

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 (1-3) показали, что структура поверхности металла (кристаллографическая ориентация) может оказывать существенное влияние на протекание поверхностных процессов.

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

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 (9). Платиновое острие очищалось импульсным нагреванием до 1800°К в сверхвысоком вакууме порядка 10^{-11} тор. Состав газа анализировался омегатроном ИПДО-1.

Адсорбция CO на платине при 78°К и $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$ тор приводит к увеличению работы выхода $\Delta\Phi$ на 0,70 эв, что совпадает с данными, полученными Рутзаером (10) и Палмбергом (11) (0,68 эв), но превышает значение $\Delta\Phi$, полученное Гомером (2) ($\Delta\Phi=0,40$ эв), что, вероятно, связано с разной методикой проведения адсорбционных измерений. Эмиссионное изображение платинового острия с ориентацией (111) после адсорбции CO 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).

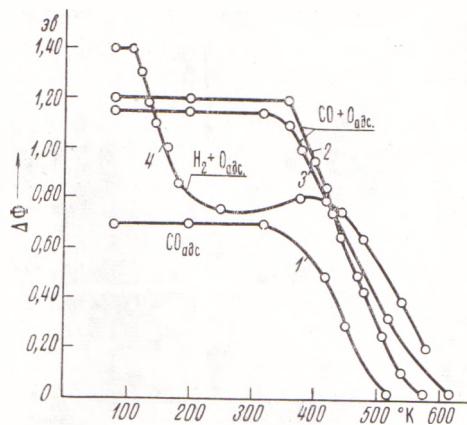
В интервале температур 300-550°К, как видно из рис. 1, 1, происходит уменьшение работы выхода, связанное с десорбцией CO_{ads} с поверхности платины (2). Эмиссионная анизотропия, характерная для адсорбции CO при 78°К, сохраняется и при десорбции до $T=440$ °К (рис. 2б), но в несколько меньшей степени.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

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

Адсорбция кислорода при 78°К вызывает повышение работы выхода на 1,20 эв (рис. 2г). Последующее введение CO в систему при 78°К не приводит к заметной дополнительной адсорбции CO, так как при этом не изменяется ни $\Delta\Phi$, ни вид эмиссионного изображения. Как видно из рис. 1, 2, взаимодействие CO с O_{ads} 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 $CO+O_{ads}$ при $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$ тор; 3 — то же, но платина с O_{ads} предварительно нагревалась от 78 до 450° К; 4 — взаимодействие водорода с O_{ads} при $P_{H_2}=5 \cdot 10^{-6}$ тор



с адсорбированным кислородом, при взаимодействии O_{ads} с CO почти не изменяется, за исключением некоторых деталей изображения — уменьшения в размерах темных областей вокруг грани (111) (рис. 2 δ — e). Кроме того, на рис. 2 e становятся видимыми грани (211), не различимые на рис. 2 δ . При повышении температуры до 650° К 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° К. Нагревание Pt с O_{ads} до 450° К приводит к незначительному уменьшению $\Delta\Phi$, но заметно изменяет вид эмиссионной картины — эмиссия происходит в основном с граней, находящихся вокруг грани (110) (рис. 2 ε).

При взаимодействии CO с O_{ads} в интервале $T=300-500$ ° К последовательность и характер изменения эмиссионных картин (рис. 2 ε — m) заметно отличается от эмиссионных картин предыдущих экспериментов (рис. 2 δ — e), несмотря на то, что кривые 2 и 3 (рис. 1) практически совпадают. С наибольшей скоростью взаимодействие CO с O_{ads} в интервале температур 360—420° К происходит в области граней (110) (рис. 2 ε — k). При дальнейшем увеличении температуры до 440° К адсорбированный слой кислорода снимается с участков поверхности платины вокруг грани (111) и на гранях вдоль зоны (111)—(211)—(100) (рис. 2 λ). Кислород, адсорбированный на наиболее рыхлых гранях (210)—(310), удаляется в последнюю очередь преимущественно со стороны грани (211) (рис. 2 m). Энергия активации, измеренная по температурной зависимости скорости движения границы (в координатах Аррениуса) (2), оказалась равной ~ 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° К, затем кислород на гранях (210) (250° К) — по границе адсорбированного слоя кислорода и при температурах 300—450° К реагирует кислород более прочно связанный «первого слоя» на всех высокониндексных гранях (рис. 1, 4).

Значительные различия высоко- и низкоиндексных граней платины по отношению к адсорбции кислорода в интервале 300—600° К (температурая 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 δ — e).

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

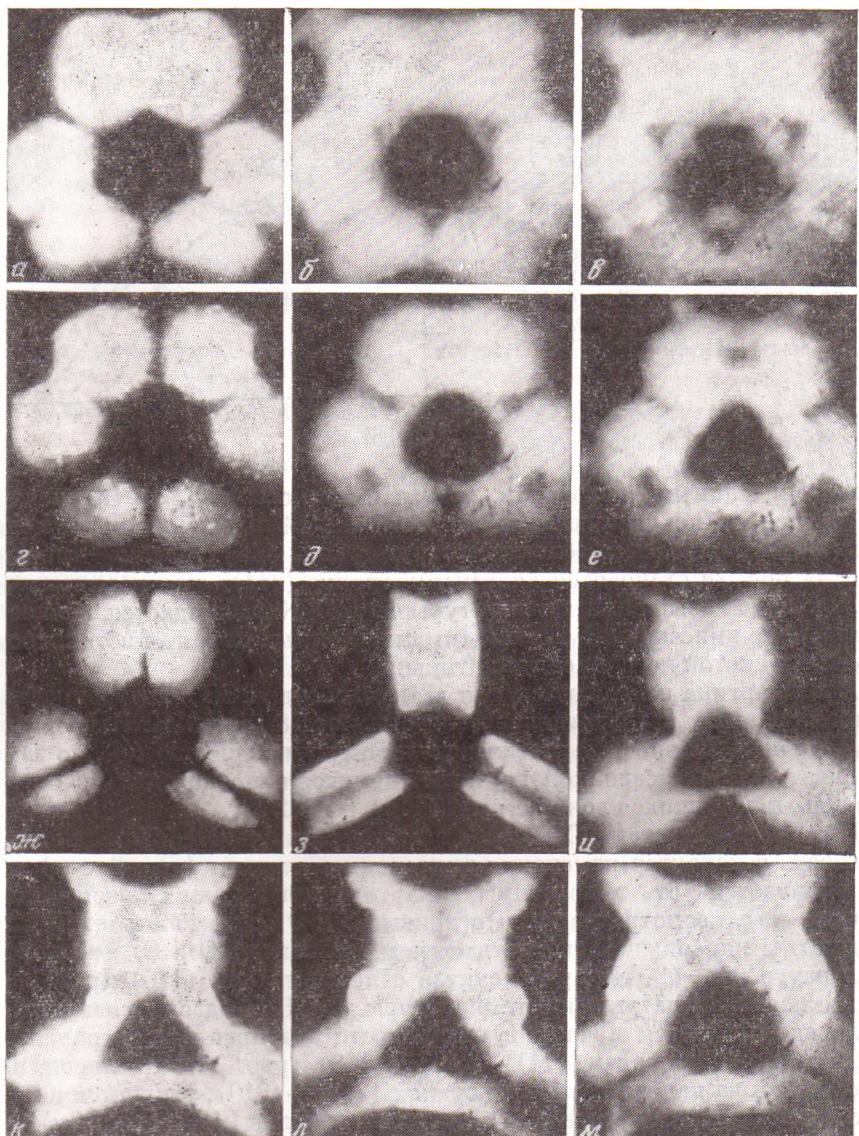


Рис. 2. Адсорбция CO на платиновом острие при $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$ тор. *а* – чистая поверхность Pt острия с ориентацией (111), работа выхода принята равной 5,32 эв (1); адсорбция CO при 440° К, $\Delta\Phi=0,35$ эв (б) и 78° К, $\Delta\Phi=0,70$ эв (в). Взаимодействие CO с O_{ads} при $P_{CO}=3 \cdot 10^{-6}$ тор. Адсорбция кислорода при 78° К, $\Delta\Phi=1,20$ (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 $CO+O_{ads}$ при 360° , $\Delta\Phi=1,10$ (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 H_2 и CO можно объяснить следующим образом. Кислород, адсорбированный на Pt при 78° К, энергетически неоднороден. По данным (14) кислород существует на поверхности платины в двух формах – $\alpha-O_{ads}$ с $E_{des}=10$ ккал/моль и $\beta-O_{ads}$ с $E_{des}=60$ ккал/моль. Вполне возможно, что при $T=120-250^{\circ}$ К с водородом реагирует $\alpha-O_{ads}$ и именно для этой «низкотемпературной» реакции резко проявляются специфичность адсор-

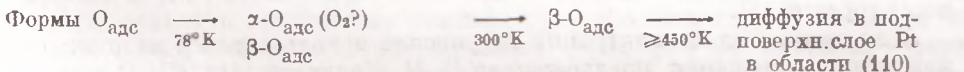
бированного на разных гранях α -кислорода. Не исключено, что кислород в α -форме находится на поверхности в виде молекул (14).

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

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

Картина взаимодействия существенно изменяется в том случае, когда платина с адсорбированным при 78° К кислородом нагревалась при $T = 450^{\circ}\text{K}$ (рис. 2ж—м) — появляется реакционная граница. Как следует из данных (1, 9), 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 CO на поверхностных атомах Pt в области граней (110). Взаимодействие CO и кислорода в адсорбированном слое приводит к появлению границы реакции (16), которая по мере протекания реакции смещается в сторону граней (210). Однако наличие реакционной границы не исключает возможности взаимодействия CO и $O_{\text{адс}}$ по механизму Или — Ридила на остальной части поверхности платинового острия.

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



Т-ра взаимодействия	$c\ H_2$	$120-250^{\circ}\text{K}$	$350-500^{\circ}\text{K}$	600°K
Специфичность граней	$c\ CO$	—	$360-600^{\circ}\text{K}$	$350-600^{\circ}\text{K}$
Наиболее активны (331) и грани вокруг (111), менее активны (210)			Отсутствует	Реакция с CO начинается в области граней (110)
На гранях (210) при взаимодействии 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

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