

CO 在过渡金属表面上的吸附活化

江 凌 王贵昌* 吴 杨 郭俊怀 赵学庄

(南开大学化学系 天津 300071)

黄 伟 庞先勇 曾凡桂

(太原理工大学一碳化学与化工国家重点实验室 太原 030024)

摘 要 简单双原子分子 CO 与过渡金属间的相互作用, 可能导致化学键的断裂与形成, 并且引发重要的表面催化反应。在考虑每一族过渡金属的具体特征、吸附分子的结构、成键、吸附方式以及助剂等因素影响下, 本文分析讨论了 CO 分子在过渡金属表面上吸附活化的机理和吸附活化态的反应性能, 强调了以倾斜态存在的前体对 CO 在过渡金属表面解离的重要性。

关键词 一氧化碳 吸附 活化 过渡金属

Progress in the Adsorption and Activation of CO on Transition Metal Surfaces

Jiang Ling, Wang Guichang*, Wu Yang, Guo Junhuai, Zhao Xuezhuan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Huang Wei, Pang Xianyong, Zeng Fangui

(State Key Laboratory of C1 Chemistry and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract The interaction between simple diatomic molecules such as CO and transition metal surfaces may lead to breaking and making chemical bonds and trigger important surface catalyzed reactions. In this review, the mechanism of CO adsorption and activation on transition metal surfaces and reaction performance of various adsorption states have been discussed taking into consideration the behavior of each transition metal, the influence of structure, bonding and coordination of CO, and the effect of promoter. And the importance of the precursor tilted state in the dissociation of diatomic molecules on transition metal surfaces has been emphasized.

Key words Carbon monoxide, Transition metals, Adsorption, Activation

世界石油、煤炭、天然气资源利用的沿革反映着经济和科技发展的进程。随着第二次世界大战的结束, 炼油和石油化学工业迅猛发展, 到了 20 世纪 50 年代中期, 世界石油年消费量已超过煤炭, 能源消费结构进入以石油为主的时代。但是石油资源是有限的, 为了弥补其不足, 应该调整原料路线和产品结构, 实现油、煤、气并举。煤炭和天然气转化利用的主要途径是先转化为水煤气、合成气或 CO 和氢气, 再转化为目标产物。由于 CO 在过渡金属表面上的吸附

江 凌 男, 25 岁, 硕士生, 现从事表面科学与催化的理论研究。* 联系人, E-mail:wanguichang@nankai.edu.cn

中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室、一碳化学与化工国家重点实验室(太原理工大学)开放基金资助项目

2002-07-17 收稿, 2002-11-12 修回

活化对涉及 CO 的多相催化过程(例如, F-T 合成、甲烷氧化、水煤气变换、CO 化学制聚氨酯塑料单体或其前驱体以及 CO 化学制草酸酯、醋酸和醋酐等过程)有重要意义, 多年来对此方面已经有广泛的研究^[1]。CO 的吸附活化方式主要有生物活化、配位活化、光化学辐射活化、电化学还原活化、热解活化及一般的化学还原活化等^[2]。化学吸附活化是最常用的活化方式之一, 只有在此方面取得突破, 才能使 CO 的大规模使用成为现实。本文根据已有 CO 化学吸附活化方面的报道, 结合笔者的初步研究, 进行了分析和总结, 以期全面认识 CO 在金属表面上的吸附活化行为, 进而有助于研究高效催化剂, 推动一碳化学科学的发展。

1 CO 在金属表面上的吸附方式

CO 分子的电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$ 。在 CO 分子中, 1σ 轨道实际上为 O 的 $1s$ 轨道, 2σ 轨道为 C 的 $1s$ 轨道, 是非键的。精确计算表明^[3], 3σ 轨道成分多来源于 O 的原子轨道 $2s$, 是强成键的; 4σ 轨道成分也较多来源于 O 的原子轨道($2s, 2p$), 是弱成键的; 5σ 轨道的成分主要是 C 的原子轨道 $2s$, 基本上是非键的; 1π 轨道成分较少的来自 C, 较多的来源于 O 的 $2p$ 轨道, 是强成键的二重简并轨道。因而 3σ 轨道中电子云大部分密集于 C 和 O 核之间, 电子不易给出。 4σ 轨道中电子云主要集中于氧原子一侧, 由于氧原子的电负性较大, 电子也不易给出。所以能对中心金属给予电子而形成 σ 键的 CO 的分子轨道只有 1π 和 5σ 轨道, 分别为侧基和端基络合。

Blyholder 认为^[4], CO 在金属表面上主要是以 C 端络合, 呈线型结构; 中心金属和 CO 之间 σ 配键和反馈 π 键的形成是同时进行的, 而且 σ 配键的形成增加了中心原子的负电荷, 对反馈 π 键的形成更加有利, 反馈 π 键的形成则可减少中心原子的负电荷, 对 σ 配键的形成也更加有利。尽管 Blyholder 模型成功地描述了 CO 分子与过渡金属间的相互作用, 但是这种模型没有考虑倾斜态的存在。实验表明^[5-7], 在 Fe(100)、Fe(111)和 Cr(110)表面上发现了倾斜吸附的 CO, 其伸缩振动频率在 $1100\sim 1330\text{cm}^{-1}$ 附近。由于在未被吸附的 CO 分子中, C 的 sp_2 杂化轨道与 O 的 p_z 轨道相互作用产生 σ 键, 而 π 键产生于 C、O 的 p_x 和 p_y 轨道, 因而这就使得 CO 分子中氧原子的 $2s$ 轨道上带有一对孤电子。所以这种倾斜可能是由 CO 分子中氧原子上的孤对电子与过渡金属的空 d 轨道相互作用而形成的。后来大量实验和理论研究表明^[5-37], CO 分子在过渡金属上的吸附方式有以下趋势: 在元素周期表中, 对于某一给定的同周期过渡金属, 从右向左, CO 的吸附方式由 C 端线型吸附逐渐变为 C 端倾斜吸附; 而对于同族过渡金属, 此趋势却不明显。另外, CO 分子还存在着顶位、穴位、桥位吸附的差别, 究竟哪种吸附位占优势, 情况比较复杂, 本文将在以下几部分中对此进行了具体分析。

2 CO 在过渡金属单晶表面上的吸附活化

由于在 F-T 合成、水煤气变换以及甲烷氧化等工业催化剂中涉及到的过渡金属主要是 Fe、Cr、Ni、Cu、Pt、Pd、Au 等元素, 因而对于 CO 分子在过渡金属单晶表面上吸附活化的研究也就主要集中在 Fe 系元素和 Pt 系元素。这些元素原子结构的共同特点是随着核电荷的增加, 电子依次填充到次外层的 d 轨道上, 而最外层只有 $1\sim 2$ 个电子, 其外围电子构型为 $(n-1)d^xns^{1-2}(x=1\sim 10)$ 。这些元素的第一电离能较低, 容易失去电子。对于金属晶体而言, 不同的晶面具有不同的

质点密度和能量, 决定了各晶面的不同性质。

CO/Pd 化学吸附体系因其在各种催化反应中的重要性而被广泛的研究, 存在着很多实验数据可供理论计算对比。经过实验测定^[8], 气态 CO 分子 C-O 键键长为 0.1128nm, C-O 键键能为 11.2 eV, 振动频率 $\nu_{\text{C-O}}$ 为 2170 cm^{-1} 。低能电子衍射(LEED)实验表明^[9], 当覆盖度(q)为 0.5 时, CO 分子桥式垂直吸附于 Pd(100)晶面上, 其中 Pd-C 距离为 $0.193 \pm 0.007 \text{nm}$, C-O 键键长为 $0.115 \pm 0.001 \text{nm}$; 电子能量损耗谱(EELS)实验^[10]显示在此体系中只存在一种 CO 伸缩振动频率, 即 1895cm^{-1} 。CO/Pd(111)的二级离子质谱(SIMS)研究表明, 在低覆盖度下, 顶位、桥位、三次轴穴位被 CO 无规则地占据, 其中穴位吸附较占优势; 但当覆盖度增大时, 桥位吸附的 CO 增多^[11]。CO 在 Pd 单晶表面上的化学吸附热介于 1.47~1.73eV 之间^[12], 其中顶位、桥位、三次轴穴位的化学吸附热差别不大。Pd_n-CO($n=1 \sim 7$)体系的理论研究表明^[13], CO/Pd 吸附过程的成键作用主要是 CO(5σ)→Pd(5sp)与 Pd(5sp)→CO($2\pi^*$)的 σ/π 授受作用, 作用过程中 $|\Delta\pi| > |\Delta\sigma|$ 。更进一步地说, 其成键作用主要是 Pd(5sp)→CO($2\pi^*$)的 π 反馈作用, 总的电子流向是从 Pd_n到 CO, 并且计算预示着吸附后 C-O 键键长明显减小, 这也与吸附后 CO 振动频率 $\nu_{\text{C-O}}$ 明显变小的实验结果相吻合。

由于 CO/Ni 体系在 CO 甲烷化及 F-T 合成等催化工业中的经济重要性, 因而也得到广泛的关注。CO 在 Ni(110)-(2×1)表面上的 LEED 研究表明^[14], CO 分子吸附在短桥位上, Ni-C 键键长为 $0.195 \pm 0.005 \text{nm}$, C-O 键键长为 $0.112 \pm 0.01 \text{nm}$, 接近 CO 的气相值; 相对于金属表面的法线而言, 沿(001)方向存在两个倾斜角, 即 Ni-C: $27 \pm 3^\circ$, C-O: $17 \pm 3^\circ$, 从而扭曲了 Ni-C-O 线型结构。从 CO 在 Ni 表面上吸附的键级守恒——Morse 势(BOC-MP)计算可以发现^[15], 在 Ni(111)和 Ni(100)晶面上, 对于不同吸附态的 CO, 其解离能垒的顺序为: 多配位>桥式>线式, 即线式吸附的 CO 最易解离, 其次是桥式, 多配位的 CO 最难解离。对于 CO 在 Pt{110}(1×1)和(1×2)表面上的化学吸附, 其 X 射线光电子能谱(XPS)显示^[16], 在室温下, 从热力学角度考虑 CO 顶位吸附最稳定, 发现了 Pt-C-O 线性结构, 倾斜角不到 7° 。

CO/Cu(111)的 EELS 和 LEED 研究表明^[17], 当 $0 < q < 0.33$ 时, 只有线型吸附结构; 当 $0.33 < q < 0.44$ 时, 线型与倾斜态共存, 无桥位吸附态; 当 $q > 0.44$ 时, 线型与桥位共存; 还发现, 桥位吸附物种对吸附温度特别敏感。我们采用密度泛函理论(DFT)对 CO 在 Cu(111)晶面上的吸附行为进行了量子化学研究, 发现顶位为最稳定吸附位(吸附热为 0.73eV), 穴位次之(0.47eV), 而 CO 在桥位时吸附的稳定性是最差的(0.44eV), 这与低覆盖度下的实验数据(0.52~0.72 eV)^[18]也是一致的。

Pagus 等^[19]运用限制空间轨道变量(CSOV)方法, 从理论上研究了 CO 分子与 Cu(100)晶面的相互作用。结果表明, CO 与金属之间的电荷重排可分为分子内极化和分子间转移, 共价键主要由过渡金属对配体 CO 的 π 轨道贡献形成。Föhlisch 等^[20]运用 DFT 对 CO 在 Ni(100)和 Cu(100)晶面上的吸附进行了从头计算, 结果与 Pagus 等一致, 并且还发现 CO 与金属之间 π 轨道的相互作用是一种吸引作用, 它能使吸附物更稳定地吸附在底物上, 而 σ 轨道则使吸附物远离底物, 进而使吸附物趋向不稳定。

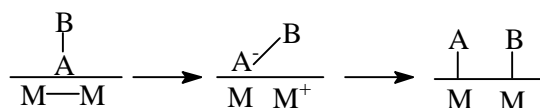
CO/Fe(001)体系的密度泛函研究表明^[21], 穴位吸附时, CO 的倾斜角为 54° , 与实验值($45 \pm 10^\circ$)

一致, C-O 键键长为 0.130nm, 伸缩振动频率为 1200 cm^{-1} ; 顶位和桥位时, C-O 键键长为 0.118~0.120nm, 伸缩振动频率为 2010 cm^{-1} , 顶位吸附热比桥位吸附热大 31.78 kJ/mol 。由此可见, CO 分子在 Fe(001)晶面上穴位吸附最稳定, 顶位比桥位略占优势。

研究表明^[22], 对于元素周期表左侧的一些金属(如 Fe、Cr、V、Ti、Nb、Mo、Ta、W、Re 和 Ru 等), CO 在其表面上发生倾斜式解离性吸附; 而 CO 在靠右侧的一些金属(如 Cu、Co、Ni、Rh、Pd、Ag、Au、Pt 和 Ir 等)表面上发生非解离性吸附。又有研究表明^[23], CO 在 Cu(100)、Cu(110)、Cu(111)表面上发生弱化学吸附, 在 Ru(100)、Pd(100)、Pt(111)表面上发生强化学吸附。这与以上的分析是一致的。

为了考察 CO 分子在不同过渡金属表面上吸附活化反应性能的差异性, 我们采用 DFT 方法对 CO 在 M(100)(M=Cu、Ag、Au、Pd、Pt)表面上的吸附行为进行了系统的比较性研究。结果表明, CO 分子在这些过渡金属单晶表面上发生的是非解离性吸附, 吸附后 CO 都得到了活化; 从表面结合能、重叠集居数、轨道电子数变化等方面分析了成键强弱顺序, 发现 CO 的吸附强度随 Pd(100)、Pt(100)、Cu(100)、Ag(100)、Au(100)顺序依次减弱, 并且将 CO 与过渡金属间的结合能(BE)、过渡金属的 d 电子转移数分别与水煤气变换反应活性数据进行了关联, 在定性上比较好地解释了为什么金属铜的催化活性优于其它金属的原因。

共振共价键理论^[24]认为, 金属中的电荷转移是从一个原子到另外一个原子, 并伴随着 M^+ , M^- 和 M^0 这些状态的产生, 在这儿 M^0 代表不带电荷的金属状态。存在最低空轨道 $2\pi^*$ 的 CO 分子和 $1\pi_g$ 的 N_2 分子, 它可作为路易斯酸与金属表面进行相互作用, 因此, 双原子分子在金属表面上的共振共价键解离机理可系统的描述为:



其中 M 代表金属原子, AB 代表吸附分子。电荷转移的第一步导致金属表面与 AB 分子中的 A 原子(如 CO 的 C 原子或 N_2 的 N 原子)之间成键, 这时金属表面需要正电荷, 以 M^+ 表示之。在第二步中, A-B 键被转移到金属表面, 为了保持电中性, 当电荷回到金属表面时 AB 分子就发生了解离。然而, 为了使电荷重新迁移到金属表面, 此时 AB 分子的解离就需要越过一定的势垒才能发生。这种机理预示着双原子分子在金属表面上的解离要经过以倾斜吸附态存在的前体。

结合共振共价键理论^[24], 由以上研究结果可见, CO 分子在过渡金属单晶表面上可发生解离性和非解离性吸附, 究竟发生哪种吸附, 取决于过渡金属的性质。如果某种金属能使 CO 分子逾越过发生上述第二步电荷迁移时所需的能垒, 那么 CO 在此金属表面上的吸附就属于解离性吸附, 此时, CO 以倾斜的方式吸附于表面上; 反之, 则属于非解离性吸附。但是, 不论采取何种吸附, CO 在吸附后, C-O 键长都变长了, 伸缩振动频率 $\nu_{\text{C-O}}$ 也降低了, 从而也就不同程度地削弱了 C-O 键, 继而活化了 CO 分子。

3 CO 在二元合金表面上的吸附

由于合金在催化方面的重要应用, 对合金表面特性及化学吸附特性的研究越发重要, 很长

时间以来,双金属催化剂就引起了学术和工业上的广泛关注。CO 在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 和 $\text{CuPt}_3(111)$ 表面上吸附的高分辨电子能量损耗谱(HREELS)研究表明^[25],两种合金表面均存在 Pt 和 Cu 顶位吸附状态;在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面上,CO 在 Cu 与 Pt 上的吸附比率随 q_{CO} 的增加而增大,而对于 $\text{CuPt}_3(111)$ 表面,CO 吸附在 Pt 上的优越性并不随 q_{CO} 的变化而变化;另外,CO/ $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 与 CO/Pt(111)相比较而言,前者的 $u_{\text{C-O}}$ 发生了大幅度红移。对于 Pt-Fe 及 Pd-Mn 二元合金体系^[26],CO 在合金表面上的吸附热要比纯金属表面小。从这些研究^[25,26]可以发现,若位于元素周期表右侧的过渡金属与电正性更强的过渡金属形成合金,则电正性较弱的金属的费米能级会上升,并发生源于电正性较强的金属的电子转移,从而可预期 CO 在这些合金表面上的化学吸附能力将会变弱;如果组成该合金的两种金属的电负性相差越大,则这个效应越明显。

通过对 CO 分子在无序二元合金 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 和 $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}$ 表面上化学吸附特性的讨论^[27],发现 CO 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ 和 $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}$ 表面上化学吸附稳定性随 Ni 和 Pt 含量的增加而增强;CO 在 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 表面上化学吸附时,当 Pt 与 Ni 的含量比例(摩尔比)为 2:8 时,吸附最稳定;当此摩尔比为 7:3 时为最不稳定。CO/ $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ 的 HREELS、热脱附谱(TDS)、LEED 和功函研究(WF)表明^[28],CO 只吸附在 Ni 位上,没有发现吸附在 Al 上的 CO, Ni 的三次轴穴位吸附为 CO 在 $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ 表面上的优势吸附位,同时也存在顶位吸附;在此合金中,Al 原子只充当嵌入物种的作用,不显著改变 CO 在 Ni 位上的吸附性质,但它能降低 Ni 原子在该合金中的密度。

由 VIII 族金属(如 Pd)和 IB 族金属(如 Cu)组成的二元合金体系因其在 CO 氧化^[29]和 CO 氢化^[30]反应中的重要性而得到广泛的研究。在 CO 氧化和 CO 氢化反应中,Cu 自己充当活性组分相或作为助剂;另一方面,Cu 也可以提高贵金属分散体在还原处理过程中的热力学稳定性。在 Pd-Cu 二元合金表面上,随着 CO 覆盖度的增加,顶位和桥位吸附模式比三次轴穴位吸附占优势^[31]。Lopez 等^[32]对 CO/Cu-Pd 体系进行了密度泛函研究,结果表明,CO 在不同表面上的吸附热顺序为: $\text{Cu}_{50}\text{Pd}_{50}(111) > \text{Pd}(111) > \text{Cu}_3\text{Pd}(111) > \text{Pd@Cu}(111) > \text{Pd/Cu}(111)$ 。Lopez 等^[32]认为由元素周期表中相邻的两种过渡金属形成的二元合金,如 Cu-Pd 合金,与 Ni-Al、Pd-Mn 合金体系大不相同,虽然它能减弱 Pd 与 CO 分子的作用,但也可增强 Cu 与 CO 分子之间的作用,他们把这种现象称为协同效应。在这样的二元合金表面上发生的吸附近乎均相吸附。由以上研究可知,不论是哪种合金,CO 吸附后都得到了活化。

4 助剂在 CO 吸附活化中的作用

电负性原子(如 O, S, Cl, C 等)和电正性原子(如 Na, K, Cs 等)助剂对过渡金属催化 CO 性能的影响及其助催作用,迄今已开展了广泛的研究^[33~37]。预吸附的 K 能成倍地提高 CO 吸附解离速率,S、Cl、P、C 等可毒化 CO 的吸附。对于 Mn^+ 、 V^{3+} 、 Fe^{3+} 等助剂与合成甲醇铜基催化剂相互作用的本质及其对 CO 活化的效应问题,量子化学研究表明^[33],吸附在含有助剂的铜基催化活性原子簇上的 CO,得到助剂 M^{n+} 的协和吸附,进一步减小了 CO 的键级;助剂与催化剂铜间轨道的相互作用,影响 Cu 的价态,增加金属 d 电子的反馈,改变吸附 CO 的态密度,从而促进 CO 的活化。

碱金属与一些简单分子在过渡金属表面的共吸附研究一直是一个热门问题^[34]。它不仅涉及物理、化学领域的一些诸如功函数变化、电荷转移、二维有序化、键能及分子取向改变等基本

问题；而且直接与一些应用有关。特别是碱金属作为助剂在多相催化剂领域很重要的作用，通常碱金属吸附引起金属衬底表面电子性质的改变，有助于吸附分子的解离，而这正是相关催化反应所必需的。助剂 K 对 Cu(100)表面上 CO 吸附行为的 EELS、TDS 及 WF 实验表明^[35]，K 通过以下三个方面来影响 CO 的吸附，即通过远程作用来增加 CO($2\pi^*$)的布居数；通过非直接作用改变 CO 吸附键位；通过一个、两个或可能三个相邻 K 吸附原子与 CO 直接作用，从而影响 CO 吸附。这些效应对 q_K 和 q_{CO} 都比较敏感，低覆盖度下，以前两个效应的影响较为明显。通过对助剂(O、S、Cl、Li、Na)对 CO 在 Cu(100)表面化学吸附影响的研究发现^[36]，CO 化学吸附键的主要成份是 $M \rightarrow CO(2\pi^*)$ 反馈 π 键，CO 的吸附热、 π 轨道布居数、CO 上的负电荷以及 M-C 键级随着助剂正电荷的增加而增加，而对负电荷助剂却恰恰相。对于 CO/K/Cu(001)和 CO/K/Ag(001)吸附体系^[37]，研究表明，K 与 CO 之间的直接作用主要是介以电子从 K 流向 CO $2\pi^*$ 分子轨道的结果，它是助剂 K 使 u_{CO} 降低的主要原因；K 加强了金属与 CO 之间的作用，而减弱了 C-O 键，并且在 Cu(001)表面上 u_{CO} 红移的幅度大于 CO 在 Ag(001)表面上的红移幅度。

综观碱金属助剂对 CO 在金属表面吸附活化的作用，其降低 CO 振动频率 u_{CO} 的机理可大致归纳为五类：(1)碱金属原子向催化剂表面提供电子，结果导致费米能级上升，进而增加了金属向 CO 的 $2\pi^*$ 分子轨道反馈电子的能力，从而削弱了 C-O 键并降低了 u_{CO} ；(2)在金属与 CO 分子之间重新杂化形成 sp^2 杂化轨道，继而降低了 C-O 键键级；(3)碱金属原子的最外层 s 轨道与 CO 的 $2\pi^*$ 分子轨道直接作用，电子流向是从碱金属到 CO，导致 $K^+ \cdot CO^-$ 表面复合物的形成，并大幅度降低 u_{CO} ；(4)带正电荷的碱金属离子与吸附的 CO 分子之间可能存在着重要的静电作用，这种静电效应可诱导 u_{CO} 大幅度红移；(5)空间效应也可能有一定的作用。

5 结束语

本文从 CO 分子的吸附方式、吸附态结构、CO 与金属成键和助剂效应等方面分析和总结了 CO 分子在不同过渡金属表面上的吸附活化机理，解释了碱金属助剂对 CO 在金属表面吸附活化的作用。CO 以 C 端吸附于金属表面上，存在顶位、桥位和穴位等吸附态，CO 分子在过渡金属单晶表面上可发生解离性和非解离性吸附，究竟发生哪种吸附，要取决于过渡金属的性质。不论采取何种吸附，CO 在吸附后均得到不同程度的活化。尽管实验和理论水平皆有很大发展，但如金属表面结构敏感性，金属表面的几何结构、电子构型、缺陷、杂质、梯度和扭结等问题及其对 CO 吸附热的影响仍不甚清楚。近年来，吸附态的几何结构、振动频率和成键机理已成为理论上的研究热点，但涉及成键势能面(PES)(即有关吸附活化能)的研究甚少，值得深入探索。此外，对 CO 吸附热的精确计算还有待进一步的深入。

致谢：感谢南开大学化学系蔡遵生、潘荫明教授以及中国科学院山西煤化所李永旺、孙予罕和钟炳研究员对本工作的热情指导。

参考文献

- [1] 蔡启瑞, 彭少逸. 碳—化学中的催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1995: 1~8.
- [2] W. 凯姆 编. 黄仲涛 等译. C_1 化学中的催化. 北京: 化学工业出版社, 1989: 1~6.
- [3] 潘道皐, 赵成大 等编. 物质结构(第二版). 北京: 高等教育出版社, 1995: 198~200.
- [4] G Blyholder. J. Phys. Chem., 1964, 68: 2772~2778.

- [5] S L Bernasek. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1993, 44: 265~298.
- [6] F Bozso, G Ertl, M Grunze et al. *J. Catal.*, 1977, 49: 189~200.
- [7] N D Shinn, T E Madey. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83: 5928~5944.
- [8] D R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd ed., Boca Raton: CRC Press, 1995: 9~15.
- [9] R J Behm, K Christmann, G Ertl et al. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73: 2984~2995.
- [10] J P Biberian, M A Van Hove. *Surf. Sci.*, 1982, 118: 443~464.
- [11] A Brown, J C Vickerman. *Surf. Sci.*, 1983, 124: 267~278.
- [12] H Conrad, G Ertl, J Koch et al. *Surf. Sci.*, 1974, 43: 449~462.
- [13] 徐 昕, 王南钦, 吕 鑫 等. *化学学报*, 1995, 53: 670~676.
- [14] D J Hannaman, M A Passler. *Surf. Sci.*, 1988, 203: 449~462.
- [15] 胡云行, 万惠霖, 关玉德 等. *高等学校化学学报*, 1995, 16: 1289~1291.
- [16] Q Ge, D A King. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 9461~9464.
- [17] R Raval, S F Parker, M E Pemble et. al. *Surf. Sci.*, 1988, 203: 353~377.
- [18] J C Tracy. *J. Chem. Phys.*, 1972, 56: 2748~2754.
- [19] P S Bagus, K Hermann et. al. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 1966~1974.
- [20] A Föhlisch, M Nyberg, P Bennich et al. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112: 1946~1958.
- [21] S K Nayak, M Nooijen, S L Bernasek. *J. Phys. Chem. (B)*, 2001, 105: 164~172.
- [22] A C Pavão, C A Taft, T C Guimarães et al. *Trends Chem. Phys.*, 1994, 3: 109~118.
- [23] D Heskett, E W Plummer, R P Messmer. *Surf. Sci.*, 1984, 139: 558~568.
- [24] L Pauling. *Solid State Chem.*, 1984, 54: 297~308.
- [25] C Becker, T Pelster, M Tanemura et al. *Surf. Sci.*, 1999, 427~428: 403~407.
- [26] F Delbecq. *Surf. Sci.*, 1997, 389: L1131~1139.
- [27] 张 莹, 许海波. *物理化学学报*, 1998, 14: 68~72.
- [28] R Linke, T Pelster, M Tanemura et.al. *Surf. Sci.*, 1999, 402~404: 76~82.
- [29] W M H Sachtler, R A Van Santen. *Adv. Catal.*, 1977, 26: 69~78.
- [30] J S Feeley, A Y Stakheer, F A P Cavalcanti et al. *J. Catal.*, 1992, 136:182~196.
- [31] M A Vannice, C C Twu. *J. Phys. Chem.*, 1981, 75: 5944~5953.
- [32] N Lopez, J K Norskov. *Surf. Sci.*, 2001, 477: 59~75.
- [33] 赖伍江. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1993, 32: 462~467.
- [34] H P Bonzel. *Surf. Sci. Rep.*, 1987, 8: 43~89.
- [35] L H Dubois, B R Zegarski, H S Luftman. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 1367~1375.
- [36] J A Rodriguez, C T Campbell. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91: 2161~2171.
- [37] E Miyoshi, Y Sakai, S Katsuki. *Surf. Sci.*, 1991, 242: 531~537.