

В. В. ГОРОДЕЦКИЙ, В. И. САВЧЕНКО

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ,  
АДСОРБИРОВАННЫМ НА ПЛАТИНЕ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 11 XI 1973)

Многочисленные исследования поверхностной диффузии, хемосорбции, реакций на металлах (<sup>1-3</sup>) показали, что структура поверхности металла (кристаллографическая ориентация) может оказывать существенное влияние на протекание поверхностных процессов.

Большинство работ проводилось на низкоиндексных гранях монокристаллов (<sup>4, 5</sup>) и только недавно прямыми экспериментами было показано, что высокоиндексные, «террасные» грани по своим свойствам могут резко отличаться от плотноупакованных граней (<sup>6-8, 11</sup>).

Целью настоящей работы было исследование реакционной способности кислорода, адсорбированного на острие платины в а.э.м., в отношении взаимодействия с окисью углерода. Методика эксперимента достаточно подробно описана в предыдущей работе (<sup>9</sup>). Платиновое острие очищалось импульсным нагреванием до 1800° К в сверхвысоком вакууме порядка 10<sup>-11</sup> тор. Состав газа анализировался омегатроном ИПДО-1.

Адсорбция СО на платине при 78° К и  $P_{\text{СО}} = 3 \cdot 10^{-6}$  тор приводит к увеличению работы выхода  $\Delta\Phi$  на 0,70 эв, что совпадает с данными, полученными Рутзаером (<sup>10</sup>) и Палмбергом (<sup>11</sup>) (0,68 эв), но превышает значение  $\Delta\Phi$ , полученное Гомером (<sup>2</sup>) ( $\Delta\Phi = 0,40$  эв), что, вероятно, связано с разной методикой проведения адсорбционных измерений. Эмиссионное изображение платинового острия с ориентацией (111) после адсорбции СО приведено на рис. 2в. По сравнению с эмиссионной картиной чистой поверхности платины (рис. 2а), наблюдается несколько повышенная эмиссия с граней вдоль зоны (111) — (110) — (111).

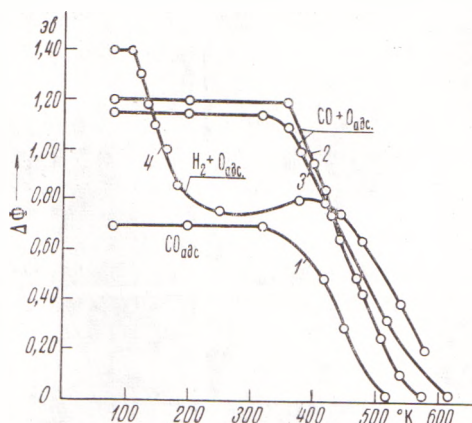
В интервале температур 300—550° К, как видно из рис. 1, 1, происходит уменьшение работы выхода, связанное с десорбцией СО<sub>адс</sub> с поверхности платины (<sup>2</sup>). Эмиссионная анизотропия, характерная для адсорбции СО при 78° К, сохраняется и при десорбции до  $T = 440^\circ \text{ К}$  (рис. 2б), но в несколько меньшей степени. При  $T \sim 550^\circ \text{ К}$  поверхность платины практически свободна от адсорбированной СО, при давлении СО в газовой фазе  $3 \cdot 10^{-6}$  тор. Ход кривых  $\Delta\Phi = f(T)$  при постоянном давлении СО полностью обратим.

Взаимодействие СО с адсорбированным кислородом изучалось в интервале температур 78—700° К при  $P_{\text{СО}} = 3 \cdot 10^{-6}$  тор.

Адсорбция кислорода при 78° К вызывает повышение работы выхода на 1,20 эв (рис. 2г). Последующее введение СО в систему при 78° К не приводит к заметной дополнительной адсорбции СО, так как при этом не изменяется ни  $\Delta\Phi$ , ни вид эмиссионного изображения. Как видно из рис. 1, 2, взаимодействие СО с О<sub>адс</sub> начинается при повышении температуры до 360° К. Рассмотрение последовательности изменения картин эмиссии (рис. 2г—е) позволяет связать уменьшение общей работы выхода с протеканием реакции на различных участках поверхности Pt острия. Следует учитывать, что кривые 2, 3 на рис. 1 имеют качественный характер.

Несмотря на значительное уменьшение  $\Delta\Phi$  в интервале температур 340—400° К (рис. 1, 2), эмиссионная картина, характерная для платины

Рис. 1. Изменение работы выхода платины при взаимодействии  $H_2$ ,  $CO$  с адсорбированным слоем кислорода. 1 — адсорбция/десорбция  $CO$  при  $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$  тор; 2 — взаимодействие  $CO+O_{адс}$  при  $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$  тор; 3 — то же, но платина с  $O_{адс}$  предварительно нагревалась от 78 до  $450^\circ K$ ; 4 — взаимодействие водорода с  $O_{адс}$  при  $P_{H_2}=5 \cdot 10^{-6}$  тор



с адсорбированным кислородом, при взаимодействии  $O_{адс}$  с  $CO$  почти не изменяется, за исключением некоторых деталей изображения — уменьшения в размерах темных областей вокруг грани (111) (рис. 2*д—е*). Кроме того, на рис. 2*е* становятся видимыми грани (211), не различимые на рис. 2*г*. При повышении температуры до  $650^\circ K$  наблюдается полное восстановление эмиссионной картины и эмиссионных характеристик, соответствующих чистой поверхности платины.

Иная картина наблюдается при взаимодействии  $CO$  с адсорбированным слоем кислорода, предварительно нагретым от 78 до  $450^\circ K$ . Нагревание  $Pt$  с  $O_{адс}$  до  $450^\circ K$  приводит к незначительному уменьшению  $\Delta\Phi$ , но заметно изменяет вид эмиссионной картины — эмиссия происходит в основном с граней, находящихся вокруг грани (110) (рис. 2*ж*).

При взаимодействии  $CO$  с  $O_{адс}$  в интервале  $T=300-500^\circ K$  последовательность и характер изменения эмиссионных картин (рис. 2*з—м*) заметно отличается от эмиссионных картин предыдущих экспериментов (рис. 2*д—е*), несмотря на то, что кривые 2 и 3 (рис. 1) практически совпадают. С наибольшей скоростью взаимодействие  $CO$  с  $O_{адс}$  в интервале температур  $360-420^\circ K$  происходит в области граней (110) (рис. 2*з—к*). При дальнейшем увеличении температуры до  $440^\circ K$  адсорбированный слой кислорода снимается с участков поверхности платины вокруг граней (111) и на гранях вдоль зоны (111) — (211) — (100) (рис. 2*л*). Кислород, адсорбированный на наиболее рыхлых гранях (210) — (310), удаляется в последнюю очередь преимущественно со стороны граней (211) (рис. 2*м*). Энергия активации, измеренная по температурной зависимости скорости движения границы (в координатах Аррениуса) (2), оказалась равной  $\sim 4$  ккал/моль, что совпадает с данными (16).

В нашей предыдущей работе (9) было показано, что кислород, адсорбированный на разных гранях платины, резко неоднороден в отношении реакции взаимодействия с водородом. В первую очередь в реакцию вступает кислород, адсорбированный на гранях (331) и на гранях вокруг (111) при  $140^\circ K$ , затем кислород на гранях (210) ( $250^\circ K$ ) — по границе адсорбированного слоя кислорода и при температурах  $300-450^\circ K$  реагирует кислород более прочно связанного «первого слоя» на всех высокоиндексных гранях (рис. 1, 4).

Значительные различия высоко- и низкоиндексных грапей платины по отношению к адсорбции кислорода в интервале  $300-600^\circ K$  (температурная область реакции окисления  $CO$ ) были обнаружены Соморджи (7) и Вейнбергом (13). При взаимодействии  $CO$  с кислородом, адсорбированным на платине, такой специфичности не наблюдается (рис. 2*д—е*).

Сопоставляя скорости реакции окисления  $CO$  на поликристаллической платине и монокристалле платины с ориентацией (110), Бонцель (12) при-



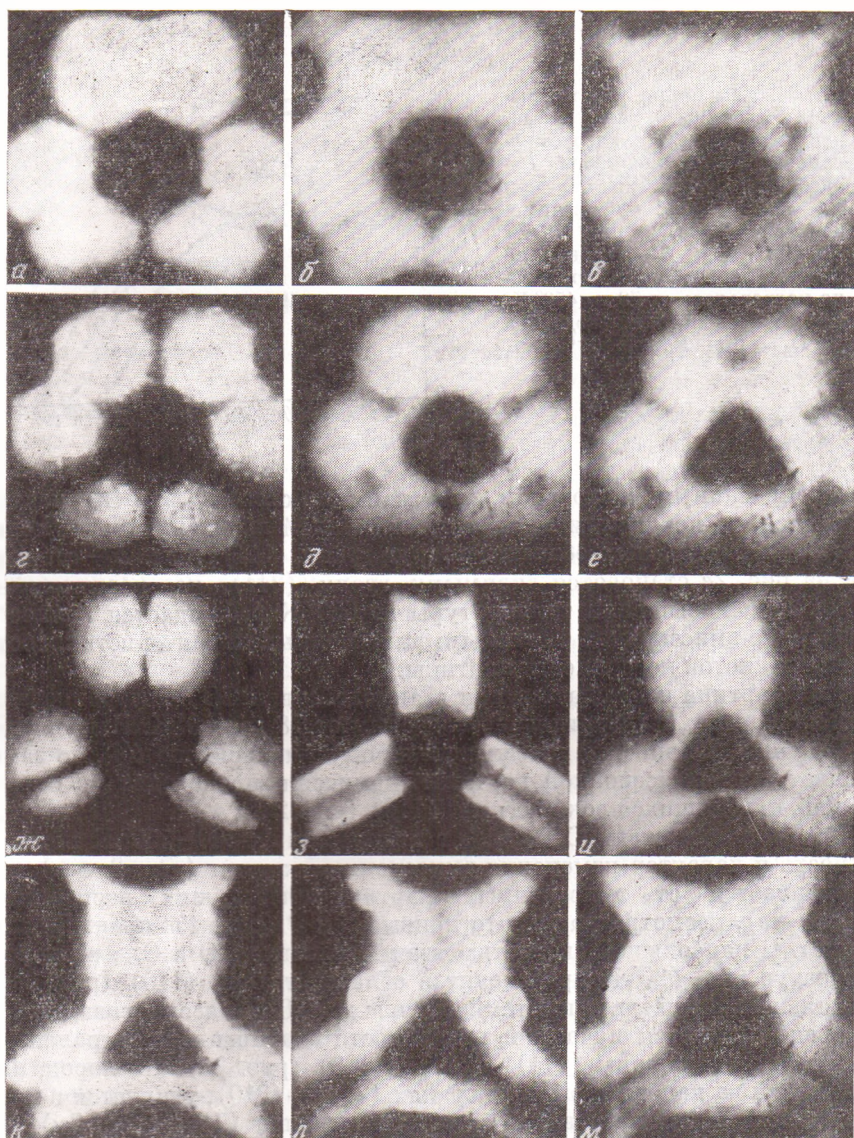


Рис. 2. Адсорбция СО на платиновом острие при  $P_{\text{CO}}=3 \cdot 10^{-6}$  тор. а — чистая поверхность Pt острия с ориентацией (111), работа выхода принята равной 5,32 эв (<sup>1</sup>); адсорбция СО при 440° К,  $\Delta\Phi=0,35$  эв (б) и 78° К,  $\Delta\Phi=0,70$  эв (в). Взаимодействие СО с  $\text{O}_{\text{адс}}$  при  $P_{\text{CO}}=3 \cdot 10^{-6}$  тор. Адсорбция кислорода при 78° К,  $\Delta\Phi=1,20$  эв (г), при 400°,  $\Delta\Phi=0,95$  (д) и 420°,  $\Delta\Phi=0,85$  эв (е). Адсорбция кислорода при 78° К, последующее прогревание до 450° К,  $\Delta\Phi=1,15$  эв (ж). Взаимодействие  $\text{CO}+\text{O}_{\text{адс}}$  при 360°,  $\Delta\Phi=1,10$  эв (з), 380°,  $\Delta\Phi=1,00$  (и), 420°,  $\Delta\Phi=0,80$  (к), 430°,  $\Delta\Phi=0,75$  (л), 470° К,  $\Delta\Phi=0,50$  эв (м). Время нагревания платины при каждой температуре 3 мин.

шел к выводу об отсутствии существенного влияния кристаллографической ориентации платины на скорость протекания этой реакции.

Различие в поведении адсорбированного на платине кислорода по отношению к  $\text{H}_2$  и СО можно объяснить следующим образом. Кислород, адсорбированный на Pt при 78° К, энергетически неоднороден. По данным (<sup>14</sup>) кислород существует на поверхности платины в двух формах —  $\alpha\text{-O}_{\text{адс}}$  с  $E_{\text{дес}}=10$  ккал/моль и  $\beta\text{-O}_{\text{адс}}$  с  $E_{\text{дес}}=60$  ккал/моль. Вполне возможно, что при  $T=120\text{--}250^\circ\text{К}$  с водородом реагирует  $\alpha\text{-O}_{\text{адс}}$  и именно для этой «низкотемпературной» реакции резко проявляются специфичность адсор-

бированного на разных гранях  $\alpha$ -кислорода. Не исключено, что кислород в  $\alpha$ -форме находится на поверхности в виде молекул (<sup>14</sup>).

С повышением температуры до 350° К, т. е. до температуры начала реакции СО с адсорбированным кислородом, возможно, происходит переход  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму (атомы), в результате этого активность кислорода оказывается примерно одинаковой. По-видимому, в этом случае решающую роль играет связь  $O_{адс}-Pt$ , тогда как кристаллографическая структура граней Pt сказывается в меньшей степени. Это представление соответствует концепции «поверхностной молекулы» (<sup>15</sup>).

Равномерное удаление адсорбированного кислорода со всей поверхности платинового острия при взаимодействии с СО (отсутствие границы реакции) позволяет предположить, что реакция протекает по ударному механизму Или — Ридила. Этот вывод согласуется и с данными масс-спектрометрических исследований (<sup>16–18</sup>).

Картина взаимодействия существенно изменяется в том случае, когда платина с адсорбированным при 78° К кислородом нагревалась при  $T=450^\circ\text{ К}$  (рис. 2ж–м) — появляется реакционная граница. Как следует из данных (<sup>1, 9</sup>), при нагревании до 450–600° К на поверхности Pt в области граней (110) происходит значительная перестройка адсорбированного слоя, связанная с диффузией кислорода в подповерхностные слои металла. При этом, по-видимому, возможна последующая адсорбция СО на поверхностных атомах Pt в области граней (110). Взаимодействие СО и кислорода в адсорбированном слое приводит к появлению границы реакции (<sup>16</sup>), которая по мере протекания реакции смещается в сторону граней (210). Однако наличие реакционной границы не исключает возможности взаимодействия СО и  $O_{адс}$  по механизму Или — Ридила на остальной части поверхности платинового острия.

Таким образом, можно предположить следующую схему взаимодействия  $H_2$  и СО с адсорбированным кислородом на платине:

Формы $O_{адс}$	$\xrightarrow{78^\circ\text{ К}}$	$\alpha-O_{адс} (O_2?)$ $\beta-O_{адс}$	$\xrightarrow{300^\circ\text{ К}}$	$\beta-O_{адс}$	$\xrightarrow{\geq 450^\circ\text{ К}}$	диффузия в под- поверхн. слое Pt в области (110)
Т-ра взаимодей- ствия с $H_2$ с СО		120–250° К		350–500° К 360–600° К		600° К 350–600° К
Специфичность граней		Наиболее активны (331) и грани вокруг (111), ме- нее активны (210)		Отсутствует		Реакция с СО начина- ется в области граней (110)
Наличие реак- ционной гра- ницы		На гранях (210) при взаи- модействии с водородом		Отсутствует		Реакционная граница движется от грани (110) к (210)

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
11 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Lewis, R. Gomer, Surface Sci., v. 12, 157 (1968).
- <sup>2</sup> R. Lewis, R. Gomer, Nuovo Cimento Suppl., v. 5, 506 (1967).
- <sup>3</sup> Р. Гомер, Катализ. Электронные явления, ИЛ, 1958, стр. 104.
- <sup>4</sup> G. Ertl, Surface Sci., v. 7, 309 (1967).
- <sup>5</sup> R. W. Joyner, B. Lang, G. A. Somorjai, J. Catalysis, v. 27, 405 (1972).
- <sup>6</sup> G. Ertl, J. Koch, V Intern. Congr. on Catalysis, Palm – Beach, 1972, Preprint № 70.
- <sup>7</sup> B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, Surface Sci., v. 30, 454 (1972).
- <sup>8</sup> M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen, W. M. H. Sachtlер, ibid., v. 33, 624 (1972).
- <sup>9</sup> V. V. Gorodetski, V. I. Savchenko, Proc. V Intern. Congr. of Catalysis, Miami Beach, Florida, 1972, Catalysis, v. 1, North – Holl., Am., 1973, p. 527.
- <sup>10</sup> W. J. M. Rootsaert, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtlер, J. Catalysis, v. 1, 416 (1962).
- <sup>11</sup> A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Surface Sci., v. 12, 405 (1968).
- <sup>12</sup> H. P. Bonzel, R. Ku, J. Vac. Sci. and Technol., v. 9, 663 (1972).
- <sup>13</sup> W. H. Weinberg, R. M. Lambert et al., Surface Sci., v. 30, 299 (1972).
- <sup>14</sup> M. Procop, Y. Volter, Zs. Phys. Chem., Leipzig, B. 250, 387 (1972).
- <sup>15</sup> J. R. Schrieffer, J. Vac. Sci. and Technol., v. 9, № 2, 561 (1972).
- <sup>16</sup> H. P. Bonzel, R. Ku, Surface Sci., v. 33, 91 (1972).
- <sup>17</sup> W. L. Winterbottom, Surface Sci., v. 36, 205 (1973).
- <sup>18</sup> G. Ohlmann, Proc. V Intern. Congr. of Catalysis, Miami Beach, Florida, 1972, Catalysis, v. 2, Discus., North – Holl., Am., 1973, p. 978.