

## 钌靶废料碱熔-水浸实验研究

鲍冰, 李继刚\*, 易伟, 姚陈思琦, 郭磊, 徐浩, 李安金, 崔浩, 陈家林  
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 采用碱熔-水浸法溶解难溶钌靶废料, 研究熔剂种类、碱熔条件和水浸条件对钌溶解率的影响。结果表明, 以  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaOH}$  组成的熔剂具有较高的碱熔效率; 在配料质量比为  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:3:1$  的条件下,  $750^\circ\text{C}$  碱熔 3 h 得到碱熔渣; 在液固比为 150:1 mL/g,  $95^\circ\text{C}$  以水浸取碱熔渣 4 h, 钌靶废料的溶解率达到 97.3%。

**关键词:** 贵金属冶金; 钌靶废料; 碱熔; 水浸

**中图分类号:** TF838 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0049-05

### Study on Alkali Fusion-water Leaching of Ruthenium Target Waste

BAO Bing, LI Ji-gang\*, YI Wei, YAOCHE Si-qi, GUO Lei, XU Hao, LI An-jin, Cui Hao, Chen Jia-lin  
(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The influence of flux type, alkali fusion and water immersion conditions on the dissolving rate of ruthenium was studied. The results showed that the flux composed of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaOH}$  had a higher alkali melting efficiency. Under a mass ratio of  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:3:1$ , the mixture was melt at  $750^\circ\text{C}$  for 3 hours, then the obtained alkali slag was extracted by water immersion at  $95^\circ\text{C}$  for 4 hours with a liquid/solid ration of 150:1 mL/g, and the dissolution rate of ruthenium target waste was 97.3%.

**Key words:** precious metal metallurgy; waste ruthenium target; alkali fusion; water leaching

由于含钌矿产资源少、分布不均匀, 但钌应用广泛、价格昂贵, 很多含钌材料或元器件在使用过程中失效, 有些则是被污染了的纯钌金属或合金, 它们应该重新再生、加工循环利用<sup>[1]</sup>。其中钌靶加工过程中报废的钌靶及产生的切削边角废料为钌固体废料的一种, 对其回收具有重大现实意义。

含钌废料的回收提纯, 首先必须解决物料溶解难题。钌的溶解有两种方式: 一种为将钌通过活化改变为高活性及高分散度的细粒状态后容易被王水或其他强氧化剂在酸性介质中溶解, 另一种为在氧化剂或电解的作用下使钌改变存在状态转化为可溶性的盐类<sup>[2-5]</sup>。由于钌靶材废料颗粒粗、硬度大和难于磨细, 活化法处理存在需要原料颗粒小、引入其

他贱金属杂质和分散损失严重的不足。采用氧化剂碱熔能处理大块物料、溶解效率高以及损失量小的特点。

本文采用碱熔-水浸法研究含钌废料的溶解, 考察碱熔条件(熔剂种类、碱熔温度、熔剂配比、碱熔时间)和水浸条件(水浸温度、水浸时间、液固比等)对钌溶解率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{NaOH}$ (分析纯, 浓度 36.0%~38.0%, 西陇科学股份有限公司),  $\text{Na}_2\text{O}_2$ (分析纯, 纯度(质量分数,

收稿日期: 2019-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51864022)、云南省重大专项(2018ZE001)

第一作者: 鲍冰, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: baobing@ipm.com.cn

\*通讯作者: 李继刚, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: lijigang@ipm.com.cn

下同)≥96.0%, 天津大沽精细化工有限公司), NaClO<sub>3</sub>(分析纯, 纯度≥96.0%, 天津化学试剂一厂), NaNO<sub>3</sub>(分析纯, 纯度≥96.0%, 南京化学试剂股份有限公司)等。

## 1.2 实验设备及仪器

马弗炉(SX-1308 型, 上海意丰设备有限公司), 振动磨样机(XZM-100, 武汉探矿机械厂), 电子天平(AR3202CN, 奥豪斯仪器上海有限公司), 电热鼓风恒温干燥箱(101A-4, 上海市嵩明实验仪器厂), 镍坩埚(50 mL, 上海垒固仪器有限公司), 循环真空泵(SXZ-D(III), 巩义市予华仪器有限责任公司)

## 1.3 实验原料

实验原料为钌靶加工过程中报废的钌靶及产生的切削边角废料。物料外形不规则, 组成基本均匀, 其主要成分如表 1 所列。

表 1 钌废料成分分析

Tab.1 The composition analysis of waste ruthenium

元素	Ru	Ir	Ag	Al	Ca	Cu
含量/%	97.43	0.001	0.043	0.012	0.18	0.025
元素	Fe	Pd	Mg	Si	Zn	Na
含量/%	1.27	0.58	0.03	0.007	0.015	0.36

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 碱熔

将一定量的熔剂铺到镍坩埚底部, 称取一定量破碎、磨细至 200 目的钌靶废料放入坩埚, 再于上面覆盖一层熔剂混合物, 将坩埚置于马弗炉中焙烧, 严格控制升温条件, 到达温度后反应一段时间, 停止加热, 冷却至室温。

### 1.4.2 浸出

将坩埚内的烧结物用热的去离子水浸出, 过滤, 用去离子水洗涤不溶物 3 次, 洗液合并到浸出液中, 取样测定渣中钌的含量, 并计算溶解率。

## 1.5 结果计算

物料中钌的溶解率( $R$ )计算公式如下:

$$R=[1-\omega_1m_1/(\omega_0m_0)]\times 100\% \quad (1)$$

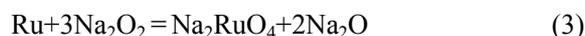
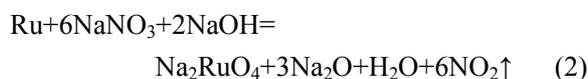
式中,  $\omega_1$  和  $m_1$  分别为浸出渣中钌的含量(%) 和渣质量(g),  $\omega_0$  和  $m_0$  分别为原料中钌的含量(%) 和质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱熔熔剂的选择

将含钌废料与熔盐(硝酸盐+强碱的混合物)或

过氧化物在一定温度下进行熔融反应, 钌被氧化为高价的钌酸盐存在于烧结物中, 然后用热水浸出, 钌以 Na<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 的形式进入溶液<sup>[6-8]</sup>。熔融过程中与不同熔剂发生的主要反应为:



选用 NaNO<sub>3</sub>、NaClO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂, 使用强碱 NaOH, 组合为不同的碱熔剂, 在碱熔温度 700℃, 氧化剂、碱及钌废料质量比为 5:5:1(若熔剂只有 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 NaOH 则熔剂与料的质量比为 10:1), 碱熔时间 2 h, 水浸温度 25℃, 水浸时间 2 h, 液固比 100:1 的条件下, 研究不同碱熔熔剂对钌溶解率的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 碱熔剂种类对钌溶解率的影响

Tab.2 Effect of alkali- fusion agent on dissolving rate of ruthenium

熔剂种类	NaNO <sub>3</sub> / NaOH	NaClO <sub>3</sub> / NaOH	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH
钌溶解率/%	85.7	68.2	93.5	65.2	92.3

由表 2 可以看出, 以 NaClO<sub>3</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 作为氧化剂时, 钌的溶解率不高, 分别为 68.2%、85.7%。以 NaOH 为单一熔剂时, 钌的溶解率仅为 65.2%, 这可能是由于在未添加氧化剂条件下钌的氧化主要依靠空气中的氧, 而空气中氧的氧化作用较弱。Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作熔剂时, 钌的溶解率最高, 达到 93.5%, 表明 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化效果最好, 这可能是因为反应中 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 比另外 2 种氧化剂提供更多的活性氧原子; 但单独使用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为碱熔剂时, 对坩埚的腐蚀极为明显、物料喷溅严重及挥发损失量大。以 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+NaOH 作熔剂的溶解率达 92.3%, 且无明显的坩埚腐蚀和物料损失, 最终选择 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+NaOH 作熔剂。

### 2.2 碱熔条件对钌溶解率的影响

#### 2.2.1 碱熔温度的影响

以 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+NaOH 为熔剂, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaOH 及钌废料质量比为 5:5:1, 碱熔时间 2 h, 水浸温度 25℃, 水浸时间 2 h, 液固比 100:1 的条件下, 研究了碱熔温度对钌溶解率的影响, 结果如表 3 所列。

从表 3 可以看出, 随着碱熔温度升高, 钌的溶解率逐渐升高。当碱熔温度为 600℃时, 钌的溶解

表3 碱熔温度对钌溶解率的影响

Tab.3 Effect of melting temperature on dissolving rate of ruthenium

碱熔温度/°C	600	650	700	750	800
钌溶解率/%	65.7	85.6	92.3	93.8	94.1

率为 65.7%；750°C 时，钌的溶解率为 93.8%；碱熔温度从 600°C 升至 750°C，溶解率提高了 28.1%。这是由于  $\text{Na}_2\text{O}_2$  的分解温度为 636°C，当碱熔温度超过此温度时， $\text{Na}_2\text{O}_2$  大量分解并产生活性氧原子，活性氧原子将钌氧化为钌酸盐<sup>[9]</sup>。碱熔温度超过 750°C，钌的溶解率变化不大，选择碱熔温度为 750°C。

### 2.2.2 熔剂配比的影响

以不同配比  $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$  为熔剂，750°C 碱熔 2 h；在液固比 100:1 (mL/g)，在 25°C 用水浸取碱熔渣 2 h。研究不同熔剂比对钌溶解率的影响，结果如表 4 和表 5 所列。

表4  $\text{Na}_2\text{O}_2$  用量对钌溶解率的影响( $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=x:1:1$ )Tab.4 Effect of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dosage on dissolving rate of ruthenium

$x(\text{Na}_2\text{O}_2)$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
钌溶解率/%	52.1	76.2	85.7	90.3	90.8

表5 NaOH 用量对钌溶解率的影响( $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:y:1$ )

Tab.5 Effect of NaOH dosage on dissolving rate of ruthenium

$y(\text{NaOH})$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
钌溶解率/%	90.3	93.8	94.5	94.7	94.9

从表 4 可以看出，随着  $\text{Na}_2\text{O}_2$  用量的增加，钌的溶解率逐渐增加， $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、NaOH 及钌废料质量比从 1:1:1 变为 4:1:1，钌的溶解率从 52.1% 提高至 90.3%。这主要是由于  $\text{Na}_2\text{O}_2$  的浓度增加，产生的活性氧原子增多，有效提高了反应速率。当  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、NaOH 及钌废料质量比为 5:1:1 时钌溶解率为 90.8%，与配比为 4:1:1 时比较钌的溶解率提高不明显，所以选择  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与钌废料的质量比为 4:1。

从表 5 可以看出，随着 NaOH 用量的增加，钌的溶解率不断增加，当  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{钌}$  从 4:1:1 变为 4:3:1，钌的溶解率从 90.3% 提高至 94.5%。这可能是因为一方面 NaOH 在没有  $\text{Na}_2\text{O}_2$  存在的条件下也能溶解部分钌；另一方面在 NaOH 存在的条件下可生成水，水能与  $\text{Na}_2\text{O}$  反应从而促进  $\text{Na}_2\text{O}_2$  分解生成活性氧原子使氧化反应速率增加。之后随着

NaOH 用量的增加，钌溶解率增加幅度很小，选择 NaOH 与钌废料的适宜质量比为 3:1。熔剂的最佳质量配比为  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:3:1$ 。

### 2.2.3 碱熔时间的影响

以质量配比为  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:3:1$ ，750°C 进行不同时间的碱熔；水浸条件为液固比 100:1 (mL/g)，25°C 浸取碱熔渣 2 h。考察碱熔时间对钌溶解率的影响，结果如表 6 所列。

表6 碱熔时间对钌溶解率的影响

Tab.6 Effect of calcination time on dissolving rate of ruthenium

碱熔时间/h	1	2	3	4	5
钌溶解率/%	64.7	82.3	92.5	93.2	93.9

由表 6 可以看出，随着碱熔时间的增加，钌的溶解率提高。当碱熔时间为 1 h，钌的溶解率为 64.7%，碱熔时间延长至 3 h，钌的溶解率大幅度升高，为 92.5%，继续延长碱熔时间，钌的溶解率变化不大。这是由于反应时间短时，反应物未充分接触，当碱熔时间增加，扩散越来越充分，所以合理碱熔时间为 3 h。

## 2.3 水浸条件对钌溶解率的影响

### 2.3.1 水浸温度的影响

采用最佳碱熔条件，即熔剂质量配比为  $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaOH}:\text{Ru}=4:3:1$ ，750°C 碱熔时间 3 h；液固比 100:1 (mL/g)，用水在不同温度下浸取 2 h，考察了水浸温度对钌溶解率的影响，结果如表 7 所列。

表7 水浸温度对钌溶解率的影响

Tab.7 Effect of leaching temperature on dissolving rate of

ruthenium					
水浸温度/°C	60	70	80	90	95
钌溶解率/%	95.1	95.8	96.3	96.5	96.6

从表 7 可以看出，随着浸出温度的升高，钌的溶解率有所增加，但增加幅度不大。当浸出温度从 60°C 升高到 95°C，钌溶解率由 95.1% 提高至 96.6%，继续提高浸出温度，钌溶解率基本不变，溶解率提高是由于熔融物的浸出是液膜扩散的过程，根据菲克定律<sup>[10-12]</sup>：

$$d\omega/dt = D \cdot A \cdot (c_0 - c) / \delta \quad (6)$$

式(6)中， $d\omega/dt$  为溶解速率，即单位时间浸出溶解到溶液中溶质的量， $A$  为浸出物比表面积， $D$  为扩散系数， $c_0$  为颗粒表面溶质浓度， $c$  为溶液中

溶质浓度,  $\delta$  为液膜厚度。温度影响扩散系数和液膜厚度, 升高温度将使扩散系数增大、液膜厚度变小, 从而提高扩散速率, 促进钌的溶解。温度越高浸出溶解速度越快, 考虑到温度过高水分蒸发快, 达到沸点时容易喷溅损失, 选择浸出温度为 95℃。

### 2.3.2 水浸时间的影响

采用最佳条件碱熔; 液固比为 100:1 (mL/g), 在 95℃ 不同时长用水浸取碱熔渣, 考察浸取时间对钌溶解率的影响, 结果如表 8 所列。

表 8 水浸时间对钌溶解率的影响

Tab.8 Effect of leaching time on dissolving rate of ruthenium

水浸时间/h	1	2	3	4	5
钌溶解率/%	93.2	96.6	96.8	97.0	97.1

从表 8 可以看出, 随着水浸时间的增加, 钌的溶解率逐渐升高。浸取时间从 1 h 增加到 2 h, 钌溶解率由 93.2% 提高至 96.6%, 当浸出时间为 4 h, 钌的溶解率达 97%, 之后继续延长浸出时间, 钌溶解率升高不明显。这是由于水浸时间比较短时, 被包裹在熔块里的钌酸盐未与热水充分接触, 随着浸出时间的增加, 溶解率升高, 最佳水浸时间应以 4 h 为宜。

### 2.3.3 液固比的影响

采用最佳条件碱熔; 调整不同的液固比, 在 95℃ 用水浸取碱熔渣 4 h, 考察浸取液固比对钌溶解率的影响, 结果如表 9 所列。

表 9 水浸液固比对钌溶解率的影响

Tab.9 Effect of leaching liquid/solid ratio on dissolving rate of ruthenium

液固比/(mL/g)	50	100	150	200	250
钌溶解率(R)/%	94.0	97.0	97.7	97.8	97.8

从表 9 可以看出, 随着液固比的增加, 钌的溶解率逐渐升高。液固比从 50:1 增加到 100:1, 钌的溶解率由 94.0% 提高至 97.0%; 当液固比为 150:1 时, 钌的溶解率达 97.7%; 继续增加液固比, 钌的溶解率无明显增加。这是由于液固比小时, 钌酸盐溶液饱和后很难再被溶解, 随着液固比的增加, 溶解率升高。过高的液固比会导致后期溶液钌浓度低, 液固比选择 150:1 为宜。

## 2.4 物料批量处理

以 100 g 钌靶废料为原料, 加入 400 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和

300 g NaOH, 混合均匀后放入坩埚中, 控制碱熔温度 750℃, 碱熔时间 3 h, 碱熔冷却后按液固比 150:1, 在 95℃ 浸取 4 h, 钌靶废料溶解率达到 97.3%, 说明试验所得最佳工艺条件可靠。水浸后的不溶渣含有部分钌需返回碱熔-水浸工艺来处理。

## 3 结论

采用碱熔-水浸法处理难溶钌靶废料。考察了碱熔剂、碱熔条件和水浸条件的影响:

1) 采用  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  作熔剂, 物料碱熔效率高, 坩埚较少被腐蚀, 物料损失小。

2) 优选的最佳碱熔条件为: 物料质量配比  $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{NaOH} : \text{Ru} = 4 : 3 : 1$ , 碱熔温度 750℃, 碱熔时间 3 h。

3) 碱熔渣最佳水浸条件为液固比 150:1, 在 95℃ 浸取 4 h。

采用上述工艺, 批量处理钌靶废料, 钌溶解率达到 97.3%, 可以有效回收钌靶废料中的钌。

## 参考文献:

- [1] 杨红艳. 复杂二次资源物料中钌的富集方法及 ICP-AES 测定技术研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2012.  
YANG H Y. The enrichment method of ruthenium in complex secondary resource materials and the determination technology of ICP-AES[D]. Kunming: Kunming Institute of Precious Metals, 2012.
- [2] 赵喜太. 回收贵金属钌工艺技术的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.  
ZHAO X T. The study on technology of recycling precious metal Ru[D]. Shenyang: Northeast University, 2010.
- [3] SHINDO Y, SUZUKI T. Method for preparing high-purity ruthenium sputtering target and high-purity ruthenium sputtering target: US6284013B1[P]. 2001-09-04.
- [4] 贺小塘. 钌的氯配合物及其分离提纯理论基础[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(11): 39-42.  
HE X T. The chlorine complexes of ruthenium and their theoretical basis for separation and purification[J]. Non-ferrous metals (Smelting part), 2016(11): 39-42.
- [5] OH J M, LEE B K, PARK H K, et al. Preparation and purity evaluation of 5N-grade ruthenium by electron beam melting[J]. Materials transactions, 2012, 53(9): 1680-1684.

- [6] 章德玉. 用于溅射靶材的高纯钌粉制备工艺研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.  
ZHANG D Y. Study on the preparation technology of high purity ruthenium powder for sputtering target[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.
- [7] LARSEN R P, ROSS L E. Spectrophotometric determination of ruthenium[J]. Analytical chemistry, 2001, 22(6): 795-797.
- [8] GREHL M, MEYER H, SCHÄFER D. Method for extracting osmium and ruthenium from noble metal concentrates: US6475449[P]. 2002-11-05.
- [9] 胡芝悦. 钌系氧化物涂层电极的制备、表征及在水处理方面的应用[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.  
HU Z Y. Preparation, characterization and application of ruthenium oxide coated electrode in water treatment[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016.
- [10] PHILLIPS J E, SPAULDING L D. Method for purifying ruthenium and related processes: US6458183[P]. 2002-10-01.
- [11] 李继刚, 董海刚, 李强, 等. 钌物料溶解技术研究进展[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 83-86.  
LI J G, DONG H G, LI Q, et al. Research progress of ruthenium material dissolution technology[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 83-86.
- [12] 谢智平. 从苯选择加氢用催化剂中回收钌和锆的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.  
XIE Z P. Study on recovery of ruthenium and zirconium from selective hydrogenation catalysts for benzene[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

\*\*\*\*\*

#### 上接第【9】页

- [24] CAO Y, RUI R, WU X, et al. Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction[J]. Applied catalysis A: General, 2013, 457(4): 52-61.
- [25] GRAHAM G W, O'NEILL A E, UY D, et al. Observation of strained PdO in an aged Pd/ceria-zirconia catalyst[J]. Catalysis letters, 2002, 79(1/4): 99-105.
- [26] IGLESIAS-JUEZ A, MARTINEZ-ARIAS A, FERNANDEZ-GARCIA M. Metal-promoter interface in Pd/(Ce,Zr)O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of thermal aging[J]. Journal of catalysis, 2004, 221(1): 148-161.
- [27] YUN G, LU G, ZHANG Z, et al. Preparation of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x=0.75, 0.62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts[J]. Catalysis today, 2007, 126(3): 296-302.
- [28] VOLTZ S E, MORGAN C R, LIEDERMAN D, et al. Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts[J]. Industrial & engineering chemistry product research and development, 1973, 12(4): 294-301.
- [29] BURCH R, SHESTOV A A, SULLIVAN J A. A steady-state isotopic transient kinetic analysis of the NO/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> reaction over Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Journal of catalysis, 1999, 188(1): 69-82.
- [30] XU J, CLAYTON R, BALAKOTIAH V, et al. Experimental and microkinetic modeling of steady-state NO reduction by H<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalysts [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2008, 77(3): 395-408.
- [31] TANAKA K I, HIRANO H. Isolation of intermediate compounds of catalytic reactions on single crystal surfaces[J]. Catalysis letters, 1992, 12(1/3): 1-6.