

**МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
ВЫСОКОИНДЕКСНЫХ ГРАНЕЙ Rh(410) И Pt(410)  
В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА**

*Матвеев Андрей Викторович*

Основное направление развития Surface Science в последние годы определяется попытками проведения исследований в условиях высоких ( $>10^{-4}$  мбар) давлений с целью изучения модифицирующего воздействия реакционной среды на состояние поверхности платиновых металлов. Однако как правило, объектами исследований являются традиционно используемые низкоиндексные грани (100), (111) и (110) [1].

В предлагаемом проекте в качестве объектов исследования выбраны монокристаллы Pt(410) и Rh(410), поверхность которых, состоящая из 4-атомных (100) террас и (110) ступеней, характеризуется определенным количеством и определенным типом поверхностных дефектов. Можно утверждать, что результаты, полученные на ступенчатых поверхностях, позволят глубже понять механизм действия реальных нанесенных катализаторов.

*Цель проекта* заключается в экспериментальном установлении механизмов воздействия реакционной среды на каталитические свойства высокоиндексных граней Pt(410) и Rh(410) в промышленно- и экологически- важных реакциях  $C_3H_6+O_2$ ,  $CO+O_2$ .

Выполнение проекта направлено на проведение фундаментальных исследований с целью выявления основных закономерностей дезактивации катализаторов на нано- и атомно-молекулярном уровне.

*Этапы исследований:*

- 1) определение условий образования поверхностных оксидов, поверхностного кислорода;
- 2) изучение реакционной способности различных форм кислорода с помощью CO;
- 3) кинетические исследования реакции  $CO+O_2$ ;
- 4) установление механизма разложения  $C_3H_6$  и условий образования углеродного слоя;
- 5) кинетические исследования реакции окисления пропилена.

### ***Результаты исследований***

#### ***1. Определение условий образования поверхностных оксидов, поверхностного и приповерхностного кислорода***

Экспозиция Rh(410) в кислороде при 110 К приводит к образованию различных адсорбционных и молекулярной формы кислорода на поверхности. Молекулярная форма десорбируется при  $\sim 150$  К. Атомарные формы кислорода десорбируются в результате рекомбинации в интервале 700-1200 К в виде трех пиков при 750 К, 980 К и 1200 К, рис. 1. Адсорбция при 110 К характеризуется тем, что после некоторого значения экспозиции ее увеличение не приводит к значительному изменению спектров ТДС, что объясняется отсутствием свободных мест на поверхности во время адсорбции, при этом общая степень покрытия  $\theta_O \approx 1$ . Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что увеличение температуры адсорбции при постоянном значении экспозиции позволяет увеличить степень покрытия поверхности по кислороду, причем максимальное значение  $\theta_O$  наблюдается при  $T_{адс}=650$  К. Была проведена серия экспериментов ТДС в условиях различной экспозиции ( $10^3$ - $10^5$  L,  $1 \text{ L} = 10^{-6}$  Торр $\times$ с) при  $T_{адс}=650$  К, рис. 2. Как видно из рисунка, в этих условиях наблюдается увеличение величины пика при 750 К, причем «насыщения» пика достичь не удалось.

Образование различных атомарных форм адсорбированного кислорода при повышении экспозиции в кислороде наблюдали не только на палладии, но также и на других металлах: Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(210), Pd(110), Pd(111), Pd(100), Ni(110), Cu(100), Cu(110), Cu(111), Ir(111), Ir(110), см. ссылки в [2]. В одних работах это состояние связывают

с образованием нестехиометрического оксида металла, в других – «приповерхностной» формы кислорода. Авторы работы [3] разделяют эти две различные формы по двум главным признакам: реакционной способности и устойчивости при нагреве.

*Поверхностный оксид* (платина и палладий) формируется при температурах 600-1000 К и разлагается в интервале 1000-1400 К (Pt, Pd [2]). Пик ТД-спектра, соответствующий разложению поверхностного оксида, появляется после десорбции адсорбированного на поверхности кислорода. Поверхностный оксид очень медленно реагирует с СО или водородом. Например, на грани Ir(110) образование второй формы кислорода приводит к появлению в спектре ТПР *высокотемпературных* пиков образования СО<sub>2</sub> [4]. На платине эта форма иногда связывается с наличием примесей, таких как кальций или кремний, образующих устойчивые оксиды.

*«Приповерхностный» кислород* на Pt и Pd, с другой стороны, проявляется в виде дополнительного пика десорбции в интервале температур 600-700 К, меньших чем температура десорбции адсорбированной на поверхности атомарной формы кислорода. Это состояние является более реакционноспособным при взаимодействии с СО или водородом по сравнению с поверхностным оксидом. Образование этой формы сопровождается уменьшением работы выхода электронов. Изучение образования слоя «приповерхностного» кислорода было проведено на гранях следующих металлов: Pd(110), Pd(100), Rh(110), Cu(100), Cu(110), Cu(111), Pt(110).

Таким образом, основываясь на данных ТДС можно сделать вывод о том, что кислород, десорбирующийся при 750 К, возможно, является приповерхностной формой, однако без привлечения других методов анализа делать выводы преждевременно. Что касается пиков десорбции при 1000 К и 1200 К, то характер их появления свидетельствует о том, что пик при 1000 К соответствует десорбции атомарного кислорода, адсорбированного на террасах грани (410), тогда как пик при 1200 К – десорбции кислорода, прочно связанного в углублениях ступеней грани.

С целью изучения реконструкции грани (410) под воздействием кислорода был применен метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). На рис. 2, а) представлена картина дифракции, соответствующая структуре чистой поверхности грани (410). Оказалось, что монослойное покрытие поверхности кислородом приводит к значительным изменениям в картине дифракции, что свидетельствует о существенной реконструкции грани (410), рис.2 б).

Анализ положения дифракционных пятен позволил предположить структуру поверхности, формирующуюся под действием кислорода, рис. 2 в)-г). Любопытно, что в результате реконструкции террасы приобретают гексагональную структуру, т.о. адсорбированный кислород находится в 3-связанном положении, тогда как в первоначальной структуре – в 4-связанном. Однако наш вывод подтверждается результатами исследования адсорбции кислорода на грани Rh(100) [5], где было обнаружено, что атомы кислорода приводят к деформации структуры поверхностного слоя атомов металла с образованием квази-3-связанного кислорода. По-видимому, 4-атомные террасы (100) грани (410) сильнее подвержены влиянию адсорбции кислорода, чем «непрерывная» грань (100).

Увеличение экспозиции в кислороде при T=650 К приводит к еще более значительным изменениям картин дифракции, которые достаточно сложны для интерпретации, рис. 2 б). Однако картина, полученная при обработке в кислороде при ~10<sup>-4</sup> мбар (30 мин) практически соответствует картине, наблюдаемой при образовании поверхностного оксида на Rh(100) [6]. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что в условиях наших экспериментов на поверхности образуется слой поверхностного оксида родия. Следует заметить, что формирование поверхностного оксида, по-видимому, облегчается гексагональной структурой реконструированной поверхности. Таким образом, казалось бы, результаты ДМЭ противоречат результатам, полученным с помощью ТДС. Однако никакого противоречия не возникает, если предположить, что образование приповерхностного кислорода является необходимым условием для образования слоя поверхностного оксида, как это было обнаружено при изучении образования хлорида при взаимодействии палладия и атомов хлора []. Таким образом, низкотемпературный пик (750

К) десорбции кислорода соответствует «приповерхностной» форме кислорода, исчезновение которой приводит к разложению поверхностного оксида. Подобная интерпретация спектров подтверждается сдвигом пика десорбции при 750 К в сторону высоких температур при повышении экспозиции в кислороде, что является характерным для процесса разложения поверхностной фазы, протекающего по нулевому порядку.

Результаты, полученные с помощью метода РФЭС представлены на рис. 3. Спектры O1s могут быть разложены на два явных пика при 529,7 и 531,2 эВ. Последний пик может быть практически однозначно отнесен к кислороду, адсорбированному в углублениях ступеней грани (410) и десорбирующемуся при 1200 К. Ширина пика при 539,7 эВ, составляющая около 2 эВ, а также его сдвиг в сторону низких энергий при увеличении экспозиции в кислороде, позволяет сделать предположение о сложной структуре пика. К сожалению, разрешение нашего прибора не позволяет четко разделить пики, поэтому вслед за авторами [7], изучавшими образование оксида на грани Rh(111) с помощью РФЭС высокого разрешения, мы можем говорить о наличии трех компонент в спектре, соответствующих адсорбированному на поверхности кислороду, «приповерхностному» (или «интерфесному» в терминологии работы [7]) кислороду и поверхностному оксиду. Кроме того, наблюдается уширение и сдвиг на 0,5 эВ в сторону больших энергий линии Rh3d, что также свидетельствует об образовании оксида на поверхности.

Спектры ТДС, полученные при экспозиции грани Pt(410) в кислороде при  $T_{адс}=100$  К, представлены на рис. 4. Как и в случае родия, в спектре наблюдаются пики, соответствующие десорбции молекулярной формы кислорода (150 К), а также атомарных форм при 650 К, 750 К и 850 К. Прежде всего, следует заметить, что большая часть кислорода, адсорбированного на поверхности, десорбируется в виде пика при 150 К, соответствующему десорбции молекулярной формы. Этот факт будет очень важен при обсуждении структуры поверхности грани. Пик при 850 К, по-видимому, соответствует рекомбинативной десорбции прочно связанных атомов кислорода, расположенных в углублениях ступеней грани, о чем свидетельствует его положение и его быстрое насыщение. Пик при 750 К логично сопоставить десорбции кислорода с террас, тогда как пик при 650 К – проникновению атомов кислорода в приповерхностный слой платины. Эксперименты, проведенные в условиях различной температуры адсорбции и одинаковой экспозиции показали, что наибольшее количество адсорбированного кислорода наблюдается при  $T_{адс}=500$  К. Спектры ТДС, полученные при  $T_{адс}=500$  К и различной экспозиции представлены также на рис. 4. Видно, что в спектре наблюдается появление нового пика при 600 К, который, в отличие от родия, насыщается уже в условиях экспозиции 20 мин и  $10^{-5}$  мбар. В литературе при обсуждении возможных форм кислорода на платине, как правило, предпочтение отдавалось «приповерхностной» форме, однако в последнее время появились публикации, авторы которых предполагают образование 1-но и 2-мерных оксидных форм на поверхности. Безусловно, определить химическую природу кислорода, десорбирующегося при 600 и 650 К, основываясь только на результатах ТДС, не представляется возможным. Однако применение метода РФЭС не дало бы ожидаемых результатов по следующим причинам: пик O1s находится на спаде пика Pt5f, что существенно усложнило бы интерпретацию; как показали эксперименты на родии, разрешения используемого прибора явно не хватает для четкой идентификации двух, схожих по своей химической природе состояний. Изучаемую систему необходимо исследовать с помощью метода РФЭС высокого разрешения. С этой целью достигнута принципиальная договоренность с коллективом, работающем на синхротроне BESSY, Германия, и выигран грант РФФИ на 2008-2010 гг.

Результаты изучения возможной реконструкции поверхности при адсорбции кислорода методом ДМЭ представлены на рис. 5. Прежде всего, необходимо заметить, что картина дифракции, соответствующая чистой поверхности, помимо двойных пятен, соответствующих структуре (410), содержит дополнительные дифракционные пятна, которые, как известно [8], объясняются частичной реконструкцией поверхности в гексагональную структуру. Действительно, как известно, энергетически выгодной структурой для чистой поверхности грани (100) является структура hex. Однако, согласно

нашим картинам дифракции, не вся поверхность грани (410) перестраивается в структуру hex. Об этом также свидетельствует тот факт, что, как известно, диссоциация кислорода на грани hex не происходит, тогда как в наших спектрах ТДС пики, соответствующие рекомбинативной десорбции атомарного кислорода явно наблюдаются (600-850 К), хотя и значительно менее интенсивны, чем пики десорбции молекулярной формы кислорода (150К). Таким образом, чистая поверхность грани Pt(410) состоит из островков террас, имеющих структуру hex и структуру (100), причем только последняя является активной в адсорбции кислорода.

Как видно из рис. 5, экспозиция Pt(410) в кислороде не приводит к таким существенным изменениям картин дифракции, как в случае Rh(410). Наблюдается появление дополнительных пятен дифракции, которые, однако сложны для интерпретации. При этом структура «родных» пятен (410) и hex проявляются в полной мере и более отчетливо.

Таким образом, на основании полученных данных ДМЭ, говорить о формировании какой-либо четкой структуры, соответствующей образованию 2-мерных оксидных форм на грани Pt(410) не приходится. Поглощение достаточно большого количества кислорода в экспериментах ТДС, по-видимому, следует отнести к проникновению атомов кислорода в приповерхностный слой платины. Нельзя исключать также образование 1-мерных оксидных структур вдоль ступеней грани (410), однако детально исследовать данный процесс используемыми в работе методами не представляется возможным.

1) *изучение реакционной способности различных форм кислорода с помощью СО.*

*Реакция  $CO_{адс} + O_{адс}$ .* На рис. 6 представлены результаты изучения методом температурно-программируемой реакции (ТПР) реакционной способности атомарной формы кислорода, адсорбированного на поверхности граней Pt(410) и Rh(410). После экспозиции в кислороде (0.1-0.2 L, 100 К) проводили прогрев кристаллов до 200 К (с последующим остыванием до 100 К) с целью удаления молекулярной формы адсорбции, в результате чего на поверхности оставалась только атомарная форма  $O_{адс}$ . При небольших экспозициях в СО, прогрев смешанного слоя  $O_{адс} + CO_{адс}$  приводит к образованию одного пика  $CO_2$  при 285 К (Pt) и 440 К (Rh) в спектре ТПР. С увеличением экспозиции в СО наблюдается явный сдвиг образования пика  $CO_2$  в сторону низких температур – 150 К на Pt(410) и 265 К на Rh(410). Наблюдаемый эффект явно указывает на увеличение реакционной способности атомов  $O_{адс}$  под действием слоя  $CO_{адс}$ . Подобная зависимость реакционной способности атомов кислорода от локального окружения наблюдалась нами ранее на грани Pd(110), и, по-видимому, является общей фундаментальной закономерностью [9] для платиновых металлов. На рис.7 представлен любопытный результат, полученный методом ТПР, позволяющий наблюдать формирование различных форм кислорода в результате прогрева поверхности Pt и Rh до разных температур. Видно, что в результате предварительного прогрева кислорода (10 L) и последовательной адсорбции СО в спектре ТПР наблюдается появление высокотемпературных пиков  $CO_2$ , что однозначно свидетельствует об образовании менее реакционноспособных форм кислорода.

*Реакция  $CO_{адс} + O_{прип}$ ;  $CO_{адс} + O_{оксид}$ .* На рис. 8 представлены результаты изучения реакционной способности приповерхностного кислорода (Pt) и поверхностного оксида (Rh). В условиях эксперимента ( $T_{адс}=500-650$  К и  $10^{-5}-10^{-4}$  мбар  $P(O_2)$ ), как это было показано ранее, на грани Rh(410) формируется слой поверхностного оксида, тогда как на Pt(410), по-видимому, приповерхностного кислорода. Из рисунка видно, что атомы, внедренные в приповерхностный слой на Pt(410) реагируют с СО ( $P_{CO} = 10^{-6}$  mbar) при  $T \sim 250-300$  К, что выше, чем при реакции с  $O_{адс}$  (150 К). В случае Rh(410) видно, что  $O_{oxi}$  реагирует с СО только при высоких температурах (450 К). Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что форма  $O_{адс}$  более реакционноспособна, чем  $O_{прип}$  или  $O_{оксид}$ . Сравнение рис. 7 и 8 показывает, что наличие СО в газовой фазе никак не влияет на реакционную способность оксидной формы на родии, тогда как на платине реакционная способность второй формы кислорода существенно зависит от наличия СО в газовой фазе, что может свидетельствовать об отсутствии прочных химических взаимодействий, соответствующих оксиду.

Также были проведены эксперименты методом РФЭС по изучению реакционной способности оксидной формы, образованной на грани Rh(410), рис. 9. Видно, что условиях «жесткой» обработки поверхности родия в кислороде формируемый поверхностный оксид является очень стабильным и для его удаления при 400 К и  $P_{CO}=10^{-6}$  мбар необходимо значительное время (~ 1 час).

#### *Кинетические исследования реакции $CO+O_2$ .*

С целью изучения кинетических характеристик протекания реакции in-situ был проведен комплекс экспериментов в условиях постоянного давления реагентов в газовой фазе  $P_{CO} \sim 10^{-6}$  mbar,  $R=p(O_2)/p(CO) = 0.5 \div 50$  и изменения температуры в диапазоне  $T \sim 100 \div 1200$  К. Как на Pt, так и на Rh обнаружен гистерезис в образовании  $CO_2$  (рис. 10), который объясняется следующим образом. Как известно, при низких температурах скорость реакции равна нулю вследствие блокирования поверхности молекулами  $CO_{адс}$ . Реакция начинается только после десорбции CO (~ 400 К на Rh и 450 К на Pt). На ветке остывания скорость реакции, как правило, ниже, чем на ветке нагрева для обоих металлов, что свидетельствует об образовании менее активной формы кислорода на поверхности (Rh) или о существовании эффекта блокировании поверхности атомами кислорода (Pt, большие R) при высокой температуре. С другой стороны, именно по этой причине при уменьшении температуры поверхность не блокируется молекулами CO и скорость реакции не падает до нуля, как на ветке нагрева.

Исследования, проведенные методом РФЭС на родии, подтверждают высказанные предположения, рис. 11. При  $R=0,5$  и  $T=300$  К поверхность покрыта CO, нагрев до 400 К приводит к появлению на поверхности кислорода. Дальнейший нагрев (600-800 К) приводит к удалению CO с поверхности как в результате реакции, так и десорбции. При остывании кислород на поверхности остается вплоть до 400 К, при 300 К поверхность покрыта только CO. Эксперименты, проведенные при  $R=20$  показали, что если в начале, при 300 К поверхность покрыта только CO, то нагрев до 400 К приводит к резкому увеличению количества кислорода на поверхности, которое по мере дальнейшего нагрева до 800 К и остывания до 400 К продолжает увеличиваться, при этом пик O1s сдвигается в сторону низких энергий. Наблюдаемая зависимость явно свидетельствует о формировании поверхностного оксида. Лишь при 300 К наблюдается уменьшение пика O1s.

Проведем анализ обратной ветки гистерезиса, поскольку именно при остывании с высоких температур поверхность в большей степени модифицирована, чем на ветке нагрева. Кроме того, ветка нагрева содержит мешающий анализу яркий пик образования  $CO_2$ , соответствующий резкому увеличению количества свободных мест на поверхности вследствие десорбции CO и ускорению реакции.

Были определены порядки реакции по кислороду при разных температурах. Оказалось, что при  $T > 550$  К наблюдается отрицательный порядок  $n \approx -0.6$ . При меньшей температуре порядок реакции имеет «вулканообразную» форму, и наконец при  $T \approx 350$  К  $n \approx 1.2$ . Согласно литературным данным [10], при условии больших  $\theta_{CO}$  (т.е. низких температурах)  $n \approx 1 \div 2$ , однако в условиях малых  $\theta_{CO}$  и наличии кислорода на поверхности (т.е. при  $T > 500$  К) порядок реакции должен иметь значение от нуля до единицы. В нашем случае  $n \approx -0,6$ , что объясняется образованием малореакционных форм кислорода на поверхности.

Значение энергии активации, определенное в диапазоне 300-400 К, как оказалось, падает от 33 до 23 ккал/моль увеличением R. В этом диапазоне, согласно [10], кажущаяся энергия активации реакции должна быть близка к энергии активации десорбции CO. И в самом деле, из экспериментов ТДС  $E_{CO}=23-29$  ккал/моль. Наблюдаемое уменьшение значения энергии активации объясняется зависимостью реакционной способности атомов кислорода от локального окружения, отмечаемое как в работе [10], так и нами в данном исследовании.

Энергию активации реакции можно вычислить, анализируя участок 550-800 К [10]. В этом диапазоне поверхность покрыта кислородом, поэтому  $r \sim \exp(E_{CO} - E_T)$ . Определенная таким образом  $E_T = 21 \div 25$  возрастает с увеличением значения R, что еще раз указывает на образование малореакционных форм кислорода на поверхности родия.

Порядок реакции, определенный для Pt в диапазоне 600-800 К  $n \approx -0,6$ , что также, как и для родия, может указывать на блокирование поверхности кислородом. Однако в отличие от родия, степень покрытия кислородом поверхности в этом диапазоне низка вследствие десорбции кислорода, а, так как коэффициент прилипания  $S_{O_2}$  также зависит от температуры, то по кажущейся энергии активации определить  $E_t$  не представляется возможным.

При  $T \approx 350$  К  $n \approx 1,9$ , что совпадает с ожидаемым значением 1÷2. Определенная в этом диапазоне кажущаяся энергия активации падает с увеличением R от 26 до 4 ккал/моль. По-видимому, в данном случае верхняя величина определяется энергией активации десорбции CO (30 ккал/моль), наблюдаемое уменьшение определяется зависимостью реакционной способности атомов кислорода от локального окружения.

*Установление механизма разложения  $C_3H_6$  и условий образования углеродного слоя*

Согласно ТДС данным, молекулы пропилена десорбируются и диссоциируют на чистых поверхностях Rh(410) и Pt(410) при  $T \sim 150-300$  К. Десорбционные спектры водорода, образующегося при последовательной дегидрогенизации пропилена, адсорбированного при 100 К, приведена на рис. 12.

При низких покрытиях, весь адсорбированный пропилен диссоциирует до 300 К, что согласуется с данными, полученными на Pt(111) и Rh(111) [11, 12]. При высоких покрытиях в спектре наблюдаются два явных пика: при 290, 375 К на Pt(410) и 220, 340 К на Rh(410). Кроме того, высокотемпературный пик десорбции  $H_2$  наблюдается при  $\sim 600-650$  К.

Согласно [13, 14], пик при  $T \sim 200 \div 300$  К соответствует рекомбинативной десорбции атомов водорода с чистой поверхности. Как было показано с помощью ТДС, ВИМС и СХПЭЭВР на Pt(111) [11, 15], в этой области на поверхности формируются пропилидиновые частицы, а освобождающийся кислород десорбируется. Второй десорбционный пик водорода при 436 К на Pt(111) соответствует дегидрогенизации пропилидина, однако детальный механизм не был определен ни в литературе [11, 15], ни в данном исследовании.

В отличии от Pt, на Rh(111) Somorjai et al [12] с помощью методов СХПЭЭВР, ТДС и ДМЭ обнаружил формирование этилидиновых частиц при комнатной температуре, как результат разложения пропилидиновых частиц. Этилидин разлагается с выделением водорода при  $\sim 420$  К.

Сравнение температуры второго десорбционного пика на рис (375 на Pt и 340 на Rh) показывает, что Rh(410) является более активным в разложении пропилена, чем Pt(410). Аналогичный вывод был сделан в работе [12] при сравнении Rh(111) и Pt(111).

Сравнение литературных и наших данных показывает, что поверхности, имеющие структуру (410) являются более активными в дегидрогенизации пропилидина (Pt) и этилидина (Rh), чем (111). На рис. 12 второй пик десорбции водорода наблюдается при 375 К на Pt(410), тогда как на Pt(111) – при 436 К. Аналогично для родия: 340 К у нас и 420 К на Rh(111).

Высокотемпературная десорбция водорода (at  $T \sim 600$  К, рис. 12), по-видимому, соответствует процессу разложения  $CCN_{ads}$ - и  $CH_{ads}$ -углеводородных частиц с образованием графитовых структур на поверхности [16, 17].

Применение метода ДМЭ, к сожалению, не дало какой-либо дополнительной информации. Картины дифракции, наблюдаемые во время адсорбции при 100 К характеризуются появлением изотропного фона и уменьшением интенсивности пятен чистой поверхности. Прогрев адсорбционного фона до различных температур приводит лишь к «проявлению» пятен чистой поверхности, не наблюдаемых обычно по причине низкой интенсивности. Подобный эффект, может быть объяснен появлением новой симметричной структуры низкой интенсивности и по этой причине лишь «добавляющей» яркости имеющимся пятнам от чистой поверхности. Однако самостоятельно данная структура не видна также, как, например, напрямую не наблюдается пятен от структуры террас (100) в картине дифракции грани (410). Возможно, наблюдаемый вклад происходит от формирующихся на террасах углеродных островков.

*Окисление пропилена.* Согласно данным ТПР, рис. 13 на грани Pt(410) взаимодействие пропилена с предварительно адсорбированным слоем кислорода включает ряд

последовательных стадий. На начальной стадии при  $T < 300$  К взаимодействие атомов  $O_{адс}$  с диссоциативной формой пропилена ( $C_3H_{6адс} \rightarrow C_3H_{5адс} + H_{адс}$ ) сопровождается выделением пика воды при 285 К, образующейся в ходе реакции:  $2H_{адс} + O_{адс} \rightarrow H_2O_{газ}$ . В интервале  $T \sim 300 \div 700$  К появление высокотемпературных пиков  $H_2O$  (370 К),  $CO$  (500 К),  $CO_2$  (335, 450 К) и  $H_2$  (380, 500, 670 К), по-видимому, обусловлено одновременным протеканием нескольких параллельных реакций: (i)  $O_{адс} + CO_{адс} \rightarrow CO_{2газ}$ : – окисление  $CO_{адс}$ ; (ii)  $C_3H_2CH_3_{адс} + O_{адс} \rightarrow H_2O_{газ} + C_3H_{адс}$ : – окисление  $CH_x$ -групп; (iii)  $CH_2CH_3_{адс} \rightarrow C_3H_{адс} + H_{2газ}$ : – диссоциация  $CH_x$ -групп; (iv)  $CH_{адс} + O_{адс} \rightarrow [CHO]_{адс} \rightarrow CO_{газ} + H_{2газ}$ : – конверсия; (v)  $C_3H_{адс}, CH_{адс} \rightarrow H_{2газ} + C_{адс}, C_{адс}$ : – графитизация.

Установленный на Rh(410) механизм протекания реакций полного и частичного окисления пропилена оказался близким к наблюдаемому на грани Pt(410).

Были проведены эксперименты в условиях стационарного протекания реакции ( $P_{C_3H_6} \sim 10^{-7}$  мбар,  $R=p(O_2)/p(C_3H_6)=0,5 \div 30$ ). При проведении экспериментов первым в камеру напускали кислород, затем пропилен.

Обнаружено, что селективность реакции на обоих металлах зависит от величины  $R=(p(O_2)/p(C_3H_6))$  и температуры. В качестве примера на рис. 14 показана зависимость образования продуктов реакции ( $CO_2, CO, H_2O$  and  $H_2$ ) при увеличении температуры для  $R=10$ . Видно, что Rh более активен в полном окислении и основными продуктами являются  $CO_2, H_2O, CO$  при  $T \div 300-700$  К и  $CO, H_2O, CO_2$  при  $T > 700$  К. На Pt при  $T \div 350-700$  К основные продукты  $H_2, CO$ , при  $T > 700$  К –  $H_2, CO, H_2O$ .

Наблюдаемое различие в селективности Rh и Pt может быть объяснено тем, что Rh более активен, чем платина в лимитирующей стадии окисления пропилена – в разрыве связи C-C (см. выше). При  $\sim 330$  К водород и углерод уже присутствуют на поверхности Rh, реагируя с атомами кислорода с образованием  $CO, CO_2$  и  $H_2O$ . Тогда как на платине пропилонидин стабилен до 330 К и реакция начинается только после его диссоциации.

Эксперименты «нагрев-охлаждение-нагрев», выполненные в диапазоне 100-1100 К, показали, что катализаторы являются более активными на ветке «охлаждения», чем на ветках «нагрева». Это, очевидно, объясняется блокированием поверхности атомами углерода и  $CO$  при низкой температуре, которые удаляются либо в результате десорбции ( $CO$ ), либо в результате реакции с кислородом, либо в результате диффузии атомов в объем при высокой температуре [18]. Полученные предположения подтверждаются результатами РФЭС, рис. 15. Изменение активности катализаторов в полном окислении пропилена ( $CO_2$ ) при изменении величины  $R$  показано на рис. 16 – показана лишь ветка охлаждения. При  $R < 1$  активность обоих металлов низка по причине блокирования поверхности углеродом, молекулами пропилена и  $CO$ . Платина является активной в диапазоне 300-1000 К при  $R > 2$ . Однако для родия наблюдается нелинейная зависимость. При  $R \div 1-2$  наблюдается увеличение активности в диапазоне 400-900 К, дальнейшее увеличение давления кислорода приводит к уменьшению скорости образования  $CO_2$  и появлению нового пика  $CO_2$  при  $\sim 400$  К. Подобное необычное поведение объясняется образованием поверхностного оксида при высоких давлениях кислорода и высоких температурах, рис. 17.

Таким образом, в результате выполнения проекта проведено экспериментальное установление механизмов воздействия реакционной среды на каталитические свойства высокоиндексных граней Pt(410) и Rh(410) в промышленно- и экологически- важных реакциях  $C_3H_6+O_2, CO+O_2$ :

- 1) определены условия образования поверхностных оксидов, поверхностного кислорода;
- 2) проведено изучение реакционной способности различных форм кислорода с помощью  $CO$ ;
- 3) проведены кинетические исследования реакции  $CO+O_2$ ;
- 4) установлен механизма разложения  $C_3H_6$  и условий образования углеродного слоя;
- 5) проведены кинетические исследования реакции окисления пропилена.

К сожалению, выполнить пункт 5) полностью не удалось по причине большого количества экспериментальных данных, однако данные получены и их обработка будет осуществлена в ближайшее время.

Метод РФЭС не был применен для платины, однако планируется в ближайшие полгода поездка на синхротрон BESSY, Германия.

Оцениваю степень выполнения проекта на 85%.

По результатам работы опубликована одна работа, готовится к публикации 2 статьи, сделано несколько сообщений на конференциях.

- [1] E. Lundgren, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, et al, TOPICAL REVIEW, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R481
- [2] Матвеев А.В., Диссертация на соискание ученой степени к.х.н., 2004, стр. 14
- [3] M. Berdau, S. Moldenhauer, A. Hammoudeh, J. Block, K. Christmann, *Surf. Sci.* 446 (2000) 323
- [4] А. И. Боронин, А. И. Низовский, *Сб. научных трудов. – СО АН СССР, Новосибирск: Институт катализа, 1989, стр. 39*
- [5] Comeli et al, *Surface Science Reports*, 32 (1998) 165
- [6] E. Lundgren, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, et al, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) R481–R499
- [7] J. Klikovits et al, J. Phys. Chem. B 2006, 110 9966
- [8] M.A. van Hove, W.H. Weinberg, *Low Energy Electrons Diffraction*, Springer Verlag
- [9] V.V. Gorodetskii, A.A. Sametova, A.V. Matveev, N.N. Bulgakov, *Chemical Physics*, 2 (2007) 30
- [10] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 69(3) 1978
- [11] K.M. Ogle, J.R. Creighton, S. Akhter, J.M. White, *Surf. Sci.* 169, (1986) 246-266, N.R. Avery, N. Sheppard, *Proc. R. Soc. Lond. A* 405 (1986) 1-25
- [12] B. E. Bent, C. M. Mate, J. E. Crowell, B. E. Koel, and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1493
- [13] B. Pennemann, K. Oster and K. Wandelt, *Surf. Sci.*, 249 (1991) 35
- [14] L. Gregoratti, A. Baraldi, V. R. Dhanak, G. Comelli, M. Kiskinova, R. Rosei, *Surf. Sci.* 340 (1995) 205
- [15] M. Salmeron, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 86 (1982), 341-350
- [16] A. J. Slavin, B. E. Bent, C.-T. Kao, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 206 (1988) 124
- [17] M. Yu. Smirnov, V. V. Gorodetskii, A. R. Cholach, D. Yu. Zemlyanov, *Surf. Sci.*, 311 (1994) 308
- [18] C. J. Weststrate, *Hydrocarbon and ammonia chemistry on noble metal surfaces*, PhD thesis, Leiden University, 2006

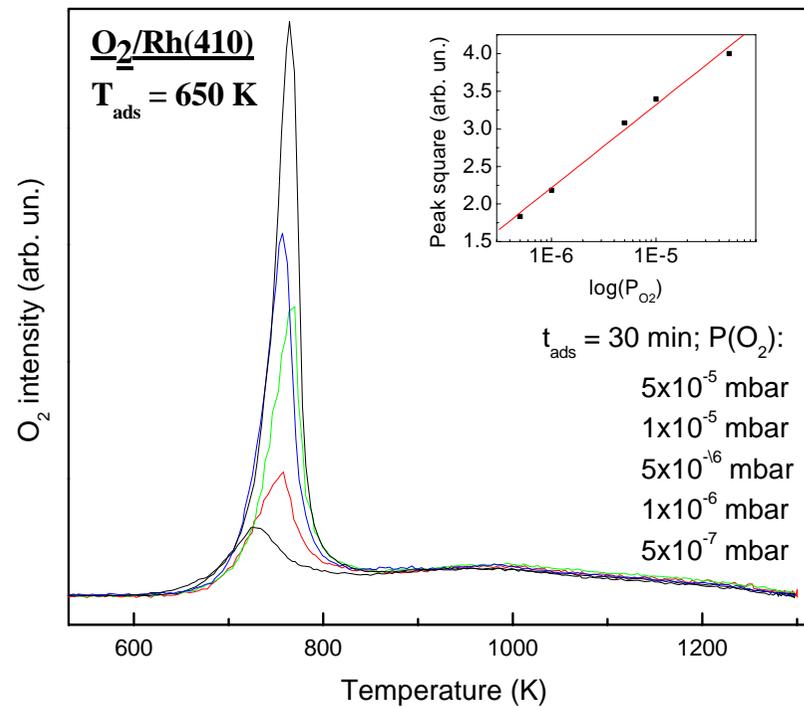
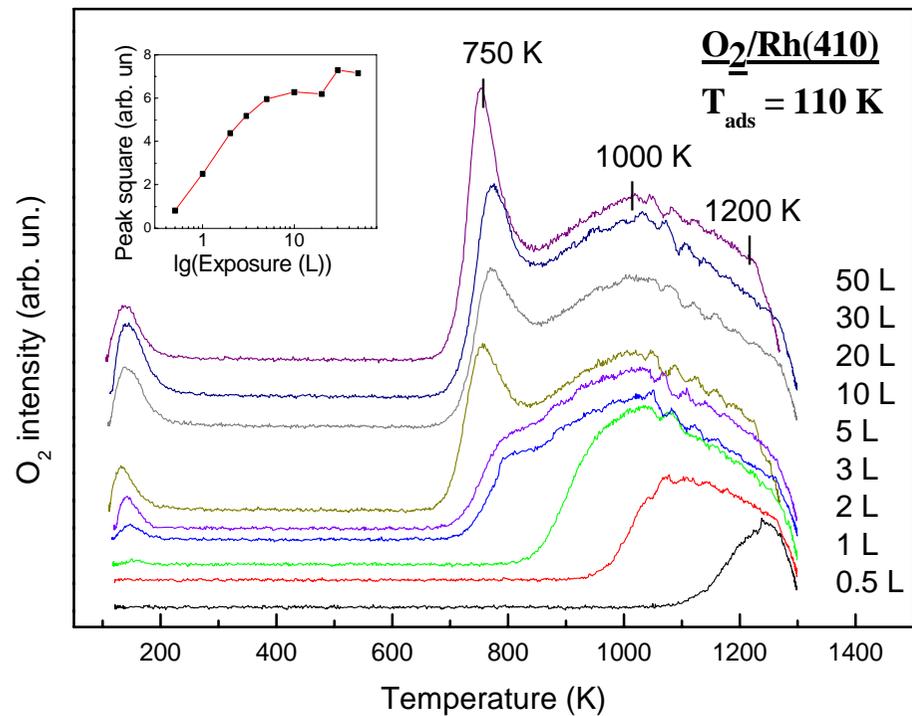
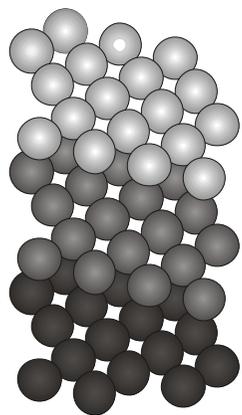
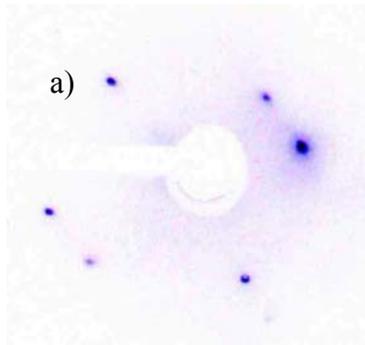
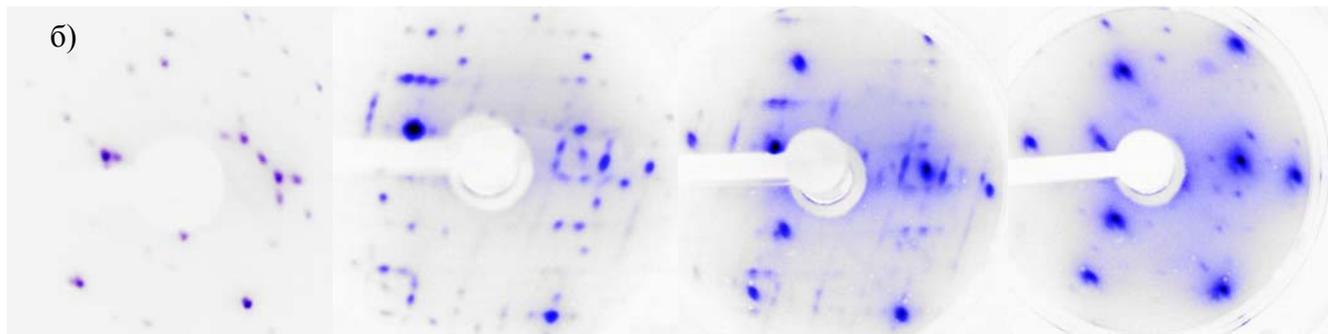
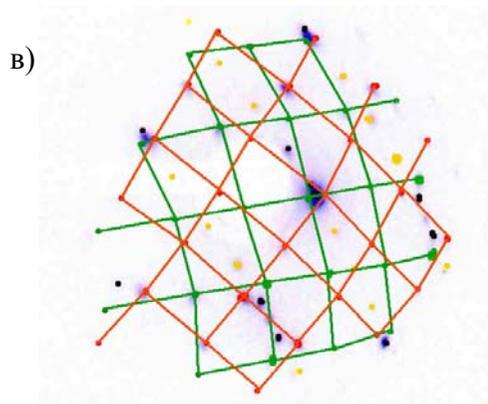


Рис. 1. Спектры ТДС



Картина ДМЭ чистой поверхности Rh(410) и структура поверхности



Картины ДМЭ, наблюдаемые в результате взаимодействия кислорода с гранью Rh(410) при 650 K (и охлажденных до 100 K), 80 eV: а) 10 L O<sub>2</sub>; б) 5×10<sup>-7</sup> mbar, 30 min; в) 5×10<sup>-6</sup> mbar 30 min; д) 10<sup>-4</sup> mbar, 30 min.

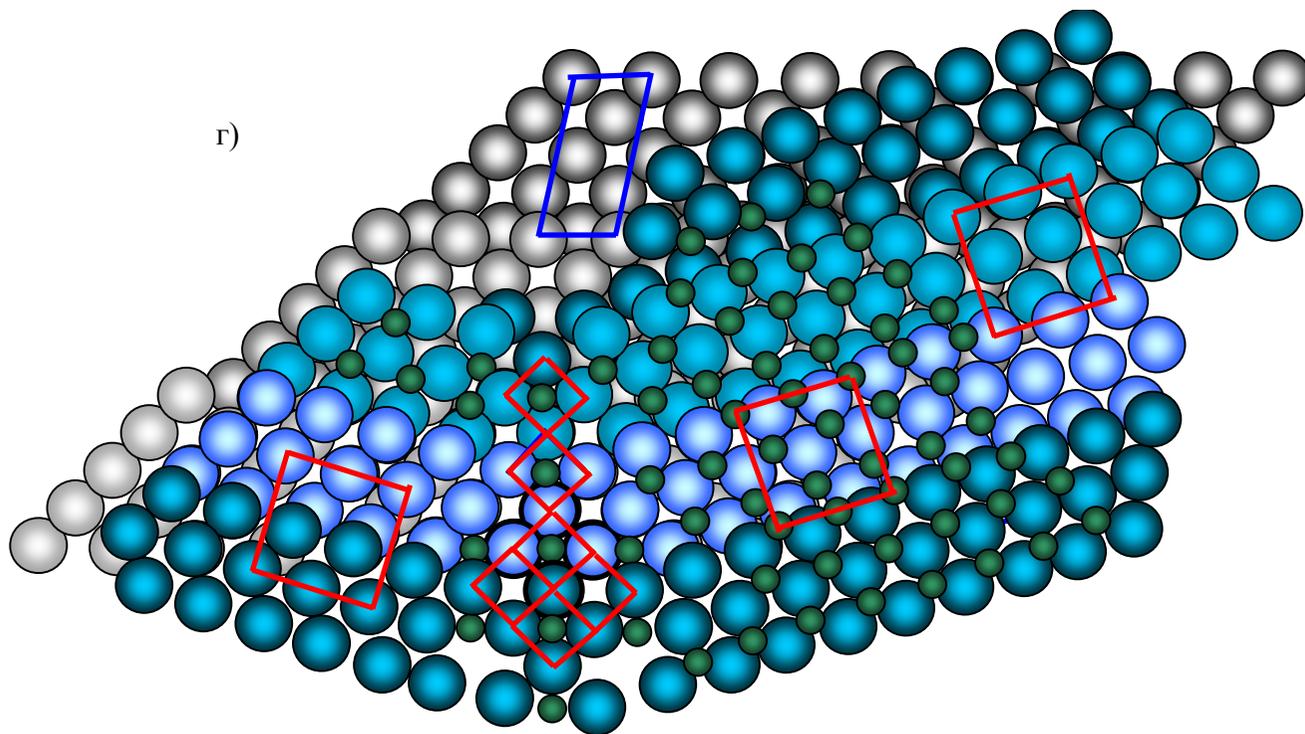


Рис. 2. Картины ДМЭ на грани Rh(410)

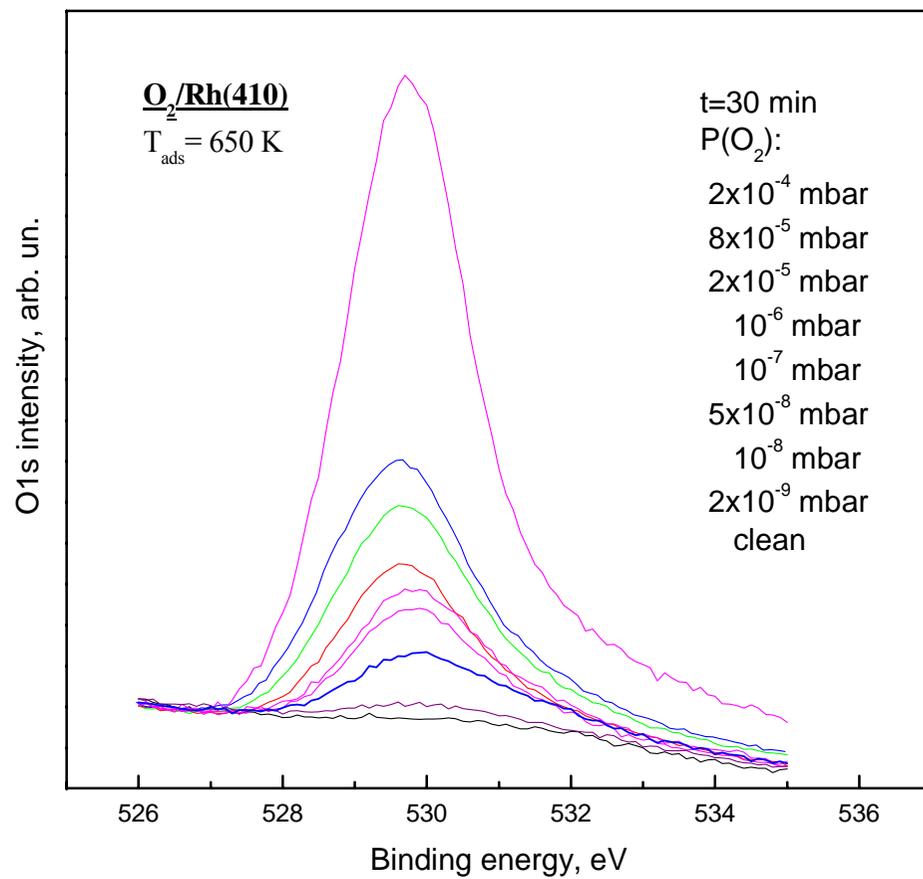


Рис. 3. Спектры РФЭС на грани Rh(410)

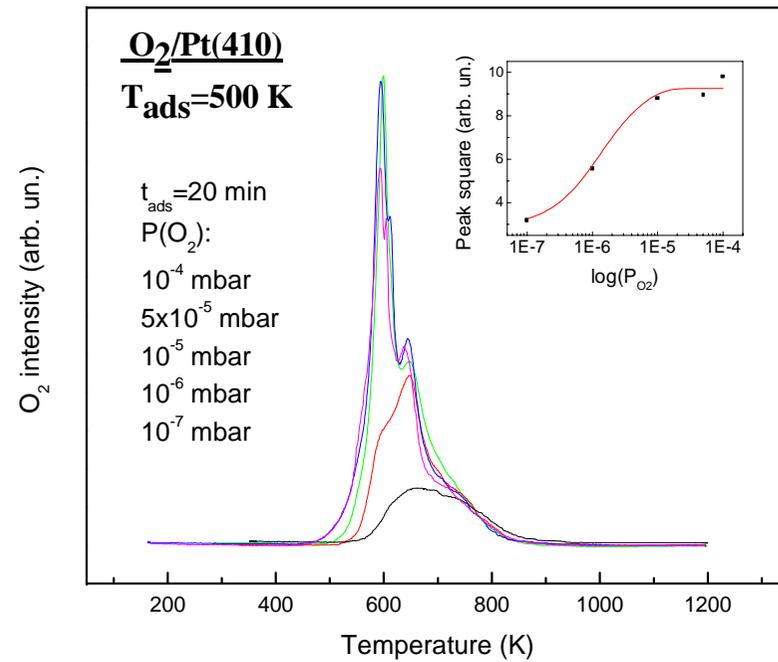
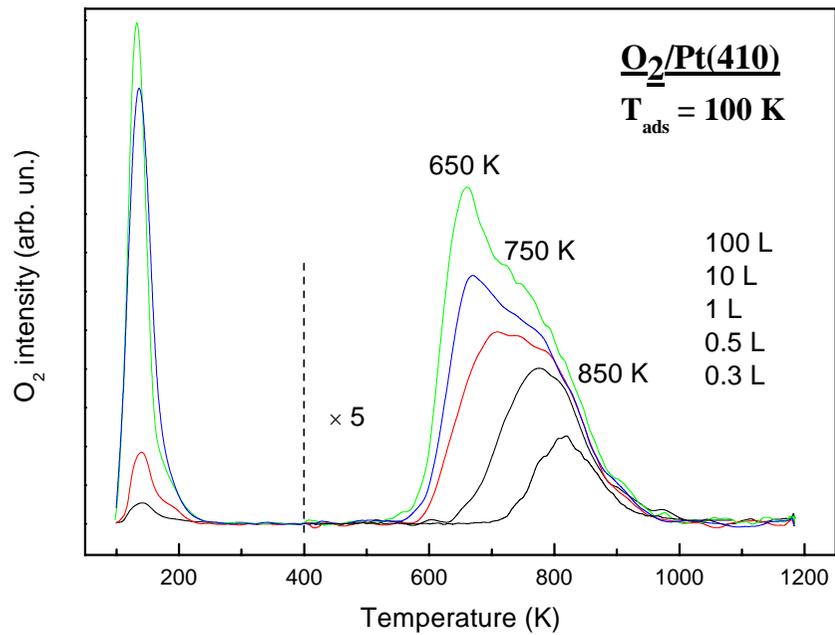


Рис. 4. Спектры ТДС на грани Pt(410)

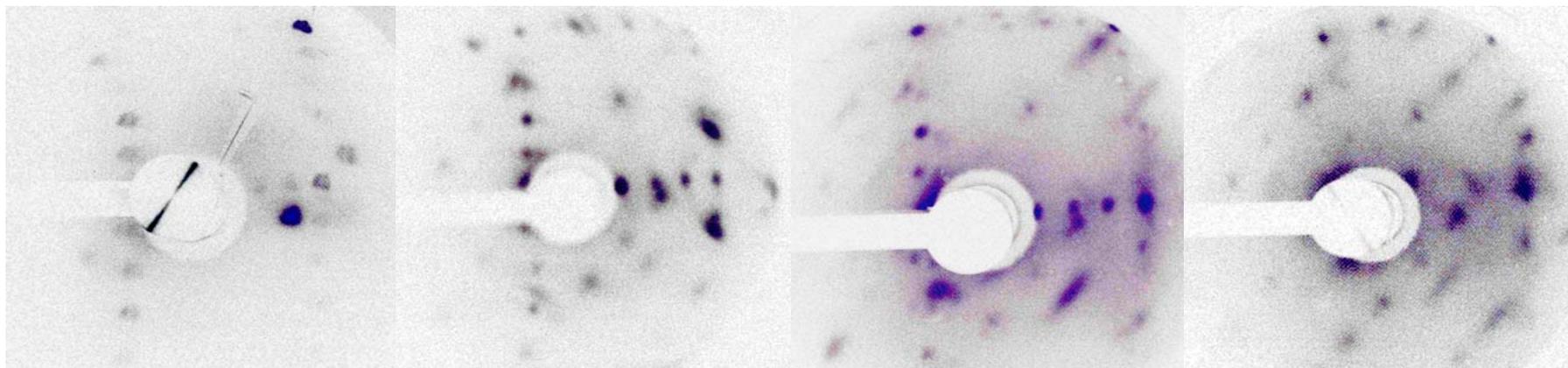


Рис. 5. Картины ДМЭ на грани Pt(410) наблюдаемые при взаимодействии кислорода с Pt(410) при 500 К в течение 20 min (и охлажденной до 100 К), 50 eV: а) clean; б)  $10^{-7}$  mbar; в)  $10^{-6}$  mbar; г)  $10^{-5}$  mbar.

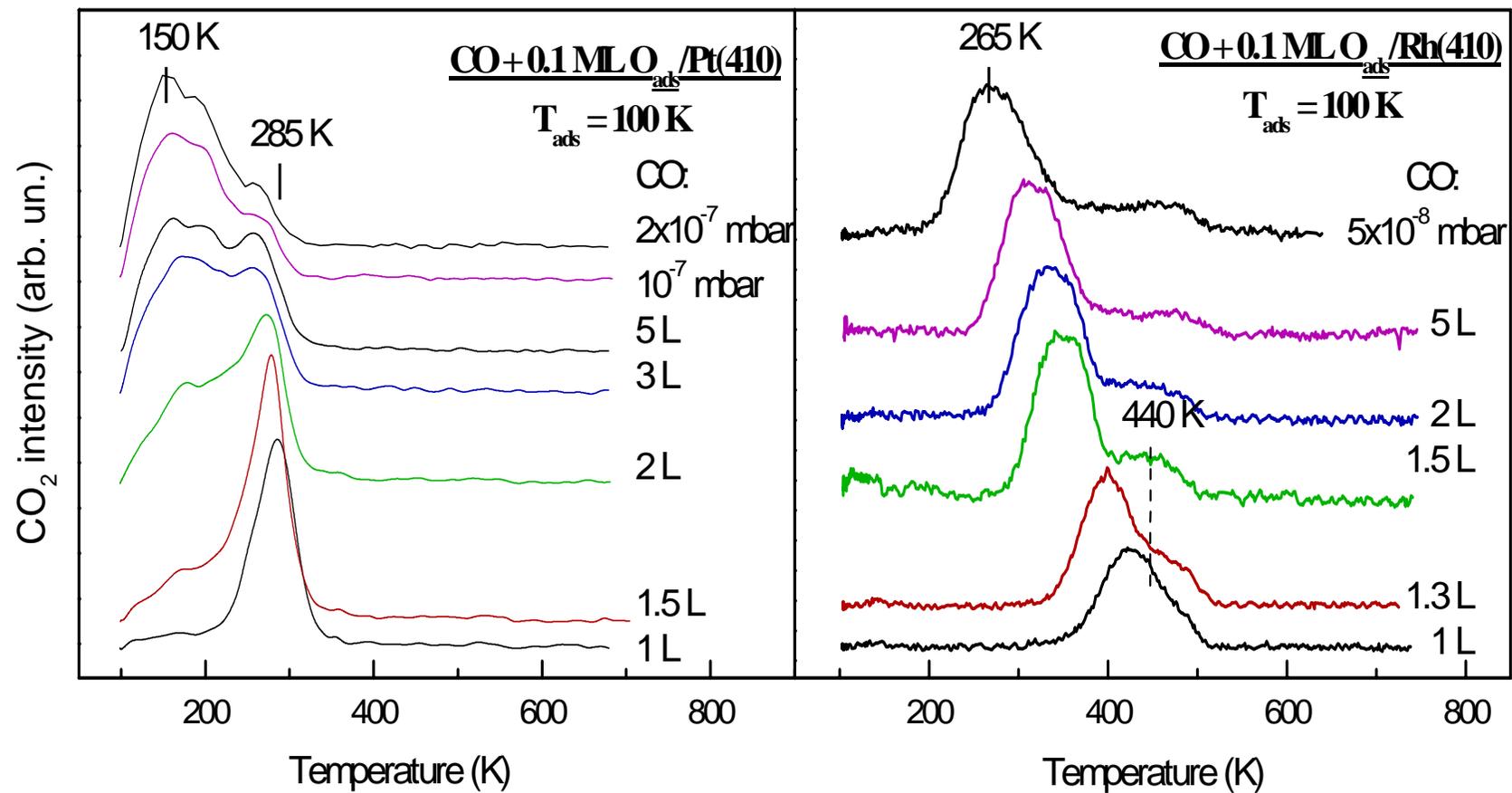


Рис. 6. ТПР-спектры  $\text{CO}_2$ , наблюдаемые в результате реакции  $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ , 3 К

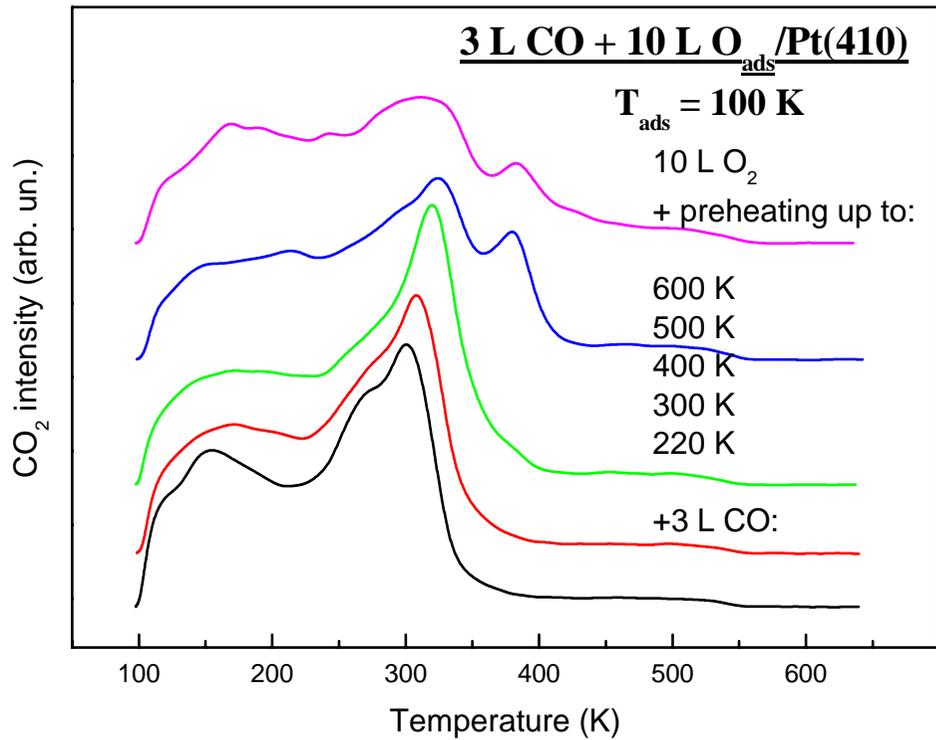
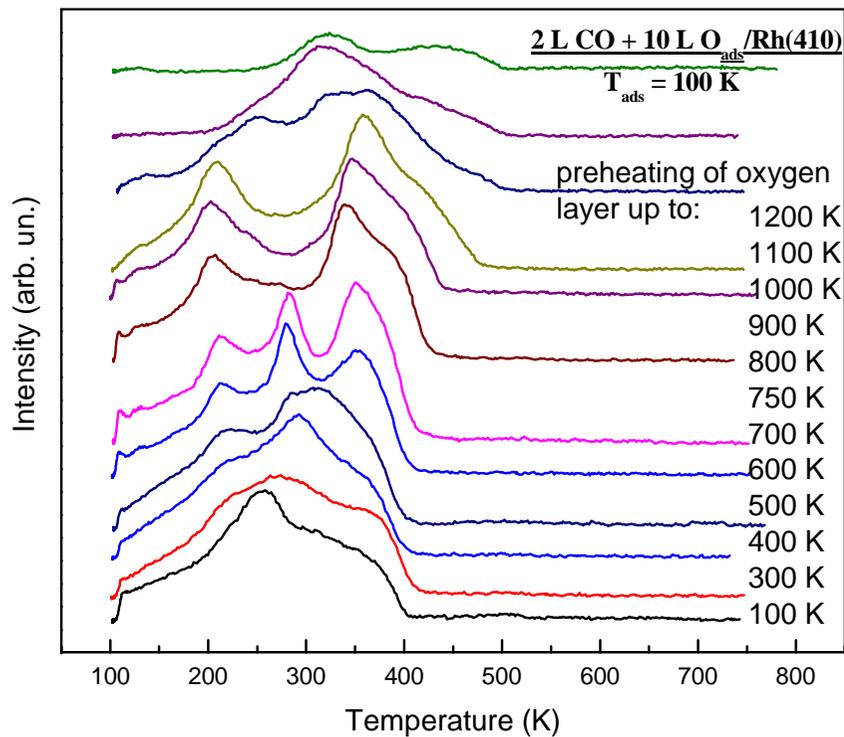


Рис. 7. Спектры ТПР, полученные после предварительного прогрева кислородного слоя

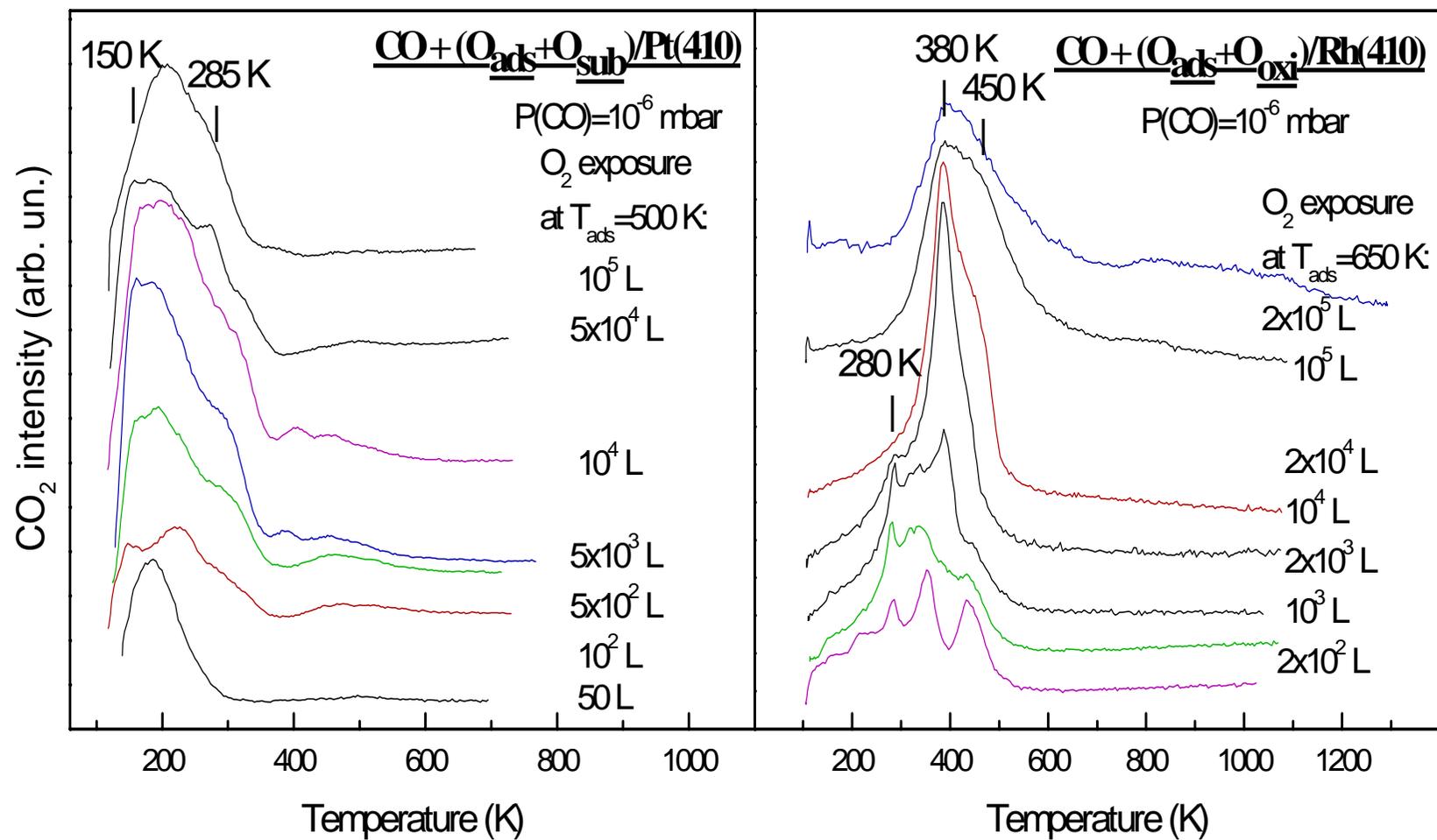


Рис. 8. ТПР-спектры CO<sub>2</sub>, полученные в результате реакции CO и O<sub>адс</sub>+O<sub>прип</sub> (Pt), O<sub>адс</sub>+O<sub>окисд</sub> (Rh). 3K/s

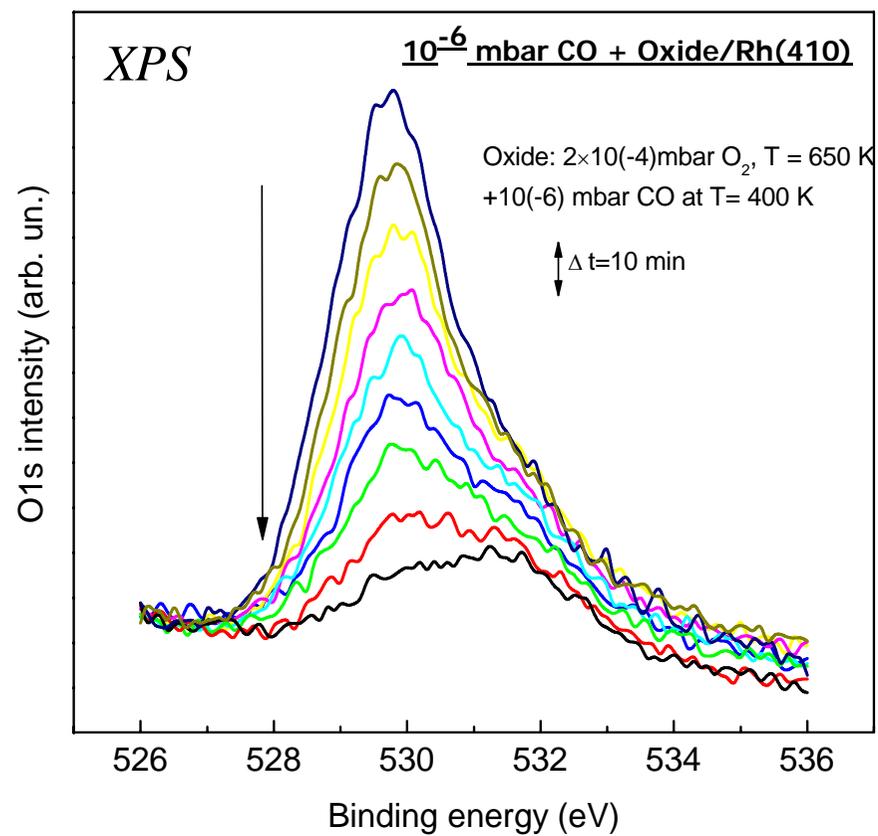


Рис. 9. Спектры ТПР, полученные после предварительного прогрева кислородного слоя

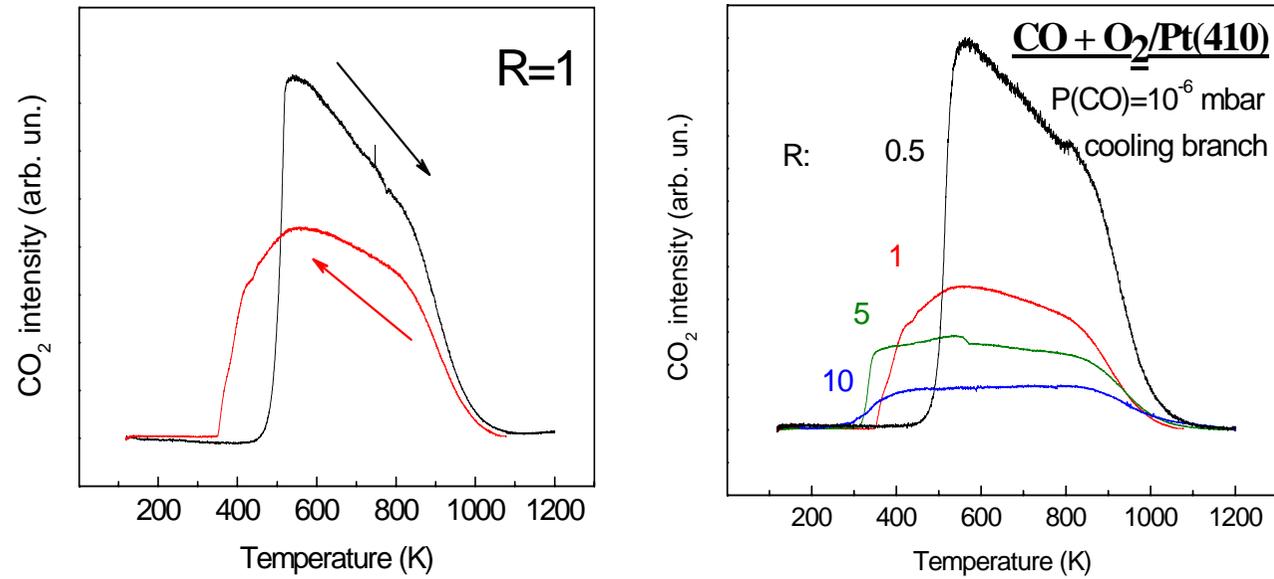


Рис. 10 а). Гистерезис образования CO<sub>2</sub> на грани Pt(410), 0.5 К s<sup>-1</sup>.

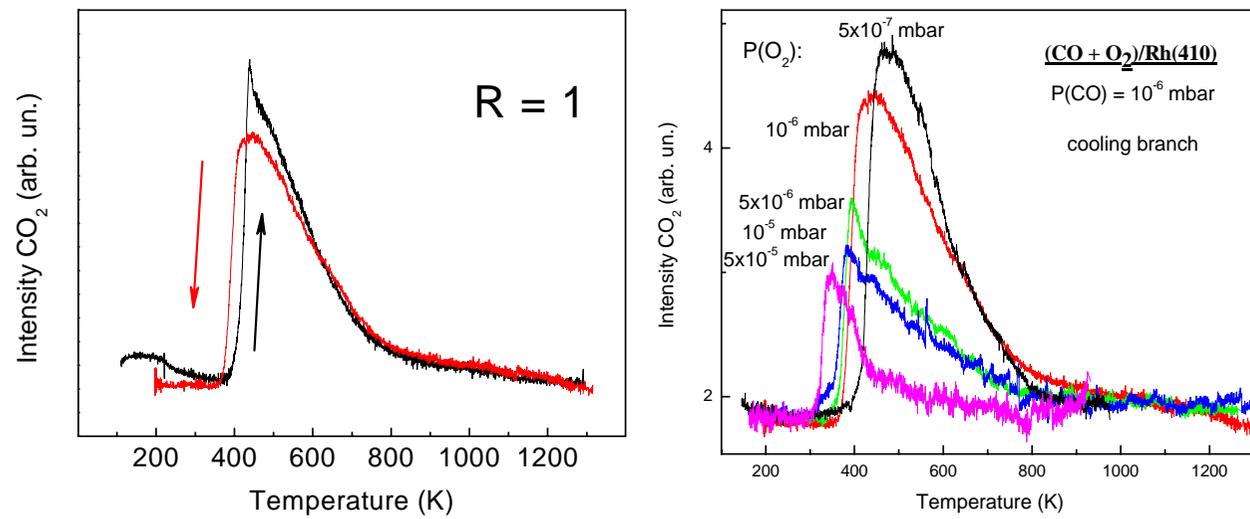


Рис. 10 б). Гистерезис образования CO<sub>2</sub> на грани Rh(410), 0.5 К s<sup>-1</sup>.

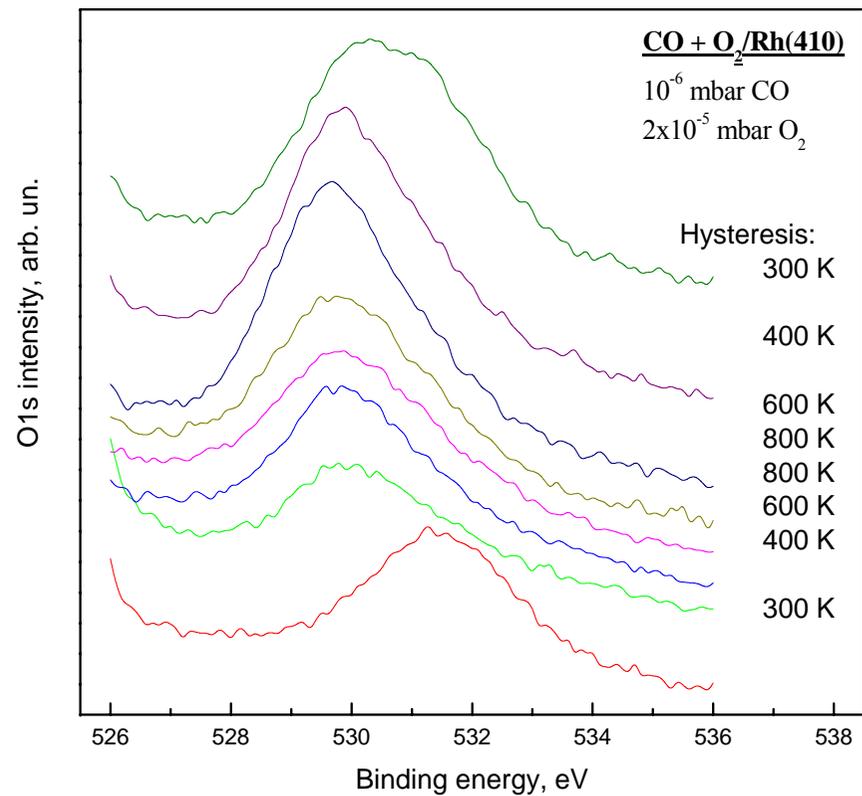
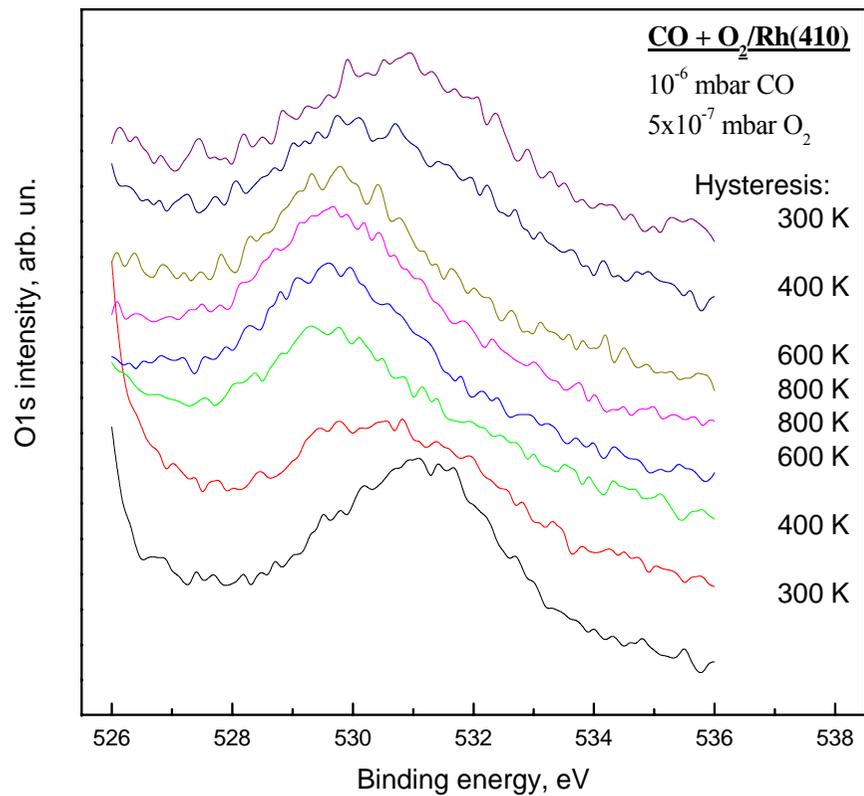


Рис. 11. Спектры РФЭС, полученные при изучении гистерезиса скорости окисления CO

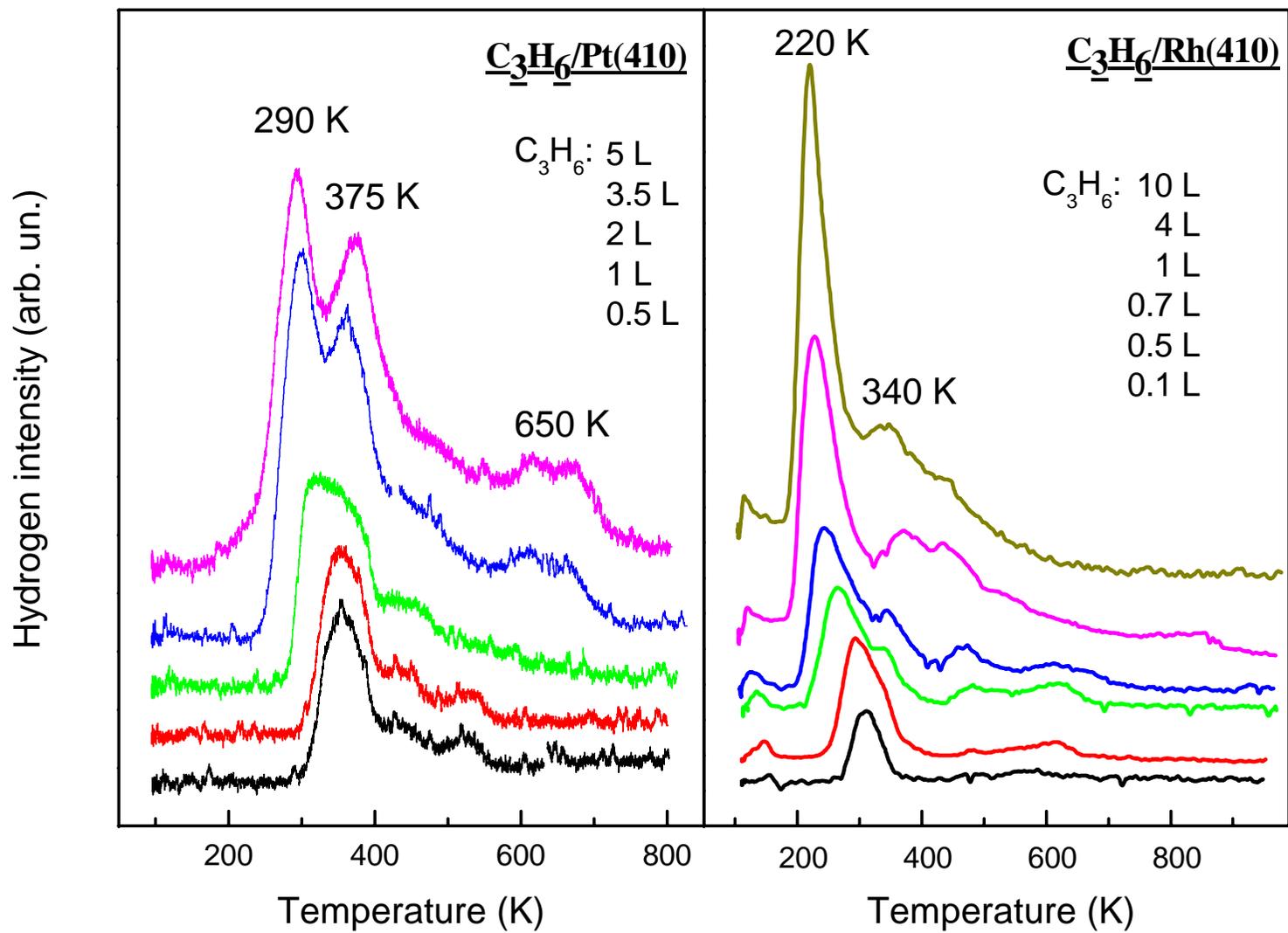


Рис. 12. Спектры ТПР адсорбированного пропилена.

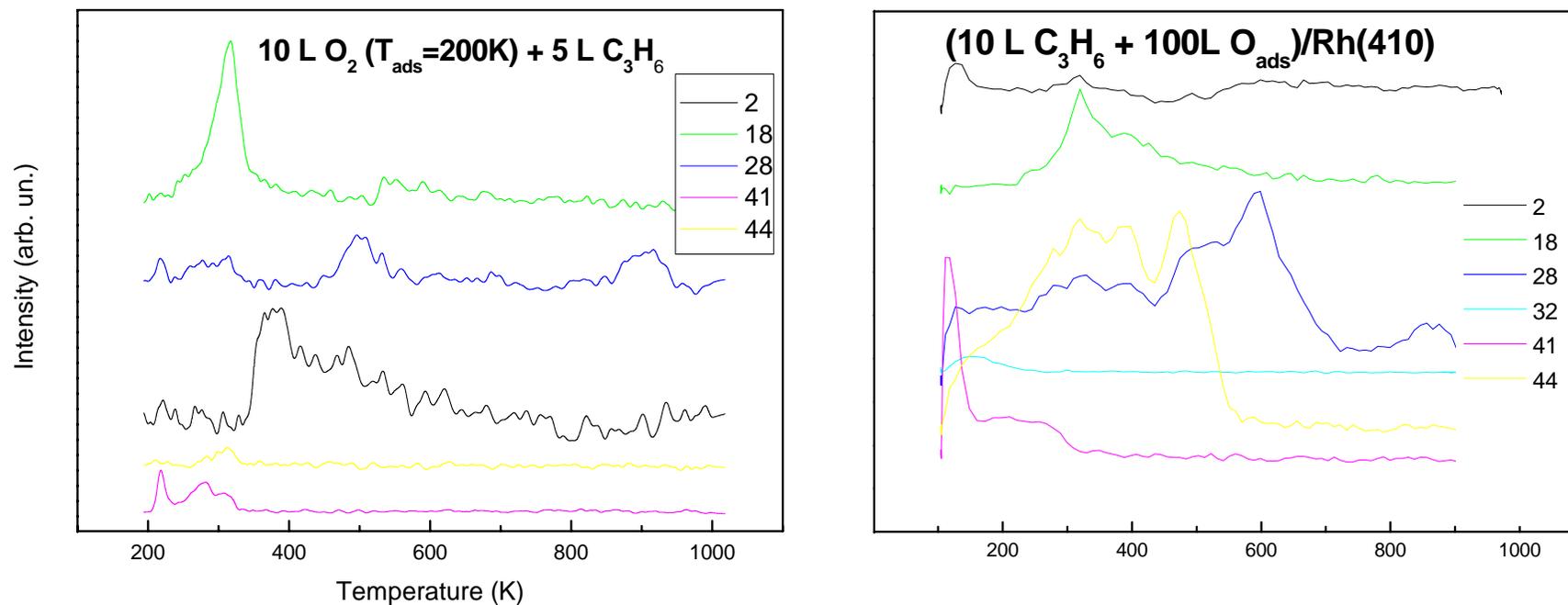


Рис. 13. Спектры ТПР совместно адсорбированных пропилена и кислорода на Pt(410) и Rh(410).

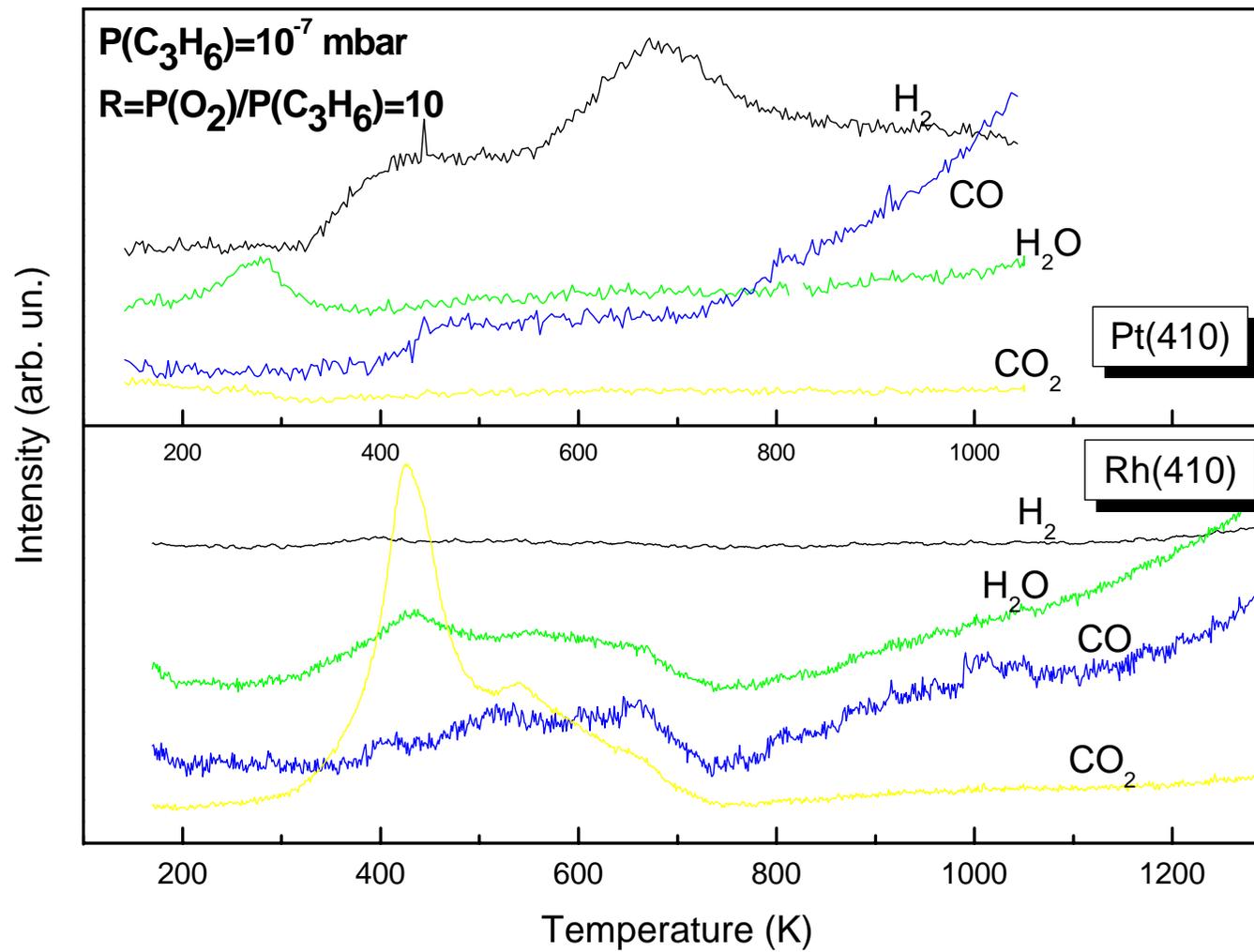


Рис. 14. Продукты реакции окисления пропилена.

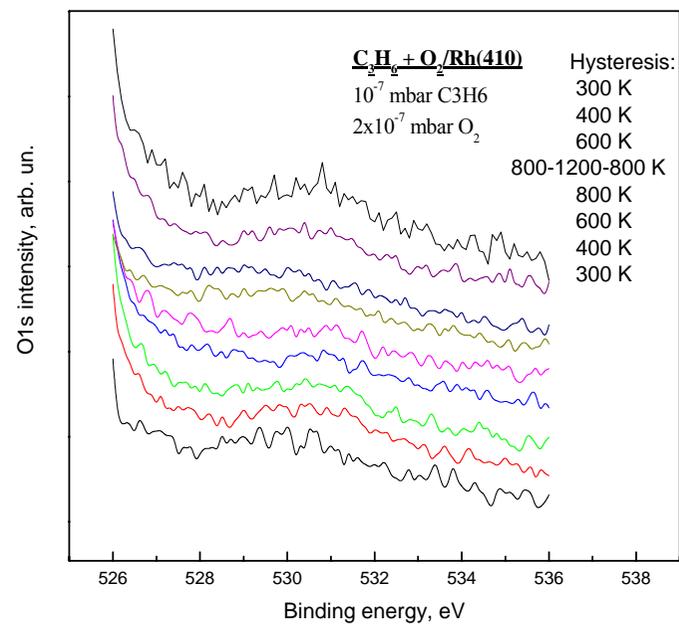
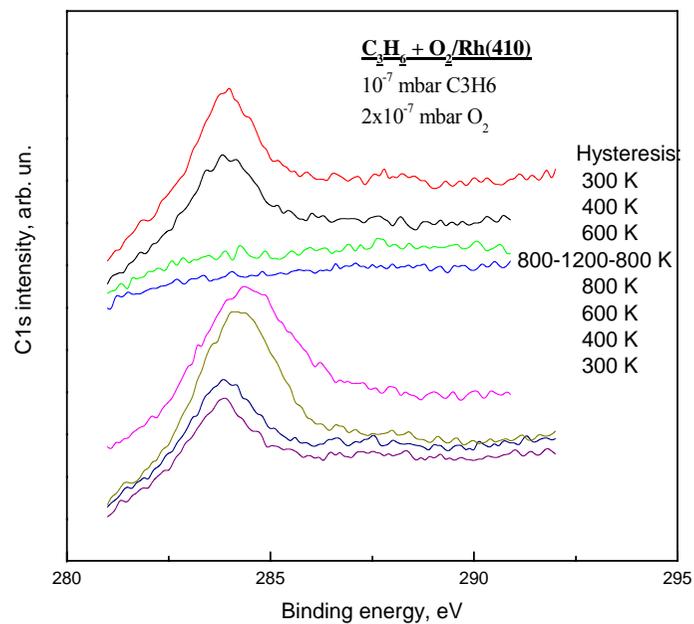


Рис. 15. Результаты изучения гистерезиса скорости окисления пропилена методом РФЭС.

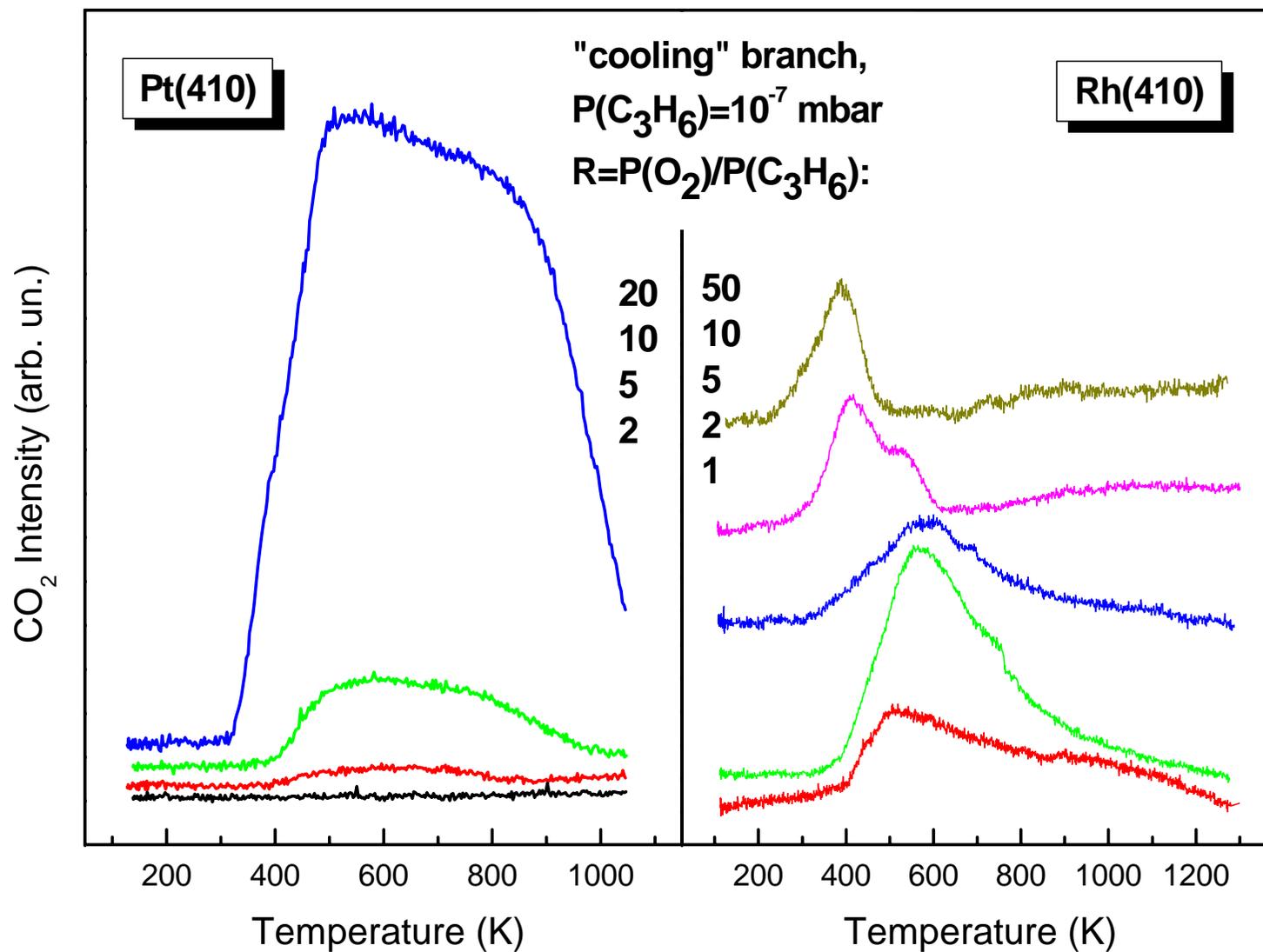


Рис. 16. Продукты реакции окисления пропилена, ветка охлаждения.

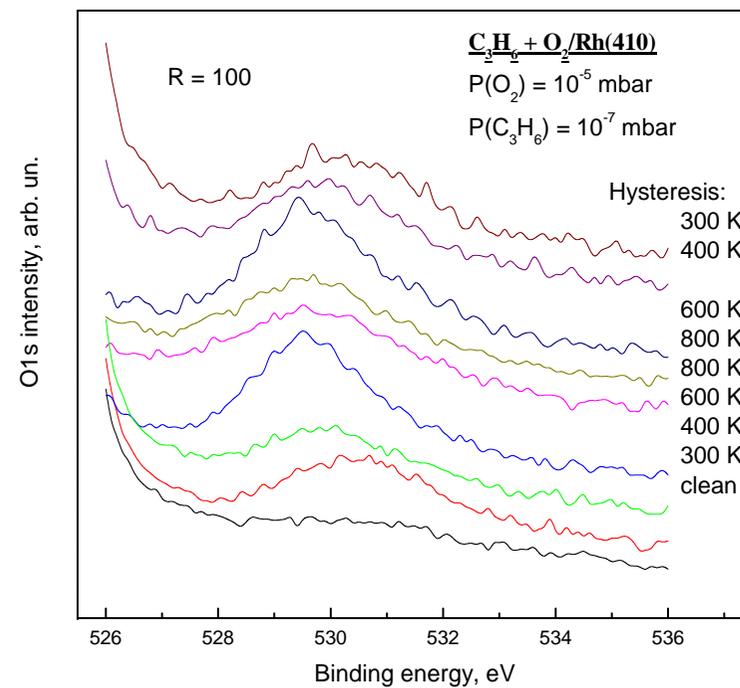
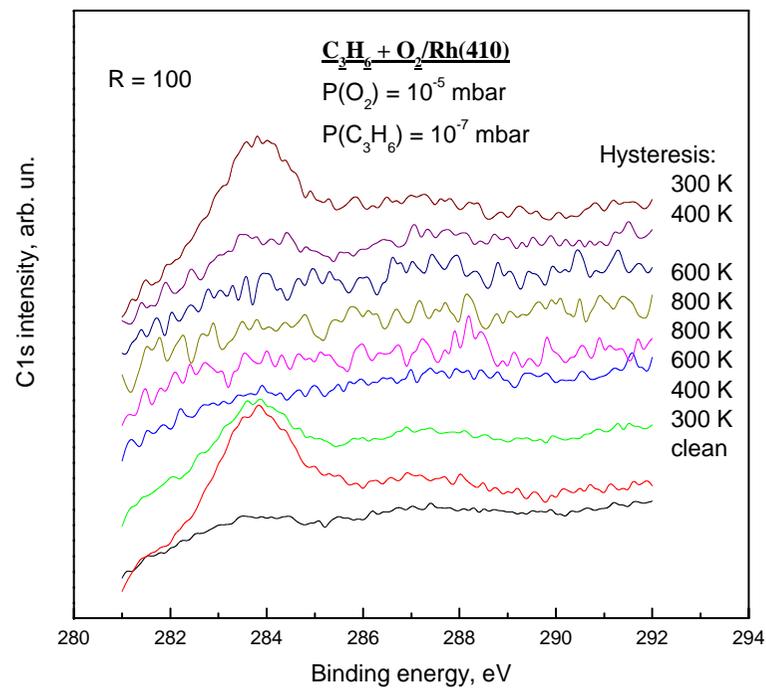


Рис. 17. Результаты изучения гистерезиса скорости окисления пропилена методом РФЭС.