поверхности, т. е. разупорядочение слоев этого типа определяется разрушением решетки (2D) окисла и растворением кислорода в объеме металла.

Квантовохимические расчеты обобщенным методом валентных схем [19] привели к выводу о возможности существования двух состояний кислорода на поверхности Ni (100): первого, радикалоподобного ( $O_{адс}^-$ ), в котором атом кислорода находится на расстоянии  $d = 0,9$  Å от поверхности (I тип адсорбции), и второго ( $O_{адс}^{2-}$ ), в котором атом кислорода поверхностного окисла отстоит от поверхности на расстояние  $d = 0,23$  Å (II тип адсорбции). Энергия связи кислорода в состоянии II больше, чем в состоянии I на 60 кДж/моль. Возможно, состояние I реализуется на Ni (100) при  $T \leq 250$  К, а состояние II — в структуре  $c(2 \times 2)O$ . Переход  $O_{адс}(I)$  в  $O_{адс}(II)$  при одинаковой степени заполнения ( $\theta = 0,5$ ) приводит к существенному подавлению адсорбции CO [20].

На Ni (110) по мере адсорбции  $O_2$  появляется последовательно ряд структур:  $(3 \times 1)O$ ,  $(2 \times 1)O$ , снова  $(3 \times 1)O$ ,  $p(9 \times 4)O$  и, наконец, (100) NiO. Небольшие индукционные периоды разделяют области их существования [21]. Как показано в [22, 23] методом спектроскопии рассеянных ионов, структура Ni (110)— $(2 \times 1)O$  состоит из чередующихся (через один) рядов атомов никеля, как и предполагали авторы работы [9].

Схема структурных превращений при адсорбции  $O_2$  на Ni (111) представлена на рис. 1 [24]. В начале адсорбции при 300 К образуется структура  $(2 \times 2)O$ , кислород в которой адсорбирован, вероятно, по I типу, поскольку оже-спектр отличается от спектра кислорода в NiO, работа выхода при адсорбции возрастает на 0,5 эВ, а температура разупорядочения слоя составляет 480 К. Разупорядочение слоя сопровожда-

ется обратимым переходом части  $O_{\text{адс}}$  в приповерхностную область. С увеличением степени заполнения ( $\theta=0,65$ ) при 300 К появляется структура  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{--O}$ . Эта структура метастабильна, так как при нагревании до 450 К она необратимо трансформируется в  $\text{Ni}(100)\text{--}c(2\times2)\text{O}/\text{Ni}(111)$ , т. е. при адсорбции II типа возможна «переориентация» поверхностного окисла в наиболее выгодную конфигурацию, в ре-

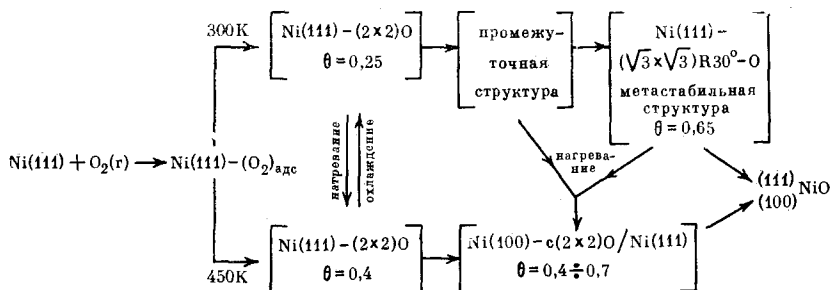


Рис. 1. Схема структурных превращений при адсорбции  $O_2$  на  $\text{Ni}(111)$

зультате чего строение слоя на гранях (100) и (111) оказывается одинаковым —  $c(2\times2)\text{O}$ . Подобную «переориентацию» грани  $\text{Ni}(111)$  наблюдали при адсорбции серы [25].

#### б) Адсорбция на рутении

Кислород, адсорбированный при 300 К на  $\text{Ru}(0001)$ , десорбируется при  $T_{\text{дес}}=1200\text{--}1300$  К,  $E_{\text{дес}}$ , кДж/моль  $=400\text{--}80$  [17, 26]. Однако методом ЭОС показано, что нагревание уже при 400—600 К приводит к необратимому уменьшению величины оже-пика кислорода. Это можно объяснить переходом  $O_{\text{адс}}(\text{I})$  в состояние поверхностного окисла (адсорбция II типа) и связанным с этим переходом экранированием атомов кислорода атомами рутения и увеличением эффективного заряда на атоме кислорода. Найдено уравнение и кинетические константы перехода  $O_{\text{адс}}(\text{I}) \rightarrow O_{\text{адс}}(\text{II})$ . Энергия активации этого перехода составляет  $\sim 20$  кДж/моль. Образование  $O_{\text{адс}}(\text{II})$  приводит к уменьшению последующей адсорбции в слое окиси углерода [26, 27].

#### в) Адсорбция на иридии

Основные адсорбционные свойства граней (111) и (110) Ir описаны в [28]. Чистая поверхность Ir (110), характеризуемая структурой  $(1\times2)$ , после нескольких циклов адсорбции и термодесорбции кислорода перестраивается в структуру типа  $(1\times3)$ , что связано с микрофасетированием поверхности гранями (111) [29].

При адсорбции  $O_2$  на Ir (III) наблюдается дифракционная картина  $(2\times2)$ , которая обусловлена существованием доменов  $(2\times1)\text{O}$  трех ориентаций, так как  $\theta=0,5$  [30]. На основании данных ЭОС и измерения контактной разности потенциалов можно полагать, что кислород адсорбируется на Ir (III) по I типу. Развитие структуры  $(2\times2)$  на грани Ir (III) запаздывает по сравнению с адсорбцией, откуда следует, что адсорбция происходит на любых центрах поверхности, а затем слой упорядочивается за счет латерального взаимодействия между атомами  $O_{\text{адс}}$ . По температуре разупорядочения слоя  $(2\times2)\text{O}$  ( $T_c=480$  К) в приближении Брегга — Вильямса была рассчитана энергия латерального взаимодействия, составившая 4—8 кДж/моль [30].

При  $T \geq 450$  К на Ir (110) образуется нестехиометрический приповерхностный окисел [14, 28, 29], при этом структура  $(110)\text{--}(1\times3)\text{O}$  переходит в  $(110)\text{--}(1\times1)\text{O}$ . Энергия активации превращения составляет  $\sim 80$  кДж/моль. Так же, как на Ni и Ru, на Ir переход  $O_{\text{адс}}(\text{I}) \rightarrow O_{\text{адс}}(\text{II})$  приводит к уменьшению теплоты адсорбции окиси углерода (по данным [31], на  $\sim 30$  кДж/моль).

### г) Адсорбция на платине

На Pt (111) и на ступенчатой поверхности Pt(S) кислород адсорбируется в структуре  $(2 \times 2)\text{O}$ . В начальной стадии на Pt(S) образуется структура  $2(1\text{D})\text{O}$ , т. е. атомы адсорбируются на ступенях платины с интервалом через один атом. Энергия активации десорбции  $E_{\text{дес}} = 240 - 500$  кДж/моль [32].

Изучение температурной зависимости интенсивности рефлексов  $(1/2, 1/2)$  показало (рис. 2, а, кривая 2), что полное разупорядочение слоя  $(2 \times 2)\text{O}$  на Pt (111) происходит уже при 420 К [33]. Для Pt(S) график состоит из двух областей (рис. 2, а, кривая 3): области резкого уменьшения интенсивности рефлексов слоя  $(2 \times 2)\text{O}$  на террасах, подобного

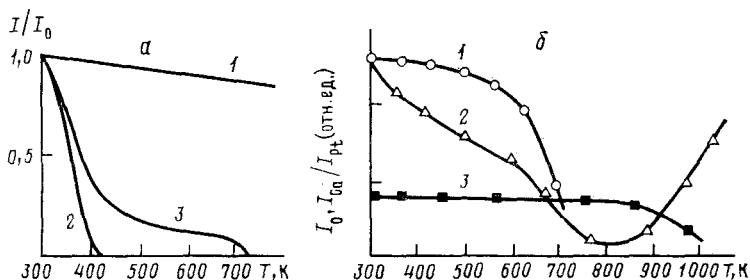


Рис. 2. а — Температурная зависимость интенсивности основных  $(1,0)$  (1) и дополнительных рефлексов слоя кислорода на Pt (111) (2) и Pt(s) (3); б — изменение величины оже-пика кислорода при нагревании в вакууме после адсорбции  $\text{O}_2$  на Pt при 300 К (1), при нагревании в потоке кислорода (2) и зависимость концентрации кальция от температуры (3)

кривой 2 для Pt (111), и области относительно слабой температурной зависимости, связанной с «полосами» структуры  $2(1\text{D})\text{O}$ , которые проходят через положения рефлексов  $(1/2, 1/2)$ . Так как кислород, адсорбированный на ступенях в структуре  $2(1\text{D})\text{O}$ , не претерпевает разупорядочения вплоть до температуры десорбции, можно полагать, что адсорбция на ступенях реконструктивна (II типа).

Методом ЭОС показано [34] (рис. 2, б, кривая 1), что при нагревании слоя  $(2 \times 2)\text{O}$  на платине существенного растворения кислорода вплоть до температур десорбции не происходит, в отличие от данных для иридия [29] и родия [35]. Однако, если нагревать платину в потоке  $\text{O}_2$  (кривая 2), то при высоких температурах (800 К) количество поглощенного кислорода возрастает в результате его растворения в приповерхностных слоях платины. Можно полагать поэтому, что энергия активации диффузии кислорода в платине превышает энергию активации десорбции. Действительно, в работе [36] приводится величина энергии активации диффузии кислорода в платине  $E_{\text{диф}} = 330 \pm 100$  кДж/моль. На образование и термическую стабильность приповерхностных окислов платины могут влиять примеси (Si, Ca) [37]. Так, концентрация кальция, составляющая 1—2% от монослоя при 300 К уменьшается при образовании приповерхностных окислов (кривая 3).

Если создать на поверхности платины, особенно на «открытой» грани (321) большую концентрацию кислорода, то в ТД спектрах кроме обычного широкого пика  $\text{O}_{\text{адс}}(\text{I})$  (десорбция по второму порядку) появляется новый узкий пик с  $T_{\text{макс}} = 700$  К, положение которого не изменяется в зависимости от степени заполнения, т. е. десорбция происходит по первому порядку [38]. Не исключено, что появление этого пика связано с разложением поверхностных  $(2\text{D})$  окислов платины.

### д) Адсорбция на палладии

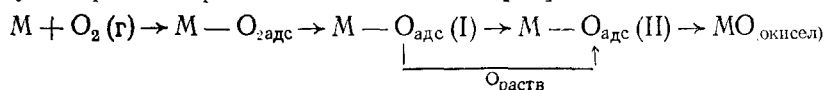
При хемосорбции  $\text{O}_2$  на Pd (111) [39] при 300 К образуется структура  $(2 \times 2)\text{O}$ , исчезающая при нагревании в вакууме до 600 К. Нагревание при  $T \geq 600$  К в потоке  $\text{O}_2$  приводит к насыщению кислородом припо-

верхностной области и появлению вновь структуры  $(2 \times 2)O$ , которую авторы [39] связывают с формированием поверхностного окисла  $PdO$ . При термодесорбции наблюдаются два пика кислорода: первый обусловлен рекомбинацией  $O_{адс}$  на поверхности, второй — разложением приповерхностного окисла.

Методом ФЭС с использованием синхротронного излучения авторы работы [40] по положению линии  $O2s$  нашли три состояния кислорода, аналогичные найденным для платины [33]: 1)  $O_{адс}$  на «гладких» участках поверхности  $Pd(111)$ ; оно в «чистом» виде реализуется при 150 К; 2) кислород, внедренный в поверхностный слой металла, по-видимому, в местах структурных нарушений (дефектов и т. п.). Этот  $O_{адс}$  (II типа, совместно с  $O_{адс}$  I типа) наблюдается на  $Pd(111)$  при 300 К; 3) приповерхностные окислы палладия, образующиеся при 600—700 К.

## 2. Свойства адсорбционных слоев I и II типов

Приведенные выше данные позволяют представить общую схему адсорбции. При взаимодействии кислорода с металлами последовательно образуется ряд поверхностных соединений [14]:



Возможно образование нескольких поверхностных фаз I и II типов. Полученные данные позволяют указать системы, в которых реализуется тот или иной тип адсорбции. В нереконструктивной форме кислород при 300 К существует только на наиболее плотноупакованных гранях металлов. Аналогом объемных соединений, образующихся при адсорбции I типа, возможно, могут служить многоядерные комплексы [41], а при адсорбции II типа — окислы металлов.

Переход «порядок — беспорядок» в слоях I типа обычно рассматривается в рамках модели Изинга, например, в приближении Брега — Вильямса (точное решение найдено Онзагером только при  $\theta = 0,5$  [42]) или моделируя ситуацию на поверхности методом Монте-Карло [43]. Энергия латерального взаимодействия («непрямое» взаимодействие через атомы металла) для слоев I типа составляет 4—12 кДж/моль [43].

Расчетные фазовые диаграммы получены в работе [44]. Предполагалось, что энергия отталкивательного взаимодействия в 4 раза больше энергии притяжения ( $\epsilon_{nn} = 4\epsilon_{nnn}$ ). На фазовой диаграмме выделены области структур  $p(2 \times 2)$  и  $c(2 \times 2)$ . Переход «порядок — беспорядок» для структур  $c(2 \times 2)$  плавный, т. е. и с повышением температуры происходит постепенное уменьшение степени порядка в адсорбционном слое.

Энергия разупорядочения для слоев II типа — это, по сути дела, энергия разрушения решетки поверхностного окисла. По-видимому, она составляет более 50 кДж/моль, поэтому разупорядочения таких слоев не происходит вплоть до высоких температур (700—900 К). Справедливость положения [13] о реконструктивном характере адсорбции в структуре  $W(100) - (2 \times 1)O$  недавно подтверждена авторами работы [45], изучившими формирование этой структуры методами ДМЭ, ЭОС и к. р. п. В то же время резкое падение интенсивности дополнительных рефлексов с ростом температуры не обязательно объясняется разупорядочением адсорбционных слоев I типа. Так, низкая температура разупорядочения слоя  $W(100) - c(2 \times 2)H$  связана с относительной легкостью поверхностного фазового перехода  $(1 \times 1) \rightleftharpoons c(2 \times 2)$ , так как хемосорбция с образованием структуры  $c(2 \times 2)H$  приводит к попарному смещению относительно друг друга атомов вольфрама, т. е. она реконструктивна [46, 47].

Кинетика адсорбции в слоях I типа с учетом взаимодействия частиц в квазихимическом приближении и адсорбции в преадсорбционном состоянии рассмотрена в работе [48]. Показано, что коэффициент прилипания ( $s$ ) максимален при  $\theta = 0$ , а дальнейший ход кривой  $s = f(\theta)$  зависит от энергии взаимодействия между  $O_{адс}$  и от теплоты адсорбции в

преадасорбционном состоянии. На кинетической кривой адсорбции в слоях II типа, если она носит топохимический характер, может наблюдаться индукционный период, поэтому  $s$  вначале возрастает с увеличением степени заполнения [15].

### 3. Энергия связи кислорода в состояниях I и II с металлом

С использованием данных работ [1, 49] и величин, полученных при изучении адсорбции  $O_2$  на монокристаллах металлов, построена зависимость теплот адсорбции кислорода в молекулярной  $\Delta H[O_{адс}]$ , нереконструктивной  $\Delta H[O_{адс}(I)]$  и реконструктивной  $\Delta H[O_{адс}(II)]$  формах от теплот образования трехмерных окислов  $\Delta H_{окисел}$  соответствующих металлов [50]. Как видно из рис. 3, для большинства металлов точки, отвечающие реконструктивной адсорбции, ложатся на прямую линию,

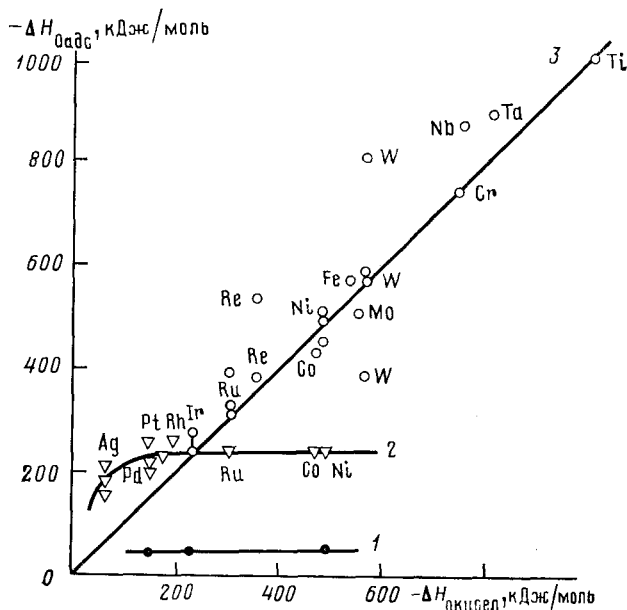


Рис. 3. Зависимость теплот адсорбции в молекулярной (1), нереконструктивной (2) и реконструктивной (3) формах от теплот образования окислов соответствующих металлов

тангенс угла наклона которой равен 1. Примерное равенство теплот адсорбции  $O_{адс}(II)$  и теплот образования окислов представляется серьезным доводом в пользу хемосорбции II типа.

Теплоты адсорбции кислорода в промежуточной, нереконструктивной форме оценить для металлов, лежащих на шкале  $\Delta H_{окисел}$  правее иридия, методом ТД невозможно. Для характеристики поверхностных комплексов  $M-O_{адс}(I)$  необходимо использовать методы, не нарушающие состояние частиц, например, ИК-спектроскопию или спектроскопию характеристических потерь электронов низких энергий. Для адсорбции кислорода на Pt (111) [51], Rh (111) [52], Ru (0001) [53] и Fe (110) [54] найдены (при 300 К и малых экспозициях) следующие значения частот колебаний связей металл—кислород: 490, 520, 516 и 500  $см^{-1}$  соответственно. Реакционная способность нереконструктивно адсорбированного на изученных металлах кислорода также, по-видимому, не сильно отличается. Температурные области кинетических кривых процесса образования  $CO_2$ , полученных при нагревании смешанных слоев ( $O_{адс} + CO_{адс}$ ) на платине, иридии, рутении, довольно близки [50]. Энергии активации этой реакции в адсорбционном слое составляют  $E_a = 36-44$  кДж/моль, тогда как предэкспоненциальный множитель  $k_a^0$  меняется от  $10^{-9}$  (Pt) до  $10^{-12}$   $см^2/молекула \cdot с$  (Ru). Можно предположить, что некоторое уменьшение  $k_a^0$  в ряду Pt—Ru связано просто с увеличением скорости перехода  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  в процессе нагревания кристаллов.

Конечно, частоты колебаний и реакционная способность лишь косвенно характеризуют энергию связи  $M-O_{адс}$ . Возможно, что в ряду  $Ir-Ni$  теплота адсорбции в нереконструктивном состоянии  $O_{адс}(I)$  в положении максимальной координации возрастает.

Термодинамически в ряду  $Ag-Ir$  выгоднее I тип адсорбции. Для  $Ru, Ni, Co$  и других металлов основным состоянием является  $O_{адс}(II)$ , но при небольших степенях заполнения на наиболее плотноупакованных гранях возможно существование реакционноспособного кислорода в промежуточном состоянии  $O_{адс}(I)$ , причем не исключено, что атомы кислорода не находятся в положении максимальной координации.

Возможность перехода  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  зависит от энергии как разрываемых, так и образующихся связей и, в общем случае, от разности  $\Delta H[O_{адс}(II)] - \Delta H[O_{адс}(I)]$ . По-видимому, с уменьшением координационного числа атомов металла в ряду структур: объем (3D) — плоскость (2D) — ступень (1D) теплоты образования соответствующих окислов возрастают в ряду:

$$|\Delta H[(1D) \text{ окисел}]| > |\Delta H[(2D) \text{ окисел}]| > |\Delta H[(3D) \text{ окисел}]|$$

Внедрение атома кислорода в слой металла, т. е. переход  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$ , сопровождается увеличением эффективного заряда на атоме, и его состояние изменяется от радикалоподобного  $O_{адс}^{\delta-}$  [19, 55] к состоянию кислорода поверхностного окисла  $O_{адс}^{2-}$  [19, 40].

### III. РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА МЕТАЛЛАХ

Выяснение связи между кинетическими и термодинамическими параметрами адсорбции и гетерогенно-каталитических реакций — одна из важных проблем теории гетерогенного катализа [56—58]. Надежно установлено существование корреляции между теплотой адсорбции кислорода и каталитической активностью окислов в реакциях полного окисления [58].

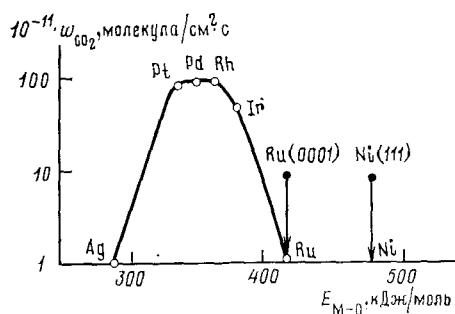


Рис. 4

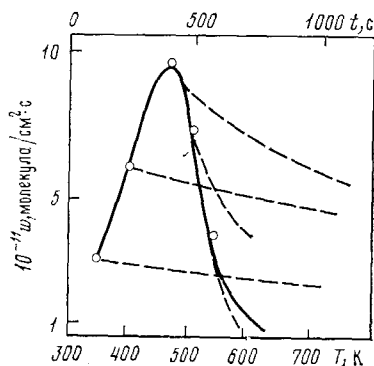


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости реакции окисления окиси углерода (520 K,  $p(O_2) = p(CO) = 1 \cdot 10^{-5}$  Па) от энергии связи кислорода с металлами; зачерненные точки — каталитическая активность  $Ru(0001)$  и  $Ni(111)$  в нестационарных условиях

Рис. 5. Зависимость скорости  $w$  образования  $CO_2$  от температуры на грани  $Ru(0001)$  при нагревании образца со скоростью 1 град/с. Точки соответствуют выдерживанию образца при данной температуре, пунктирные кривые — изменению  $w$  во времени

Зависимость скорости реакции окисления  $CO$  от энергии связи кислорода (рис. 4) имеет характер кривой с максимумом, приходящимся на металлы платиновой группы [50], что согласуется с изменением скорости адсорбции и эффективности реакции в этом же ряду металлов [59].

Можно полагать, что на металлах, для которых энергия связи  $M-O_{адс}$  мала ( $Ag, Au$ ), лимитирующей стадией является адсорбция кислорода. Так, недавно авторы работы [60], изучая адсорбцию кислорода



на пленках серебра (при давлении кислорода до 10 Па) методом ЭСХА нашли, что адсорбция на поверхности серебра происходит с малым коэффициентом прилипания  $s \approx 10^{-3}$  в состоянии, которое характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к СО (эффективность реакции близка к 1). Это согласуется с данными работ [61, 62].

Для металлов, лежащих на правой ветви кривой рис. 4, лимитирующей является стадия взаимодействия СО с  $O_{адс}$ . Так, по данным работы [17], коэффициент прилипания кислорода на Ru(0001) равен 0,4, тогда как скорость реакции при 520 К и  $p(O_2) = p(CO) = 1 \cdot 10^{-5}$  Па в реакционной смеси составляет всего  $2 \cdot 10^{11}$  молекула/см<sup>2</sup>·с. В работе [63] измерить скорость реакции на Ru(0001) в стационарных условиях вообще не удалось ( $\omega \leq 10^{11}$  молекула/см<sup>2</sup>·с). В стационарных условиях реакции при давлениях кислорода и окиси углерода  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Па на Ni(110) образуется слой закиси никеля [64]. В силу высокой эндотермичности ( $\Delta H_p = 85$  кДж/моль) реакция  $CO_{адс}$  с  $O_{адс}$  на никеле протекает с измеримой скоростью только при температурах выше 600 К. Правая ветвь кривой рис. 4 примерно согласуется с результатами работы [65], в которой показано, что в ряду платина — никель скорость реакции окисления водорода уменьшается на два порядка.

Интересно, что в определенных условиях при низких температурах Ru(0001) и Ni(111) проявляют высокую, но неустойчивую активность (рис. 4).

### 1. Влияние перехода $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$ на активность Ru, Ni, Co

На грани Ru(0001) после установления постоянного потока реакционной смеси ( $p(O_2) = p(CO) = 1,3 \cdot 10^{-5}$  Па) при плавном увеличении температуры ( $\sim 1$  град/с) от 300 К и выше наблюдается образование  $CO_2$  [63, 66]. Как видно из рис. 5, скорость реакции максимальна при 470 К. Однако каталитическая активность непостоянна, поскольку выдерживание образца при любой температуре приводит к падению скорости реакции. Как уже отмечалось, кислород на Ru(0001) при 300 К адсорбируется в реакционноспособной форме (I тип), которая при нагревании переходит в поверхностный окисел (II тип), что и приводит к подавлению каталитической активности. Кинетику реакции окисления СО на Ru(0001) удалось описать, используя найденные константы скорости стадий адсорбции  $O_2$ , СО, взаимодействия  $O_{адс} + CO_{адс}$  и стадии необратимого перехода  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  [66].

При медленном охлаждении Ni(111) от 800 К или в изотермических условиях при 450—500 К в реакционной смеси (5%  $O_2$ ) в процессе фазового перехода Ni(111)  $\rightarrow$  NiO наблюдается «всплеск» каталитической активности [14, 67]. Однако в случае Ni(100) в тех же условиях подобный «всплеск» не наблюдается. Возможно, что на Ni(111) в реакции участвует  $O_{адс}(I)$ , при этом приповерхностная область до начала «всплеска» постепенно насыщается растворенным кислородом, что препятствует диффузии  $O_{адс}(I)$  в объем и в результате активность возрастает. Последующее падение каталитической активности связано с образованием поверхностного окисла. По сути дела, аналогичные данные были получены в работе [68] для грани Co(0001).

Таким образом, можно полагать, что для таких металлов, как Ru, Ni, Co и др., начальная высокая каталитическая активность, связанная с возникновением  $O_{адс}(I)$ , уменьшается во времени в результате перехода  $O_{адс}(I)$  в состояние поверхностного окисла (II тип), кислород в котором в данных условиях неактивен.

### 2. Реакция окисления СО на металлах подгруппы платины

Рассмотрим кинетику реакции окисления СО на металлах подгруппы платины, которые, как известно, обладают высокой каталитической активностью в стационарных условиях.

### а) Титрование адсорбированного кислорода окисью углерода

Грани (111) и (110) монокристалла Ir проявляют в реакции титрования большую специфичность, т. е. различия между гранями весьма существенны. Так, в работе [69] показано, что на Ir (111) начальная скорость титрования ( $\omega^0$ ) при 300—400 К мала и с ростом температуры возрастает пропорционально уменьшению интенсивности рефлексов структуры  $(2 \times 2)\text{O}$ , т. е. степени разупорядочения слоя  $(2 \times 2)\text{O}$ . На микрофасетированной гранями (111) поверхности Ir (110)— $(1 \times 3)$  начальная скорость сохраняется высокой ( $\omega^0 \approx 10^{12}$  молекула/см<sup>2</sup>·с) и при 300—400 К, т. е. при температуре ниже температуры разупорядочения слоя  $(2 \times 2)\text{O}$ . Таким образом, если для протекания реакции на Ir (111) необходимо термическое разупорядочение слоя, то на Ir (110)— $(1 \times 3)$  структура поверхности сама играет роль «структурно-разупорядочивающего» фактора. Высокое значение  $\omega^0$  на Ir(110) с точки зрения формальной кинетики можно описать в рамках механизма Или — Ридила с  $E=2-4$  кДж/моль, хотя в действительности реакция протекает в адсорбционном слое [70—72], возможно, с участием кислорода, адсорбированного на ребрах микрофасеток.

Если при титровании  $\text{O}_{\text{адс}}$  на иридии и ступенчатой поверхности платины Pt(s) прервать поток CO, то при нагревании образца в результате реакции  $\text{O}_{\text{адс}} + \text{CO}_{\text{адс}}$  образуется  $\text{CO}_2$ .

Для Ir (111) наблюдается один «низкотемпературный» пик  $\alpha\text{-CO}_2$ . Спрямление зависимости скорости образования  $\text{CO}_2$  в этом пике от температуры в координатах  $\lg \omega/[O][CO]=f(1/T)$  дает значения констант  $E_a=44$  кДж/моль,  $k_a^0=10^{-10}-10^{-11}$  см<sup>2</sup>/молекула·с. Для Ir (110)— $(1 \times 3)$  наблюдается два пика:  $\alpha\text{-CO}_2$  с константами, близкими к найденным для Ir (111), и «высокотемпературный» пик  $\beta\text{-CO}_2$ , который, вероятно, следует связать с кислородом, внедренным в металл в «долинах» микрофасеток.

В случае ступенчатой поверхности платины [73] для  $\alpha\text{-CO}_2$  получено  $E_a=40$  кДж/моль,  $k_a^0=10^{-9}$  см<sup>2</sup>/молекула·с; для  $\beta\text{-CO}_2$  получено  $E_a=80$  кДж/моль,  $k_a^0=10^{-6}$  см<sup>2</sup>/молекула·с. Можно отнести пик  $\beta\text{-CO}_2$  к реакции  $\text{CO}_{\text{адс}}$  с кислородом, реконструктивно адсорбированным на ступенях поверхности. Действительно, в [33] показано, что кислород в структуре  $2(1D)\text{O}$  на Pt(s) имеет более низкую реакционную способность, чем  $\text{O}_{\text{адс}}(\text{I})$  на террасах. Ранее методом автоэмиссионной микроскопии [74] было обнаружено, что реакция CO с  $\text{O}_{\text{адс}}$  на острие платины, на поверхности которого представлены в основном «открытые» грани и грани с высокой плотностью ступеней, протекает при температурах 400—500 К, что согласуется с температурной областью образования  $\beta\text{-CO}_2$ . При этом в районе граней Pt (201) с течением времени граница реакции смещалась.

### б) Реакция окисления CO в стационарных условиях

Кинетику реакции окисления CO на Ir (110) и платине можно описать двухмаршрутной схемой (механизмы Ленгмюра — Хиншельвуда и Или — Ридила), используя найденные константы скорости отдельных

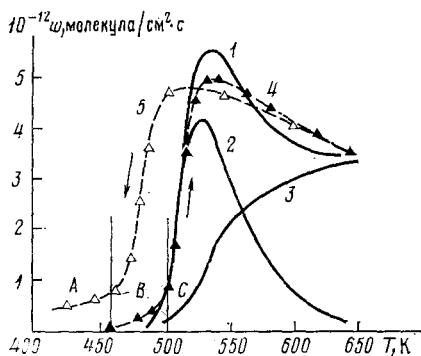


Рис. 6. Зависимость скорости реакции окисления CO на Ir(110) в стационарных условиях (выдержка в течение 5 мин в каждой точке;  $p(\text{O}_2)=1,6 \cdot 10^{-5}$  Па,  $p(\text{CO})=6,7 \cdot 10^{-6}$  Па); 1—3 — расчетные кривые (1 — общая скорость, 2 — скорость по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда, 3 — скорость по механизму Или — Ридила, 4 и 5 — экспериментальные кривые (4 — при нагревании, 5 — при охлаждении). Области существования структур  $(1 \times 3)$ ,  $2(1D)\text{O}$ ,  $(1 \times 1)\text{O}$  обозначены буквами A, B, C соответственно

стадий [14, 75]. Согласия хода расчетной (рис. 6, кривая 1) и экспериментальной кривых зависимости скорости реакции от температуры удается достичь только в том случае, если принять, что энергия активации десорбции CO соответствует наиболее прочно связанной форме  $\beta$ -CO<sub>адс</sub>, что указывает на важность наличия ступеней (дефектов) для протекания реакции на металлах платиновой группы. Как видно из рис. 6 (кривая 2), возрастание скорости в области 480—525 К хорошо описывается и одним механизмом Ленгмюра — Хиншельвуда; привлечение механизма Или — Ридила требуется для описания реакции при более высоких температурах. Однако, как следует из данных по ДМЭ при  $T \geq 500$  К, поверхность  $\text{Ir}(110) - (1 \times 3)$  преобразуется в поверхностный окисел  $\text{Ir}(110) - (1 \times 1)\text{O}$ , что приводит к изменению констант всех стадий и по-

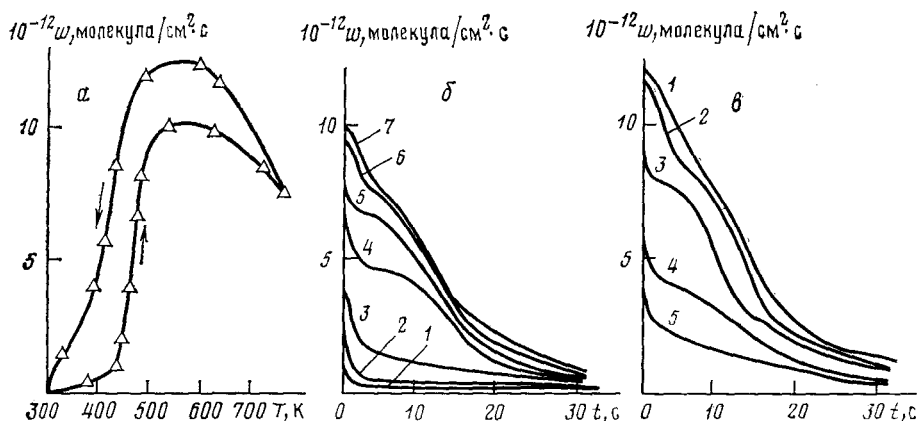


Рис. 7. а — Зависимость скорости реакции окисления CO на платиновой фольге от температуры в стационарных условиях ( $p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$  Па,  $p(\text{CO}) = 2,6 \cdot 10^{-6}$  Па); б — кривые титрования кислорода, адсорбированного в стационарных условиях реакции (а), полученные после выключения потока  $\text{O}_2$  при «прямом» ходе температуры (нагревании). Температуры титрования: 1 — 430, 2 — 445, 3 — 460, 4 — 480, 5 — 495, 6 — 540, 7 — 600 К; в — то же при «обратном» ходе температуры реакции (а); температуры титрования: 1 — 535, 2 — 485, 3 — 450, 4 — 400, 5 — 340 К

явлению гистерезиса при переходе от «прямого» к «обратному» ходу температуры.

На платине, по данным работы [73], в избытке кислорода, например, при  $p(\text{O}_2)/p(\text{CO}) = 5$  ( $p(\text{CO}) = 2,6 \cdot 10^{-6}$  Па), в стационарных условиях (время выдерживания в каждой точке 5 мин) также наблюдается явление гистерезиса при «прямом» и «обратном» ходе температуры (рис. 7, а). Этот гистерезис не носит истинно кинетического характера, обусловленного нелинейностью стадий адсорбции  $\text{O}_2$  и взаимодействия в адсорбционном слое, как предполагалось в работе [76], поскольку при понижении температуры из разных исходных точек кривой «прямого» хода получаются разные кривые «обратного» хода [73]. Очевидно, что гистерезис связан с изменением состояния кислорода на платине.

Отметим, что предварительное растворение кислорода при  $T \sim 800$  К (см. рис. 2, в) никак не влияет на ход кривых  $w = f(T)$ . Следовательно, гистерезис связан с поверхностными процессами. На рис. 7, б и в приведены кривые титрования кислорода, адсорбированного на платине в стационарных условиях протекания реакции, полученные после прекращения потока кислорода. Как видно, прекращение потока  $\text{O}_2$  при 430—460 К (рис. 7, б) приводит к резкому падению скорости, а при  $T \geq 500$  К кривые имеют пологий характер. Концентрации  $\text{O}_{\text{адс}}$ , найденные из кривых титрования при 445 К, составляют менее  $10^{12}$  атом/см<sup>2</sup>, а при 600 К получено значение  $\sim 5 \cdot 10^{13}$  атом/см<sup>2</sup>. Последнее значение ( $\theta = 0,05$ ) по порядку величины согласуется с плотностью ступеней. В стационарных условиях протекания реакции при 500—600 К и в процессе титрования (пологие участки) на картинах ДМЭ видны «полосы» структуры  $2(1D)\text{O}$ . При охлаждении (см. рис. 7, в) доля пологих участков на кри-

вых титрования и стационарная концентрация внедренного  $O_{адс}(II)$  значительно больше, чем при «прямом» ходе (рис. 7, б).

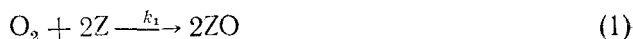
Таким образом, можно полагать, что при 300—400 К молекулы  $CO_{адс}$  блокируют  $Pt(s)$ ; при 400—460 К в результате десорбции  $\beta-CO_{адс}$  освобождаются ступеньки, на которых диссоциирует  $O_2$  и образующийся  $O_{адс}(I)$  сразу вступает в реакцию с  $CO_{адс}$ . При  $T \geq 480$  К переход  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  приводит к тому, что реакция идет уже не на ступеньках (дефектах), а на одномерном окисле платины  $(1D)O$ .

### 3. Общая схема окисления СО на металлах

В соответствии с работой [5], в общем виде уравнение для скорости реакции можно записать следующим образом:

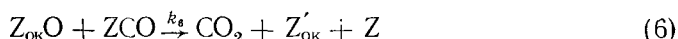
$$w = kf(c_i \theta_i) \varphi(c_i)$$

Первый член определяется стехиометрией активного комплекса, а второй — влиянием реакционной среды на свойства катализатора. Для реакции окисления СО совокупность стадий, определяющих кинетику реакции на неизменяющейся поверхности (т. е. без учета влияния реакционной среды), может быть записана в виде четырехстадийной схемы [75—77]:



Здесь  $Z$  — адсорбционные центры на поверхности металла. Стадия (3) соответствует механизму Ленгмюра — Хиншельвуда, стадия (4) — механизму Или — Ридила. Как отмечалось, ударная стадия (4) в этой модели вводится для описания кинетики при высоких температурах (см. рис. 6), но в этих условиях уже происходит окисление металла. В приведенной схеме  $ZO$  — это радикалоподобный [19, 55], нереконструктивно адсорбированный  $O_{адс}(I)$ .

Влияние реакционной среды ( $\varphi(c_i)$ ) связано с окислением металла по стадиям:



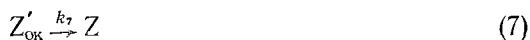
Здесь  $Z_{ок}$  — центр поверхностного окисла, связанный с  $O_{адс}(II)$ ;  $Z'_{ок}$  — этот же центр в промежуточном состоянии после удаления  $O_{адс}(II)$  реакцией с  $CO_{адс}$  (стадия (6)).

Для таких металлов, как  $Ru$  и  $Ni$  константы скорости стадии (6) малы по сравнению с  $k_3$  и  $k_4$ , поэтому переход  $O_{адс}(I) \rightarrow O_{адс}(II)$  (стадия (5)) приводит к подавлению каталитической активности.

Для платиновых металлов константы  $k_6$  и  $k_3$  различаются не столь сильно [73]. Так, для  $Pt(s)$  отношение констант скорости реакции  $CO_{адс}$  с  $O_{адс}(I)$  и  $O_{адс}(II)$  при 500 К составляет  $k_3/k_6 = 10^1 - 10^2$ , что и определяет возможность протекания реакции в стационарных условиях. Конечно, окисление металла изменяет также величины констант стадий (1) и (2) — несколько уменьшаются скорости адсорбции  $O_2$  и  $CO$  и, главное, уменьшается теплота адсорбции  $CO_{адс}$ ; в результате  $CO_{адс}$  блокирует поверхность при более низких температурах, что и вызывает гистерезис. Недавно с помощью подобной схемы (стадии (1) — (6)) были количественно описаны автоколебания скорости реакции окисления окиси углерода на платине и иридии [78, 79].

Далее, можно предположить, что смещенные атомы металла ( $Z'_{ок}$ ), образующиеся в стадии (6), или возвращаются в свое равновесное положение на ступени ( $Z$ ) или «выкачиваются» на террасу, образуя так

называемые адсорбированные атомы металла  $Z_{\text{адс}}$



Как отмечается в работе [80], появление в стационарных условиях за счет теплоты реакции термодинамически неустойчивых форм ( $Z_{\text{адс}}$ ) может оказывать существенное влияние на каталитические свойства металла. Адсорбированные атомы (или кластеры)  $Z_{\text{адс}}$  могут выступать в роли новых «активных центров» адсорбции  $\text{O}_2$ , вызывая протекание разветвленно-цепного процесса [81]. Следует отметить, что теплота реакции  $\text{O}_{\text{адс}} + \text{CO}_{\text{адс}}$  на платине составляет  $\Delta H_p = -(30-50)$  кДж/моль, т. е. она даже меньше энергии одинарной связи Pt—Pt (85 кДж/моль [82]). Учитывая большую скорость диссипации энергии в решетке металла трудно представить, что реакция между  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  (1) может привести к «выбросу» атомов металла, т. е. к образованию  $Z_{\text{адс}}$ . Однако в случае реконструктивной хемосорбции уже на стадии внедрения кислорода в слой металла (стадия (5)) происходит смещение атомов платины (или по крайней мере ослабление связи Pt—Pt), так что стадия взаимодействия (стадия (6)) только способствует отрыву атомов платины. Поэтому образование  $\text{O}_{\text{адс}}$  (II) представляется необходимым условием протекания процессов перестройки поверхности.

Методом сканирующей микроскопии авторы работ [83, 84] нашли, что протекание реакции окисления CO существенно изменяет микрорельеф поверхности платиновой нити, хотя адсорбция только  $\text{O}_2$  или CO не оказывает заметного влияния на поверхность. Нетрудно представить, что если скорость генерации  $Z_{\text{адс}}$  велика, а скорость их диффузии по террасам мала, то произойдет «разрыхление» поверхности. Если же скорость диффузии велика, то атомы  $Z_{\text{адс}}$  будут успевать мигрировать к местам с минимальной свободной энергией, и будет происходить достраивание наиболее плотноупакованных граней (фасетирование).

#### 4. Специфика граней в катализе и постоянство удельной каталитической активности

Вопросы о проявлении специфики граней, «активных» центрах в катализе и постоянстве удельной каталитической активности рассмотрены в работах [5, 14, 59].

Скорость реакции  $\text{H}_2$  с кислородом, адсорбированным в структуре Ni (111)— $(2 \times 2)\text{O}$ , в 10—20 раз выше, чем скорость реакции с  $\text{O}_{\text{адс}}$  в структуре Ni (100)— $c(2 \times 2)\text{O}$ . Однако перестройка Ni (111) в структуру Ni (100)— $c(2 \times 2)\text{O}$ /Ni (111) приводит к примерно одинаковой реакционной способности кислорода на обеих гранях [14, 59].

Реакция CO с  $\text{O}_{\text{адс}}$  на Ir (110) при 330 К протекает на порядок быстрее, чем на Ir (111). В реакционном потоке при относительно быстром нагревании образцов ( $\sim 4$  град/с) грань Ir (110)— $(1 \times 3)$  в 2,5 раза более активна, чем грань Ir (111). В стационарных условиях протекания реакции образуются поверхностные окислы, поверхность Ir (110)— $(1 \times 3)$  при  $T \geq 450$  К перестраивается в  $(1 \times 1)\text{O}$  и каталитическая активность обеих граней становится одинаковой [14, 28, 59].

Таким образом, если в условиях реакции (относительный избыток CO, сравнительно низкие температуры) кислород на поверхности адсорбирован в виде  $\text{O}_{\text{адс}}$  (I), то структура поверхности важна для протекания реакции, причем ступени играют роль «активных» центров, а сама реакция протекает через стадии (1)—(4). При «высоких» температурах, в «избытке» кислорода в реакционной смеси на поверхности образуется  $\text{O}_{\text{адс}}$  (II), осуществляются и стадии (5)—(8), и в результате перестройки поверхности специфика граней практически исчезает, т. е. выполняется правило примерного постоянства удельной каталитической активности.

Итак, рассмотрение свойств двух наиболее важных типов адсорбированного кислорода — нереконструктивного (I) и реконструктивного типа или поверхностных окислов (II тип) позволило в рамках единой схемы объяснить ряд явлений окислительного катализа на металлах.

Подобный подход может иметь более общий характер, так как для металлов, кроме адсорбционных слоев I типа (серы, азота, углерода), известны также поверхностные сульфиды, нитриды, карбиды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sachtler W. M. H., Van Rejen L. L. J. Res. Inst. Catalysis (Hokkaido Univ.), 1962, v. 10, p. 87.
2. Эртл Г. В кн.: Электронная и ионная спектроскопия твердых тел./Под ред. Фирмэнса Л., Вэнника Дж., Декейсера В. М.: Мир, 1981, с. 152.
3. Mutterhies K., Rhodin T. N., Band E. V., Brucker C. F., Pretzer W. R. Chem. Rev., 1979, v. 2, p. 91.
4. Fisher G. B., Gland J. L. Surface Sci., 1980, v. 94, p. 446.
5. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 5.
6. Boudar M. Chemtech., 1974, v. 26, p. 748.
7. Seasbury C. W., Rhodin T. N., Traum M. M., Benbow R., Hurych Z. Surface Sci., 1980, v. 97, p. 363.
8. Робертс М., Макки Ч. В кн.: Химия поверхности раздела металл — газ. М.: Мир, 1981, с. 333.
9. Germer L. H. Adv. Catalysis, 1962, v. 13, p. 191.
10. Marcus P. M., Demuth J. E., Jepsen D. W. Surface Sci., 1975, v. 53, p. 501.
11. Backer B. G., Hagstrum H. D. Ibid., 1972, v. 30, p. 505.
12. Van Hove M. A. In: The Nature of the Surface Chemical Bond/Ed. by Rhodin T. N., Ertl G. North — Holland Publ., 1979, p. 277.
13. Estrup P. J. In: The Structure and Chemistry of Solid Surface/Ed. by Somorjai G. N. Y.—London: J. Wiley, 1968, p. 18.
14. Boreskov G. K., Savchenko V. I. Proc. VII Int. Congress on Catalysis. Tokyo, 1980, A-46.
15. Боресков Г. К., Савченко В. И., Дадаян К. А., Иванов В. П., Булгаков Н. Н. Проблемы кинетики и катализа, 1978, т. 17, с. 115.
16. Kalinkin A. V., Boreskov G. K., Savchenko V. I., Bulgakov N. N., Dadayan K. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 18, p. 55.
17. Madey T. E., Engelhardt H. A., Menzel D. Surface Sci., 1975, v. 48, p. 304.
18. Taylor D. E., Park R. L. Ibid., 1983, v. 125, p. L73.
19. Upton T. H., Goddard W. A. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 1635.
20. Kalinkin A. V., Boreskov G. K., Savchenko V. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 18, p. 59.
21. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 699.
22. Van der Berg J. A., Verhey L. K., Armour D. G. Surface Sci. 1980, v. 91, p. 218.
23. Smeenk G., Tromp R. M., Saris F. W. Ibid., 1981, v. 107, p. 429.
24. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И., Булгаков Н. Н., Смоляков В. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 356.
25. MacCarroll J. J. Surface Sci., 1975, v. 53, p. 297.
26. Kalinkin A. V., Savchenko V. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 20, p. 133.
27. Lee H. I., Praline G., White J. M. Surface Sci., 1980, v. 91, p. 581.
28. Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И., Татауров В. Л., Вайнберг У. Г., Эгельхофф У. Ф. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 642.
29. Иванов В. П., Савченко В. И., Татауров В. Л. Журн. техн. физики, 1981, т. 51, с. 392.
30. Ivanov V. P., Boreskov G. K., Savchenko V. I., Egelhoff W. H., Weinberg W. H. Surface Sci., 1976, v. 61, p. 207.
31. Боронин А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1983.
32. Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И., Тэйлор К. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 210.
33. Tataurov V. L., Savchenko V. I., Salanov A. N. React. Kinet. Catalysis Letters, 1981, v. 17, p. 305.
34. Саланов А. Н., Савченко В. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1270.
35. Thiel P. A., Jates J. T., Jr., Weinberg W. H. Surface Sci., 1979, v. 82, p. 22.
36. Salmeron M., Brewer L., Somorjai G. A. Ibid., 1981, v. 112, p. 207.
37. Bonzel H. P., Franken A. M., Pirug G. Ibid., 1976, v. 61, p. 577.
38. McClellan M. R., McFeely F. R., Gland J. L. Ibid., 1983, v. 124, p. 188.
39. Conrad H., Ertl G., Köppers J., Latta E. E. Ibid., 1977, v. 65, p. 235.
40. Weisman-Wenocur D. L., Shek M. I. M., Stefan P. M., Lindau I., Spicer W. E. Ibid., 1983, v. 127, p. 513.
41. Замараев К. И. Журн. ВХО им. Менделеева, 1977, т. 22, с. 581.
42. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, ч. I. М.: Наука, 1976, с. 541.

43. Doyen G., Ertl G., Planchar M. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2957.
44. Binder K., Landau D. P. Surface Sci., 1976, v. 61, p. 577.
45. Kramer H. M., Bauer E. Ibid., 1980, v. 92, p. 53, 1980, v. 93, p. 407.
46. Debe M. K., King D. A. Ibid., 1979, v. 81, p. 193.
47. Roelofs L. D., Estrup P. J. Ibid., 1983, v. 125, p. 51.
48. Cassuto A., King D. Ibid., 1981, v. 102, p. 388.
49. Toyoshima T., Somorjai G. A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1979, v. 19, p. 105.
50. Савченко В. И., Боресков Г. К., Калинин А. В., Саланов А. Н. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 1154.
51. Gland J. L., Sexton B. A., Fischer G. B. Surface Sci., 1980, v. 95, p. 587.
52. Gastner D. G., Somorjai G. A. Appl. Surface Sci., 1980, v. 6, p. 29.
53. Thomas C. H., Weinberg W. H. J. Chem. Phys., 1979, v. 2, p. 954.
54. Erley W., Ibach H. Solid State Commun., 1981, v. 37, p. 937.
55. Ertl G. In: The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis/Ed. by Drauglis E., Jaffe R. I., N. Y.—London: Plenum Press, 1975, p. 189.
56. Боресков Г. К. Катализ, ч. 1—2. Новосибирск: Изд. Института катализа СО АН СССР, 1972.
57. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. В кн.: Основы предвидения каталитического действия, т. 1. М.: Наука, 1970, с. 365.
58. Боресков Г. К. Современные проблемы науки о катализе. Новосибирск: Изд. Института катализа СО АН СССР, 1978, с. 7.
59. Савченко В. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 832.
60. Боронин А. И., Вишневецкий А. Л., Бухтияров В. И., Боресков Г. К., Савченко В. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1508.
61. Alberts H., Wan der Wal W. J. J., Bootsma G. A. Surface Sci., 1977, v. 68, p. 47.
62. Backx C., De Groot C. P. M., Biloen P., Sachtler W. M. H. Ibid., 1983, v. 128, p. 81.
63. Kalinkin A. V., Boreskov G. K., Savchenko V. I. React. Kinet. Catalysis Letters, 1982, v. 19, p. 279.
64. Madden H. H., Köppers J., Ertl G. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3401.
65. Боресков Г. К. Журн. физ. химии, 1957, т. 31, с. 937.
66. Калинин А. В., Боресков Г. К., Савченко В. И., Елохин В. И. Механизм каталитических реакций. Материалы III Всесоюзной конференции, ч. 1. Новосибирск, 1982, с. 209.
67. Kalinkin A. V., Boreskov G. K., Savchenko V. I., Dadayan K. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, p. 111.
68. Bridge M. E., Lambert R. M. Surface Sci., 1979, v. 83, p. 413.
69. Иванов В. П., Боресков Г. К., Савченко В. И., Татауров В. Л. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 931.
70. Engel T., Ertl G. Adv. Catalysis, 1980, v. 28, p. 1.
71. Matsushima T. Surface Sci., 1979, v. 79, p. 63.
72. Шмачков В. А., Малахов В. Ф., Васильев В. Ю., Колчин А. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 572.
73. Саланов А. Н., Савченко В. И. Там же, в печати.
74. Городецкий В. В., Савченко В. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 366.
75. Иванов В. П., Елохин В. И., Яблонский Г. С., Савченко В. И., Татауров В. Л. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1040.
76. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984.
77. Кучаев В. Л., Никитушина Л. М., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1202.
78. Sales B. C., Turner J. E., Maple M. B. Surface Sci., 1982, v. 114, p. 381.
79. Yates R. C., Turner J. E., Gellman A. J., Somorjai G. A. Ibid., 1985, v. 149, p. 175.
80. Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1111.
81. Барелко В. В., Мержанов А. Г. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1978, т. 17, с. 182.
82. Ehrlich G. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1111.
83. Fytzani-Stephanopolos F., Wong S., Schmidt L. D. J. Catalysis, 1977, v. 49, p. 51.
84. Hori G. K., Schmidt L. D. Ibid., 1975, v. 38, p. 335.

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск