

**Aktywność katalityczna
układów M-tlenek ceru
(M = Pt, Pd, Cu)
w reakcji utleniania
tlenku węgla**

Rafał J. Wróbel

Szczecin 2013



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Rafał J. Wróbel

Aktywność katalityczna układów M-tlenek ceru

(M = Pt, Pd, Cu)

w reakcji utleniania tlenku węgla

Szczecin 2013

Recenzenci
ROMAN DZIEMBAJ
ZBIGNIEW KARPIŃSKI

Opracowanie redakcyjne
Katarzyna Mitan

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-149-3

WYDAWNICTWO UCZELNIANE ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk: PPH „Zapól” Dmochowski, Sobczyk, Sp.j., 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 91 434 10 21
e-mail: zarzad@zapol.com.pl

Mojemu Ojcu

*Sit down before fact as a little child, be prepared to give up every
preconceived notion, follow humbly wherever and to whatever
abysses nature leads, or you shall learn nothing*

Thomas Henry Huxley

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów używanych w pracy	7
1. Część teoretyczna	11
1.1. Wstęp	11
1.2. Ropa naftowa jako główny surowiec energetyczny	12
1.3. Efekt cieplarniany a silniki spalinowe	14
1.4. Alternatywne formy energii i ich wpływ na silniki spalinowe	15
1.5. Zastosowanie platyny	17
1.6. Zastosowanie palladu	18
1.7. Katalizatory samochodowe	18
1.8. Reakcja utleniania tlenku węgla na powierzchni platynowców	19
1.9. Układy modelowe	25
1.10. Podsumowanie i cel pracy	26
2. Część doświadczalna	29
2.1. Zestaw ultrawysokopróżniowy do badań powierzchniowych	29
2.2. Monokryształy Pt(111), Pd(111) i Cu(111)	32
2.3. Oznaczanie stopnia utlenienia ceru w CeO_x metodą XPS	33
2.4. Preparatyka układów modelowych	34
2.4.1. Czyszczenie kryształów	34
2.4.2. Analiza ilościowa zawartości węgla w monokryształach Pt(111) i Pd(111)	36
2.4.3. Sposoby obniżania zawartości węgla w monokryształach	41
2.4.4. Tlen podpowierzchniowy w Pd(111) i Pt(111)	44
2.4.5. Usuwanie zaadsorbowanych gazów z Pd(111) i Pt(111)	45
2.4.6. Wapń jako zanieczyszczenie Pt(111)	46
2.4.7. Siarka jako zanieczyszczenie monokryształów Pt(111) i Pd(111)	46
2.4.8. Usuwanie siarki przez utlenianie	47
2.4.9. Miareczkowanie tlenkiem węgla niepokrytej powierzchni monokryształów Pt(111) i Pd(111)	48
2.4.10. Miareczkowanie układów S/Pd(111)	50
2.4.11. Wpływ siarki na właściwości redoks układów CeO_x /Pd(111)	52
2.4.12. Standardowa procedura czyszczenia kryształów Pt(111) oraz Pd(111)	54
2.4.13. Kalibracja szybkości naporowywania	55
2.4.14. Kalibracja położenia kryształu	56
2.4.15. Problemy związane z wytworzeniem monowarstwy	58
2.5. Preparatyka układów katalitycznych CeO_x /Pt(111), CeO_x /Pd(111) i CeO_x /Cu(111)	59
2.6. Powierzchnia CeO_x /Pt(111)	60
2.6.1. Stabilność termiczna układów CeO_x /Pt(111)	60

2.6.2. Pomiar szybkości reakcji chemicznej w warunkach wysokiej próżni	65
2.6.3. Badanie aktywności katalitycznych układów modelowych $CeO_x/Pt(111)$	67
2.6.3.1. Charakterystyka powierzchni kryształu $Pt(111)$	67
2.6.3.2. Wpływ CeO_x na reakcję utleniania tlenku węgla na powierzchni $Pt(111)$	79
2.7. Powierzchnia $Pd(111)$ i tlen podpowierzchniowy	97
2.7.1. Wprowadzenie	97
2.7.2. $Pd(111)$ i tlen podpowierzchniowy – aktywność katalityczna	97
2.7.3. Powstawanie tlenku podpowierzchniowego i jego wpływ na reakcję	102
2.7.4. Analiza jakościowa i ilościowa tlenku podpowierzchniowego w $Pd(111)$	104
2.7.5. Wpływ tlenku podpowierzchniowego na właściwości $Pd(111)$	106
2.7.6. Wpływ CeO_x na aktywność katalityczną $Pd(111)$	108
2.7.6.1. Wstęp	108
2.7.6.2. Przygotowanie układów $CeO_x/Pd(111)-O$	109
2.7.6.3. Wpływ temperatury na aktywność katalityczną $CeO_x/Pd(111)-O$	111
2.7.6.4. Wpływ ciśnienia reagentów na aktywność katalityczną $CeO_x/Pd(111)-O$	114
2.7.6.5. Model wpływu CeO_x na aktywność katalityczną $CeO_x/Pd(111)-O$	117
2.7.6.6. Badania <i>in situ</i> właściwości redoks układów $CeO_x/Pd(111)-O$	118
2.8. Układ $CeO_x/Cu(111)$	120
2.8.1. Właściwości redoks powierzchni $CeO_x/Cu(111)$	120
2.8.2. Modyfikacja struktury elektronowej $Cu(111)$ przez atomy ceru	124
2.9. Model promotowania reakcji utleniania tlenku węgla w układach $CeO_x/Me(111)$	126
2.10. Katalizatory proszkowe Pt/CeO_2	127
2.10.1. Preparatyka nośników będących ditlenkiem ceru	127
2.10.2. Preparatyka katalizatorów Pt/CeO_2	128
2.10.3. Charakterystyka katalizatorów metodą XRD	128
2.10.4. Charakterystyka katalizatorów metodą BET	130
2.10.5. Charakterystyka katalizatorów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej	132
2.10.6. Charakterystyka katalizatorów za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektro- nowej	133
2.10.7. Reaktor	136
2.10.8. Wyniki pomiarów aktywności katalizatorów	137
2.11. Modelowanie	138
2.11.1. Automaty komórkowe w modelowaniu reakcji utleniania tlenku węgla	138
2.11.2. Dobór zasad dla automatu komórkowego	141
2.11.3. Wyniki modelowania	143
3. Podsumowanie	147
Literatura	151
Summary	161
Zusammenfassung	163

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów używanych w pracy

a_{iCO} , a_{iO}	– parametry modyfikujące współczynnik przylegania tlenu węgla S_{CO} , w przypadku gdy przyległe miejsca adsorpcyjne są obsadzone przez, odpowiednio, tlenek węgla lub tlen
$A_{Me(111)}$	– powierzchnia katalitycznego układu modelowego (m^2)
APPH	– intensywność ze zróżniczkowanego sygnału Augera (ang. <i>Auger peak to peak height</i>), dosłownie wysokość od pików do pików
b	– poprawka aparaturowa w metodzie Scherrera (rad)
B	– eksperymentalne poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego niezbędne do wyznaczenia średniej wielkości kryształitów metodą Scherrera (rad)
BET	– powszechnie używany akronim od nazwisk: Brunauer, Emmett, Teller, określający sposób pomiaru powierzchni właściwej metodą adsorpcji/desorpcji na podstawie równania izotermy BET
b_{iCO} , b_{iO}	– parametry modyfikujące współczynnik przylegania tlenu S_{O_2} , w przypadku gdy przyległe miejsca adsorpcyjne są obsadzone przez, odpowiednio, tlenek węgla lub tlen
$CeO_x/M(111)$	– układ modelowy – tlenek ceru na powierzchni monokryształu metalu o orientacji krystalograficznej (111)
$CeO_x/Pd(111)-O$	– układ modelowy – tlenek ceru na powierzchni Pd(111) zawierającej tlen powierzchniowy
c_{iCO}	– współczynnik modyfikujący stałą desorpcji tlenu węgla k_{CO} , w przypadku gdy przyległe miejsca adsorpcyjne są obsadzone przez molekuły tlenu węgla
cps	– liczba zliczeń na sekundę wyrażająca intensywność sygnału (ang. <i>counts per second</i>)
DFT	– teoria funkcjonału gęstości, umożliwiająca modelowanie kwantowo-mechaniczne (ang. <i>Density Functional Theory</i>)
d_{hkl}	– średnia wielkość kryształitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbicia o wskaźnikach Millera hkl (m)
E_a	– energia aktywacji ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
FEM	– polowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Field Electron Microscopy</i>)
FM	– wzrost cienkich filmów typu Franka van der Merwego, nazywany również trybem wzrostu warstwa po warstwie
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FWHM	– szerokość pików w połowie wysokości (ang. <i>full width at half maximum</i>)
I_T	– natężenie prądu tunelowania przepływającego pomiędzy próbką a igłą skanującą w metodzie STM (A)
k	– współczynnik kształtu kryształitu w równaniu Scherrera

k_b	– stała Boltzmanna równa $1,38 \cdot 10^{-23}$ ($J \cdot K^{-1}$)
k_{CO}	– stała desorpcji zależna od wielkości stopnia pokrycia powierzchni tlenkiem węgla
k_r	– stała szybkości reakcji powierzchniowej
k_{0CO}	– stała desorpcji tlenku węgla przy nieskończone małym stopniu pokrycia
k_{0r}	– stała niezależna od temperatury w równaniu Arrheniusa opisującym stałą szybkość reakcji
L	– langmuir – jednostka ekspozycji, używana powszechnie w technikach wysoko-próżniowych, odpowiadająca takiej liczbie zderzeń cząsteczek/atomów gazu z powierzchnią, która wystarcza do wytworzenia jednej monowarstwy; zazwyczaj przyjmuje się, że 1 L odpowiada jednosekundowej ekspozycji przy ciśnieniu 10^{-6} mbar
LEED	– dyfrakcja powolnych elektronów (ang. <i>Low Energy Electron Diffraction</i>)
m_{CO} , m_{O_2}	– masa molekuly, odpowiednio, tlenku węgla oraz tlenu (kg)
N_A	– liczba Avogadra równa $6,02214129(27) \cdot 10^{23}$ (mol^{-1})
NDIR	– detektory promieniowania podczerwonego, których zasada działania polega na przepuszczaniu polichromatycznego światła podczerwonego przez próbkę, a następnie wydzieleniu ze spektrum pożądanego sygnału za pomocą filtru (ang. <i>Nondispersive Infrared Absorbance</i>)
NO_x	– tlenki azotu, np. NO_2 , NO , N_2O
p	– ciśnienie parcjale gazu (Pa)
p_{CO} , p_{O_2}	– ciśnienia parcjale tlenku węgla i tlenu (Pa)
PEEM	– technika mikroskopii zwana również PEM (ang. <i>PhotoEmission Electron Microscopy</i>)
Pt/M30; Pt/M70	– katalizatory na nośnikach będących ditlenkiem ceru dostępnych komercyjnie (firma Mateck)
Pt/MAH	– katalizatory na nośnikach będących ditlenkiem ceru otrzymanych metodą hydrotermalną w reaktorze mikrofalowym
Pt/P	– katalizatory na nośnikach będących ditlenkiem ceru otrzymanych przez strącanie z roztworu
PrOx	– tzw. selektywne utlenianie tlenku węgla (ang. <i>Preferential Oxidation</i>)
p_w	– ciśnienie przed pompą turbomolekularną (Pa)
p_0	– ciśnienie normalne (Pa)
R	– uniwersalna stała gazowa równa $8,3144621(75)$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
r_{CO_2}	– szybkość tworzenia ditlenku węgla ($m^{-2} \cdot s^{-1}$)
S_{CO} , S_{O_2}	– zmodyfikowane współczynniki przylegania tlenku węgla oraz tlenu uwzględniające wpływ sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych
SK	– wzrost cienkich filmów typu Stranskiego–Krastranova
S_{CO}^r , $S_{O_2}^r$	– reakcyjne współczynniki przylegania tlenku węgla oraz tlenu
S_{0CO} , S_{0O_2}	– współczynniki przylegania tlenku węgla oraz tlenu na czystej powierzchni
T	– temperatura w skali bezwzględnej (K)
TCD	– detektor cieplno-przewodnościowy, powszechnie zwany katarometrem (ang. <i>Thermal Conductivity Detector</i>)

TDS	– znana jako TPD metoda oznaczania temperatury oraz rodzaju desorbowanej substancji (ang. <i>Thermal Desorption Spectroscopy</i>)
TPD	– termoprogramowana desorpcja (ang. <i>Temperature Programed Desorption</i>)
U_{Bias}	– napięcie pomiędzy próbką a igłą skanującą podczas wykonywania obrazu metodą STM (V)
\dot{V}	– szybkość pompowania komory próżniowej ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
V_{m}	– objętość molowa gazu w temperaturze otoczenia ($24,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w temperaturze 298 K; $p_0 = 1 \text{ bar}$)
VW	– wzrost cienkich filmów typu Volmera–Webera, zwany również wzrostem wielowarstwowym
X_{CO_2}	– ułamek molowy ditlenku węgla
XPS	– spektrometria fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	– metoda analizy fazowej wykorzystująca dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray Diffraction</i>)
$Z, Z_{\text{CO}}, Z_{\text{O}_2}$	– ogólna liczba zderzeń oraz liczba zderzeń molekuł, odpowiednio, tlenku węgla i tlenu z powierzchnią ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$)
β	– poszerzenie refleksu spowodowane wielkością kryształitów i naprężeniami sieciowymi (rad)
θ	– stopień pokrycia powierzchni; również kąt Bragga w dyfrakcji rentgenowskiej
$\theta_{\text{CeOx/CO}}$	– stopień pokrycia tlenkiem ceru wyznaczony metodą miareczkowania tlenkiem węgla powierzchni dostępnej dla adsorpcji
$\theta_{\text{CeOx/STM}}$	– stopień pokrycia tlenkiem ceru wyznaczony metodą STM
$\theta_{\text{CeOx/XPS}}$	– stopień pokrycia tlenkiem ceru wyznaczony na podstawie intensywności sygnału Ce3d metodą XPS
θ_{CO}	– stopień pokrycia powierzchni tlenkiem węgla
$\theta_{\text{O/XPS}}$	– stopień pokrycia tlenem podpowierzchniowym, wyznaczony na podstawie intensywności sygnału Augera KLL tlenu wzbudzonego promieniowaniem rentgenowskim
λ	– długość fali promieniowania rentgenowskiego (m)

1. Część teoretyczna

1.1. Wstęp

W ostatnich latach obserwowany jest silny rozwój świadomości ekologicznej społeczeństw Europy. Z jednej strony przyczyną takiego stanu rzeczy jest postępująca edukacja społeczeństwa, z drugiej natomiast postawy proekologiczne mają silne znamiona mody i często są słabo oparte na podstawach merytorycznych.

Jedną z podstawowych sfer działalności ludzi, utożsamianą wręcz z degradacją środowiska naturalnego i cywilizacyjnego, jest motoryzacja. Skutki rozwoju motoryzacji są wyraźnie widoczne w środowisku i odczuwalne przez ludzi, a skala produkcji i eksploatacji pojazdów drogowych czyni te skutki powszechnymi na całym świecie. Współcześnie zagrożenie środowiska przez motoryzację zalicza się do najbardziej odczuwalnych uciążliwości rozwoju cywilizacji. Decydują o tym masowość pojazdów oraz intensywność i powszechność ich użytkowania. Kwestie ekologiczne, zdawać by się mogło problem nowoczesnych społeczeństw, występowały już u zaraniu dziejów. Intensywne użytkowanie środowiska zmuszało koczownicze plemiona do zmian miejsc pobytu. Ocenia się, że niekontrolowany wyręb lasów w Grecji do celów budowlanych przyczynił się do wymywania gleby przez deszcze, a w konsekwencji do upadku rolnictwa, pasterstwa i ostatecznie państw [1]. Paradoksalnie wprowadzenie do pojazdów napędów z silnikami spalinowymi początkowo poprawiło stan środowiska, zmniejszyło się zanieczyszczenie odchodami końskimi, co było szczególnie odczuwalne w wielkich aglomeracjach miejskich [1, 2]. Widocznym skutkiem zmniejszenia ilości zanieczyszczeń bakteryjnych było m.in. zmniejszenie zachorowalności na gruźlicę i inne choroby zakaźne. Niemniej jednak późniejszy ogromny wzrost liczby pojazdów mechanicznych był przyczyną występowania problemów, które zmusiły ustawodawców do wprowadzenia norm emisji. Pierwsze przepisy dotyczące ochrony środowiska przed skutkami motoryzacji zostały wprowadzone w 1964 roku w Kalifornii, najbardziej uprzemysłowionym stanie w Ameryce Północnej. Przepisy te dotyczyły emisji tlenu węgla, węglowodorów i tlenków azotu. Z czasem wprowadzono przepisy federalne w Stanach Zjednoczonych Ameryki oraz przepisy państwowe w Europie i w Japonii [1–5].

Problem zanieczyszczeń generowanych przez silniki spalinowe został efektywnie rozwiązany dzięki wprowadzeniu katalizatorów samochodowych. Niestety, katalizatory samochodowe nie eliminują całkowicie zanieczyszczeń z gazów wydechowych, ponadto zwiększają znacząco cenę samochodu oraz koszty jego użytkowania. Dlatego kolejne dyrektywy Unii Europejskiej, zaostřejące wymagania dotyczące czystości spalin samochodowych, są wprowadzane stopniowo w celu zapewnienia producentom czasu niezbędnego do znalezienia ekonomicznych i efektywnych sposobów sprostania stawianym wymaganiom. Od 1.09.2009 roku obowiązuje norma Euro 5, ale już jest opracowana kolejna norma, Euro 6, która wejdzie w życie 1.09.2014 roku [6]. Istniejące obecnie nowoczesne katalizatory samochodowe (reaktory trójfunkcyjne, ang. *TWC – Three-Way Catalytic Converters*) mają trzy zadania: utlenienie

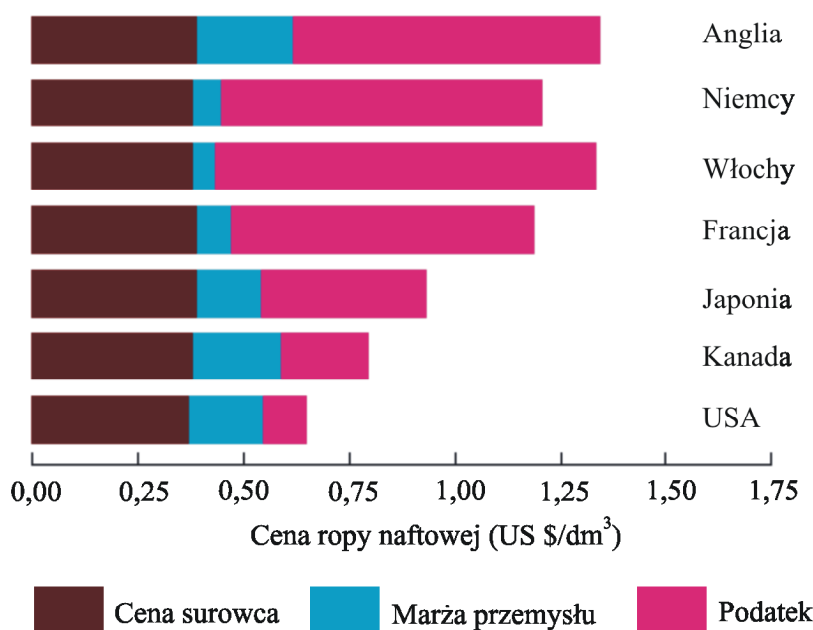
tlenku węgla oraz węglowodorów do bezpiecznych produktów, tj. ditlenku węgla i wody, oraz redukcję tlenków azotu do azotu cząsteczkowego. Jednak wymagania normy Euro 6 (np. zmniejszenie o 80% emisji tlenków azotu przez samochody ciężarowe) czynią obecne katalizatory przestarzałymi. Jedynym realnym sposobem sprostania wymaganiom Unii Europejskiej jest podniesienie aktywności istniejących katalizatorów. Podniesienie aktywności bez istotnego zwiększania ceny jednostkowej jest możliwe dzięki zrozumieniu procesów cząstkowych zachodzących w katalizatorze i zastosowaniu zdobytej wiedzy w jego optymalizacji. Dlatego niezbędne są badania dotyczące zjawisk zachodzących w katalizatorach.

Śledząc wiadomości przekazywane przez mass media, można odnieść wrażenie, że dni pojazdów napędzanych materiałami ropopochodnymi są policzone. Społeczeństwo jest straszone doniesieniami o złożach ropy naftowej będących na wyczerpaniu. Ponadto teorię wpływu ditlenku węgla pochodzenia antropogenicznego na ocieplanie klimatu Ziemi traktuje się powszechnie za fakt niebudzący wątpliwości. W konsekwencji oczekuje się, że samochody, jako źródła emisji, powinny być zastąpione rozwiązaniami nowoczesnymi niemającymi wymienionych wad. Potencjalnymi kandydatami są samochody o napędzie elektrycznym lub też napędzane energią ze źródeł odnawialnych, tj. biopaliwami lub np. wodorem. Niniejsza praca dotyczy katalizatorów stosowanych w tradycyjnych samochodach. Dlatego za istotne uznano wykazanie, że zanik samochodów spalinowych spowodowany wymienionymi problemami jest nierealny w ciągu najbliższych dziesięcioleci. Jeżeli Czytelnik zgodzi się z przedstawionymi argumentami, to będzie zmuszony przyznać, że katalizatory samochodowe będą nam towarzyszyć równie długo, co stanowiło motywację do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy.

1.2. Ropa naftowa jako główny surowiec energetyczny

Ropa naftowa jest głównym surowcem energetycznym stosowanym w motoryzacji. Od kilku dziesięcioleci jest podawany przewidywany termin wyczerpania złóż tego surowca. Interesujące jest, że termin ten obecnie jest równie odległy jak kilkadziesiąt lat temu pomimo kilkukrotnego zwiększenia zapotrzebowania na ropę naftową. Pozorny paradoks wynika ze sposobu szacowania pozostałego czasu. Prognozy są oparte na szybkości zużywania surowca oraz na raportach o zasobach ropy naftowej. Jednakże wraz z upływem czasu są odkrywane kolejne nieznane do tej pory zasoby. Ponadto rozwój technologii umożliwia czerpanie surowca ze źródeł uznanych poprzednio za wyczerpane lub też niedostępne, jak dna oceanów, obszary wiecznej zmarzliny etc. Oczywiście złoża ropy naftowej są fizycznie ograniczone, ale wraz z postępującym wyczerpywaniem łatwo dostępnych złóż jest oczekiwany wzrost cen, co spowoduje pozyskiwanie surowca ze źródeł obecnie nieopłacalnych. Według źródeł OPEC przy cenie baryłki ropy naftowej wynoszącej ~100 \$ [7] cena produkcji paliwa w obrębie Unii Europejskiej stanowi około 25–40% ceny, jaką musi zapłacić konsument na stacji benzynowej. Z rysunku 1 wynika, że 60–75% ceny paliwa stanowią podatki. Dlatego nawet dwukrotne zwiększenie kosztów produkcji paliwa spowodowałoby zaledwie około 50-proc. wzrost jego ceny na rynku przy zachowaniu stałej stawki podatku. Proporcje te pozwalają

przewidywać, że wraz z wyczerpywaniem się tanich źródeł paliw ceny rynkowe paliw będą rosły znacznie wolniej niż koszty pozyskania surowca. Należy zauważyć, że źródłem benzyny i oleju napędowego nie musi być ropa naftowa. Paliwa te można syntetyzować z innych paliw kopalnych, takich jak węgiel oraz gaz ziemny, występujących w ogromnych ilościach w skorupie ziemskiej.



Rys. 1. Udział podatku w cenie ropy naftowej w różnych krajach w 2009 roku [8]

Syntezę paliw z węgla na skalę przemysłową opracowali po raz pierwszy Niemcy w latach 30. ubiegłego wieku, głównie dzięki badaniom noblisty Friedricha Bergiusa [9]. Nawet obecnie węgiel jest przerabiany na paliwa ciekłe w procesie Sasol w krajach mających tani dostęp do tego surowca, jak np. Republika Południowej Afryki [10]. Paliwa syntetyczne częściej są otrzymywane z gazu ziemnego. Polska jest krajem szczególnie bogatym w te surowce kopalne, zwłaszcza w świetle doniesień o bogatych złożach gazu łupkowego. Istnieją jeszcze inne formy występowania paliw kopalnych, które znacznie przewyższają zasoby tradycyjnych form, np. hydraty (klatraty) metanu na dnie oceanów.

Zasoby metanu w postaci klatratów w samej tylko Kanadzie i u jej wybrzeży są szacowane na 44–810 bln m³ [11]. Dla porównania znane światowe zasoby gazu ziemnego wynoszą 187,1 bln m³ (dane na koniec 2010 roku według BP [12]). Innym surowcem energetycznym występującym w wielkich ilościach są tzw. bituminy. Ich złoża szacowane są na 2826 mld baryłek, co stanowi prawie dwa razy więcej niż zasoby ropy naftowej, tj. 1215 mld baryłek (stan na koniec 2005 roku [13]). Pomimo znacznie większych zasobów produkcja ropy naftowej z bituminów jest około 6000 razy mniejsza niż z tradycyjnych złóż, co uwidacznia problemy techniczne jej pozyskania z tego źródła [14].

Biorąc pod uwagę różnorodność źródeł energii w postaci węgla i jego związków, warto jest oszacować graniczne zapasy tego pierwiastka w skorupie ziemskiej i porównać je z dotychczasowym wydobywaniem. Do celów szacunkowych można przyjąć, że 21% tlenu

obecnego w atmosferze pochodzi głównie z ditlenku węgla zużytego w procesie fotosyntezy. Oznacza to, że ilość węgla w skorupie ziemskiej odpowiada zawartości tlenu w atmosferze! Szacunek ten jest zaniżony z powodu przereagowania części tlenu w procesie utlenienia żelaza z drugiego stopnia utlenienia do trzeciego w prehistorycznych oceanach. W historii Ziemi bywały okresy, w których zawartość tlenu w atmosferze wynosiła nawet 35% [15]. W okresie przedindustrialnym stężenie ditlenku węgla wynosiło 0,0280%, do końca ubiegłego wieku wzrosło do poziomu 0,0360% i przewiduje się, że osiągnie poziom 0,04–0,06% w 2050 roku [16]. Najprawdopodobniej główną przyczyną wzrostu zawartości poziomu ditlenku węgla w atmosferze, wbrew poglądom rozpowszechnionym w mass mediach, nie jest działalność człowieka, ale zmiany w aktywności Słońca [17, 18]. Wiele prac wskazuje na fakt, że znajdujemy się w tzw. okresie między zlodowaceniami, w którym wahania średniej temperatury Ziemi są czymś naturalnym, niezwiązanym z działalnością człowieka [19]. Badania odwiertów lodowych wyraźnie wskazują, że wzrost zawartości ditlenku węgla w atmosferze jest powiązany z ociepleniem klimatu. Jednakże najpierw następuje okres ocieplenia, a następnie jest obserwowany wzrost ditlenku węgla w atmosferze, co jest skutkiem, a nie przyczyną. Dzieje się tak dlatego, że rozpuszczalność ditlenku węgla w oceanach maleje wraz ze wzrostem temperatury. Niewielki wzrost zawartości ditlenku węgla w porównaniu z zawartością tlenu w atmosferze świadczy o tym, że niewielka część zasobów kopalnych węgla została zużyta przez ludzkość. Zatem prognozy rychłego wyczerpania tego surowca można z dużą dozą prawdopodobieństwa uznać za nierealne.

1.3. Efekt cieplarniany a silniki spalinowe

Głównym gazem cieplarnianym jest woda z powodu szerokich pasm absorpcyjnych w spektrum IR. Woda w postaci chmur sprawia, że noce w dzień pochmurny są wyraźnie cieplejsze niż w te bezchmurne. Ditlenek węgla ze względu na swoją budowę wykazuje dwa wąskie pasma absorpcyjne, odpowiadające długościom fali 4,26 oraz 15,00 μm (odpowiednio, 2349 i 667 cm^{-1}) [20]. Ditlenek węgla zawarty w powietrzu powoduje, że kilkumetrowa warstwa atmosfery jest nieprzezroczysta dla promieniowania, ale tylko w zakresach długości fali odpowiadających tym pasmom. Zatem wzrost zawartości ditlenku węgla nie zmienia całkowitego stopnia przezroczystości atmosfery dla promieniowania, a przez to nie wpływa istotnie na ocieplenie klimatu. Jak wspomniano wcześniej, wzrost zawartości ditlenku węgla w atmosferze jest spowodowany głównie zmianami w aktywności Słońca. Efekt ten jest związany z tzw. paradoksem młodego Słońca, który po raz pierwszy został wskazany przez astronomów Carla Sagana oraz Georga Mullena w 1972 roku [21]. Modele astrofizyczne Słońca jednoznacznie wskazują, że w czasie powstania Ziemi, czyli około 5 mld lat temu, ilość energii emitowanej przez Słońce była o 30% mniejsza niż obecnie [22]. Oznacza to, że przez większość historii Ziemi jej powierzchnia powinna być zamarznięta. Wniosek ten pozostaje w wyraźnej sprzeczności z zapisem geologicznym, wskazującym, że temperatura powierzchni Ziemi utrzymywała się znacznie powyżej punktu zamarzania wody. Dopiero prace Jamesa Lovelocka wskazały na istnienie mechanizmów samoregulacji [23]. Samoregulacja następuje

przez sprzężenie zwrotne procesów życiowych i temperatury powierzchni Ziemi. Dzięki temu, pomimo tak ogromnych zmian w aktywności Słońca, klimat na powierzchni Ziemi był utrzymywany na względnie stałym poziomie. W tym porównaniu wpływ człowieka na ocieplenie klimatu jest tak mały, że za wysoce nieprawdopodobne należy uznać, aby procesy samoregulacji klimatu nie były go w stanie zniwelować.

Unia Europejska prowadzi politykę, która pomimo braku jednoznacznych dowodów naukowych [24], zakłada, że istotny wpływ gazów emitowanych przez człowieka na ocieplenie klimatu Ziemi jest faktem naukowym. W 1997 roku Polska podpisała tzw. protokół z Kioto [25], który zobowiązywał ją do redukcji gazów cieplarnianych o 6% w stosunku do roku bazowego 1988. Prof. Jan Szyszko, były minister ds. środowiska, twierdzi, że do 2005 roku emisja w Polsce zmniejszyła się o 32%, znacznie przekraczając postanowienia z Kioto. W 2008 roku podpisano zobowiązania do zredukowania emisji ditlenku węgla przez Polskę o 20%, ale zmieniono rok bazowy na 2005. Ta drobna, wydawałoby się, różnica legislacyjna sprawia, że Polska będzie musiała w dalszym ciągu obniżać emisję ditlenku węgla pomimo ogromnej dotychczasowej jej redukcji [26]. W krajach Unii Europejskiej, spalając paliwa kopalne, należy obecnie płacić podatek od emisji ditlenku węgla. Tym samym Polska, pomimo swoich dużych zasobów węgla, wynoszących 4338 i 1371 mln Mg dla, odpowiednio, węgla kamiennego i brunatnego [12], nie może z nich swobodnie korzystać ze względu na nieekonomiczność takiego rozwiązania. Sytuacja ta oddala w czasie możliwość produkcji benzyny syntetycznej w Polsce. Zakładając, że handel limitami emisji zostanie utrzymany, należy się raczej spodziewać wykorzystania źródeł gazu ziemnego z powodu niskiej zawartości węgla w przeliczeniu na jednostkę uzyskiwanej energii. Wspomniany wcześniej rozwój nowych technologii umożliwia opłacalne wydobywanie tzw. gazu łupkowego, którego szacowane złoża w Polsce wynoszą 1,4–3 bln m³ [27]. Dla porównania zasoby gazu ziemnego wynoszą 0,1 bln m³ [12].

1.4. Alternatywne formy energii i ich wpływ na silniki spalinowe

W tabeli 1 zestawiono gęstości energii paliw kopalnych, substancji chemicznych oraz popularnych akumulatorów. Gęstości energii paliw stanowią ich wartości opałowe, nieuwzględniające masy i objętości tlenu. Z porównania wartości wynika, że benzyna oraz olej napędowy stanowią niemalże idealny nośnik energii. Jest on użyteczny w szerokim zakresie temperatur, względnie tani i ma najwyższą gęstość energii w przeliczeniu na jednostkę objętości. Skroplony wodór, który pośród paliw ma najkorzystniejszy stosunek energii do masy, wypada znacznie gorzej, jeżeli wyrazimy gęstość energii jako stosunek energii do objętości. Konwencjonalny bak samochodowy o pojemności 50 dm³ musiałby mieć objętość czterokrotnie większą, aby pomieścić skroplony wodór o ilości energii porównywalnej z olejem napędowym. Przechowywanie skroplonego wodoru jest na tyle problematyczne, że jest on stosowany jako paliwo jedynie w napędzie raket i promów kosmicznych. Możliwe jest oczywiście wykorzystanie adsorbentów wodoru, jednak takie materiały pod względem zajmowanej objętości oraz masy wypadają dużo gorzej od skroplonego wodoru. Dlatego osoba z elementarną wiedzą chemiczną i mająca dostęp do danych fizykochemicznych potrafi

stwierdzić z wysoką dozą pewności, że nigdy nie zostaną opracowane materiały sorpcyjne wodoru przewyższające parametrami olej napędowy, i bez znaczenia jest to, czy tymi materiałami będą nanorurki węglowe, gąbki palladowe czy jeszcze bardziej wyszukane materiały. Warto tutaj podać szacunkowe liczby wynikające z tab. 1. Masa odpowiedników energii 50-litrowego baku benzyny to 1,8 Mg palladu wysyconego wodorem; 15 Mg akumulatorów kwasowych; 3 Mg akumulatorów litowo-jonowych. Jedyną zaletą wodoru jest brak emisji ditlenku węgla i łatwość jego wytwarzania np. przez elektrolizę z wody czy też reforming parowy. Podobnym mitem są samochody z napędem elektrycznym. Pojazdy takie mają same zalety i stanowiłyby niedościgniony ideał, gdyby nie kłopoty z magazynowaniem energii. Nawet najdroższe konstrukcje akumulatorów litowo-jonowych, stosowanych powszechnie w telefonach komórkowych i innych urządzeniach mobilnych, wykazują gęstości energii około 10-krotnie niższe niż typowe paliwa.

Tab. 1. Porównanie gęstości energii różnych substancji oraz akumulatorów

Nazwa	Gęstość energii (MJ/kg)	Gęstość energii (MJ/dm ³)
Metan [28]	55	0,040
Metan skroplony [28]	55	23
Wodór rozpuszczony w palladzie [29]		~10
Akumulator litowo-jonowy [30]	0,54	2,8
Benzyna [31]	45	33
Olej napędowy [31]	43	37
Metanol [31]	23	18
Etanol [31]	29,5	23,1
Gaz płynny – LPG [31]	50	29
Drewno [31]	19	–
Węgiel kamienny [31]	34	–
Węgiel brunatny [31]	25	–
Wodór [31]	142,8	0,0118
Wodór skroplony [31]	142,8	10,1
Tlenek węgla – gaz [31]	10,1	0,0116
Akumulator kwasowy*	0,15	0,36

* Wartości oszacowane przez autora pracy dla akumulatora kwasowego VARTA Professional DC AGM LAD85.

Podobnie jak było w przypadku skroplonego wodoru, wiadomo już obecnie, że gęstości energii akumulatorów przyszłości zawsze będą niższe niż te odpowiadające paliwom. Na korzyść silników elektrycznych przemawia ich wysoka sprawność (69–96% [32]) w porównaniu z silnikami spalinowymi ograniczonymi fizycznie cyklem Carnota (28–41% [33]) oraz możliwość odzysku energii kinetycznej podczas hamowania samochodu. Ten pierwszy argument nie jest już tak silny, gdy jest wymagane ogrzewanie wnętrza samochodu w warun-

kach zimowych. Niska gęstość energii nie jest jednak główną wadą akumulatorów, możliwe jest przecież ich upakowanie w większej liczbie w obudowie samochodu. Jest nim natomiast wysoka cena produkcji, długość czasu ładowania akumulatora, ograniczona liczba cykli ładowania/rozładowywania i nieodporność na mrozy. Nadzieję budzi fakt, że w przypadku tych parametrów nie istnieją wyraźnie sprecyzowane ograniczenia fizyczne i możliwe jest, że w przyszłości poprawią się one istotnie. Należy oczekiwać, że w pierwszej kolejności auta elektryczne zostaną wprowadzone w miastach, w których typowo pokonywany dystans jest niewielki, a akumulatory mogą być ładowane w nocy. Przy takim scenariuszu katalizatory samochodowe stałyby się zbędne. Nie zniknęłyby jednak całkowicie katalizatory oczyszczania spalin, ponieważ akumulatory są jedynie nośnikiem energii, a nie jej źródłem samym w sobie. Dlatego dalej będą konieczne elektrownie spalające kopaliny.

Celem powyższych rozważań było wykazanie, że paliwa uzyskiwane z ropy naftowej i ich syntetyczne odpowiedniki, pomimo wad, są trudnym do zastąpienia źródłem energii. Ich spalanie prowadzi rzekomo do ocieplania klimatu w wyniku efektu cieplarnianego, ale nie ma w tej sprawie dowodów, a nawet zgody wśród naukowców. Jeżeli wpływ człowieka na klimat jest znikomy, to należy oczekiwać, że z czasem zostanie to udowodnione naukowo i obecne tendencje do ograniczania emisji ditlenku węgla znikną. Jeżeli wpływu człowieka na klimat nie można pominąć i kontrola emisji ditlenku węgla jest konieczna, nie oznacza to zaniku badań nad katalizatorami samochodowymi. Wprost przeciwnie, sytuacja taka wymaga przejścia na inne źródła energii (np. biopaliwa), dla których będzie wymagane opracowanie nowych katalizatorów. Dla przykładu w pojazdach napędzanych gazem jest obecnie stosowany tradycyjny katalizator samochodowy, zoptymalizowany dla paliw ciekłych. Dlatego są prowadzone badania katalizatorów zoptymalizowanych dla samochodów napędzanych tylko gazem (tzw. NGV's – ang. *Natural Gas Vehicles*) [34, 35].

Autor pracy uważa, że przez następne dziesięciolecia nie należy się spodziewać zaniku dominacji transportu opartego na paliwach ropopochodnych. Jedynym realnym czynnikiem, który mógłby odebrać silnikom spalinowym prymat, byłoby opracowanie tanich, pojemnych i szybkoładowalnych akumulatorów do pojazdów napędzanych elektrycznie. Oznacza to także, że problemy wynikające z emisji gazów wydechowych będą nam jeszcze długo towarzyszyć, a badania nad ich oczyszczaniem nie stracą na aktualności. Nawet z pozoru drobne zwiększenie aktywności katalizatorów samochodowych, ze względu na liczbę 600 mln samochodów osobowych [36], może się przełożyć na potężną redukcję emisji zanieczyszczeń oraz zużycia platynowców.

1.5. Zastosowanie platyny

Roczna produkcja platyny w 2006 roku wyniosła 239 Mg, z czego większość (54%) pochłonęły katalizatory samochodowe. Drugim odbiorcą platyny jest przemysł jubilerski (20,5%), a dalej kolejno przemysł elektroniczny (5,6%) oraz chemiczny (5,0%). Pozostałe 14,9% jest zużywane na inne zastosowania, takie jak: elektrody, chemioterapia, detektory tlenu, świece zapłonowe [37]. Platyna w postaci czerni platynowej jest jednym z najstarszych katalizatorów i była stosowana do katalitycznego zapłonu wodoru w pierwszych zapalnicz-

kach. Wysoka cena platyny (~1640 \$/oz w 2012 roku [38]), porównywalna z ceną złota (~1660 \$/oz w 2012 roku [39]), powoduje, że poszukuje się jej tańszych zamienników lub – jak to jest w przypadku katalizatorów samochodowych – konstrukcji o porównywalnej efektywności, ale mniejszej zawartości tego pierwiastka.

1.6. Zastosowanie palladu

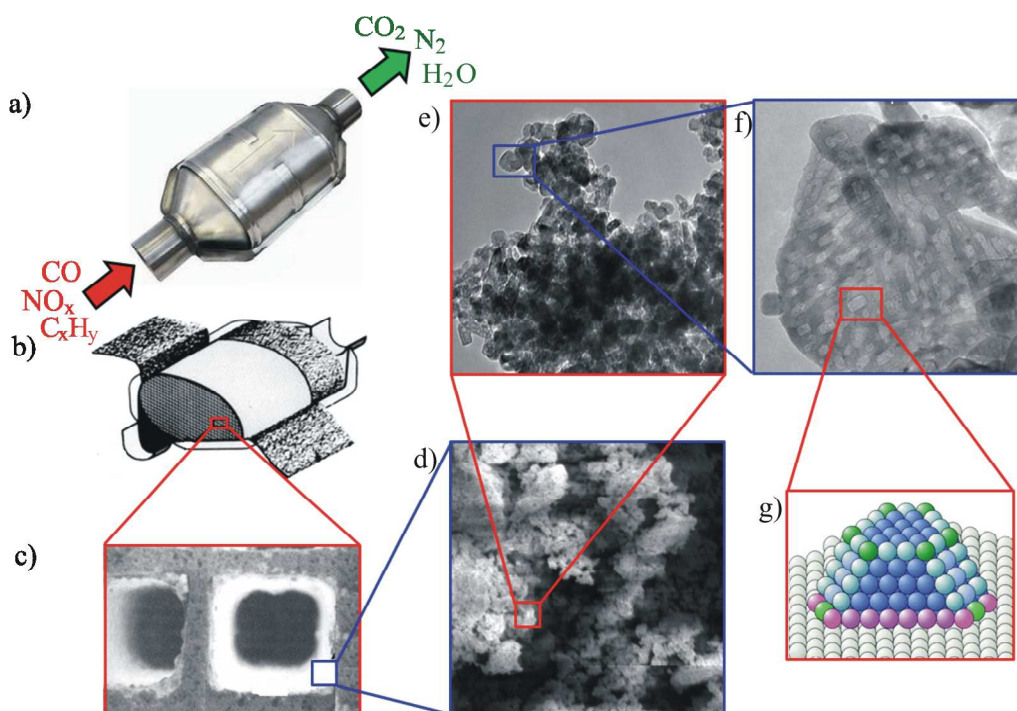
Podobnie jak to jest w przypadku platyny, głównym odbiorcą palladu (66% światowej produkcji w 2007 roku) jest przemysł katalizatorów samochodowych [40]. Pallad znajduje również zastosowanie w katalizie organicznej [41–43]. Stanowi też dobry magazyn wodoru. W jednostce objętości palladu może się rozpuścić nawet 900 objętości wodoru i jest to proces odwracalny [29]. Niestety, wysoka cena palladu (~640 \$/oz w 2012 roku [44]) jest skuteczną zaporą w powszechnym jego zastosowaniu jako magazynu wodoru.

1.7. Katalizatory samochodowe

Silniki samochodowe ze względu na swoją konstrukcję emitują szkodliwe gazy, takie jak tlenek węgla, tlenki azotu oraz węglowodory. W początkowych latach ubiegłego wieku, z powodu małej liczby pojazdów z silnikami spalinowymi, a przez to niskiej emisji, efekt ten nie stanowił problemu. Jednakże wraz z rosnącą liczbą samochodów w dużych aglomeracjach miejskich pogorszyła się znacznie jakość powietrza i konieczne stało się stosowanie katalizatorów samochodowych. Na rysunku 2 przedstawiono schemat budowy katalizatora trójfunkcyjnego.

Moduł katalizatora (rys. 2a) umożliwia konwersję szkodliwych gazów do ich nieszkodliwych odpowiedników. Konwersji ulegają trzy główne zanieczyszczenia, stąd też nazwa katalizator trójfunkcyjny lub też TWC. W środku modułu zachodzą heterogeniczne reakcje katalityczne, do których jest wymagana dobrze rozwinięta powierzchnia. Jest to realizowane przez budowę bloku o strukturze plastra miodu (rys. 2b). Blok może być ceramiczny lub też metalowy. Rysunek 2c przedstawia jeden z licznych kanałów składających się na blok. Każdy taki kanał jest pokryty warstwą aktywną stanowiącą mieszaninę metali szlachetnych (najczęściej platyny, palladu i rodu) z nośnikiem tlenkowym, np. Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 . Nośnik zapewnia rozwinięcie powierzchni katalizatora i zapobiega spiekaniu się krystalitów metalu szlachetnego. Rysunki 2d–f przedstawiają powiększenia warstwy aktywnej uwidaczniające porowatą strukturę. Na rysunku 2f widoczne są klasterki metalu szlachetnego na powierzchni krystalitu nośnika tlenkowego. Każdy taki klaster stanowi fazę aktywną katalizatora, na którego powierzchni zachodzi reakcja chemiczna. Rysunek 2g przedstawia schematycznie atomy metalu szlachetnego obecne w klasterze na powierzchni nośnika tlenkowego. Różne kolory obrazują różnice we właściwościach fizykochemicznych poszczególnych atomów. Różnice wynikają z odmiennych orientacji krystalograficznych poszczególnych fasetek klastra oraz różnego otoczenia (koordynacji) ato-

mów. Oddziaływanie z atomami nośnika także będzie powodowało zmiany we właściwościach. Różnice te sprawiają, że reakcje katalityczne będą zachodziły odmiennie na fasetkach o różnej orientacji krystalograficznej. Ponadto stan jednej fasetki wpływa na drugą w wyniku dyfuzji powierzchniowej. Nośnik może służyć jako magazyn tlenu i w wyniku zjawiska *spillover* ulegać utlenieniu lub redukcji, odpowiednio pochłaniając lub uwalniając tlen. Poszczególne procesy mogą pozostawać we wzajemnym sprzężeniu zwrotnym.



Rys. 2. Budowa trójfunkcyjnego katalizatora samochodowego: a) blok katalizatora, w którym szkodliwe gazy, takie jak tlenek węgla, tlenki azotu oraz węglowodory, ulegają reakcjom redoks do produktów przyjaznych środowisku; b) wnętrze katalizatora zawierające metalowy lub ceramiczny blok z wieloma kanałami; c) kanały bloku katalizatora pokryte warstwą aktywną; d) zdjęcie SEM ukazujące porowatą strukturę warstwy aktywnej; e) zdjęcie TEM warstwy aktywnej ukazujące krystality nośnika; f) zdjęcie TEM pokazujące klaster metalu szlachetnego na powierzchni krystalitu nośnika; g) schematyczne przedstawienie klastera metalu szlachetnego na powierzchni nośnika [45–46]

1.8. Reakcja utleniania tlenku węgla na powierzchni platynowców

Wymienione powyżej mechanizmy sprawiają, że zrozumienie procesów zachodzących na poziomie atomowym w nowoczesnych katalizatorach samochodowych jest niesłychanie trudnym zadaniem. Wiele z nich zostało wyjaśnionych, niemniej jednak naukowcy nawet obecnie podążają za radą daną przez Langmuira w 1922 roku: *Let us confine our attention mainly to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies* [47], co w wolnym tłumaczeniu

można przełożyć na: *Skupmy swoją uwagę głównie na reakcjach zachodzących na płaskich powierzchniach (monokryształach). Jeżeli podstawy zjawisk zostaną dobrze zrozumiane dla prostych układów, to możliwe powinno być rozszerzenie teorii na ciała porowate (katalizatory rzeczywiste)*. Idea polega na zastosowaniu dobrze zdefiniowanych powierzchni monokryształów, np. Pt(111) lub Pd(111), jako układów modelowych w badaniach reakcji zachodzących na katalizatorach o znacznie bardziej złożonej strukturze. Układy modelowe są powszechnie stosowane w badaniu reakcji utleniania tlenku węgla, która jest jedną z głównych reakcji zachodzących w katalizatorze trójfunkcyjnym TWC [48–50]. Reakcja katalitycznego utleniania tlenku węgla na powierzchniach monokryształów metali z grupy platynowców, ze względu na swoją prostotę, przyciągnęła uwagę wielu naukowców. Jest ona często stosowana jako reakcja modelowa w badaniach katalitycznych. Niektórzy porównują nawet jej rolę do funkcji, jaką pełni *drosophila* (muszka owocówka) w biologii.

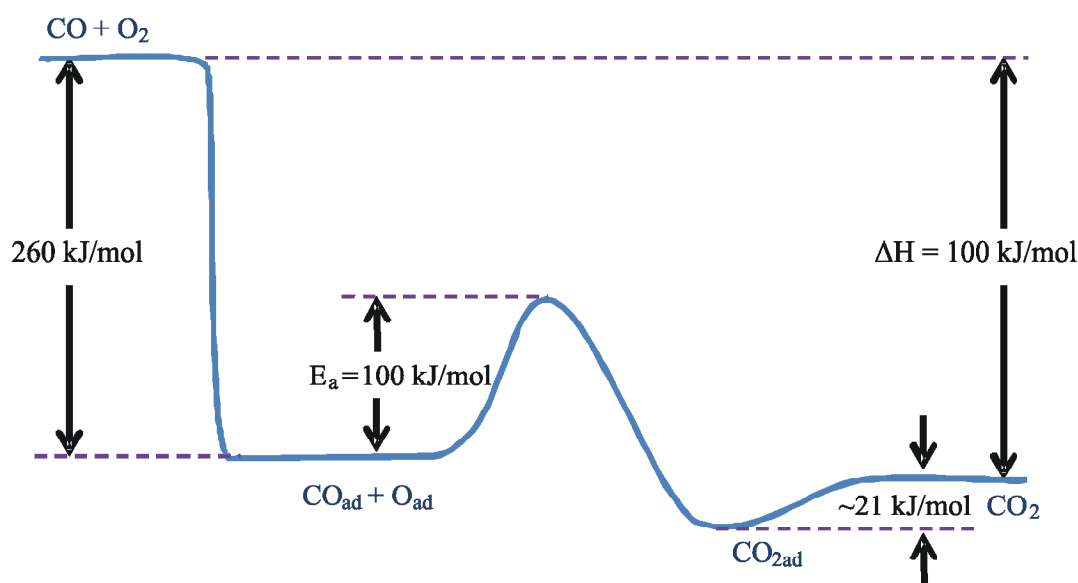
Klasyczne badania Engela oraz Ertla wykazały, że katalityczne utlenianie tlenku węgla na powierzchni palladu oraz platyny zachodzi według mechanizmu Langmuira–Hinshelwoda [51–53], przedstawionego schematycznie poniżej:



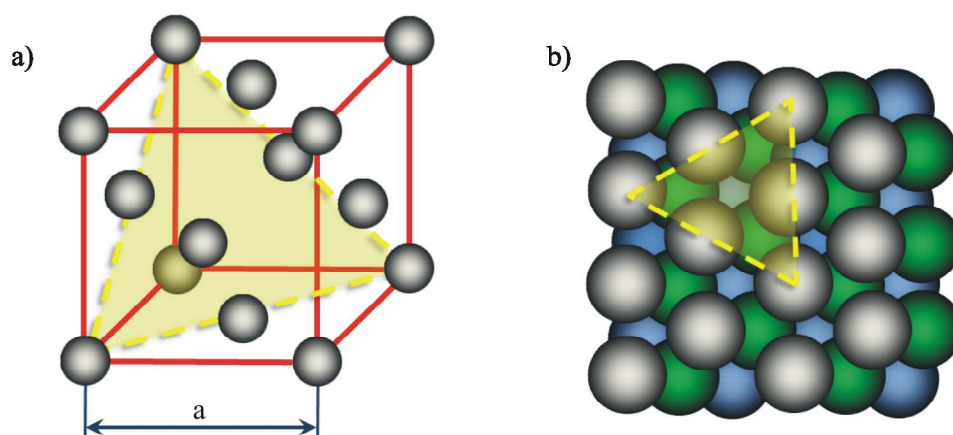
gdzie: * – miejsce adsorpcyjne.

Reakcja niezbędna do oczyszczenia spalin w fazie gazowej przebiega powoli ze względu na wysoką energię aktywacji i małe prawdopodobieństwo zderzenia cząstek. Reakcja zachodzi o wiele szybciej na powierzchni platynowca. W tym celu cząsteczka tlenku węgla musi ulec adsorpcji, natomiast cząsteczka tlenu adsorpcji dysocjatywnej. W przypadku tlenu do zajęcia dysocjacji cząsteczki potrzebne są dwa sąsiadujące miejsca adsorpcyjne. Tlen atomowy, po spotkaniu z zaadsorbowaną molekułą tlenku węgla, może ulec reakcji do ditlenku węgla. Cząsteczka ditlenku węgla jest bardzo słabo związana z powierzchnią i natychmiast ulega desorpcji w typowych warunkach pracy katalizatora. Uwalniane są dwa miejsca adsorpcyjne, które umożliwiają dalszą adsorpcję reagentów, i proces może odbywać się w sposób ciągły. Na rysunku 3 przedstawiono efekty energetyczne związane z różnymi etapami procesu katalitycznego.

Na rysunku 4 przedstawiono komórkę elementarną metali, o sieci regularnej płasko centrowanej (fcc), charakterystyczną dla platyny, palladu oraz miedzi (stała sieci, odpowiednio, 0,39236; 0,38903 oraz 0,36146 nm [28]). W pracy omówiono wyniki badań aktywności katalitycznych powierzchni Pt(111), Pd(111) oraz Cu(111). Powierzchnia o takiej orientacji została wyróżniona kolorem żółtym w komórce elementarnej (rys. 4a). Drugi rysunek (rys. 4b) przedstawia powierzchnię (111) widoczną z góry. Kolory przypisane poszczególnym atomom ułatwiają wizualizację kolejności poszczególnych warstw atomowych.



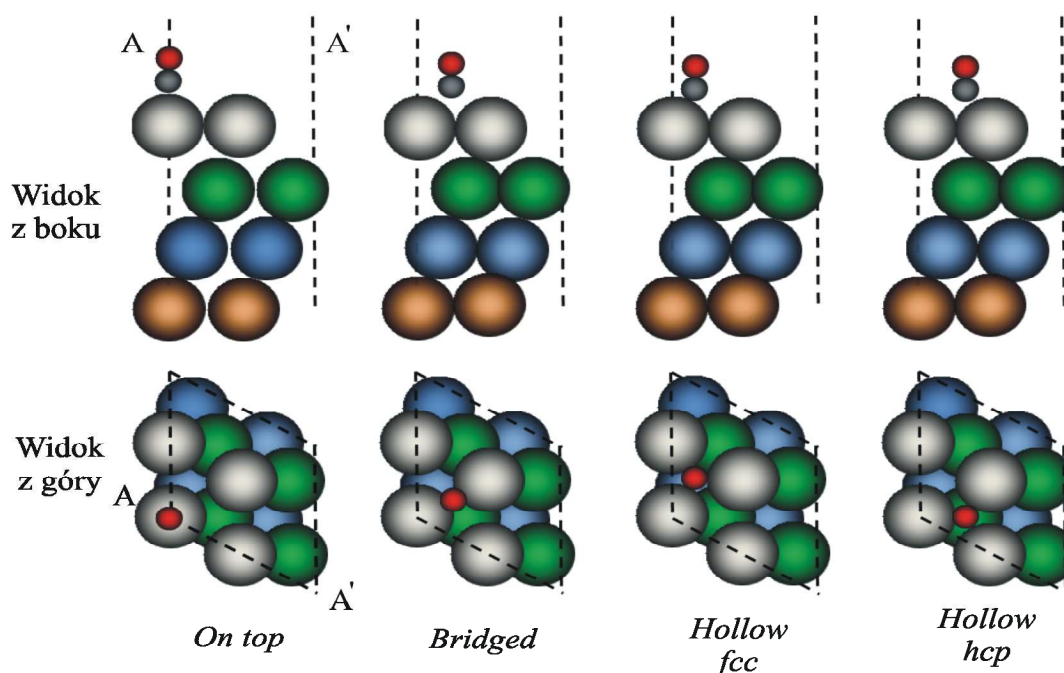
Rys. 3. Diagram energii potencjalnej katalicznego utleniania tlenku węgla; podane wartości dotyczą platyny przy niskich stopniach pokrycia, przy wyższych stopniach pokrycia energia aktywacji jest o połowę niższa [54]



Rys. 4. Komórka elementarna typu fcc oraz wizualizacja powierzchni Me(111): a) komórka elementarna typu fcc z uwidocznioną powierzchnią (111); b) powierzchnia (111) z zaznaczonymi atomami należącymi do płaszczyzny (111) widocznej w rysunku (a); atomy obecne na powierzchni oznaczono kolorem szarym, atomy leżące poniżej oznaczono kolorem zielonym, a atomy leżące najniżej – kolorem niebieskim

Interesujące jest, że miejsca adsorpcyjne na powierzchni platynowca o orientacji Me(111) nie są równocenne. Cząsteczka tlenku węgla może ulec adsorpcji w czterech różnych miejscach adsorpcyjnych przedstawionych na rys. 5. Cząsteczka, w zależności od miejsca adsorpcyjnego, jest w różny sposób donorowana elektronami pochodzącymi od atomów metalu. Efekt ten wpływa na energię wiązania elektronów w atomie, co jest obserwowane eksperymentalnie w widmach XPS (rys. 24–25).

Interesująca jest pozycja typu *hollow*, której istnieją dwa rodzaje, *fcc* oraz *hcp*, w zależności od tego, czy pod zaadsorbowaną cząsteczką atom metalu znajduje się w drugiej czy trzeciej warstwie.



Rys. 5. Miejsca adsorpcyjne tlenku węgla na powierzchni Me(111) [55]

Reakcję utleniania tlenku węgla na powierzchni Pt(111) obserwowano *in situ* na poziomie atomowym techniką STM (rys. 6). Należy podkreślić, że warunki temperaturowe umożliwiające obserwację reakcji (247 K) silnie odbiegają od typowych warunków pracy katalizatora TWC ($T > 500$ K).

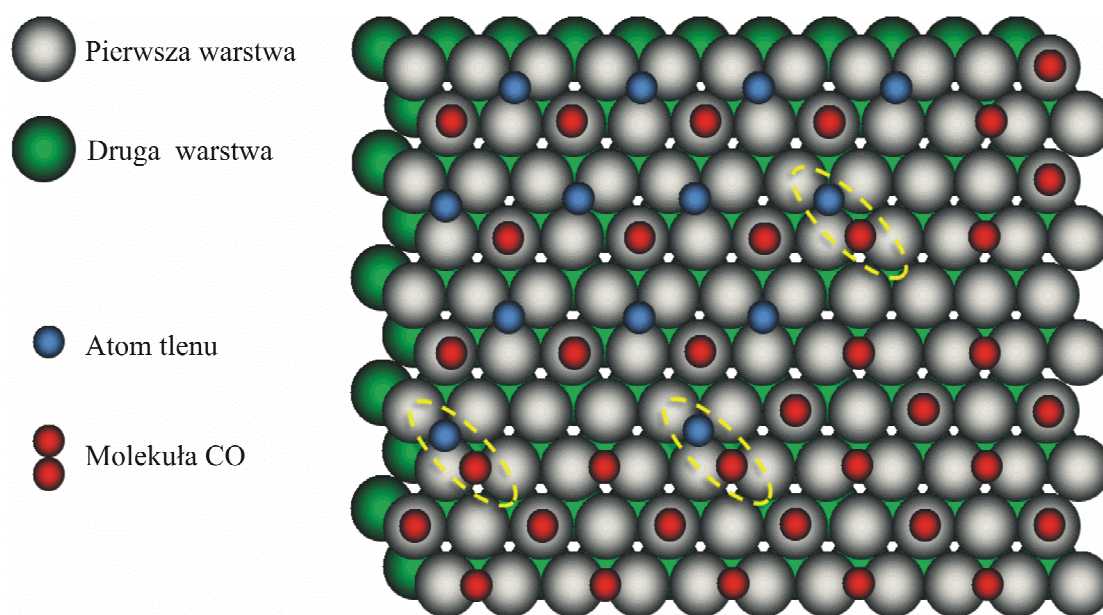


Rys. 6. Utlenianie tlenku węgla na powierzchni Pt(111) pokrytej atomowym tlenem, a następnie poddanej ekspozycji na tlenek węgla ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar); zdjęcia STM przedstawiają stan powierzchni w różnych czasach od zapoczątkowania reakcji (temperatura 247 K, rozmiar zdjęcia 18×17 nm), w miarę upływu czasu pojawiają się obszary (ukośne linie) odpowiadające wyspom zaadsorbowanego tlenku węgla [56]

Powierzchnia pokryta tlenem atomowym w wyniku ekspozycji na tlenek węgla ulega przemianom rejestrowanym metodą STM. Początkowo następuje uporządkowanie zaadsorbowanego tlenu w domeny o strukturze (2×2) (rys. 6_140 s). Powierzchnia pomiędzy domenami jest zajmowana przez mobilne cząsteczki tlenku węgla. Na dalszych etapach udział domen tlenu spada w wyniku ich reakcji z tlenkiem węgla.

Jednocześnie są tworzone domeny gęsto upakowanego tlenku węgla o strukturze $c(4 \times 2)$. Reakcja może zachodzić na granicy tych domen. Wewnątrz domen, ze względu na brak możliwości dysocjatywnej adsorpcji tlenu, reakcja nie jest możliwa. W miarę postępu reakcji powierzchnia jest zatrufana i ostatecznie całkowicie pokryta fazą CO $c(4 \times 2)$.

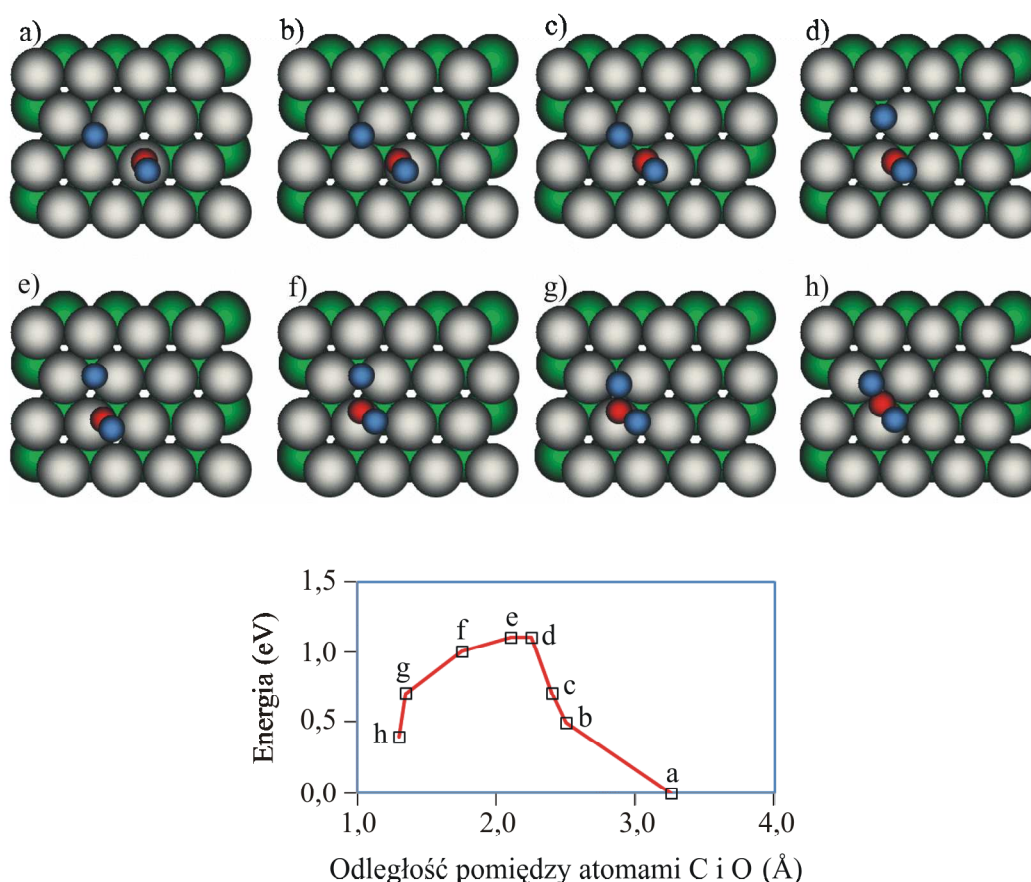
Na rysunku 7 przedstawiono model powierzchni ukazujący koadsorpcję tlenu i tlenku węgla na powierzchni kryształu platynowca Me(111). Tlen zajmuje miejsca typu *hollow*, natomiast miejsce adsorpcyjne tlenku węgla zależy od gęstości upakowania. W przypadku luźno upakowanej struktury są zajmowane wyłącznie miejsca *on top*, a w przypadku gęsto upakowanej struktury $c(4 \times 2)$ są zajmowane również miejsca *on bridge*. Energia aktywacji reakcji utleniania tlenku węgla zależy silnie od miejsca adsorpcyjnego, jakie zajmuje molekula tlenku węgla. W przypadku pozycji *on bridge* jest ona mniejsza. Pozycje *on bridge* są zajmowane tylko w przypadku gęstego upakowania molekuł tlenku węgla. Jest to powodem preferencyjnego zachodzenia reakcji na granicy domen tlenku węgla $c(4 \times 2)$, co zaznaczono na rys. 7 żółtymi elipsami.



Rys. 7. Granica między fazami 2×2 (O+CO) oraz $c(2 \times 4)$ CO na powierzchni Me(111); żółtymi elipsami zaznaczono sąsiadujące atomy tlenu oraz molekuły CO w miejscach adsorpcyjnych odpowiednich do zajścia reakcji [54]

Na rysunku 8 przedstawiono kolejne etapy reakcji zaadsorbowanej molekuly tlenku węgla oraz atomu tlenu na powierzchni Pt(111). Położenia reagentów wyznaczono na podstawie modelowania kwantowo-mechanicznego metodą DFT (ang. *Density Functional Theory* – teoria funkcyjonału gęstości). Warto zwrócić uwagę, że konfiguracja z rys. 8a odpowiada reak-

cji przy niskich stopniach pokrycia, dla których eksperymentalnie stwierdzono energię aktywacji wynoszącą ~ 100 kJ/mol [54]. Rysunek ukazuje także energię układu ewoluującą w miarę postępu reakcji. Początkowo atom tlenu znajduje się w pozycji *on hollow*, a molekula tlenku węgla w pozycji *on top*. Przemieszczeniu się molekuly tlenku węgla w wyniku dyfuzji powierzchniowej do pozycji *on bridge* (rys. 8c) towarzyszy wzrost energii układu wynoszący $\sim 0,5$ eV, co odpowiada ~ 50 kJ/mol. Na dalszych etapach molekula tlenku węgla przemieszcza się do pozycji *on top* w pobliżu atomu tlenu, a atom tlenu do pozycji *on bridge* (rys. 8e). Konfiguracji tej odpowiada najwyższa energia układu. Dalsze etapy to zbliżanie się reagentów aż do uformowania molekuly ditlenku węgla, czemu towarzyszy spadek energii układu.



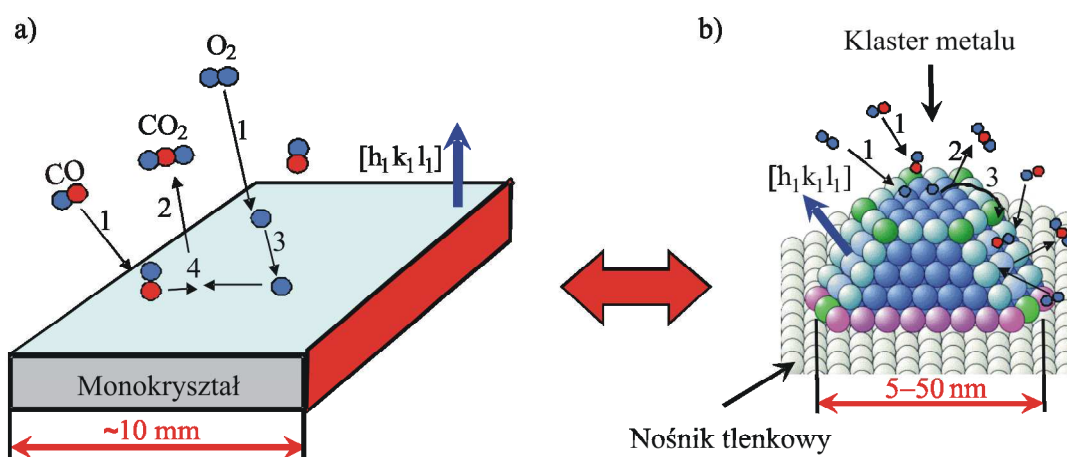
Rys. 8. Energia układu zaadsorbowanego tlenku węgla oraz tlenu na Pt(111) w zależności od odległości: a) atom tlenu oraz cząsteczka tlenku węgla zaadsorbowane w miejscach, odpowiednio, *hollow-fcc* oraz *on top*; b) cząsteczka tlenku węgla przemieszczająca się ku miejscu *on bridge*; c) molekula tlenku węgla w miejscu *on bridge*; d) molekula tlenku węgla przemieszczająca się w kierunku *on top* kolejnego atomu platyny i atom tlenu przemieszczający się w pozycję *on bridge*; e)–g) zbliżanie się atomu tlenu i cząsteczki tlenku węgla; h) utworzenie cząsteczki ditlenku węgla; konfigurację układu oraz odpowiadającą mu energię uzyskano na podstawie obliczeń DFT [54, 57]

Eksperymentalnie wykazano również, że energia aktywacji spada o połowę przy większych stopniach pokrycia. Wyniki te doskonale zgadzają się z rezultatami modelowania DFT. Przy niskich stopniach pokrycia molekuly tlenku węgla zajmują wyłącznie pozycje *on top*, co odpowiada konfiguracji z rys. 8a. Energia aktywacji w takim wypadku wynosi ~ 1 eV, co

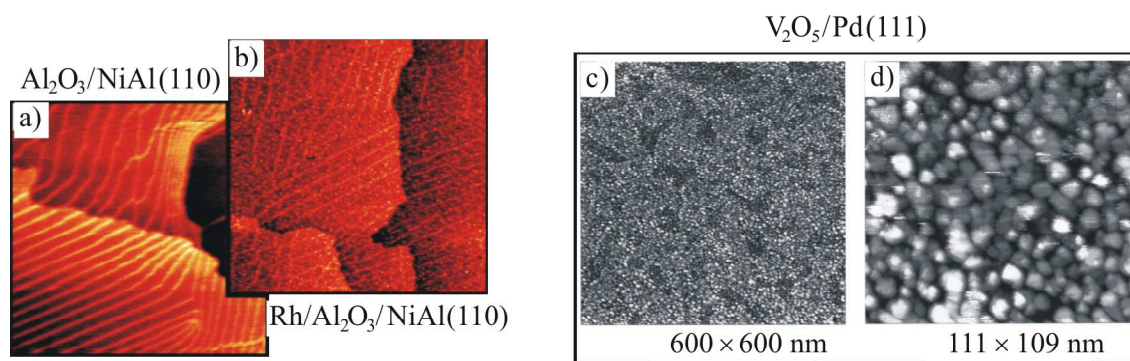
odpowiada ~ 100 kJ/mol. Przy wyższych stopniach pokrycia część molekuł tlenku węgla zajmuje pozycje *on bridge* (rys. 8c); w takiej konfiguracji energia aktywacji wynosi $\sim 0,5$ eV, co odpowiada ~ 50 kJ/mol.

1.9. Układy modelowe

Na rysunku 9 przedstawiono porównanie rzeczywistego układu katalitycznego z układem modelowym. Układ rzeczywisty, w porównaniu z modelowym, odznacza się dużo wyższym stopniem złożoności ze względu na występowanie wielu powierzchni o różnych orientacjach krystalograficznych, oddziaływanie tych powierzchni na siebie oraz na nośnik tlenkowy. Rozmiary klasterów wpływają na aktywność katalityczną układu. Tym samym wiele parametrów określających rzeczywiste układy katalityczne jest niemożliwych do ścisłego zdefiniowania, co znacząco utrudnia badanie katalitycznych procesów elementarnych. Wad tych nie wykazują dobrze zdefiniowane układy modelowe. Na rysunku 10 przedstawiono przykłady bardziej złożonych układów modelowych używanych do badania zjawisk elementarnych. Wyróżnia się dwa rodzaje układów: metal na powierzchni nośnika będącego tlenkiem metalu oraz tzw. systemy odwrotne (ang. *Inverse model catalysts*) – tlenek metalu na powierzchni metalu [58]. W pierwszym przypadku system modelowy ma strukturę bardziej zbliżoną do rzeczywistych katalizatorów, jednak nośnik tlenkowy często uniemożliwia badania wymagające dobrego przewodnictwa elektrycznego próbki, np. prowadzone metodą STM. W drugim przypadku, ze względu na małe rozmiary klasterów tlenku metalu, możliwa jest obserwacja subtelnych efektów, takich jak wpływ oddziaływania metal–nośnik na lokalne właściwości redoks tlenku metalu.



Rys. 9. Układy modelowe w badaniu reakcji katalitycznych: a) powierzchnia monokryształu metalu o wskaźnikach Millera (hkl) i przebiegająca na niej reakcja utleniania tlenku węgla; b) klaster metalu na nośniku tlenkowym występujący w rzeczywistych katalizatorach; widoczna reakcja utleniania tlenku węgla na fasetkach klastera o różnych orientacjach krystalograficznych; 1 – adsorpcja reagentów, 2 – desorpcja produktu, 3 – dyfuzja powierzchniowa, 4 – reakcja utleniania [45]



Rys. 10. Rodzaje układów modelowych: lewy rysunek – przykład układu modelowego typu metal na nośniku będącym tlenkiem metalu (klaster Rh na powierzchni filmu Al_2O_3 , obraz STM 300×300 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$) [45]: a) powierzchnia czystej warstwy tlenku glinu, b) ta sama powierzchnia po osadzeniu 0,01 nm Rh w 90 K; prawy rysunek – przykład układu modelowego typu tlenek metalu na powierzchni metalu (klaster tlenku wanadu (5 ML) na powierzchni Pd(111), obraz STM): c) 600×600 nm, d) 111×109 nm) [59]

Oba typy układów pozwalają na precyzyjną kontrolę takich parametrów, jak stopień pokrycia, rozmiary klasterów etc. Płaska powierzchnia sprawia, że takie układy idealnie nadają się do badań metodami spektroskopii powierzchniowej.

1.10. Podsumowanie i cel pracy

Reakcja utleniania tlenku węgla zachodząca na powierzchni platynowców, pomimo prostej budowy reagentów, odznacza się wysoką złożonością. Analizy przedstawione powyżej stanowią tylko niewielką część badań poświęconych tym układom. Ich przywołanie miało na celu ogólne wprowadzenie Czytelnika w tę problematykę. Pomimo długoletnich badań wielu naukowców nie wszystkie aspekty działania rzeczywistych katalizatorów trójfunkcyjnych zostały w pełni zrozumiane. Ich dalsze udoskonalanie wymaga głębszego zrozumienia zjawisk podstawowych. Celem niniejszej pracy było rozszerzenie wiedzy na temat zjawisk elementarnych występujących w katalizatorach TWC. Badania postanowiono przeprowadzić z użyciem odwrotnych układów modelowych opartych na monokryształach $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ oraz na układach proszkowych Pt/ CeO_x .

Odwrotne układy modelowe umożliwiają dogodne badanie zjawisk związanych z reakcją utleniania i redukcji tlenku ceru, która zachodzi podczas pracy katalizatora. Zarówno platyna, jak i pallad są stosowane w komercyjnych katalizatorach samochodowych. Powierzchnia monokryształu miedzi wykazuje natomiast wyraźnie słabsze właściwości katalityczne w porównaniu z powierzchnią Pt(111) oraz Pd(111). Postanowiono przeprowadzić badania porównawcze układów modelowych typu $\text{CeO}_x/\text{Me}(111)$, pomocne w określeniu roli powierzchni metalu w procesach utleniania i redukcji tlenku ceru oraz reakcji utleniania tlenku węgla.

Odwrotne modelowe układy katalityczne w porównaniu z rzeczywistymi katalizatorami odznaczają się niewielkimi rozmiarami wysepek nośnika. Cecha ta sprawia, że za pomocą metod spektroskopii powierzchniowej postanowiono określić wpływ oddziaływania

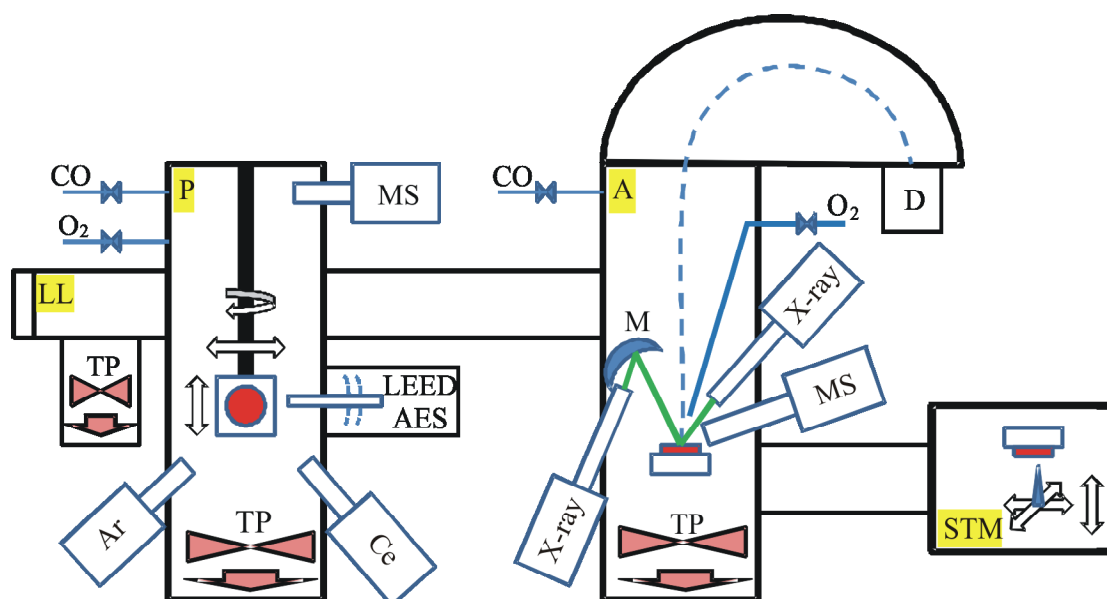
metal–nośnik na procesy utleniania i redukcji tlenku ceru zachodzące w rzeczywistych katalizatorach na granicy klastr metalu–powierzchnia nośnika tlenkowego.

Zastosowanie tlenku ceru w katalizatorach samochodowych przypisuje się jego zdolności do ulegania reakcji redukcji i utleniania w zależności od składu gazów wydechowych, co umożliwia „magazynowanie” tlenu. Natomiast przegląd literatury ujawnia brak doniesień dotyczących jednoznacznego wpływu tlenku ceru na właściwości katalityczne powierzchni platyny lub palladu. Jednym z głównych celów badawczych założonych w pracy było określenie, na podstawie badań *in situ*, odwrotnych układów modelowych, wpływu oddziaływania tlenek ceru–metal na właściwości katalityczne powierzchni metalu w reakcji utleniania tlenku węgla.

2. Część doświadczalna

2.1. Zestaw ultrawysokopróżniowy do badań powierzchniowych

Badania powierzchniowe układów zostały wykonane w wielofunkcyjnym systemie ultrawysokopróżniowym niemieckiej firmy SPECS, którego schemat przedstawiono na rys. 11.

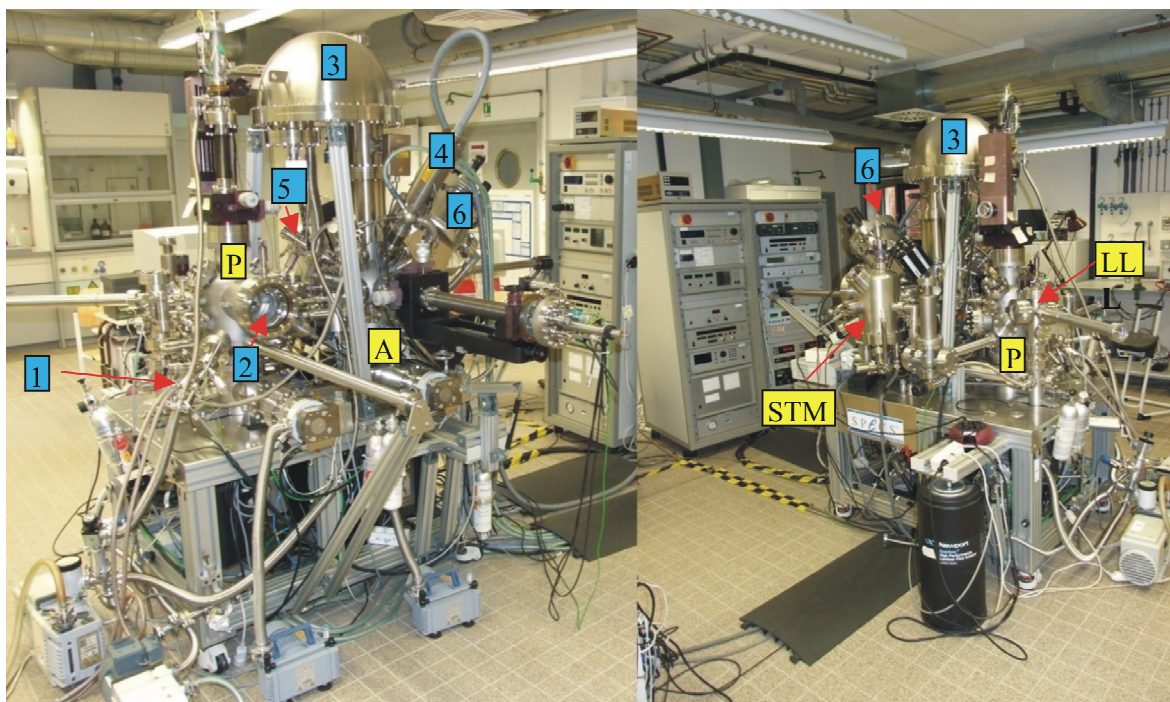


Rys. 11. Schemat systemu UHV: LL – próbka wprowadzana do systemu przez służę, P – komora preparacyjna, Ce – źródło emisji par ceru, Ar – działko jonowe, MS – spektrometr masowy, AES – analizator elektronów Augera, LEED – analizator dyfrakcji powolnych elektronów, CO, O₂ – zawory naciekowe, A – komora analizy, X-ray – źródło promieniowania rentgenowskiego, M – monochromator, D – analizator hemisferyczny umożliwiający pomiar energii fotoelektronów, MS – spektrometr masowy pozwalający na pomiar składu gazów, TP – pompa turbomolekularna, STM – skaningowy mikroskop tunelowy

System składał się z trzech głównych komór: komory preparacyjnej (rys. 12_P), komory analizy (rys. 12_A), komory skaningowego mikroskopu tunelowego (rys. 12_STM) oraz dodatkowej komory umożliwiającej wprowadzenie próbki (rys. 12_LL). Transfer między komorami umożliwiał preparatykę próbek oraz ich wszechstronną charakterystykę w warunkach ultrawysokiej próżni. Bazowa próżnia systemu, po dokładnym wygrzaniu układu, wynosiła $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, przy czym głównym składnikiem gazów resztkowych był wodór.

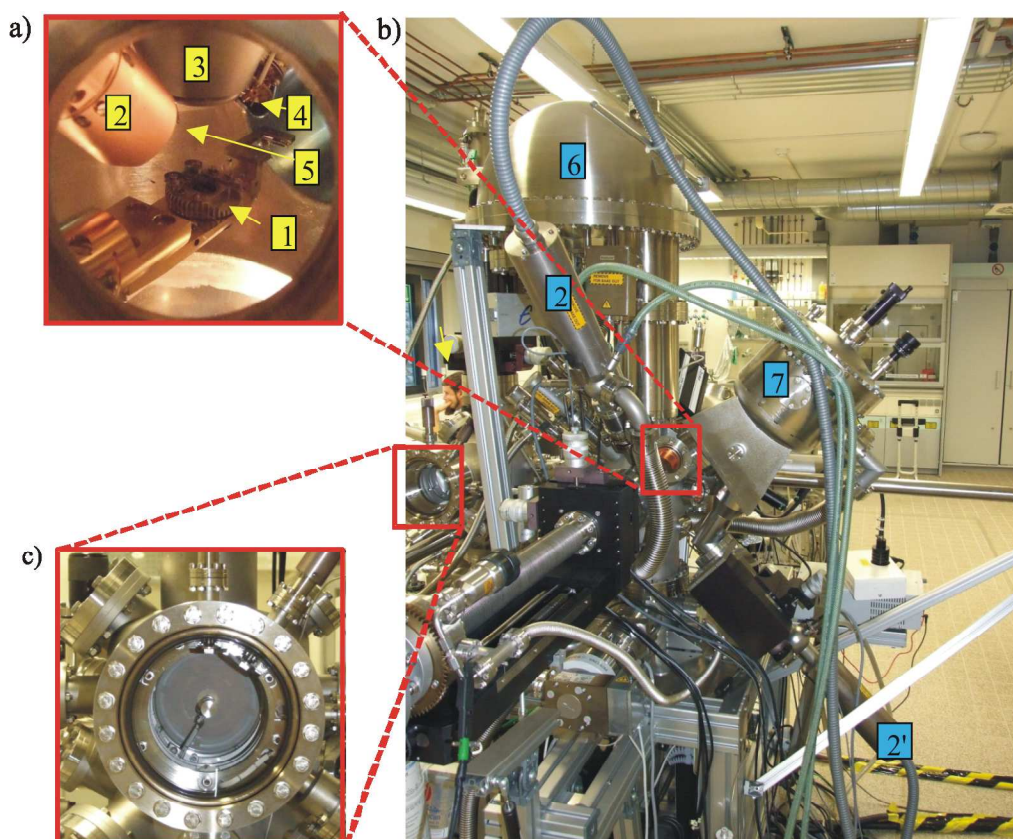
Warunki ultrawysokiej próżni eliminują możliwość kontaktu próbek z powietrzem, a przez to zmianę składu chemicznego powierzchni. Komora preparacyjna pozwala na czyszczenie próbki przez bombardowanie jonami argonu, obróbkę termiczną do 1400 K w próżni lub w atmosferze tlenu. Możliwe też jest sprawdzenie składu powierzchni próbki metodą spektroskopii Augera (AES) oraz uporządkowanie krystalograficzne atomów powierzchni-

wych metodą dyfrakcji powolnych elektronów (ErLEED 150, SPECS, rys. 12_2). W komorze mogą być wytwarzane cienkie warstwy przez naporowywanie metali na powierzchnię próbki (e-beam evaporator Focus EFM3, Omicron, rys. 12_1). Konstrukcja komory umożliwia także chłodzenie próbki za pomocą ciekłego azotu do temperatury ~ 100 K. Komora analizy (rys. 12_A) jest wyposażona w dwa źródła promieniowania rentgenowskiego (rys. 13_2; rys. 13_2') oraz źródło promieniowania ultrafioletowego (rys. 12_5).



Rys. 12. System UHV – zdjęcie 1: P – komora preparacyjna umożliwiająca czyszczenie próbek, obróbkę termiczną, nanoszenie warstw materiału, A – komora analizy umożliwiająca spektroskopię elektronów za pomocą hemisferycznego analizatora energii elektronów, STM – komora skaningowego mikroskopu tunelowego, LL – miejsce wprowadzenia próbki, 1 – źródło emisji par, 2 – analizator AES oraz LEED, 3 – analizator energii kinetycznej elektronów, 4 – lampa rentgenowska, 5 – źródło promieniowania (UPS), 6 – monochromator promieniowania rentgenowskiego

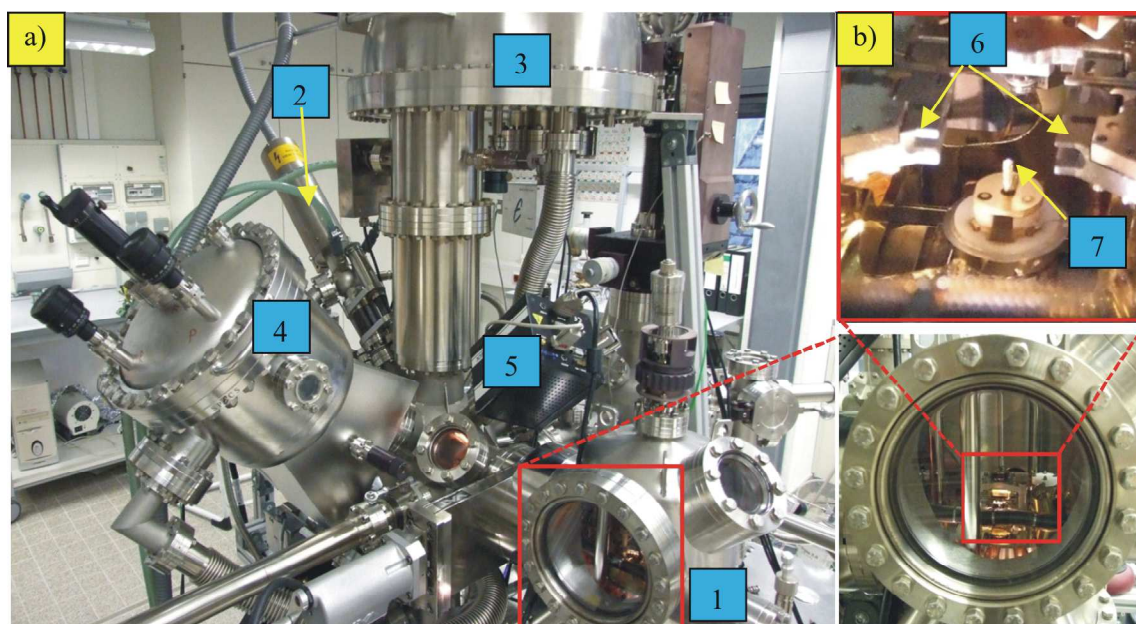
Monochromator (rys. 13_7) umożliwia uzyskiwanie widm XPS o wyższej rozdzielczości. Badana próbka była umieszczana w uchwycie umożliwiającym jej grzanie. Temperaturę próbki monitorowano za pomocą termopary dociśniętej do powierzchni kryształów. Fotelektrony wzbudzone promieniowaniem pochodzącym z lamp rentgenowskich (rys. 13_2, rys. 13_2') trafiały do analizatora energii kinetycznej (rys. 13_6), co umożliwiało rejestrację widma intensywności w funkcji energii kinetycznej. Prowadzono także badania XPS *in situ*, tj. monitorowanie stanu próbki podczas przebiegających na jej powierzchni reakcji chemicznych. Badano reakcję katalitycznego utleniania tlenku węgla oraz towarzyszące jej reakcje utleniania i redukcji tlenku ceru.



Rys. 13. System ultrawysokopróżniowy – zdjęcie 2: a) wewnątrz komory umożliwiającej analizę powierzchniową podczas reakcji (1 – powierzchnia próbki, 2 – źródło promieniowania rentgenowskiego, 3 – wejście do kolumny hemisferycznego analizatora energii elektronów, 4 – głowica spektrometru masowego umożliwiającego kontrolowanie składu atmosfery gazowej, 5 – kapilara dozująca tlen bezpośrednio na powierzchnię próbki); b) komora analizy (2' – drugie źródło promieniowania pozwalające na uzyskanie monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego, 6 – analizator energii kinetycznej elektronów, 7 – monochromator); c) wewnątrz analizatora umożliwiającego dyfrakcję powolnych elektronów (LEED) oraz spektroskopię Augera, w środku widoczne działo elektronowe oraz ekran fluorescencyjny do analizy LEED

Tlenek węgla dozowany był do komory zaworem naciekowym, a tlen docierał bezpośrednio na powierzchnię próbki specjalną kapilarą (rys. 13_5). Ciśnienia parcjalne reagentów i produktu reakcji monitorowano spektrometrem masowym, którego głowica znajdowała się w bezpośrednim sąsiedztwie próbki (rys. 13_4).

Topografię powierzchni próbek wyznaczano, stosując skaningowy mikroskop tunelowy (STM) bezpośrednio połączony z komorą analizy (rys. 12_STM; rys. 14_1). Próbka była umieszczana w uchwycie (rys. 14_6). Igła skanująca mikroskopu (rys. 14_7) była wykonana z wolframu i umieszczona pod próbką. Igłę przesuwano za pomocą elementów piezoelektrycznych, co umożliwiało analizowanie całej powierzchni próbki.

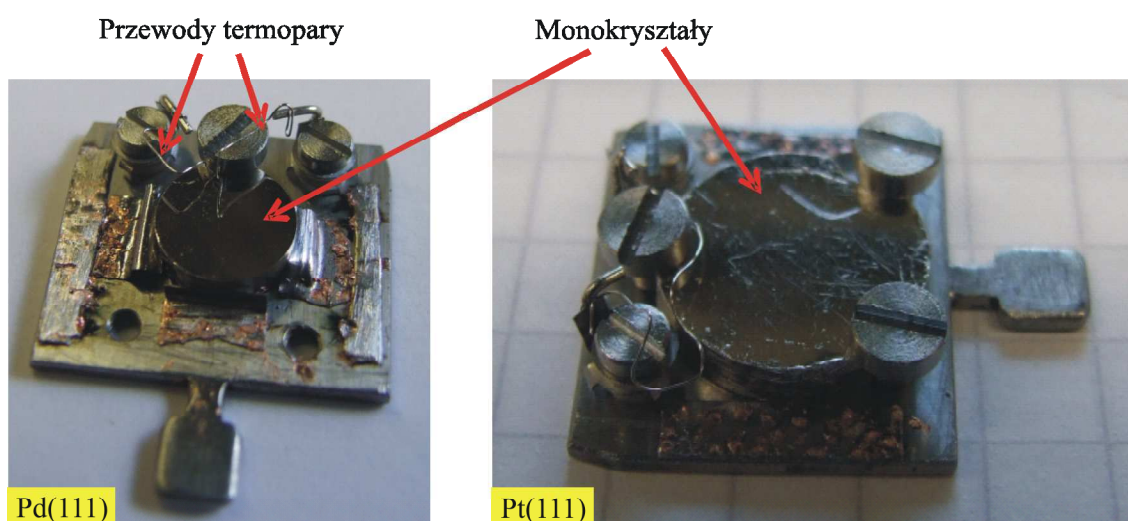


Rys. 14. System ultrawysokopróżniowy – zdjęcie 3: a) komora analizy (1 – tunelowy mikroskop skaningowy STM, 2 – lampa rentgenowska do analizy XPS, 3 – hemisferyczny analizator energii elektronów, 4 – monochromator promieniowania rentgenowskiego, 5 – kwadropolowy analizator mas (QMS)); b) wnętrze komory tunelowego mikroskopu skaningowego (6 – miejsce mocowania próbki, 7 – igła skanująca)

Większość widm XPS przedstawionych w pracy otrzymano w trybie uśredniającym (energia przejścia 10 eV; krok 0,1 eV), co wydatnie poprawia stosunek sygnału do szumu. Hemisferyczny analizator energii elektronów o średnicy 150 mm (Phoibos-150, SPECS) umożliwił jednoczesną 9-kanalową rejestrację fotoelektronów o różnych energiach. Praca wyjścia analizatora została skalibrowana z użyciem folii złota dla energii wiązania (84,0 eV) o wartości odpowiadającej przejściu Au 4f_{7/2}. Próbki wzbudzano zazwyczaj promieniowaniem monochromatycznym uzyskiwanym za pomocą lampy rentgenowskiej o podwójnej anodzie Al/Ag (XR-50M, SPECS), przy czym korzystano tylko z anody glinowej, uzyskując fotony o energii 1486,6 eV. Otrzymane widma były analizowane i przetwarzane za pomocą pakietu CasaXPS [60].

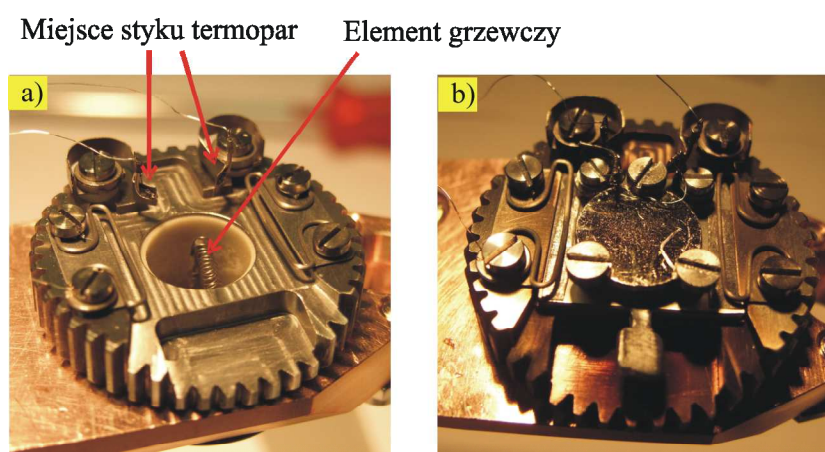
2.2. Monokryształy Pt(111), Pd(111) i Cu(111)

W badaniach użyto trzech monokryształów w postaci dysków o grubości 2 mm i średnicach 10,00; 10,00 oraz 7,25 mm dla, odpowiednio, Pt(111), Cu(111) oraz Pd(111). Kryształy zostały zamontowane na molibdenowej płytce umożliwiającej transfer wewnątrz aparatu. Zdjęcia kryształów przedstawiono na rys. 15 i rys. 16b. Do powierzchni każdego z kryształów została dociśnięta termopara typu K, co zapewniało dokładną kontrolę temperatury kryształu.



Rys. 15. Zdjęcia monokryształów Pt(111) oraz Pd(111)

Na rysunku 16 przedstawiono zdjęcia pustego uchwytu oraz po wsunięciu płytki z monokryształem.



Rys. 16. Zdjęcie uchwytu próbki: a) pusty uchwyt (strzałki wskazują miejsce połączenia termopar z płytką transferową oraz element grzewczy); b) uchwyt wraz z próbką – monokryształem Pt(111)

2.3. Oznaczanie stopnia utlenienia ceru w CeO_x metodą XPS

Spektrum XPS Ce3d dla CeO_x składa się z 10 pików. Każdy pik, przy założeniu gaussowskiego kształtu, może być scharakteryzowany trzema wartościami: intensywnością, położeniem oraz szerokością połowiczną pików. Przy takich założeniach wyznaczenie stosunku $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sprowadza się do znalezienia globalnego ekstremum w przestrzeni 30 parametrów. Zadanie to z powodów praktycznych jest niewykonalne, dlatego konieczne jest powiązanie parametrów w taki sposób, by liczba niezależnych parametrów uległa znacznemu zmniejszeniu. Programem umożliwiającym wykonanie tego zadania i wykorzystywanym powszechnie

w rozplataniu widm XPS jest CasaXPS [60]. Interfejs programu nie należy do najłatwiejszych, niemniej jednak na rynku obecna jest bogata literatura autorstwa Neala Fairleya dotycząca obsługi programu [61–65].

2.4. Preparatyka układów modelowych

2.4.1. Czyszczenie kryształów

Badanie reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni platynowców wymaga zastosowania ultraczystych kryształów. W przeciwnym razie zanieczyszczenia obecne w objętości kryształu, nawet w stężeniach poniżej poziomu detekcji, mogą w wyniku procesu segregacji akumulować się w znacznych ilościach na powierzchni i wpływać na reakcję katalityczną. Dlatego istotna jest znajomość procesów i warunków termodynamicznych, przy jakich powstają i są usuwane zanieczyszczenia. Ponadto wskazana jest znajomość wpływu zanieczyszczeń na samą reakcję. Tylko wtedy możliwe jest jednoznaczne stwierdzenie wpływu oddziaływania tlenek ceru–platynowiec na katalityczną reakcję utleniania tlenku węgla.

Przegląd literatury dotyczącej badań powierzchniowych monokryształów platyny i palladu, przeprowadzony w celu znalezienia standardowej procedury czyszczenia powierzchni takich kryształów, wykazał, że procedura taka nigdy nie została sformułowana. Co prawda wielu autorów podaje tzw. standardową procedurę czyszczenia, ale jej opis jest różny nawet w publikacjach tego samego autora [66–70]. Ponadto opis procedury jest podany zazwyczaj w sposób lakoniczny, bez wyjaśnienia, dlaczego akurat takie parametry, a nie inne zostały zastosowane. Sytuacja taka skłoniła autora pracy do poszukiwania optymalnej procedury czyszczenia kryształów platyny i palladu [71].

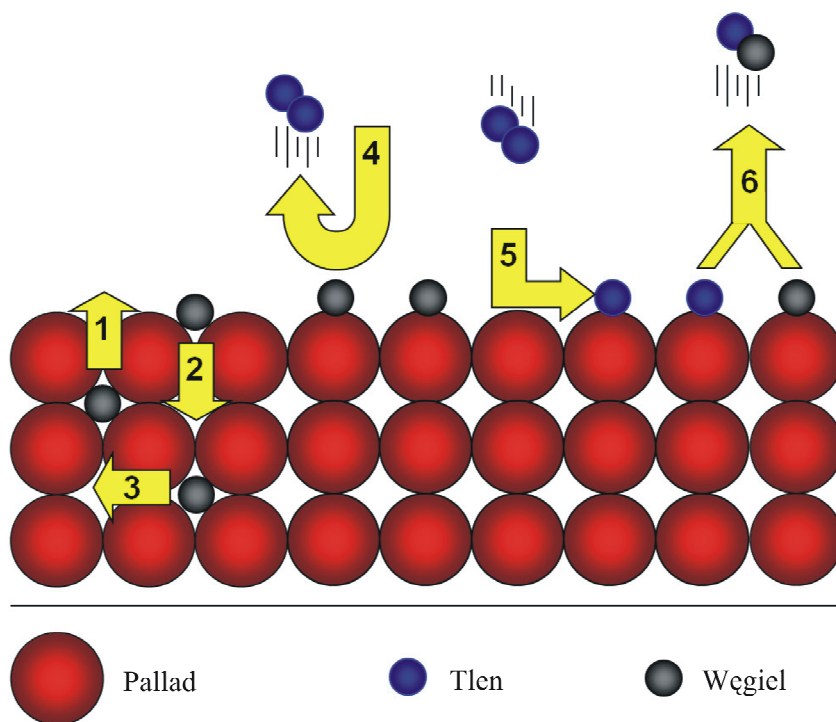
Jedyną pracą próbującą zebrać opisy czyszczenia monokryształów jest publikacja Musketa [72] podająca procedury dla 74 pierwiastków. Niestety, praca ta jest tylko zbiorem parametrów ze wskazaniem na prace źródłowe. Podobnie jak w artykułach źródłowych nie są podane przyczyny zastosowania określonych wartości parametrów czyszczenia.

Czyszczenie kryształów, ze względu na różnice fizykochemiczne pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia, jest procesem złożonym. Dlatego procedura czyszczenia powinna być ukierunkowana na usunięcie danego pierwiastka. Typowymi zanieczyszczeniami platynowców są: węgiel, siarka, krzem, wapń, chlor oraz tlen [72–75]. Węgiel i siarka mogą być usuwane przez ekspozycję kryształu na tlen w podwyższonej temperaturze, w której zachodzi utlenianie tych pierwiastków. Jednakże tym sposobem może dochodzić do zanieczyszczenia kryształu tlenem. Ponadto różne techniki badawcze wykazują różne limity detekcji zanieczyszczeń, które z kolei są zależne od typu pierwiastka stanowiącego zanieczyszczenie. Tak zwany tlen podpowierzchniowy w kryształach palladu stanowi dobry przykład problemu. Kryształ palladu, wystawiony na działanie tlenu w celu utlenienia węgla i siarki, łatwo absorbuje pod powierzchnią atomy tlenu. Tlen ten jest bardzo trudny do detekcji metodą XPS ze względu na pokrywanie się silnego sygnału Pd 3p_{3/2} ze słabym O1s. Zatem usunięcie jednego zanieczyszczenia może prowadzić do wytworzenia wtórnego zanieczyszczenia, które jest bardzo trudne do wykrycia standardową techniką powierzchniową. Zanieczyszczenie tlenem podpowierzchniowym silnie wpływa na właściwości katalityczne palladu. Badacz

przeprowadzający bez głębszego zrozumienia standardową procedurę czyszczenia jest narażony na pominięcie dodatkowego czynnika modyfikującego wyniki badań. Nadto początkowo czysty kryształ może ulec zanieczyszczeniu tlenem w czasie prowadzenia badań.

Kolejnym efektem zaobserwowanym podczas badań jest rozróżnienie pomiędzy dwoma stanami czystej powierzchni. Możliwe jest stosunkowo łatwe otrzymanie czystej powierzchni kryształu, która nie jest w równowadze chemicznej z objętością kryształu. W wyniku braku równowagi chemicznej istnieje możliwość segregacji atomów z wnętrza kryształu na oczyszczoną powierzchnię. Dużo trudniejsze jest obniżenie zawartości zanieczyszczenia w całym kryształcie do takiego stopnia, przy którym czysta powierzchnia znajduje się w stanie równowagi chemicznej z objętością kryształu. Proces segregacji jest aktywowany termicznie, dlatego w niskich temperaturach oczyszczona powierzchnia znajduje się w stanie metastabilnym i pozostaje czysta.

Na rysunku 17 przedstawiono schemat procesu oczyszczania kryształu palladu przez utlenianie zanieczyszczeń do produktów gazowych na przykładzie węgla.



Rys. 17. Procesy cząstkowe w trakcie usuwania zanieczyszczeń z monokryształu przez utlenianie na przykładzie palladu zanieczyszczonego węglem: 1 – segregacja węgla na powierzchnię palladu, 2 – rozpuszczanie węgla w objętości kryształu palladu, 3 – dyfuzja międzywęzłowa atomu węgla, 4 – blokowanie miejsca adsorpcyjnego przez węgiel, uniemożliwiające adsorpcję molekuly tlenu, 5 – dysocjatywna adsorpcja tlenu na palladzie, 6 – reakcja utleniania węgla do tlenku węgla

W celu obniżenia zawartości węgla w kryształach palladu można go wygrzewać w atmosferze tlenu. Atom węgla, by móc ulec utlenieniu, musi dyfundować w ciele stałym (rys. 17_3) do powierzchni, następnie segregować na powierzchnię (rys. 17_1), gdzie w wyniku procesu katalitycznego utleniania (rys. 17_6) przechodzi w produkt gazowy. Szybkość całego procesu determinuje jego najwolniejszy etap. Segregacja, dyfuzja w ciele stałym oraz dyfuzja powierzch-

niowa są procesami aktywowanymi termicznie, zatem podwyższanie temperatury zwiększa szybkość tych procesów cząstkowych. Zwiększeniu szybkości reakcji powierzchniowej utleniania węgla do tlenku węgla sprzyja zwiększenie ciśnienia parcjalego tlenu. Natomiast stężenie powierzchniowe węgla zmniejsza się wraz z podnoszeniem temperatury kryształu. Zatem dla danego ciśnienia parcjalego tlenu i stężenia węgla w objętości kryształu istnieje pewna temperatura optymalna, przy której proces czyszczenia kryształu przebiega najszybciej.

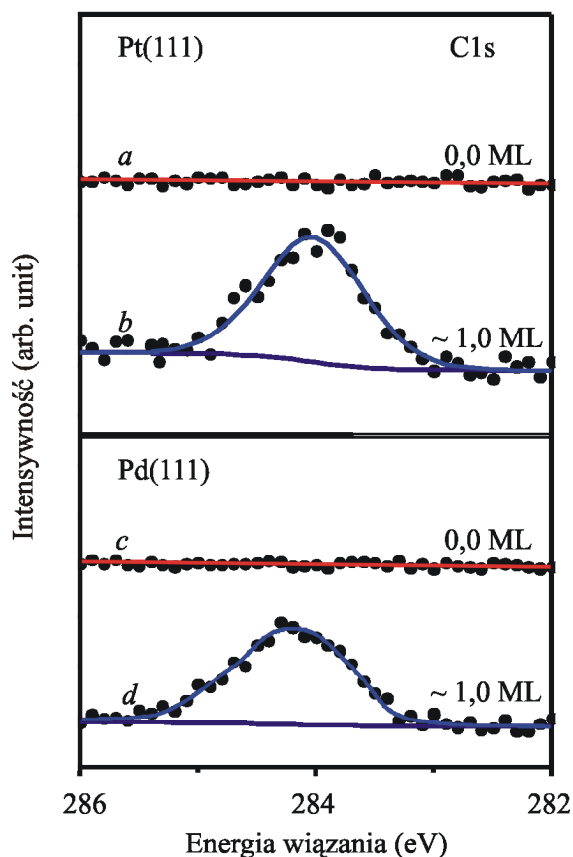
Blokowanie miejsc adsorpcyjnych tlenu przez węgiel lub inne zanieczyszczenie może doprowadzić do zatrzymania reakcji utleniania. W takim wypadku długotrwałe przetrzymywanie kryształu w atmosferze tlenu nie będzie prowadziło do jego oczyszczenia. Dlatego zaleca się prowadzenie procesu utleniania naprzemiennie z bombardowaniem powierzchni jonami argonu w celu usunięcia zanieczyszczeń.

W literaturze powszechnie występuje sposób oczyszczania powierzchni przez tzw. *flash*, tj. gwałtowne podgrzanie kryształu do wysokiej temperatury (np. do 1300 K) i następne szybkie schłodzenie. Zabieg taki, oprócz desorpcji substancji zaadsorbowanych na powierzchni, prowadzi do rozpuszczenia węgla w objętości kryształu. Szybkie schłodzenie zapobiega ponownej segregacji węgla na powierzchnię. Segregacja jest aktywowana termicznie i w niskich temperaturach przebiega bardzo powoli. Zatem możliwe jest otrzymanie powierzchni czystej, jednak metastabilnej pod względem termodynamicznym. Niemniej jednak, w zależności od zawartości węgla w kryształach, jest następnie obserwowany powolny proces segregacji węgla w temperaturze pokojowej. Wraz ze wzrostem temperatury proces ten ulega przyspieszeniu. W warunkach prowadzenia reakcji utleniania tlenku węgla (temperatury powyżej 400 K) szybkość procesu segregacji jest na tyle duża, że nie można go pominąć w badaniach. Dlatego celowe jest obniżenie zawartości węgla w kryształach do możliwie niskiego poziomu, tak żeby w warunkach równowagi chemicznej stężenie powierzchniowe węgla było możliwie małe. Oprócz ogólnych zaleceń dotyczących czyszczenia kryształów potrzebne jest monitorowanie stężenia węgla w kryształach. Niestety, stężenia objętościowe węgla, o których mowa, znajdują się poniżej poziomu detekcji technik powierzchniowych. W niniejszej pracy do szacowania i monitorowania procesu oczyszczania kryształu z węgla wykorzystano teorię segregacji zanieczyszczeń. Na podstawie równania McLeana (2) można przewidywać, że wraz z obniżaniem zawartości węgla w objętości kryształu maleje powierzchniowe stężenie tego pierwiastka. Podczas wzrostu temperatury kryształu węgiel znajdujący się na powierzchni powinien ulegać rozpuszczeniu. Zakładając, że w podwyższonych temperaturach równowaga między powierzchnią kryształu a jego objętością ustala się szybko, można wykreślić zależność stężenia powierzchniowego od temperatury. Z takiej zależności z kolei można na podstawie równania McLeana wyznaczyć stężenie objętościowe węgla.

2.4.2. Analiza ilościowa zawartości węgla w monokryształach Pt(111) i Pd(111)

Ze względów praktycznych nie jest wykonalne całkowite oczyszczenie objętości kryształów Pt(111) oraz Pd(111) z węgla. Dlatego, zależnie od temperatury, początkowo

czyste powierzchnie ulegają ponownemu zanieczyszczeniu węglem. Rysunek 18 przedstawia widma C1s węgla w układach C/Pt(111) oraz C/Pd(111) przetrzymywanych przez kilka dni w warunkach ultrawysokiej próżni.



Rys. 18. Sygnał C1s węgla w układach C/Pt(111) oraz C/Pd(111) w wyniku segregacji: *a* – czysta powierzchnia kryształu platyny Pt(111) tuż po procesie czyszczenia, *b* – ta sama powierzchnia po kilku dniach przetrzymywania w próżni w temperaturze pokojowej, *c* – czysta powierzchnia kryształu palladu Pd(111) tuż po procesie czyszczenia, *d* – ta sama powierzchnia po kilku dniach przetrzymywania w próżni w temperaturze pokojowej; pomimo początkowego braku zanieczyszczeń kryształy ulegają istotnemu zanieczyszczeniu w warunkach wysokiej próżni [71]

W temperaturze pokojowej początkowo czyste powierzchnie (rys. 18_*a*, *c*) pokrywają się znaczącą ilością węgla (rys. 18_*b*, *d*).

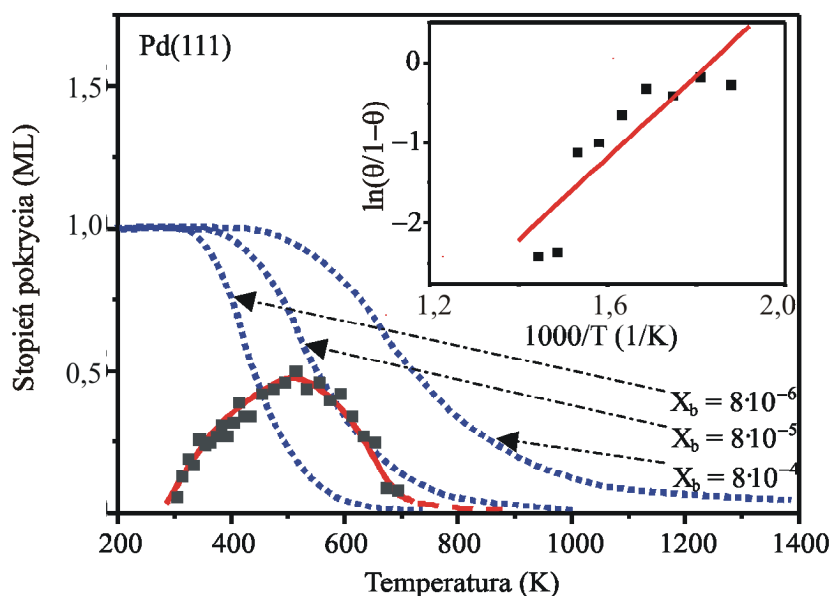
Równanie Langmuira–McLeana [76] opisuje stan równowagi pomiędzy substancją rozpuszczoną w objętości kryształu i obecną na powierzchni:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{X_b}{1-X_b} e^{\frac{-\Delta G_s}{RT}} \quad (2)$$

gdzie: θ – stopień pokrycia powierzchni substancją znajdującą się na powierzchni kryształu; X_b – ułamek molowy substancji znajdującej się w objętości kryształu; ΔG_s – entalpia swobodna segregacji; R – uniwersalna stała gazowa; T – temperatura bezwzględna.

Z równania wynika, że otrzymanie czystej, wolnej od węgla i stabilnej termodynamicznie powierzchni jest możliwe tylko przy zerowym stężeniu węgla w objętości kryształu, co ze względów praktycznych nie jest możliwe. Dodatkowo, z powodu ujemnego znaku wartości entalpii swobodnej segregacji węgla, równowagowe stężenie powierzchniowe węgla będzie tym większe, im niższa będzie temperatura kryształu.

Warto tutaj zauważyć, że szybkość segregacji maleje z temperaturą kryształu. Możliwe jest zatem zamrożenie procesu segregacji i utrzymywanie niestabilnych termodynamicznie, ale za to czystych powierzchni przez pożądaną czas. Biorąc pod uwagę powyższe, wychodząc od czystej powierzchni w temperaturze pokojowej i zwiększając stopniowo temperaturę kryształu, można się spodziewać początkowego wzrostu stężenia powierzchniowego węgla, a następnie jego spadku. Powodem wzrostu stężenia jest zwiększenie szybkości segregacji wraz z temperaturą, a powodem spadku – obniżanie równowagowej wartości stężenia powierzchniowego węgla wraz z temperaturą. Na rysunku 19 (czerwona linia) przedstawiono eksperymentalną zależność stopnia pokrycia węglem Pd(111) od temperatury. Stopień pokrycia wyznaczono, normalizując sygnał XPS C1s węgla względem sygnału XPS C1s czystej powierzchni Pd(111) wysyczonej tlenkiem węgla, dla której stopień pokrycia tlenkiem węgla θ_{CO} wynosi 0,5 ML. Liczba atomów palladu dla Pd(111), którą można uważać za liczbę miejsc adsorpcyjnych, jest równa $7,63 \cdot 10^{18}/m^2$. Proces rozpoczęto w temperaturze pokojowej. Każdy punkt pomiarowy był wyznaczany *in situ* metodą XPS w stałej temperaturze w czasie 4 minut. Po zarejestrowaniu widma XPS temperatura była podnoszona do kolejnej wartości w czasie około 6 minut.



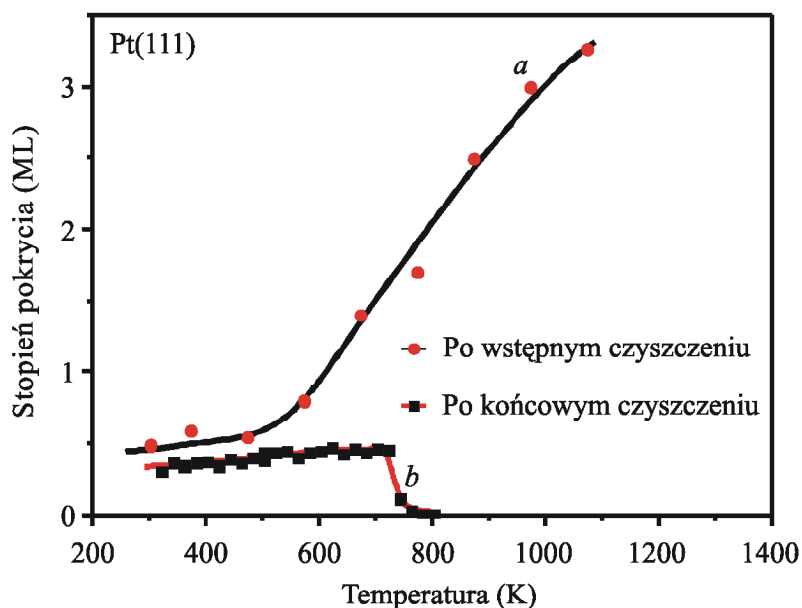
Rys. 19. Zależność segregacji węgla od temperatury dla Pd(111); niebieskie linie punktowe odpowiadają równowagowym stopniom pokrycia wyliczonym na podstawie równania Langmuira–McLeana dla wartości ułamków molowych węgla X_b podanych na rysunku; wstawka przedstawia logarytmiczną zależność stopnia pokrycia węgla od odwrotności temperatury [71]; stopień pokrycia powierzchni węglem został wyznaczony na podstawie sygnału XPS C1s znormalizowanego względem sygnału C1s powierzchni Pd(111) wysyczonej tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej ($\theta_{CO} = 0,5$ ML)

Zgodnie z oczekiwaniami stopień pokrycia powierzchni Pd(111) węglem początkowo wzrasta w funkcji temperatury i czasu, co świadczy o tym, że w temperaturze pokojowej objętość kryształu jest przesycona węglem i nie znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej z powierzchnią. Stopień pokrycia osiąga maksymalną wartość w temperaturze ~513 K, powyżej której maleje aż do granicy oznaczalności metodą XPS. Wskazuje to, że w temperaturach powyżej ~513 K objętość kryształu Pd(111) jest nienasycona względem węgla występującego na powierzchni. Dlatego w układzie, w wyniku jego zmierzania do stanu równowagi, następuje obniżenie wartości stężenia powierzchniowego węgla.

Zakładając, że stany próbki powyżej ~513 K odpowiadają równowadze termodynamicznej, można wyznaczyć wartości entalpii swobodnej segregacji ΔG_s węgla dla kryształu Pd(111). W celu określenia parametru ΔG_s występującego w równaniu (2) wygodnie jest przedstawić punkty w postaci zlinearyzowanej, dopasować równanie prostej metodą najmniejszych kwadratów, a następnie ze współczynnika kierunkowego prostej wyodrębnić ΔG_s . Wstawka z rysunku 19 przedstawia punkty eksperymentalne w układzie Arrheniusa. Wyznaczona entalpia swobodna segregacji węgla ΔG_s dla kryształu Pd(111) wynosi -44 ± 9 kJ/mol. Wartość ta jest zgodna z danymi literaturowymi [73]. Wyznaczona wartość stężenia węgla objętościowego wynosi ~0,008%at. Należy zauważyć, że zależność liniowa słabo opisuje punkty eksperymentalne, które zauważalnie układają się w krzywą. Przyczyną są najprawdopodobniej zbyt uproszczone założenia modelu Langmuira–McLeana, takie jak brak oddziaływań pomiędzy atomami zaadsorbowanymi na powierzchni. W rzeczywistości oddziaływania takie występują i sprawiają, że entalpia swobodna segregacji jest funkcją stężenia powierzchniowego [77]. Dlatego założenia modelu Langmuira–McLeana są najlepiej spełnione dla niskich wartości stopnia pokrycia, dla których wartości oddziaływań między zaadsorbowanymi atomami są niewielkie. Model ten zabrania również segregacji węgla wielowarstwowego, obserwowanej (rys. 20) w przypadku kryształu Pt(111). Jednakże zaletą omawianego modelu jest możliwość łatwego oszacowania, a przez to monitorowania stężenia w objętości monokryształu. Na rysunku 19 linią niebieską przerywaną przedstawiono trzy krzywe teoretyczne wyznaczone z równania (2) dla entalpii swobodnej segregacji równej -43 kJ/mol i stężeń węgla w objętości kryształu wynoszących, odpowiednio, 0,08; 0,008; 0,0008%at. Krzywe te przedstawiają zależność równowagowego stopnia pokrycia węglem powierzchni kryształu od temperatury. W podanym tu przykładzie nie jest istotna rzeczywista wartość stężenia węgla w objętości kryształu, ale możliwość monitorowania jego zawartości. Nawet przyjęcie błędnych, ale stałych wartości ΔG_s oraz upraszczających założeń modelu Langmuira–McLeana umożliwia monitorowanie postępu czyszczenia kryształu lub też względne porównanie czystości dwóch różnych kryształów. Dlatego w niniejszych badaniach zrezygnowano z zastosowania bardziej wyrafinowanych modeli segregacji [78].

W przypadku Pt(111) liczba powierzchniowych atomów platyny, które można uważać za miejsca adsorpcyjne, wynosi $7,50 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$. Dla badanego zakresu temperatury (rys. 20_a) krzywa dla wstępnie oczyszczonego kryształu Pt(111), w przeciwieństwie do krzywej dla kryształu Pd(111), nie wykazywała maksimum. Według danych literaturowych rozpuszczalność węgla w platynie w temperaturze 993 K jest około pięciu razy mniejsza niż w palladzie i wynosi 0,6%at. [73]. Ze względu na brak maksimum krzywej *a* z rys. 20 można jedynie

wyznaczyć dolny limit stężenia w objętości kryształu Pt(111). Stężenie to jest większe niż 0,6%at. W celu obniżenia stężenia węgla w objętości kryształu zastosowano dalsze wygrzewanie w atmosferze tlenu ($p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar; $T = 773$ K) naprzemiennie z bombardowaniem jonami argonu przez około 15 dni. Po tym procesie jest osiągnięty maksymalny stopień pokrycia, na co wskazuje maksimum krzywej *b* z rys. 20. W przeciwieństwie do kryształu Pd(111) zastosowanie w tym przypadku modelu Langmuira–McLeana napotyka problemy.



Rys. 20. Zależność segregacji węgla od temperatury dla Pt(111); stopień pokrycia powierzchni węglem został wyznaczony na podstawie sygnału XPS C1s znormalizowanego względem sygnału C1s powierzchni Pt(111) wysyconej tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej ($\theta_{CO} = 0,5$ ML) [71]

Wyznaczona entalpia swobodna segregacji węgla jest nierealistycznie duża (~300 kJ/mol), co prowadzi do bardzo małych stężeń objętościowych. Inni badacze napotkali ten sam problem [79]. Gwałtowny spadek stężenia powierzchniowego węgla wraz z temperaturą można opisać modelem Bragga–Williamsa [73]. Niemniej jednak, podobnie jak to było w przypadku kryształu Pd(111), w niniejszych badaniach zrezygnowano z zastosowania bardziej wyrafinowanych modeli i na podstawie położenia maksimum krzywej *b* (rys. 20; $T = 723$ K) oszacowano jedynie stężenie węgla w kryształce, wynoszące 0,09%at. Oszacowania dokonano na podstawie danych o rozpuszczalności węgla w platynie podanych przez Hamiltona i Blakelya w pracy [73].

W dotychczasowym rozumowaniu (rys. 18) zakładano, że węgiel pojawiający się na powierzchni kryształów Pd(111) oraz Pt(111) jest wyłącznie rezultatem segregacji z wnętrza kryształu. Jednakże innym sposobem powstawania węgla na powierzchni kryształów może być odwodornienie węglowodorów obecnych w gazach reszkowych komory próżniowej. Węglowodorem powszechnie spotykanym w systemach wysokopróżniowych jest metan, jednakże w mniejszych stężeniach są obecne również wyższe węglowodory. Odwodornienie węglo-

wodorów jest zjawiskiem złożonym, specyficznym zarówno dla danej powierzchni krystalograficznej, jak i węglowodoru, zachodzącym zazwyczaj w podwyższonych temperaturach [80–83]. Dla przykładu Avery i Sheppard [84] stwierdzili, że węgiel atomowy może tworzyć się na powierzchni Pt(111) w wyniku rozkładu butenu w temperaturze powyżej 500 K. Na płaszczyznach o innej orientacji krystalograficznej, np. Pt(210), odwodornienie węglowodorów alifatycznych do węgla atomowego występuje powyżej 700 K [85].

Na powierzchni palladu również następuje rozkład i odwodornienie węglowodorów. Rozkład węglowodorów wyższych do produktów zawierających tylko jeden atom węgla występuje w podwyższonych temperaturach podobnie jak na powierzchni Pt(111) [86–89]. Dlatego możliwe jest powstawanie tym sposobem powierzchniowego węgla atomowego.

Odwodornienie węglowodorów, pomimo że w podwyższonych temperaturach termodynamicznie możliwe, nie jest znaczącym źródłem zanieczyszczenia powierzchni monokryształów. Za stwierdzeniem tym przemawia brak znaczących sygnałów pochodzących od węglowodorów w widmie gazów resztkowych monitorowanych za pomocą spektrometrii masowej. Wzrost intensywności sygnału XPS C1s (rys. 18) był obserwowany w temperaturze pokojowej. Niska temperatura wyklucza możliwość całkowitego odwodornienia. Trzeba także zauważyć, że jeżeli powstawanie węgla z węglowodorów na powierzchni występuje w podwyższonych temperaturach, to nie przeszkadza w oznaczaniu zawartości węgla w monokryształach, pod warunkiem że proces ten jest wolniejszy od rozpuszczania się węgla w objętości kryształu. Warunek ten jest spełniony przy niskich wartościach ciśnień parcyjnych węglowodorów i wysokiej temperaturze powierzchni kryształu.

Pomimo stosowania ekspozycji na tlenek węgla w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych ($p_{CO} = 10^{-10}$ – 10^{-5} mbar) i temperatur (100–800 K) nie obserwowano wpływu oddziaływania tlenku węgla na szybkość pojawiania się węgla na powierzchni monokryształów Pt(111) oraz Pd(111). Doniesienia literaturowe również nie wskazują, by był możliwy rozkład tlenku węgla do węgla w warunkach termodynamicznych występujących w niniejszych badaniach. Dlatego wykluczono tę drogę jako możliwą przyczynę powstawania węgla na powierzchni monokryształów.

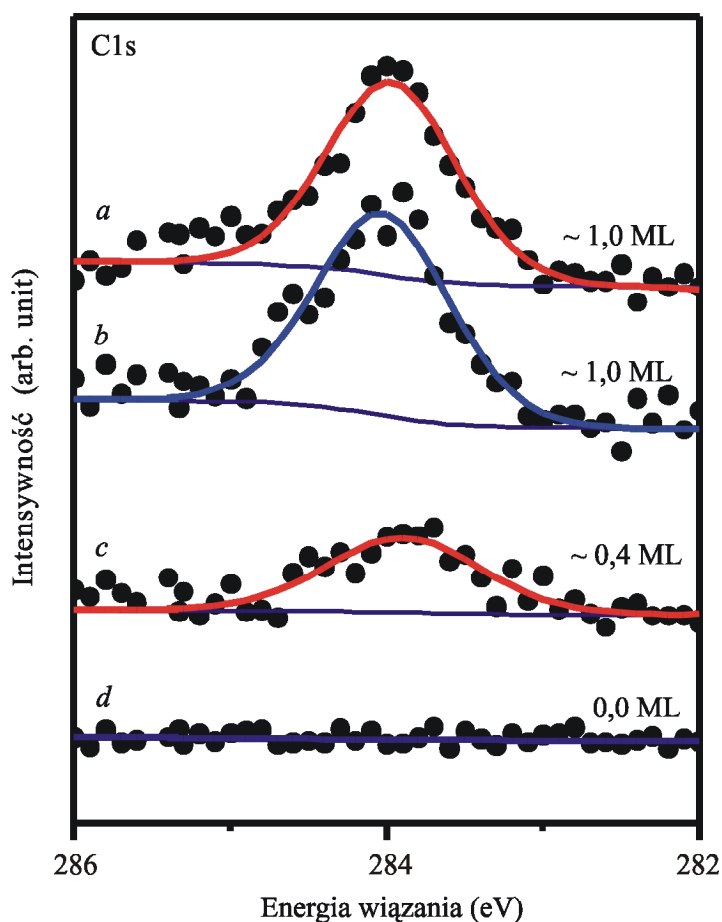
2.4.3. Sposoby obniżania zawartości węgla w monokryształach

Usunięcie węgla obecnego na powierzchni kryształu w wyniku procesu segregacji możliwe jest przez jego utlenienie do gazowego produktu. Innym sposobem jest bombardowanie powierzchni kryształu jonami argonu. Bombardowanie jonami argonu będzie prowadziło do obniżania zawartości węgla w kryształach wyłącznie w przypadku, gdy stężenie powierzchniowe węgla będzie wyższe niż stężenie objętościowe. W badaniach skupiono się na usuwaniu węgla przez utlenianie jako na bardziej efektywnej i łatwiejszej do kontrolowania metodzie.

Podczas czyszczenia monokryształu atomy węgla dyfundują do powierzchni (rys. 17_3), a następnie segregują na nią (rys. 17_1). Jeżeli temperatura kryształu jest wysoka, atomy węgla obecne na powierzchni mogą ulec reakcji utleniania (rys. 17_6) przebiegającej według mecha-

nizmu Langmuira–Hinshelwooda. Produktem reakcji może być tlenek węgla lub ditlenek węgla [90]. Węgiel obecny na powierzchni blokuje miejsca adsorpcyjne niezbędne do dysocjatywnej adsorpcji tlenu (rys. 17_4), dlatego węgiel inhibituje reakcję utleniania.

Na rysunku 21 przedstawiono sygnały XPS C1s powierzchni Pt(111) o stopniu pokrycia węglem wynoszącym, odpowiednio, $\sim 1,0$ oraz $0,4$. Obie powierzchnie były następnie poddane działaniu tlenu (180 L) w temperaturze 473 K . Można zauważyć, że intensywność sygnału C1s powierzchni pokrytej całkowicie węglem (rys. 21_a, b) się nie zmieniła. Natomiast węgiel obecny na powierzchni częściowo pokrytej węglem (rys. 21_c) uległ całkowitemu utlenieniu (rys. 21_d) pomimo względnie niskiej temperatury.



Rys. 21. Inhibicja reakcji utleniania węgla przez blokowanie miejsc adsorpcyjnych tlenu na powierzchni Pt(111): *a* – powierzchnia wyjściowa całkowicie pokryta węglem, *b* – ta sama powierzchnia po ekspozycji w atmosferze tlenu (180 L ; 473 K), *c* – powierzchnia wyjściowa częściowo pokryta węglem, *d* – ta sama powierzchnia po ekspozycji w atmosferze tlenu (180 L ; 473 K); tylko w przypadku powierzchni częściowo pokrytej węglem dochodzi do jego usuwania w reakcji utleniania [71]

W innym eksperymencie warstwa węgla o grubości około 3 ML , otrzymana w wyniku segregacji, została poddana ekspozycji na tlen ($p_{\text{O}_2} = 10^{-7} \text{ mbar}$) w temperaturze 993 K . Intensywność sygnału XPS C1s obserwowana *in situ* nie uległa zmianie, co świadczy, że utlenianie węgla obecnego na powierzchni Pt(111) nawet w tak wysokiej temperaturze zachodzi według mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda.

Wyniki otrzymane przez innych badaczy potwierdzają, że węgiel obecny na powierzchni Pt(111) zmniejsza współczynnik przylegania tlenu przez blokowanie miejsc adsorpcyjnych i może prowadzić do inhibitowania reakcji utleniania węgla w przypadku wysokich stopni pokrycia [90].

Szybkość wszystkich procesów cząstkowych przedstawionych na rys. 17 jest funkcją temperatury. Ogólnie można stwierdzić, że szybkości procesów dyfuzji, segregacji, reakcji utleniania węgla i desorpcji produktu rosną wraz z temperaturą. Natomiast współczynnik przylegania tlenu oraz równowagowe stężenie powierzchniowe węgla maleją z temperaturą, co przekłada się na spadek szybkości procesu utleniania węgla. Równowagowe stężenie powierzchniowe węgla jest również zależne od stężenia tego pierwiastka w czyszczonym kryształ. Zależnie od temperatury można otrzymać różne stany równowagowe powierzchni – od powierzchni czystej do pokrytej węglem o strukturze wielowarstwowej. Jak wykazano powyżej, wysokie stopnie pokrycia węglem inhibitują reakcję jego utleniania. Z kolei przy bardzo małych stopniach pokrycia węglem reakcja jego utleniania będzie przebiegała powoli.

Biorąc pod uwagę wzajemne powiązania wymienionych procesów, można stwierdzić, że dla danego stężenia węgla w kryształach oraz danego ciśnienia parcjalego tlenu powinna istnieć optymalna temperatura, w której proces czyszczenia przebiega najefektywniej. Można również zauważyć, że wartość optymalnej temperatury powinna maleć wraz ze spadkiem stężenia węgla w kryształach. W końcu trzeba podkreślić, że każdy kryształ w zależności od procesu produkcyjnego ma inne unikatowe stężenie węgla. Dlatego nie może istnieć jedna standardowa procedura czyszczenia kryształu sprawdzająca się równie skutecznie w każdym przypadku. Zależnie od zawartości węgla w kryształach trzeba stosować inną strategię czyszczenia.

Usuwanie węgla przez utlenianie dla kryształów Pd(111) oraz Pt(111) prowadzono w temperaturze 873 K. Można zauważyć (rys. 19), że w przypadku kryształu Pd(111) wartość stężenia powierzchniowego węgla jest poniżej poziomu detekcji techniki XPS. Z równania Langmuira–McLeana (2) wynika, że stężenie powierzchniowe węgla przy jego niezerowym stężeniu w objętości kryształu nigdy nie spada do zera. Dlatego nawet powyżej 700 K są obecne na powierzchni ślady węgla, które mogą ulegać utlenieniu. Ich usunięcie powoduje zaburzenie równowagi powierzchnia–objętość kryształu, co z kolei wymusza dalszą segregację węgla. W przeciwieństwie do kryształu Pd(111) w przypadku kryształu Pt(111) w temperaturze 873 K (rys. 20_a) istnieje niebezpieczeństwo wytworzenia warstwy lub nawet wielu warstw węgla blokujących wszystkie miejsca adsorpcyjne tlenu. Taka warstwa, raz wytworzona, nie może być usunięta w procesie utleniania i wygrzewanie w atmosferze tlenu nie będzie prowadziło do obniżania zawartości zanieczyszczeń w kryształach. Można zapobiegać powstaniu szczelnej warstwy węgla przez wytworzenie takich warunków, w których utlenianie węgla będzie przebiegało szybciej niż jego segregacja. Dlatego są zalecane stosunkowo wysokie ciśnienia parcjale tlenu sięgające nawet kilku mbar [91]. Inną, bezpieczniejszą strategią czyszczenia kryształu jest przeprowadzenie procesu utleniania w takiej temperaturze, w której równowagowe stężenie węgla powierzchniowego umożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu. Temperaturę taką można łatwo wyznaczyć techniką XPS. Z charakterystyki krzywej *a* z rys. 20 można wyciągnąć wniosek, że proces utleniania powinien być prowadzony powyżej

temperatury 500 K ze względu na wyraźne przyspieszenie procesu segregacji. Różne strategie czyszczenia Pt(111) i Pd(111) wynikają głównie z różnicy wyjściowych stężeń węgla, a nie z różnych właściwości fizykochemicznych czyszczonych krysztalów.

Proces obniżania stężenia węgla w objętości krysztalu jest bardzo czasochłonny w warunkach wysokiej próżni. Dla przykładu przy ciśnieniu parcyjnym tlenu rzędu 10^{-6} mbar i przy założeniu, że każda cząsteczka tlenu uderzająca o powierzchnię krysztalu ulega dysocjatywnej adsorpcji, a następnie reakcji z węglem (ubytek 2 ML węgla na sekundę), obniżenie zawartości węgla z 1%at. do 0,008%at. zajmie 11 godzin dla krysztalu Pd(111) o grubości 2 mm. Oszacowany w ten sposób czas może być znacznie dłuższy ze względu na niską wartość współczynnika przylegania tlenu, wynoszącą np. dla Pt(111) 0,031 w temperaturze 500 K [92]. Zjawiska utleniania, segregacji i dyfuzji powierzchniowej węgla przebiegają z ograniczoną prędkością, wpływając na wydłużenie szacowanego czasu procesu. Zanieczyszczenia segregujące na powierzchnię, które nie mogą być utlenione do produktów gazowych, np. wapń, blokują miejsca adsorpcyjne, spowalniając proces czyszczenia. Dlatego wygrzewanie krysztalu w atmosferze tlenu warto przeprowadzać naprzemiennie z bombardowaniem powierzchni jonami argonu celem usunięcia takich zanieczyszczeń.

Obniżanie wartości stężenia węgla w krysztalach można osiągnąć przez bombardowanie powierzchni jonami argonu w podwyższonej temperaturze. Strategia jest analogiczna jak w przypadku procesu utleniania węgla na powierzchni krysztalu, przy czym utworzenie szczelnej warstwy węgla na powierzchni w wyniku segregacji jest wręcz wskazane. Segregacja węgla prowadzona naprzemiennie z procesem bombardowania powierzchni jonami argonu jest wysoce nieefektywna, ponieważ jest wymagane przeprowadzenie ogromnej liczby cykli, rzędu dziesiątków tysięcy, w celu obniżenia zawartości węgla o 1%at. Proces czyszczenia tym sposobem powinien być prowadzony w temperaturze odpowiadającej największej szybkości segregacji węgla oraz największemu powierzchniowemu stężeniu tego pierwiastka w stanie równowagi. Zależności z rys. 19 oraz z rys. 20 pozwalają oszacować taką temperaturę. W przypadku krysztalu Pd(111) powinna ona zawierać się w przedziale 600–650 K, a w przypadku krysztalu Pt(111) powinna być większa niż 1073 K. Należy również podkreślić, że powyżej temperatury 700 K czyszczenie krysztalu Pd(111) tym sposobem jest niecelowe ze względu na bliskie zera stężenie powierzchniowe węgla. Dlatego w wyniku bombardowania powierzchni jonami argonu będą usuwane tylko atomy palladu. Podobnie jak w przypadku prowadzenia procesu przez utlenianie, optymalna temperatura podczas bombardowania powierzchni jonami argonu będzie zależała od stężenia węgla w objętości krysztalu.

2.4.4. Tlen podpowierzchniowy w Pd(111) i Pt(111)

Wygrzewanie w atmosferze tlenu, stosowane do obniżenia zawartości węgla w krysztalach, może prowadzić do wytworzenia fazy, w której atomy tlenu zajmują luki międzyatomowe bezpośrednio pod powierzchnią Pt(111) lub Pd(111). Faza ta będzie nazywana w pracy tlenem podpowierzchniowym (ang. *subsurface oxygen*). Tlen podpowierzchniowy może wpływać na właściwości fizykochemiczne powierzchni monokrysztalów, np. może ob-

nizać katalityczną aktywność w reakcji utleniania tlenku węgla [93–94]. Szczególnie pallad jest podatny na tworzenie tlenu podpowierzchniowego. Nawet ekspozycja w łagodnych warunkach (40 L; $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar; $T = 523$ K) prowadzi do jego utworzenia. Dodatkowo w przypadku palladu detekcja tej fazy jest problematyczna ze względu na pokrywanie się silnego sygnału Pd $3p_{3/2}$ ze słabym O1s w widmie XPS [95]. Warunki termodynamiczne wymagane do oczyszczania kryształu palladu z węgla przez utlenianie są wystarczające do utworzenia fazy tlenu podpowierzchniowego. Dlatego w końcowej fazie czyszczenia kryształu niezbędne jest jego wygrzanie w warunkach wysokiej próżni, w temperaturze powyżej 1123 K, co powoduje rozkład termiczny tlenu podpowierzchniowego [96]. Tworzenie faz tlenku palladu przy ciśnieniach poniżej 10^{-5} mbar jest mało prawdopodobne [95, 97]. Nawet ekspozycje przy wyższych ciśnieniach parcjalnych tlenu (15 minut; $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-2}$ mbar; $T = 573$ K) nie prowadzą do tworzenia fazy PdO w znacznych ilościach [91]. Niemniej jednak wyniki innych badań [98] wskazują, że w podobnych warunkach (20 minut ekspozycji; $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-2}$ mbar; $T = 400$ K) może powstać film PdO, którego obecność potwierdzono techniką XPS. Faza PdO jest znacznie mniej stabilna termicznie niż tlen podpowierzchniowy. Badania TDS (ang. *Thermal Desorption Spectroscopy*) wskazują, że jej rozkład następuje w temperaturze ~ 720 K [98]. Dlatego końcowy etap czyszczenia kryształu, obejmujący wygrzewanie w 1123 K, zapewni rozkład tej fazy w przypadku jej utworzenia.

W przypadku monokryształu Pt(111) do wytworzenia tlenu podpowierzchniowego są wymagane ostrzejsze warunki temperaturowe ($p_{\text{O}_2} > 10^{-8}$ mbar; $T = 900$ K). Ponadto sygnał O1s nie pokrywa się z sygnałem pochodzącym od platyny, co zapewnia w przypadku utworzenia tej fazy łatwą jej detekcję techniką XPS. Usunięcie tlenu podpowierzchniowego gwarantuje wygrzewanie kryształu w temperaturze powyżej 1250 K, w warunkach wysokiej próżni [99].

2.4.5. Usuwanie zaadsorbowanych gazów z Pd(111) i Pt(111)

Powierzchnie kryształów Pt(111) i Pd(111) w wielu zastosowaniach nie mogą być uważane za czyste, jeżeli są pokryte zaadsorbowanymi gazami, takimi jak tlenek węgla oraz tlen. Tlenek węgla może być stosunkowo łatwo zdesorbowany termicznie przez ogrzanie kryształu do temperatury ~ 350 K i ~ 400 K dla, odpowiednio, Pt(111) i Pd(111) [100–101]. Tlen zaadsorbowany na powierzchni kryształów Pt(111) i Pd(111), ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę desorpcji, wygodniej jest poddać reakcji z tlenkiem węgla, która zachodzi nawet w temperaturze pokojowej [102–103]. Tlenek węgla występuje powszechnie w gazach resztkowych, więc często nie ma nawet potrzeby dozowania tego gazu do komory preparacyjnej. Zakończenie reakcji można łatwo stwierdzić techniką XPS przez obecność sygnału C1s pochodzącego od zaadsorbowanego tlenku węgla. Następnie wystarczy podgrzać kryształ do temperatury 600 K w celu desorpcji tlenku węgla.

2.4.6. Wapń jako zanieczyszczenie Pt(111)

W czasie badań zaobserwowano, że długotrwałe wygrzewanie kryształu Pt(111) w temperaturze 1073 K prowadzi do segregacji wapnia, którego obecność stwierdzono metodą XPS. Jednakże kilka cykli wygrzewania naprzemiennie z bombardowaniem jonami argonu spowodowało zanik segregacji wapnia i redukcję jego sygnału poniżej poziomu detekcji.

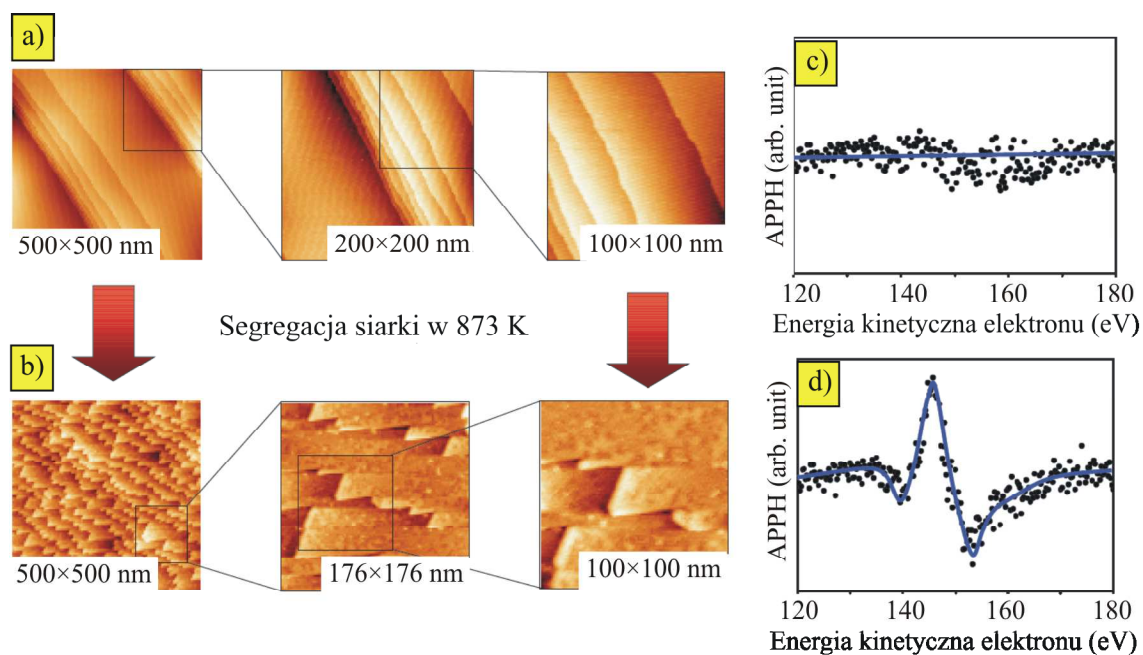
2.4.7. Siarka jako zanieczyszczenie monokryształów Pt(111) i Pd(111)

Wygrzewanie monokryształów Pt(111) oraz Pd(111) zanieczyszczonych nawet śladowymi ilościami siarki prowadzi do jej segregacji i występowania na powierzchni w znacznych ilościach. Siarka jest znaną trucizną zarówno katalizatorów palladowych, jak i platynowych [104–110]. Obecność siarki na powierzchni kryształów silnie wpływa na ich właściwości fizykochemiczne (np. współczynnik przylegania tlenu) przez blokowanie miejsc adsorpcyjnych oraz zaburzającą strukturę elektronową miejsc adsorpcyjnych do nich przyległych [75, 90].

Segregacja siarki w przypadku Pd(111) występuje w temperaturach powyżej 700 K, przy czym większość atomów siarki (> 75%) występuje na powierzchni, a pozostała część zajmuje miejsca podpowierzchniowe. Maksymalny stopień pokrycia otrzymany w wyniku segregacji oszacowany techniką AES wynosi 0,25 ML. Badania STM pokazują, że siarka tworzy cztery różne struktury na powierzchni Pd(111). Co więcej, jej obecność powoduje zmianę kształtu tarasów palladu na charakterystyczną strukturę zygzakowatą [111]. Na rysunku 22 przedstawiono wpływ segregacji siarki na topografię powierzchni monokryształu Pd(111) uzyskanej techniką STM. W wyniku segregacji siarki w temperaturze 873 K zaobserwowano drastyczną zmianę topografii tarasów palladu na charakterystyczną strukturę zygzakowatą. Widma uzyskane techniką Augera (rys. 22c, d) przedstawiają sygnał siarki. Usunięcie siarki powoduje powrót topografii do poprzedniego stanu.

Najgęściej upakowaną strukturą siarki na powierzchni Pd(111) jest $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})R30^\circ$. Odpowiada ona stopniowi pokrycia równemu 0,33 ML. Atomy siarki w takiej strukturze zajmują miejsca typu *fcc hollow* (rys. 5) [112–114].

Struktura $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})R30^\circ$ została również stwierdzona dla siarki obecnej na powierzchni Pt(111) [99, 102–103]. Atomy siarki, podobnie jak w przypadku Pd(111), zajmują miejsca typu *fcc hollow* (rys. 5) [115]. W przypadku powierzchni Pt(111) wpływ siarki objawia się zmianą topografii tarasów z monoatomowych w diatomowe [116]. Entalpia adsorpcji siarki wynosi $-313,5$ kJ/mol przy stopniach pokrycia poniżej 0,3 ML i maleje do około -188 kJ/mol w przypadku stopni pokrycia przekraczających 0,4 ML [117]. Znaczący spadek wartości entalpii adsorpcji powyżej stopnia pokrycia wynoszącego 0,3 ML sprawia, że proces segregacji staje się mniej korzystny energetycznie. Dlatego zrozumiałą jest brak doniesień literaturowych o stopniach pokrycia siarką powyżej 0,3 ML otrzymanych w wyniku segregacji [111].



Rys. 22. Obrazy STM przedstawiające wpływ zanieczyszczenia powierzchni Pd(111) siarką: a) czysta powierzchnia kryształu Pd(111) przy różnych powiększeniach ($U_{\text{Bias}} = -0,500$ V, $I_T = 0,258$ nA); b) powierzchnia kryształu Pd(111) po 12 godzinach wygrzewania w warunkach ultrawysokiej próżni, w temperaturze 873 K ($U_{\text{Bias}} = -0,533$ V, $I_T = 0,224$ nA), widoczna drastyczna zmiana topografii powierzchni kryształu, tarasy przyjmują charakterystyczną zygzakowatą strukturę; c) widmo Augera potwierdzające brak siarki; d) widmo Augera z silnym sygnałem pochodzącym od siarki w ilości $\approx 0,3$ ML

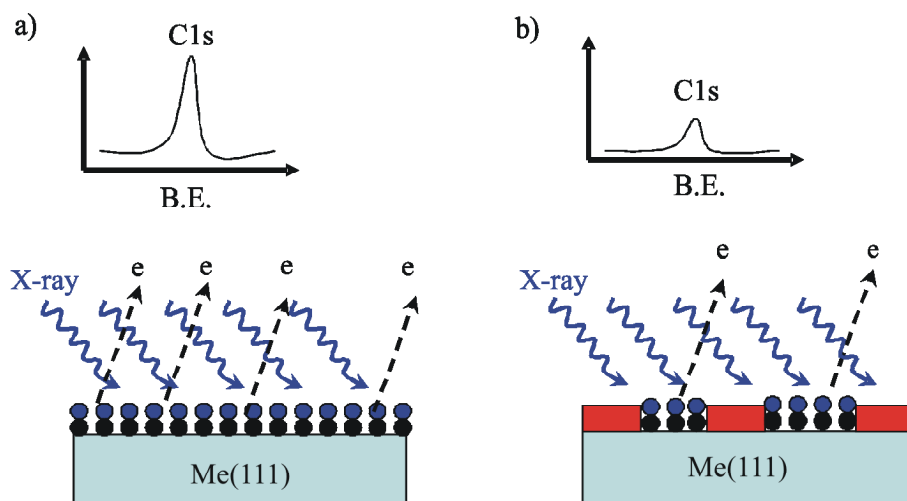
Ze względu na niskie współczynniki czułości trudno jest metodą XPS wykryć zanieczyszczenia powierzchni siarką [78]. Alternatywną metodą jest spektroskopia elektronów Augera, w której jest mierzone przejście LMM (energia kinetyczna elektronu 152 eV). Jednakże w przypadku Pt(111), ze względu na pokrywanie się sygnału siarki LMM z sygnałem NNN platyny (energie elektronu, odpowiednio, 158; 152 i 150 eV), wykrycie zanieczyszczeń powierzchni siarką jest kłopotliwe. Dlatego technika miareczkowania czystej powierzchni tlenkiem węgla może być pomocna w potwierdzaniu czystości powierzchni platyny.

2.4.8. Usuwanie siarki przez utlenianie

Siarka może być usuwana z powierzchni metalu przez utlenianie, przy czym mechanizm tego procesu jest analogiczny do utleniania węgla (rys. 17). W porównaniu z węglem siarka może całkowicie blokować miejsca adsorpcyjne tlenu przy stopniach pokrycia wynoszących 0,1 ML, a przez to całkowicie uniemożliwić proces utleniania. Omówione w pracy badania *in situ* utleniania siarki wykazały, że ślady tego pierwiastka obecne na powierzchni Pd(111) mogą być usunięte przez utlenianie w temperaturze 573 K i przy ciśnieniu parcyjnym tlenu $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

2.4.9. Miareczkowanie tlenkiem węgla niepokrytej powierzchni monokryształów Pt(111) i Pd(111)

Zanieczyszczenia takie jak siarka blokują miejsca adsorpcyjne [118], co może być wykorzystane do oznaczania wartości stopni pokrycia tymi substancjami kryształów Pt(111) oraz Pd(111) metodą miareczkowania tlenkiem węgla powierzchni dostępnej dla adsorpcji. Ideę metody przedstawiono na rys. 23.

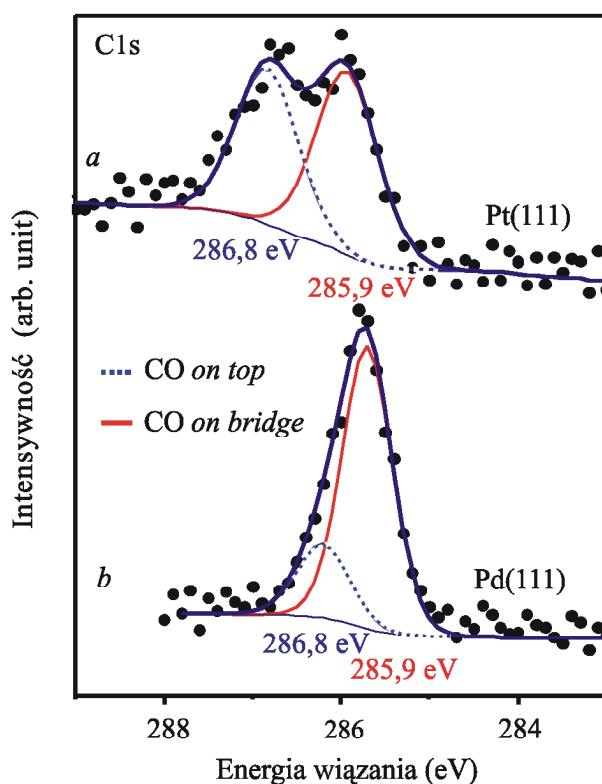


Rys. 23. Schematyczne przedstawienie zasady oznaczania liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych (atomów metalu) metodą miareczkowania tlenkiem węgla: a) czysta powierzchnia Pt(111) lub Pd(111) wysycona tlenkiem węgla, co odpowiada stopniowi pokrycia powierzchni 0,5; b) tlenek ceru lub zanieczyszczenia blokujące miejsca adsorpcyjne tlenku węgla, co powoduje spadek intensywności sygnału C1s

Wykorzystując blokowanie miejsc adsorpcyjnych przez tlenek ceru oraz brak adsorpcji tlenku węgla na powierzchni tlenku ceru w warunkach wysokiej próżni [119–120], można określić stopień pokrycia powierzchni monokryształu tlenkiem ceru. Metoda polega na wysyceniu powierzchni monokryształu tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej. Stopień pokrycia tlenkiem węgla – po wysyceniu czystych powierzchni zarówno Pt(111), jak i Pd(111) – wynosi 0,5 [100–101, 121–122]. Intensywność sygnału C1s węgla zmierzona techniką XPS stanowi wartość odniesienia odpowiadającą czystej powierzchni. Zanieczyszczenia oraz tlenek ceru, przez blokowanie miejsc adsorpcyjnych tlenku węgla, prowadzą do niższych wartości intensywności sygnału C1s. Po podzieleniu intensywności wartości sygnału przez wartość sygnału odniesienia otrzymuje się ułamek określający udział powierzchni dostępnej dla adsorpcji. Dopełnienie do jedności stanowi stopień pokrycia tlenkiem ceru.

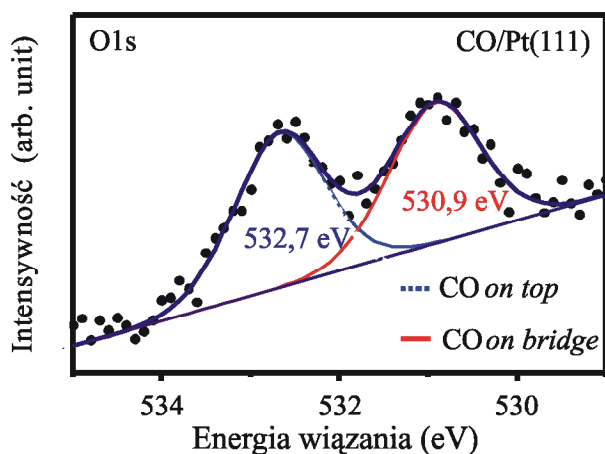
Przeprowadzono eksperymenty, w których powierzchnie (czysta i pokryta siarką) zostały wysycone tlenkiem węgla (6 L; $T \sim 295$ K). Na rysunku 24 przedstawiono sygnały C1s dla, odpowiednio, CO/Pt(111) oraz CO/Pd(111), otrzymane techniką XPS po wysyceniu czystych powierzchni tlenkiem węgla. Czystość obu powierzchni przed adsorpcją tlenku węgla została potwierdzona przez dokładne pomiary XPS oraz AES. Intensywność obu sygna-

łów C1s (rys. 24_a, b) była identyczna, a dalsza ekspozycja na tlenek węgla nie prowadziła do jej zwiększenia.



Rys. 24. Rozplecione sygnały XPS C1s tlenku węgla na powierzchni Pt(111) i Pd(111): a – Pt(111), b – Pd(111); podano różnice w energii wiązania wynikające z obecności miejsc adsorpcyjnych *on top* oraz *on bridge* [71]

Sygnały C1s zostały rozplecione na komponenty. W przypadku widma CO/Pt(111) (rys. 24_a) komponenty mogą zostać przypisane tlenkowi węgla zaadsorbowanemu w miejscach *on bridge* oraz *on top* (rys. 5). Wyznaczone energie wiązania wynoszą, odpowiednio, 285,9 oraz 286,8 eV i są zbliżone do wartości otrzymanych przez innych badaczy [123]. Podobnie jest w przypadku CO/Pd(111), w którym energie wiązania elektronów wynoszą, odpowiednio, 285,7 oraz 286,2 eV i są zgodne z danymi literaturowymi [124]. Sygnał O1s układu CO/Pt(111) przedstawiony na rys. 25 również zawiera dwa komponenty, których pochodzenie jest takie same jak w przypadku sygnału C1s. Podobnie jak w pracy [125] energie wiązania wynoszą, odpowiednio, 530,9 oraz 532,7 eV. Nie przedstawiono analogicznego widma O1s dla tlenku węgla na palladzie ze względu na silny sygnał Pd3p występujący w tym obszarze.



Rys. 25. Rozpleciony sygnał XPS O1s tlenku węgla na powierzchni Pt(111), podobnie jak w przypadku widma C1s (rys. 24) można zaobserwować dwa komponenty *on top* oraz *on bridge*, odpowiadające dwóm różnym miejscom adsorpcyjnym; sygnał O1s tlenku węgla zaadsorbowanego na Pd(111) nie jest przedstawiony, ponieważ pokrywa się z bardzo silnym sygnałem Pd3p_{3/2}, co uniemożliwiło jego wydzielenie [71]

Analiza intensywności komponentów sygnałów C1s (rys. 24) wykazuje, że stosunek intensywności komponentów przypisanych do miejsc adsorpcyjnych *on top* oraz *on bridge* jest różny dla CO/Pt(111) i CO/Pd(111). W przypadku CO/Pt(111) wynosi on około 1 : 1, natomiast dla CO/Pd(111) 1 : 3. Jest to zaskakujące ze względu na fakt, że liczne badania techniką LEED wykazały, że w obu przypadkach zaadsorbowany tlenek węgla tworzy strukturę c(4×2) [126–127]. Struktura c(4×2) może być utworzona na różne sposoby. Liczne dyskusje w literaturze przedmiotu na temat różnych modeli tlenku węgla zaadsorbowanego na powierzchniach Pd(111) oraz Pt(111) świadczą o tym, że problem ten wciąż jest otwarty [101, 128–129]. Dodatkowo obliczenia wskazują na różnice w wartościach energii adsorpcji tlenku węgla w pozycjach *on bridge* i *on top* w przypadku Pd(111), podczas gdy w przypadku Pt(111) różnice te są znikome [130]. Problematyka ta nie jest istotna dla metody miareczkowania tlenkiem węgla, ponieważ w tej metodzie jest wykorzystywana całkowita intensywność sygnału C1s. Dobrze wykształcone sygnały tlenku węgla zaadsorbowanego w dwu różnych pozycjach sugerują, że użyte kryształy odznaczały się wysoką czystością oraz uporządkowaną strukturą krystalograficzną.

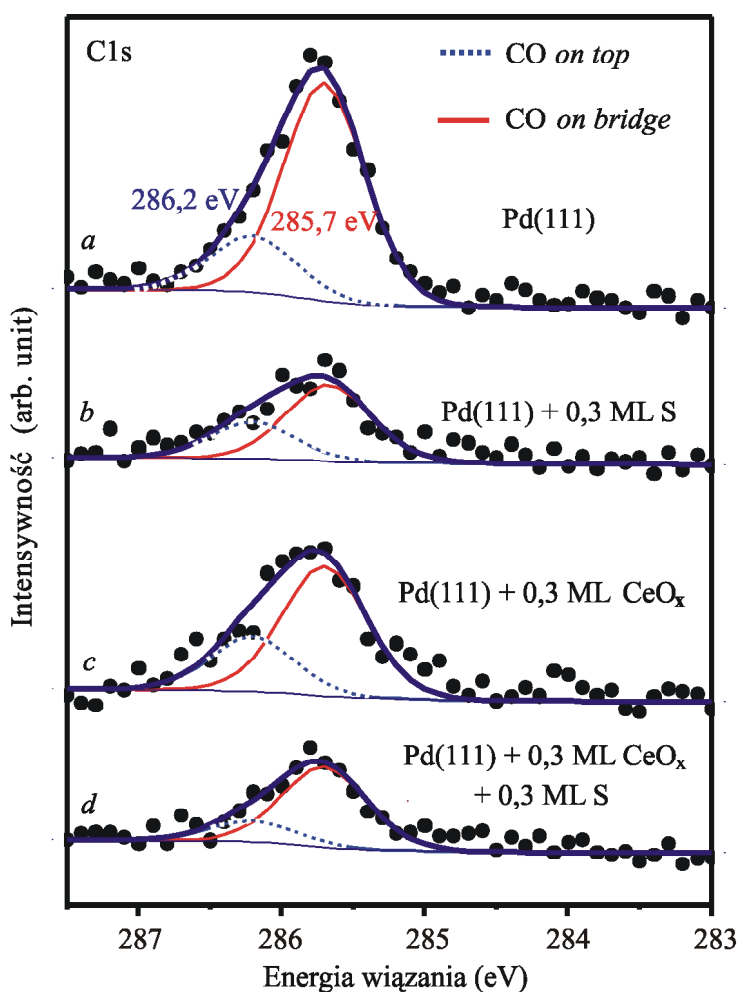
2.4.10. Miareczkowanie układów S/Pd(111)

Metoda miareczkowania została przetestowana na powierzchni Pd(111) pokrytej siarką. Na rysunku 26_a obserwujemy silny sygnał C1s czystej powierzchni Pd(111), która została wysycona tlenkiem węgla. Stopień pokrycia tlenkiem węgla wynosi 0,5 ML. Na rysunku 26_b obserwujemy spadek pokrycia tlenkiem węgla z 0,5 ML do ~0,17 ML. Spadek intensywności sygnału C1s jest wywołany obecnością na powierzchni Pd(111) siarki, która segregowała z wnętrza kryształu. Stopień pokrycia wyznaczony z intensywności sygnału S2p uzyskanego techniką XPS wynosi 0,3 ML, co stanowi wartość bliską maksymalnego stopnia pokrycia siarką

osiągalnego w wyniku procesu segregacji (0,33 ML) [96]. Wartość stopnia pokrycia uzyskano przez porównanie intensywności sygnału C1s (rys. 26_a) oraz S2p, uwzględniając wartości względnych współczynników czułości (odpowiednio, 1,00 oraz 1,68 [60]).

Stopnie pokrycia powierzchni Pd(111) wysyczonej siarką uzyskane metodą XPS oraz przez miareczkowanie tlenkiem węgla są w ramach błędów pomiarowych identyczne z wartościami literaturowymi. Świadczy to o wysokiej skuteczności metody miareczkowania, która jest wygodna i efektywna w oznaczaniu ilościowym siarki na powierzchni platynowców.

Zanieczyszczenie siarką dogodnie jest wyrażać jako stopień pokrycia anizeli stężenie procentowe uzyskane z analizy ilościowej XPS siarki. W tym ostatnim przypadku sygnał pochodzi z głębokości ~ 1 nm (~ 7 warstw atomowych [111]).



Rys. 26. Widma XPS C1s tlenku węgla na powierzchni Pd(111), zebrane po jej wysyceniu (6 L) tlenkiem węgla – wpływ zanieczyszczeń: *a* – czysta powierzchnia Pd(111), *b* – powierzchnia pokryta (0,3 ML) siarką, *c* – powierzchnia pokryta CeO_x, *d* – powierzchnia pokryta 0,3 ML CeO_x oraz 0,3 ML siarki [71]

Zanieczyszczenie siarką jest zlokalizowane na samej powierzchni, a nie w kilku warstwach atomowych [113]. Tym samym w wyniku analizy XPS uzyskujemy jako rezultat średnie stężenie wysoce niehomogenicznej warstwy. Dlatego stopień pokrycia siarką uzyskany

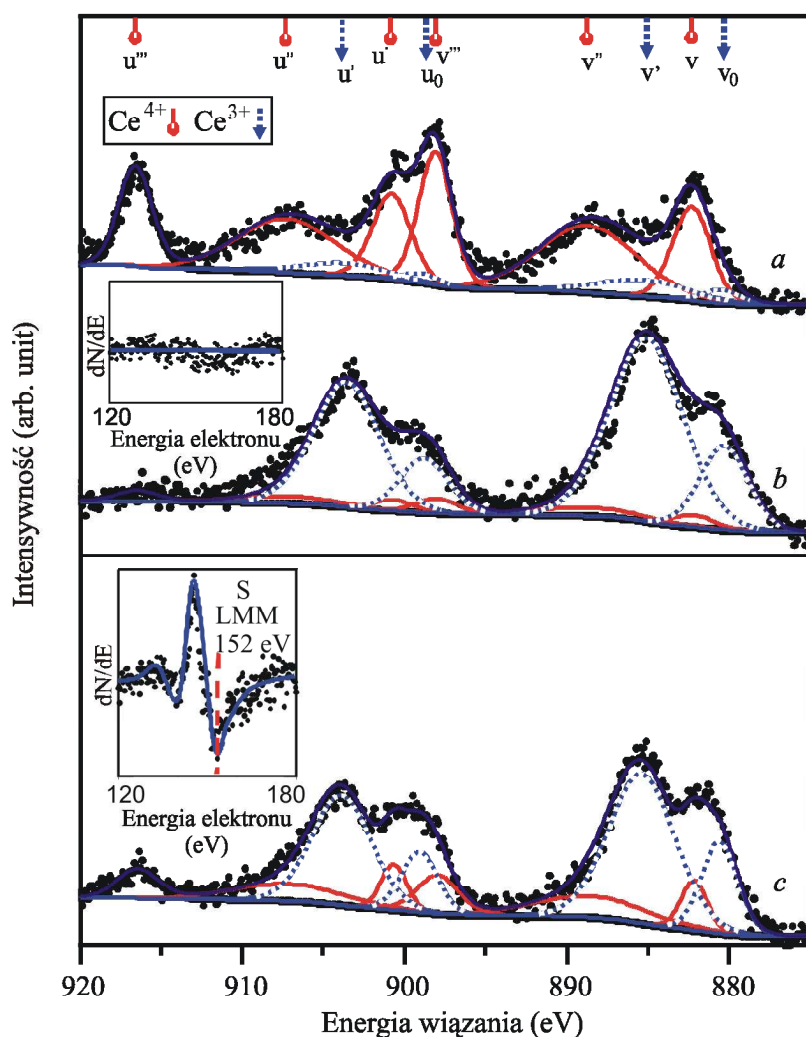
przez kombinację metody miareczkowania i XPS ma większe fizyczne znaczenie i odpowiada rzeczywistemu stopniowi pokrycia powierzchni tym pierwiastkiem.

2.4.11. Wpływ siarki na właściwości redoks układów $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$

Zanieczyszczenia powierzchni mogą mieć poważny wpływ na właściwości fizykochemiczne badanych układów katalitycznych. Przedstawiony zostanie przykład układu modelowego, który początkowo nie wykazywał obecności żadnych zanieczyszczeń powierzchniowych. Jednakże w wyniku wygrzewania kryształu wystąpiła segregacja siarki z wnętrza kryształu. Po naparowaniu metalicznego ceru i jego utlenieniu zostały wytworzone dwuwymiarowe wysepki tlenku ceru o rozmiarach około 5 nm, co zostało stwierdzone techniką STM. Stopień pokrycia powierzchni tlenkiem ceru określony metodą AES wynosił $\sim 0,3$ ML. Metodą miareczkowania powierzchni tlenkiem węgla otrzymano zbliżony stopień pokrycia (odpowiedni sygnał C1s znajduje się na rys. 26_c). Badany układ katalityczny został celowo zanieczyszczony siarką przez wygrzewanie przez 24 godziny w temperaturze 773 K. W wyniku segregacji siarki na powierzchnię zaobserwowano niższe wartości sygnału C1s otrzymanego techniką XPS w procesie miareczkowania tlenkiem węgla (rys. 26_c, d dla, odpowiednio, układów $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ oraz $(\text{CeO}_x+\text{S})/\text{Pd}(111)$). Na podstawie intensywności przejścia LMM otrzymanego techniką AES stwierdzono, że stopień pokrycia siarką wynosi $\sim 0,3$ ML.

Stopień utlenienia ceru w nanowysepkach tlenku ceru obecnych na powierzchni Pd(111) można stosunkowo łatwo zmieniać. Na rysunku 27 przedstawiono wysokorozdzielcze widma Ce3d omawianego układu katalitycznego $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$. Pierwsze widmo (rys. 27_a) odpowiada w pełni utlenionej próbce (120 L; $p_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar; $T = 623$ K) bez śladów zanieczyszczeń siarką. Wyznaczona zawartość jonów Ce^{4+} wynosiła $\sim 90\%$. Drugie widmo (rys. 27_b) odpowiada próbce po procesie redukcji (72 L; $p_{\text{CO}} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar; $T = 723$ K) przeprowadzonej *in situ* i monitorowanej techniką XPS. Po procesie redukcji zawartość jonów Ce^{4+} wynosiła $\sim 11\%$. Sygnał LMM (górna wstawka na rys. 27) otrzymany techniką AES potwierdza jednoznacznie brak siarki. Trzecie widmo (rys. 27_c) przedstawia widmo Ce3d próbki redukowanej w dokładnie takich samych warunkach, ale zawierającej siarkę. Silny sygnał LMM (dolna wstawka na rys. 27) otrzymany techniką AES świadczy o obecności siarki. Po procesie redukcji zawartość jonów Ce^{4+} wynosiła $\sim 30\%$, co wskazuje, że obecność siarki hamuje proces redukcji tlenku ceru.

W górnej części rysunku zaznaczono położenia dubletów w widmie XPS Ce3d. Liniami przerywanymi zaznaczono dublety v_0 , u_0 oraz v' , u' odpowiadające jonom Ce^{3+} . Pozostałe dublety, v , u ; v'' , u'' oraz v''' , u''' , zaznaczone liniami ciągłymi, odpowiadają jonom Ce^{4+} . Notacja dubletów zaczerpnięta została z pracy Schierbauma [131].



Rys. 27. Sygnał XPS Ce3d CeO_x/Pd(111) – wpływ siarki na właściwości redoks: *a* – próbka po utlenieniu (120 L; T = 623 K) niezanieczyszczona siarką, po lewej stronie wstawka z sygnałem AES świadcząca o braku siarki (zawartość Ce⁴⁺ ~90%), *b* – widmo tej samej próbki po procesie redukcji przeprowadzonej *in situ* (180 L CO; T = 723 K, zawartość Ce⁴⁺ ~11%), *c* – widmo tej samej próbki po procesie redukcji przeprowadzonej *in situ* (180 L CO; T = 723 K, zanieczyszczenie siarką wynosi ~0,3 ML, zawartość Ce⁴⁺ ~30%), wstawka przedstawia wyraźny sygnał AES siarki (przejście LMM; 152 eV); sygnał C1s otrzymany do celów miareczkowania tlenkiem węgla dla krzywych *a* i *b* przedstawiono na rys. 26_c, krzywej *c* odpowiada rys. 26_d; stopień pokrycia wszystkich układów CeO_x/Pd(111) wynosi 0,3 ML [71]

W celu zaproponowania możliwego mechanizmu inhibitowania procesu redukcji wysepki tlenku ceru niezbędne jest stwierdzenie lokalizacji atomów siarki. Pobieźna analiza wyników mogłaby sugerować, że siarka i tlenek ceru pokrywają niezależnie powierzchnię Pd(111). Jednakże dokładna analiza intensywności sygnałów C1s otrzymanych w wyniku miareczkowania tlenkiem węgla wykazuje, że zmiana tego sygnału w przypadku (CeO_x+S)/Pd(111)) jest mniejsza, niżby to wynikało z sumowania się efektów blokowania powierzchni tlenkiem ceru oraz siarką. To z kolei wskazuje, że część jonów siarki S²⁻ może substytuować wakancje tlenowe w CeO_x. Tym samym część atomów ceru może być koordy-

nowana przez jony S^{2-} , co sprawia, że nie mogą być one zredukowane do stopnia utlenienia Ce^{3+} . Niestety, nie można wykluczyć innego scenariusza lub wariantu mieszanego, w którym atomy siarki blokują niepokrytą powierzchnię w pobliżu wysepek tlenku ceru. Redukcja wysepek tlenku ceru następuje przez adsorpcję tlenku węgla na powierzchni palladu, a następnie dyfuzję powierzchniową do granicy wysepki, gdzie może dojść do zmiany stopnia utlenienia tlenku ceru. Blokowanie drogi dyfuzji przez atomy siarki zaadsorbowane na powierzchni metalu może utrudniać redukcję, co tłumaczyłoby różnice we właściwościach redoks.

2.4.12. Standardowa procedura czyszczenia kryształów Pt(111) oraz Pd(111)

Ze względu na złożoność procesów występujących podczas czyszczenia monokryształów Pt(111) oraz Pd(111) znalezienie optymalnej procedury obniżania zawartości zanieczyszczeń na powierzchni sprowadza się do znalezienia globalnego optimum w co najmniej kilkunastowymiarowej przestrzeni parametrów. Zadanie takie jest praktycznie niewykonalne i nie było także celem niniejszej pracy. Niemniej jednak opracowano procedurę, która nie jest optymalna, ale uwzględnia omówione powyżej zagadnienia i prowadzi do uzyskania czystych powierzchni. Stosujący ją badacz uniknie podstawowych zagrożeń omówionych powyżej.

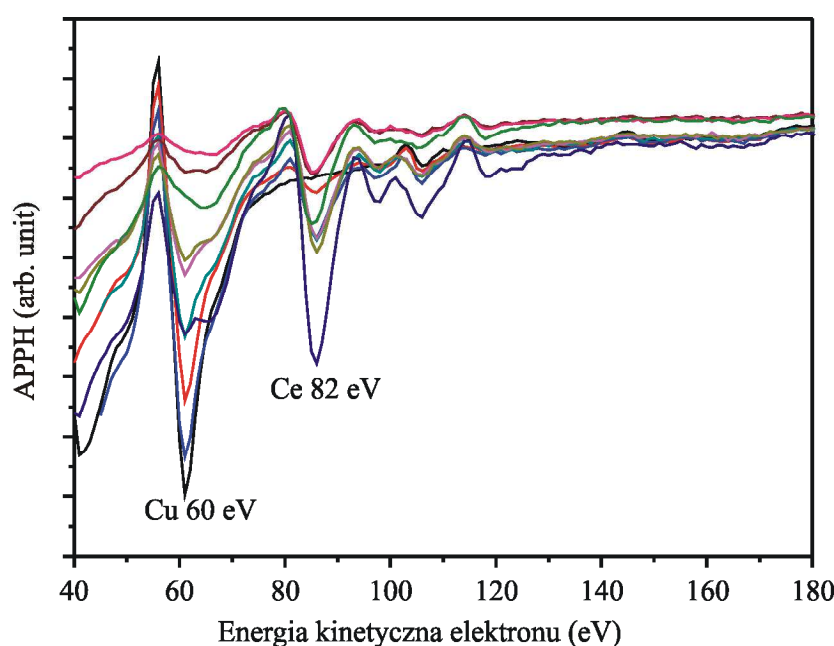
Powierzchnia kryształu Pd(111) była czyszczona wstępnie przez cykliczne bombardowanie jonami argonu (energia kinetyczna 500 eV; prąd emisji 6,0 mA; ciśnienie parcjalne argonu w komorze preparacyjnej $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar; czas cyklu bombardowania 15 minut) naprzemiennie z wygrzewaniem w warunkach ultrawysokiej próżni ($T = 1173$ K; czas wygrzewania 5 minut). Następnie zastosowano serię cykli wygrzewania kryształu w atmosferze tlenu ($T = 873$ K; $p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar; czas cyklu 5 godzin; całkowity czas wygrzewania w atmosferze tlenu 72 godziny). Po każdym z cykli wygrzewania stosowano bombardowanie jonami argonu przy takich samych parametrach jak powyżej, a następnie wygrzewanie w warunkach wysokiej próżni, w temperaturze 1173 K celem uzyskania uporządkowanej struktury krystalograficznej powierzchni (111).

Powierzchnia kryształu Pt(111) była czyszczona podobnie przez cykliczne bombardowanie jonami argonu (energia kinetyczna 1500 eV; prąd emisji 6,0 mA; ciśnienie parcjalne argonu w komorze preparacyjnej $5,0 \cdot 10^{-5}$ mbar; czas cyklu bombardowania 15 minut) naprzemiennie z wygrzewaniem w warunkach ultrawysokiej próżni ($T = 1273$ K; czas wygrzewania 5 minut). Następnie zastosowano serię cykli wygrzewania kryształu w atmosferze tlenu ($T = 873$ K; $p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar; czas cyklu 5 godzin; całkowity czas wygrzewania w atmosferze tlenu 72 godziny). Po każdym z cykli wygrzewania stosowano bombardowanie jonami argonu przy takich samych parametrach jak powyżej, a następnie wygrzewanie w warunkach wysokiej próżni, w temperaturze 1273 K celem uporządkowania struktury krystalograficznej powierzchni (111). Ze względu na wysoką zawartość węgla w kryształach Pt(111) na końcu procesu czyszczenia powierzchni stosowano chłodzenie kryształu od 773 K do 473 K w atmosferze tlenu (ciśnienie parcjalne tlenu w komorze preparacyjnej $5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar) celem usunięcia śladowych ilości węgla z powierzchni.

Zastosowanie powyższych procedur pozwala uzyskać czyste powierzchnie o wysokiej jakości krystalograficznej potwierdzonej ostrym wzorem dyfrakcyjnym LEED. Zanieczyszczenia powierzchni (w tym zaadsorbowane gazy reszkowe takie jak tlenek węgla) po zastosowaniu powyższych procedur były poniżej poziomu detekcji metodami XPS i AES.

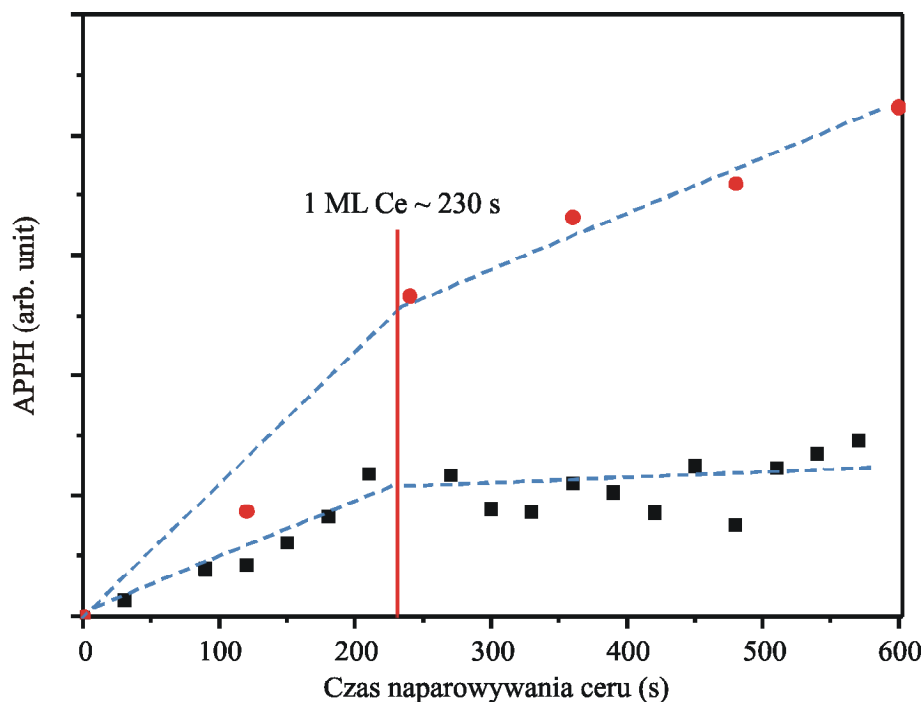
2.4.13. Kalibracja szybkości naporowywania

W celu wytworzenia układów modelowych o różnych, dobrze zdefiniowanych stopniach pokrycia tlenkiem ceru niezbędna jest dokładna kalibracja strumienia par ceru i określenie czasu odpowiadającego utworzeniu monowarstwy tlenku ceru. Cer naporowywano z tygła grzanego przez bombardowanie elektronami. Stała moc grzania tygła (50 W) nie zapewnia stałego strumienia par ceru. Dużo lepszym parametrem jest wartość prądu jonów ceru, które powstają w wyniku bombardowania tygła strumieniem elektronów. Wartość tego prądu jest proporcjonalna do strumienia par ceru i była utrzymywana na poziomie $2,7 \mu\text{A}$ podczas każdego cyklu naporowywania. Na rysunku 28 jest widoczne zestawienie widm Augera odpowiadających różnym czasom naporowywania ceru na monokryształ miedzi Cu(111). Kryształ miedzi wybrano ze względu na dobre dopasowanie sieci krystalograficznej do tlenku (IV) ceru. Dzięki temu możliwy jest wzrost epitaksjalny zwiększający prawdopodobieństwo trybu wzrostu warstwa po warstwie. Kalibrację tę wykorzystano później dla kryształów Pt(111) oraz Pd(111). Takie postępowanie zapewniało porównanie układów przy takiej samej ilości tlenku ceru. Jednak różnice w wartościach stałych sieciowych monokryształów powodują różnice w dopasowaniu sieci krystalograficznej tlenku ceru. Dlatego są oczekiwane różnice w stopniu pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ kryształów Cu(111), Pt(111) oraz Pd(111) przy tych samych czasach naporowywania, spowodowane odchyleniami od trybu wzrostu warstwa po warstwie.



Rys. 28. Zestawienie widm Augera dla kryształu Cu(111) z różnymi czasami naporowywania cerem

Na rysunku 29 przedstawiono zależność wartości sygnału Augera ceru (82 eV) od czasu naparowywania. Szybki wzrost intensywności sygnału Augera jest spowodowany tym, że na początkowym etapie jest tworzona monowarstwa tlenku ceru, zatem wartość sygnału jest proporcjonalna do stopnia pokrycia. Po utworzeniu monowarstwy dochodzi do ekranowania pierwszej monowarstwy przez drugą, co odpowiada mniejszemu wzrostowi intensywności. Dlatego widoczne załamanie krzywych odpowiada czasowi potrzebnemu do wytworzenia monowarstwy.



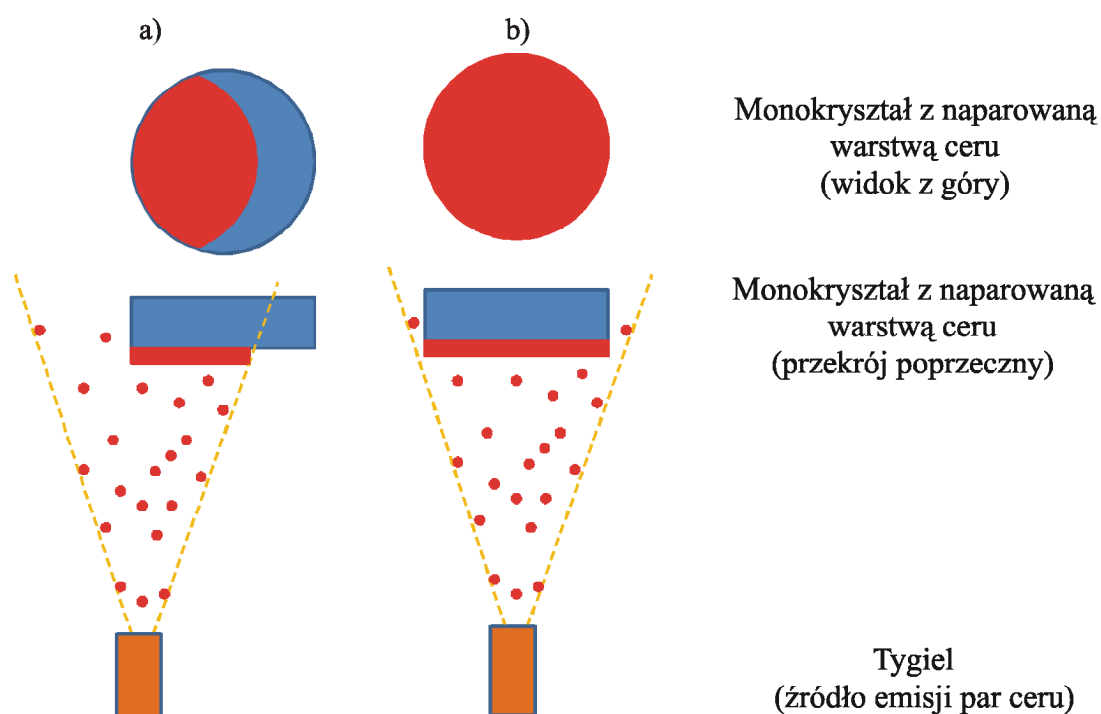
Rys. 29. Zależność sygnału Augera dla piksu ceru (82 eV) od czasu naparowywania; punkty przedstawiają zależności z dwóch różnych eksperymentów z takimi samymi parametrami naparowywania, ale przy różnych wartościach ustawień spektrometru Augera; czerwoną linią zaznaczono miejsce charakterystyczne dla monowarstwy, zależności uzyskano dla $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$

Na rysunku przedstawiono dane z dwóch eksperymentów przeprowadzonych w różnych odstępach czasu i przy różnych wartościach ustawień parametrów spektrometru Augera, co obrazuje dobrą powtarzalność kalibracji. Wyznaczony z rysunku strumień naparowywania ceru wynosi 0,00435 monowarstwy na sekundę.

2.4.14. Kalibracja położenia kryształu

Podczas preparatyki modelowych układów katalitycznych przez naparowywanie ceru na monokryształ bardzo istotna jest kalibracja położenia kryształu. Użyte źródło emisji par (Focus UHV Evaporator EFM 3; Omicron) według specyfikacji emituje wiązkę o szerokości około 10 mm. Zastosowane w badaniach monokryształy miały średnicę o rozmiarach 7,25 i 10,00 mm. Zatem konieczna jest kalibracja położenia osi wiązki par względem środka

monokryształu z dokładnością lepszą niż 1 mm. Problemy związane z niewłaściwym położeniem kryształu podczas naporowywania obrazuje rys. 30. W przypadku przesunięcia źródła emisji par względem kryształu istnieje niebezpieczeństwo wytworzenia niehomogenicznego układu. Wartości otrzymane takimi metodami badawczymi jak XPS lub metoda miareczkowania tlenkiem węgla będą wynikami uśrednionymi, co może prowadzić do poważnych problemów w ich interpretacji i błędnych wniosków.



Rys. 30. Schemat przedstawiający rezultat nieprawidłowego położenia źródła par ceru

Co więcej, metodami takimi jak STM i AES uzyskujemy informację z danego punktu na powierzchni kryształu. Zatem zła kalibracja może prowadzić do sprzeczności pomiędzy technikami uśredniającymi a punktowymi.

Do kalibracji położenia monokryształu zastosowano technikę mapowania (ang. *mapping*) spektrometrem AES. Położenia działa elektronowego spektrometru Augera (rys. 13c) oraz źródła emisji par ceru (rys. 12_1) nie można było regulować. Natomiast możliwe było regulowanie położenia kryształu w osiach x, y, z oraz jego obracanie w osi z. Procedura kalibracji wyglądała następująco: Czysty kryształ ustawiano zgrubnie w pozycji do naporowywania. Naporowywano warstwę ceru, po czym kryształ przesuwno w pozycję analizatora Augera i przeprowadzano analizę sygnału pochodzącego od monokryształu oraz od naporowanego ceru. O rozdzielczości tej techniki stanowi średnica wiązki elektronowej analizatora. W zastosowanym analizatorze wynosiła ona około 1 mm. Mapowanie powierzchni kryształu wykonywano przez przesuwanie kryształu co około 1 mm w dwu osiach, x i z, a następnie wykonywanie analizy punktowej. Metoda świetnie sprawdziła się dla monokryształów Cu(111) oraz Pd(111), w przypadku których sygnały pochodzące od monokryształu i od naporowanego ceru nie nakładają się na siebie. Możliwe jest wtedy obserwowanie obu sygnałów w funkcji położenia kryształu i wyznaczenie przesunięcia wiązki par względem środka

monokryształu. W przypadku monokryształu Pt(111) sygnały pochodzące od platyny oraz od ceru nakładają się przy energii ~64 eV i powyższa procedura nie może być zastosowana. Jednakże prawdopodobieństwo wytworzenia elektronów Augera jest różne dla platyny i ceru [132], zatem obserwowana jest redukcja wypadkowego sygnału Augera wraz ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni cerem. Umożliwia to dokładną kalibrację położenia kryształu. Zastosowana metoda pozwala także na stwierdzenie, czy wytworzony film nie wykazuje gradientu grubości warstwy.

2.4.15. Problemy związane z wytworzeniem monowarstwy

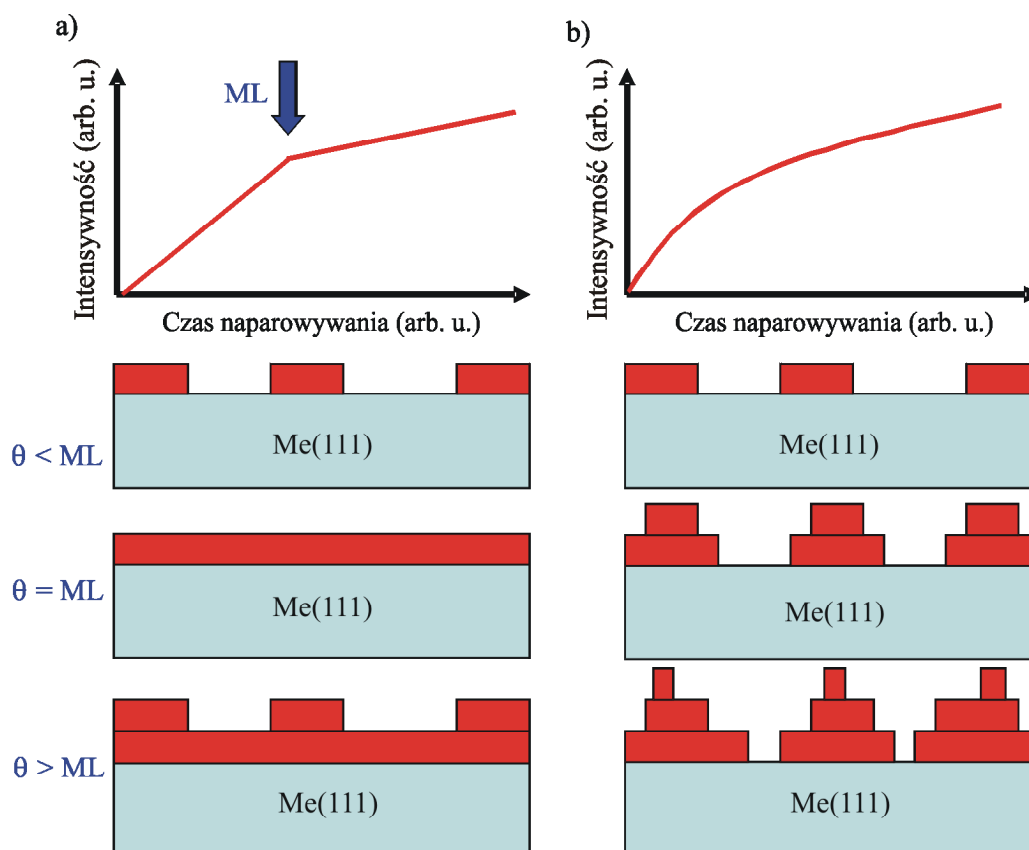
W wielu pracach dotyczących filmów na powierzchni monokryształów pojawia się pojęcie monowarstwy. Problemem w porównywaniu wyników różnych autorów może być różna definicja monowarstwy w zależności od stosowanej metody pomiarowej oraz trybu wzrostu filmu. Na rysunku 31 przedstawiono dwa tryby wzrostu epitaksjalnego oraz ich wpływ na intensywność sygnału Augera. Rysunek 31a przedstawia tryb wzrostu warstwa po warstwie [133–134]. Występuje on w przypadku dobrego dopasowania sieci krystalicznej podłoża (substratu) i wzrastającego filmu. Ponadto oddziaływanie podłoże–film jest silniejsze niż pomiędzy atomami wchodzącymi w skład filmu. Wzrost kolejnej warstwy filmu występuje po zakończeniu wzrostu warstwy poprzedniej. W trybie FM (akronim od nazwiska i imienia Franka van der Merwego) jest obserwowane wyraźne załamanie krzywej sygnału Augera. Określa ono czas potrzebny do wytworzenia monowarstwy. Jeżeli oddziaływania pomiędzy atomami filmu są silniejsze niż oddziaływania podłoże–film, to jest obserwowany tryb wzrostu Volmera–Webera (VW), zwany też „trybem wielowarstwowym” [134]. Przypadek taki jest dużo trudniejszy do scharakteryzowania. Sygnał Augera nie wykazuje wyraźnie określonego przełamania, dlatego trudno jest określić moment, w którym ilość naporowanego materiału odpowiada monowarstwie. Stopień pokrycia można próbować określać metodą STM w przypadku niskich jego wartości. Inną alternatywą jest mierzenie sygnału XPS filmu i definiowanie pojęcia monowarstwy jako ilości materiału odpowiadającej monowarstwie.

Z kolei do celów niniejszej pracy zdefiniowano stopień pokrycia jako dopełnienie do powierzchni dostępnej dla adsorpcji i określanej metodą miareczkowania tlenku węgla. Definicja ta jest korzystna przy badaniu układów katalitycznych, w których reakcja zachodzi właśnie na takiej powierzchni. Porównanie wszystkich trzech metod oznaczania stopnia pokrycia zostało przeprowadzone podczas omawiania rys. 73.

Należy wspomnieć, że istnieje jeszcze trzeci, mieszany, tryb wzrostu typu Straskiego–Krastranova (SK). Polega on na początkowym występowaniu trybu wzrostu FM, a następnie, po utworzeniu krytycznej liczby monowarstw, dalszym wzroście według trybu VW. Tryb ten nie był obserwowany w czasie badań, więc nie będzie dalej omawiany.

Interesującym rozwiązaniem zapewniającym dobrze zdefiniowaną ilość materiału na powierzchni kryształu jest skalibrowanie źródła emisji par materiału na kryształach referencyjnym, na którym występuje model wzrostu warstwa po warstwie, a następnie naporowanie pożądanego materiału na badany kryształ, gdzie występuje inny tryb wzrostu. Procedura

taka umożliwi porównywanie systemów przy takiej samej ilości materiału na powierzchni, niezależnie od trybu wzrostu filmu.



Rys. 31. Wzrost filmów na powierzchni Me(111): a) w trybie Franka van der Merwego (FM); b) w trybie Volmera–Webera (VW)

2.5. Preparatyka układów katalitycznych $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ i $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$

Próbka, po oczyszczeniu kryształu według procedury podanej powyżej, była umieszczana w komorze preparacyjnej (rys. 12_P) w pozycji odpowiadającej dokładnie centrum wiązki par emitowanej ze źródła emisji par ceru (rys. 12_1). Następnie próbkę schładzano do 115 K ciekłym azotem. Jeżeli preparatyka próbki odbiegała od podanej procedury, będzie to zaznaczone w dalszej części pracy. Moc grzania źródła par ceru po wcześniejszym dokładnym odgazowaniu ustawiano na ~ 50 W. Ogrzewanie tygla z parami ceru odbywało się przez bombardowanie elektronami, co zapewniało tylko lokalne ogrzewanie ceru i ograniczało desorpcję gazów z otoczenia. Podczas bombardowania tygla z cerem elektronami część odparowanych atomów ceru ulega jonizacji, dzięki czemu można mierzyć natężenie prądu związane z tym efektem. Wartość natężenia prądu jest proporcjonalna do strumienia atomów ceru, zatem umożliwia jego dokładne kontrolowanie. W czasie preparatyki układów katalitycznych utrzymywano wartość natężenia prądu jonów na poziomie $\sim 2,7 \mu\text{A}$. Wartość ta odpowiada

strumieniowi $\sim 0,25$ ML/min. Po odparowaniu pożądanej ilości ceru do komory preparacyjnej natychmiast dozowano tlen ($p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar), co zapewniało utlenienie metalicznego ceru i zapobiegało tworzeniu się roztworów metalicznych. W przypadku schłodzonych próbek utlenianie odbywało się podczas ich ogrzewania do temperatury 300 K, natomiast w przypadku wytwarzania układów w podwyższonej temperaturze cer był odparowywany w atmosferze tlenu. Zjawiska zachodzące podczas utleniania ceru na powierzchni platyny odznaczają się dużą złożonością i były już poprzednio badane [135].

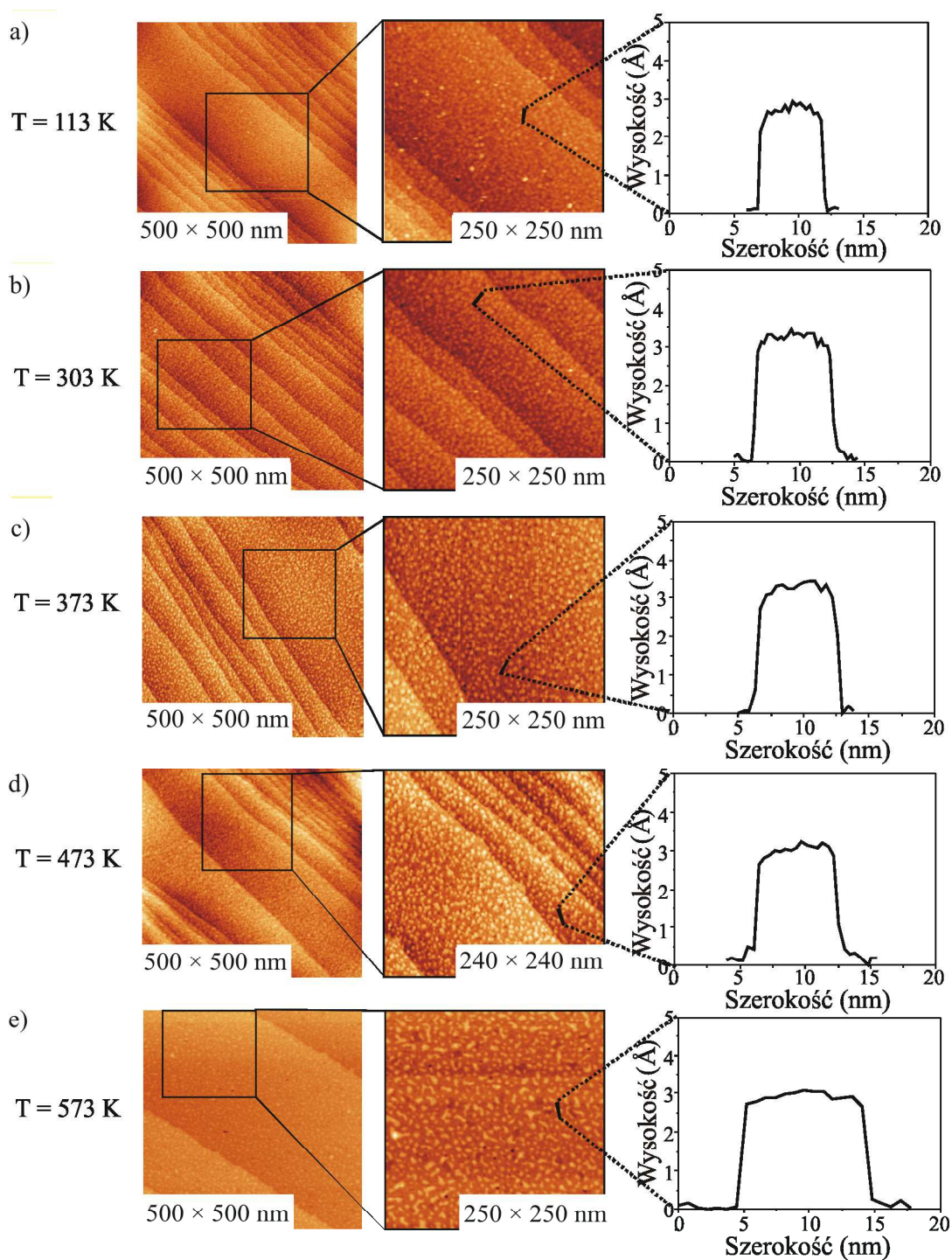
2.6. Powierzchnia $CeO_x/Pt(111)$

2.6.1. Stabilność termiczna układów $CeO_x/Pt(111)$

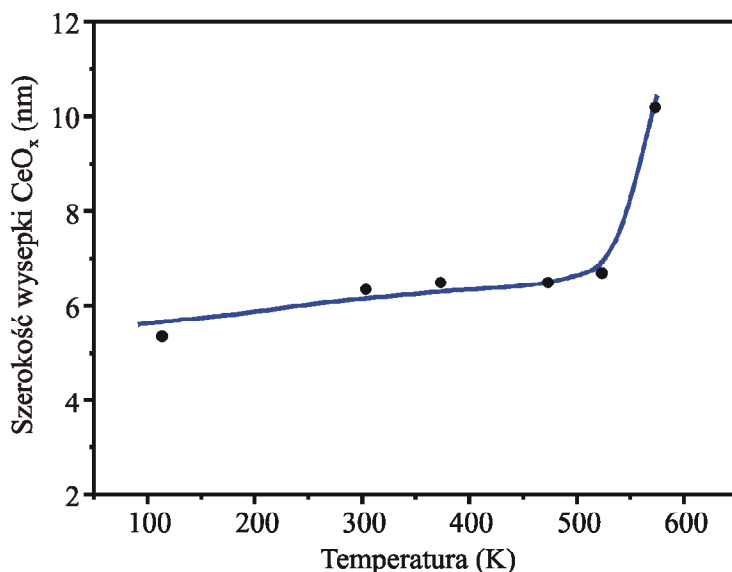
Modelowe układy katalityczne wytworzone do celów pracy mogą się odznaczać różną morfologią (rozmiarami wysepek) w zależności od temperatury ich preparacji. Na rysunku 32 przedstawiono obrazy STM układów otrzymanych przez naporowanie takiej samej ilości ceru na powierzchnię Pt(111) w zakresie temperatur 113–573 K.

Rysunek 33 przedstawia zależność rozmiaru typowej wysepki CeO_x od temperatury powierzchni podczas naporowywania ceru. Jednakową ilość ceru zapewniały identyczne ustawienia źródła par ceru oraz czasy naporowywania. W zakresie temperatur 113–473 K jest obserwowany nieznaczny wzrost rozmiaru wysepki wraz z temperaturą. Zależność można tłumaczyć zwiększeniem szybkości dyfuzji powierzchniowej ceru metalicznego wraz z temperaturą. Każda z wysepek stanowi zarodek, który wzrasta w miarę dostarczania atomów ceru. Jeżeli w niskich temperaturach dyfuzja powierzchniowa ceru jest mniejsza, to oczekiwana jest większa liczba zarodków, a przez to mniejszy średni rozmiar wysepki. Po utworzeniu wysepka odznacza się dużo mniejszą zdolnością do dyfuzji powierzchniowej, ponieważ wymaga to jednoczesnego przemieszczenia się znacznie większej liczby atomów. Tym samym proces taki jest znacznie mniej prawdopodobny. Ponadto mobilność wysepek jest tym większa, im mniejszy jest ich rozmiar. Nagły wzrost rozmiarów wysepek w 573 K można tłumaczyć osiągnięciem temperatury powierzchni kryształu wystarczającej do dyfuzji powierzchniowej wysepek o rozmiarach ~ 6 nm. Rozmiar wysepek w 573 K, wynoszący ~ 10 nm, obniża znacznie prawdopodobieństwo dyfuzji powierzchniowej, co zapewnia stabilność układu w tej temperaturze.

Wysepki tlenku ceru otrzymywane na powierzchni Pt(111) odznaczały się nanometrycznymi rozmiarami, a tym samym wykazywały silnie rozwiniętą powierzchnię. Wzrost wysepek powoduje zmniejszanie energii powierzchniowej układu. Proces ten jest aktywowany termicznie i nieodwracalny. Zatem jeżeli układ zostanie poddany spiekaniu w podwyższonej temperaturze, to oczekiwane jest, że będzie metastabilny w temperaturach niższych.



Rys. 32. Obrazy STM powierzchni Pt(111) pokrytych tlenkiem ceru w różnych temperaturach: a) odparowanie metalicznego ceru na powierzchnię Pt(111) schłodzoną do 113 K, a następnie ogrzewanie do temperatury 300 K w atmosferze tlenu ($p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar); b)–e) odparowanie metalicznego ceru na powierzchnię Pt(111) przeprowadzone w atmosferze tlenu ($p_{O_2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) przy temperaturach, odpowiednio, 303; 373; 473 i 573 K; lewa kolumna – obrazy STM o rozmiarach 500×500 nm, środkowa – powiększenie wybranego fragmentu powierzchni, prawa kolumna – profile reprezentatywnych wysepek CeO_x; wszystkie obrazy STM wykonano przy parametrach $U_{Bias} = -0,54$ V; $I_T = 0,260$ nA [136]



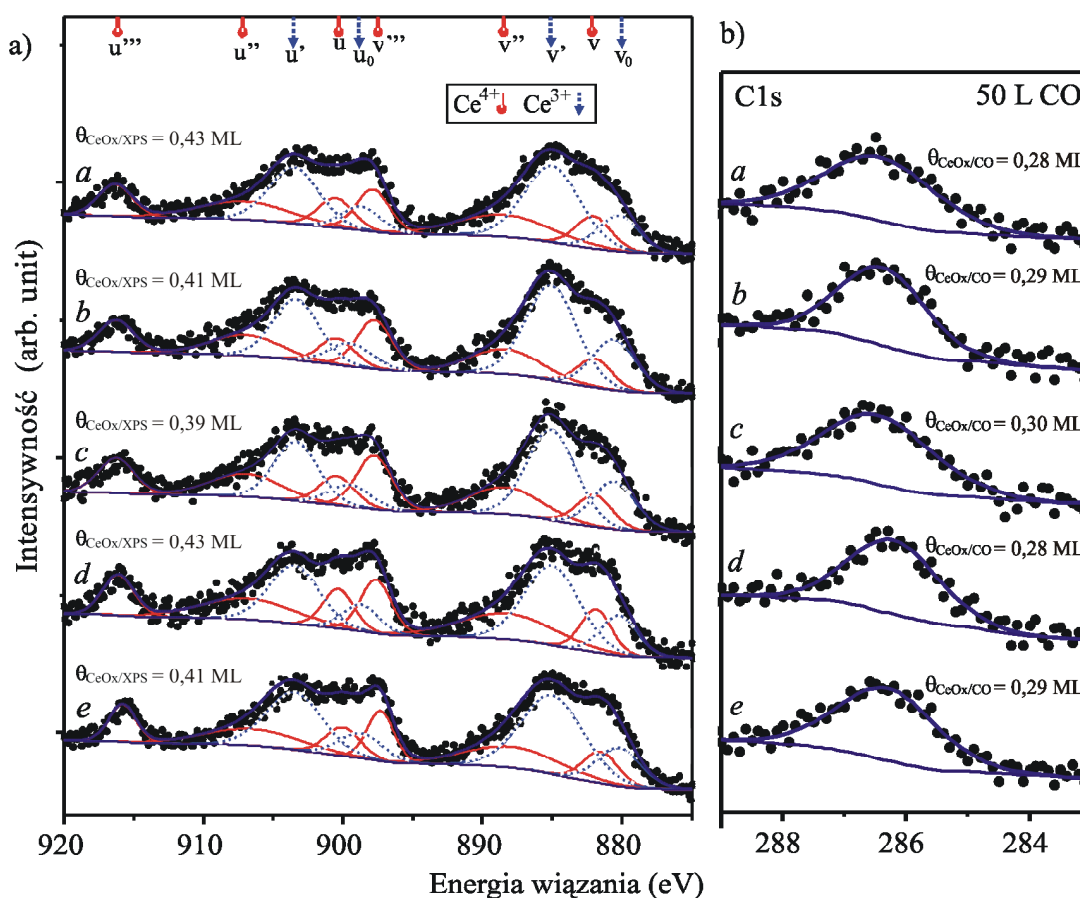
Rys. 33. Zależność szerokości wysepki CeO_x od temperatury krysztalu Pt(111) podczas naporowania cerem, otrzymana na podstawie uśrednionych rozmiarów profili wysepki CeO_x przedstawionych na rys. 32

Alternatywnym mechanizmem wzrostu wysepki może być odzepianie się pojedynczych jonów ceru i tlenu z małych wysepki i ich dyfuzja powierzchniowa do dużych wysepki. Prawdopodobieństwo odzepienia jonu w przeliczeniu na jednostkę objętości wysepki jest odwrotnie proporcjonalne do rozmiarów wysepki i rośnie wraz z temperaturą. Zatem w miarę wzrostu temperatury rozmiary dużych wysepki powinny rosnać, natomiast małe wysepki powinny zanikać.

Dane z rys. 32 ukazują wzrost rozmiaru wysepki, przy czym nie jest obserwowane tworzenie się trójwymiarowych wysepki CeO_x. Zatem wzrost następuje według trybu FM, przy którym nie powinien się zmieniać stopień pokrycia powierzchni $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$. Rysunek 34a przedstawia widma XPS Ce3d wytworzonych układów katalitycznych oraz C1s pochodzące od tlenku węgla zaadsorbowanego do celów miareczkowania na powierzchni dostępnej dla adsorpcji. Zawartość ceru na czwartym stopniu utlenienia wynosiła 45–50%. Stopień pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ wyznaczony metodą XPS mieścił się w przedziale 0,39–0,43. Wynik ten potwierdza, że w ramach błędu pomiarowego układy zawierały taką samą ilość ceru na powierzchni. Stopień pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ określony metodą miareczkowania zawierał się w przedziale 0,28–0,30. Wynik ten pokazuje, że wielkość powierzchni Pt(111) dostępnej dla adsorpcji nie ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem temperatury. Oznacza to, że pomimo wzrostu rozmiarów wysepki, w dalszym ciągu pozostają one dwuwymiarowe.

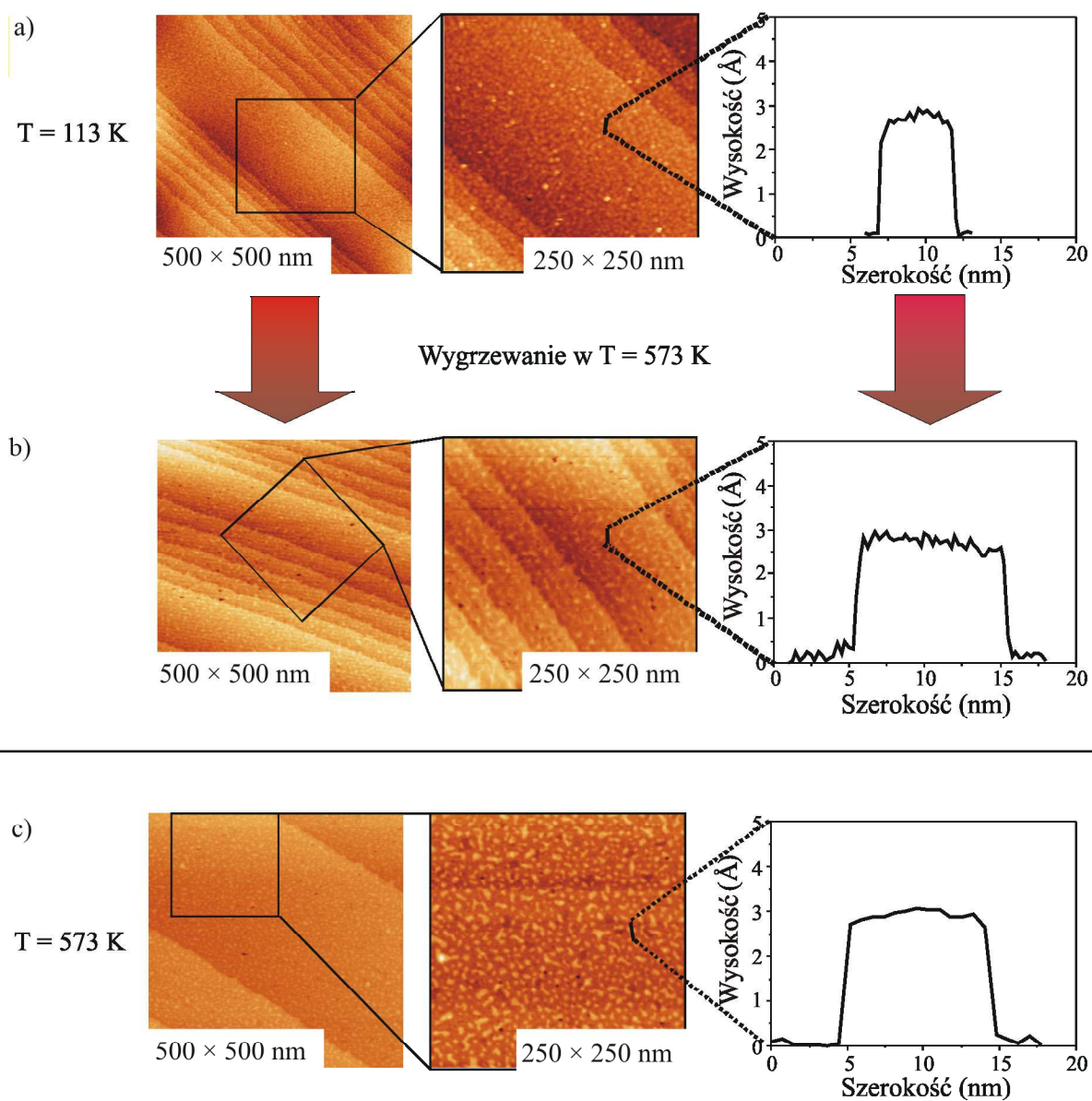
Przedstawione wyniki pokazują, że katalityczne układy modelowe CeO_x/Pt(111) otrzymane w niskich temperaturach są stabilne termicznie do temperatury 550 K. Powyżej tej temperatury następuje wyraźny wzrost rozmiarów wysepki CeO_x. Badania te jednak nie pozwalają stwierdzić, czy układ wytworzony w podwyższonej temperaturze, np. 573 K, będzie się różnił od układu wytworzonego w niskiej temperaturze i poddanego spiekaniu w temperaturze 573 K. Innymi słowy, czy większy rozmiar wysepki jest przyczyną spiekania czy też temperatury, w jakiej otrzymywany jest układ. W celu udzielenia odpowiedzi na to pytanie przeprowadzono

eksperyment, w którym próbkę wytworzoną w temperaturze 113 K i scharakteryzowaną w temperaturze 300 K poddano wygrzewaniu przez 15 minut w warunkach wysokiej próżni, w temperaturze 573 K. Wyniki porównano z układem wytworzonym od razu w temperaturze 573 K (rys. 32e). Rysunek 35 przedstawia obrazy STM tych układów. Rozmiary wysepek układu wytworzonego w niskiej temperaturze (113 K), mierzone w temperaturze pokojowej, są wyraźnie mniejsze niż te odpowiadające układowi wytworzonemu i wygrzewanemu w 573 K – wynoszą, odpowiednio, ~ 5 i ~ 10 nm. Jednakże po wygrzaniu układu z wysepkami o rozmiarach ~ 5 nm w temperaturze 573 K ulegają one spiekaniu do rozmiarów ~ 10 nm.

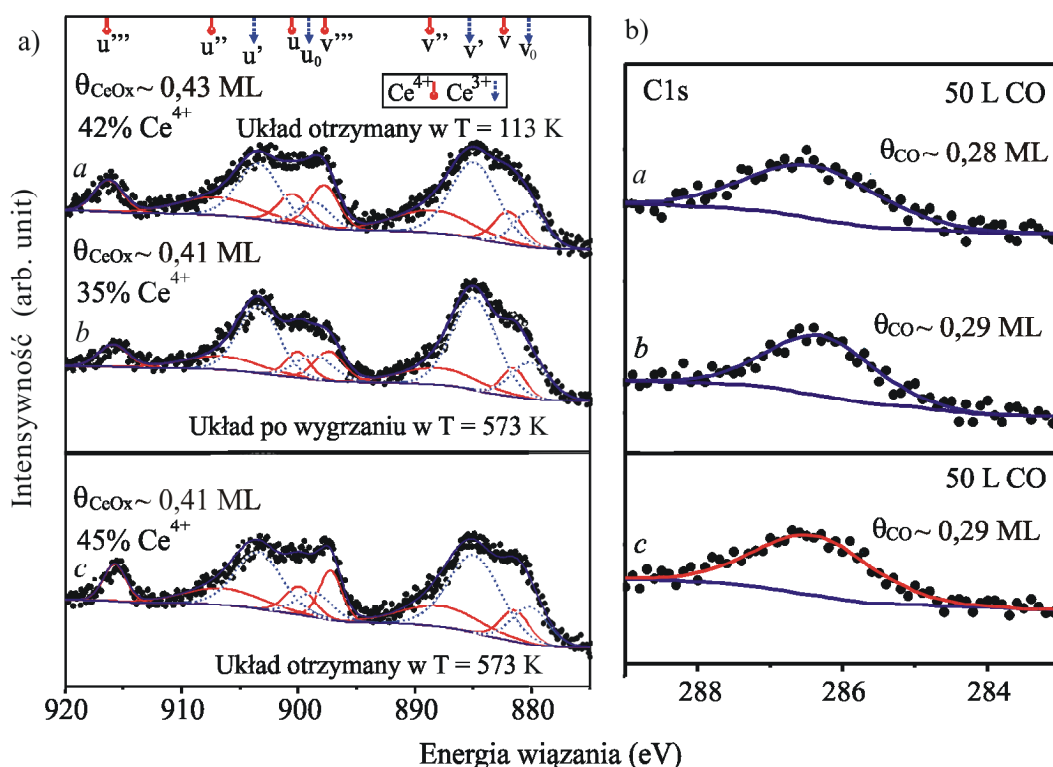


Rys. 34. Stopień pokrycia tlenkiem ceru powierzchni Pt(111) dla układów wytworzonych w różnych temperaturach: a) widmo XPS Ce3d dla układów z rys. 32; b) sygnał C1s pochodzący od zaadsorbowanego tlenku węgla po ekspozycji 50 L [136]

Wyniki te pozwalają stwierdzić, że maksymalna temperatura, jakiej jest poddawany monokryształ, jest czynnikiem decydującym o morfologii tlenku ceru na jego powierzchni. Natomiast temperatura monokryształu, przy jakiej jest naparowywany cer, nie wpływa w zauważalny sposób na morfologię tlenku ceru. Z rysunku 36 wynika, że stopnie pokrycia istotnie się nie zmieniają, a niższa zawartość jonów Ce^{4+} w przypadku próbki wygrzewanej w wysokiej próżni jest najprawdopodobniej rezultatem redukcji tej próbki gazami resztkowymi zawierającymi tlenek węgla.



Rys. 35. Stabilność termiczna wysepek tlenku ceru na powierzchni Pt(111) obrazowana techniką STM dla układów otrzymanych: a) w 113 K ($U_{\text{Bias}} = -0,54 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$); b) w 113 K, a następnie wygrzanych w 573 K przez 15 minut ($U_{\text{Bias}} = -0,54 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$); c) w 573 K ($U_{\text{Bias}} = -0,58 \text{ V}$; $I_{\text{T}} = 0,260 \text{ nA}$); sposób preparatyki układów (a) i (c) omówiono w opisie rys. 32; w prawej kolumnie zamieszczono profile reprezentatywnych wysepek CeO_x .



Rys. 36. Stopień pokrycia tlenkiem ceru powierzchni Pt(111) podczas badania stabilności termicznej; a) widmo XPS Ce3d układów katalitycznych scharakteryzowanych na rys. 35; b) sygnał C1s pochodzący od zaadsorbowanego tlenku węgla po ekspozycji 50 L [136]

2.6.2. Pomiar szybkości reakcji chemicznej w warunkach wysokiej próżni

Badania szybkości reakcji zachodzącej na powierzchni Pt(111) oraz Pd(111) wykonano w komorze wysokopróżniowej. W warunkach wysokiej próżni (poniżej 10^{-5} mbar) nie występują praktycznie zderzenia pomiędzy cząsteczkami gazu [137]. Dlatego procesy dyfuzji zachodzą bardzo szybko i komorę próżniową można uznać za reaktor przepływowy z idealnym mieszanym. Przy stałych ciśnieniach parcjalnych substratów i stałej szybkości pompowania komory próżniowej ułamek molowy produktu ditlenku węgla jest proporcjonalny do szybkości reakcji. W ten sposób można mierzyć szybkość reakcji w jednostkach względnych [138–139]. Znajomość wartości szybkości pompowania oraz ciśnienia parcjального ditlenku węgla umożliwia wyznaczenie szybkości reakcji w fizycznie znaczących jednostkach na podstawie równania, wymagającego zachowania stałej szybkości pracy pompy turbomolekularnej \dot{V} :

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{V} \cdot \frac{P_w}{P_0} \cdot N_A \cdot X_{\text{CO}_2}}{V_m \cdot A_{\text{Me}(111)}} \quad (3)$$

gdzie: r_{CO_2} – szybkość tworzenia ditlenku węgla ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); \dot{V} – szybkość pompowania komory próżniowej przez pompę turbomolekularną ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); p_w – ciśnienie przed pompą turbomolekularną (Pa); p_0 – ciśnienie normalne (Pa); N_A – liczba Avogadra (mol^{-1}); X_{CO_2} – ułamek molowy ditlenku węgla w fazie gazowej; V_m – objętość molowa gazu w temperaturze otoczenia ($24,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w temperaturze 298 K; $p_0 = 1 \text{ bar}$); $A_{M_e(111)}$ – powierzchnia katalitycznego układu modelowego (m^2).

Szybkość pompowania pompy turbomolekularnej jest niezależna od ciśnienia poniżej 10^{-3} mbar. Wszystkie pomiary zostały wykonane przy niższych ciśnieniach. Jednakże szybkość pompowania jest funkcją masy cząsteczkowej pompowanego gazu.

Specyfikacja pompy nie określała wartości szybkości pompowania dla tlenu węgla, tlenu oraz ditlenku węgla (odpowiednio, $M = 28, 32$ oraz 44 u). Wartości szybkości pompowania dla diazotu (28 u) oraz argonu (40 u) wynosiły, odpowiednio, 59 oraz $60 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ponieważ w skład pompowanych gazów wchodziły głównie tlenek węgla oraz tlen, przyjęto, że szybkość pompowania dla wszystkich gazów wynosiła $59 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ułamek molowy ditlenku węgla X_{CO_2} był wyznaczany z ciśnień parcjalnych gazów mierzonych spektrometrem masowym (rys. 14_6). Powierzchnia układu modelowego $A_{M_e(111)}$ jest powierzchnią kryształu dostępną dla reakcji katalitycznego utleniania tlenu węgla. Tylko powierzchnia oczyszczona przez bombardowanie jonowe może brać udział w reakcji (rys. 15). Pozostała powierzchnia z powodu zanieczyszczeń nie jest aktywna katalitycznie.

Liczbę zderzeń można wyznaczyć z następujących równań [140]:

$$Z_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_{\text{CO}} \cdot k_b \cdot T}} \quad (4a)$$

$$Z_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_{\text{O}_2} \cdot k_b \cdot T}} \quad (4b)$$

gdzie: Z_{CO} , Z_{O_2} – liczba zderzeń molekuł, odpowiednio, tlenu węgla i tlenu z powierzchnią ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); p_{CO} , p_{O_2} – ciśnienia parcjalne tlenu węgla i tlenu (Pa); m_{CO} , m_{O_2} – masa molekuły, odpowiednio, tlenu węgla oraz tlenu (kg); k_b – stała Boltzmanna ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); T – temperatura (K).

Wartości szybkości reakcji oraz liczby zderzeń pozwalają wyznaczyć reakcyjne współczynniki przylegania tlenu węgla oraz tlenu. Współczynniki te definiujemy jako stosunek liczby zderzeń z powierzchnią monokryształu cząsteczek, które uległy reakcji, do całkowitej liczby zderzeń cząsteczek z powierzchnią:

$$S_{\text{CO}}^r = \frac{r_{\text{CO}_2}}{Z_{\text{CO}}} \quad (5a)$$

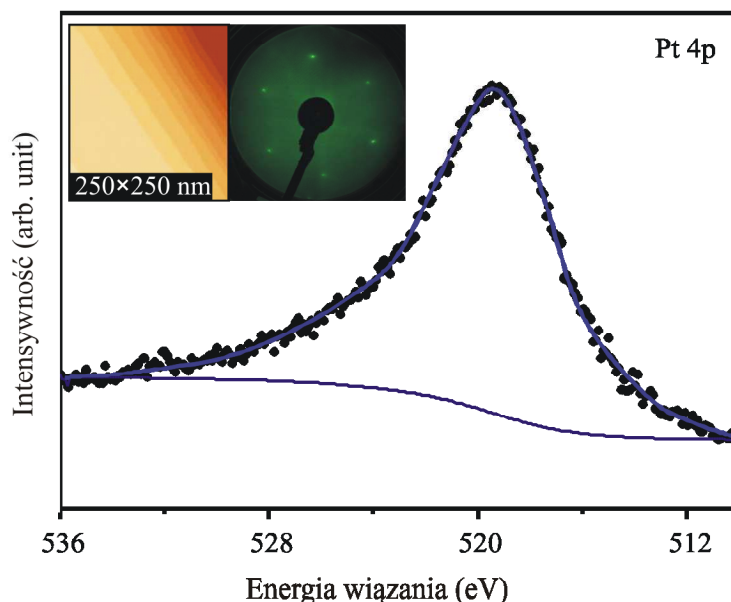
$$S_{O_2}^r = \frac{r_{CO_2}}{2 \cdot Z_{O_2}} \quad (5b)$$

gdzie: S_{CO}^r , $S_{O_2}^r$ – reakcyjny współczynnik przylegania dla, odpowiednio, tlenku węgla oraz tlenu.

2.6.3. Badanie aktywności katalitycznych układów modelowych $CeO_x/Pt(111)$

2.6.3.1. Charakterystyka powierzchni kryształu Pt(111)

Na rysunku 37 przedstawiono wyniki otrzymane metodami XPS, STM oraz LEED, charakteryzujące powierzchnię monokryształu Pt(111).

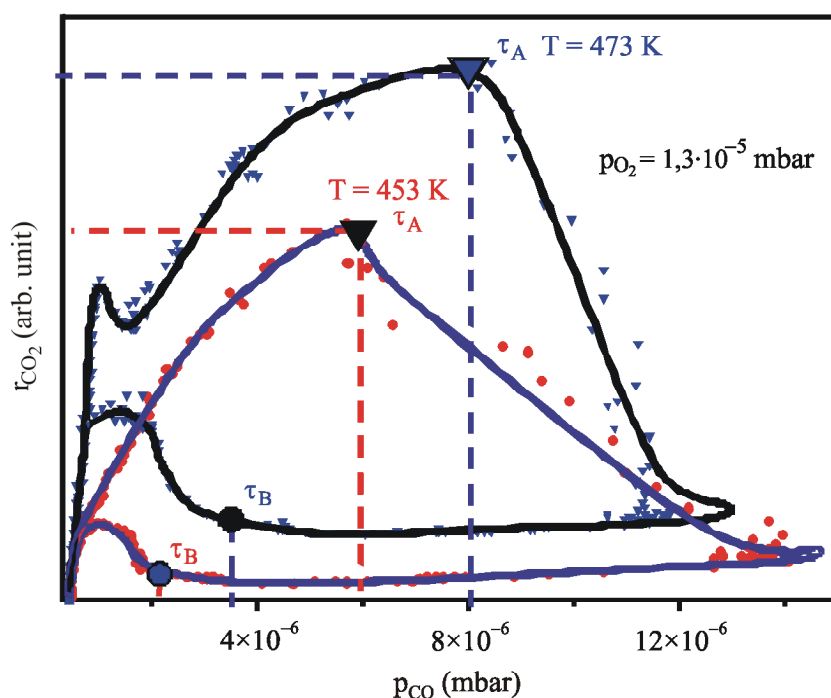


Rys. 37. Widmo XPS potwierdzające czystość i krystalograficzną jakość kryształu Pt(111), przedstawiające tylko sygnał Pt 4p; wstawka po lewej – zdjęcie STM ($U_{Bias} = -0,83$ V; $I_T = 0,22$ nA) dobrze wykształconych tarasów monoatomowych platyny, prawa wstawka – ostry heksagonalny obraz dyfrakcyjny LEED ($E = 118$ eV)

Dobrze rozwinięte stopnie tarasów platyny (STM) oraz ostry obraz dyfrakcyjny LEED potwierdzają czystość i wysokie uporządkowanie powierzchni monokryształu Pt(111). Brak zanieczyszczeń powierzchniowych potwierdzono także metodą miareczkowania tlenkiem węgla. Sygnały C1s oraz O1s zaadsorbowanego tlenku węgla (rys. 24_a oraz rys. 25) składają się z dwóch dobrze rozdzielonych komponentów. Stosunek intensywności komponentów wynosi 1:1, co jest charakterystyczne dla adsorpcji tlenku węgla na uporządkowanej powierzchni Pt(111) [121].

Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pt(111) w funkcji ciśnienia parcjalego tlenku węgla

Na rysunku 38 przedstawiono zależność szybkości reakcji utleniania tlenku węgla zachodzącej na powierzchni czystego (rys. 37) kryształu Pt(111) od ciśnienia parcjalego tlenku węgla przy zachowaniu stałego ciśnienia parcjalego tlenu ($1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar) i temperatury (odpowiednio, 453 i 473 K). Zwiększanie ciśnienia parcjalego tlenku węgla powoduje początkowo wzrost szybkości reakcji aż do osiągnięcia punktu τ_A nazywanego punktem przemiany fazowej. Dalsze zwiększanie ciśnienia parcjalego tlenku węgla prowadzi do zmniejszania szybkości reakcji aż do jej praktycznego zaniku. Obniżanie ciśnienia parcjalego nie powoduje wzrostu szybkości reakcji (zjawisko histerezy) aż do osiągnięcia punktu τ_B , w którym następuje wzrost szybkości reakcji i powrót do wartości obserwowanej przy podnoszeniu ciśnienia parcjalego tlenku węgla.

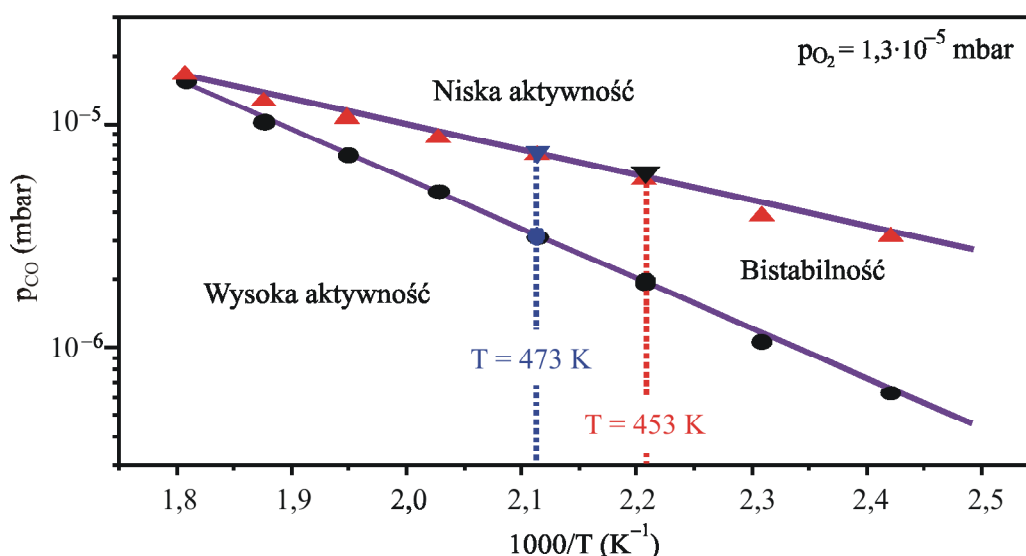


Rys. 38. Pt(111) – histereza szybkości reakcji utleniania tlenku węgla, otrzymana przez cykliczną zmianę ciśnienia parcjalego tlenku węgla przy stałym ciśnieniu parcjaleym tlenu i stałej temperaturze [138]

Reakcja utleniania tlenku węgla przebiega według mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda. Zgodnie z tym modelem do zajścia reakcji niezbędna jest adsorpcja dwóch reagentów na powierzchni katalizatora. Klasycznym wyjaśnieniem zjawiska histerezy jest inhibitowanie dysocjatywnej adsorpcji tlenu przez tlenek węgla. Podczas zwiększania ciśnienia parcjalego tlenku węgla aż do osiągnięcia punktu przemiany fazowej τ_A powierzchnia jest pokryta tlenem, który nawet przy maksymalnym stopniu pokrycia powierzchni umożliwia adsorpcję i reakcję tlenku węgla. Po przekroczeniu punktu τ_A powierzchnia jest pokryta tlenkiem węgla, który uniemożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu. Innymi słowy, powierzchnia zostaje zatruta tlenkiem węgla. Odtrucie powierzchni powoduje dopiero znaczne obniżenie ciśnienia

parcjalego tlenku węgla (punkt τ_B) do wartości, przy której zachodzi dysocjatywna adsorpcja tlenu. Obecność zaadsorbowanego tlenu umożliwia jego reakcję z tlenkiem węgla obecnym na powierzchni, co prowadzi do dalszego odtruwania powierzchni i wzrostu szybkości reakcji. Ze względu na możliwość występowania, w zależności od historii układu, dwóch stanów powierzchni przy tych samych wartościach parametrów termodynamicznych zjawisko histerezy w reakcji utleniania tlenku węgla nazywane jest w literaturze bistabilnością. Bistabilność reakcji utleniania tlenku węgla stwierdzono w makroskali na wielu platynowcach o różnej orientacji krystalograficznej, w tym Pt(111) [141]. Modele teoretyczne [142–144] przewidują występowanie jej w nanoskali. Badania FEM [145] umożliwiają nawet obserwację *in situ* w nanoskali reakcji zachodzących na fasetkach czubka igły o różnych orientacjach krystalograficznych. Występowanie bistabilności w nanoskali potwierdzają również badania klastrow [146].

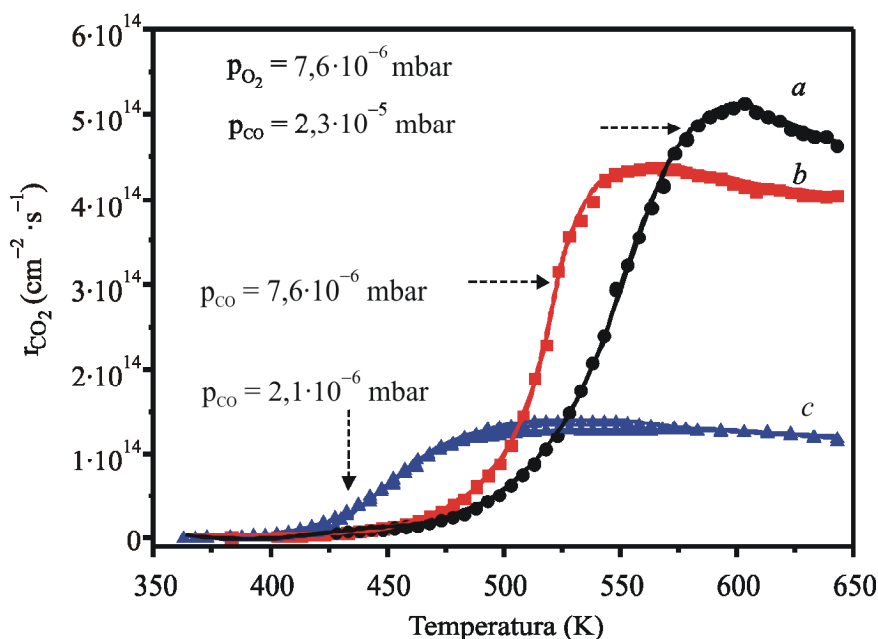
Temperatura wpływa istotnie na położenie punktów przemian fazowych τ_A i τ_B (rys. 38). Wyznaczając pętle histerezy dla serii temperatur, można otrzymać zależność takiego ciśnienia parcjalego tlenku węgla, przy którym następuje przemiana fazowa, od temperatury. Na rysunku 39 przedstawiono taką zależność. Linie ciągłe wyznaczają granice występowania obszarów wysokich i niskich aktywności. W obszarze pomiędzy liniami układ może występować, w zależności od jego historii, w jednym z dwóch stanów.



Rys. 39. Pt(111) – kinetyczny diagram fazowy reakcji utleniania tlenku węgla, wyznaczony na podstawie pomiaru punktów przemian fazowych τ_A i τ_B dla różnych temperatur, kolorami niebieskim i czerwonym zaznaczono obszar zmian ciśnienia parcjalego tlenku węgla w pętlach histerezy dla, odpowiednio, temperatur 473 i 453 K z rys. 38 [138]

Aktywność katalityczna monokryształu Pt(111) w funkcji temperatury

Aktywność katalityczna została wyznaczona dla czystej powierzchni Pt(111) scharakteryzowanej metodami, których wyniki przedstawiono na rys. 37. Szybkość reakcji mierzono przy stałych stosunkach ciśnień parcjalnych reagentów. Na rysunku 40 przedstawiono zależność szybkości reakcji utleniania tlenku węgla dla trzech różnych stosunków ciśnień parcjalnych $O_2:CO$.



Rys. 40. Pt(111) – szybkość reakcji w funkcji temperatury dla różnych stosunków CO:O₂:
a – 3 : 1, *b* – 1 : 1, *c* – 1 : 3; krzywa *c* wykazuje dwie charakterystyczne pętle histerezy
 pokazane w powiększeniu na rys. 41 [148]

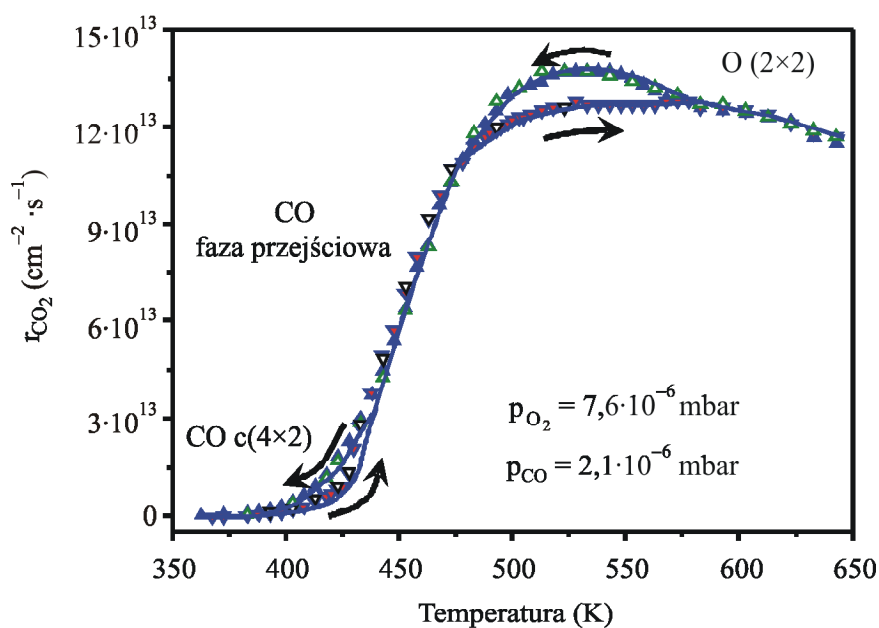
Dla każdej z krzywych można wyróżnić trzy rejony odpowiadające trzem fazom procesu. Początkowo występuje bardzo niska szybkości reakcji (rejon I), następnie jest obserwowany wzrost szybkości reakcji aż do osiągnięcia maksimum (rejon II), po czym jest widoczny spadek szybkości reakcji z temperaturą (rejon III).

Rejon I. W tym zakresie temperaturowym powierzchnia Pt(111) jest wysycona tlenkiem węgla o gęsto upakowanej strukturze powierzchniowej $c(4 \times 2)$ i stopniu pokrycia $\theta_{\text{CO}} = 0,5$. Ze względu na mechanizm Langmuira–Hinshelwoda (LH) powierzchnia taka nie jest aktywna w reakcji utleniania tlenku węgla i dlatego jest obserwowana nieznaczna produkcja ditlenku węgla. Przyczyną jest brak sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych umożliwiających dysocjatywną adsorpcję tlenu [147]. Dodatkowo reakcja utleniania tlenku węgla jest aktywowana termicznie, więc przebiega wolno w niskich temperaturach. Obserwowane stężenie ditlenku węgla można przypisać reakcjom przebiegającym na gorących elementach układu, takich jak włókna spektrometru masowego oraz elementu grzejnego uchwytu próbki.

Rejon II. W tym zakresie temperaturowym jest obserwowany wzrost szybkości reakcji z temperaturą. Badania TDS wskazują [121], że następuje znacząca desorpcja tlenku węgla z powierzchni Pt(111). Wzrost liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych oznacza zwiększenie prawdopodobieństwa występowania sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych niezbędnych do dysocjatywnej adsorpcji cząsteczkowego tlenu. To z kolei prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji. Liczba miejsc adsorpcyjnych jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia parcjalego tlenku węgla. Dlatego jest obserwowane przesunięcie rejonu II na krzywych *a* i *b* (rys. 40) w kierunku wyższych temperatur. Szybkość reakcji również rośnie z powodów kinetycznych wraz ze wzrostem temperatury. Całkowity wzrost szybkości reakcji jest zatem sumą tych dwóch efektów.

Rejon III. Maksimum krzywych oznacza początek rejonu III. W tym zakresie temperaturowym szybkość reakcji rośnie eksponencjalnie do momentu, kiedy limitującym etapem procesu staje się adsorpcja jednego z substratów. Współczynniki przylegania zarówno tlenku węgla, jak i tlenu na powierzchni platyny maleją wraz ze wzrostem temperatury, zatem jest obserwowany spadek szybkości reakcji.

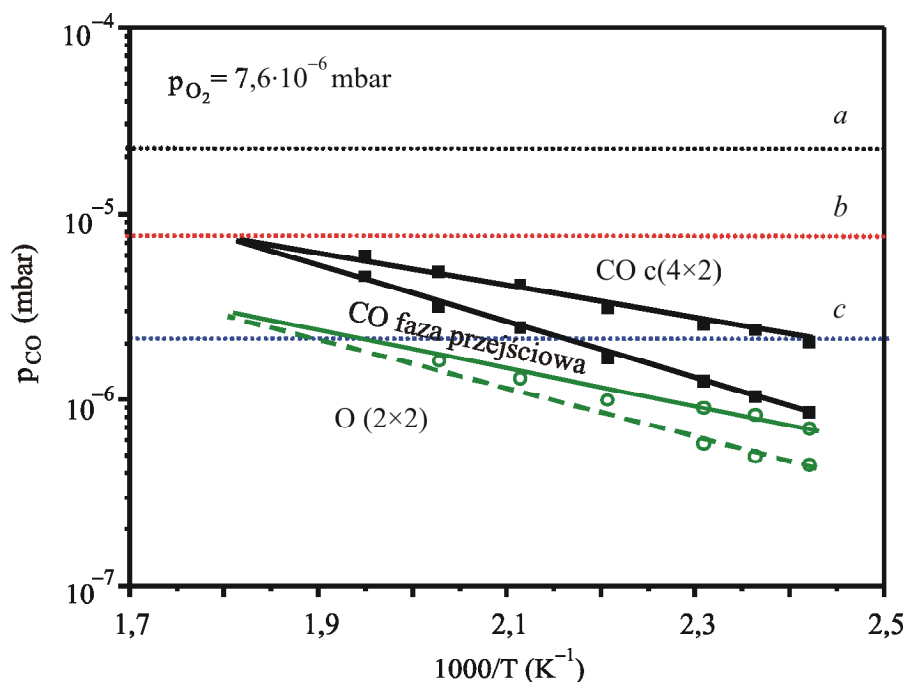
Katalityczna reakcja utleniania tlenku węgla na powierzchni platyny jest znana z bistabilności, tj. jest obserwowane występowanie dwóch szybkości reakcji przy tych samych wartościach parametrów termodynamicznych zależnie od historii układu, co jest przyczyną zjawiska histerezy [138–139, 149–150]. Analiza kinetycznego diagramu fazowego przedstawionego na rys. 39 prowadzi do wniosku, że wraz z obniżaniem temperatury obszar o wysokiej aktywności przechodzi w obszar bistabilny, a w końcu w obszar o niskiej aktywności. Zatem zjawisko histerezy powinno być uwidocznione w przebiegu krzywych z rys. 40. Jest tak w przypadku krzywej *c* z rys. 40, przedstawionej w powiększeniu na rys. 41. Jednakże zaskoczeniem jest występowanie dwóch pętli zamiast jednej oczekiwanej na podstawie diagramu fazowego (rys. 39).



Rys. 41. Pt(111) – szybkość reakcji w funkcji temperatury dla małej wartości stosunku $CO:O_2$; różne kolory punktów krzywej odpowiadają trzem powtórzeniom pomiarów; zaznaczono obszary histerezy (strzałki) oraz fazy powierzchniowe przypisane danym obszarom temperaturowym [148]

Na rysunku 42 jest zaprezentowany kinetyczny diagram fazowy (czarne ciągłe linie) reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pt(111). Diagram odpowiada histerezie występującej przy wyższych temperaturach (rys. 41). Punkty eksperymentalne otrzymano w sposób analogiczny jak w eksperymencie przedstawionym na rys. 39, jednakże dla niższych wartości ciśnienia parcjalego tlenu. Poziome punktowe linie (*a–c*) widoczne na rys. 42 odpowiadają warunkom termodynamicznym, dla których uzyskano krzywe z rys. 40. Zgodnie z wartościami ciśnień parcjalnych tlenku węgla odpowiadających krzywym *a* i *b* przy wartości

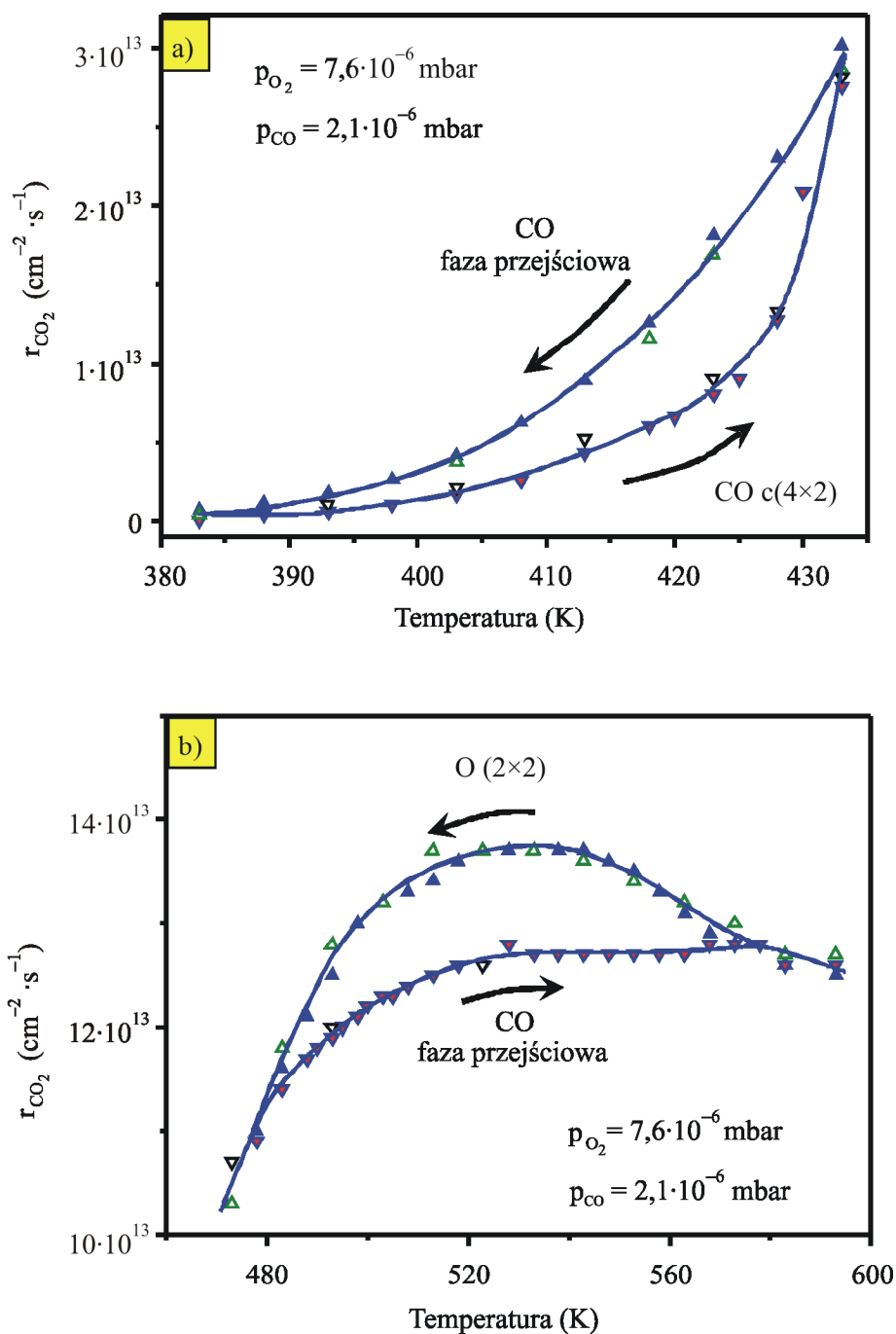
ciśnienia parcjalnego tlenu p_{O_2} wynoszącej $7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar krzywe te znajdują się w obszarze niskiej reaktywności (rys. 42). Powodem są relatywnie wysokie ciśnienia tlenku węgla i zatrucie powierzchni platyny. Innymi słowy, w podanym zakresie temperatur i ciśnień parcjalnych reagentów reakcja utleniania tlenku węgla jest zawsze monostabilna i nie powinna być obserwowana pętla histerezy.



Rys. 42. Kinetyczny diagram fazowy reakcji utleniania tlenku węgla na Pt(111): *a–c* linie odpowiadające warunkom termodynamicznym, dla jakich uzyskano krzywe *a–c* z rys. 40; linia *c* przecina dwa obszary bistabilności, co odpowiada dwóm pętlom histerezy obserwowanym na rys. 40; *c*, faza przejściowa została przypisana strukturze CO ($\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$) – R30 [148]

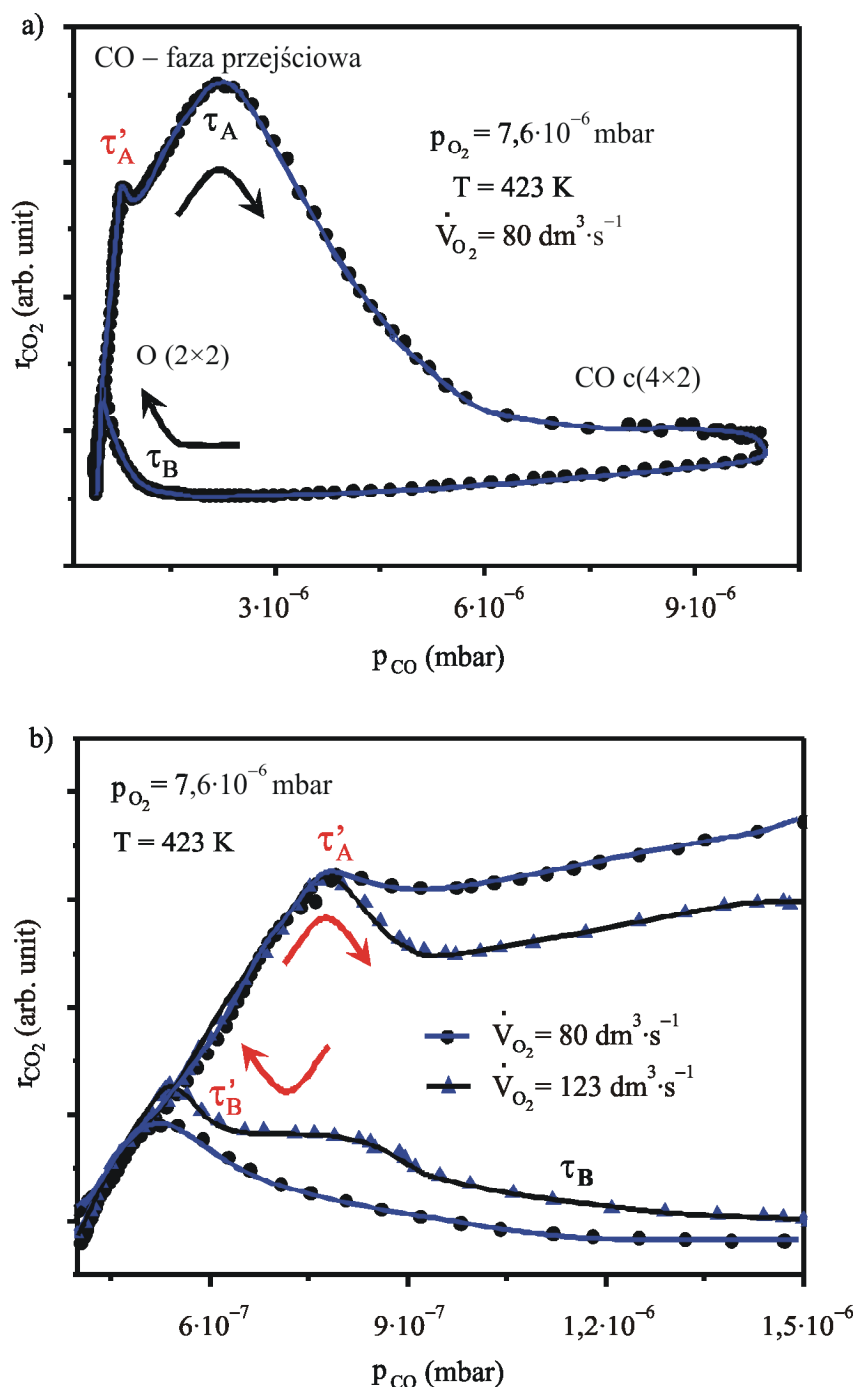
W przypadku krzywej *c* (rys. 40, rys. 41) oczekiwane było wystąpienie jednej zamiast dwóch pętli histerezy [138, 149, 151]. Krzywa *c* odpowiada obniżaniu temperatury od 643 K do 364 K, a następnie jej podnoszeniu z powrotem do 643 K przy stałych wartościach ciśnień parcjalnych reagentów. Cykl ten został powtórzony trzykrotnie w czasie eksperymentu trwającego 15 godzin, co świadczy o bezdyskusyjnej powtarzalności obserwowanego zjawiska. Na rysunku 43 przedstawiono w powiększeniu obie pętli histerezy z widocznymi punktami eksperymentalnymi oznaczonymi różnymi kolorami. Kolory odpowiadają kolejnym powtórzeniom eksperymentu. Na podstawie eksperymentu z próbką zerową można wykluczyć wpływ efektów aparaturowych na przebieg zjawiska, a konstrukcja uchwytu próbki uniemożliwia powstawanie gradientów temperaturowych. Dlatego jedyną możliwością jest przypisanie obserwowanych zależności zjawiskom występującym na powierzchni kryształu Pt(111).

Analiza rys. 42 prowadzi do pytania, czemu na rys. 43 nie obserwujemy dwóch pętli histerezy? Ponowna analiza danych eksperymentalnych ujawnia cechę, która może być powiązana z drugim obszarem bistabilności.



Rys. 43. Pętle histerezy przedstawiające szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na Pt(111) w zależności od temperatury: a) histereza niskotemperaturowa odpowiadająca przejściom struktury tlenku węgla pomiędzy $c(4 \times 2)$ a $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$; b) histereza wysokotemperaturowa odpowiadająca przejściom pomiędzy strukturami tlenu $p(2 \times 2)$ a $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$ [148]

Na rysunku 44a przedstawiono pętlę histerezy dla stałego ciśnienia parcjalnemu tlenu $p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar. Oprócz punktów przemian fazowych τ_A i τ_B , które już zostały szczegółowo omówione, obserwujemy dodatkowy punkt, τ'_A , który można przypisać przemianie fazowej opisanej drugą pętlą histerezy. Nie jest natomiast obserwowany punkt τ'_B .



Rys. 44. Typowa pętla histerezy przedstawiająca szybkość reakcji utleniania w zależności od ciśnienia parcjnego tlenu węgla na powierzchni Pt(111): a) pełna pętla; b) powiększenie części histerezy w zakresie niskich ciśnień parcjnych tlenu węgla; punkty dodatkowej przemiany fazowej oznaczono τ'_A , τ'_B [148]

Teoria obecności drugiego obszaru bistabilności przewiduje i wymaga występowania dodatkowej pary punktów przemian fazowych. Można zatem tę teorię sfalsyfikować. Brak punktu τ'_B na krzywej z rys. 44a był przyczyną analizy możliwych trudności eksperymentalnych w jego obserwacji. Punkt τ'_B powinien występować przy niższych ciśnieniach parcjnych niż τ'_A . Przemiana fazowa na powierzchni prowadzi do zmiany szybkości produkcji ditlenku węgla, co z kolei wpływa na wartość jego ciśnienia parcjnego mierzonego spek-

trometrem masowym w komorze aparatu. Należy zauważyć, że mierzone ciśnienie parcjale jest proporcjonalne do szybkości reakcji tylko w warunkach ustalonych. Drobną zmianą szybkości reakcji może w niewielkim stopniu wpłynąć na zmianę stężenia ditlenku węgla w komorze aparatu. Oczekiwany efekt można zwiększyć przez wzrost szybkości usuwania gazów z komory. Na rysunku 44b przedstawiono porównanie powiększonego obszaru histerezy przy dwóch różnych wartościach pompowania, co się przekłada na dwa różne strumienie reagentów (odpowiednio, $\dot{V}_{O_2} = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ i $\dot{V}_{O_2} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$). Zwiększenie szybkości pompowania powoduje istotne zwiększenie rozdzielczości i umożliwia eksperymentalne potwierdzenie istnienia punktu przemiany fazowej τ'_B przewidzianego przez teorię.

Klasyczna interpretacja punktów przemiany fazowej zakłada przejście pomiędzy stanem aktywnym, tj. powierzchni platyny pokrytej tlenem, do stanu o niskiej aktywności, tj. powierzchni zatrutej pokrytej tlenkiem węgla [149, 152]. Powierzchnia platyny wysycona tlenem umożliwia adsorpcję tlenu węgla, natomiast powierzchnia wysycona tlenkiem węgla uniemożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu. Reakcja utleniania tlenu węgla przebiega według mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda. Zatem uniemożliwienie adsorpcji któregośkolwiek substratu prowadzi do zahamowania reakcji. Według tej interpretacji możliwe do zaobserwowania są tylko dwa stany powierzchni i tylko jeden obszar bistabilności.

Dwa obszary bistabilności obserwowane w eksperymencie wymagają występowania dodatkowych struktur powierzchniowych. W przypadku tlenu obecnego na powierzchni Pt(111) powszechnie jest przyjmowane istnienie jednej struktury – $p(2 \times 2)$ [56, 99].

W przypadku tlenu węgla badania dowodzą istnienia dwu struktur, których występowanie jest zależne od stopnia pokrycia. Dla stopni pokrycia tlenkiem węgla 0–0,3 charakterystyczną strukturą o luźnym upakowaniu jest $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}) - R30$. Przy większych stopniach pokrycia (0–0,5) występuje gęsta struktura $p(2 \times 2)$ [153]. W podwyższonych temperaturach pojawiają się problemy eksperymentalne z wyznaczeniem struktury powierzchniowej tlenu węgla. Jednakże badania wskazują na występowanie nieuporządkowanej luźnej fazy powierzchniowej [153]. Biorąc pod uwagę istnienie dwóch faz powierzchniowych tlenu węgla, można podawać w wątpliwość klasyczną interpretację i oczekiwać występowania fazy przejściowej pomiędzy stanem zatrucia powierzchni tlenkiem węgla a stanem aktywnym – tj. platyny pokrytej tlenem. Należy zauważyć, że dla powyższego rozumowania nie ma istotnego znaczenia, czy faza pośrednia będzie stanem uporządkowanym $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}) - R30$, czy też nieuporządkowanym. Powyższe rozumowanie wspierają ostatnie badania utleniania tlenu węgla na powierzchni Pd(111). Nakai et al. [103] stwierdzili przejścia w strukturze zaadsorbowanego tlenu w wyniku adsorpcji tlenu węgla od $p(2 \times 2)$ poprzez $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}) - R30$ aż do struktury $p(2 \times 1)$. Ponadto stwierdzono drastyczne różnice w reaktywności poszczególnych faz.

Aby otrzymać diagram fazowy opisujący drugą pętlę histerezy, przeprowadzono dodatkowe eksperymenty celem wyznaczenia punktów przemian fazowych τ'_A i τ'_B . Punkty te są o wiele trudniejsze do wyznaczenia niż τ_A oraz τ_B . Z tego powodu oznaczenie przemiany τ'_B było możliwe tylko w niskich temperaturach. Otrzymane wyniki zamieszczono na rys. 42 w postaci zielonych linii i punktów.

Mechanizm bistabilności $\tau'_A - \tau'_B$ nie może być taki sam jak powszechnie przyjęty mechanizm wyjaśniający przejście $\tau_A - \tau_B$. Jest ono tłumaczone blokowaniem miejsc adsorp-

cyjnych dla dysocjatywnej adsorpcji tlenu. Jeżeli mechanizm byłby taki sam, to niemożliwy byłby wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem prężności parcjanej tlenku węgla, obserwowany po przemianie fazowej w punkcie τ'_A (rys. 44). We wcześniejszych badaniach [138–139, 149, 151] obserwowany był także wzrost szybkości reakcji, który jest w sprzeczności z mechanizmem przejścia τ_A – τ_B , jednakże nie jest to w tych pracach komentowane.

Pomocnym w wyjaśnieniu drugiego obszaru bistabilności może być wpływ zaadsorbowanych gazów na współczynnik przylegania [154]. Bistabilność można wyjaśnić różnymi wartościami współczynników przylegania substratów na powierzchniach Pt(111) pokrytych tlenem lub tlenkiem węgla o luźnym upakowaniu.

Linie poziome oznaczone literami *a*–*c* (rys. 42) odpowiadają warunkom termodynamicznym, dla których zostały otrzymane krzywe z rys. 40. Tylko linia *c* przecina oba obszary bistabilności. Zakresy temperaturowe, przy których występuje bistabilność na rys. 42, odpowiadają obszarom występowania pętli histerezy na rys. 41 i rys. 43. Z kolei punkty przecięcia linii *c* z liniami diagramów fazowych odpowiadają położeniu punktów przemian fazowych (τ_A , τ_B , τ'_A , τ'_B) na rys. 44. Należy podkreślić, że szerokość rejonu bistabilnego jest zależna od szybkości pomiarów [149]. Generalnie im szybkość jest mniejsza, tym węższy jest obszar bistabilny. Dlatego porównywanie diagramów fazowych otrzymanych przez różnych autorów następuje z trudnością.

Faza przejściowa pomiędzy kinetycznymi diagramami fazowymi (rys. 42) może być przypisana tlenkowi węgla o luźno upakowanej strukturze na powierzchni Pt(111). Jedną z możliwych struktur tlenku węgla na powierzchni Pt(111) jest faza $(\sqrt{3}\cdot\sqrt{3})$ –R30 znana z badań niskotemperaturowych [153]. Ekstrapolacja wyników niskotemperaturowych do wyższych temperatur pozwala przypisać fazie przejściowej taką właśnie strukturę. Eksperymentalne stwierdzenie struktury $(\sqrt{3}\cdot\sqrt{3})$ –R30 w czasie przejścia τ'_A – τ'_B nie było możliwe metodą LEED, ponieważ wartości ciśnień reagentów przekraczały dopuszczalne ciśnienie pracy analizatora. Nie jest wykluczone, że faza tlenku węgla ma inną strukturę, o luźnym upakowaniu, lub jest strukturą nieuporządkowaną. Niezależnie od typu struktury otrzymane dane eksperymentalne jednoznacznie wskazują na istnienie dodatkowej struktury powierzchniowej odpowiedzialnej za występowanie dodatkowej bistabilności w kinetycznym diagramie fazowym szybkości reakcji utleniania tlenku węgla.

Alternatywne wyjaśnienia

Bistabilność w reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni platyny, ze względu na znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne, została wszechstronnie przebadana. Dlatego zaobserwowanie dodatkowego obszaru bistabilności spotkało się początkowo ze sceptycyzmem i rozważano alternatywne scenariusze mogące wyjaśnić występujące zjawiska. Zostaną one opisane i przedyskutowane poniżej.

Czysta powierzchnia monokryształu Pt(111) może ulec zanieczyszczeniu węglem w wyniku procesu segregacji z powodów opisanych w rozdziale dotyczącym czyszczenia kryształów. Dlatego należy rozważyć wpływ tego efektu na zależność szybkości reakcji od temperatury (rys. 41). Segregacja węgla może prowadzić do histerezy w wysokim zakresie temperatur (rys. 43b). Część histerezy (niska szybkość reakcji) byłaby efektem segregacji

węgla w niskich temperaturach, co w efekcie prowadzi do obniżenia liczby miejsc adsorpcyjnych dostępnych dla adsorpcji reagentów. Wraz ze wzrostem temperatury węgiel może reagować z tlenem lub rozpuścić się w objętości kryształu. W rezultacie w czasie ponownego obniżania temperatury będziemy obserwować podwyższoną szybkość reakcji, a zatem histerezę. Jednakże ten efekt powinien zależeć od historii układu. Ilość węgla, która pojawiała się na powierzchni kryształu, powinna zależeć od czasu przetrzymywania kryształu w niższych temperaturach. Dłuższy czas oznacza większą ilość węgla na powierzchni oraz większy efekt zatrucia. Zależność z rys. 41 opisuje trzy cykle obniżania i podwyższania temperatury. Temperatura była zmieniana za każdym razem z różną prędkością, co nie znalazło odzwierciedlenia w zmianie kształtu histerezy. Zatem segregacja węgla jako możliwa przyczyna histerezy może zostać odrzucona. Dodatkowego dowodu dostarczają pętle histerezy przedstawiające szybkości reakcji w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu węgla w niskich temperaturach. Wyniki badań uzyskane podczas czyszczenia kryształów pozwalają stwierdzić, że w niskich temperaturach zarówno utlenianie węgla, jak i segregacja są procesami bardzo wolnymi. Dlatego jest mało prawdopodobne, że utlenianie węgla lub segregacja są odpowiedzialne za raptowną zmianę szybkości reakcji występującą w czasie przejścia fazowego τ'_A i τ'_B (rys. 44b). Brak zanieczyszczenia węglem powierzchni wykazują również badania XPS wykonane bezpośrednio po badaniach kinetycznych. W przeciwieństwie do scenariusza alternatywnego zaproponowany model z powierzchniową fazą przejściową wyjaśnia wszystkie obserwowane zjawiska w całym zakresie temperatur.

Porównanie z danymi literaturowymi

W tabeli 2 zestawiono parametry termodynamiczne punktów przemian fazowych reakcji utleniania tlenu węgla na powierzchni kryształu Pt(111), przedstawione w różnych pracach.

Tab. 2. Parametry termodynamiczne dla punktów przemian fazowych na powierzchni Pt(111) w temperaturze ~ 413 K [148]

$\tau_A; \tau'_A$	p_{O_2} (mbar)	p_{CO} (mbar)	CO : O ₂
τ_A Berdau et al. [149]	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	0,04
τ_A Losovyj et al. [151]	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,06
τ_A niniejsza praca [138]	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,27
τ_A niniejsza praca	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,26
τ'_A niniejsza praca	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	0,09
τ_A Berdau et al. dla Pt(210) [150]	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,28

Niestety, badacze nie stosują jednej wartości ciśnienia parcjalego tlenu, dlatego bezpośrednio porównanie wartości ciśnień parcjalnych tlenu węgla, przy których następuje przemiana fazowa, nie ma sensu. Rozwiązaniem tego problemu wydaje się wyrażenie punktu przemiany fazowej jako stosunku ciśnień parcjalnych tlenu węgla do tlenu. Z porównania jasno wynika silna rozbieżność pomiędzy wynikami, które przedstawili Berdau et al. [149], a wynikami opisanymi w pracy [138] dotyczącymi punktu τ_A . Rozbieżność znika, jeżeli zauważymy, że Berdau et al. badali punkt τ'_A przy niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu węgla i prawdopodobnie nie byli świadomi przejścia τ_A zachodzącego przy wyższych ciśnieniach

parcjalnych tlenu węgla. Z drugiej strony w pracy [138] błędnie założono, że przejście τ_A jest tej samej natury co opisane przez innych badaczy [149, 151], a przejście τ'_A zignorowano.

Wymienione prace prawdopodobnie przedstawiają wyniki dotyczące dwóch różnych obszarów bistabilności. Berdau et al. pokazali przejście fazowe powierzchni pokrytej tlenem w powierzchnię pokrytą tlenkiem węgla o luźno upakowanej strukturze (faza przejściowa) na powierzchni Pt(111). Konkluzja, że szybkość reakcji zmniejsza się z powodu całkowitego zatrucia powierzchni tlenkiem węgla, jest prawdopodobnie fałszywa, ponieważ luźna struktura tlenu węgla umożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu. To wyjaśnia, dlaczego Berdau et al. [149] i Losovyj et al. [151] obserwują wzrost szybkości reakcji w miarę zwiększenia ciśnienia parcjalnego tlenu węgla po znacznym przekroczeniu punktu przemiany fazowej. Mechanizm reakcji Langmuira–Hinshelwooda przy całkowitym zablokowaniu miejsc adsorpcyjnych tlenu przez tlenek węgla zabrania takiego wzrostu. Natomiast całkowite zatrucie występuje po przekroczeniu prawdziwego punktu przemiany fazowej τ_A , co możemy zaobserwować na rys. 44a. W innej pracy [150] dotyczącej powierzchni monokryształu platyny Pt(210) Berdau et al. przedstawili pętlę histerezy, która sądząc po kształcie, wykazuje pełne zatrucie powierzchni (brak wzrostu szybkości reakcji po przekroczeniu punktu τ_A). Co więcej, punkt τ_A omawiany w tej pracy występuje przy podobnym stosunku ciśnień parcjalnych jak ten prezentowany w publikacji [138]. Rozważania te można sfalsyfikować badaniami PEEM. Technika ta umożliwi mikroskopowe obserwowanie zmian kontrastu powierzchni w zależności od rodzaju adsorbentu (tlen lub tlenek węgla). Zmiany kontrastu powszechnie są przypisywane przejściu powierzchni pokrytej tlenem w powierzchnię pokrytą całkowicie tlenkiem węgla. Gwałtowna zmiana kontrastu powinna występować po przekroczeniu punktu τ'_A , co jest obserwowane eksperymentalnie, jednakże po przekroczeniu punktu τ_A powinno się obserwować dalszą zmianę kontrastu aż do wysycenia powierzchni tlenkiem węgla.

Przedstawione dane eksperymentalne i ich interpretacja unifikują wyniki wyżej przedstawionych prac. Jeżeli interpretacja jest prawidłowa, to w pracy [138] przedstawiono po raz pierwszy histerezę z dwoma przejściami fazowymi na powierzchni Pt(111), pomimo że w tej publikacji nie została ona jeszcze właściwie zinterpretowana. Interpretacja ta może silnie wpłynąć na wyniki wielu innych prac teoretycznych, ponieważ modelowanie reakcji katalitycznego utleniania tlenu węgla na powierzchni Pt(111) mogło być oparte na fałszywych założeniach. Co więcej, wpływ promotorów na kinetyczny diagram fazowy [138, 151] powinien być przebadany także dla drugiego diagramu.

Końcowa interpretacja

Wyjaśnienie zjawisk odpowiedzialnych za kształt histerezy z rys. 44 jest następujące: w warunkach niskich ciśnień parcjalnych tlenu węgla powierzchnia Pt(111) jest pokryta tlenem o strukturze $p(2 \times 2)$. Zwiększanie ciśnienia parcjalnego tlenu węgla prowadzi do proporcjonalnego zwiększenia szybkości reakcji do momentu osiągnięcia punktu pierwszej przemiany fazowej τ_A . Do tego momentu tlen obecny na powierzchni Pt(111) występuje w nadmiarze względem tlenu węgla. Po przekroczeniu tego punktu na powierzchni Pt(111) zamiast tlenu zaczyna się pojawiać tlenek węgla, jak to zaprezentowali Berdau et al. [149]. Na tym etapie histerezy tlenek węgla tworzy nieuporządkowaną, luźną fazę i/lub dwuwymiarowe wyspy tlenu węgla o strukturze $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$ [153]. Luźna struktura zaadsorbowanego tlenu

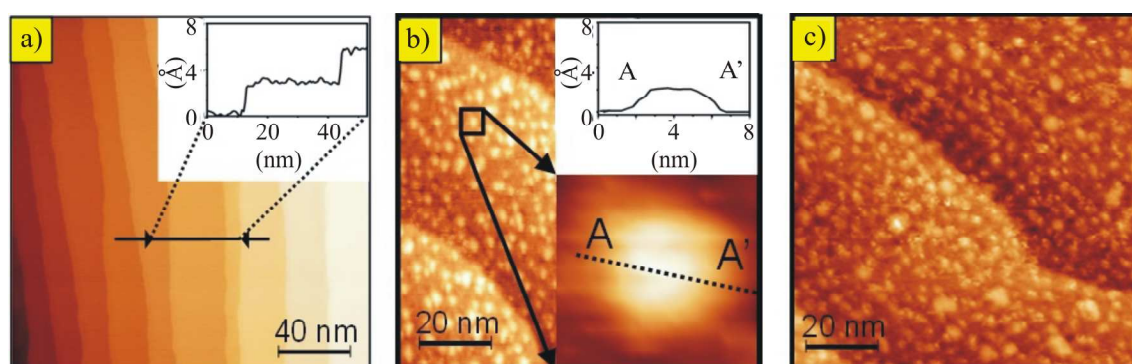
węgla umożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu. Zmiana z powierzchni pokrytej tlenem na powierzchnię pokrytą tlenkiem węgla wpływa na zmianę współczynników przylegania reagentów, co z kolei skutkuje zmianą szybkości reakcji. Dalsze zwiększanie ciśnienia parcjalego tlenu węgla zwiększa szybkość reakcji aż do osiągnięcia punktu przemiany fazowej τ_A . Punkt ten odpowiada powierzchni Pt(111) pokrytej całkowicie strukturą $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$, co odpowiada stopniowi pokrycia tlenkiem węgla równemu 0,33. Powyżej punktu τ_A zaczyna się zarodkowanie fazy tlenu węgla $c(4 \times 2)$. Dalsze zwiększanie ciśnienia parcjalego prowadzi do przechodzenia struktury $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$ o luźnym upakowaniu w strukturę o gęstym upakowaniu CO $c(4 \times 2)$, a przez to do spadku szybkości reakcji. Fazy $(\sqrt{3} \cdot \sqrt{3})-R30$ oraz $c(4 \times 2)$ współistnieją, ale udział fazy tlenu węgla $c(4 \times 2)$ rośnie ze wzrostem ciśnienia tlenu węgla, dlatego jest obserwowany asymptotyczny spadek szybkości reakcji [153]. Ostatecznie powierzchnia jest wysycona tlenkiem węgla o strukturze $c(4 \times 2)$, co odpowiada stopniowi pokrycia wynoszącemu 0,5 i całkowitemu zatruciu powierzchni.

Analogicznie można wyjaśnić występowanie dwóch pętli histerezy temperaturowej z rys. 41.

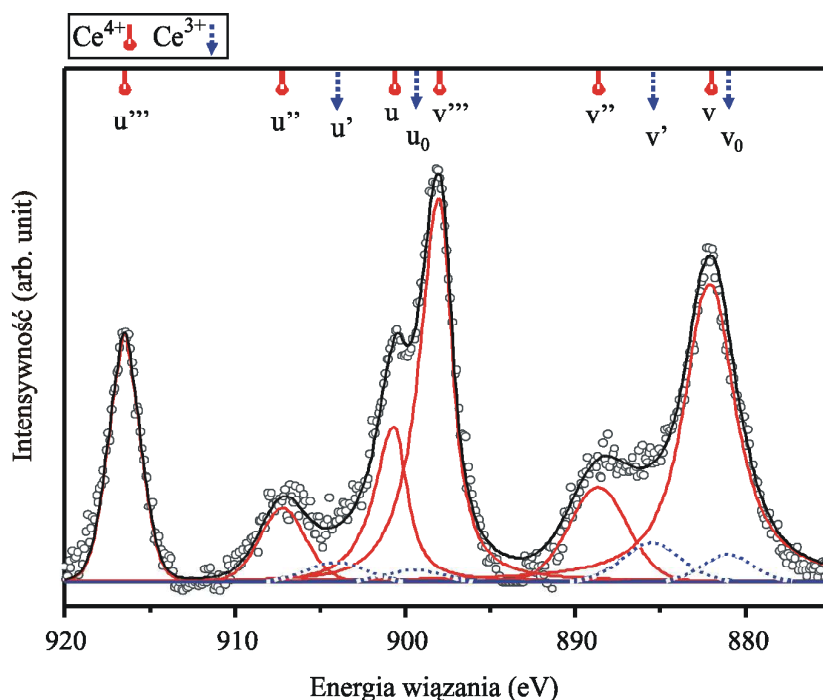
2.6.3.2. Wpływ CeO_x na reakcję utleniania tlenu węgla na powierzchni Pt(111)

Przedstawione powyżej badania kinetyczne dotyczyły czystej powierzchni kryształu Pt(111). W celu zbadania wpływu tlenu ceru na aktywność katalityczną układów $CeO_x/Pt(111)$ wytworzono dwa modelowe układy katalityczne o stopniach pokrycia $\theta_{CeO_x/AES} = 0,3$ i $0,7$ ML.

Rysunek 45 przedstawia zdjęcie układów otrzymane metodą STM oraz próbkę odniesienia – czystą powierzchnię Pt(111). Czysta powierzchnia Pt(111) wykazuje dobrze wykształcone monoatomowe tarasy, które są dalej widoczne po naparowaniu ceru. Cer po utlenieniu tworzy nanometryczne wysepki o rozmiarach ~ 5 nm, których profil przedstawiono na wstawce z rys. 45b. Widmo XPS układu o największym stopniu pokrycia przedstawiono na rys. 46.



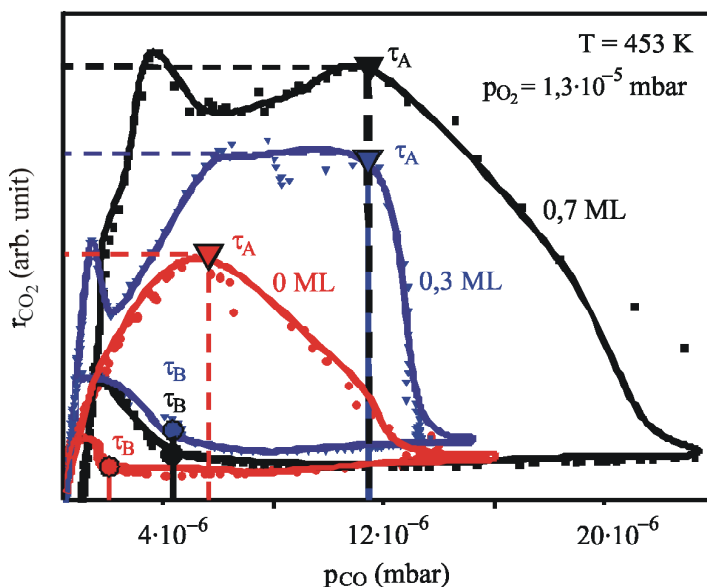
Rys. 45. Obraz STM powierzchni Pt(111) o różnym stopniu pokrycia CeO_x : a) powierzchnia czystej platyny o rozmiarach 200×200 nm ($U_{Bias} = -0,50$ V, $I = 0,22$ nA), wstawka przedstawia profil typowego jednoatomowego stopnia; b) powierzchnia platyny o rozmiarach 100×100 nm ($\theta_{CeO_x/AES} = 0,3$ ML, $U_{Bias} = -0,53$ V, $I = 0,26$ nA), wstawka przedstawia profil typowej wyspy CeO_x ; c) powierzchnia platyny o rozmiarach 100×100 nm ($\theta_{CeO_x/AES} = 0,7$ ML, $U_{Bias} = -0,53$ V, $I = 0,22$ nA) [138]



Rys. 46. Widmo XPS Ce3d układu $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ o stopniu pokrycia 0,7 ML [138]

Obserwowane jest dobrze wykształcone widmo Ce3d charakterystyczne dla ceru na czwartym stopniu utlenienia. Zawartość jonów ceru Ce^{4+} określono na 90%, ale należy zauważyć, że błędy pomiarowe i ograniczenia metody dopasowania sprawiają, że w wyniku procesu rozplatania widm Ce3d próbek o wysokim stopniu utlenienia zawsze pojawiają się niskie (niezerowe) udziały Ce^{3+} , które są wysoce zawyżone. Dlatego próbkę należy uważać za w pełni utlenioną.

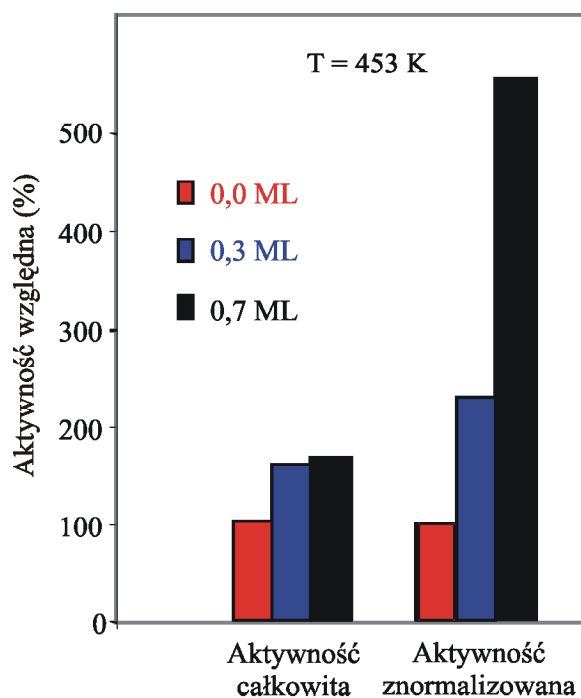
Dla tak scharakteryzowanych układów wykonano badania szybkości reakcji w funkcji prężności parcjalej tlenku węgla przy zachowaniu stałej temperatury (453 K) oraz ciśnienia parcjalego tlenu $p_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Rysunek 47 przedstawia pętle histerezy szybkości reakcji utleniania tlenku węgla.



Rys. 47. Pętle histerezy uzyskane dla powierzchni Pt(111) o różnym stopniu pokrycia CeO_x [138]

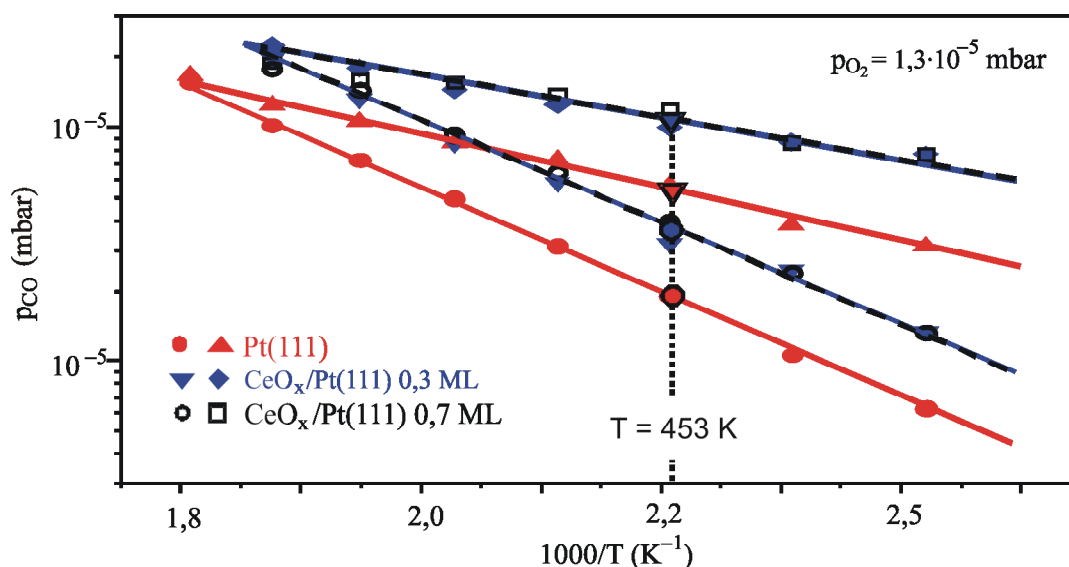
Układy o stopniach pokrycia $\theta_{CeO_x/AES}$ 0,3 oraz 0,7 wykazują większe szybkości reakcji w porównaniu z czystą powierzchnią platyny. Dodatkowo punkt przemiany fazowej τ_A przesuwają się ku wyższym wartościom ciśnień parcjalnych tlenu węgla. Oznacza to, że układy z tlenkiem ceru wykazują większą odporność na zatrucie powierzchni przez tlenek węgla. Wysoka szybkość reakcji utleniania tlenu węgla na powierzchni układów $CeO_x/Pt(111)$ przy wartościach ciśnień parcjalnych tlenu węgla, przy których czysta powierzchnia platyny jest zatruta, może sugerować występowanie zjawiska *spillover* tlenu z wysepek tlenku ceru. Zjawisko to mogłoby tworzyć „dziury” w domenach tlenu węgla, a przez to zapobiegać pełnemu zatruciu powierzchni.

W celu ilościowego zobrazowania efektu promotującego sporządzono wykres aktywności całkowitej oraz aktywności znormalizowanej względem powierzchni niepokrytej przez dwutlenek ceru (rys. 48). Układ $CeO_x/Pt(111)$, o stopniu pokrycia $\theta_{CeO_x/AES}$ równym 0,3, wykazuje ~80-proc. wzrost aktywności katalitycznej w odniesieniu do czystej powierzchni. Dalsze zwiększanie stopnia pokrycia przynosi nieznaczny przyrost aktywności. Należy zauważyć, że powierzchnia platyny pokryta wysepkami tlenku ceru nie jest aktywna katalitycznie. Dlatego efekt promotujący konkuruje z efektem blokowania powierzchni aktywnej przez wyseпки tlenku ceru. W przypadku rzeczywistych katalizatorów, w których tlenek ceru jest nośnikiem klasterów platyny, blokowanie powierzchni platyny jest znikome, natomiast powinien występować znaczny efekt promotujący. W celu rozdzielenia efektów blokowania i promotowania dla katalizatorów $CeO_x/Pt(111)$ znormalizowano wyniki względem powierzchni platyny dostępnej dla adsorpcji substratów. Znormalizowana postać wykresu wyraźnie wskazuje, że większe stopnie pokrycia skutkują zwiększeniem aktywności katalitycznej układu. Zachowanie takie może sugerować, że wpływ wysepek tlenku ceru na aktywność platyny jest ograniczony do bliskiego sąsiedztwa wysepek.



Rys. 48. Wpływ stopnia pokrycia CeO_x na aktywność względną układów $CeO_x/Pt(111)$; za szybkość reakcji przyjęto maksimum krzywych histerezy przedstawionych na rys. 47 [138]

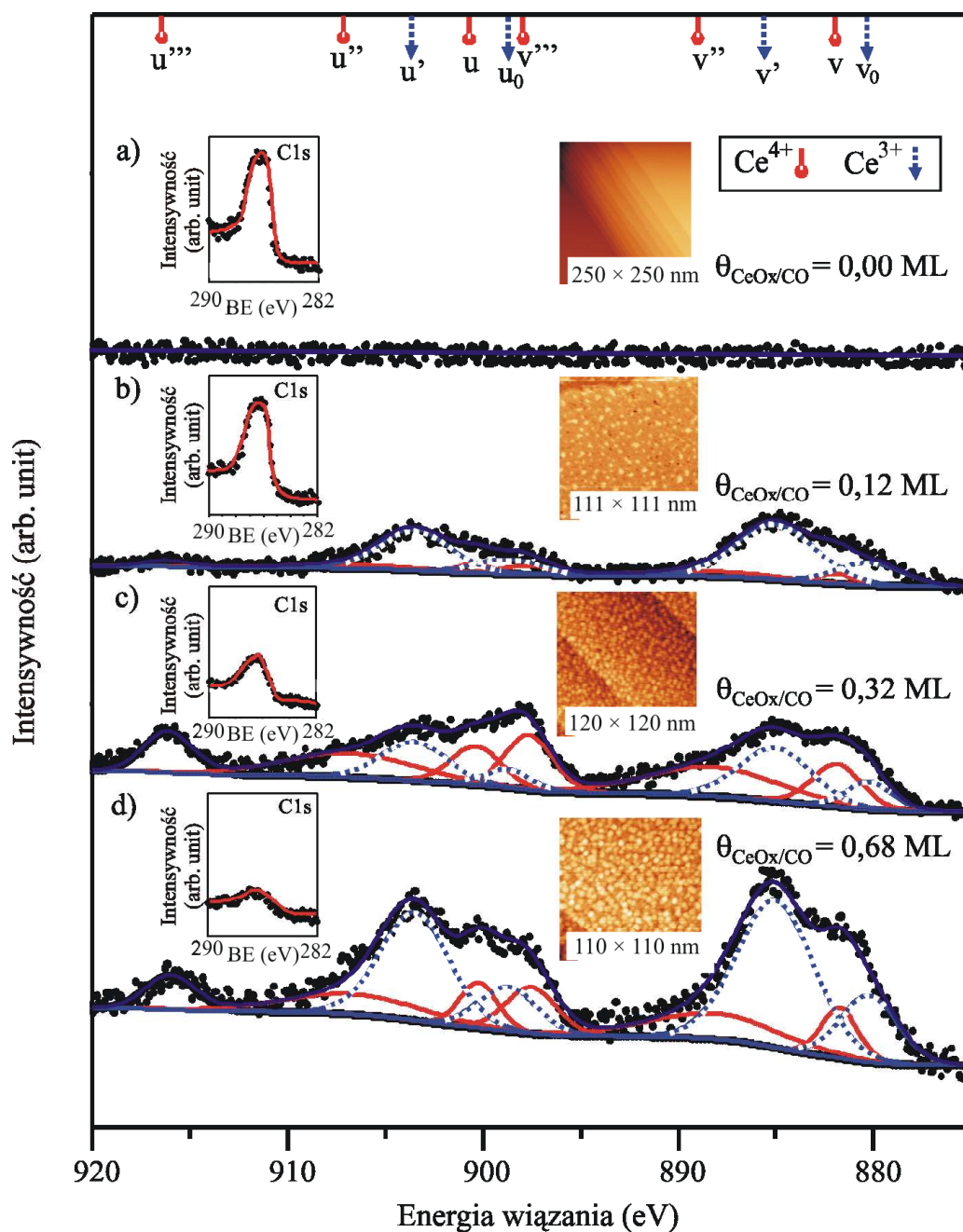
Na podstawie punktów przemian fazowych τ_A i τ_B wyznaczonych dla różnych temperatur sporządzono kinetyczny diagram fazowy przedstawiony na rys. 49.



Rys. 49. Wpływ stopnia pokrycia powierzchni Pt(111) tlenkiem ceru na kinetyczny diagram fazowy reakcji utleniania tlenku węgla; diagramy dla stopni pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}} = 0,3$ i $0,7$ w ramach błędu pomiarowego są takie same [138]

W trakcie omawiania rys. 47 zauważono, że tlenek ceru wpływa na przesunięcie punktów przemiany fazowej τ_A , co odpowiada zatruciu powierzchni tlenkiem węgla przy wyższych jego ciśnieniach parcjalnych. Efekt ten jest widoczny w przesunięciu całego diagramu fazowego w kierunku wyższych ciśnień parcjalnych tlenku węgla. Interesujące jest, że wielkość przesunięcia nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni tlenkiem ceru. Efekty zwiększonej aktywności katalitycznej i odporności na zatrucie są bardzo istotne dla działania katalizatorów trójfunkcyjnych. Wielkość efektu promotującego może zależeć od temperatury, dlatego też przeprowadzono dalsze badania mające na celu dokładne przeanalizowanie wpływu temperatury na przebieg reakcji. W tym celu przygotowano trzy modelowe układy katalityczne $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, których charakterystykę przedstawiono na rys. 50.

Układy przygotowano przez naparowanie ceru w temperaturze ~ 300 K, w atmosferze tlenu $p_{\text{O}_2} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar. Widmo przedstawione na rys. 50a odpowiada czystej powierzchni platyny. W pozostałych widmach jest widoczny wyraźny przyrost sygnału Ce3d proporcjonalny do ilości ceru na powierzchni Pt(111). Wstawki po lewej stronie przedstawiają sygnał C1s tlenku węgla po wysyceniu niepokrytej powierzchni platyny. Obserwowany jest spadek intensywności C1s wraz ze wzrostem intensywności sygnału Ce3d. Stopnie pokrycia podane po prawej stronie rysunku zostały wyznaczone metodą miareczkowania. Środkowe wstawki prezentują powierzchnię zobrazowaną techniką STM. Stopień pokrycia otrzymany techniką miareczkowania tlenku węgla koreluje ze wzrostem stopnia pokrycia obserwowanym techniką STM.

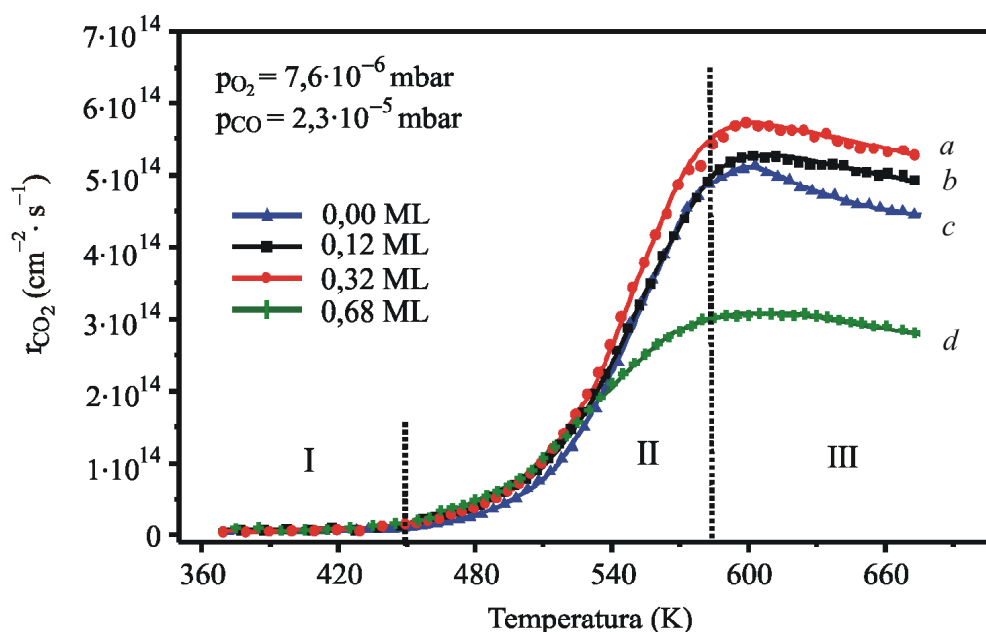


Rys. 50. Widma XPS $Ce3d$ kryształu $Pt(111)$ o różnych stopniach pokrycia tlenkiem ceru; lewe wstawki odpowiadają sygnałom XPS $C1s$ po wysyceniu powierzchni dostępnej dla adsorpcji tlenkiem węgla (24 L w 300 K); prawe wstawki przedstawiają obrazy STM powierzchni: a) $U_{Bias} = 0,83$ V, $I_T = 0,220$ nA, $\theta_{CeO_x/CO} = 0,00$ ML; b) $U_{Bias} = 0,57$ V, $I_T = 0,392$ nA, $\theta_{CeO_x/CO} = 0,12$ ML; c) $U_{Bias} = 0,54$ V, $I_T = 0,260$ nA, $\theta_{CeO_x/CO} = 0,32$ ML; d) $U_{Bias} = 0,51$ V, $I_T = 0,224$ nA, $\theta_{CeO_x/CO} = 0,68$ ML [136]

Aktywność katalityczna układów $CeO_x/Pt(111)$ w funkcji temperatury

Analogicznie jak to było w przypadku badania aktywności katalitycznej powierzchni czystego kryształu $Pt(111)$, przeprowadzono badania (rys. 40) przy ustalonych wartościach ciśnienia parcjalego tlenu oraz tlenku węgla, zmieniając jedynie temperaturę. Rejony oznaczone cyframi rzymskimi omówiono poprzednio (rys. 40). Na rysunku 51 przedstawiono

krzywe zależności szybkości reakcji od temperatury w atmosferze bogatej w tlenek węgla. Efekt promotujący tlenku ceru jest obserwowany tylko w przypadku stopni pokrycia wynoszących 0,12 i 0,32 oraz wysokiej temperatury, powyżej 600 K. Większe stopnie pokrycia CeO_x (0,68) w wyniku blokowania miejsc adsorpcyjnych powodują obniżenie szybkości reakcji w stosunku do próbki niepokrytej tlenkiem ceru. Dla niższych temperatur wszystkie krzywe (w ramach błędu pomiarowego) są identyczne. Nie są także obserwowane obszary bistabilności, co zostało już poprzednio wyjaśnione, przy omawianiu wyników dotyczących czystej powierzchni Pt(111).

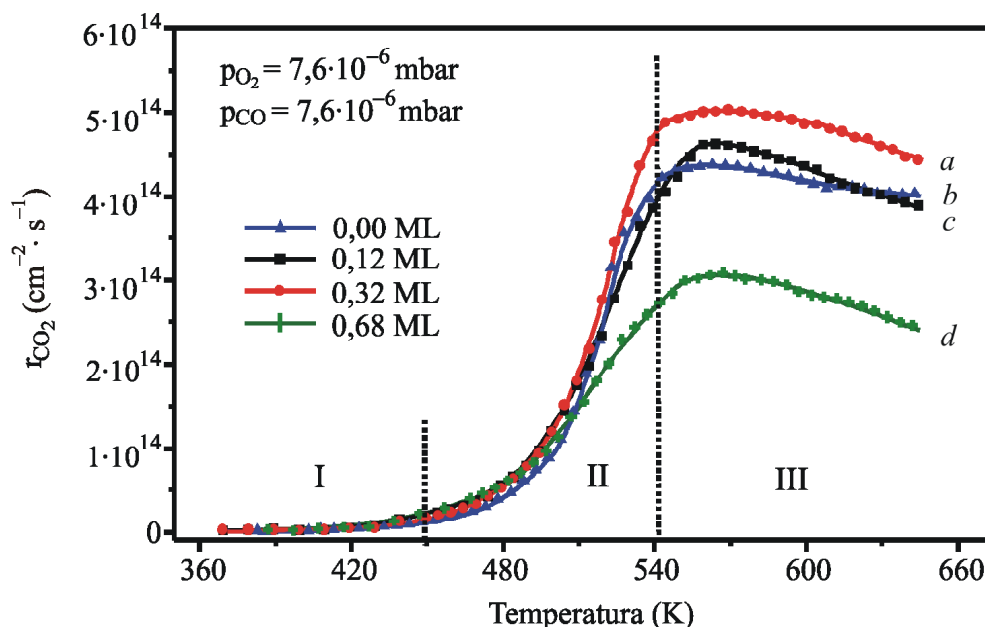


Rys. 51. $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ – szybkość reakcji w funkcji temperatury dla stosunku ciśnień parcyjnych $\text{CO}:\text{O}_2 \sim 3:1$; wyróżnione przedziały, oznaczone cyframi rzymskimi, omówiono w tekście [136]

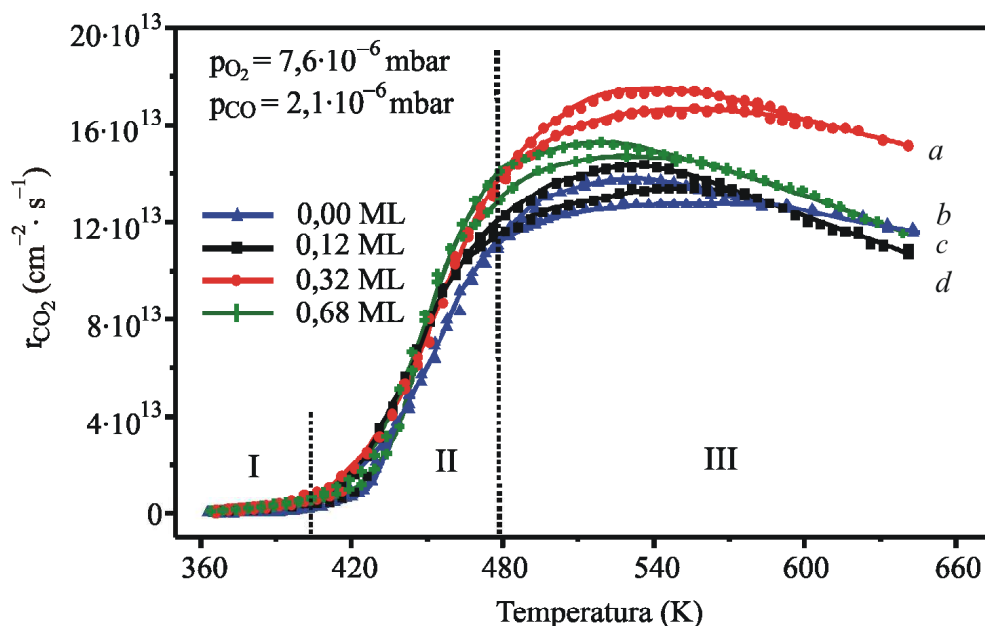
Rysunek 52 przedstawia zależność dla stosunku ciśnień parcyjnych $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ wynoszącego 1. Podobnie jak poprzednio jest obserwowany niewielki wpływ promotujący w obszarze III, ale tylko w przypadku stopnia pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ wynoszącego 0,32. W przypadku stopnia pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,12 efekt promotujący jest niewielki i krzywa dla powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ pokrywa się praktycznie z krzywą odpowiadającą czystej platynie. Przy najwyższym stopniu pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$, wynoszącym 0,68, efekt blokowania powierzchni przewyższa efekt promotowania i są obserwowane niższe szybkości reakcji w porównaniu z szybkością reakcji na powierzchni czystego kryształu platyny. Nie jest także obserwowany obszar bistabilności. Dla niższych temperatur (region I) wszystkie krzywe w ramach błędu pomiarowego są identyczne.

Rysunek 53 przedstawia zależność temperaturową dla atmosfery ubogiej w tlenek węgla. W obszarze III są widoczne pętle histerezy, podobnie jak to było w przypadku czystej platyny (rys. 41). W obszarze II rozdzielczość pomiarów nie pozwala na obserwację pętli histerezy w przypadku układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Wszystkie krzywe uwidoczniają efekt promotujący w obszarze III, przy czym największą aktywność wykazywał układ katalityczny o stop-

niu pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ wynoszącym 0,32. Dla niższych temperatur (region I) rozdzielczość pomiarów nie pozwala stwierdzić, czy obecność formacji tlenku ceru wywiera efekt promujący lub inhibujący.



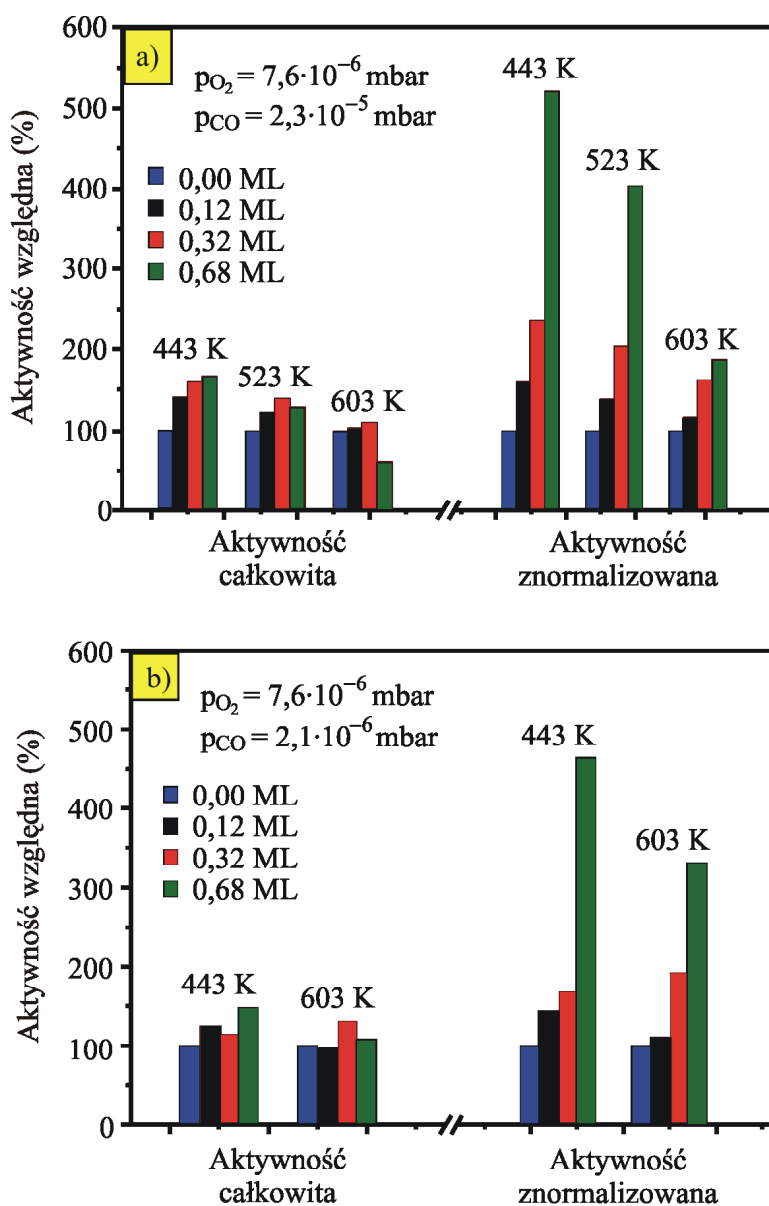
Rys. 52. $CeO_x/Pt(111)$ – szybkość reakcji w funkcji temperatury dla stosunku ciśnień parcyjnych $CO:O_2$ 1 : 1; wyróżnione przedziały, oznaczone cyframi rzymskimi, omówiono w tekście [136]



Rys. 53. $CeO_x/Pt(111)$ – szybkość reakcji w funkcji temperatury dla stosunku ciśnień parcyjnych $CO:O_2$ ~1 : 3; wyróżnione przedziały, oznaczone cyframi rzymskimi, omówiono w tekście; pętle histerezy odpowiadają zależnościom dla podnoszenia i obniżania temperatury (por. z rys. 41) [136]

W celu zobrazowania ilościowego wpływu tlenku ceru na aktywność układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ porównano szybkości reakcji w trzech różnych temperaturach (443; 523 oraz 603 K). Żeby oddzielić wpływ blokowania powierzchni przez wysepki CeO_x , porównano także wartości znormalizowane w stosunku do powierzchni platyny dostępnej dla adsorpcji reagentów.

Wyniki porównania przedstawiono na rys. 54. W przypadku temperatury 443 K jest obserwowany efekt promotujący dla każdej wartości stopnia pokrycia, przy czym wartość tego efektu jest tym większa, im większy jest stopień pokrycia. Zależność ta jest prawdziwa zarówno dla atmosfery bogatej, jak i ubogiej w tlen. Region I odpowiada temperaturze, w której tlenek węgla zatrzuwa powierzchnię.



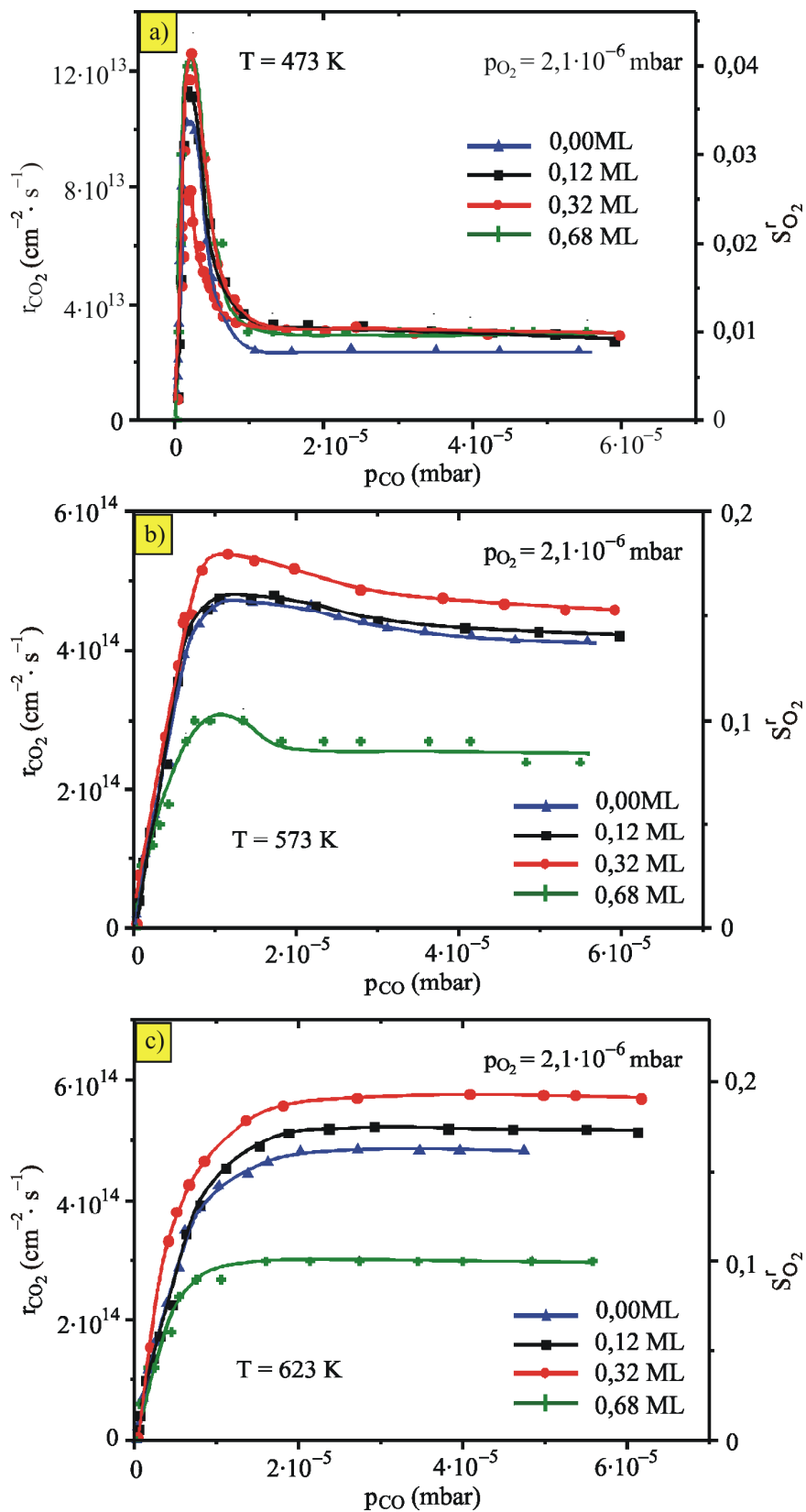
Rys. 54. Wpływ stopnia pokrycia CeO_x na aktywność względną układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ dla różnych temperatur: a) atmosfera z nadmiarem tlenku węgla (stosunek ciśnień parcyjnych $\text{CO}:\text{O}_2 \sim 3:1$); b) atmosfera z nadmiarem tlenu (stosunek ciśnień parcyjnych $\text{CO}:\text{O}_2 \sim 1:3$) [136]

Promotujący wpływ można tłumaczyć efektem *spillover* tlenu z wysepek CeO_x do powierzchni $Pt(111)$. Za zjawiskiem *spillover* przemawia spadek efektu promotującego wraz ze wzrostem temperatury w przypadku atmosfery ubogiej w tlen. W wyższych temperaturach następuje termiczna desorpcja tlenku węgla, zatem wkład zjawiska *spillover* powinien maleć.

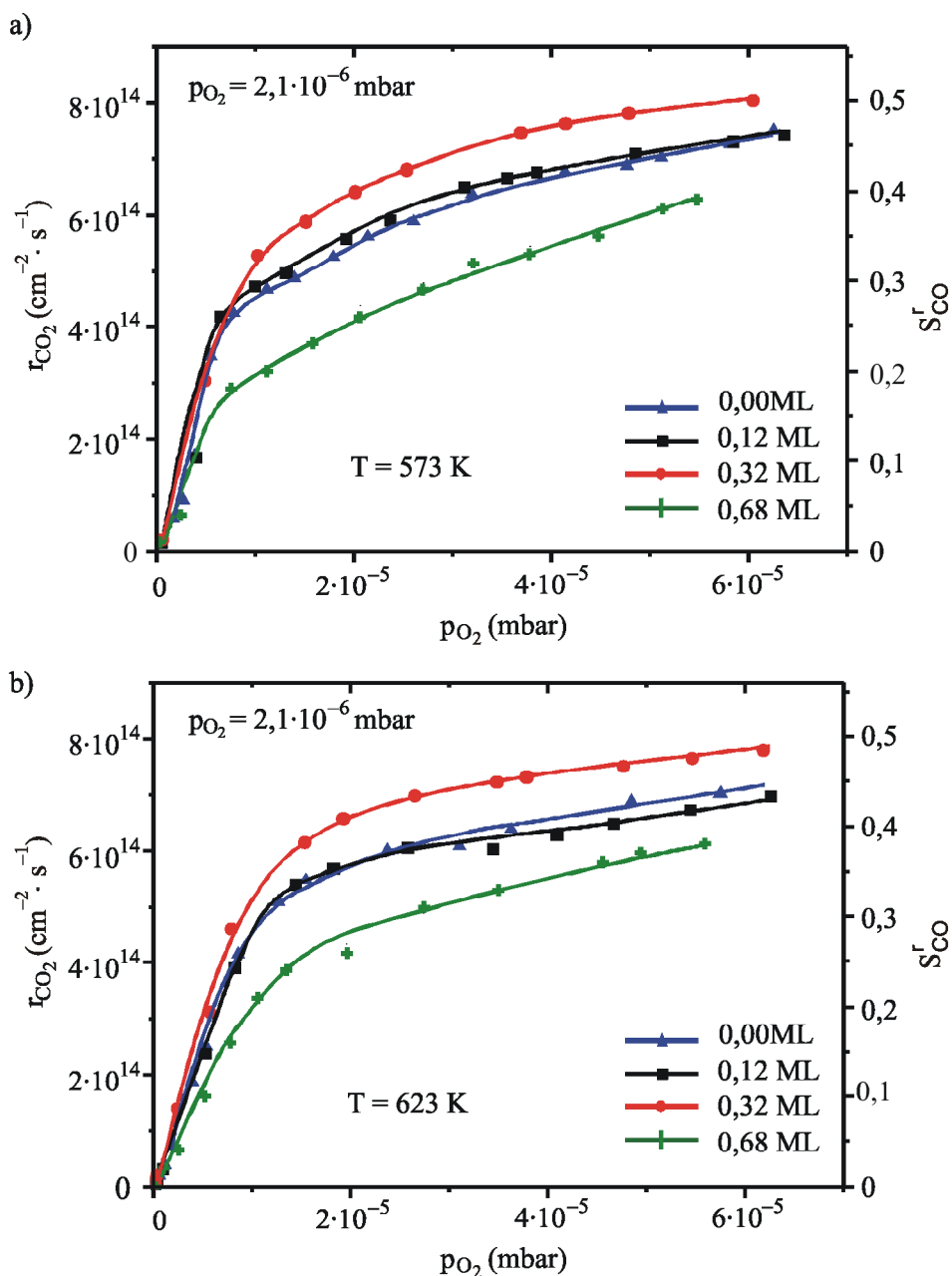
Aktywność katalityczna układów $CeO_x/Pt(111)$ w funkcji ciśnienia

Wpływ ciśnienia parcjalnego tlenku węgla na szybkość reakcji badano, zmieniając ciśnienie parcjalne tlenku węgla przy ustalonych warunkach temperatury (473; 573 oraz 623 K) i ciśnienia parcjalnego tlenu ($p_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Rysunek 55 przedstawia otrzymaną zależność. Krzywe odpowiadające temperaturom 473 oraz 573 K osiągają maksimum, po którym następuje asymptotyczny spadek szybkości reakcji. Kształt krzywej wyjaśnia wzrost stopnia pokrycia tlenkiem węgla związany ze zwiększeniem ciśnienia parcjalnego tlenku węgla. Tlenek węgla blokuje miejsca adsorpcyjne tlenu, co prowadzi do zmniejszenia szybkości reakcji. Efekt ten nie występuje w temperaturze 623 K. Wzrost ciśnienia parcjalnego tlenku węgla prowadzi do początkowego wzrostu szybkości reakcji, po czym jest osiągnięte plateau. Dalszy wzrost szybkości reakcji nie jest obserwowany, ponieważ adsorpcja tlenu jest limitującym etapem procesu. W obszarze zatrucia powierzchni (rys. 55a) jest obserwowany efekt promotujący jednakowy dla każdego stopnia pokrycia. Obserwacja ta potwierdza możliwość występowania zjawiska *spillover* tlenu z wysepek CeO_x . W wyższych temperaturach w przypadku stopnia pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ wynoszącego 0,68 efekt blokowania powierzchni przeważa nad efektem promotującym i są obserwowane niższe szybkości reakcji.

Wpływ ciśnienia parcjalnego tlenu na szybkość reakcji badano, zmieniając ciśnienie parcjalne tlenu przy ustalonych warunkach temperatury (573 oraz 623 K) i ciśnienia parcjalnego tlenku węgla ($p_{CO} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Rysunek 56 przedstawia otrzymaną zależność. Efekt promotujący jest obserwowany tylko w przypadku stopnia pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ równego 0,32. Natomiast powierzchni o stopniu pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ wynoszącym 0,68 odpowiada najniższa szybkość reakcji. Obserwowany efekt promotujący tlenu ceru przy wysokich ciśnieniach tlenu może świadczyć o tym, że oprócz efektu *spillover* może występować jeszcze inne zjawisko odpowiedzialne za zwiększenie szybkości reakcji, takie jak modyfikacja struktury elektronowej atomów platyny przez oddziaływanie z wysepkami CeO_x .



Rys. 55. $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ – zależność szybkości reakcji od ciśnienia parcjalnego tlenu węgla: a) 473 K; b) 573 K; c) 623 K; zaznaczono wartość reakcyjnego współczynnika przylegania tlenu [136]



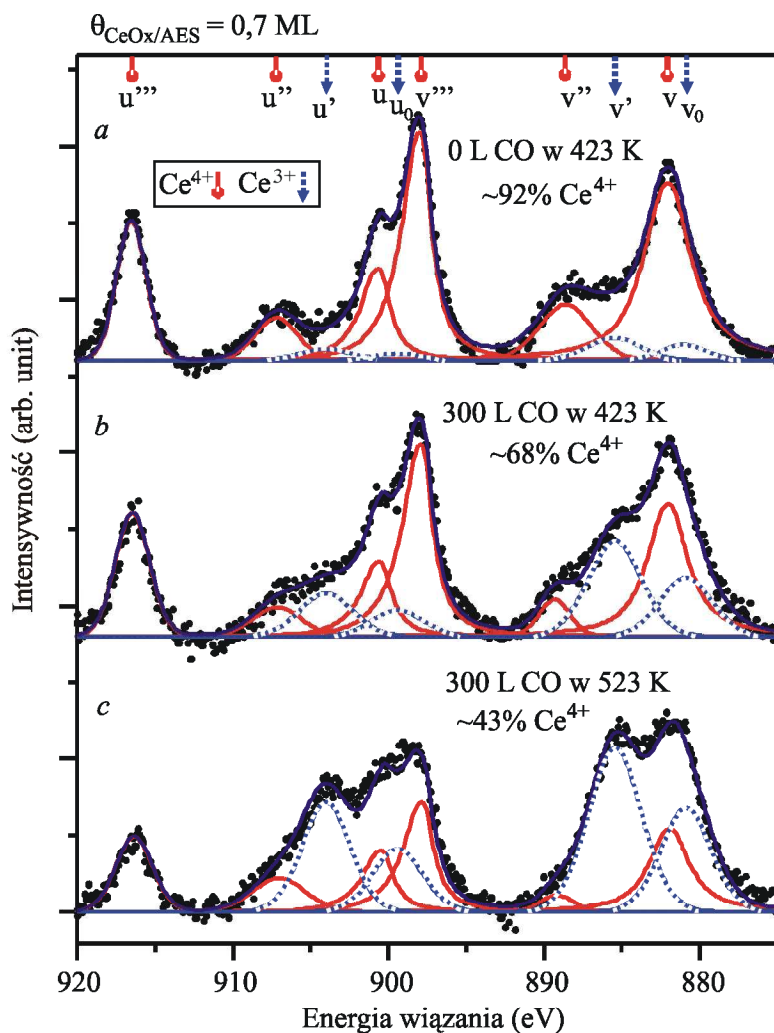
Rys. 56. $CeO_x/Pt(111)$ – zależność szybkości reakcji od ciśnienia parcjalnego tlenu: a) 573 K; b) 623 K; prawa oś przedstawia reakcyjny współczynnik przylegania tlenu węgla [136]

Właściwości redoks układu $CeO_x/Pt(111)$

W celu zbadania właściwości redoks powierzchni katalitycznych $CeO_x/Pt(111)$ o największym stopniu pokrycia próbki poddano działaniu tlenu, a następnie ekspozycji na tlenek węgla. Na rysunku 57 przedstawiono widma XPS Ce3d badanej próbki.

Ekspozycja na tlenek węgla w temperaturze 423 K prowadzi do znacznej redukcji tlenku ceru. Większe czasy ekspozycji nie prowadzą do dalszej redukcji tlenku ceru. Większa redukcja jest możliwa dopiero po podwyższeniu temperatury. Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia, można wnosić, że w niższych temperaturach redukcji ulegają atomy ceru leżące na brzegach wysepek tlenku ceru. Podwyższenie temperatury zwiększa mobilność

tlenku w sieci krystalicznej CeO_x i prowadzi do dalszej redukcji. Redukcja tlenku ceru w warunkach wysokiej próżni może odbywać się wyłącznie przez *spillover*. Tlenek węgla nie może się adsorbować na wysepkach tlenku ceru, zatem najpierw musi się zaadsorbować na powierzchni Pt(111), a następnie dyfundować do brzegu wysepki. W przypadku układu modelowego $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ adsorpcja tlenku węgla praktycznie nie występuje na powierzchni miedzi, co sprawia, że wysepki tlenku ceru nie ulegają redukcji (rys. 83, rys. 84), ponieważ zjawisko *spillover* nie zachodzi.

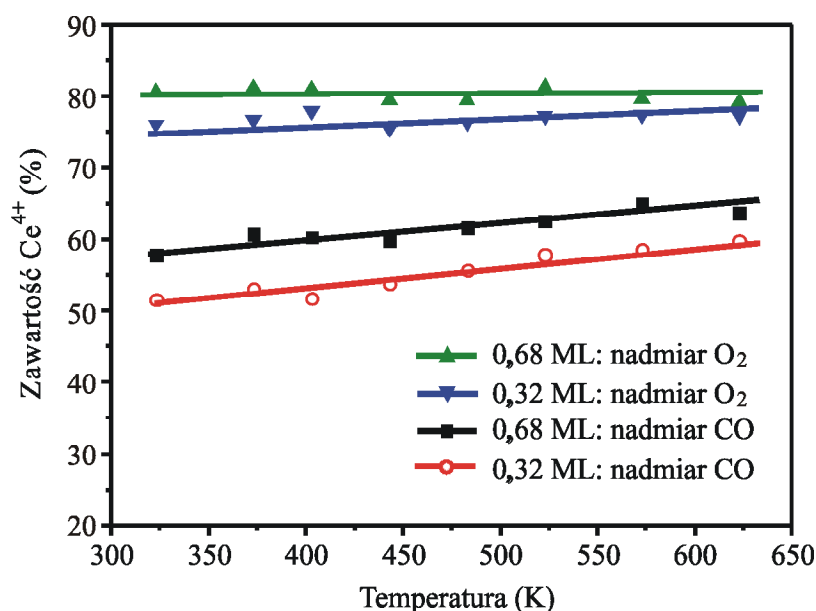


Rys. 57. $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ – podatność na redukcję wysepek tlenku ceru w zależności od temperatury: *a* – układ po utlenieniu, *b* – ten sam układ po ekspozycji powierzchni na tlenek węgla (300 L; $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar; $T = 423$ K), *c* – ten sam układ po dalszej ekspozycji na tlenek węgla w temperaturze 523 K [170]

Zawartość Ce^{4+} w $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ mierzona *in situ* w warunkach reakcji

Badania w atmosferach utleniających i redukujących modelowych powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ wykazały, że atomy ceru w tych układach mogą łatwo zmieniać stopień utlenienia. Redukcja wysepek odbywa się przez *spillover*, co oznacza, że rozmiar wysepek może mieć wpływ na wielkość redukcji w danych warunkach termodynamicznych. Stopień utlenienia

może się zmieniać w czasie reakcji utleniania tlenku węgla, co może wpływać na aktywność katalityczną badanych układów. Dlatego zostały przeprowadzone badania XPS *in situ* układów $CeO_x/Pt(111)$ przy takich samych stosunkach ciśnień parcyjnych reagentów jak podczas eksperymentów pokazanych na rys. 51 oraz rys. 53. Badania XPS *in situ* stwarzają niebezpieczeństwo uszkodzenia analizatora energii kinetycznej elektronów (rys. 12_3), dlatego zastosowano ciśnienie całkowite atmosfery odpowiadające granicy pracy detektora, które było o 2–3 rzędy mniejsze niż w badaniach temperaturowych kinetyki reakcji. Badania przeprowadzono w atmosferze bogatej oraz ubogiej w tlenek węgla (odpowiednio, $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar; $p_{CO} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar oraz $p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar; $p_{CO} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar). Do badań wybrano dwa modelowe układy katalityczne $CeO_x/Pt(111)$ o stopniach pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ równych 0,32 oraz 0,68. Wyniki przedstawiono na rys. 58.



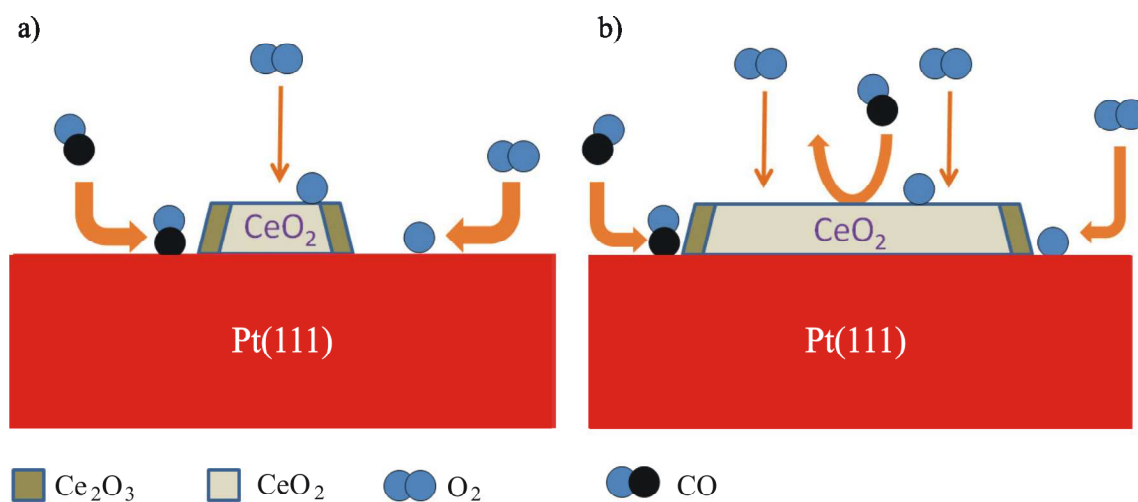
Rys. 58. $CeO_x/Pt(111)$ – zawartość Ce^{4+} w $CeO_x/Pt(111)$ w zależności od temperatury, mierzona *in situ* metodą XPS w warunkach reakcji; stosunki ciśnień parcyjnych reagentów wynosiły, odpowiednio, $CO:O_2 \sim 1:3$ ($p_{CO} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar; $p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar) oraz $CO:O_2 \sim 3:1$ ($p_{CO} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar; $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar) [136]

Każdy punkt pomiarowy został zmierzony *in situ* metodą XPS w ciągu ~20 minut przy zachowaniu stałej temperatury. Warunki te odpowiadają ekspozycji reagentów wynoszącej ~200 L. Badania przeprowadzono, analogicznie jak to było w przypadku badań kinetycznych (rys. 51, rys. 53), zaczynając od najwyższej temperatury i stopniowo ją obniżając.

Powierzchnie $CeO_x/Pt(111)$ w atmosferze bogatej w tlen wykazują wysoką zawartość jonów Ce^{4+} , wynoszącą ~77 oraz ~80% dla stopni pokrycia $\theta_{CeO_x/CO}$ równych, odpowiednio, 0,32 oraz 0,68. Zawartość jonów Ce^{4+} nie zależy od temperatury w przypadku wyższego stopnia pokrycia i w niewielkim stopniu się obniża wraz z temperaturą w przypadku niższego $\theta_{CeO_x/CO}$.

Niewielka redukcja tlenku ceru może być spowodowana preferencyjną w stosunku do tlenu adsorpcją tlenku węgla w niższych temperaturach. Niższa temperatura zmniejsza mobil-

ność jonów tlenu w sieci krystalicznej CeO_x oraz samą kinetykę reakcji redukcji. Większa zawartość Ce^{4+} w przypadku wyższego stopnia pokrycia może wynikać z konkurencyjnej reakcji redukcji CeO_x tlenkiem węgla przez *spillover* z powierzchni platyny i utleniania wysepek zachodzącego zarówno z fazy gazowej, jak i przez *spillover* z powierzchni platyny. Rysunek 59 przedstawia model tego zjawiska.



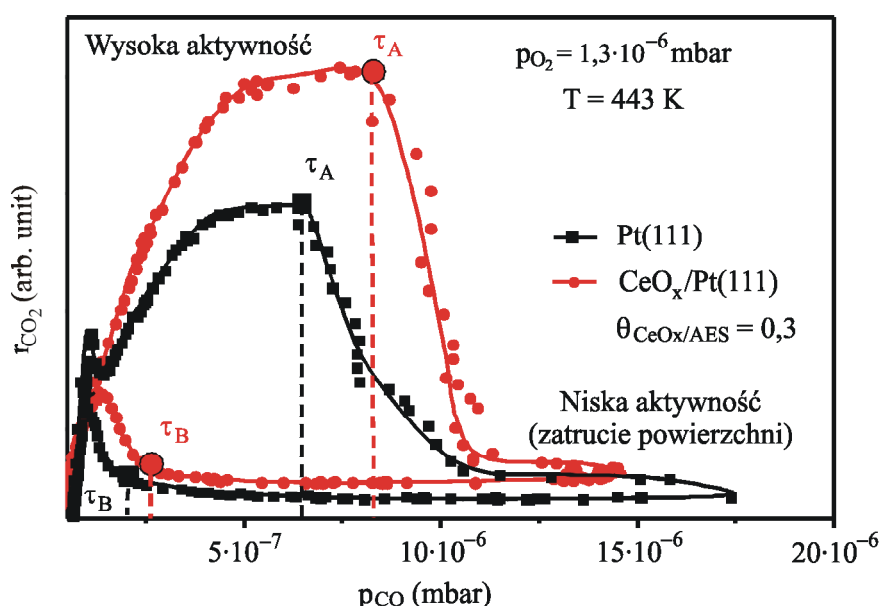
Rys. 59. Model procesów redoks dla układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ o różnych rozmiarach wysepek: a) wyseпка tlenku ceru o małych rozmiarach; b) wyseпка tlenku ceru o dużych rozmiarach

Większe stopnie pokrycia oznaczają większe rozmiary wysepek CeO_x . Rozmiar dwuwymiarowej wyseпки nie ma wpływu na proces jej utleniania. Natomiast w przypadku procesu redukcji atomy ceru są redukowane wyłącznie na brzegach wyseпки. Większy rozmiar wyseпки oznacza zatem zmniejszenie stosunku liczby atomów ceru na brzegach wyseпки do ich całkowitej liczby. W rezultacie jest obserwowany wyższy stopień utlenienia przy większych stopniach pokrycia.

Różnice w stopniu utlenienia w przypadku atmosfery ubogiej w tlen można wytłumaczyć według identycznego mechanizmu. Większa prężność parcyjna tlenku węgla sprawia, że obserwowane są niższe zawartości Ce^{4+} , ale tendencja jest ta sama.

Zawartość Ce^{4+} w $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ mierzona *in situ* w czasie histerezy

Jak pokazano w poprzednim podrozdziale, atomy ceru w systemach $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ mogą zmieniać stopień utlenienia w zależności od temperatury oraz ciśnień parcyjnych reagentów. Średni stopień utlenienia może zależeć od rozmiarów wyseпки. Ze względu na zasugerowany mechanizm interesujące jest wyznaczenie stopnia utlenienia ceru dla różnych obszarów pętli histerezy w reakcji utleniania tlenku węgla. Rysunek 60 przedstawia pętlę histerezy dla powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ wyznaczoną dla temperatury 443 K i ciśnienia parcyjnego tlenu p_{O_2} równego $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Stopień pokrycia tlenkiem ceru $\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}}$ wynosił 0,3. Dla porównania na rysunku pokazano pętlę histerezy otrzymaną dla identycznych warunków i czystej powierzchni $\text{Pt}(111)$.

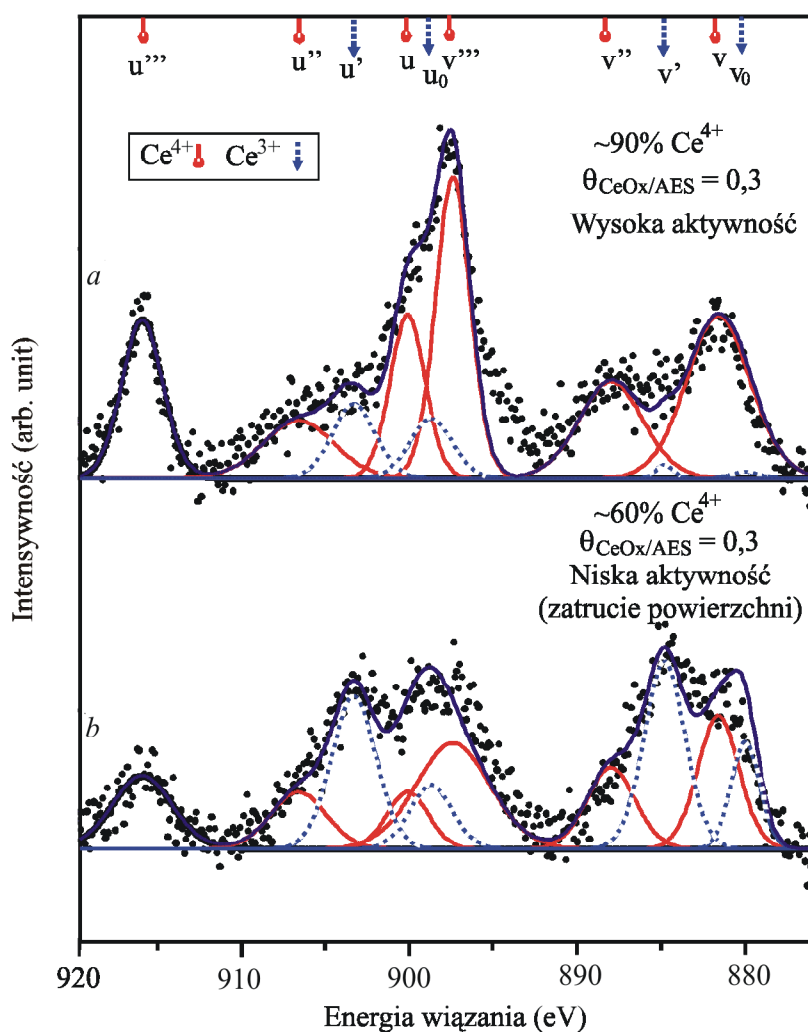


Rys. 60. Histereza w reakcji utleniania tlenku węgla – badania *in situ* stopnia utlenienia atomów ceru [139]

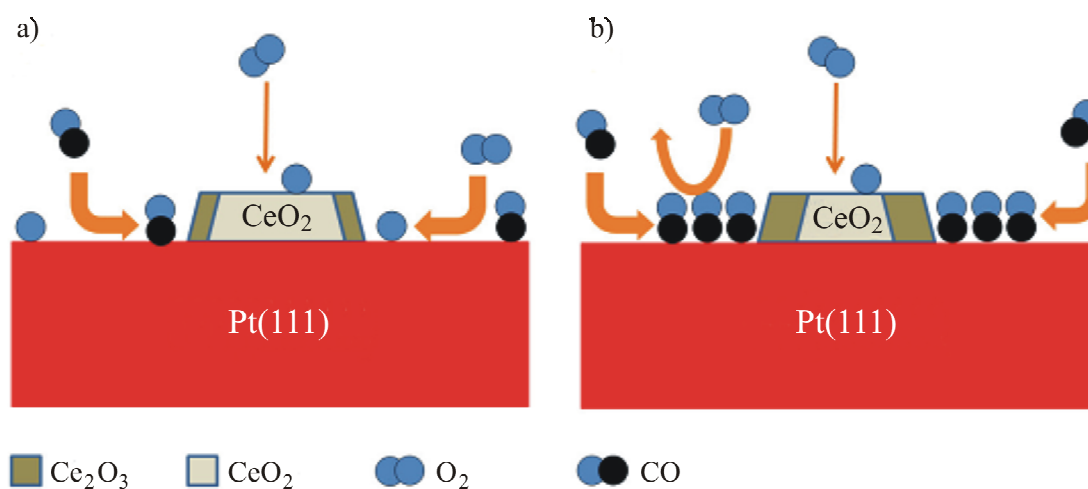
Na rysunku zaznaczono obszary o wysokiej i niskiej aktywności katalitycznej. Obszar o niskiej aktywności katalitycznej odpowiada powierzchni pokrytej tlenkiem węgla, co uniemożliwia dysocjatywną adsorpcję tlenu, a przez to inhibituje reakcję. Dla tych obszarów wyznaczono *in situ* widma XPS Ce3d przedstawione na rys. 61. Obszarowi o wysokiej aktywności katalitycznej odpowiada wysoki stopień utlenienia próbki (~90% Ce^{4+}). W przypadku zatrucia powierzchni tlenkiem węgla zawartość jonów Ce^{4+} spada drastycznie do poziomu ~60%. Otrzymane wyniki korelują, w ramach błędu pomiarowego, z rezultatami otrzymanymi podczas badań temperaturowych (rys. 58).

Z przedstawionego powyżej mechanizmu dwóch konkurujących procesów, tj. utleniania i redukcji, wynika, że ilość tlenu dostarczana do wysepki przez zjawisko *spillover* z powierzchni platyny będzie zależała od tego, czy powierzchnia znajduje się w stanie wysokiej czy też niskiej aktywności. Innymi słowy, możliwa jest taka sytuacja, że przy identycznych wartościach temperatury i ciśnień parcyjnych reagentów będą możliwe dwa różne stany utlenienia wysepki tlenku ceru (histereza średniego stopnia utlenienia ceru). Oznacza to, że zawartość jonów Ce^{4+} będzie „podążać” za histerezą szybkości reakcji utleniania tlenku węgla.

Przedstawiona interpretacja uwzględnia *spillover* tlenu z powierzchni wysepki CeO_x . Publikując wyniki pracy [139], autorzy nie byli świadomi występowania tego zjawiska. Wprowadzenie w interpretacji procesu *spillover* nie zmienia poprzedniej interpretacji, a tylko ją uzupełnia. Możliwość utleniania wysepki tlenku ceru bezpośrednio z fazy gazowej tłumaczy stosunkowo wysoką zawartość jonów Ce^{4+} (~60%) po zatruciu powierzchni tlenkiem węgla. Na podstawie modelu można przewidywać spadek zawartości jonów Ce^{4+} wraz ze wzrostem ciśnienia parcyjnego tlenku węgla. Model uwzględniający wpływ bistabilności w procesie utleniania tlenku węgla na stopień utlenienia ceru w wysepkach CeO_x przedstawiono na rys. 62.



Rys. 61. Zawartość Ce^{4+} w $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ mierzona *in situ* metodą XPS w czasie histerezy: *a* – stan powierzchni odpowiadający wysokiej aktywności katalitycznej w pętli histerezy, *b* – stan powierzchni odpowiadający niskiej aktywności katalitycznej (powierzchnia zatruta tlenkiem węgla) [139]

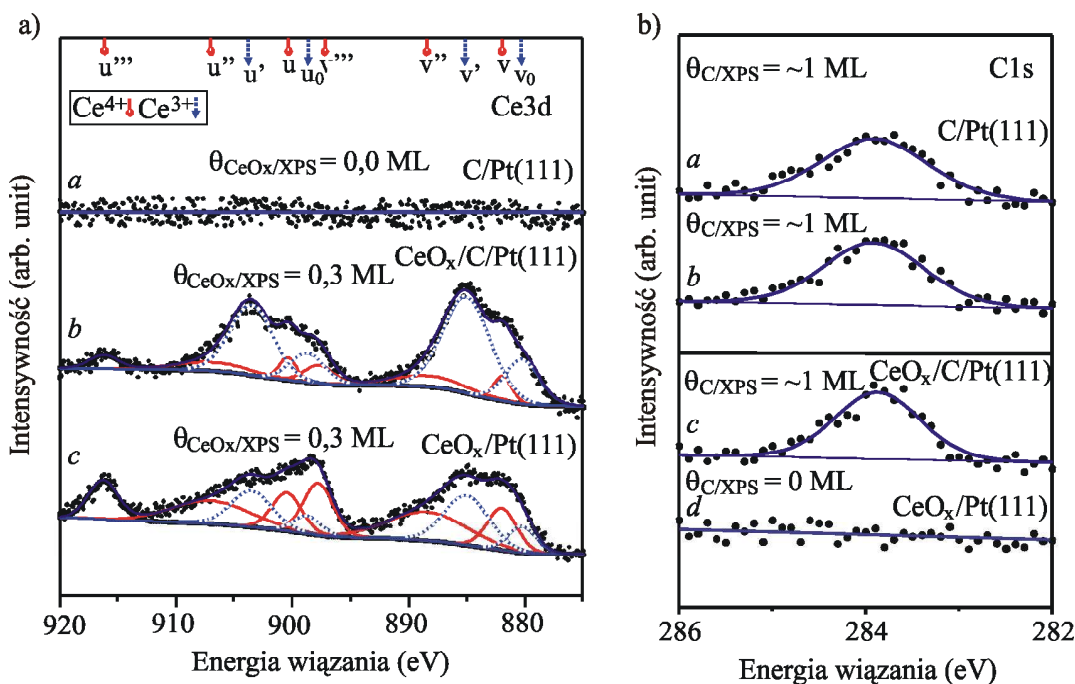


Rys. 62. Model procesów redoks zachodzących podczas histerezy na powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$: a) powierzchnia aktywna; b) powierzchnia zatruta

Model wyjaśnia mechanizm występowania dwóch różnych średnich stopni utlenienia ceru w wysepkach CeO_x . Tłumaczy również wysoką zawartość jonów Ce^{4+} (~60%; rys. 61) w przypadku powierzchni Pt(111) zatrutej tlenkiem węgla.

Zjawisko *spillover* tlenu z wysepek CeO_x – dowód eksperymentalny

Spekulowane wyżej zjawisko *spillover* tlenu z wysepek CeO_x postanowiono wykazać eksperymentalnie. Na rysunku 63 przedstawiono rezultaty odpowiedniego eksperymentu. Doświadczenie zdobyte podczas analizowania procesu czyszczenia monokryształów okazało się kluczowym w zaplanowaniu eksperymentu. Zauważono wtedy, że powierzchnia pokryta monowarstwą węgla jest odporna na utlenienie, natomiast niepełna monowarstwa łatwo ulega utlenieniu (rys. 21). Podobnie jak to jest z tlenkiem węgla, mechanizm utleniania węgla przebiega według mechanizmu Langmuira–Hinshelwoda [51–52, 90]. Tlen nie adsorbuje się na węglu, a reakcja nie może przebiegać według mechanizmu Eleya–Rideala. Jeżeli występuje zjawisko *spillover* tlenu z wysepek CeO_x , to naparowując cer na powierzchnię węgla, można oczekiwać, że możliwe będzie dostarczanie tlenu niezbędnego do utlenienia węgla.

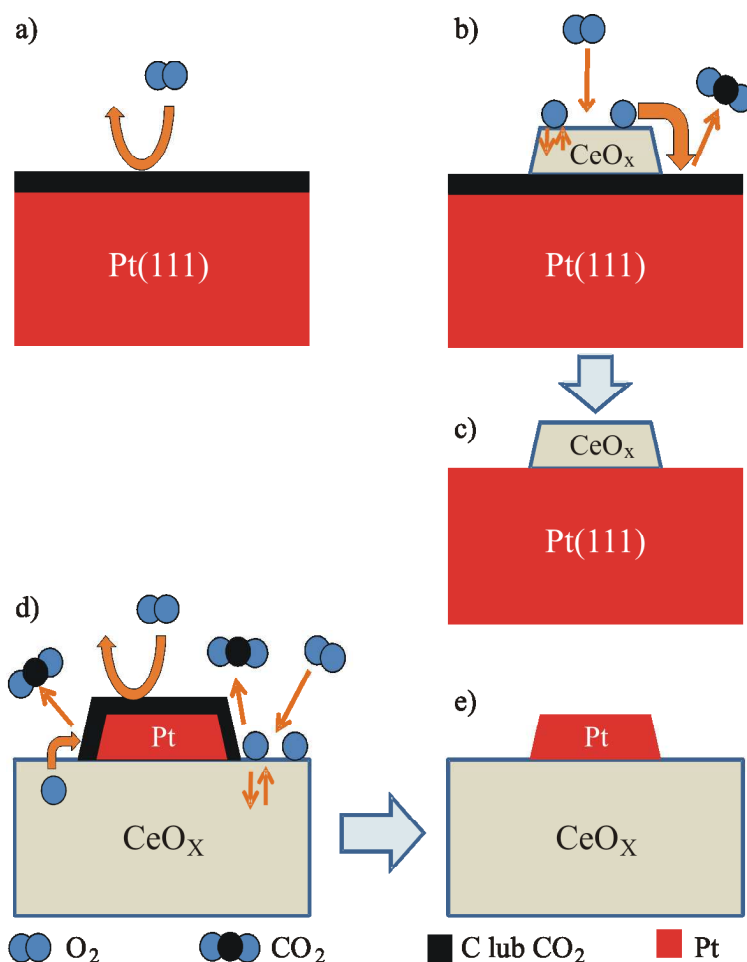


Rys. 63. Utlenianie węgla w układach modelowych C/Pt(111) oraz $CeO_x/C/Pt(111)$, monitorowane *in situ* techniką XPS: a) widma XPS Ce3d: a – powierzchnia pokryta szczelną warstwą węgla, b – powierzchnia po naparowaniu 0,3 ML tlenku ceru, c – ta sama powierzchnia po ekspozycji na tlen (20 min; 573 K; $p_{O_2} = 8,0 \cdot 10^{-8}$ mbar); b) widma XPS C1s: a – powierzchnia pokryta szczelną warstwą węgla, b – powierzchnia po ekspozycji na tlen (20 min; 573 K; $p_{O_2} = 8,0 \cdot 10^{-8}$ mbar), c – powierzchnia po naparowaniu 0,3 ML tlenku ceru, d – powierzchnia po ekspozycji na tlen takiej jak opisana krzywą b [136]

W celu sprawdzenia powyższego rozumowania wytworzono szczelną warstwą węgla na powierzchni Pt(111) przez segregację i sprawdzono *in situ* jej odporność na utlenianie. Stwierdziwszy, że utlenianie nie zachodzi, naparowano na tak przygotowaną powierzchnię 0,3 ML tlenku ceru. W widmie Ce3d (krzywa b na rys. 63a) dominują komponenty odpo-

wiadające jonem Ce^{3+} , ponieważ czynnikiem utleniającym metaliczny cer była woda zawarta w gazach resztkowych. Jeżeli w procesie naporowywania został otrzymany wodorotlenek ceru(III), to nie ma to znaczenia dla prezentowanego rozumowania. Tlenek ceru nie wpływa na intensywność ani na kształt sygnału C1s. Brak zmian w kształcie sygnału C1s sugeruje, że wysepki tlenku ceru znajdują się na powierzchni węgla. Niemniej jednak, jeżeli wysepki tlenku ceru spowodowały przesunięcie atomów węgla i znajdowały się na powierzchni Pt(111), to w dalszym ciągu przeprowadzane rozumowanie jest poprawne. Istotne jest, że po naporowaniu ceru nie została utworzona powierzchnia platyny dostępna dla dysocjatywnej adsorpcji tlenu. Poddanie układu $CeO_x/C/Pt(111)$ ekspozycji na tlen w temperaturze T równej 573 K prowadzi do kompletnego utlenienia węgla.

Na rysunku 64 przedstawiono model przeprowadzonego doświadczenia. Rysunek przedstawia też przypadek rzeczywistych katalizatorów, tj. nanometrycznych wysepek platyny na nośniku będącym tlenkiem ceru. W takim przypadku tlenek ceru przeciwdziała tworzeniu inhibitującej warstwy węgla (zakoksovaniu katalizatora). Ilość węgla w objętości klasterów platyny jest znikomo mała w porównaniu z monokryształami, zatem przez segregację możliwe jest ich szybkie oczyszczenie. Tlenek ceru w katalizatorach proszkowych stanowi dużo większy rezerwuuar tlenu niż w układach modelowych $CeO_x/Pt(111)$.



Rys. 64. *Spillover* odtruwania kontaktu: a) blokowanie miejsc adsorpcyjnych przez atomy węgla; b) wysepka tlenku ceru przez *spillover* umożliwia utlenienie warstwy węgla; c) stan po całkowitym utlenieniu węgla (odtrucie); d) analogiczny mechanizm odtruwania w przypadku katalizatorów Pt/CeO_x; e) odtruty kontakt

2.7. Powierzchnia Pd(111) i tlen podpowierzchniowy

2.7.1. Wprowadzenie

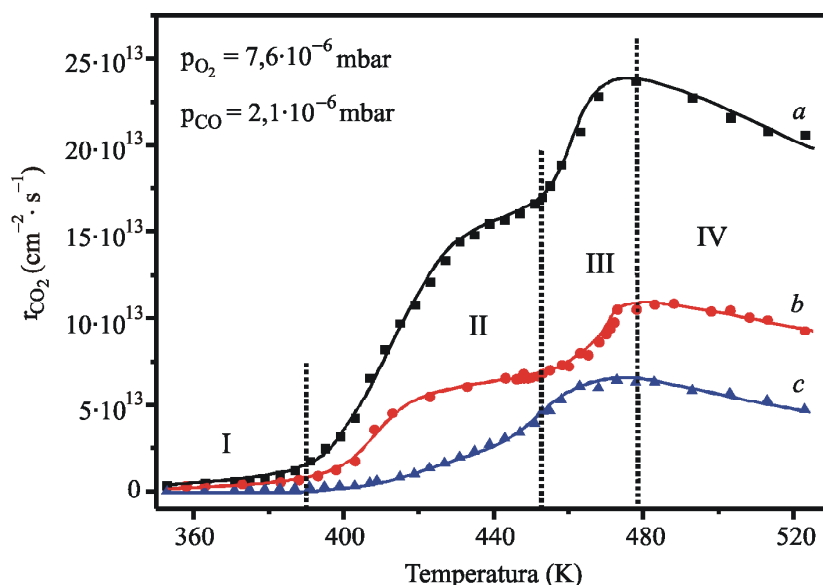
Jak wspomniano w podrozdziale 2.4.1, dotyczącym czyszczenia kryształów, w czasie reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) może tworzyć się tlen podpowierzchniowy. Atomy tlenu w takiej fazie znajdują się pod pierwszą warstwą atomów palladu. Tym samym nie blokują miejsc adsorpcyjnych, ale wpływają na procesy adsorpcyjne i katalityczne przez zmianę struktury elektronowej atomów palladu. Prawdopodobnie pierwszym doniesieniem o występowaniu tlenu podpowierzchniowego była praca Conrada et al. [97] z 1977 roku o oddziaływaniu tlenku azotu oraz tlenu z powierzchnią Pd(111) przy ciśnieniu parcjalnemu $7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Wczesne prace Ertla et al. [155] z 1969 roku podają tylko wyniki badań utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(110) bez wzmianek o możliwości tworzenia się tlenu podpowierzchniowego. Prace Ladasa et al. [156–157] z lat 1989 oraz 1993 wyraźnie wskazują, że tlen podpowierzchniowy może się tworzyć podczas reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) i wpływać na szybkość reakcji. W 1994 roku Ertl [94] wspomniał pobieżnie o inhibitującym działaniu tlenu podpowierzchniowego na katalityczną aktywność palladu, ale ogranicza możliwość jego tworzenia tylko do wysokich ciśnień tlenu. W 2000 roku wykazano, że tlen podpowierzchniowy może występować na powierzchni Pd(111) nawet przy niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu [95]. Od 1994 roku pojawiło się tylko kilka prac dotyczących aktywności katalitycznej palladu w reakcji utleniania tlenku węgla na monokryształach, ale w żadnej z nich nie badano wpływu tlenu podpowierzchniowego na reakcję [48, 50, 158–159]. Na podstawie powyższych danych literaturowych można oczekiwać tworzenia tlenu podpowierzchniowego w Pd(111) podczas reakcji utleniania tlenku węgla nawet przy niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu. Dlatego muszą zostać dokładnie określone warunki termodynamiczne, w których taka faza może powstawać. Tylko mając taką wiedzę, można określić wpływ tlenku ceru obecnego na Pd(111) na reakcję utleniania tlenku węgla. Tlen podpowierzchniowy może być utworzony podczas przygotowywania modelowych układów katalitycznych $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$, co zostało wyraźnie podkreślone w podrozdziale 2.4.1. Niestety, detekcja tlenu podpowierzchniowego w takich układach jest praktycznie niewykonalna żadną metodą spektroskopową ze względu na pokrywanie się słabego sygnału pochodzącego od tlenu podpowierzchniowego z sygnałem tlenu pochodzącym od CeO_x .

2.7.2. Pd(111) i tlen podpowierzchniowy – aktywność katalityczna

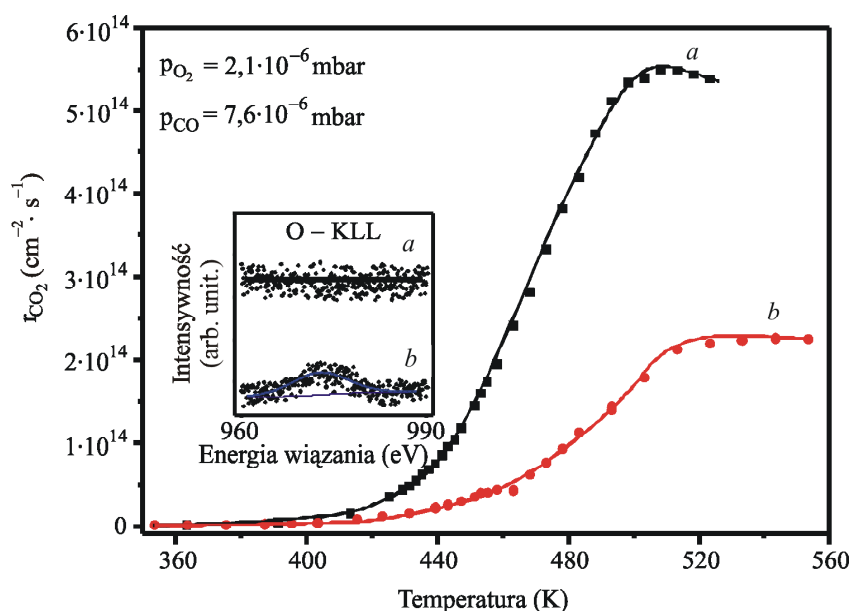
Tlen ulokowany pod powierzchnią palladu istotnie wpływa na właściwości katalityczne Pd(111). Na rysunkach 65 oraz 66 przedstawiono wpływ temperatury na szybkość reakcji utleniania tlenku węgla zachodzącej na powierzchni czystego kryształu Pd(111) oraz na powierzchniach Pd(111) o różnej zawartości tlenu podpowierzchniowego.

Zmianę szybkości reakcji wraz z temperaturą przedstawioną na rys. 65 otrzymano, mierząc sygnał ditlenku węgla spektrometrem masowym. Pomiary wykonano przy stałych wartościach ciśnień parcjalnych substratów ($p_{\text{CO}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar). Różne zawartości tlenu podpowierzchniowego, który jest stabilny w warunkach reakcji, otrzy-

mano przez ekspozycję kryształu Pd(111) na tlen w temperaturze powyżej 600 K. Największą szybkość reakcji obserwowano dla czystego kryształu Pd(111) (rys. 65_a). Wzrost zawartości tlenu podpowierzchniowego powoduje drastyczny spadek szybkości reakcji (rys. 65_b, c). Dla każdej krzywej można wyróżnić cztery rejony, oznaczone cyframi rzymskimi.



Rys. 65. Wpływ tlenu podpowierzchniowego na szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) – atmosfera uboga w tlenek węgla: *a* – czysta powierzchnia Pd(111), *b* – kryształ Pd(111) o pośredniej zawartości tlenu podpowierzchniowego (po 240 L O₂ w 713 K), *c* – kryształ Pd(111) nasycony tlenem podpowierzchniowym (po 240 L O₂ w 873 K – stopień pokrycia $\theta_{O/XPS} \approx 0,46$, por. z rys. 71); zaznaczono cztery charakterystyczne obszary, omówione w tekście [160]



Rys. 66. Wpływ tlenu podpowierzchniowego na szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) – niedomiar tlenu: *a* – czysty kryształ Pd(111), *b* – kryształ Pd(111) nasycony tlenem podpowierzchniowym (po 240 L O₂ w 713 K, $\theta_{O/XPS} \approx 0,46$, por. z rys. 71); wstawka przedstawia przejście KLL tlenu podpowierzchniowego – sygnał Augera [160]

Rejon I. W niskich temperaturach szybkość reakcji powierzchniowej jest poniżej poziomu detekcji. W zakresie temperaturowym do ~390 K powierzchnia jest wysycona tlenkiem węgla, co odpowiada stopniowi pokrycia 0,5. Powierzchnia Pd(111) wysycona tlenkiem węgla, ze względu na mechanizm reakcji utleniania przebiegający według modelu Langmuira–Hinshelwooda, nie jest aktywna katalitycznie.

Powodem jest brak sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych niezbędnych do dysocjatywnej adsorpcji molekuly tlenu [52]. Niezależnie od zatrucia powierzchni reakcja w tak niskich temperaturach jest bardzo wolna z powodów kinetycznych. Dytlenek węgla wykrywany przez spektrometr masowy może być przypisany procesom jego tworzenia na gorących elementach aparatury próżniowej, takich jak włókna wolframowe uchwytu próbki oraz detektora masowego.

Rejon II. W tym zakresie temperatur można obserwować wzrost szybkości reakcji wywołany zwiększeniem temperatury. Powodem jest znaczna desorpcja tlenku węgla z powierzchni Pd(111) [161]. Desorpcja tlenku węgla oznacza dodatkowe miejsca adsorpcyjne, wymagane do adsorpcji molekularnego tlenu, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji. Dodatkowo szybkość reakcji rośnie z powodów kinetycznych. Superpozycja tych dwóch efektów tłumaczy charakterystyczne wybrzuszenie krzywej w rejonie II, wymagające komentarza (rys. 65_a, b). W pracach innych badaczy [50, 155] nie znajdujemy doniesień na temat takiego przebiegu krzywej. Jednakże pomiary opisane w cytowanych pracach były przeprowadzone z dużo większą wielkością kroku temperaturowego (~50 K), który nie był wystarczający do zaobserwowania tej cechy. Dla porównania, krzywe przedstawione na rys. 65 zostały wykonane z krokiem ~4 K. Różnice w zastosowanych warunkach termodynamicznych i/lub różnice w orientacji krystalograficznej monokryształów mogą być także przyczyną obserwowanych rozbieżności. Wybrzuszenie krzywej nie jest obserwowane w przypadku powierzchni kryształu w pełni wysyconego podpowierzchniowym tlenem (rys. 65_c) oraz w przypadku atmosfery bogatej w tlenek węgla (rys. 66_a). Wyjaśnieniem pierwszego przypadku może być wpływ tlenu podpowierzchniowego na charakterystykę desorpcji (współczynnik przylegania oraz energia adsorpcji) tlenku węgla. Przebieg krzywych z rys. 68 sugeruje, że tlen podpowierzchniowy silnie wpływa na zmniejszenie wartości reakcyjnego współczynnika przylegania tlenku węgla. Wynik ten jest zgodny z pracami Ladasa et al. [156–157]. Jeżeli desorpcja tlenku węgla (odtruwanie powierzchni) z powierzchni Pd(111) wysyconej tlenem podpowierzchniowym występuje poniżej temperatury 410 K, to prawdopodobnie nie będzie to związane ze zwiększeniem szybkości reakcji chemicznej. Powodem jest niska szybkość reakcji utleniania tlenku węgla w tej temperaturze z powodów kinetycznych. W konsekwencji kształt krzywej w rejonie II i III będzie wskazywał tylko na eksponencjalny wzrost szybkości reakcji wraz z temperaturą. Należy zauważyć, że temperatura desorpcji tlenku węgla może ulec przesunięciu w kierunku wyższych temperatur w wyniku podniesienia ciśnienia parcjalnego tlenku węgla. Efekt taki można zaobserwować w przypadku atmosfery bogatej w tlenek węgla (rys. 66_a). Powyższe obserwacje na obecnym etapie badań nie pozwalają jednoznacznie wyjaśnić występowania wybrzuszenia w rejonie II i jego zaniku w przypadku powierzchni wysyconej tlenem podpowierzchniowym.

Rejon III. Powyżej temperatury ~ 450 K jest obserwowany eksponencjalny wzrost szybkości reakcji. Jest to spowodowane tym, że większość tlenku węgla desorbuje poniżej temperatury ~ 450 K z powierzchni Pd(111). Nie występuje zatem efekt zatrucia powierzchni tlenkiem węgla i kinetyka reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) jest limitującym etapem całego procesu. Zależność przedstawiona na rys. 67a (krzywa dla 463 K) wskazuje, że temperatura desorpcji tlenku węgla jest funkcją ciśnienia parcjalnego tlenku węgla. Dlatego przy wyższych ciśnieniach parcjalnych tlenku węgla obserwujemy przesunięcie maksimum szybkości reakcji w regionie III z temperatury ~ 480 K do ~ 500 K (rys. 65, rys. 66).

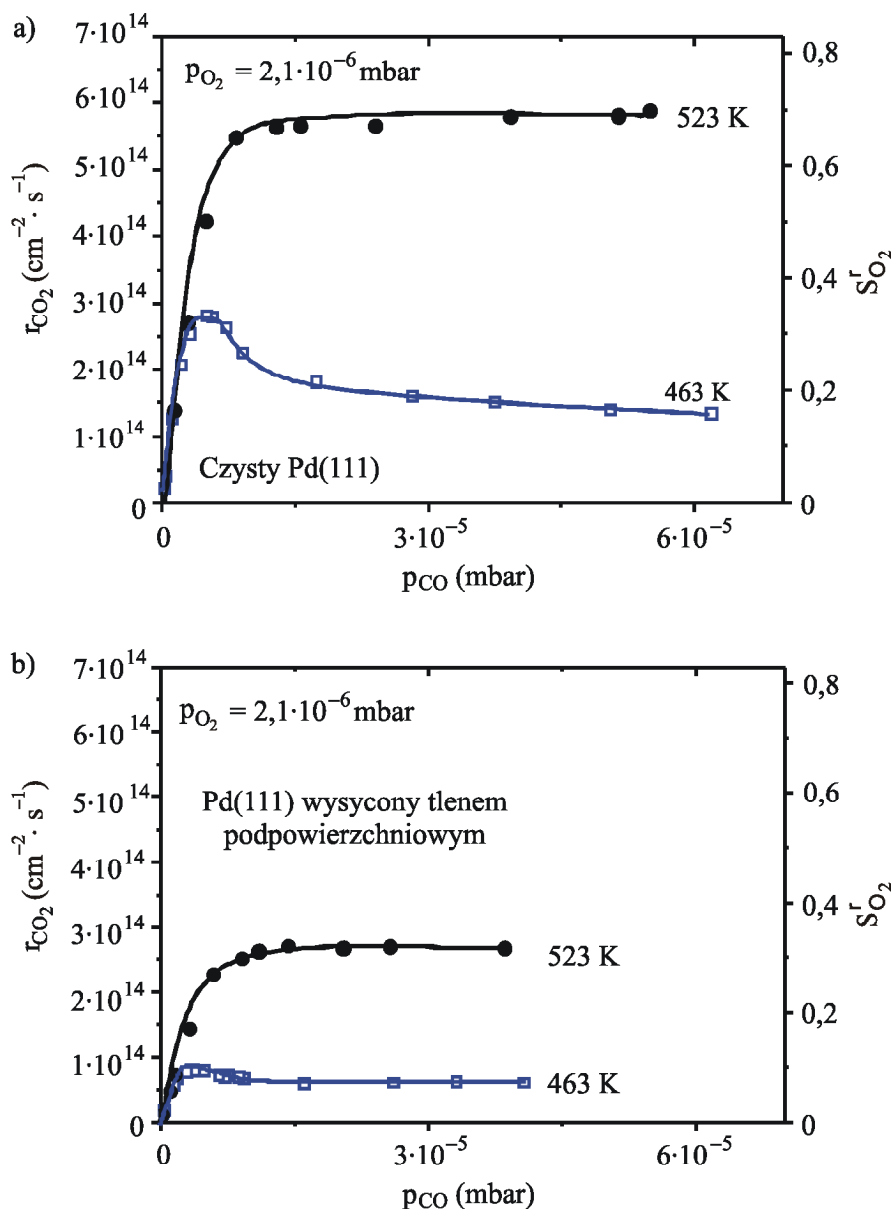
Rejon IV. Maksimum krzywej określa początek rejonu IV. Zależnie od stosunku ciśnień parcjalnych substratów szybkość reakcji wzrasta eksponencjalnie do momentu, w którym szybkość procesu zaczyna być limitowana przez szybkość adsorpcji jednego z substratów [155]. Ze względu na spadek wartości współczynników przylegania z temperaturą szybkość reakcji maleje przy stałych wartościach ciśnień parcjalnych substratów. Przedstawiona interpretacja jest zgodna z wynikami innych badań. Nakao et al. [50] otrzymali krzywe o podobnym kształcie i położeniu maksimum szybkości reakcji dla powierzchni monokryształów Pd(110) oraz Pd(111). W ich pracy pokazano, że maksimum krzywych szybkości reakcji przesuwa się w kierunku wyższych temperatur w wyniku zwiększenia strumieni substratów. Wynik ten potwierdza, że etapem limitującym proces w tym zakresie temperatur jest adsorpcja substratów. Z kolei Ertl i Rau [155] stwierdzili, że w przypadku powierzchni (110) palladu zależność szybkości reakcji od temperatury wykazuje maksimum dla temperatury 480 K. Badania LEED tlenu na powierzchni Pd(110) w zakresie temperatur odpowiadających rejonowi IV pokazują, że stopień pokrycia tlenem zmniejsza się z temperaturą, a struktura powierzchniowa tlenu jest obserwowana do 773 K.

Na rysunku 67 przedstawiono zależność szybkości reakcji oraz reakcyjnego współczynnika przylegania od ciśnienia parcjalnego tlenku węgla. Krzywa odpowiadająca temperaturze 463 K osiąga maksimum, po którym następuje wolny spadek szybkości reakcji. Kształt krzywej wyjaśnia wzrost stopnia pokrycia powierzchni tlenkiem węgla związany ze zwiększeniem ciśnienia parcjalnego tlenku węgla. Tlenek węgla blokuje miejsca adsorpcyjne tlenu, co prowadzi do zmniejszenia szybkości reakcji. Efekt ten nie występuje w temperaturze 523 K.

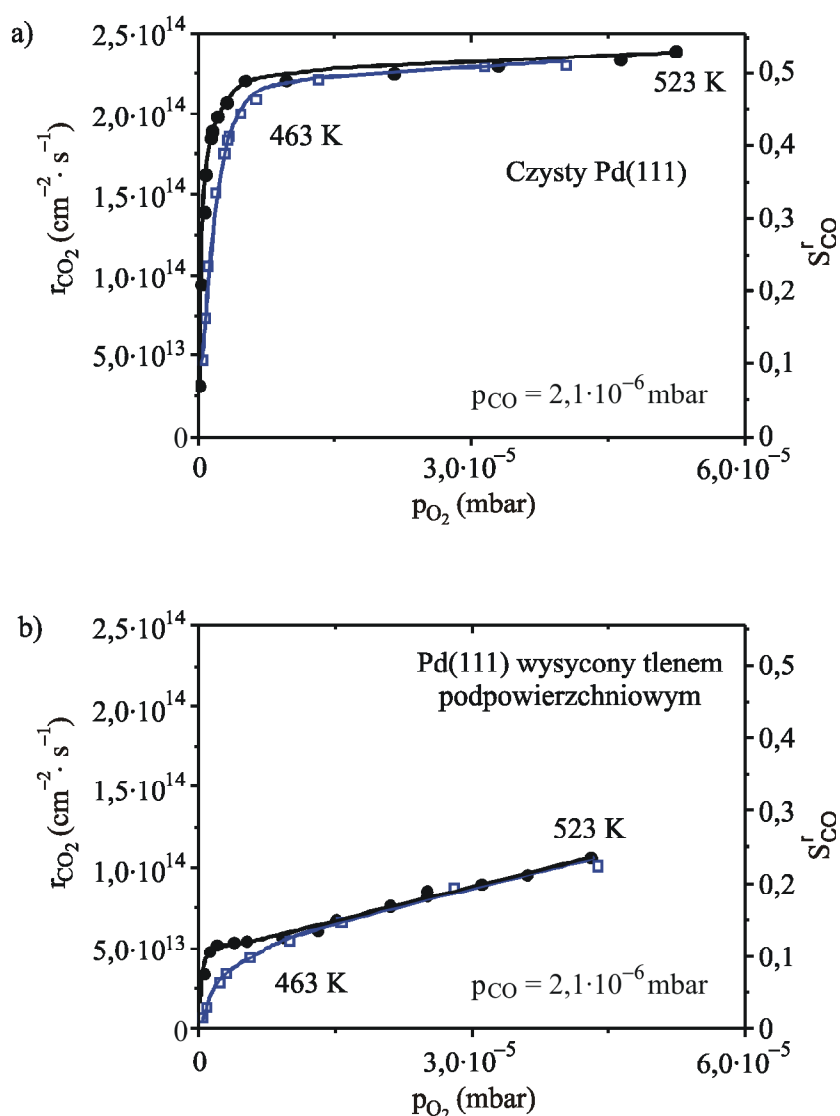
Wzrost ciśnienia parcjalnego tlenku węgla prowadzi do początkowego wzrostu szybkości reakcji, po czym jest osiąganе plateau. Dalszy wzrost szybkości reakcji nie jest obserwowany, ponieważ adsorpcja tlenu jest limitującym etapem procesu. Dla obu temperatur obserwowany jest wpływ tlenu podpowierzchniowego zmniejszający szybkość reakcji oraz reakcyjny współczynnik przylegania tlenu.

Na rysunku 68 przedstawiono zależność szybkości reakcji oraz reakcyjnego współczynnika przylegania od ciśnienia parcjalnego tlenu. W przeciwieństwie do analogicznych krzywych szybkości redukcji tlenku węgla nie są obserwowane maksima (rys. 67a, 463 K). W odróżnieniu od tlenku węgla (stopień pokrycia 0,50) tlen, nawet przy maksymalnym stopniu pokrycia powierzchni Pd(111), wynoszącym 0,25, nie blokuje całkowicie wszystkich miejsc adsorpcyjnych. Dlatego nie inhibuje adsorpcji tlenku węgla. Co więcej, na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że obecność tlenu na powierzchni zwiększa reakcyjny współczynnik przylegania tlenku węgla. Obserwację tę można łatwo wyjaśnić,

zauważając, że wraz ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni tlenem rośnie prawdopodobieństwo zajścia reakcji utleniania tlenku węgla, zanim ulegnie on desorpcji. Wzrost reakcyjnego współczynnika przylegania jest szczególnie wyraźny w przypadku powierzchni wysyczonej podpowierzchniowym tlenem.



Rys. 67. Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na Pd(111) w zależności od ciśnienia parcjalego tlenku węgla: a) czysty kryształ; b) kryształ wysycony tlenem podpowierzchniowym (240 L w 873 K); lewa oś rzędnych przedstawia szybkość reakcji, a prawa – reakcyjny współczynnik przylegania tlenu [160]

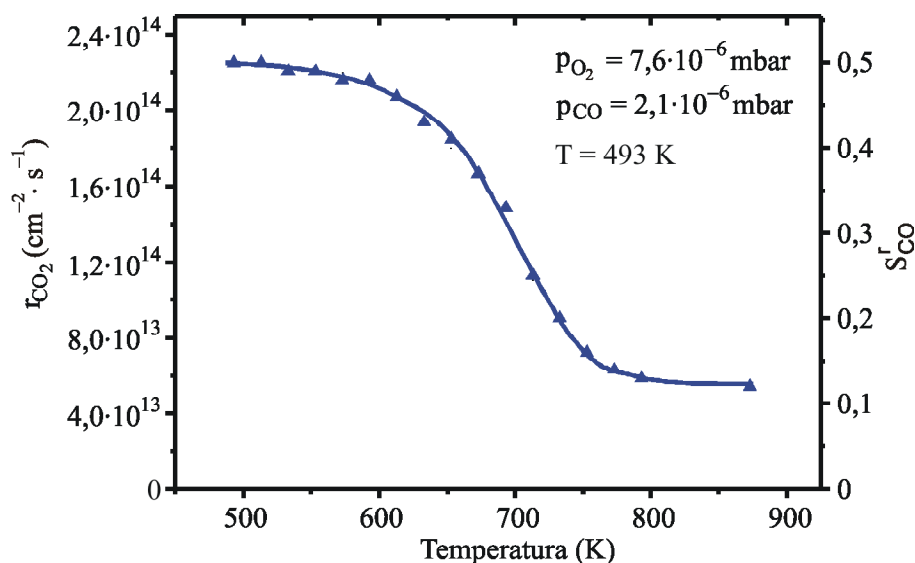


Rys. 68. Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na Pd(111) w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu: a) czysty kryształ; b) kryształ wysycony tlenem podpowierzchniowym (240 L w 873 K); lewa oś rzędnych przedstawia szybkość reakcji, a prawa – reakcyjny współczynnik przylegania tlenku węgla [160]

2.7.3. Powstawanie tlenu podpowierzchniowego i jego wpływ na reakcję

Prace Leisenbergera et al. [95] wykazały, że tlen podpowierzchniowy może powstawać nawet w stosunkowo łagodnych warunkach (523 K ; 40 L ; $p_{O_2} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$). W celu wytworzenia układów o różnej zawartości tlenu podpowierzchniowego kryształy Pd(111) w niniejszych badaniach był poddawany stałym ekspozycjom na tlen w zakresie temperatur $493\text{--}873 \text{ K}$. Każda ekspozycja trwała 4 minuty w danej temperaturze, co odpowiada $\sim 240 \text{ L}$. Wartość ekspozycji tlenu dobrano, opierając się na badaniach Weissmana–Wenocura et al. [96], na podstawie których stwierdzono, że 100 L ekspozycji wystarcza do całkowitego wysycenia kryształu tlenem podpowierzchniowym. Na rysunku 69 przedstawiono zależność,

którą otrzymano, oznaczając szybkość reakcji utleniania tlenku węgla w temperaturze 493 K po nasyceniu kryształu Pd(111) tlenem podpowierzchniowym w danej temperaturze.

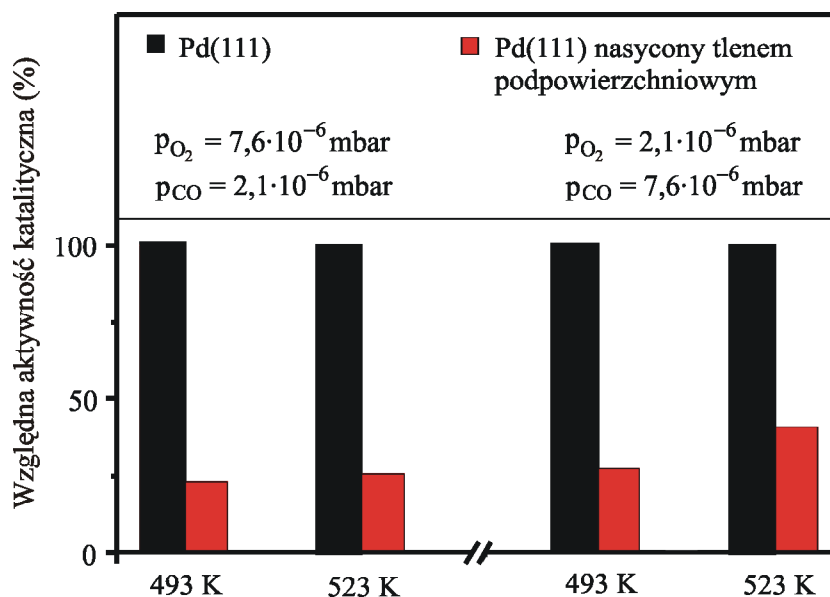


Rys. 69. Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni Pd(111) w 493 K w zależności od temperatury kryształu podczas ekspozycji w atmosferze tlenu (493 K; $p_{\text{CO}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$); lewa oś rzędnych przedstawia szybkość reakcji, a prawa – reakcyjny współczynnik przylegania tlenku węgla [160]

Zależność pozwala stwierdzić, że ekspozycja na tlen nie zmienia znacząco aktywności katalitycznej powierzchni Pd(111) do temperatury 600 K. Powyżej tej temperatury tworzący się tlen podpowierzchniowy silnie wpływa na obniżenie szybkości reakcji mierzonej w temperaturze 493 K oraz na reakcyjny współczynnik przylegania tlenku węgla. Powyżej $\sim 800 \text{ K}$ powierzchnia Pd(111) jest wysycona tlenem podpowierzchniowym i nie obserwuje się dalszego spadku aktywności katalitycznej. Spadek aktywności katalitycznej wynosi $\sim 70\%$ w stosunku do czystej powierzchni Pd(111). Wyniki wpływu tlenu podpowierzchniowego na szybkość reakcji dla temperatur 493 K i 523 K oraz atmosfer ubogiej i bogatej w tlenek węgla przedstawiono na rys. 70.

Można zauważyć, że spadek aktywności katalitycznej występuje zarówno dla atmosfery bogatej, jak i ubogiej w tlen. Zależności z rys. 67 oraz rys. 68 jednoznacznie pokazują, że wartość reakcyjnego współczynnika przylegania, zarówno tlenu, jak i tlenku węgla, ulega poważnemu obniżeniu pod wpływem tlenu podpowierzchniowego. Obserwacje te są zgodne z badaniami Leisenbergera et al. [95], którzy wykazali, że współczynnik przylegania tlenu na kryształ Pd(111) zawierającym podpowierzchniowy tlen jest obniżony w porównaniu z czystym kryształem. Z kolei badania Ladasa et al. [156–157] sugerują, że tlen podpowierzchniowy wpływa na obniżanie wartości współczynnika przylegania tlenku węgla na powierzchni Pd(110). Biorąc pod uwagę warunki przedstawione w niniejszej pracy oraz publikacjach innych autorów, można wysunąć ogólny wniosek, że obecność tlenu podpowierzchniowego powoduje spadek wartości współczynników przylegania zarówno tlenu, jak i tlenku węgla. Z kolei praca

Weissmana–Wenocura et al. [96] potwierdza, że wysycenie powierzchni palladu tlenem podpowierzchniowym występuje w temperaturze powyżej 800 K, co jest zgodne z rys. 69.



Rys. 70. Wpływ tlenu podpowierzchniowego w kryształach Pd(111) na względną aktywność katalityczną [160]

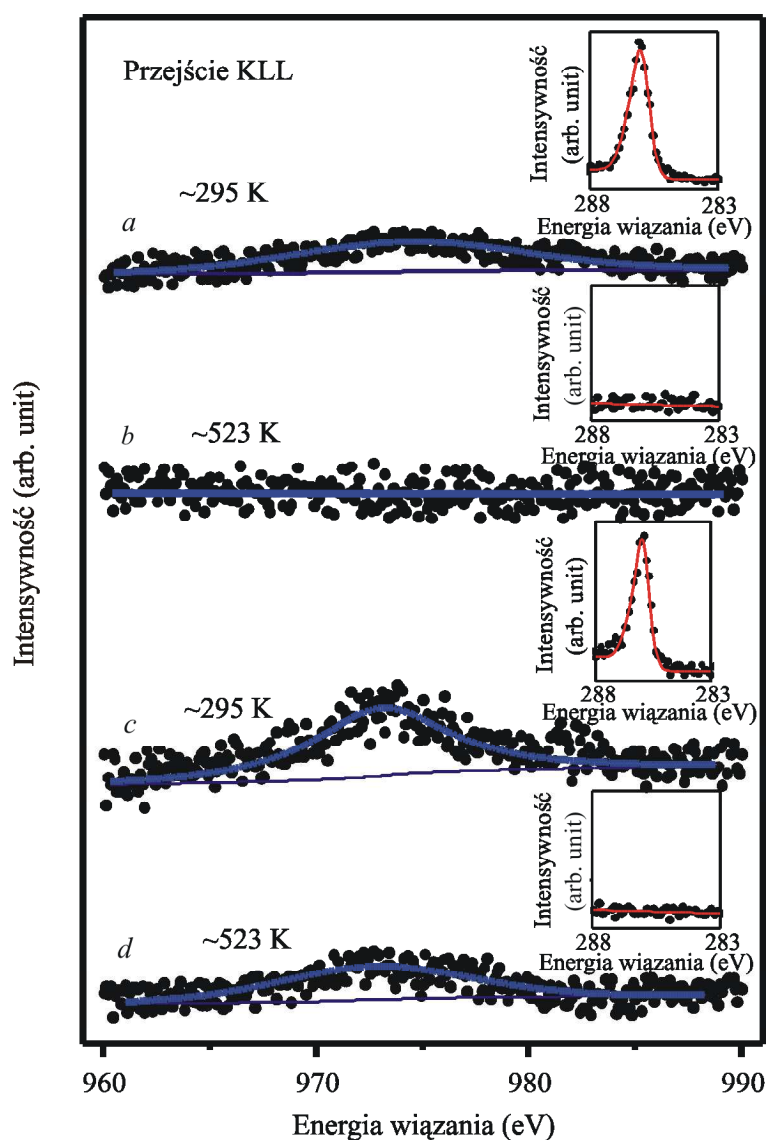
2.7.4. Analiza jakościowa i ilościowa tlenu podpowierzchniowego w Pd(111)

Oznaczanie tlenu podpowierzchniowego w palladzie, ze względu na superpozycję sygnałów XPS O1s oraz Pd 3p_{3/2}, następuje z trudnościami [95]. Oczywistą alternatywą wydaje się spektroskopia elektronów Augera (AES). Jednakże analiza AES kryształu wysyczonego tlenem podpowierzchniowym nie wykazywała żadnego mierzalnego sygnału pochodzącego od tlenu. Podobne problemy napotkali Voogt et al. [162] i przypisali brak sygnału niszcącemu wpływowi wiązki elektronowej na tlen podpowierzchniowy. Elektrony o energii wynoszącej 3 keV powodują usunięcie tlenu podpowierzchniowego tak szybko, że niemożliwe jest jego oznaczenie. W niniejszych badaniach dziury elektronowe na powłoce K(1s), niezbędnej do przejścia KLL Augera, wytworzono za pomocą monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Zauważono, że promieniowanie rentgenowskie, w przeciwieństwie do wysokoenergetycznej wiązki elektronów, powoduje znacznie mniejsze usuwanie tlenu podpowierzchniowego. Jednakże nie można wykluczyć takiego zjawiska powodowanego przez elektrony wtórne. Elektrony wtórne powstające podczas analizy XPS odznaczają się znacznie mniejszą energią w porównaniu z energią elektronów pierwotnych w analizie AES. Jeżeli jednak elektrony wtórne powodują rozkład tlenu podpowierzchniowego, jest zalecane używanie monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego, którego intensywność jest niższa.

Problemem w oznaczaniu tlenu podpowierzchniowego mogą być zanieczyszczenia zawierające tlen, które powszechnie występują w gazach resztkowych, takie jak woda lub

tlenek węgla. Zanieczyszczenia takie będą źródłem sygnału, pokrywającego się z sygnałem KLL tlenu podpowierzchniowego. Kluczem do rozwiązania problemu jest wysoka stabilność termiczna tlenu podpowierzchniowego [96] w przeciwieństwie do zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Przeprowadzenie oznaczenia w podwyższonej temperaturze umożliwi pomiar sygnału KLL tlenu podpowierzchniowego bez zanieczyszczeń wody oraz tlenku węgla na powierzchni, które w takich warunkach ulegają desorpcji.

Na rysunku 71 przedstawiono przejścia KLL Augera otrzymane w wyniku wzbudzenia monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim.



Rys. 71. Oznaczanie tlenu podpowierzchniowego w kryształ Pd(111): *a* – czysta powierzchnia całkowicie pokryta tlenkiem węgla (~295 K; 24 L CO; stopień pokrycia 0,5), wstawka przedstawia odpowiadający sygnał XPS C1s, *b* – ta sama powierzchnia po podniesieniu temperatury do 523 K, *c* – ta sama powierzchnia po wysyceniu tlenem podpowierzchniowym (873 K; 240 L O₂), wysycona tlenkiem węgla (~295 K; 24 L CO), wstawka przedstawia sygnał XPS C1s pochodzący od zaadsorbowanego tlenku węgla o takiej samej intensywności jak w przypadku krzywej *a*, *d* – ta sama powierzchnia po podgrzaniu do 523 K, wstawka przedstawia brak sygnału XPS C1s, co świadczy o desorpcji tlenku węgla [160]

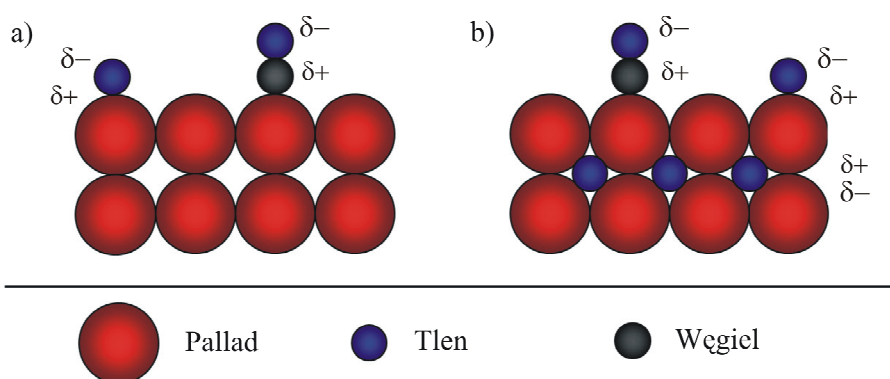
Rysunek 71_a odpowiada czystej powierzchni Pd(111) wysyczonej tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej. Tlenek węgla zaadsorbowany na powierzchni (stopień pokrycia 0,5) jest przyczyną występowania wyraźnego sygnału KLL tlenu. Podgrzanie takiej próbki do temperatury 523 K prowadzi do desorpcji tlenku węgla, co objawia się brakiem zarówno sygnału KLL, jak i C1s (rys. 71_b). Temperatura 523 K jest także wystarczająca do desorpcji innego powszechnego zanieczyszczenia – wody. Rysunek 71_c odpowiada powierzchni Pd(111) wysyczonej tlenem podpowierzchniowym w temperaturze 873 K (rys. 69), a następnie tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej. Sygnał KLL tlenu jest znacznie bardziej intensywny niż sygnał pochodzący z powierzchni wysyczonej tylko tlenkiem węgla (rys. 71_a). Tlenek węgla oraz tlen zaadsorbowane na powierzchni Pd(111) łatwo reagują nawet w temperaturze pokojowej [95, 163], dlatego należy wykluczyć koadsorpcję tlenu i tlenku węgla. Zatem obserwowany sygnał należy przypisać obecności tlenu umiejscowionego pod powierzchnią oraz tlenkowi węgla zaadsorbowanemu na powierzchni palladu. Widmo z rys. 71_d odpowiada powierzchni z rys. 71_c, ale dotyczy temperatury 523 K. Brak sygnału C1s (wstawka) potwierdza całkowitą desorpcję tlenku węgla. Dlatego sygnał KLL tlenu może być przypisany wyłącznie fazie tlenu podpowierzchniowego. W celu wykonania analizy ilościowej należy odnieść sygnał KLL tlenu podpowierzchniowego do wzorca o znanej ilości tlenu. Jako wzorzec wybrano powierzchnię Pd(111) o stopniu pokrycia tlenkiem węgla wynoszącym 0,5 (rys. 71_a).

Z punktu widzenia techniki Augera nie ma istotnego znaczenia, czy powierzchnia jest pokryta w 50% tlenem czy tlenkiem węgla. Tlenek węgla jest związany z powierzchnią palladu przez atom węgla, więc nie występuje efekt ekranowania sygnału tlenu. Umożliwia to odniesienie sygnału Augera tlenu podpowierzchniowego do sygnału tlenu powierzchni pokrytej 0,5 ML tlenku węgla, a przez to wyrażenie ilości tlenu podpowierzchniowego w monowarstwach (ML). Z porównania intensywności przejść (rys. 71_a i rys. 71_d) oszacowano, że ilość tlenu podpowierzchniowego wynosiła 0,46 ML. Oszacowana wartość jest bardzo zbliżona do danych literaturowych dotyczących maksymalnej zawartości tlenu podpowierzchniowego (~0,5 ML) [163].

2.7.5. Wpływ tlenu podpowierzchniowego na właściwości Pd(111)

Przedstawione wyniki badań eksperymentalnych pokazują, że tlen podpowierzchniowy silnie wpływa na zmniejszenie katalitycznej aktywności Pd(111), która może się obniżyć nawet o 70% względem czystej powierzchni Pd(111) (rys. 65, rys. 66). Ponadto wykazano, że tlen podpowierzchniowy zajmuje wakacje poniżej pierwszej warstwy atomowej, co jest zgodne z danymi literaturowymi [164–165]. Rozważmy zatem możliwe przyczyny zmniejszenia aktywności katalitycznej, odwołując się do podstawowych pojęć fizykochemicznych. W niektórych pracach analizowano już możliwość modyfikowania struktury elektronowej metali przez atomy tlenu podpowierzchniowego w badaniach dotyczących pracy wyjścia elektronu [95, 98]. Tlen umiejscowiony pod powierzchnią, jako pierwiastek elektroujemny, będzie zmniejszał gęstość elektronową powierzchniowej warstwy palladu.

Wiązanie zaadsorbowanego tlenu atomowego (rys. 72) zachodzi poprzez elektrony powierzchniowe, przy czym tlen, jako pierwiastek elektroujemny, jest akceptorem tych elektronów. W przypadku molekuly tlenku węgla wiązanie zachodzi przez donorowanie elektronami powierzchniowymi atomu węgla. Można oczekiwać, że obniżenie gęstości elektronowej powierzchni, spowodowane przez tlen podpowierzchniowy, będzie skutkowało takimi efektami, jak: obniżenie współczynników przylegania gazów elektronoakceptorowych, np. tlenu oraz tlenku węgla; obniżenie energii wiązania; zwiększenie energii wiązania elektronów powłok wewnętrznych, np. C1s oraz O1s. Ten ostatni efekt, wynikający z różnic donorowania elektronowego, jest obserwowany w przypadku adsorpcji molekuly tlenku węgla na różnych miejscach adsorpcyjnych powierzchni Pd(111). Miejsca adsorpcyjne *on bridge* oraz *on top* (rys. 5) z powodów geometrycznych różnią się gęstością donorowania elektronów, co skutkuje różnymi energiami wiązania elektronów C1s dla molekuly zaadsorbowanych na tych miejscach (odpowiednio, 285,7 oraz 286,2 eV [71, 124]). W pracy Leisenbergera et al. [95] opisywano drobne zmiany energii wiązania elektronów C1s oraz brak znaczącego wpływu tlenu podpowierzchniowego na współczynnik przylegania tlenku węgla na Pd(111).



Rys. 72. Model wpływu tlenu podpowierzchniowego w kryształce Pd(111) na adsorpcję: a) czysta powierzchnia palladu; b) powierzchnia palladu z tlenem podpowierzchniowym

Należy zauważyć, że w pracy Leisenbergera et al. [95] sygnał C1s był rozważany jako pojedynczy komponent, co może być zbyt poważnym uproszczeniem dla oznaczania niewielkich zmian wartości współczynnika przylegania tlenku węgla. Co więcej, zastosowane warunki (40 L O₂; 523 K) świadczą o tym, że wnioski dotyczące współczynnika przylegania tlenku węgla wyciągnięto na podstawie badań powierzchni Pd(111) o nieznaczącej zawartości tlenu podpowierzchniowego. W warunkach termodynamicznych podanych przez autorów pracy [95] (rys. 69) jest tworzona nieznacząca ilość tlenu podpowierzchniowego, która praktycznie nie wpływa na aktywność katalityczną Pd(111). Dlatego praca Leisenbergera et al. nie wyklucza znacznie silniejszego wpływu tlenu podpowierzchniowego na adsorpcję tlenku węgla przy większych zawartościach tej fazy. Silny wpływ na energię wiązania tlenku węgla jest niezbędny do wyjaśnienia zaniku wybrzuszenia krzywej z rys. 65 w rejonie II oraz zmniejszenia współczynnika przylegania tlenku węgla (rys. 68). W pracy Goschnicka et al. [154] wykazano, że wartość współczynnika przylegania tlenku węgla na powierzchni Pd(110) pokrytej tlenem jest znacznie mniejsza niż na powierzchni Pd(110) pokrytej tlenkiem węgla. Autorzy pracy sugerują zmianę struktury elektronowej atomów palladu oddziałujących z za-

adsorbowanymi atomami tlenu jako przyczynę zmniejszonego współczynnika przylegania tlenku węgla. Identyfikacyjny mechanizm przedstawia model z rys. 72 z tą różnicą, że atomy tlenu są umiejscowione pod powierzchnią zamiast na powierzchni. Prace Ladasa et al. [156–157] pokazują inhibujący wpływ tlenu podpowierzchniowego i przypisują go zmniejszonemu współczynnikowi przylegania oraz zmniejszonej energii adsorpcji tlenku węgla. Autorzy sugerują również możliwość obniżenia współczynnika przylegania tlenu. Z kolei praca Leisenbergera et al. [95] wykazuje obniżenie współczynnika przylegania tlenu. Wniosek został wyciągnięty na podstawie badań próbki wysyczonej tlenem podpowierzchniowym (8000 L; 973 K). Należy zaznaczyć, że konkluzja dotycząca znikomego wpływu tlenu podpowierzchniowego na współczynnik przylegania tlenku węgla została wyciągnięta dla próbki palladu poddanego nieznaczającym ekspozycjom (40 L O₂; 523 K).

Podsumowując powyższe dane eksperymentalne, należy zauważyć, że obniżenie współczynników przylegania zarówno tlenu, jak i tlenku węgla satysfakcjonująco wyjaśnia obserwowane zjawiska i jest zgodne z danymi literaturowymi pod warunkiem krytycznej analizy tychże danych.

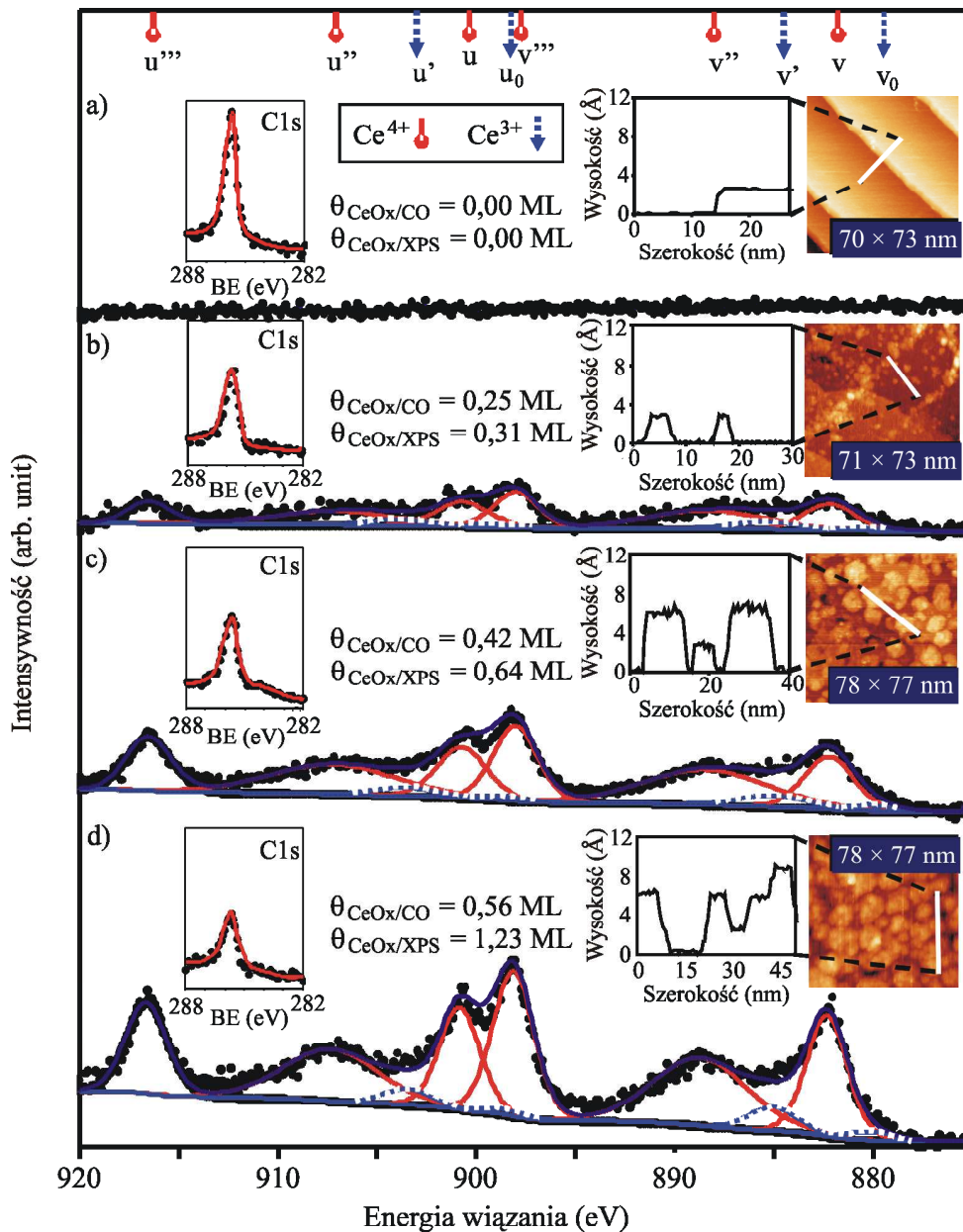
2.7.6. Wpływ CeO_x na aktywność katalityczną Pd(111)

2.7.6.1. Wstęp

Warunki termodynamiczne, w jakich pracują katalizatory palladowe na nośniku będącym tlenkiem ceru, umożliwiają tworzenie się tlenu podpowierzchniowego. Jak wykazano w poprzednim podrozdziale, tlen podpowierzchniowy powoduje zmniejszenie aktywności katalitycznej nawet o 70% (rys. 65), dlatego rzetelne badania określające wpływ tlenku ceru na aktywność katalityczną układów CeO_x/Pd(111) powinny precyzować zawartość tlenu podpowierzchniowego w tychże układach. Określenie tlenu podpowierzchniowego w Pd(111) metodą XPS, ze względu na pokrywanie się słabego sygnału O1s z silnym sygnałem palladu, napotyka poważne trudności. Rozwiązaniem jest metoda miareczkowania powierzchni tlenkiem węgla połączona z pomiarem intensywności przejścia KLL tlenu wzbudzonego promieniowaniem rentgenowskim. Jednakże zastosowanie tej metody dla systemów CeO_x/Pd(111) nie jest możliwe, ponieważ sygnały KLL tlenu podpowierzchniowego i tlenu zawartego w CeO_x będą się sumowały. Ponadto zmiany intensywności sygnału KLL, które teoretycznie mogłyby być wykorzystane do analizy zmian zawartości tlenu podpowierzchniowego, nie mogą być użyte, ponieważ zawartość tlenu w tlenku ceru także nie jest stała. Biorąc pod uwagę powyższe trudności, zdecydowano, że badania wpływu tlenku ceru na aktywność katalityczną Pd(111) zostaną przeprowadzone dla próbki o znanej zawartości tlenu podpowierzchniowego. W warunkach termodynamicznych, w których określono aktywność katalityczną systemów CeO_x/Pd(111), tlen podpowierzchniowy nie tworzy się ani nie ulega rozkładowi.

2.7.6.2. Przygotowanie układów $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$

Do badań wykorzystano powierzchnię Pd(111) wysyconą tlenem podpowierzchniowym, o trzech różnych stopniach pokrycia CeO_x . Układy te są oznaczane w pracy jako $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$. Na rysunku 73 zaprezentowano wyniki STM oraz XPS charakteryzujące otrzymane układy.



Rys. 73. Widma XPS Ce3d powierzchni Pd(111)-O o różnych stopniach pokrycia tlenkiem ceru: a) $U_{\text{Bias}} = 0,53$ V, $I_{\text{T}} = 0,322$ nA i $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,00$ ML; b) $U_{\text{Bias}} = 0,94$ V, $I_{\text{T}} = 0,224$ nA i $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,25$ ML; c) $U_{\text{Bias}} = 0,53$ V, $I_{\text{T}} = 0,224$ nA i $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,42$ ML; d) $U_{\text{Bias}} = 0,52$ V, $I_{\text{T}} = 0,890$ nA i $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,56$ ML; zawartość Ce^{4+} w wysepkach tlenku ceru wynosi dla przypadków (b), (c) i (d), odpowiednio, 89; 91 i 92%; po lewej stronie przedstawiono odpowiadające sygnały XPS C1s po wysyceniu niepokrytej powierzchni tlenkiem węgla (24 L w 300 K); wstawki po prawej stronie przedstawiają obrazy STM powierzchni oraz profile topografii powierzchni [166]

Rysunek 73a przedstawia próbkę odniesienia – wysycony tlenem podpowierzchniowym układ modelowy Pd(111) o zerowym stopniu pokrycia tlenkiem ceru. Brak sygnałów XPS świadczy o braku ceru oraz o tym, że w tym przedziale energii wiązania nie występują dodatkowe sygnały. Lewa wstawka przedstawia sygnał CO C1s po wysyceniu powierzchni tlenkiem węgla w temperaturze pokojowej. Intensywność tego sygnału została użyta jako wartość odniesienia w określaniu metodą miareczkowania tlenkiem węgla powierzchni Pd(111) dostępnej dla adsorpcji. Prawa wstawka przedstawia obraz dobrze rozwiniętych monoatomowych stopni palladu uzyskanych techniką STM, świadczących o czystości powierzchni oraz jej uporządkowanej strukturze. Profil przedstawia przekrój przez dwa tarasy. Na rysunku 73b zaprezentowano rozplecione widmo XPS Ce3d powierzchni o najmniejszym stopniu pokrycia tlenkiem ceru. Tlenek ceru obecny na powierzchni jest przyczyną spadku intensywności sygnału CO C1s (lewa wstawka).

Obraz STM (prawa wstawka) prezentuje formacje tlenku ceru w postaci nanometrycznych dwuwymiarowych wysepek luźno rozsianych na powierzchni Pd(111). Profil przedstawia przekrój przez dwie reprezentatywne wysepki CeO_x . Rysunek 73c pokazuje układ po drugim naparowaniu ceru. Większa ilość ceru przekłada się na większy sygnał XPS Ce3d oraz większy stopień pokrycia skutkujący obniżeniem sygnału CO C1s. Obraz STM i profil reprezentatywnych wysepek pokazuje wielowarstwowy tryb wzrostu. Obserwowane są wysepki o dwa razy większej wysokości i większych rozmiarach niż z rys. 73b. Dlatego można wnioskować, że dwuwymiarowe wysepki przedstawione na rys. 73b podczas naparowywania ceru ulegają dalszemu wzrostowi i są zarodkami trójwymiarowej fazy CeO_x .

Sygnał CO C1s oraz obraz STM pokazują, że w układach jest obecna powierzchnia Pd(111) niepokryta tlenkiem ceru. Trzeci cykl naparowywania (rys. 73d) prowadzi do utworzenia wysepek o potrójnej wysokości w stosunku do rys. 73b. Z profili STM wysepek można wnioskować, że powierzchnia Pd(111)-O, dostępna dla adsorpcji reagentów, jest wciąż obecna. Niemniej jednak jednoznacznego dowodu na jej występowanie dostarcza sygnał XPS CO C1s.

W celu scharakteryzowania stopnia pokrycia wytworzonych układów zastosowano trzy różne metody. Pierwszą z metod jest wykorzystanie intensywności sygnału Ce3d uzyskanego techniką XPS. Wartość sygnału porównano z wartością sygnału C1s przedstawionego na rys. 73a. Na podstawie badań LEED wiadomo, że w temperaturze pokojowej odpowiada on stopniowi pokrycia Pd(111) tlenkiem węgla wynoszącemu 0,5 ML [101, 122]. Biorąc pod uwagę względne współczynniki czułości sygnałów C1s oraz Ce3d, można wyznaczyć stopień pokrycia cerem powierzchni Pd(111). Metoda może być zastosowana do filmów CeO_x o niewielkiej grubości, ponieważ tylko wtedy mogą być pominięte efekty tłumienia fotoelektronów z głębszych warstw. Stopień pokrycia tą metodą jest oznaczany w pracy jako $\theta_{CeO_x/XPS}$.

Drugą metodą jest miareczkowanie niepokrytej powierzchni tlenkiem węgla [71]. Metoda wykorzystuje brak adsorpcji tlenku węgla na powierzchni CeO_x w warunkach wysokiej próżni [120]. Stopień pokrycia tą metodą jest oznaczany w pracy jako $\theta_{CeO_x/CO}$.

Trzecią zastosowaną metodą jest stopień pokrycia określony za pomocą techniki STM. Stopień pokrycia tą metodą jest oznaczany w pracy jako $\theta_{CeO_x/STM}$. Metoda ta, w odróżnieniu

od dwóch omówionych powyżej, jest metodą lokalną i jej wynik dotyczy punktu na powierzchni Pd(111).

W tabeli 3 zaprezentowano porównanie stopni pokrycia Pd(111)-O tlenkiem ceru. Dla niskich stopni pokrycia wszystkie trzy metody podają identyczne (w ramach błędu pomiarowego) rezultaty. Wyniki uzyskane metodą STM, ze względu na jej ograniczenia, są najdokładniejsze dla niskich stopni pokrycia. Porównanie wyników dla układów o większym stopniu pokrycia (drugi wiersz tab. 3) pokazuje, że wartości $\theta_{\text{CeO}_x/\text{STM}}$ oraz $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ są zbliżone, natomiast wartość $\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ jest o 50% większa.

Tab. 3. Porównanie stopni pokrycia Pd(111)-O tlenkiem ceru wyznaczonych różnymi metodami

$\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ (ML)	$\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ (ML)	$\theta_{\text{CeO}_x/\text{STM}}$ (ML)	Zawartość Ce^{4+} w $T = 483 \text{ K}$ (%)
0,31	0,25	0,25	89
0,64	0,42	0,45	91
1,23	0,56	0,60	92

Przyczyną rozbieżności w wartościach stopni pokrycia otrzymanych różnymi metodami są ich podstawy fizyczne. Wstawka z rys. 73c pokazuje tworzenie się trójwymiarowych wysepek CeO_x . Wartość $\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ jest zależna od całkowitej ilości CeO_x obecnego na powierzchni. Można oczekiwać, że wartości stopni pokrycia otrzymane wszystkimi metodami byłyby zbliżone w przypadku wzrostu CeO_x warstwa po warstwie. Tymczasem obecność wysepek o podwójnej wysokości wskazuje na wielowarstwowy tryb wzrostu, co prowadzi do wysokich wartości stopnia pokrycia określanego metodą XPS. Dlatego $\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ należy interpretować jako oczekiwany stopień pokrycia powierzchni przy trybie warstwa po warstwie.

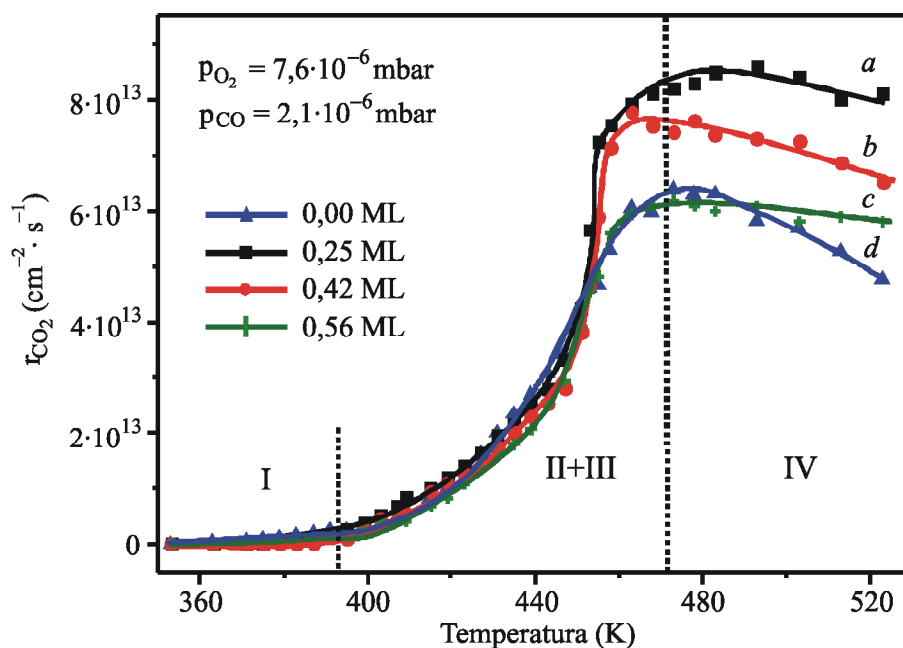
Opisane różnice w technikach stają się jeszcze bardziej wyraziste w przypadku porównania trzeciego wiersza tab. 3. Wyznaczony $\theta_{\text{CeO}_x/\text{XPS}}$ znacząco przekracza 1 ML. Tymczasem metoda miareczkowania tlenkiem węgla wskazuje, że 44% powierzchni Pd(111) jest dostępne dla adsorpcji. Rezultaty uzyskane metodą STM potwierdzają te wyniki. Jednakże przy tak dużych stopniach pokrycia ujawniają się trudności wyznaczania stopnia pokrycia metodą STM. Z tego względu technika miareczkowania tlenkiem węgla, pomimo swojej prostoty, okazuje się wyjątkowo skuteczna i jednoznaczna przy wyznaczaniu powierzchni Pd(111)-O dostępnej dla adsorpcji reagentów. Określenie udziału tej powierzchni jest decydujące w przypadku badania reakcji katalitycznych zachodzących na niej. Dlatego w niniejszych badaniach do określania stopni pokrycia powierzchni tlenkiem ceru $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ jest używana głównie ta metoda.

2.7.6.3. Wpływ temperatury na aktywność katalityczną $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$

W celu określenia ilościowego wpływu struktur CeO_x na aktywność katalityczną powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ badano wpływ temperatury na szybkość reakcji przy ustalonych ciśnieniach parcjalnych substratów.

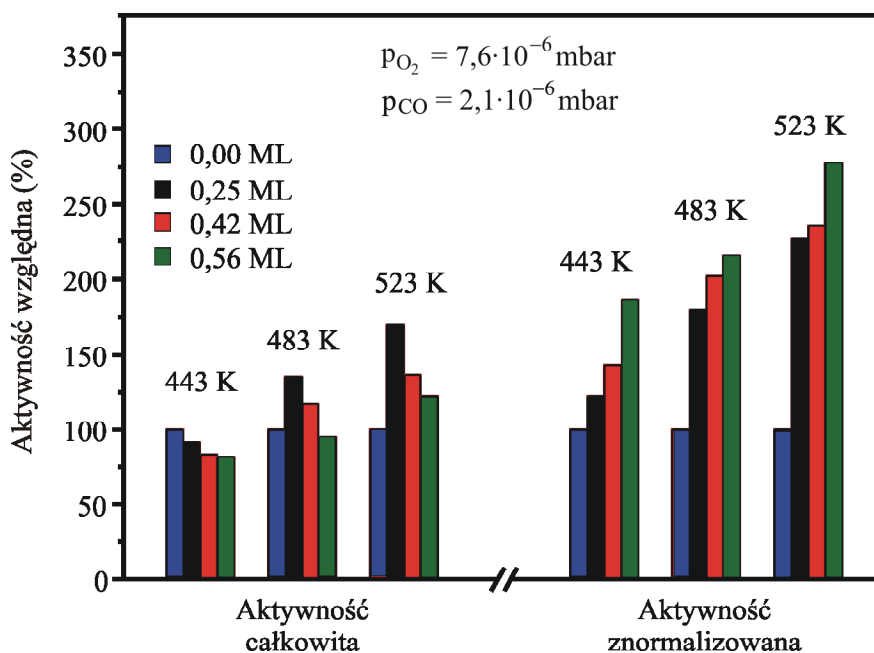
Na rysunku 74 przedstawiono zależności wyznaczone dla warunków nadmiaru tlenu w atmosferze ($p_{\text{CO}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar). Punkty (rys. 74_d) dotyczące próbki odniesienia pochodzą z rys. 65_c. Regiony zaznaczone na rysunku zostały objaśnione w szczegółach poprzednio, w trakcie omawiania rys. 65. Dla wszystkich wartości stopnia pokrycia jest obserwowany efekt promotujący w obszarze IV, przy czym największa jego wartość występuje dla stopnia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,25 ML. Zmniejszenie efektu promotującego wraz ze wzrostem stopnia pokrycia można przypisać spadkowi udziału powierzchni Pd(111) dostępnej dla adsorpcji reagentów. Efekty promotujący oraz inhibitujący występują jednocześnie i są zależne od temperatury oraz stopnia pokrycia. Na rysunku 75 porównano aktywności katalityczne całkowite oraz znormalizowane w stosunku do powierzchni dostępnej dla adsorpcji reagentów.

Z porównania wynika, że w temperaturze 443 K aktywność całkowita powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ spada wraz ze wzrostem $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$. Jednakże znormalizowanie aktywności w stosunku do niepokrytej powierzchni pozwala wnioskować, że promotujące działanie wysepki ceru występuje w każdej temperaturze. Najwyższy efekt promotujący jest obserwowany dla $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,25 w temperaturze 523 K. Odpowiada on zwiększeniu aktywności katalitycznej o ~75% i znormalizowanej aktywności katalitycznej o ~125%.

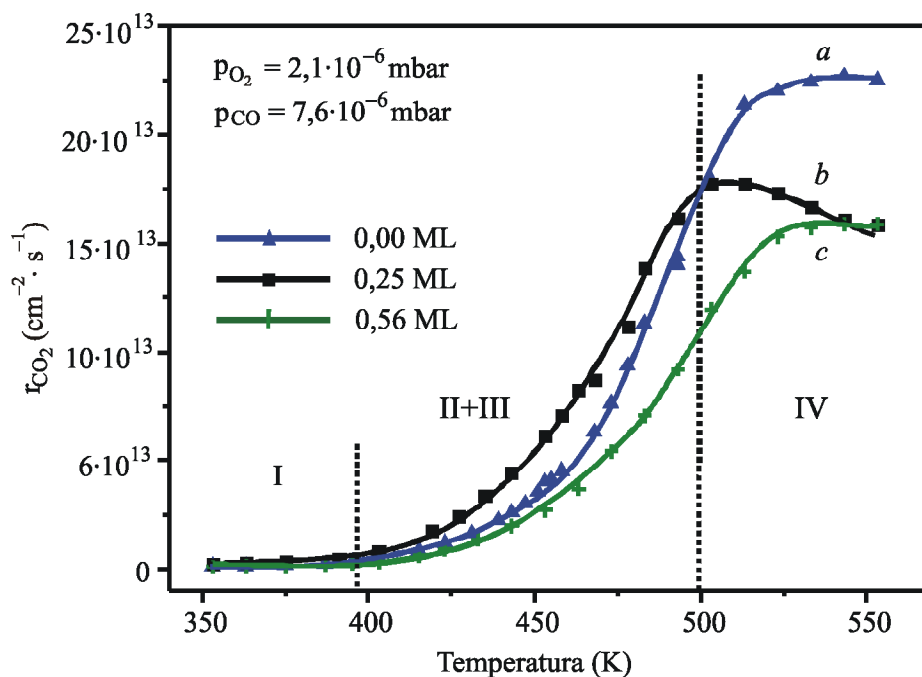


Rys. 74. Wpływ CeO_x na aktywność katalityczną powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ – nadmiar tlenu: *a* – $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,25$ ML, *b* – $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,42$ ML, *c* – $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}} = 0,56$ ML, *d* – powierzchnia odniesienia Pd(111)-O wysycona tlenem podpowierzchniowym (0,46 ML) [166]

Na rysunku 76 przedstawiono zależności wyznaczone dla warunków nadmiaru tlenku węgla ($p_{\text{CO}} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar).



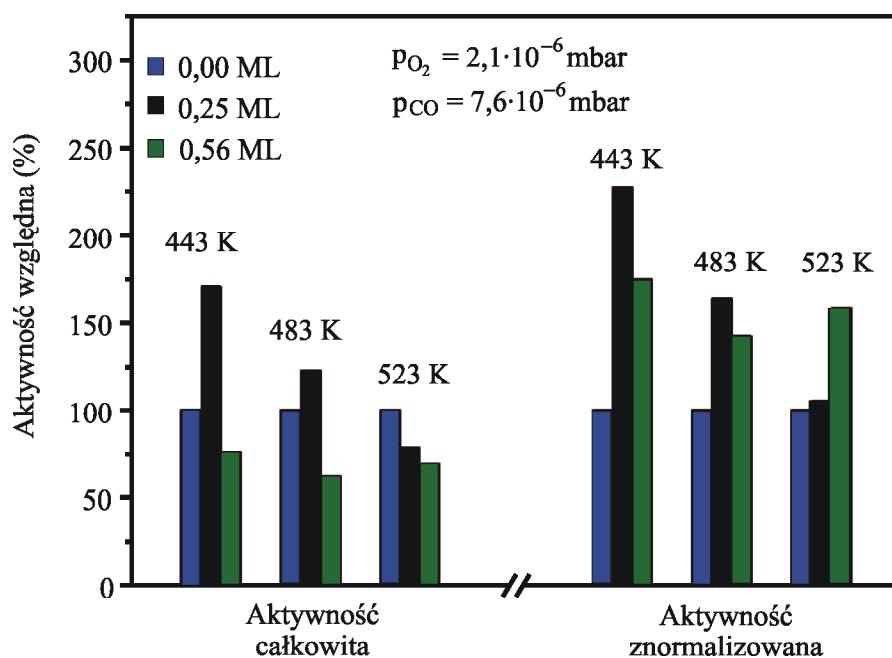
Rys. 75. Wpływ stopnia pokrycia CeO_x na aktywność względną powierzchni $CeO_x/Pd(111)-O$ dla różnych temperatur – atmosfera bogata w tlen ($p_{CO} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar; $p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar; stosunek ciśnień parcyjnych $CO:O_2 \sim 1:3$) [166]



Rys. 76. Wpływ CeO_x na aktywność katalityczną układu $CeO_x/Pd(111)-O$ – nadmiar CO :
 a – powierzchnia odniesienia $Pd(111)-O$ wysycona tlenem podpowierzchniowym (0,46 ML),
 b – $\theta_{CeO_x/CO} = 0,25$ ML, c – $\theta_{CeO_x/CO} = 0,56$ ML [166]

W temperaturach 350–400 K (region I), ze względu na blokowanie miejsc adsorpcyjnych tlenu przez tlenek węgla [51, 167], jest oczekiwany efekt promujący wynikający ze zjawiska *spillover* tlenu z wysepek CeO_x do $Pd(111)$. Jednakże jeżeli efekt ten występuje, to jest mniejszy od niepewności pomiarowej, więc nie mógł być zaobserwowany.

W temperaturach 400–500 K (region II + III) jest obserwowany wyraźny efekt promujący CeO_x , tłumaczący przebieg krzywej b dla $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,25 ML. W zakresie 500–550 K (rejon IV) występuje z kolei efekt inhibitujący, spowodowany najprawdopodobniej blokowaniem niepokrytej powierzchni przez CeO_x . Efekty promujący i inhibitujący występują jednocześnie i są zależne od temperatury oraz stopnia pokrycia. Na rysunku 77 porównano aktywności katalityczne całkowite oraz znormalizowane w stosunku do niepokrytej powierzchni.



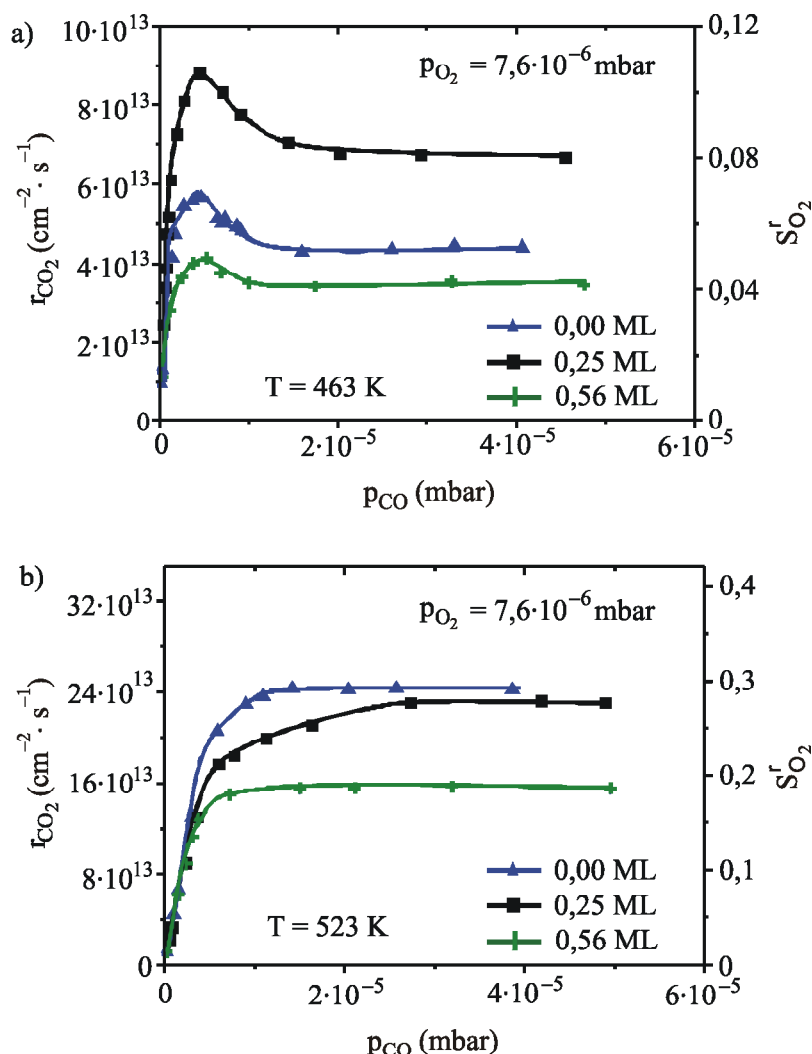
Rys. 77. Wpływ stopnia pokrycia CeO_x na aktywność względną powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ dla różnych temperatur – atmosfera bogata w tlenek węgla ($p_{\text{CO}} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar; stosunek ciśnień parcyjnych $\text{CO}:\text{O}_2 \sim 3:1$) [166]

Z porównania wynika, że w temperaturze 443 K aktywność całkowita dla $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,25 ML jest wyższa o ~75% w stosunku do $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ wynoszącego 0,00 ML. Wzrost stopnia pokrycia do 0,56 prowadzi do spadku aktywności całkowitej o ~25%. Znormalizowanie aktywności względem powierzchni dostępnej dla adsorpcji reagentów umożliwia wykazanie, że promujące działanie wysepek ceru występuje w każdej temperaturze. Najwyższy efekt promujący obserwowany jest dla $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równego 0,25 w temperaturze 443 K. Odpowiada on zwiększeniu znormalizowanej aktywności katalitycznej o ~150%.

2.7.6.4. Wpływ ciśnienia reagentów na aktywność katalityczną $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$

Wpływ ciśnienia parcyjnego tlenu węgla na szybkość reakcji badano, zmieniając ciśnienie parcyjne tlenu węgla przy ustalonych wartościach temperatury (464 oraz 523 K) i ciśnienia parcyjnego tlenu ($p_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Jak wykazują badania Nakao et al. [50],

w wybranym zakresie temperaturowym krokiem limitującym szybkość procesu jest adsorpcja substratów. Rysunek 78 przedstawia otrzymane zależności.



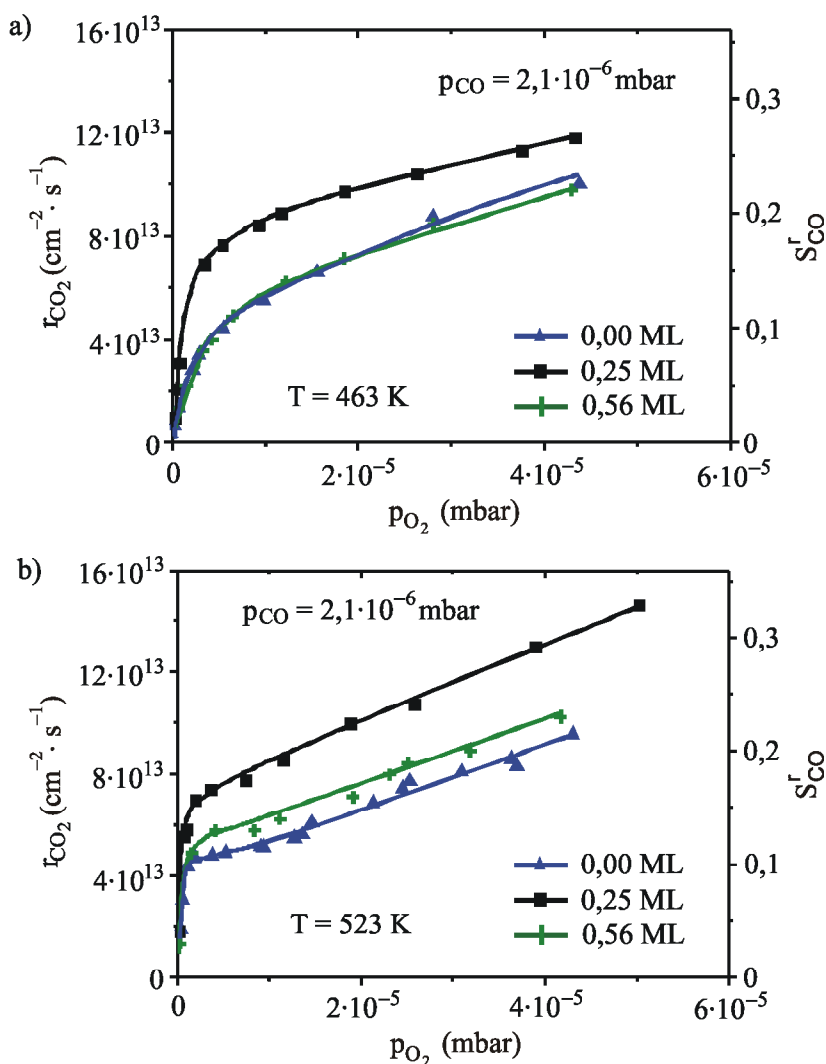
Rys. 78. Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ w funkcji ciśnienia parcjnego tlenku węgla: a) 463 K; b) 523 K; próbką o zerowym stopniu pokrycia tlenkiem ceru była powierzchnia Pd(111)-O wysycona tlenem podpowierzchniowym, lewa oś rzędnych przedstawia szybkość reakcji, natomiast prawa reakcyjny współczynnik przylegania tlenu [166]

Zjawiska fizykochemiczne wyjaśniające kształt krzywych zostały omówione w podrozdziale 2.7.2, dotyczącym tlenu podpowierzchniowego w Pd(111), w trakcie omawiania rys. 67 i rys. 68, dlatego zostaną omówione tylko efekty wpływu tlenu ceru na opisane zależności.

Rysunek 78a ukazuje wyraźny efekt promotujący CeO_x (~0,25 ML) zbliżony co do wartości (~60%) w całym zakresie ciśnień parcjnych tlenku węgla. Zwiększenie szybkości reakcji można wyjaśnić wzrostem współczynnika przylegania tlenu. Przy większych wartościach $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$, wynoszących 0,56, jest obserwowane obniżenie aktywności katalitycznej o ~30% w całym zakresie ciśnień parcjnych tlenku węgla. Wyjaśnieniem obserwowanych efektów jest jednocześnie promotujący efekt CeO_x oraz inhibitujący efekt blokowania po-

wierzchni dostępnej dla adsorpcji reagentów [120]. Oba efekty są różnymi funkcjami stopnia pokrycia, dlatego ich superpozycja może prowadzić do promotowania lub inhibitowania reakcji. Wyższe ciśnienia parcjale prowadzą w przypadku wszystkich układów do zatrucia powierzchni tlenkiem węgla [149–150, 168]. Jednakże nie jest obserwowane całkowite zatrucie powierzchni ze względu na możliwość termicznej desorpcji tlenku węgla. Ponadto wysepki CeO_x , dzięki zjawisku *spillover*, mogą stanowić źródło tlenu.

Na rysunku 79 przedstawiono wpływ ciśnienia tlenu na szybkość reakcji.



Rys. 79. Szybkość reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu: a) 463 K; b) 523 K; lewa oś rzędnych przedstawia szybkość reakcji, a prawa – reakcyjny współczynnik przylegania tlenku węgla [166]

Wpływ badano, zmieniając ciśnienie parcjale tlenu przy ustalonych warunkach temperatury (464 oraz 523 K) i ciśnienia parcjalego tlenku węgla ($p_{\text{CO}} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Podobnie jak to było w przypadku zależności z rys. 78a, jest obserwowany wyraźny efekt promotujący CeO_x (~0,25 ML) w całym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu. Zwiększenie szybkości reakcji można wyjaśnić zwiększeniem współczynnika przylegania tlenku węgla. Przy większych wartościach stopnia pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$, wynoszących 0,56, efekt promotujący nie jest

już tak duży. Podobnie jak poprzednio wyjaśnieniem przebiegu krzywych jest jednocześnie promotujący efekt CeO_x oraz inhibitujący efekt blokowania powierzchni dostępnej dla adsorpcji reagentów. Wyższe ciśnienia tlenu nie prowadzą do zatrucia powierzchni i nie jest obserwowane maksimum krzywej szybkości reakcji od ciśnienia parcjalnego tlenu.

2.7.6.5. Model wpływu CeO_x na aktywność katalityczną $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$

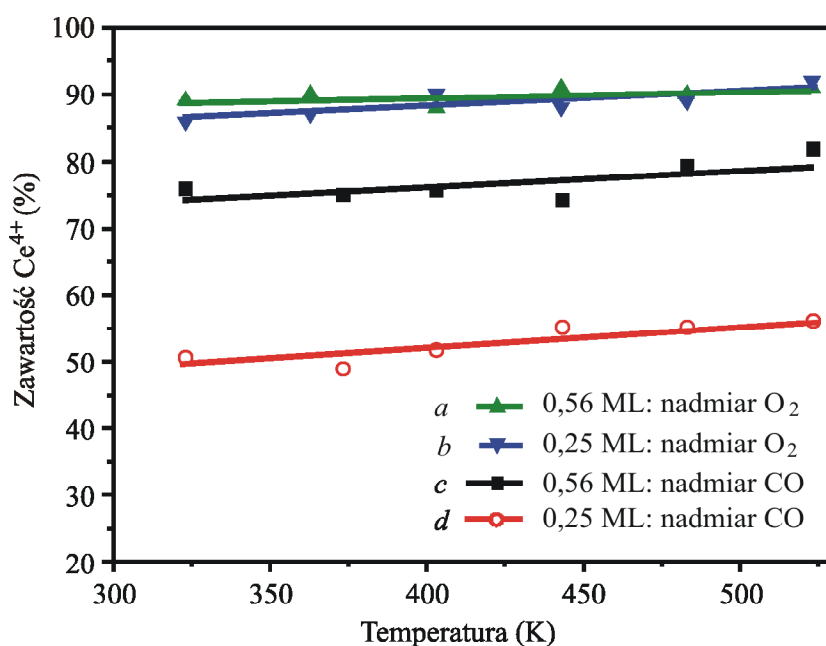
W temperaturze powyżej 500 K (rejon IV) adsorpcja substratów jest etapem limitującym szybkość procesu. Zatem efekt promotujący CeO_x w tym rejonie można sprowadzić do podwyższonego stężenia reagentów na powierzchni Pd(111)-O, przy czym można zaproponować dwa mechanizmy odpowiedzialne za zwiększenie stężenia powierzchniowego substratów. Pierwszym jest zjawisko *spillover* tlenu z wysepek CeO_x . Podobny mechanizm rozważano w pracy Bunluesina et al. [169] dotyczącej klastrów platyny na nośniku będącym tlenkiem ceru. Tlen obecny w fazie gazowej może adsorbować na powierzchni wysepki CeO_x , następnie dyfundować do granicy wysepki, by w końcu ulec dysocjacji do tlenu atomowego na powierzchni Pd(111). Tlen też może utlenić atomy ceru w wysepce CeO_x , a dyfuzja jonów O^{2-} do granicy wysepki będzie stanowiła odpowiednik dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanej cząsteczki tlenu. Ten ostatni wariant potwierdzają badania utleniania CeO_x na powierzchni Cu(111). Cer obecny w grubym filmie CeO_x łatwo ulega utlenieniu, a wkład zjawiska *spillover*, tj. adsorpcja tlenu na powierzchni Cu(111), a następnie utlenienie wysepki, można uznać za nieznaczący ze względu na słabą adsorpcję tlenu na powierzchni Cu(111) [170]. Jeżeli mechanizm utleniania tlenku węgla zachodzi przez pobranie atomu tlenu z sieci krystalicznej CeO_x , to można go uznać za wariant mechanizmu Marsa van Krevelena, opisany dla wielu reakcji występujących np. na tlenkach wanadu, tytanu i cyrkonu [171–178]. Analogiczne zjawisko *spillover* dla tlenku węgla należy wykluczyć, ponieważ prace Stubenraucha et al. [120] wykazały, że adsorpcja tlenku węgla nie zachodzi na CeO_x w warunkach wysokiej próżni.

Innym mechanizmem zaproponowanym w pracy [138] dla wyjaśnienia promotującego wpływu CeO_x na reakcję utleniania tlenku węgla na Pt(111) jest tzw. idea aktywnej granicy (ang. *active border concept*). Model zakłada modyfikację struktury elektronowej atomów paladalu występujących w pobliżu granicy wyspy CeO_x . Zmodyfikowana struktura elektronowa powoduje wzrost aktywności katalitycznej tych atomów, przekładając się na zwiększenie średniej aktywności katalitycznej całego układu.

Zależności z rys. 78 oraz rys. 79 wskazują, że obecność CeO_x blokuje powierzchnię, ale zwiększa także wartości reakcyjnych współczynników przylegania zarówno tlenu, jak i tlenku węgla. Badania te nie rozstrzygają, który z powyższych mechanizmów jest odpowiedzialny za zwiększenie aktywności układów $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$. Należy zauważyć, że większa wartość reakcyjnego współczynnika przylegania może być rezultatem zwiększonej podaży tlenu. Ponadto możliwy jest wariant mieszany, tj. występowanie obu mechanizmów.

2.7.6.6. Badania *in situ* właściwości redoks układów $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$

Natychmiast po zakończeniu badań kinetycznych przeprowadzono badania *in situ* stopnia utlenienia ceru dla powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ w funkcji temperatury. W tym celu obniżono ciśnienia parcjalne substratów do poziomu umożliwiającego pomiary XPS, przy czym stosunki ciśnień parcjalnych, w których przebiegała reakcja, zostały zachowane ($p_{\text{CO}} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar oraz $p_{\text{CO}} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar). Badania wykonano dla stopni pokrycia tlenkiem ceru $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równych 0,25 oraz 0,57. Powierzchnia o niższym stopniu pokrycia tlenkiem ceru umożliwiała obserwację efektów redoks atomów będących na granicy wysepki, mających odmienne właściwości w porównaniu z atomami znajdującymi się wewnątrz wyspy. Przy niskim stopniu pokrycia tlenkiem ceru wysepki odznaczają się mniejszymi rozmiarami niż przy większych stopniach pokrycia. Stosunek liczby atomów znajdujących się na granicy wysepki do tych znajdujących się w jej wnętrzu maleje wraz ze wzrostem rozmiarów wysepki CeO_x . Niestety, niski stopień pokrycia oznacza także słaby sygnał XPS Ce3d. W przypadku większego stopnia pokrycia obserwowany jest wyraźny sygnał Ce3d, przez co zmniejsza się błąd pomiaru. Na rysunku 80 przedstawiono badania średniego stopnia utlenienia ceru w wysepkach przy takich samych stosunkach ciśnień parcjalnych, przy jakich wykonano badania kinetyczne.



Rys. 80. Zawartość Ce^{4+} w funkcji temperatury mierzona *in situ* dla $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$: a, b – $p_{\text{CO}} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar i $p_{\text{O}_2} = 7,8 \cdot 10^{-8}$ mbar, c, d – $p_{\text{CO}} = 7,8 \cdot 10^{-8}$ mbar i $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar [166]

Każdy punkt pomiarowy otrzymano w czasie pomiaru XPS trwającego ~20 min, co odpowiada ekspozycji ~200 L reagentów. Otrzymane zależności są, w ramach błędu pomiarowego, liniowe. W przypadku atmosfery bogatej w tlen wysepki CeO_x są prawie całkowicie utlenione (~90% Ce^{4+}), a temperatura oraz stopień pokrycia w niewielkim stopniu wpływają na stopień utlenienia. Porównywalny średni stopień utlenienia ceru w układach o różnych stop-

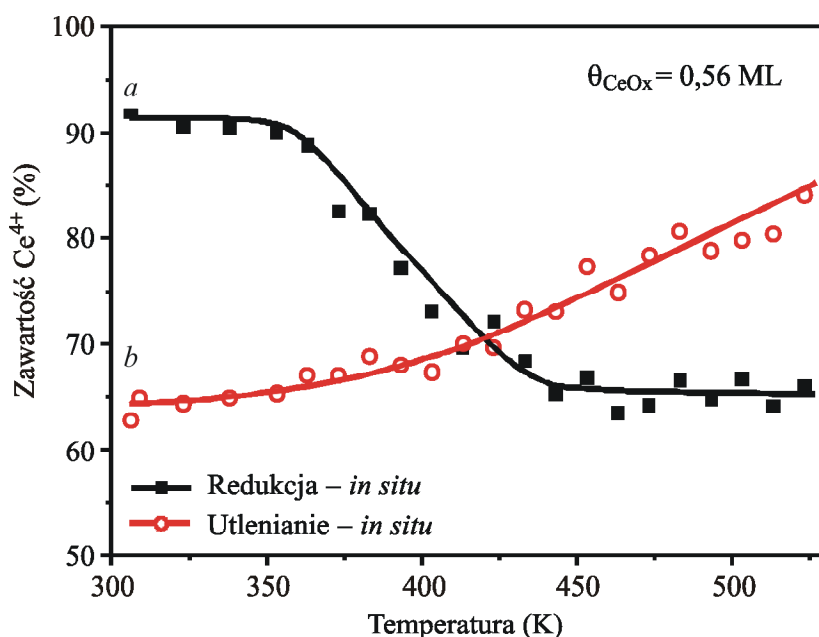
niach pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ można tłumaczyć wysokim powinowactwem ceru do tlenu. Ponadto, jak wiadomo z badań dotyczących układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$, utlenianie tlenku ceru przez zjawisko *spillover* zachodzi zarówno z powierzchni Pd(111)-O, jak i bezpośrednio z fazy gazowej [170]. Możliwość bezpośredniego utlenienia z fazy gazowej sprawia, że można oczekiwać braku wpływu stopnia pokrycia tlenkiem ceru na średni stopień utlenienia ceru. Przewidywania takie dotyczą powierzchni o stopniu pokrycia poniżej 1 ML.

Zastosowanie atmosfery bogatej w tlenek węgla prowadzi do wyraźnych różnic w stopniach utlenienia próbek w zależności od stopnia pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$. Średnia zawartość Ce^{4+} wynosiła ~77% oraz ~55% dla próbek o stopniach pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$ równych, odpowiednio, 0,56 i 0,25 ML. Obserwowane różnice można tłumaczyć mechanizmem redukcji opracowanym podczas badań układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ [170]. Redukcja CeO_x może zachodzić tylko przez zjawisko *spillover* z powierzchni Pd(111)-O do wysepek CeO_x . Udział atomów ceru leżących na granicy wysepki jest większy w przypadku mniejszych wysepek. Zakładając, że łatwiej zachodzi redukcja „zewnątrznych” atomów ceru niż atomów we wnętrzu wysepek, można oczekiwać różnic we właściwościach redoks układów o stopniach pokrycia 0,56 i 0,25 ML przy założeniu różnic w rozmiarach wysepek. Profile wysepek CeO_x otrzymane techniką STM (rys. 73b, d) potwierdzają różnice w rozmiarach. Należy zauważyć również, że w przypadku stopnia pokrycia 0,56 ML mamy do czynienia z wyspami trójwymiarowymi, co dodatkowo może utrudniać proces redukcji w przeciwieństwie do dwuwymiarowych wysepek odpowiadających stopniowi pokrycia 0,25. Atomy ceru w bezpośrednim kontakcie z palladem mogą mieć inne właściwości redoks niż atomy znajdujące się trójwymiarowej strukturze tlenku ceru, a przez to łatwiej ulegać redukcji.

Ponadto obserwowany jest spadek zawartości Ce^{4+} wraz z obniżaniem temperatury (rys. 80, czarna i czerwona linia). Zachowanie to tłumaczą wysokie stopnie pokrycia powierzchni tlenkiem węgla w niskich temperaturach lub odwrotnie – wysoka desorpcja tlenku węgla w podwyższonych temperaturach prowadzi do preferencyjnego pokrycia powierzchni tlenem [94, 161, 179]. Biorąc pod uwagę powyższe, należałoby oczekiwać silniejszej redukcji w niższych temperaturach. Jednakże z powodu niskiej temperatury, niewystarczającej do pokonania energii aktywacji, redukcja może nie zachodzić.

Badania redoks w warunkach reakcji pozwalają stwierdzić, że stopień utlenienia ceru zmienia się w niewielkim stopniu w zależności od temperatury przy ustalonych ciśnieniach parcyjnych reagentów. Dlatego badania XPS stopnia utlenienia ceru przeprowadzono *in situ* w atmosferze czystego tlenu i czystego tlenku węgla dla próbki, odpowiednio, zredukowanej i utlenionej. Badania przeprowadzono z użyciem monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Na rysunku 81 przedstawiono wyniki badań. Ze względu na mniejszą niepewność pomiarową wybrano układ o większym stopniu pokrycia tlenkiem ceru $\theta_{\text{CeO}_x/\text{CO}}$, wynoszącym 0,57. Wstępnie utleniony układ $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)\text{-O}$ został umieszczony w redukcyjnej atmosferze tlenku węgla ($p_{\text{CO}} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar). Następnie, zaczynając od temperatury pokojowej, wykonywano pomiary widma Ce3d w ustalonej temperaturze z krokiem 10 K (czarna krzywa). Każdy punkt pomiarowy otrzymywano w czasie ~20 minut, co razem z czasem niezbędnym do ustabilizowania się temperatury odpowiada ekspozycji ~100 L CO. Początkowa zawartość Ce^{4+} wynosiła ~91% i zaczęła się wyraźnie obniżać w temperaturze ~360 K. Temperaturę tę można uznać za granicę stabilności utlenionego układu w zastosowanych

warunkach termodynamicznych. Zawartość Ce^{4+} malała liniowo do zawartości $\sim 65\%$, która została osiągnięta w temperaturze ~ 440 K i utrzymywała się na stałym poziomie do końca zakresu pomiarowego (525 K). Brak dalszej redukcji można tłumaczyć spadkiem wraz z temperaturą współczynnika przylegania tlenku węgla lub czasu życia tlenku węgla zaadsorbowanego na powierzchni Pd(111) [161]. Innym, alternatywnym lub uzupełniającym wyjaśnieniem jest redukcja jedynie brzegu wysepek CeO_x przy braku redukcji wnętrza wysepek.



Rys. 81. Badania redoks powierzchni $CeO_x/Pd(111)-O$ przeprowadzone *in situ* metodą XPS ($\theta_{CeO_x/CO} = 0,57$): *a* – ogrzewanie wstępnie utlenionej powierzchni w atmosferze tlenku węgla ($p_{CO} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar), *b* – ogrzewanie wstępnie zredukowanej próbki w atmosferze tlenu ($p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar); zawartość Ce^{4+} określono na podstawie pomiarów XPS przeprowadzonych *in situ* [166]

W celu zbadania procesu utleniania zredukowaną próbkę schłodzono do temperatury pokojowej, a następnie poddano ekspozycji na tlen ($p_{O_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar). Pozostałe szczegóły procedury są identyczne jak dla procesu redukcji. Otrzymaną zależność przedstawia czerwona krzywa (rys. 81). Proces utleniania zaczynał się w podobnej temperaturze jak proces redukcji próbki (~ 360 K). Następnie zawartość Ce^{4+} wzrastała liniowo aż do końca zakresu pomiarowego, osiągając wartość $\sim 85\%$. Z ekstrapolacji krzywej można wnosić, że wyższe zawartości Ce^{4+} mogą być osiągnięte w wyższej temperaturze. Oznacza to, że procesem limitującym może być mobilność atomów tlenu w sieci krystalicznej wysepek.

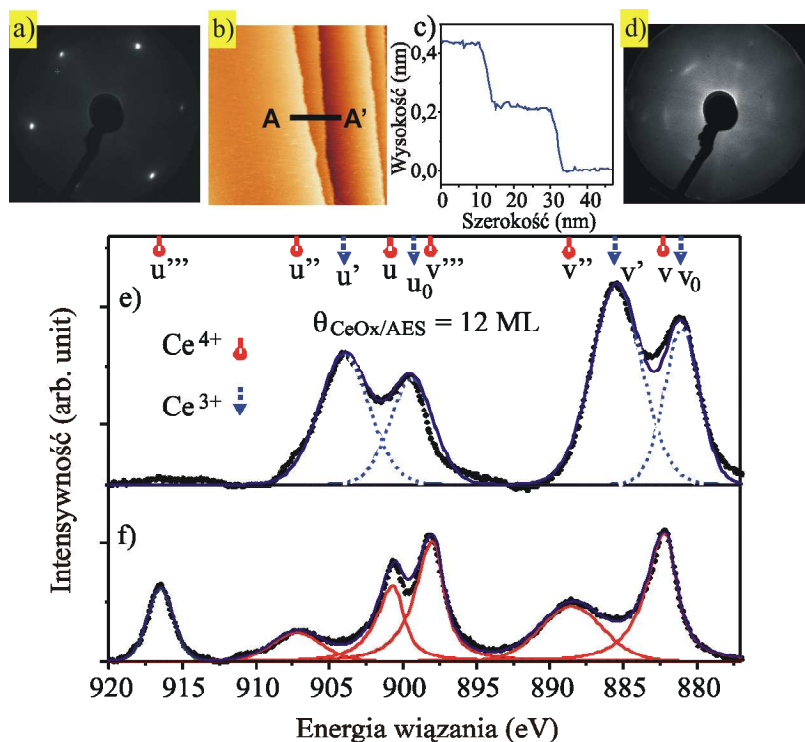
2.8. Układ $CeO_x/Cu(111)$

2.8.1. Właściwości redoks powierzchni $CeO_x/Cu(111)$

Przyczyną podjęcia badań dotyczących modelowego układu referencyjnego $CeO_x/Cu(111)$ były jego dwie cechy. Po pierwsze dobre dopasowanie sieci krystalograficznej

ditlenku węgla do powierzchni $\text{Cu}(111)$, co umożliwi wzrost epitaksjalny z minimalnymi naprężeniami sieciowymi. Po drugie istotne różnice w zdolności adsorpcji tlenu i tlenku węgla w porównaniu z $\text{Pt}(111)$ oraz $\text{Pd}(111)$ umożliwiają porównanie wpływu powierzchni monokryształu na właściwości redoks wysepek tlenku ceru w układach $\text{CeO}_x/\text{M}(111)$.

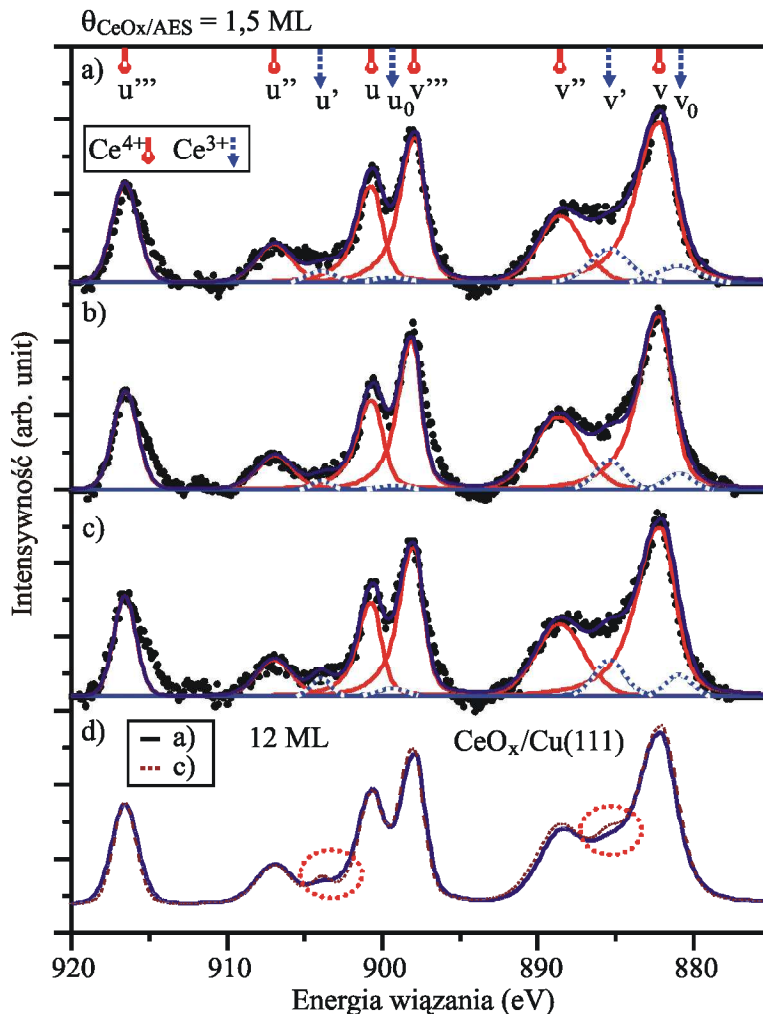
Na rysunku 82 przedstawiono charakterystykę użytego układu.



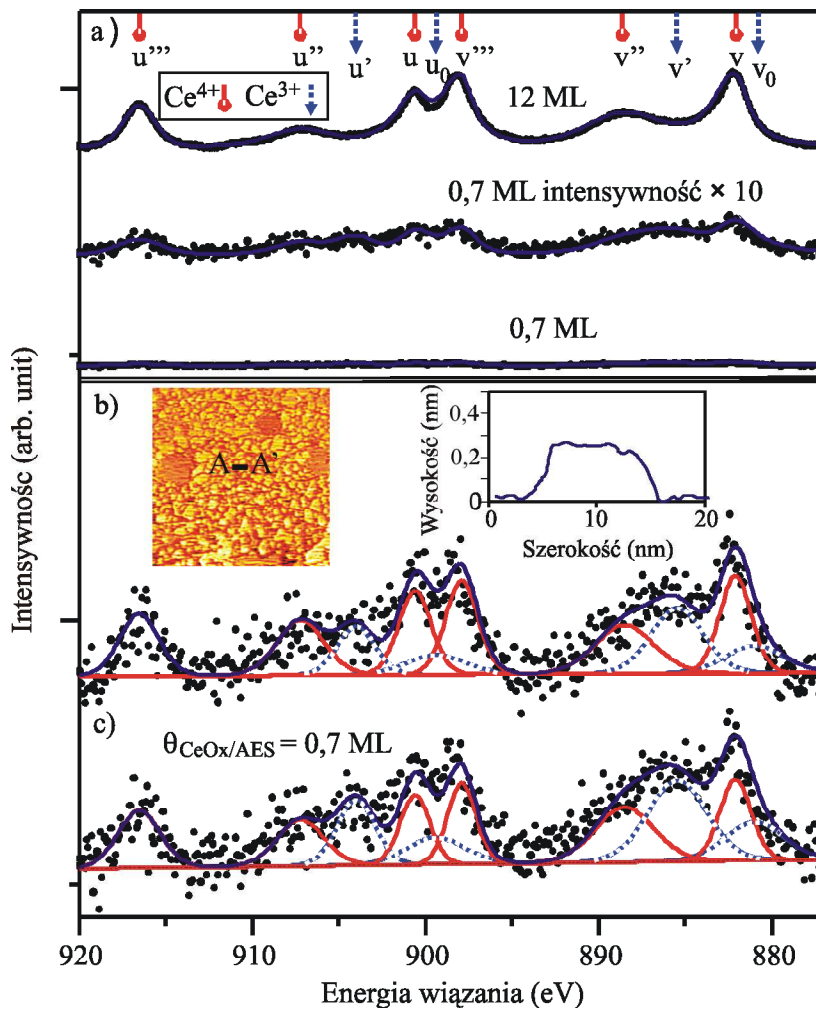
Rys. 82. Wzrost epitaksjalny CeO_2 w układzie $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$: a) ostry obraz LEED (98 eV) powierzchni czystego kryształu $\text{Cu}(111)$; b) wyraźne stopnie monoatomowe powierzchni $\text{Cu}(111)$ uzyskane metodą STM (200×200 nm; $U_{\text{Bias}} = 0,67$ V; $I_t = -0,22$ nA); c) profil stopni z rysunku (b); d) obraz LEED (98 eV) powierzchni $\text{Cu}(111)$ po naporowaniu 12 ML tlenku ceru; e) widmo XPS powierzchni z (d) odpowiadające czystej fazie Ce_2O_3 ; f) widmo XPS powierzchni (d) po całkowitym utlenieniu, odpowiadające fazie CeO_2 o czystości $> 95\%$ [170]

Rysunek 82a przedstawia ostre refleksy dyfrakcyjne LEED świadczące o wysokiej jakości krystalograficznej powierzchni $\text{Cu}(111)$, a rys. 82b, c – dobrze wykształcone monoatomowe stopnie na powierzchni $\text{Cu}(111)$ zobrazowane metodą STM. Na rysunku 82d zaprezentowano refleksy dyfrakcyjne filmu CeO_2 świadczące o jego wzroście epitaksjalnym. Widma XPS pokazują dwa stany utlenienia filmu CeO_x ($\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}} = 12$ ML). Widmo z rys. 82e przedstawia tlenek ceru o składzie zbliżonym do Ce_2O_3 , otrzymany przez stopniowe utlenianie metalicznego ceru odparowanego na powierzchnię. Drugie widmo (rys. 82f) przedstawia próbkę w pełni utlenioną ($\text{Ce}^{4+} > 95\%$). Widma te zostały użyte do dobrania parametrów niezbędnych do wiarygodnej analizy ilościowej Ce^{4+} w badanych powierzchniach, takich jak położenia, szerokości połówkowe i względne intensywności pików. Po kalibracji parametrów kryształ został wyczyszczony przez bombardowanie jonami argonu i przygotowano powierzchnię o mniejszym stopniu pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}}$, wynoszącym 1,5 ML. Powierzchnię tę poddano próbom redukcji tlenkiem węgla (rys. 83). Jednakże, pomimo znacznych ekspozycji na tlenek węgla ($\sim 10^6$ L)

i różnych warunków temperaturowych, nie obserwowano mierzalnego procesu redukcji. Dopiero analiza elektronów wychodzących z próbki pod kątem 40° w stosunku do powierzchni kryształu umożliwiła odnotowanie znikomej redukcji stopnia utlenienia próbki. Wynik ten świadczy, że prawdopodobnie redukcji uległa powierzchnia filmu ditlenku ceru. Inni badacze [180] dla podobnego układu ($\text{CeO}_2/\text{Rh}(111)$) obserwowali redukcję filmu ditlenku ceru w kontakcie z metalem. Z kolei prace Pfaua i Schierbauma [181] dotyczące grubych filmów (10–40 nm) wykazują, że ich redukcja jest znikoma nawet w temperaturze 573 K i przy ciśnieniu wodoru wynoszącym 10 bar. Wyniki te wykazują, że bezpośrednia ekspozycja powierzchni ditlenku ceru na tlenek węgla w warunkach wysokiej próżni nie prowadzi do znaczących procesów redukcji. Epitaksjalny wzrost filmu tlenku ceru na powierzchni $\text{Cu}(111)$ może prowadzić do wytworzenia szczelnej warstwy, a przez to redukcja przez *spillover* tlenku węgla z powierzchni $\text{Cu}(111)$ nie jest możliwa. Dlatego przygotowano kolejny układ, o mniejszym stopniu pokrycia ($\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}} = 0,7 \text{ ML}$). Wyniki badań redoks tego systemu przedstawiono na rys. 84.



Rys. 83. Właściwości redoks CeO_x powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ – 1,5 ML: a) widmo XPS Ce3d utlenionej powierzchni (723 K; $p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ mbar; 600 L); b) ta sama powierzchnia po ekspozycji na tlenek węgla (423 K; $p_{\text{CO}} = 7,0 \cdot 10^{-5}$ mbar; $\sim 10^6$ L); c) ta sama powierzchnia po dalszej ekspozycji (523 K; $p_{\text{CO}} = 7,0 \cdot 10^{-5}$ mbar; $\sim 10^6$ L); d) porównanie znormalizowanych widm (a) oraz (c) [170]



Rys. 84. Właściwości redoks CeO_x powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ – 0,7 ML: a) porównanie intensywności widm XPS dwóch filmów CeO_2 (12 ML oraz 0,7 ML); b) spektrum utlenionego układu $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ (0,7 ML), wstawki przedstawiają obraz powierzchni ($234,5 \times 234,5 \text{ nm}$; $U_{\text{Bias}} = -0,55 \text{ V}$; $I_T = 0,16 \text{ nA}$) oraz profil dwuwymiarowej wysepki CeO_x , otrzymane metodą STM; c) ta sama powierzchnia co w przypadku (b) po ekspozycji na tlenek węgla (423 K ; $p_{\text{CO}} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$; $\sim 10^6 \text{ L}$); obserwowany jest jedynie niewielki spadek zawartości Ce^{4+} z 71 do 64% (por. analogiczny eksperyment dla układu $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ z rys. 57) [170]

Lewa wstawka na rys. 84b prezentuje obraz powierzchni układu otrzymany metodą STM, ukazujący niepokrytą powierzchnię $\text{Cu}(111)$ i potwierdzający wartość stopnia pokrycia. Prawa wstawka przedstawia profil typowej dwuwymiarowej wysepki. Na rysunku 84 pokazano widmo XPS badanych układów o stopniach pokrycia 0,7 ML i 12 ML. Porównanie umożliwia zobrazowanie problemów eksperymentalnych w poprawnym rozplataniu widm powierzchni o niewielkich stopniach pokrycia i określenie w ten sposób stopnia utlenienia.

W przeciwieństwie do układu o stopniu pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}}$ równym 1,5 ML jest obserwowana mierzalna redukcja tlenku ceru, odpowiadająca obniżeniu zawartości Ce^{4+} z 71 do 64%. Może to wskazywać, że powierzchnia $\text{Cu}(111)$ ma kluczowe znaczenie w redukcji wysepek CeO_x przez mechanizm *spillover*. Innym, konkurencyjnym lub uzupełniającym wyjaśnieniem jest zachodzenie redukcji na brzegach wysepek. Zmniejszenie stopnia pokrycia prowadzi do wytworzenia wysepek o mniejszych rozmiarach, a przez to do wzrostu względnego udziału Ce^{3+} .

Zjawisko *spillover* może być wykazane przez porównanie właściwości redoks układów $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ i $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$. Powierzchnia platyny w porównaniu z powierzchnią miedzi wykazuje znacznie lepsze właściwości adsorpcyjne względem tlenku węgla [182–183]. Tłumaczy to znacznie lepsze właściwości redoks układu $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ o identycznym stopniu pokrycia $\theta_{\text{CeO}_x/\text{AES}}$ równym 0,7 ML (rys. 57). Redukcja takiego układu przy ekspozycjach tlenku węgla mniejszych o trzy rzędy (423 K; $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar, 300 L) prowadzi do znacząco większego obniżenia zawartości Ce^{4+} z 92 do 65%. Podniesienie temperatury (523 K; $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar, 300 L) skutkuje dalszym obniżeniem zawartości Ce^{4+} (z 65 do 43%).

Porównanie właściwości redoks powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ – odpowiednio, rys. 84 i rys. 57 – jednoznacznie wskazuje, że powierzchnia monokryształu ma istotne znaczenie w procesie redukcji wysepek tlenku ceru. Biorąc pod uwagę, że redukcja filmów ceru bezpośrednio z atmosfery gazowej nie zachodzi (rys. 83), można jednoznacznie stwierdzić, że w warunkach wysokiej próżni jedynym mechanizmem odpowiedzialnym za redukcję wysepek CeO_x jest *spillover* tlenku węgla z powierzchni metalu do brzegu wysepki. Podobny mechanizm został zaproponowany dla redukcji tlenku ceru wodorem w katalizatorach Pt/CeO_x oraz Pd/CeO_x [184]. Możliwość występowania zjawiska *spillover* z klastra metalu do tlenku ceru w katalizatorach Pt/ZrO_2 była rozpatrywana także w pracy [185].

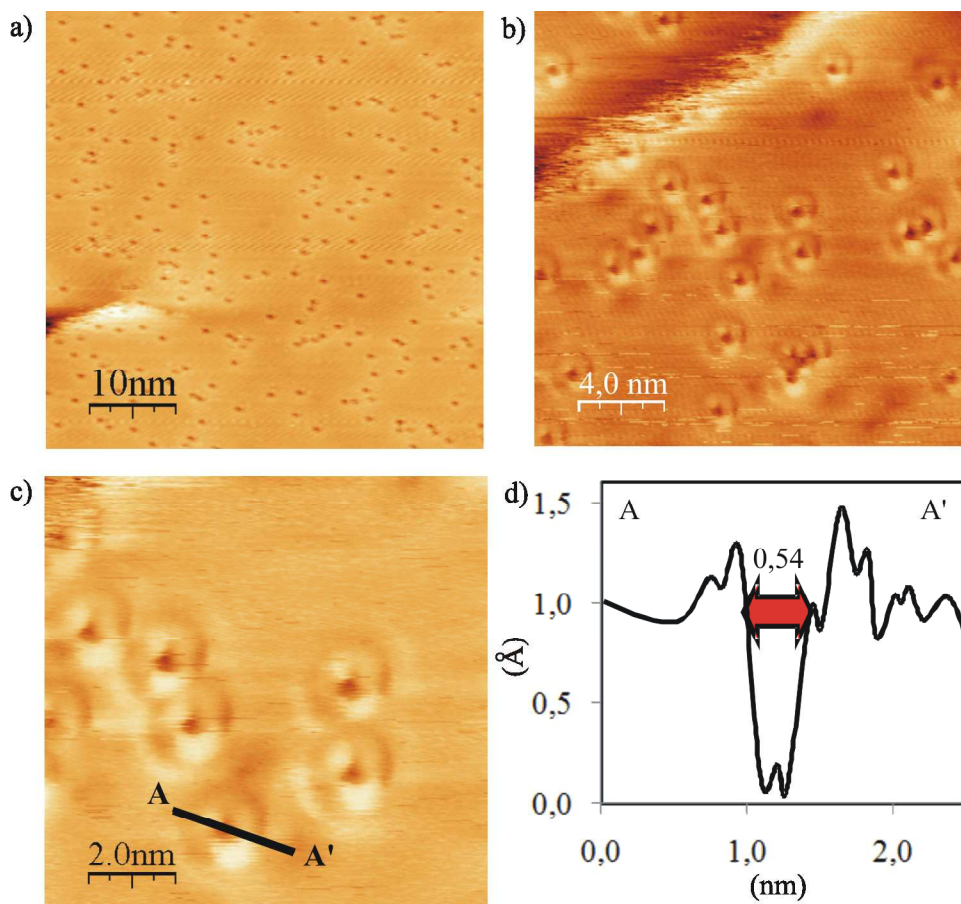
Znaczne różnice redukcji tlenku ceru w układach $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ muszą być powiązane z różnicami właściwości fizykochemicznych powierzchni miedzi oraz platyny. W przypadku $\text{Cu}(111)$ energie wiązania molekuly tlenku węgla są względnie niskie. Mieszczą się w przedziale 35–38 kJ/mol dla wysokich stopni pokrycia oraz 44–50 kJ/mol dla niskich stopni pokrycia [186–187]. Przy tak niskich energiach wiązania desorpcja termiczna tlenku węgla z powierzchni $\text{Cu}(111)$ występuje już w temperaturze 170 K [183]. Zatem w temperaturach umożliwiających redukcję CeO_x ($T > 360$ K, rys. 81) adsorpcja tlenku węgla nie zachodzi. Niska temperatura desorpcji jest także przyczyną znikomej aktywności katalitycznej powierzchni $\text{Cu}(111)$ w reakcji utleniania tlenku węgla [188].

Z kolei powierzchnia $\text{Pt}(111)$ wykazuje znacznie większe energie wiązania molekuly tlenku węgla wynoszące 92 kJ/mol [100] oraz 145 kJ/mol [121] przy, odpowiednio, wysokich i niskich stopniach pokrycia. Wysoka wartość współczynnika przylegania tlenku węgla (0,84 w 300 K [189]) pozwala na znaczną adsorpcję nawet w podwyższonych temperaturach [123]. Ponadto w wyższych temperaturach zaadsorbowana molekula charakteryzuje się wysokimi współczynnikami dyfuzji powierzchniowej [190]. Możliwość występowania zaadsorbowanego tlenku węgla w podwyższonych temperaturach, połączona z wysokimi współczynnikami dyfuzji powierzchniowej, jest przyczyną znacznej redukcji wysepek CeO_x w układach $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ w porównaniu z $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$.

2.8.2. Modyfikacja struktury elektronowej $\text{Cu}(111)$ przez atomy ceru

Podczas badań układów $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ zaobserwowano za pomocą metody STM występowanie na powierzchni $\text{Cu}(111)$ struktur przedstawionych na rys. 85. Rysunek prezentuje powierzchnię $\text{Cu}(111)$ po usunięciu filmu CeO_x w procesie standardowego czyszczenia

zakończonego wygrzewaniem. Czarne punkty, losowo rozłożone na powierzchni Cu(111), są rozmiarów atomu. Nie były one obserwowane przed procesem naporowywania ceru, zatem przypisano je metalicznemu cerowi tworzącemu roztwór powierzchniowy z miedzią. Indywidualne atomy miedzi nie są obserwowane, ponieważ elektrony walencyjne tworzą morze elektronów o identycznej gęstości w każdym punkcie powierzchni. Jest to zjawisko typowe dla metali. Obserwacja atomów ceru jest możliwa dlatego, że gęstość elektronowa jest zależna od rodzaju pierwiastka. Tym samym wartość prądu tunelowania w miejscach występowania atomów ceru jest inna (mniejsza) niż w miejscach występowania atomów miedzi. Prowadzi to do różnic w kontraście.



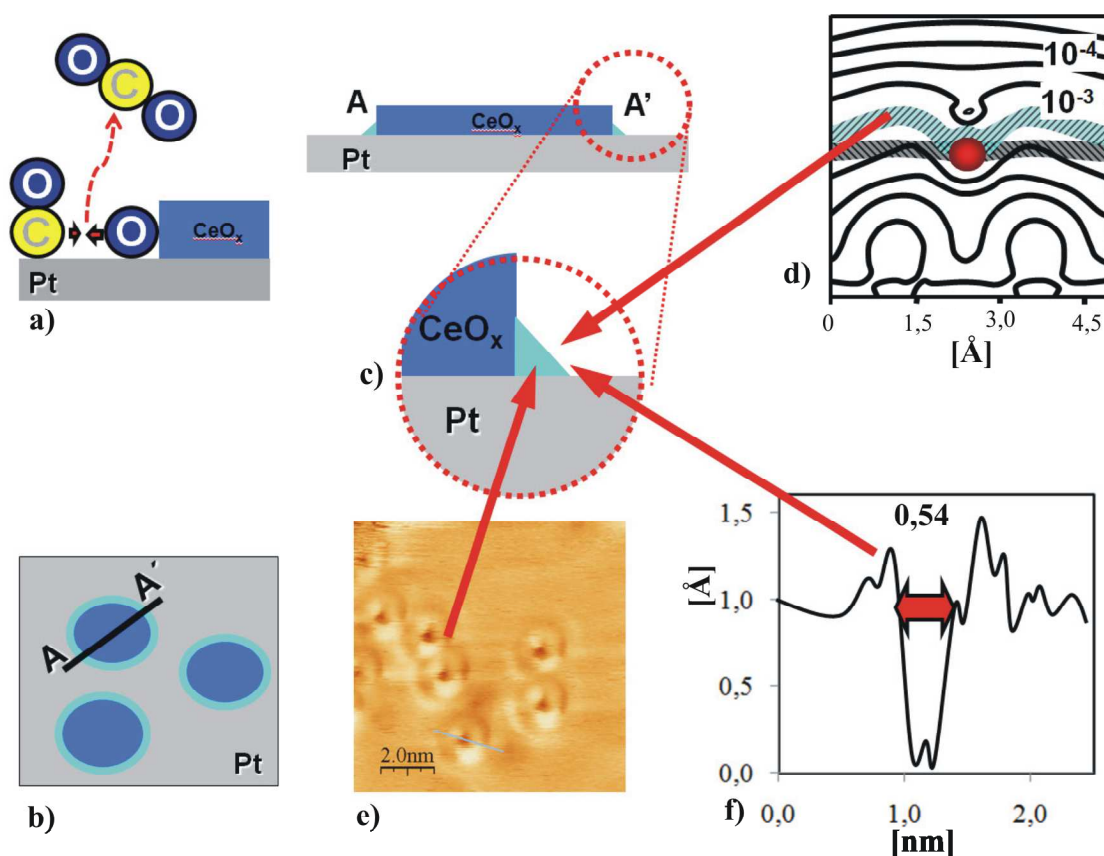
Rys. 85. Wpływ atomów ceru na strukturę elektronową powierzchni Cu(111): a) powierzchnia Cu(111) z atomami ceru (czarne punkty) otrzymana metodą STM; b) i c) modyfikacja struktury elektronowej powierzchni miedzi w pobliżu atomów ceru; d) profil wysokościowy w miejscu zaznaczonym w przypadku (c); czerwona strzałka odpowiada rozmiarom atomu ceru

Profil w miejscu występowania atomu ceru (rys. 85d) ujawnia dziurę, ale jest to tylko artefakt wynikający ze wspomnianych różnic w wartościach prądu tunelowania. Interesujący jest natomiast obszar wokół atomu ceru. Odnacza się on znacząco podniesioną gęstością elektronową w porównaniu z poziomem odpowiadającym czystej powierzchni miedzi. Efekt modyfikacji struktury elektronowej powierzchni metali przez atomy ceru może wpływać na aktywność katalityczną tych powierzchni. W wyjaśnieniu zaobserwowanego tu ekspery-

talnie efektu może być pomocny model tłumaczący zwiększoną aktywność katalityczną układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ modyfikacją struktury elektronicznej powierzchni metali w wyniku oddziaływania z nośnikiem.

2.9. Model promotowania reakcji utleniania tlenku węgla w układach $\text{CeO}_x/\text{Me}(111)$

Na rysunku 86 przedstawiono zaproponowany model wyjaśniający zwiększoną aktywność katalityczną układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ w reakcji utleniania tlenku węgla modyfikacją struktury elektronicznej w pobliżu wysepek tlenku ceru.



Rys. 86. Model wpływu tlenku ceru na aktywność katalityczną układów $\text{CeO}_x/\text{Me}(111)$: a) tlenek ceru zmieniający szybkość katalitycznego utleniania tlenku węgla; b) i c) wyseпки tlenku ceru modyfikujące strukturę elektroniczną w pobliżu ich występowania; d) modyfikacja gęstości elektronicznej w pobliżu zaadsorbowanego atomu na podstawie badań teoretycznych [191]; e) i f) obserwacja eksperymentalna modyfikacji struktury elektronicznej metodą STM

W modelu postulowane jest, że w pobliżu wysepek tlenku ceru występuje obszar hiperaktywny katalitycznie w porównaniu z czystą powierzchnią metalu. Obserwowana zwiększona aktywność katalityczna badanych układów jest średnią ważoną udziałów powierzchni o zmodyfikowanej i niezmodyfikowanej strukturze elektronicznej. Model przewiduje, że aktyw-

ność katalityczna układów przy tym samym stopniu pokrycia będzie większa, jeżeli wysepki tworzące układ będą mniejszych rozmiarów. Modyfikację struktury elektronowej przez atomy zaadsorbowane na powierzchni przewidują badania teoretyczne [191]. Efekt modyfikacji struktury elektronowej przez atomy ceru zaobserwowano eksperymentalnie na powierzchni Cu(111) (rys. 85), co sugeruje, że może on występować również na powierzchni Pt(111) oraz Pd(111). Powierzchnia metalu pokryta tlenkiem ceru nie uczestniczy w reakcji katalitycznej ze względu na brak adsorpcji tlenku węgla na powierzchni tlenku ceru (rys. 83). Dlatego efekt promotujący jest obserwowany przy niższych stopniach pokrycia, a w przypadku stopni pokrycia o wartościach wyższych efekt blokowania powierzchni kontaktu zaczyna dominować nad efektem promotującym (rys. 51, rys. 74).

2.10. Katalizatory proszkowe Pt/CeO₂

2.10.1. Preparatyka nośników będących ditlenkiem ceru

Do preparatyki nośników zostały użyte dwa materiały dostępne komercyjnie firmy MaTeck oraz materiały wytworzone przez strącanie i metodą hydrotermalną. Tlenek ceru(IV), o numerze katalogowym CN 903577 według danych producenta, odznaczał się powierzchnią właściwą 28–40 m²/g oraz średnią wielkością cząstek w zakresie 20–30 nm. Czystość wynosiła 99,5%. Średnia wielkość cząstek drugiego dostępnego komercyjnie nośnika (tlenek ceru(IV) o numerze katalogowym CN 903576) według danych producenta zawierała się w zakresie 70–105 nm. Natomiast jego czystość wynosiła 99,9%. Aktywność katalityczną wytworzonych katalizatorów badano w temperaturach do 850 K. Dlatego wstępnie oba nośniki poddano kalcynacji w temperaturze 900 K, w atmosferze powietrza, aby uniknąć zmian strukturalnych podczas oznaczania aktywności. W dalszej części pracy nośniki te będą oznaczane, odpowiednio, symbolami *M30* i *M70*, natomiast wytworzone z nich katalizatory, odpowiednio, *Pt/M30* i *Pt/M70*.

Trzeci nośnik został wytworzony przez strącanie z roztworu. W tym celu zmieszano w temperaturze pokojowej wodę amoniakalną z roztworem azotanu(V) ceru(III) (Alfa Aesar, czystość 99,5%). Otrzymany osad został oddzielony od roztworu w wirówce i przepłukany wodą destylowaną. Ostatnim etapem preparacji nośnika była kalcynacja w temperaturze 900 K, w atmosferze powietrza. W dalszej części pracy nośnik ten oraz katalizator z niego wytworzony będą oznaczane, odpowiednio, symbolami *P* oraz *Pt/P*.

Czwarty nośnik został wytworzony metodą hydrotermalną. W tym celu zmieszano w temperaturze pokojowej roztwory amoniaku oraz azotanu(V) ceru(III) (Alfa Aesar, czystość 99,5%). Otrzymaną zawiesinę umieszczono w mikrofalowym reaktorze hydrotermalnym (Plasmatronika, Reaktor Nano Wizard 2001, częstotliwość 4,6 Ghz, moc właściwa 4 W/cm³). Temperaturę oraz ciśnienie reaktora zwiększano do, odpowiednio, 473 K oraz 20 bar. Otrzymany osad został oddzielony przez dekantację oraz przemyty wodą destylowaną. Ostatnim etapem preparacji nośnika była kalcynacja w temperaturze 900 K, w atmosferze powietrza. W dalszej części pracy nośnik ten oraz katalizator z niego wytworzony będą oznaczane symbolami *MAH* oraz *Pt/MAH*.

2.10.2. Preparatyka katalizatorów Pt/CeO₂

Kalcynacja w atmosferze 900 K nośników umożliwiła rozkład węglanów i wodorotlenków ceru do tlenku ceru. Rozkładowi do produktów gazowych ulega również azotan(V) amonu, który może pozostać w śladowych ilościach w osadzie otrzymanym metodą strącania. Atmosfera powietrza zapewniała także wytworzenie tlenku ceru na czwartym stopniu utlenienia. Po preparatyce nośników wytworzono katalizatory o ścisłym stosunku wagowym platyny do nośnika. W tym celu odważono porcje nośników i nasączono je roztworem azotanu(V) platyny(II) (MaTeck CN 006438) w ilości zapewniających 1-proc. stężenie platyny po termicznym rozpadzie azotanu(V) platyny(II). Nasączone nośniki poddano procesowi kalcynacji w temperaturze 900 K, w atmosferze powietrza, a następnie utarto w moździerzu agatowym. Proces kalcynacji zapewnia rozkład azotanu(V) platyny(II), w wyniku czego jest otrzymywany produkt – platyna na nośniku będącym tlenkiem ceru.

2.10.3. Charakterystyka katalizatorów metodą XRD

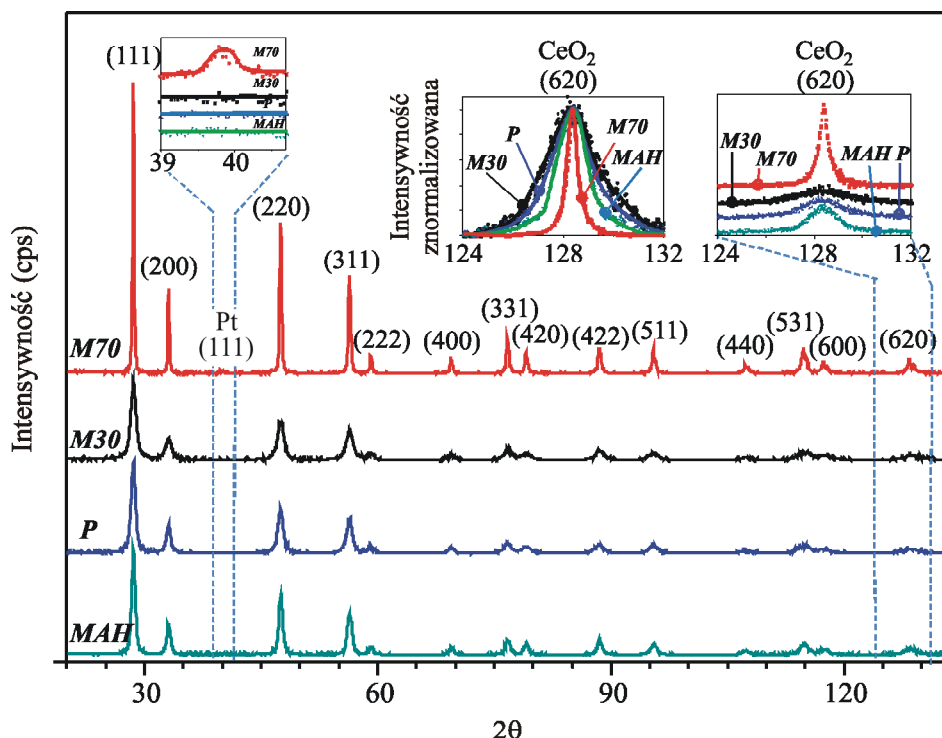
Katalizatory scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, z użyciem dyfraktometru Philips Xpert Pro. Użyto lampy miedzianej ($K\alpha_1 = 0,154056$ nm; $K\alpha_2 = 0,154439$ nm). Składową $K\beta$ usunięto za pomocą filtru, a w przypadku składowej $K\alpha_2$ zastosowano oddzielenie numeryczne z dyfraktogramu za pomocą oprogramowania X'Pert HighScore, metodą Rachingera. Użyto goniometru o konfiguracji Bragga–Brentana. Dyfraktogramy wykonano w zakresie kątowym 2θ 20,00–135,00, z krokiem 0,05 oraz trzysekundowym czasem zbierania sygnału w punkcie pomiarowym. Średnią wielkość krystalitów określono na podstawie równania Scherrerera [192–193] z poszerzenia refleksu o wskaźnikach Millera (620):

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

gdzie: d_{hkl} – średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbicia o wskaźnikach Millera hkl ; k – współczynnik zależny od kształtu krystalitów; λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego; β – poszerzenie refleksu spowodowane wielkością krystalitów; θ – kąt Bragga analizowanego refleksu.

Przyjęto wartość współczynnika kształtu równą 0,9 oraz założono brak naprężeń sieciowych wpływających na poszerzenie refleksu. Zastosowano również pomiary o wyższej precyzji, tj. krok 0,02 oraz 10-sekundowy czas zbierania sygnału w punkcie pomiarowym.

Na rysunku 87 przedstawiono dyfraktogramy badanych katalizatorów proszkowych.



Rys. 87. Dyfraktogramy katalizatorów proszkowych Pt/CeO₂; refleksy przypisano fazie CeO₂ [194]

Dominującą fazą wszystkich czterech katalizatorów jest ditlenek ceru (JCPDS 34-0394). Wszystkie katalizatory zawierały 1% wag. platyny, jednakże tylko w przypadku katalizatora *Pt/M70* widoczny jest refleks (111) pochodzący od fazy metalicznej platyny (JCPDS 04-0802) (lewa wstawka na rys. 87). Katalizator *Pt/M70* odznacza się także najmniejszym poszerzeniem refleksu (620) widocznym na prawej wstawce na rys. 87 oraz po znormalizowaniu na środkowej wstawce na tym rysunku. Limit detekcji metody XRD wynosi około 1% wag., przy czym wykrywalność danej fazy maleje wraz ze spadkiem rozmiaru krystalitów. Faza ditlenku ceru jest nośnikiem platyny. Zatem im większa powierzchnia właściwa nośnika, tym jest oczekiwane większe rozproszenie fazy platyny i tym mniejsza wielkość krystalitów tej fazy. Powierzchnia właściwa nośnika jest z kolei ściśle związana ze średnią wielkością krystalitów nośnika. Zazwyczaj im mniejsza średnia wielkość krystalitów, tym większa jest powierzchnia właściwa nośnika. Średnią wielkość krystalitów wyznaczono na podstawie szerokości połówkowej (FWHM) refleksu (620) z równania Scherrera (6) [192–193].

Na szerokość refleksu dyfrakcyjnego w połowie wysokości B wpływają, oprócz wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych, także efekty związane z budową dyfraktometru. Efekty te są powszechnie nazywane poszerzeniem aparaturowym i oznaczane symbolem b . Poszerzenie aparaturowe można wyznaczyć, mierząc refleks próbki wzorcowej o krystalitach znacznie przekraczających rozmiar 100 nm oraz bez zniekształceń sieciowych. Poszerzenie aparaturowe wyznaczono na podstawie pomiarów próbki wzorcowej krzemu i interpolacji dla położenia kąтового refleksu (620) tlenku ceru(IV). Parametr β obecny w równaniu (6) jest związany z szerokością refleksu dyfraktogramu:

$$B = \beta + b \quad (7)$$

Średnie wielkości krystalitów fazy ditlenku ceru na podstawie szerokości połówkowej refleksu (620) (środkowa wstawka na rys. 87) wynoszą 8; 10; 14 oraz 69 nm dla, odpowiednio, katalizatorów *Pt/M30*, *Pt/P*, *Pt/MAH* i *Pt/M70*. Wyznaczona średnia wielkość krystalitów katalizatora *Pt/M70* (69 nm) jest zbliżona co do wartości rozmiarom cząstek podanym przez producenta (70–105 nm). Jednakże w przypadku katalizatora *Pt/M30* wyznaczona wielkość (8 nm) znacznie się różni od specyfikacji podanej przez firmę MaTeck (20–30 nm). Rozbieżność jest najprawdopodobniej wynikiem stosowania różnych metod pomiarowych. Specyfikacja materiału podana przez MaTeck najprawdopodobniej określa zakres wielkości cząstek wyznaczony pośrednio metodą BET. Metoda Scherrera umożliwia pomiar wielkości krystalitów. Natomiast na wielkość cząstek, którą można wyznaczyć metodą BET, wpływa liczba ściśle do siebie przylegających krystalitów wchodzących w skład cząstki. Powierzchnia krystalitów w takim przypadku jest tylko częściowo dostępna dla procesu adsorpcji. Dlatego wielkość cząstek zazwyczaj jest większa niż wielkość krystalitów. Inną przyczyną mogą być założenia metody Scherrera. W niniejszej pracy przyjęto, że na szerokość refleksu wpływa wyłącznie wielkość krystalitów. W rzeczywistości na poszerzenie refleksu mogą mieć również wpływ tzw. naprężenia sieciowe, tj. różnice w wartościach stałych sieciowych dla różnych krystalitów lub nawet w obrębie tego samego krystalitu. Tlenek ceru(IV) ulega łatwo procesom redukcji. Wakancje tlenowe powstające w procesie redukcji mogą prowadzić do zmian stałych sieciowych, a tym samym do poszerzenia połówkowego refleksu, które nie jest związane z rozmiarem krystalitów.

2.10.4. Charakterystyka katalizatorów metodą BET

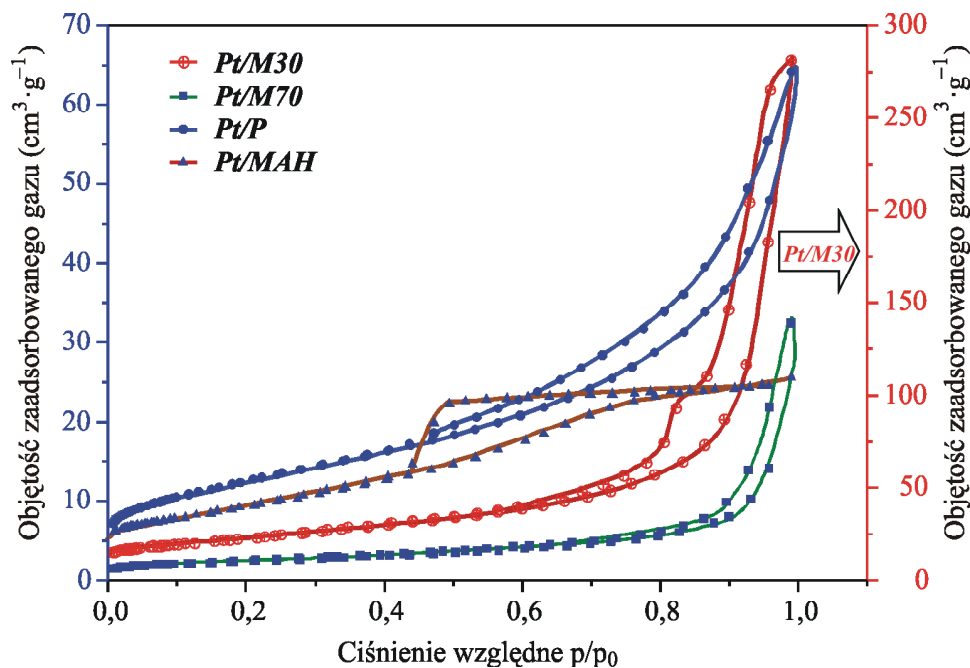
Pomiary metodą BET wykonano aparatem do pomiaru powierzchni aktywnej i rozkładu wielkości porów Micromeritics ASAP 2000. Wyniki opracowano za pomocą programu Quantachrome QadraWin v.3.12, Quantachrome Instruments. Próbki odgazowano w temperaturze 573 K przez trzy godziny. Adsorpcję przeprowadzano w temperaturze 77 K, używając azotu. W tabeli 4 zestawiono otrzymane wyniki.

Tab. 4. Wartości parametrów katalizatorów wyznaczone metodą BET

Katalizator	Powierzchnia BET (m ² /g)	Objętość porów (cm ³ /g)	Średni rozmiar porów (nm)
<i>Pt/M30</i>	66,8	0,425	23,41
<i>Pt/M70</i>	6,0	0,049	3,92
<i>Pt/P</i>	27,1	0,089	3,14
<i>Pt/MAH</i>	22,4	0,032	4,56

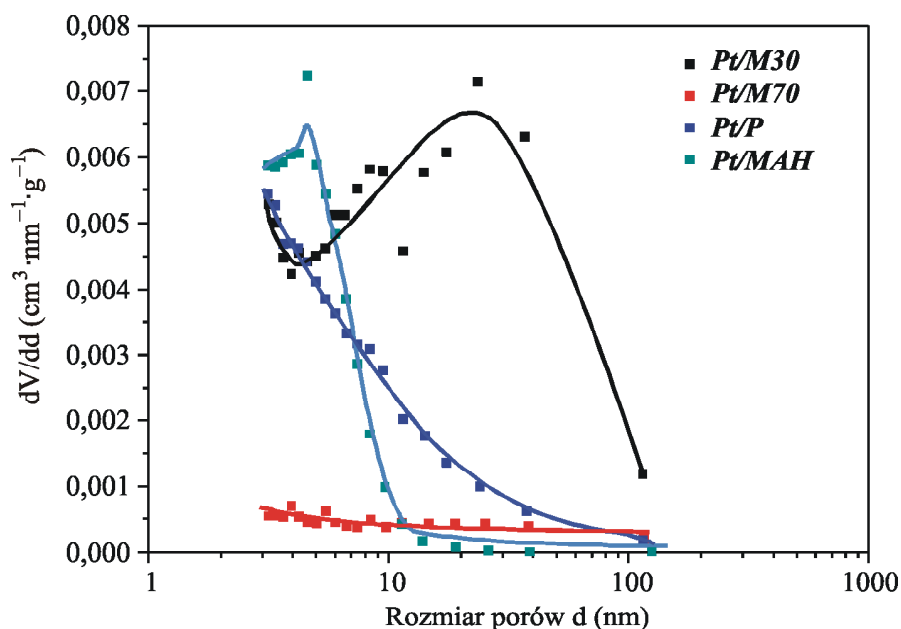
Wyznaczona powierzchnia właściwa katalizatora *Pt/M30* była znacznie większa niż wartość podana w specyfikacji (28–40 m²/g). Katalizator *Pt/MAH* odznaczał się najmniejszą objętością porów przy ich najmniejszym średnim rozmiarze, co sugeruje najgęstsze upakowanie krystalitów.

Na rysunku 88 przedstawiono krzywe histerezy dla katalizatorów badanych metodą BET.

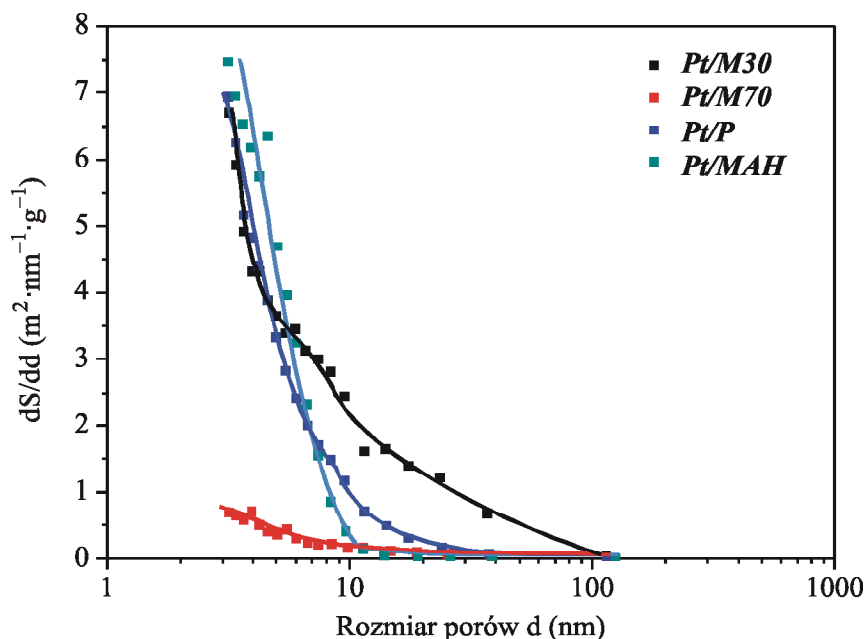


Rys. 88. Krzywe histerezy dla pomiarów BET katalizatorów proszkowych

Na podstawie kształtu pętli histerezy możliwe jest wyznaczenie rozkładu objętości porów oraz powierzchni porów w funkcji rozmiaru porów. Rozkłady takie przedstawiono na rys. 89 oraz rys. 90.



Rys. 89. Zależność dV/dd w funkcji rozmiaru porów: **Pt/MAH** – katalizator odznaczający się bardzo wąskim zakresem rozmiarów porów (3–7 nm); **Pt/M70** – katalizator charakteryzujący się zbliżonymi rozmiarami porów w całym zakresie pomiarowym; **Pt/P** – katalizator cechujący się spadkiem udziału porów wraz ze wzrostem ich rozmiarów; **Pt/M30** – katalizator odznaczający się dominującym udziałem porów o rozmiarach 23 nm; pola pod krzywymi odpowiadają wartościom objętości porów

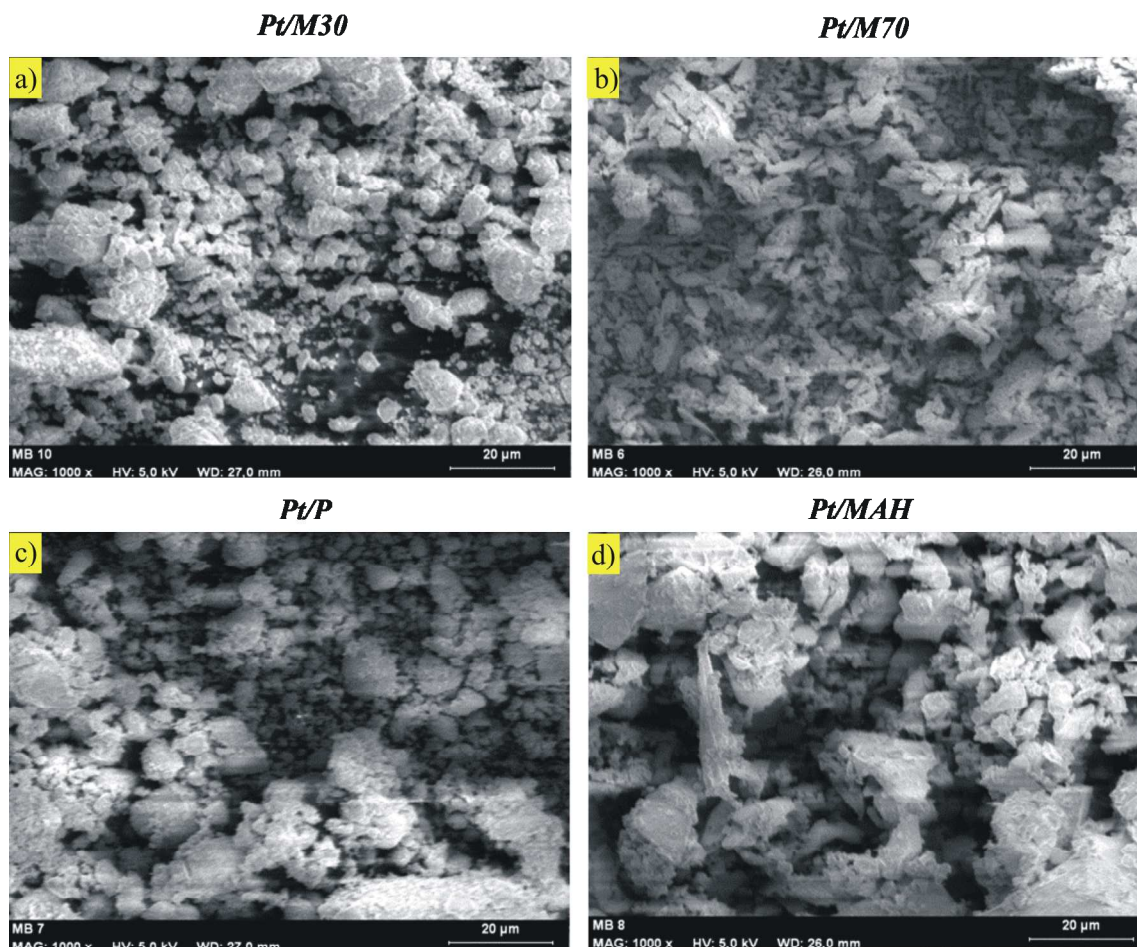


Rys. 90. Zależność dS/dd w funkcji rozmiaru porów: *Pt/MAH* – katalizator cechujący się wąskim zakresem rozmiarów porów (3–7 nm); *Pt/P* – katalizator odznaczający się podobną charakterystyką jak *Pt/MAH*; *Pt/M30* oraz *Pt/M70* – katalizatory odznaczające się znacznie szerszym zakresem rozmiarów porów; pole pod krzywą odpowiada powierzchni właściwej porów w danym zakresie rozmiarów

Katalizator *Pt/MAH* charakteryzuje się najmniejszym rozrzutem rozmiarów porów, a katalizator *Pt/M30* największym. Odmienność struktury katalizatorów może powodować różnice w dyfuzji gazów w ich wnętrzu, zatem może być przyczyną różnic ich aktywności katalitycznej.

2.10.5. Charakterystyka katalizatorów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

Zdjęcia techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykonano za pomocą aparatu DSM 962 firmy Zeiss Germany. Próbkę nanoszono na przewodzącą taśmę węglową i umieszczano w komorze aparatu. Reprezentatywne zdjęcia przedstawiono na rys. 91. Maksymalna uzyskiwana rozdzielczość nie pozwalała na obserwację struktur rzędu nanometrów, umożliwiała natomiast odnotowanie różnic w morfologii katalizatorów. Największą porowatością odznaczały się katalizatory *Pt/M30* oraz *Pt/P*, a najmniejszą *Pt/M70* oraz *Pt/MAH*.

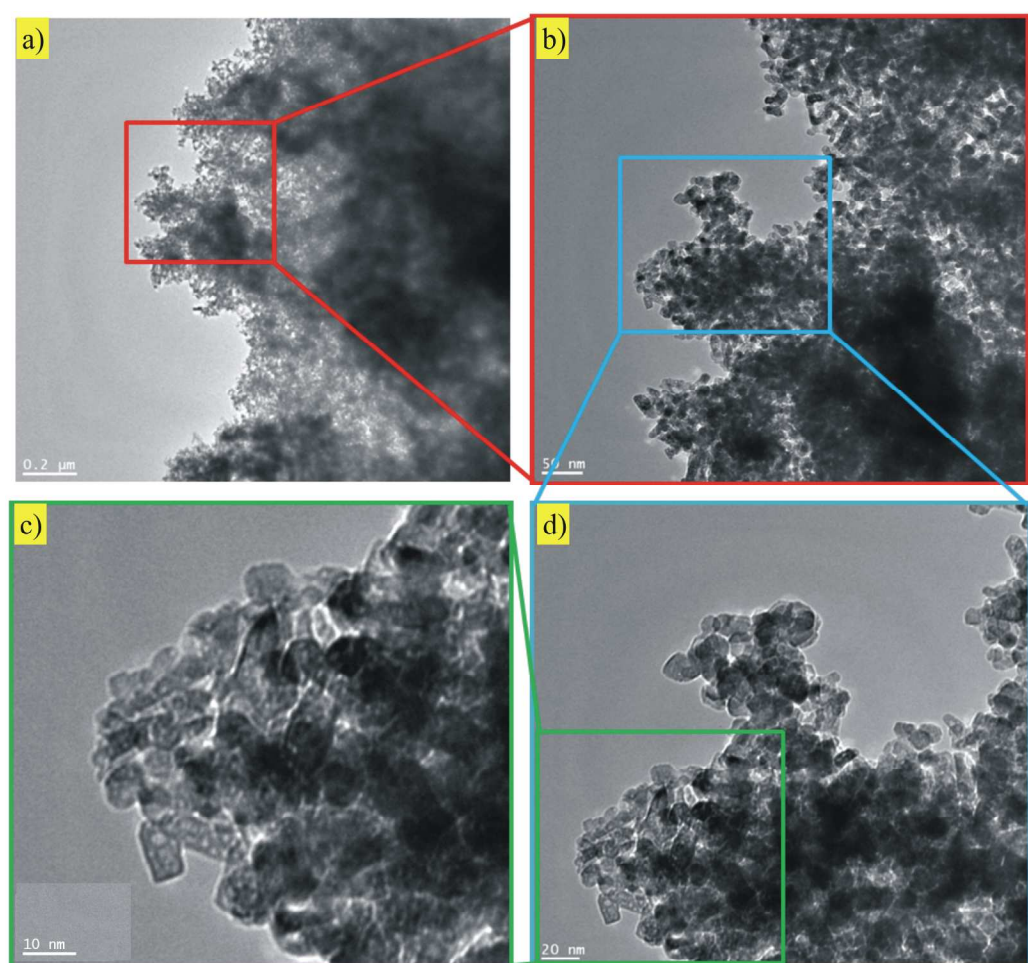


Rys. 91. Obrazy SEM katalizatorów proszkowych – powiększenie 1000×

2.10.6. Charakterystyka katalizatorów za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Zdjęcia techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykonano za pomocą aparatu Tecnai G2 F20 S-Twin firmy FEI. Badaną próbkę dyspergowano w płucze ultradźwiękowej, a następnie nanoszono na siatkę, co umożliwiło wypełnienie oczek siatki filmem polimeru z zawiesiną badanego materiału. Zdjęcia próbki *Pt/M30* przedstawiono na rys. 92 oraz rys. 93.

Zdjęcia pokazują homogeniczny materiał o rozmiarach krystalitów ~10 nm. Technika XRD otrzymano średni rozmiar krystalitów wynoszący 8 nm. Wartości uzyskane obiema technikami są zbliżone. Natomiast producent podaje w specyfikacji materiału wartości z przedziału 20–30 nm, prawdopodobnie otrzymane na podstawie pomiarów BET. Adsorpcja gazu nie jest możliwa na przylegających ścianach krystalitów, przez co wyniki rozmiarów cząstek na podstawie pomiarów BET są co do wartości wyższe niż rozmiary krystalitów.

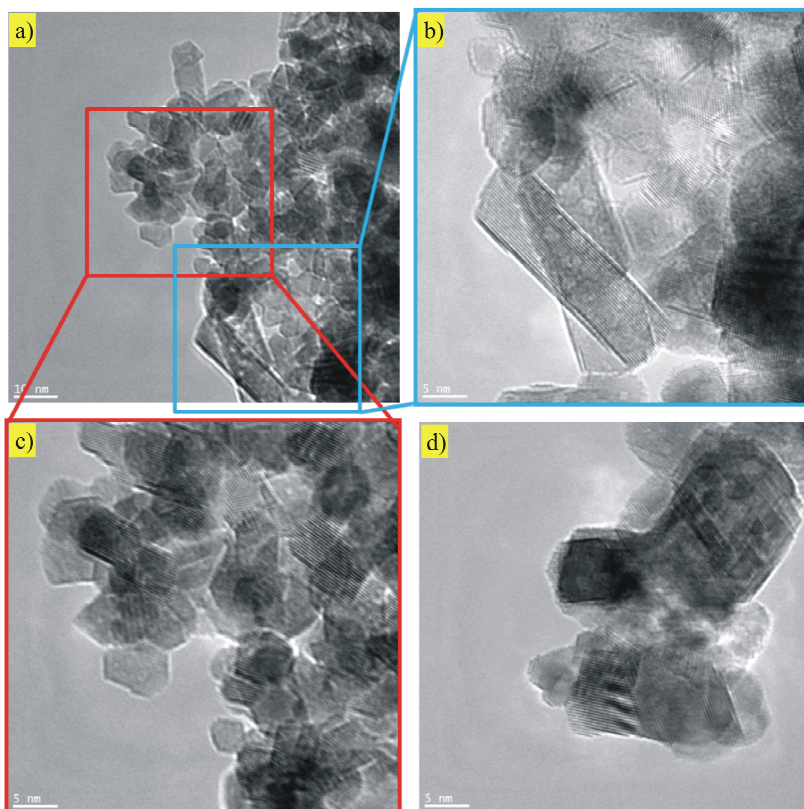


Rys. 92. Obrazy TEM katalizatora Pt/CeO₂ – *Pt/M30*, seria 1; relacje pomiędzy zdjęciami zaznaczono kolorowymi liniami; na krystalitach ditlenku ceru przy największym powiększeniu (c) obserwowane są jasne punkty będące najprawdopodobniej klastrami platyny

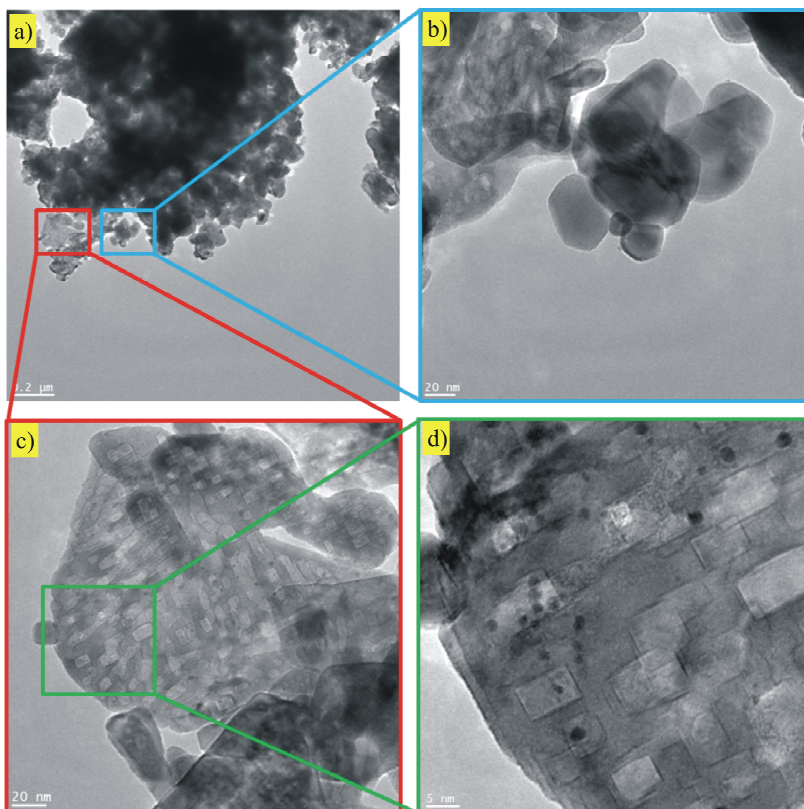
Na rysunku 93 są obserwowane agregaty krystalitów, ściśle do siebie przylegających. Widoczne paski dyfrakcyjne powstają tylko w przypadku jednorodnych krystalitów i dlatego pozwalają jednoznacznie odróżnić krystality od agregatów. Na rysunku 93d są obserwowane jasne punkty, przypisane klastrami platyny. Małe rozmiary krystalitów nośnika przekładają się na znaczne wartości powierzchni właściwej (66,8 m²/g), co jest przyczyną rozproszenia i niewielkich rozmiarów klastrów platyny.

Rysunek 94 przedstawia zdjęcia TEM katalizatora *Pt/M70*. Obserwowane są znacznie większe rozmiary krystalitów (~100 nm). Wynik ten jest zbliżony do danych producenta (70–105 nm) oraz wartości uzyskanych metodą XRD (69 nm). Znaczny rozmiar krystalitów odpowiada niskiej powierzchni właściwej (6 m²/g), co wpływa na mniejsze rozproszenie platyny na powierzchni nośnika. Struktury o kształcie prostokątów odpowiadają najprawdopodobniej wysepkom platyny na powierzchni ditlenku ceru. Ich rozmiar (~10 nm) jest 3–4 razy większy niż analogicznych struktur obserwowanych w przypadku katalizatora *Pt/M30* (rys. 92c).

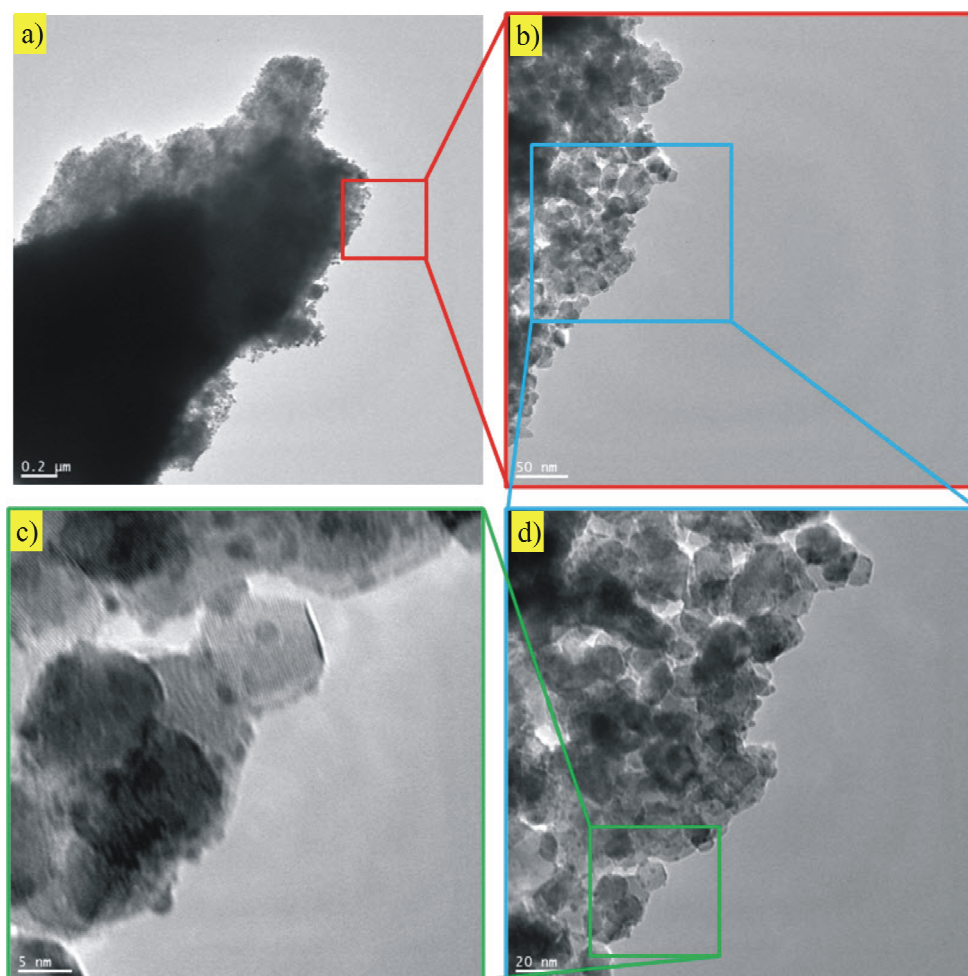
Na rysunku 95 pokazano zdjęcia TEM katalizatora *Pt/MAH* o drobnokrystalicznej zwartej strukturze.



Rys. 93. Obrazy TEM katalizatora Pt/CeO₂ – *Pt/M30* – seria 2; relacje pomiędzy zdjęciami zaznaczono kolorowymi liniami; paski dyfrakcyjne (np. (b)) umożliwiają rozróżnienie pomiędzy krystalitami a aglomeratami krystalitów



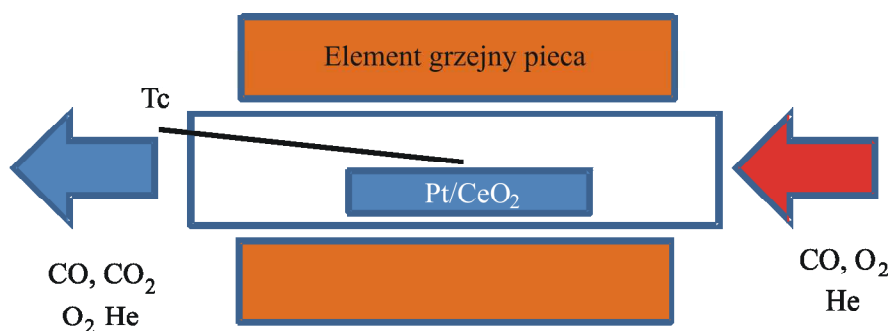
Rys. 94. Obrazy TEM katalizatora Pt/CeO₂ – *Pt/M70*



Rys. 95. Obrazy TEM katalizatora Pt/CeO₂ – *Pt/MAH*

2.10.7. Reaktor

Na rysunku 96 przedstawiono schemat ideowy reaktora rurowego do badania aktywności katalizatorów proszkowych Pt/CeO₂. Rozdrobniona próbka katalizatora o masie 1,500 g była umieszczana w ceramicznej kuwecie o powierzchni około 5 cm². Następnie kuweta była wsuwana do kwarcowego reaktora. Temperaturę próbki monitorowano za pomocą termoelementu (Pt100) umieszczonego bezpośrednio nad powierzchnią złoża katalizatora. Temperaturę kontrolowano za pomocą regulatora (APAR, AR 682) ze starannie dobranymi parametrami PID, co umożliwiało szybkie i dokładne stabilizowanie zadanej temperatury z dokładnością do ±0,1 K. Po zamknięciu reaktora ustalano stały przepływ gazów za pomocą przepływomierzy elektronicznych (Brooks instrument, Bronkhorst High-Tech, mass flow controllers). Szybkości przepływu wynosiły 444; 4 i 2 cm³/min dla, odpowiednio, helu, tlenu oraz tlenku węgla. Przy tak zadanych przepływach na wlocie reaktora stężenia gazów wyrażone w procentach objętościowych (vol. %) wynoszą, odpowiednio, 98,67; 0,44 oraz 0,89.



Rys. 96. Schemat reaktora do badania aktywności katalizatorów proszkowych Pt/CeO₂; Tc – termoelement [194]

Klasa czystości tlenu oraz helu (Messer) wynosiła 5,0, a tlenku węgla (Messer) 3,7. Stopień przemiany tlenku węgla monitorowano na podstawie stężenia produktu, tj. ditlenku węgla, za pomocą analizatora NDIR (LAB-EL, LB-850B) o zakresie pomiarowym 0–10 000 ppm CO₂. Liniowość odczytu analizatora została potwierdzona mieszaninami wzorcowymi o różnym stosunku CO₂/He. Odczyty analizatora NDIR zostały niezależnie potwierdzone za pomocą chromatografu gazowego (Thermo Electron Corporation, Trace GC Ultra; kolumna: Restek, Rt-Q-BOND, 30 m, 0,53 mm; gaz nośny He 10 cm³/min, pomiar izotermiczny w 308 K; detektor TCD) oraz spektrometru FTIR (Thermo Electron Corporation, FT-IR Nicolet 380). Wszystkie trzy metody w zakresie błęd pomiarowego dawały zbliżone rezultaty, jednakże detektor NDIR umożliwiał najszybsze pomiary (1 odczyt na sekundę) prowadzone w sposób ciągły.

2.10.8. Wyniki pomiarów aktywności katalizatorów

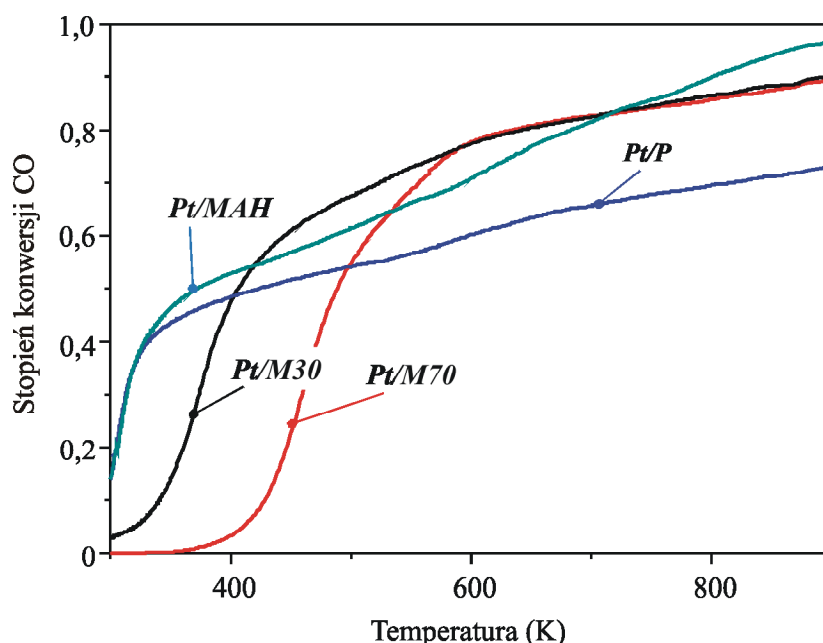
Każdy z katalizatorów proszkowych przed pomiarem aktywności był przez godzinę poddawany procesowi kalcynacji w temperaturze 900 K, w atmosferze gazu o składzie odpowiadającym warunkom reakcji. Postępowanie takie miało na celu rozkład ewentualnych węglanów i wodorotlenków oraz możliwą częściową redukcję nośnika. Następnie temperatura była obniżana w tempie 1,2 K/min do 300 K. Skład gazów wylotowych z reaktora był monitorowany za pomocą analizatora NDIR. Pomiary XRD, przedstawione na rys. 87, zostały przeprowadzone po określeniu aktywności katalitycznej próbek.

Na rysunku 97 przedstawiono stopień przemiany tlenku węgla w funkcji temperatury dla czterech badanych katalizatorów.

Wszystkie krzywe mają podobny kształt, jednakże temperatura, przy jakiej jest osiągnięty dany stopień przemiany, jest różna dla każdego z katalizatorów.

Katalizator **Pt/M70** traci aktywność jako pierwszy wraz z obniżeniem temperatury. Katalizator ten odznacza się największą średnią wielkością krystalitów nośnika, co przekłada się na najmniejszą wielkość powierzchni właściwej (6,0 m²/g). Katalizator **Pt/M30** jako drugi traci aktywność wraz ze spadkiem temperatury. Katalizator **Pt/M30** cechuje się najmniejszą wartością średniej wielkości krystalitów i jednocześnie największą powierzchnią właściwą (66,8 m²/g). Katalizatory **Pt/P** i **Pt/MAH**, o większej wartości średniej wielkości krystalitów (odpowiednio, 10 i 14 nm; BET – 27,1 oraz 22,4 m²/g), odznaczają się wyższą aktywnością

katalityczną. Zatem średni rozmiar krystalitów oraz wielkość powierzchni właściwej są jednymi z wielu parametrów decydujących o aktywności katalitycznej badanych kontaktów. Innym istotnym parametrem może być struktura nośnika. Zwraca uwagę fakt, że katalizatory *Pt/P* i *Pt/MAH* charakteryzują się znaczną aktywnością nawet w temperaturze pokojowej. Oba te katalizatory odznaczają się niską wartością średniego rozmiaru porów przy znacznej powierzchni właściwej. Nie jest jednak jasne, czy te dwa parametry decydują o wysokich aktywnościach katalizatorów. Szybkość procesu w wyższych temperaturach jest prawdopodobnie limitowana procesami dyfuzji gazów w złożu katalizatora.



Rys. 97. Stopień konwersji w zależności od temperatury dla katalizatorów proszkowych Pt/CeO₂; mieszanina gazowa składała się z 98,67% mol. helu; 0,44% mol. tlenu; 0,89% mol. tlenku węgla; zawartość platyny we wszystkich katalizatorach wynosiła 1% wag. [194]

2.11. Modelowanie

2.11.1. Automaty komórkowe w modelowaniu reakcji utleniania tlenku węgla

Jednym ze sposobów modelowania reakcji chemicznej przebiegającej na powierzchni platynowców są automaty komórkowe (ang. *cellular automata*) [195–197]. Ich idea polega na realizacji symulacji przez podzielenie powierzchni, na której przebiega reakcja chemiczna, na komórki, a następnie dobraniu zasad opisujących „zachowanie” się komórki w zależności od stanu sąsiednich komórek. Ideę automatów komórkowych przypisuje się von Neumannowi. W 1948 roku wygłosił on słynny wykład, w którym przedstawił koncepcję robotów zaprogramowanych tak, by same mogły wytwarzać swoje „potomstwo”. Wówczas też zasugerował, że kolejne pokolenia takich automatów będą tworzyły automaty potomne charakteryzujące się coraz bardziej zaawansowanymi możliwościami. Polski matematyk Stanisław Ulam, gdy do-

wiedział się o pomysle von Neumanna, postanowił przekonać uczonego, że istnieje prostsza metoda realizacji takich symulacji, i zaproponował, by wykorzystać do tego celu automaty komórkowe, czyli modelowanie żywych organizmów za pomocą oddziaływań pomiędzy węzłami sieci. Opierając się na tej koncepcji, von Neumann zaprojektował układ analogiczny do maszyny Turinga, w którym zbiór zer i jedynek zmieniał się zgodnie z prostymi, lokalnymi regułami. Automaty komórkowe długo stanowiły peryferyjną dziedzinę nauki o komputerach. Sytuacja zmieniła się w 1968 roku, gdy John Conway podał zbiór reguł działania automatu, który stał się później znany jako gra „Życie” [198].

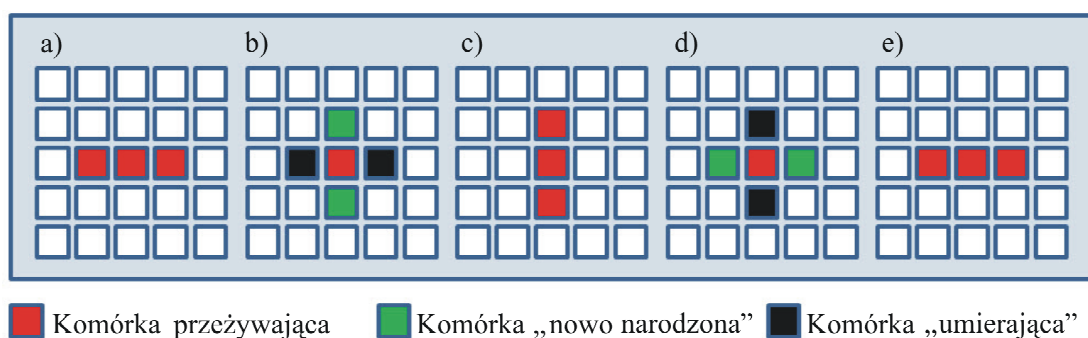
Reguły gry Conwaya są proste i jednoznaczne:

1. Życie rozwija się na szachownicy. Kwadraty szachownicy to komórki. Komórki mogą znajdować się dwóch stanach: są martwe lub żywe (odpowiednio, zero lub jeden w macierzy). Każda komórka ma ośmiu sąsiadów – komórki po bokach i w rogach.

2. Jeżeli komórka jest żywa, to przeżyje w następnym pokoleniu wtedy i tylko wtedy, gdy ma dwóch lub trzech żywych sąsiadów. Jeśli ma więcej niż trzech żywych sąsiadów, umiera z powodu tłoku; jeśli ma mniej niż dwóch, ginie z samotności.

3. Jeśli komórka jest martwa, to w następnym pokoleniu ożywa, jeśli ma dokładnie trzech sąsiadów; w przeciwnym razie pozostaje martwa.

Zastosowanie powyższych reguł przedstawiono na rys. 98 pokazującym trzy pokolenia komórek. Komórki oznaczone na czerwono mają wartość jeden, natomiast pozostałe mają wartość zero. Komórki czarne i zielone wprowadzono w celu zobrazowania zasad działania Conwaya.

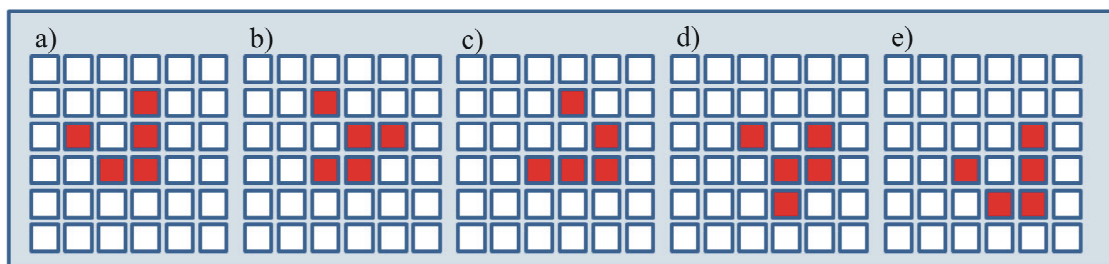


Rys. 98. Schemat obrazujący zasadę działania automatu komórkowego według Conwaya na przykładzie tzw. oscylatora: a) trzy wyjściowe komórki pierwszego pokolenia; b) komórki drugiego pokolenia – dwie „rodzące” się (oznaczone kolorem zielonym) i dwie „umierające” (oznaczone kolorem czarnym); c) końcowa konfiguracja drugiego pokolenia komórek; d) analogiczne oznaczenie stanu komórek trzeciego pokolenia jak w przypadku (b); e) końcowa konfiguracja trzeciego pokolenia identyczna jak w pierwszym pokoleniu, a zatem zamykająca cykl oscylatora

Kolejnym przykładem jest konfiguracja tzw. szybowca przedstawiona na rys. 99. Konfiguracja taka ewoluje w czasie, wywołując ruch układu.

Koncepcja Conwaya zyskała na popularności wraz z jej publikacją przez Martina Gardniera [199] w czasopiśmie „Scientific American” w 1970 roku. Gardner w swym artykule wspominał o nagrodzie Conwaya w wysokości pięćdziesięciu dolarów za znalezienie układu komórek, który wytwarza niezliczoną liczbę organizmów. W odpowiedzi R. William Gosper z MIT

Artificial Intelligence Lab zademonstrował wyrzutnię szybowniców: konfigurację, która wyrzuca jeden szybowiec po drugim. Regularność działania wyrzutni szybowniców oznacza, że z automatów komórkowych można zbudować komputer taki jak uniwersalna maszyna Turinga. Inaczej mówiąc, wyznaczając właściwą konfigurację początkową, można wykorzystać grę „Życie” do wykonania dowolnego algorytmu.



Rys. 99. Cykl przemian komórek według zasad Conwaya dla układu „Szybowiec”: a)–e) kolejne fazy cyklu odtwarzające w ostatnim etapie (e) identyczny kształt jak na etapie (a), jednak przesunięty geometrycznie

Pod koniec lat 70. uczeni zdali sobie sprawę, że automaty komórkowe to coś więcej niż tylko zabawa. Tommaso Toffoli [200–202] zainicjował badania nad wykorzystaniem automatów do symulacji procesów fizycznych, takich jak wzrost kryształów lub przemiany fazowe. Norman Packard [203] wymyślił zbiór reguł, które prowadzą do powstania wzorów podobnych do płatków śniegu. Profesor Ed Fredkin z MIT sformułował zaś radykalną koncepcję, zgodnie z którą cały wszechświat jest ogromnym automatem komórkowym, a wszystkie obiekty i zjawiska są wynikiem działania prostych reguł [204].

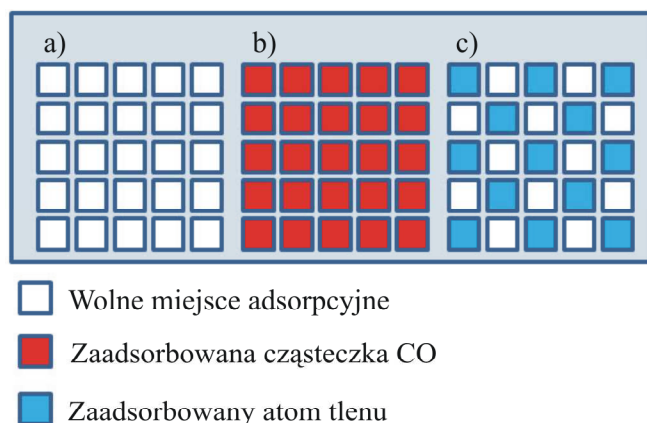
Zjawiska katalizy heterogenicznej zachodzącej na powierzchni metali nadają się szczególnie do modelowania za pomocą automatów komórkowych. Poszczególne atomy kontaktu lub miejsca adsorpcyjne mogą być traktowane jako indywidualne komórki. W celu modelowania procesu fizycznego lub chemicznego, podobnie jak to było w grze „Życie” Conwaya, niezbędne jest dobranie odpowiednich reguł opisujących procesy adsorpcji, desorpcji, dyfuzji powierzchniowej oraz samej powierzchniowej reakcji chemicznej. Na przykład dane miejsce adsorpcyjne może być puste lub też obsadzone przez atom/cząsteczkę reagenta. W zależności od tego dana komórka może znajdować się w kilku dyskretnych stanach, które można opisać za pomocą liczb całkowitych. Jeżeli dane miejsce adsorpcyjne jest puste, może na nim zachodzić adsorpcja substratów, ale stan sąsiadujących komórek może wpływać na prawdopodobieństwo zaadsorbowania substratu z fazy gazowej. Jeżeli dane miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez atom/cząsteczkę reagenta, to może on ulec reakcji chemicznej według mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda z reagentem zaadsorbowanym na przylegającym miejscu adsorpcyjnym. Prawdopodobieństwo zajścia takiego zdarzenia jest zależne od otoczenia danego miejsca adsorpcyjnego. Warto zauważyć, że brak oddziaływania z otaczającymi komórkami będzie odpowiadać adsorpcji według założeń izotermi Langmuira. Natomiast wprowadzenie oddziaływań pozwala lepiej opisywać rzeczywiste procesy adsorpcji.

2.11.2. Dobór zasad dla automatu komórkowego

Zasady automatu komórkowego zostaną dobrane w taki sposób, by możliwe było odtworzenie w sposób jakościowy zjawiska histerezy w reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni monokryształu platyny. Zasady będą wprowadzane stopniowo celem oddania charakterystycznych cech modelowanego układu.

Proces będzie modelowany dla kroków czasowych, w których naprzemiennie będą zachodziły procesy adsorpcji/desorpcji oraz reakcja powierzchniowa.

Pierwszym etapem reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni platyny Pt(111) jest adsorpcja reagentów, tj. tlenu oraz tlenku węgla. Maksymalny stopień pokrycia platyny Pt(111) tlenem wynosi 0,25, a tlenkiem węgla 0,5. Mając na uwadze te wielkości, można przyjąć model, w którym każde miejsce adsorpcyjne tlenku węgla będzie jedną komórką automatu komórkowego. Natomiast, aby otrzymać maksymalny stopień pokrycia tlenem wynoszący 0,25, przyjęto regułę, że komórki obsadzone atomami tlenu nie mogą do siebie przylegać. Mogą natomiast sąsiadować w komórkach leżących po przekątnych. Ideę tych założeń ilustruje rys. 100.



Rys. 100. Model powierzchni platyny dla prostego automatu komórkowego: a) powierzchnia czysta; b) powierzchnia nasycona tlenkiem węgla; c) powierzchnia nasycona tlenem

Model z rys. 100, oprócz maksymalnych stopni pokrycia reagentami, oddaje dodatkowe cechy układu. Układ z rys. 100b oddaje stan, w którym reakcja nie zachodzi ze względu na brak miejsc adsorpcyjnych dla cząsteczek tlenu. Natomiast układ z rys. 100c, pomimo wysycenia powierzchni tlenem, ma wolne miejsca adsorpcyjne, co umożliwia adsorpcję tlenku węgla, a zatem reakcję powierzchniową.

Zjawisko adsorpcji było modelowane przez podzielenie procesu na elementarne kroki czasowe. Dla tych kroków, na podstawie ciśnienia cząstkowego gazowego reagenta, możliwe jest wyliczenie liczby zderzeń z powierzchnią za pomocą równania (4). Liczbę zderzeń wygodnie jest odnieść do liczby miejsc adsorpcyjnych. Znając liczbę zderzeń przypadających na krok czasowy oraz modelowaną powierzchnię, można losowo wybierać miejsca adsorpcyjne (komórki), z którymi zajdzie takie zderzenie. W przypadku zderzenia z wolnym miejscem adsorpcyjnym na podstawie współczynnika przylegania można obliczyć prawdopodobieństwo

zajścia adsorpcji. To z kolei umożliwia stwierdzenie, czy adsorpcja zajdzie czy nie. Wpływ sąsiadujących komórek na współczynnik przylegania tlenu węgla określono na podstawie wzoru:

$$S_{CO} = S_{0CO} + \sum_1^8 a_{iCO} + \sum_1^8 a_{iO} \quad (8)$$

gdzie: S_{CO} – zmodyfikowany współczynnik przylegania uwzględniający wpływ sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych; S_{0CO} – współczynnik przylegania tlenu węgla dla czystej powierzchni; a_{iCO} – współczynnik stały, różny od zera, jeżeli miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez cząsteczkę tlenu węgla; a_{iO} – współczynnik stały, różny od zera, jeżeli miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez atom tlenu.

Analogiczna zależność określa wpływ sąsiednich komórek na współczynnik przylegania tlenu:

$$S_{O_2} = S_{0O_2} + \sum_1^8 b_{iCO} + \sum_1^8 b_{iO} \quad (9)$$

gdzie: S_{O_2} – zmodyfikowany współczynnik przylegania uwzględniający wpływ sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych; S_{0O_2} – współczynnik przylegania tlenu dla czystej powierzchni; b_{iCO} – współczynnik stały, różny od zera, jeżeli miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez cząsteczkę tlenu węgla; b_{iO} – współczynnik stały, różny od zera, jeżeli miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez atom tlenu.

Proces desorpcji reagentów z powierzchni platyny jest określany na podstawie wartości współczynnika desorpcji. Ze względu na przejrzystość wyводу założono, że stała desorpcji tlenu wynosi zero. Założenie takie powoduje zaniżenie stałej adsorpcji w przypadku dopasowania przewidywań modelu do danych eksperymentalnych. Natomiast wprowadzono stałą desorpcji tlenu węgla. Zjawisko desorpcji cząsteczek tlenu węgla umożliwia odtruwanie powierzchni platyny, co jest niezbędne do prawidłowego modelowania zjawiska histerezy. Ze względu na oddziaływania cząsteczkowe stała desorpcji tlenu węgla jest zależna od stanu sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych. Podobnie jak w przypadku współczynników przylegania, wpływ ten określa analogiczna zależność:

$$k_{CO} = k_{0CO} + \sum_1^8 c_{iCO} \quad (10)$$

gdzie: k_{CO} – stała desorpcji zależna od wielkości stopnia pokrycia powierzchni tlenkiem węgla; k_{0CO} – stała desorpcji przy nieskończone małym stopniu pokrycia (brak zaadsorbowanych cząsteczek w przyległych miejscach adsorpcyjnych); c_{iCO} – współczynnik stały, różny od zera, jeżeli miejsce adsorpcyjne jest obsadzone przez cząsteczkę tlenu węgla.

Po cyklu adsorpcji/desorpcji jest wykonywany cykl reakcji, w którym dla każdej z komórek jest sprawdzany jej stan oraz otoczenie. W przypadku możliwości zajścia reakcji obliczane jest prawdopodobieństwo takiego zdarzenia na podstawie zależności Arrheniusa:

$$\frac{k_r}{k_{0r}} = e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (11)$$

gdzie: k_r – stała szybkości reakcji powierzchniowej; k_{0r} – stała niezależna od temperatury; E_a – energia aktywacji; R – uniwersalna stała gazowa; T – temperatura bezwzględna.

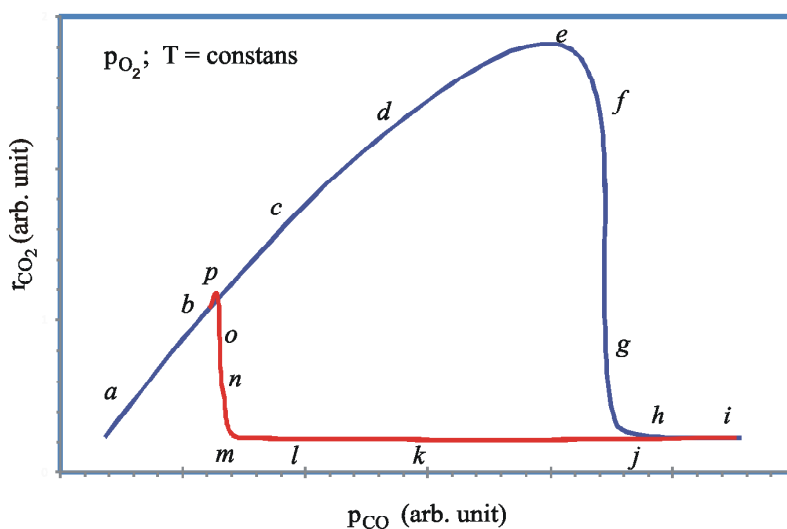
W przypadku zajścia reakcji miejsca adsorpcyjne zajmowane przez reagenty są zwalniane. Energia wiązania ditlenku węgla z powierzchnią platyny w warunkach reakcji jest mała, co powoduje, że desorbuje on natychmiast z powierzchni platyny. Ilość cząsteczek produktu w kroku czasowym jest miarą szybkości reakcji. Parametr ten jest wyznaczany doświadczalnie i umożliwia porównanie modelu z eksperymentem.

W wyniku reakcji powierzchniowej są uwalniane miejsca adsorpcyjne, które mogą być obsadzone w następnym cyklu obliczeniowym.

Na podstawie powyższych rozważań opracowano algorytm napisany w języku programowania Delphi firmy Borland, umożliwiający modelowanie reakcji utleniania tlenku węgla zachodzącej na powierzchni monokryształu platyny.

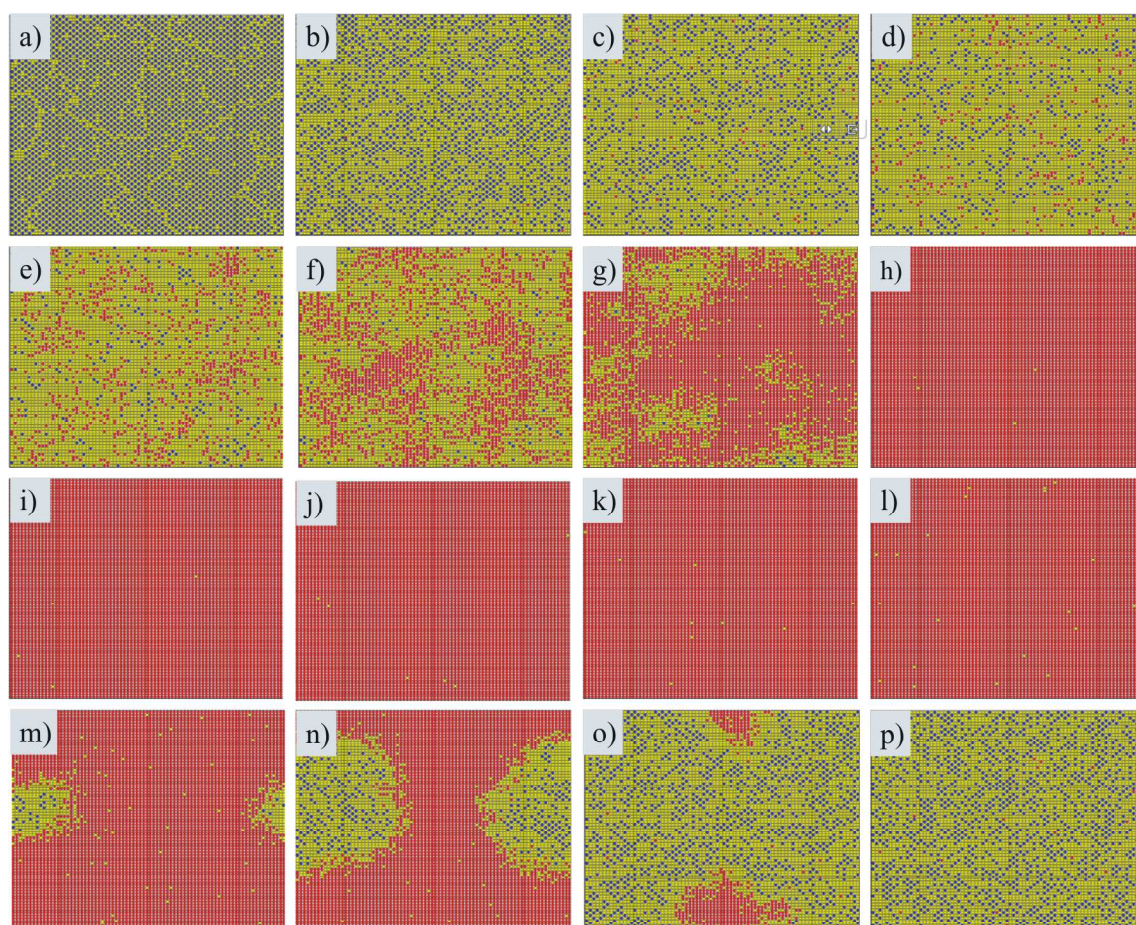
2.11.3. Wyniki modelowania

Modelowanie przeprowadzono przy stałej temperaturze oraz ciśnieniu parcjale tlenku. Podnosząc ze stałą szybkością ciśnienie parcjale tlenku węgla, obserwowano szybkość produkcji ditlenku węgla. W celu wyeliminowania wpływu brzegu kryształu zastosowano powierzchnię skończoną bez granic fizycznych, odpowiadającą powierzchni geometrycznej torusa (ang. *periodic boundary conditions*). Otrzymaną pętlę histerezy przedstawiono na rys. 101.



Rys. 101. Pętla histerezy dla reakcji utleniania tlenku węgla otrzymana w wyniku modelowania: $a-i$ podnoszenie ciśnienia parcjale tlenku węgla ze stałą prędkością przy ustalonych wartościach temperatury oraz ciśnienia parcjale tlenku; $i-p$ obniżanie ze stałą prędkością ciśnienia parcjale tlenku węgla; stany powierzchni otrzymane w wyniku modelowania przedstawiono na rys. 102

Kształt otrzymanej krzywej dobrze opisuje pętle eksperymentalne (rys. 60). Stany powierzchni oznaczone literami przedstawiono na rys. 102.



Rys. 102. Stany powierzchni w reakcji utleniania tlenku węgla w trakcie zmieniania p_{CO} , odpowiadające punktom zaznaczonym w pętli histerezy z rys. 101; niebieskie punkty oznaczają zaadsorbowany tlen atomowy, czerwone – zaadsorbowane cząsteczki tlenku węgla, a żółte – wolne miejsca adsorpcyjne; powierzchnia odpowiada obszarowi 80×80 miejsc adsorpcyjnych

Przy zerowym ciśnieniu parcjalnemu tlenku węgla powierzchnia jest wysycona tlenem (rys. 102a). W modelu nie zaimplementowano desorpcji tlenu, zatem obserwujemy stan bliski maksymalnego pokrycia powierzchni. Teoretyczny stan maksymalnego pokrycia nie występuje jednak, ponieważ w modelu jest zaimplementowany zakaz przylegania atomów tlenu inaczej niż po przekątnych. Dlatego są obserwowane granice w postaci żółtych linii pomiędzy domenami zaadsorbowanego tlenu. W miarę wzrastania ciśnienia parcjalnemu tlenu stopień pokrycia tlenem maleje i są obserwowane pojedyncze cząsteczki tlenku węgla (rys. 102b–c). Następnie zaczynają się tworzyć zgrupowania zaadsorbowanego tlenku węgla (rys. 102d), które przechodzą w szczelne domeny (rys. 102e). Stan taki odpowiada maksimum szybkości reakcji i punktowi przemiany fazowej τ_A . Dalsze zwiększanie ciśnienia parcjalnemu tlenku węgla prowadzi do wysycenia powierzchni metalu tlenkiem węgla (rys. 102f–h). Powierzchnia jest zatruta i szybkość reakcji utleniania tlenku węgla jest znikoma. Nie jest ona jednak zerowa, ponieważ nawet w przypadku takiej powierzchni zachodzi desorpcja tlenku węgla

(żółte punkty na rys. 102i). Jeżeli powstaną dwa przylegające do siebie po przekątnej miejsca adsorpcyjne, to może na nich dojść do dysocjatywnej adsorpcji tlenu, a następnie do reakcji.

W wyniku reakcji powstają kolejne miejsca adsorpcyjne, ale są one szybko zatrutowane przy wysokich ciśnieniach parcjalnych tlenku węgla. Obniżanie ciśnienia parcjального tlenku węgla (rys. 102i–l) prowadzi do zwiększenia liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych (liczba żółtych punktów wzrasta). Jest to spowodowane mniejszą szybkością zatrutowania powierzchni tlenkiem węgla przy praktycznie stałej szybkości desorpcji tlenku węgla. Tym samym rośnie prawdopodobieństwo odtrucia powierzchni. Rysunek 102m przedstawia moment, w którym następuje odtrucie powierzchni. Jest to punkt przemiany fazowej τ_B . Obserwowane są dwa żółte obszary odpowiadające wolnym miejscom adsorpcyjnym. W rzeczywistości jest mało prawdopodobne, żeby wystąpiły jednocześnie dwa obszary odtrucia i ze względu na zastosowaną geometrię torusa, jest to jeden obszar. Obszar odtruty szybko rośnie (rys. 102n–o). Wewnątrz odtrutych obszarów jest obserwowany zaadsorbowany tlen, podczas gdy na ich granicy są widoczne tylko miejsca adsorpcyjne. Jest to spowodowane reakcją tlenu i tlenku węgla. Po przereagowaniu ditlenek węgla desorbuje, uwalniając miejsca adsorpcyjne. Ostatecznie cała powierzchnia jest odtruta, co odpowiada zwiększeniu szybkości reakcji (rys. 102p).

W czasie modelowania zaobserwowano, że w miarę obniżania szybkości zmian ciśnienia parcjального tlenku węgla „odległość” pomiędzy punktami przemian fazowych τ_A oraz τ_B maleje. Zjawisko to obserwowano eksperymentalnie jako zawężanie się obszaru bistabilnego w kinetycznym diagramie fazowym [149]. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest to, że jeżeli układ znajduje się w obszarze bistabilnym, to może być w stanie termodynamicznie stabilnym lub też metastabilnym. Jeżeli znajduje się w tym ostatnim stanie, to może przejść do stanu stabilnego z określonym prawdopodobieństwem. Tym samym wolniejsze zmiany ciśnienia parcjального tlenku węgla będą skutkowały większym prawdopodobieństwem przejścia ze stanu metastabilnego do stabilnego, zawężając obszar bistabilności na diagramie fazowym.

3. Podsumowanie

W pracy przedstawiono argumenty za tym, że pojazdy napędzane paliwami pozostaną głównym środkiem transportu przez następne dziesięciolecia. W ten sposób wykazano, że motywacja do podjęcia badań opisanych w monografii, tj. poszukiwanie wydajniejszych i tańszych katalizatorów samochodowych, jest ciągle aktualna. Część eksperymentalna dotyczyła badania modelowych układów reakcji utleniania tlenku węgla $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ i $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ oraz katalizatorów proszkowych Pt/CeO_x na nośniku będącym tlenkiem ceru.

W monografii przedstawiono opis preparatyki i charakterystykę układów modelowych opartych na monokryształach oraz problemy z nimi związane. W charakterystyce układów użyto metod: XPS, AES, LEED, STM oraz MS. Opracowano dokładne procedury czyszczenia monokryształów $\text{Pt}(111)$ oraz $\text{Pd}(111)$. Doświadczenie zdobyte podczas oczyszczania monokryształów umożliwiło opracowanie metody oznaczania stężenia węgla w monokryształach $\text{Pt}(111)$ oraz $\text{Pd}(111)$, co pozwala kontrolować proces jego usuwania. W przypadku kryształów $\text{Pd}(111)$ stwierdzono, że w warunkach prowadzenia reakcji katalitycznego utleniania tlenku węgla może powstawać tzw. tlen podpowierzchniowy $\text{Pd}(111)\text{-O}$, który jest bardzo trudny do oznaczania technikami AES i XPS. Opracowano metodę oznaczania tlenu podpowierzchniowego, wykorzystując sygnał KLL wzbudzany promieniowaniem rentgenowskim. Ilościową analizę tlenu podpowierzchniowego wykonano przez normalizację, względem sygnału KLL tlenu, powierzchni wysyczonej tlenkiem węgla. Opracowano również metodę miareczkowania powierzchni monokryształów $\text{Pt}(111)$ oraz $\text{Pd}(111)$ tlenkiem węgla. Metoda ta umożliwiła oznaczanie stopnia pokrycia tlenkiem ceru w zakresie poniżej jednej monowarstwy. Stwierdzono, że warstwa tlenku ceru w preparowanych układach wzrasta według tzw. trybu wielowarstwowego – mechanizmu Volmera–Webera. Dlatego charakteryzowano stopnie pokrycia tlenkiem ceru badanych układów trzema sposobami: metodą miareczkowania tlenkiem węgla powierzchni dostępnej dla adsorpcji; oznaczając intensywność sygnału Ce3d ceru metodą XPS; wyznaczając topografię powierzchni metodą STM.

W szybkości reakcji utleniania tlenku węgla obserwowano tzw. bistabilność. Wyznaczono kinetyczny diagram fazowy definiujący temperaturę oraz ciśnienie parcjalne tlenku węgla, przy których układ może być w stanie aktywnym, zatrutym lub tzw. bistabilnym. Stwierdzono, że obecność tlenku ceru przesuwają kinetyczny diagram fazowy w kierunku wyższych ciśnień parcjalnych tlenku węgla, co sprawia, że układy katalityczne są bardziej odporne na zatrucie powierzchni tlenkiem węgla. Zaobserwowano również drugi obszar bistabilności w reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni $\text{Pt}(111)$ oraz zaproponowano mechanizm wyjaśniający to zjawisko. Przegląd literaturowy wykazał, że było ono opisywane w pracach innych badaczy, lecz albo było ignorowane, albo też błędnie interpretowane jako typowa bistabilność w reakcji utleniania tlenku węgla.

Reakcję utleniania tlenku węgla na powierzchni platynowców modelowano z użyciem założeń automatów komórkowych. Modelowanie pozwoliło odtworzyć eksperymentalną pętlę

histerezy szybkości reakcji oraz analizować dynamikę zmian powierzchniowych. Stwierdzono, że obszar bistabilności jest zależny od szybkości zmian ciśnienia parcjalego tlenku węgla, co było obserwowane eksperymentalnie przez innych badaczy. Zaproponowano mechanizm wyjaśniający to zjawisko. Zgodnie z tym modelem liczba przylegających miejsc adsorpcyjnych niezbędnych do dysocjatywnej adsorpcji tlenu jest funkcją ciśnienia parcjalego tlenku węgla. Według zaproponowanego mechanizmu prawdopodobieństwo odtrucia powierzchni w obszarze bistabilnym rośnie z czasem, dlatego wolniejsze zmiany ciśnienia parcjalego powodują zawężenie obszaru bistabilnego.

Badania układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ oraz $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ wykazały, że tlenek ceru podnosi aktywność katalityczną powierzchni $\text{Pt}(111)$ i $\text{Pd}(111)$ zarówno w atmosferze bogatej, jak i ubogiej w tlenek węgla. Zaproponowano model, który wyjaśnia zwiększoną aktywność katalityczną modyfikacją struktury elektronowej w pobliżu wysepek tlenku ceru. Zjawisko modyfikacji struktury elektronowej powierzchni metalu, spowodowane obecnością atomów ceru, zaobserwowano techniką STM. Zwiększoną aktywność katalityczną może również powodować zjawisko *spillover* tlenu z wysepek tlenku ceru. *Spillover* tlenu z wysepek tlenku ceru zostało udowodnione w eksperymencie utleniania powierzchni $\text{C}/\text{Pt}(111)$ całkowicie zatrutej węglem. Analogiczny układ bez tlenku ceru pozostawał odporny na działanie tlenu w takich samych warunkach. Trudniejsza redukcja powierzchni $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ w porównaniu z $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ i $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ świadczy o tym, że mechanizmem redukcji wysepek tlenku ceru w warunkach wysokiej próżni jest *spillover* tlenku węgla z powierzchni metalu. Mechanizm ten wyjaśnia również różnice w stopniach redukcji układów przy różnych stopniach pokrycia. Pozwala on także przewidywać, że w przypadku platynowców na nośniku będącym tlenkiem ceru w pobliżu klasterów metalu nośnik ulega łatwiejszej redukcji niż nośnik, na którym nie występuje *spillover* tlenku węgla z metalu.

Analiza jakościowa i ilościowa tlenu podpowierzchniowego $\text{Pd}(111)\text{-O}$ pozwoliła stwierdzić jego silny wpływ na aktywność katalityczną powierzchni $\text{Pd}(111)$ w reakcji utleniania tlenku węgla. Tlen podpowierzchniowy obniża współczynniki przylegania tlenku węgla oraz tlenu, co powoduje zmniejszenie aktywności katalitycznej. Z kolei obecność tlenku ceru na powierzchni $\text{Pd}(111)\text{-O}$, podobnie jak w przypadku układów $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, zwiększa aktywność katalityczną. Opisane w niniejszej monografii badania, dotyczące jednoczesnego wpływu tlenku ceru oraz tlenu podpowierzchniowego na reakcję katalitycznego utleniania tlenku węgla, mają charakter pionierski. W opublikowanej dotychczas literaturze nie przedstawiono podobnych badań.

W badaniach katalizatorów proszkowych Pt/CeO_2 użyto czterech nośników o różnej strukturze. Dwa z nich były produktem komercyjnym, natomiast dwa kolejne wytworzono przez strącanie oraz przez strącanie w mikrofalowym reaktorze hydrotermalnym. Katalizatory scharakteryzowano technikami XRD, TEM, SEM oraz BET. Skonstruowano instalację do automatycznego oznaczania aktywności takich katalizatorów w szerokim zakresie temperatur. Stwierdzono znaczną aktywność katalityczną katalizatorów otrzymanych przez strącanie oraz strącanie w reaktorze hydrotermalnym w temperaturze pokojowej. W wyższych temperaturach katalizatory uzyskane z nośników komercyjnych są aktywniejsze. Powyżej 700 K katalizator wytworzony w mikrofalowym reaktorze hydrotermalnym odznacza się ponownie naj-

wyższą aktywnością katalityczną. Cechą charakterystyczną tego katalizatora jest wąski rozkład wielkości porów oraz najmniejsza objętość porów oznaczona metodą BET.

Mierzona aktywność katalizatorów proszkowych jest złożoną funkcją struktury katalizatora i obrazuje trudności w analizowaniu zjawisk elementarnych zachodzących w rzeczywistych kontaktach. W tym porównaniu modelowe układy katalityczne umożliwiają stosunkowo łatwy i jednoznaczny wgląd w mechanizmy odpowiedzialne za procesy zachodzące w katalizatorach. Jednakże tylko połączenie obu typów badań może umożliwić zrozumienie tych procesów i opracowanie lepszych katalizatorów.

Literatura

- [1] Chłopek Z., *Pojazdy samochodowe. Ochrona środowiska naturalnego*, Warszawa, WKŁ 2002, ISBN 83-2061451-1.
- [2] Merkisz J., *Ekologiczne problemy silników spalinowych*, t. 1 i 2, Poznań, Wydaw. Politechniki Poznańskiej 1999, ISBN 83-7143-039-6.
- [3] Bernhardt M., Michałowska J., Radzimirski S., *Motoryzacyjne skażenia powietrza*, Warszawa, WKŁ 1976.
- [4] Degobert P., *Automobiles and pollution*, Paris, Warrendale 1995, ISBN 2710806762.
- [5] Klingenberg H., *Automobile exhaust emission testing*, Berlin, Springer-Verlag 1996, ISBN 3540612076.
- [6] Unia Europejska, *Euro 5 and Euro 6 standards: reduction of pollutant emissions from light vehicles*, http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_en.htm, dostęp 1.02.2012.
- [7] Stooq, *Cena baryłki ropy naftowej*, <http://stooq.pl/q/?s=cl.f>, dostęp 1.02.2012.
- [8] OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries), *Who gets what from imported oil?*, 2010, www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/Whogetswhat2010.pdf, dostęp 1.02.2012.
- [9] Nagroda Nobla, *Biografia Friedricha Bergiusa*, www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bergius-bio.html, dostęp 1.02.2012.
- [10] Sasol, *A Global Force – Technology solutions for an energy-hungry world*, 2007, www.popular-mechanics.co.za http://www.sasol.com/sasol_internet/downloads/SASOL_global_force_March07_1172224987155.pdf, dostęp 1.02.2012.
- [11] Majorowicz J.A., Osadetz K.G., Gas Hydrate Distribution and Volume in Canada, *AAPG* 2001, 85(7), s. 1211–1230.
- [12] *BP Statistical Review of World Energy June 2011*, BP 2011.
- [13] *Survey of Energy Resources 2007*, WEC 2007.
- [14] Soliński J., Światowe rezerwy surowców energetycznych, *Energetyka* 2008, 2, 99–101.
- [15] Lane N., *Oxygen – The Molecule that made the World*, Oxford, Oxford University Press 2002, ISBN 0-19-850803-4.
- [16] Koniecznyński J., *Ochrona powietrza przed szkodliwymi gazami*, Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej 2004, ISBN 83-7335-192-2.
- [17] Kijęński J., Rejewski P., Biopaliwa czy paliwa motorowe z gazu syntezowego lub węgla? Wizja poprawy sytuacji surowcowej czy fantazja?, w: *VIII Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie*, Międzyzdroje 15.06.–18.06.2010. Szczecin, Wydaw. ZUT 2010, ISBN 978-83-7663-040-3.
- [18] Haigh J.D., Winning A.R., Toumi R., Harder J.W., An influence of solar spectral variations on radiative forcing of climate, *Nature* 2010, 467, s. 696–699, doi 10.1038/nature09426.
- [19] Boettger T., Novenko E.Y., Velichko A.A., Borisova O.K., Kremetski K.V., Knetsch S., Junge F.W., Instability of climate and vegetation dynamics in Central and Eastern Europe during the final stage of the Last Interglacial (Eemian, Mikulino) and Early Glaciation, *Quaternary International* 2009, 207(1–2), s. 137–144.
- [20] Infrared Spectroscopy, www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/infrared.htm, dostęp 1.02.2012.
- [21] Sagan C., Mullen G., Earth and Mars: Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures, *Science* 1972, 177(4043), s. 52–56, doi: 10.1126/science.177.4043.52.
- [22] Kasting J.F., Faint young Sun redux, *Nature* 2000, 464, s. 687–689, doi: 10.1038/464687a.

- [23] Watson A.J., Lovelock J.E., Biological homeostasis of the global environment: the parable of Daisyworld, *Tellus*, 1983, 35B(4), s. 284–289.
- [24] Gerlich G., Tschuschner R.D., *Falsification of the atmospheric CO₂ greenhouse effects within the frame of physics*, arXiv:0707.1161v4 [physics.ao-ph], doi 10.1142/S021797920904984X, dostęp 1.02.2012.
- [25] Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., *DzU* z 2005, nr 203, poz. 1684.
- [26] Szyszko J., Pakiet klimatyczny – „Rząd do tej pory nie wie co zrobić”, *Gazeta Polska VD*, vod.gazetapolska.pl, dostęp 13.09.2011.
- [27] Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A., *Gaz łupkowy – podstawowe informacje*, Warszawa 2010.
- [28] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Ed*, ed. D.R. Lide, Florida, CRC Press 2010, ISBN 1420090844.
- [29] Grochala W., Edwards P.P., Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen, *Chemical Reviews* 2004, 104(3), s. 1283–1316, doi 10.1021/cr030691s.
- [30] Panasonic, *Lithium Ion Batteries: individual data sheet CGR18650CG*, www.panasonic.com, dostęp 1.02.2012.
- [31] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Warszawa, Adamantan 2004, ISBN 83-7350-040-5.
- [32] McCoy G.A., Litman T., Douglass J.G., *Energy Efficient Electric Motor Selection Handbook*, Report of Department of Energy, DOE/CE-0384, United States of America 1993.
- [33] Leśniak W., *Wysokoprężne silniki samochodowe*, Warszawa, WKŁ 1982, ISBN 83-206-0223-8.
- [34] Gelin P., Primet M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 39, s. 1–37, doi 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- [35] Salaün M., Kouakou A., DaCosta S., DaCosta P., Synthetic gas bench study of a natural gas vehicle commercial catalyst in monolithic form: On the effect of gas composition, *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 88, s. 386–397, doi 10.1016/j.apcatb.2008.10.026.
- [36] Worldometers – real time world statistics, *Cars*, www.worldometers.info/cars, dostęp 1.02.2012.
- [37] George M.W., 2006 Minerals Yearbook, PLATINUM-GROUP METALS, *U. S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries* 2007, 57, s. 1–15.
- [38] Stooq, *Cena uncji platyny 02.2012*, <http://stooq.pl/q/?s=xptusd>, dostęp 2.02.2012.
- [39] Stooq, *Cena uncji złota 02.2012*, <http://stooq.pl/q/?s=xauusd>, dostęp 2.02.2012.
- [40] *Platinum 2008 Interim Review*, [b.m.], Johnson Matthey 2008, ISSN 0268-7305.
- [41] Wolfe J.P., Singer R.A., Yang B.H., Buchwald S.L., Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions, *Journal of the American Chemical Society* 1999, 121, s. 9550–9561, doi 10.1021/ja992130h.
- [42] Suzuki A., Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998, *Journal of Organometallic Chemistry* 1999, 576(1–2), s. 147–168, doi 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [43] Shen X.X., Liu Q., Xing R.G., Zhou B., Reduction of N-(alkoxy(aryl)methyl)benzamide Compounds by a Hantzsch Ester 1,4-Dihydropyridine Using Pd/C as a Catalyst, *Catalysis Letters* 2008, 126(3–4), s. 361–366, doi 10.1007/s10562-008-9631-1.
- [44] Stooq, *Cena uncji palladu 02.2012*, <http://stooq.pl/q/?s=xpdusd>, dostęp 2.02.2012.
- [45] Freund H.J., Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics, *Surface Science* 2002, 500, s. 271–299, doi 10.1016/S0039-6028(01)01543-6.
- [46] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH 1997, doi 10.1002/9783527619474.
- [47] Langmuir I., Part II. Heterogeneous reactions. Chemical reactions on surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 1922, 17, s. 607–620, doi 10.1039/TF9221700607.

- [48] Watanabe K., Uetsuka H., Ohnuma H., Kunimori K., Infrared chemiluminescence study of the dynamics of catalytic oxidation of CO and HCOOH on Pd(111) and polycrystalline Pd surfaces, *Applied Surface Science* 1996, 99(4), s. 411–416, doi 10.1016/0169-4332(96)00465-5.
- [49] Klötzer B., Hayek K., Konvicka C., Lundgren E., Varga P., Oxygen-induced surface phase transformation of Pd(111): Sticking, adsorption and desorption kinetics, *Surface Science* 2001, 482–485, s. 237–242, doi 10.1016/S0039-6028(01)00750-6.
- [50] Nakao K., Ito S., Tomishige K., Kunimori K., Structure of Activated Complex of CO₂ Formation in a CO + O₂ Reaction on Pd(110) and Pd(111), *Journal of Physical Chemistry* 2005, B 109, s. 17553–17559, doi 10.1021/jp0518456.
- [51] Engel T., Ertl G., A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd(111), *Journal of Chemical Physics* 1978, 69(3), s. 1267–1281, doi 10.1063/1.436666.
- [52] Engel T., Ertl G., Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals, *Advances in Catalysis* 1979, 28, s. 1–78, doi 10.1016/S0360-0564(08)60133-9.
- [53] Masel R.I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, New York, John Wiley & Sons, Inc. 1996, ISBN 0-471-30392-5.
- [54] Ertl G., *Reactions at Solid Surfaces*, New Jersey, John Wiley & Sons, Hoboken 2009, ISBN 978-0-470-26101-9.
- [55] Accelrys, *Adsorption Site of CO on Pt(111) – Density Functional Theory Study To lead To Better Catalyst and Sensors Supplier Data by Accelrys*, 2005, www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3053, dostep 1.02.2012.
- [56] Wintterlin J., Völkening S., Janssens T.V.W., Zambelli T., Ertl G., Atomic and Macroscopic Reaction Rates of a Surface-Catalyzed Reaction, *Science* 1997, 278(5345), s. 1931–1934, doi 10.1126/science.278.5345.1931.
- [57] Deutsch T., Alavi A., Hu P., Silverstrelli P.L., Huttner J., CO Oxidation on Pt(111): An Ab Initio Density Functional Theory Study, *Physical Review Letters* 1998, 80(16), s. 3650–3653, doi 10.1103/PhysRevLett.80.3650.
- [58] Hayek K., Fuchs M., Klötzer B., Reichl W., Rupprechter G., Studies of metal–support interactions with “real” and “inverted” model systems: reactions of CO and small hydrocarbons with hydrogen on noble metals in contact with oxides, *Topics in Catalysis* 2000, 13(1–2), s. 55–66, doi 10.1023/A:1009072519733.
- [59] Leisenberger F.P., Surnev S., Vitali L., Ramsey M.G., Netzer F.P., Nature, growth, and stability of vanadium oxides on Pd(111), *Journal of Vacuum Science and Technology* 1999, A 17, s. 1743–1749, doi 10.1116/1.581884.
- [60] CasaXPS, www.casaxps.com, dostep 1.02.2012.
- [61] Fairley N., Carrick A., *The Casa Cookbook – Part I: Recipes for XPS Data processing*, [b.m.], Acolyte Science 2005, ISBN 9780954953300.
- [62] Walton J., Fairley N., *The Casa Cookbook: XPS Image Processing Pt.2: The Casa XPS User's Manual*, [b.m.], Acolyte Science 2011, ISBN 978-0-9549533-2-4.
- [63] Fairley N., *CasaXPS Manual – Introduction to XPS and AES*, [b.m.], Acolyte Science 2009.
- [64] Fairley N., *CasaXPS Manual 2.3.15*, [b.m.], Acolyte Science 2009.
- [65] Fairley N., *CasaXPS Manual – SIMS, SNMS and other techniques*, [b.m.], Acolyte Science 2009.
- [66] Hamm G., Schmidt T., Breitbch J., Franke D., Becker C., Wandelt K., The adsorption of benzene on Pd(111) and ordered Sn/Pd(111) surface alloys, *Surface Science* 2004, 562(1–3), s. 170–182, doi 10.1016/j.susc.2004.05.119.
- [67] Alexandrou M., Nix R.M., The growth, structure and stability of ceria overlayers on Pd(111), *Surface Science* 1994, 321(1–2), s. 47–57, doi 10.1016/0039-6028(94)90025-6.
- [68] Libra J., Matolin V., Angle resolved photoemission study of the Ce/Pd(111) interface, *Surface Science* 2006, 600, s. 2317–2322, doi 10.1016/j.susc.2006.03.025.
- [69] Meinel K., Eichler A., Schindler K.M., Neddermeyer H., STM, LEED, and DFT characterization of epitaxial ZrO₂ films on Pt(111), *Surface Science* 2004, 562, s. 204, doi 10.1016/j.susc.2004.06.035.

- [70] Tsukahara N., Mukai K., Yamashita Y., Yoshinobu J., Aizawa H., Adsorption states of NO on the Pt(111) step surface, *Surface Science* 2006, 600(17), s. 3477–3483, doi 10.1016/j.susc.2006.06.040.
- [71] Wrobel R.J., Becker S., Carbon and sulphur on Pd(111) and Pt(111): Experimental problems during cleaning of the substrates and impact of sulphur on the redox properties of CeO_x in the CeO_x/Pd(111) system, *Vacuum* 2010, 84, s. 1258–1265, doi 10.1016/j.vacuum.2010.01.056.
- [72] Musket R.G., McLean W., Colmenares C.A., Makowiecki D.M., Siekhaus W.J., Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review, *Applied Surface Science* 1982, 10(2), s. 143–207, doi 10.1016/0378-5963(82)90142-8.
- [73] Hamilton J.C., Blakely J.M., Carbon segregation to single crystal of Pt, Pd and Co, *Surface Science* 1980, 91, s. 199–217, doi 10.1016/0039-6028(80)90080-1.
- [74] Grzeszczak A., Kaszczyszyn S., Klein S., Spectral density of elastically backscattered electrons from Pd(110) covered with segregated sulfur, *Physical Review* 1999, B 60(3), s. 1539–1542, doi 10.1103/PhysRevB.60.1539.
- [75] Diebold U., Zhang L., Anderson J.F., Mrozek P., Surface segregation of silicon in platinum(111), *Journal of Vacuum Science Technology* 1996, A 14, s. 1679–1673, doi 10.1116/1.580318.
- [76] McLean D., *Grain boundaries in metals*, London, Oxford University Press 1957.
- [77] Benard J., *Adsorption on metal surfaces: An integrated approach: studies in surface science and catalysis*, Amsterdam, Elsevier 1983, ISBN: 9780444421630.
- [78] Schöberl T., The segregation kinetics of carbon to a Mo(100) surface: deviations from a parabolic time law due to subsurface enrichment, *Surface Science* 1995, 326, s. 267–274, doi 10.1016/0925-8388(95)02083-7.
- [79] Hamilton J.C., Blakely J.M., Carbon Layer Formation on the Pt(111) Surface as a Function of Temperature, *Journal of Vacuum Science and Technology* 1978, 15(2), s. 559–562, doi 10.1116/1.569472.
- [80] Albert M.R., Sneddon L.G., Eberhardt W., Greuter F., Gustafsson T., Plummer E.W., The characterization of surface acetylene and ethylene species on Pt(111) by angle resolved photoemission using synchrotron radiation, *Surface Science* 1982, 120(1), s. 19–37, doi 10.1016/0039-6028(82)90272-2.
- [81] Steininger H., Ibach H., Lehwald S., Surface reactions of ethylene and oxygen on Pt(111), *Surface Science* 1982, 117(1–3), s. 685–698, doi 10.1016/0039-6028(82)90549-0.
- [82] Baró A.M., Ibach H., Thermal evolution and decomposition of ethylene on Pt(111), *Journal of Chemical Physics* 1981, 74, s. 4194–4199, doi 10.1063/1.441549.
- [83] Kesmodel L.L., Dubois L.H., Somorjai G.A., LEED analysis of acetylene and ethylene chemisorption on the Pt(111) surface: Evidence for ethylidyne formation, *Journal of Chemical Physics* 1979, 70(5), s. 2180–2188, doi 10.1063/1.437772.
- [84] Avery N.R., Sheppard N., On the structure of C₄ hydrocarbon species resulting from the adsorption of linear butenes on a Pt(111) surface as studied by thermal desorption and electron energy loss spectroscopies, *Surface Science* 1986, 169, s. L367–L373, doi 10.1016/0039-6028(86)90608-4.
- [85] Yagasaki E., Backman A.L., Masel R.I., The adsorption and decomposition of ethylene on Pt(210), (1·1)Pt(110) and (2·1)Pt(110), *Vacuum* 1990, 41(1–3), s. 57–59, doi 10.1016/0042-207X(90)90270-9.
- [86] Gates J.A., Kesmodel L.L., EELS analysis of the low temperature phase of ethylene chemisorbed on Pd(111), *Surface Science* 1982, 120(2), s. L461–L467, doi 10.1016/0039-6028(82)90141-8.
- [87] Lloyd D.R., Netzer F.P., The electronic structure of the high temperature phase of ethylene adsorbed on Pd(111), *Surface Science* 1983, 129(1), s. L249–L255, doi 10.1016/0039-6028(83)90087-0.
- [88] Gates J.A., Kesmodel L.L., Thermal evolution of acetylene and ethylene on Pd(111), *Surface Science* 1983, 124(1), s. 68–86, doi 10.1016/0039-6028(83)90336-9.
- [89] Sheppard N., Vibrational Spectroscopic Studies of the Structure of Species Derived From the Chemisorption of Hydrocarbons on Metal Single-Crystal Surfaces, *Annual Review of Physical Chemistry* 1988, 39, s. 589–664, doi 10.1146/annurev.pc.39.100188.003105.

- [90] Schäfer L., Wassmuth H.W., Oxidation of graphitic carbon on a Pt(111) surface, *Surface Science* 1989, 208(1–2), s. 55–70, doi 10.1016/0039-6028(89)90036-8.
- [91] Légaré P., Hilaire L., Maire G., Krill G., Amamou A., Interaction of oxygen and hydrogen with palladium, *Surface Science* 1981, 107(2–3), s. 533–546, doi 10.1016/0039-6028(81)90543-4.
- [92] Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J., A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface, *Surface Science* 1981, 107(1), s. 220–236, doi 10.1016/0039-6028(81)90622-1.
- [93] Berlowitz P.J., Peden C.H.F., Goodman D.W., Kinetics of CO oxidation on Single-Crystal Pd, Pt, and Ir, *Journal of Physical Chemistry* 1988, 92(18), s. 5213–5221, doi 10.1021/j100329a030.
- [94] Ertl G., Reactions at well-defined surfaces, *Surface Science* 1994, 300(199), s. 742–754, doi 10.1016/0039-6028(94)90694-7.
- [95] Leisenberger F.P., Koller G., Sock M., Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., Klötzer B., Hayek K., Surface and subsurface oxygen on Pd(111), *Surface Science* 2000, 445(2–3), s. 380–393, doi 10.1016/S0039-6028(99)01084-5.
- [96] Weissman-Wenocur D.L., Shek M.L., Stefan P.M., Lindau I., Spicer W.E., The temperature dependence of the interaction of oxygen with Pd(111); A study by photoemission and auger spectroscopy, *Surface Science* 1983, 127(3), s. 513–525, doi 10.1016/0039-6028(83)90044-4.
- [97] Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E.E., Interaction of NO and O₂ with Pd(111) surfaces. II, *Surface Science* 1977, 65(1), s. 245–260, doi 10.1016/0039-6028(77)90305-3.
- [98] Bondzie V.A., Kleban P., Dwyer D.J., XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system, *Surface Science* 1996, 347(3), s. 319–328, doi 10.1016/0039-6028(95)01017-3.
- [99] Gland J.L., Sexton B.A., Fisher G.B., Oxygen interactions with the Pt(111) surface, *Surface Science* 1980, 95(2–3), s. 587–602, doi 10.1016/0039-6028(80)90197-1.
- [100] Ertl G., Neumann M., Streit K.M., Chemisorption of CO on the Pt(111) surface, *Surface Science* 1977, 64(2), s. 393–410, doi 10.1016/0039-6028(77)90052-8.
- [101] Guo X., Yates J.T., Dependence of effective desorption kinetic parameters on surface coverage and adsorption temperature: CO on Pd(111), *Journal of Chemical Physics* 1989, 90(11), s. 6761–6766, doi 10.1063/1.456294.
- [102] Völkening S., Wintterlin J., CO oxidation on Pt(111) – Scanning tunneling microscopy experiments and Monte Carlo simulations, *Journal of Chemical Physics* 2001, 114(14), s. 6382–6395, doi 10.1063/1.1343836.
- [103] Nakai I., Kondoh H., Shimada T., Resta A., Andersen J.N., Ohta T., Mechanism of CO oxidation reaction on O-covered Pd(111) surfaces studied with fast x-ray photoelectron spectroscopy: Change of reaction path accompanying phase transition of O domains, *Journal of Chemical Physics* 2006, 124(22), s. 224712–223719, doi 10.1063/1.2205856.
- [104] Wilke S., Scheffler M., Mechanism of Poisoning the Catalytic Activity of Pd(100) by a Sulfur Adlayer, *Physical Review Letters* 1996, 76(18), s. 3380–3383, doi: 10.1103/PhysRevLett.76.3380.
- [105] Bartholomew C.H., Agrawal P.K., Katzer J.R., Sulfur Poisoning of Metals, *Advances in Catalysis* 1982, 31, s. 135–242, doi 10.1016/S0360-0564(08)60454-X.
- [106] Rodriguez J.A., Kuhn M., Hrbek J., The bonding of sulfur to a Pt(111) surface: photoemission and molecular orbital studies, *Chemical Physics Letters* 1996, 251(1–2), s. 13–19, doi 10.1016/0009-2614(96)00066-8.
- [107] Kiskinova M.P., Electronegative additives and poisoning in catalysis, *Surface Science Reports* 1988, 8(8), s. 359–402, doi 10.1016/0167-5729(88)90001-5.
- [108] Kiskinova M.P., Szabó A., Yates J.T., CO adsorption on Pt(111) modified with sulfur, *Journal of Chemical Physics* 1988, 89(12), s. 7599–7608, doi 10.1063/1.455246.
- [109] Pradier C.M., Margot E., Berthier Y., Oudar J., Hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt(111): Comparison with results on Pt(110) and Pt(100), *Applied Catalysis* 1988, 43(1), s. 177–192, doi 10.1016/S0166-9834(00)80910-0.

- [110] Rodriguez J.A., Goodman D.W., High-pressure catalytic reactions over single-crystal metal surfaces, *Surface Science Reports* 1991, 14(1–2), s. 1–107, doi 10.1016/0167-5729(91)90002-F.
- [111] Bömermann J., Huck M., Kuntze J., Rauch T., Speller S., Heiland W., An STM, AES and LEED study of the segregated sulfur on Pd(111), *Surface Science* 1996, 357–358, s. 849–854, doi 10.1016/0039-6028(96)00276-2.
- [112] Speller S., Rauch T., Bömermann J., Borrmann P., Heiland W., Surface structures of S on Pd(111), *Surface Science* 1999, 441(1), s. 107–116, doi 10.1016/S0039-6028(99)00808-0.
- [113] Miller J.B., Morreale B.D., Gellman A.J., The effect of adsorbed sulfur on surface segregation in a polycrystalline Pd₇₀Cu₃₀ alloy, *Surface Science* 2008, 602(10), s. 1819–1825, doi 10.1016/j.susc.2008.03.018.
- [114] Alfonso D.R., Cugini A.V., Sorescu D.C., Adsorption and decomposition of H₂S on Pd(111) surface: a first-principles study, *Catalysis Today* 2005, 99(3–4), s. 315–322, doi 10.1016/j.cattod.2004.10.006.
- [115] Hayek K., Glassl H., Gutmann A., Leonhard H., Prutton M., Tear S.P., Welton-Cook M.R., A LEED analysis of the structure of ($\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$)R30° – S, *Surface Science* 1985, 152–153, s. 419–425, doi 10.1016/0039-6028(85)90172-4.
- [116] Zaera F., Salmeron M., Coadsorption of Sulfur and Carbon Monoxide on Platinum Single-Crystal Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* 1998, 14(6), s. 1312–1319, doi 10.1021/la970739v.
- [117] Rodriguez J.A., Hrbek J., Kuhn M., Jirsak T., Chaturvedi S., Maiti A., Interaction of sulfur with Pt(111) and Sn/Pt(111): Effects of coverage and metal–metal bonding on reactivity toward sulfur, *Journal of Chemical Physics* 2000, 113(24), s. 11284–11292, doi 10.1063/1.1327249.
- [118] Thomas J.M., Thomas W.J., *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Weinheim, Wiley-VCH 1996, ISBN 3-527-29239-X.
- [119] Trovarelli A., *Catalysis by ceria and related material*, London, Imperial College Press 2002, ISBN 9781860942990.
- [120] Stubenrauch J., Vohs J.M., Interaction of CO with Rh Supported on Stoichiometric and Reduced CeO₂(111) and CeO₂(100) Surfaces, *Journal of Catalysis* 1996, 159(1), s. 50–57, doi 10.1006/jcat.1996.0063.
- [121] Steininger H., Lehwald S., Ibach H., On the adsorption of CO on Pt(111), *Surface Science* 1982, 123(2–3), s. 264–282, doi 10.1016/0039-6028(82)90328-4.
- [122] Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E.E., Adsorption of CO on Pd single crystal surfaces, *Surface Science* 1974, 43(2), s. 462–480, doi 10.1016/0039-6028(74)90270-2.
- [123] Norton P.R., Goodale J.W., Selkirk E.B., Adsorption of CO on Pt(111) studied by photoemission, thermal desorption spectroscopy and high resolution dynamic measurements of work function, *Surface Science* 1979, 83(1), s. 189–227, doi 10.1016/0039-6028(79)90488-6.
- [124] Kaichev V.V., Morkel M., Unterhalt H., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Rupprechter G., Freund H.J., C–O bond scission on “defect-rich and perfect” Pd(111)?, *Surface Science* 2004, 566–568, s. 1024–1029, doi 10.1016/j.susc.2004.06.100.
- [125] Montano M., Bratlie K., Salmeron M., Somorjai G.A., Hydrogen and Deuterium Exchange on Pt(111) and Its Poisoning by Carbon Monoxide Studied by Surface Sensitive High-Pressure Techniques, *Journal of American Chemical Society* 2006, 128(40), s. 13229–13234, doi 10.1021/ja063703a.
- [126] Köhler U., Alavi M., Wassmuth H.W., Sulfur oxidation kinetics on Pt(111) at low and high sulfur coverages, *Surface Science* 1984, 136(1), s. 243–256, doi 10.1016/j.susc.2004.06.100.
- [127] Steinberger H., Lehwald S., Ibach H., On the adsorption of CO on Pt(111), *Surface Science* 1982, 123(2–3), s. 264–282, doi 10.1016/0039-6028(82)90328-4.
- [128] Petrova N.V., Yakovkin I.N., Lateral interaction and CO adlayer structures on the Pt(111) surface, *Surface Science* 2002, 519(1–2), s. 90–100, doi 10.1016/S0039-6028(02)02199-4.

- [129] Feibelman P.J., Hammer B., Norskov J.K., Wagner F., Scheffler M., Stumpf R., Watwe R., Dumesic J., The CO/Pt(111) Puzzle, *Journal of Physical Chemistry* 2001, B 105(18), s. 4018–4025, doi 10.1021/jp002302t.
- [130] Gajdoš M., Eichler A., Hafner J., CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2004, 16, s. 1141–1156, doi 10.1088/0953-8984/16/8/001.
- [131] Schierbaum K.D., Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS, *Surface Science* 1998, 399(1), s. 29–38, doi 10.1016/S0039-6028(97)00808-X.
- [132] Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Minnesota, Perkin-Elmer Corporation 1976.
- [133] Pimpinelli A., Jacques V., *Physics of Crystal Growth*, Cambridge, Cambridge University Press 1999, ISBN 0-521-55198-6.
- [134] Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M., *Surface Science: An Introduction*, Berlin, Springer 2003, ISBN 3-540-00545-5.
- [135] Gargues D., Gally A., Ehrhardt J.J., Growth and oxidation of thin cerium films on polycrystalline platinum, *Thin Solid Films* 1994, 252(2), s. 105–110, doi 10.1016/0040-6090(94)90781-1.
- [136] Wrobel R.J., Becker S., Müller K., Weiss H., *Oxygen spillover from CeO_x nanoislands inside CeO_x/Pt(111) inverse model catalysts as a possible mechanism for the catalytic promotion in CO oxidation: an experimental evidence*, (w przygotowaniu).
- [137] Vickerman J.C., Gilmore I., *Surface Analysis: The principal Techniques*, 2nd ed., Singapore, John Wiley & Sons Ltd 2009, ISBN 978-0-470-01763-0.
- [138] Suchorski Y., Wrobel R., Becker S., Weiss H., CO Oxidation on a CeO_x/Pt(111) Inverse Model Catalyst Surface: Catalytic Promotion and Tuning of Kinetic Phase Diagrams, *Journal of Physical Chemistry* 2008, C 112(50), s. 20012–20017, doi 10.1021/jp806033v.
- [139] Suchorski Y., Wrobel R., Becker S., Strzelczyk B., Drachsel W., Weiss H., Ceria nanoformations in CO oxidation on Pt(111): Promotional effects and reversible redox behaviour, *Surface Science* 2007, 601(21), s. 4843–4848, doi 10.1016/j.susc.2007.07.029.
- [140] Jousten K., *Handbook of Vacuum Technology*, Weinheim, Wiley-VCH 2008, ISBN 978-3-527-40723-1.
- [141] Eiswirth R.M., Krischer K., Ertl G., Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces, *Applied Physics* 1990, A 51(2), s. 79–90, doi 10.1007/BF00324269.
- [142] Ziff R.M., Gullari E., Barshad Y., Kinetic Phase Transitions in an Irreversible Surface-Reaction Model, *Physical Review Letters* 1986, 56(24), s. 2553–2556, doi 10.1103/PhysRevLett.56.2553.
- [143] Dickmann R., Kinetic phase transitions in a surface-reaction model: Mean-field theory, *Physical Review* 1986, A 34(5), s. 4246–4250, doi 10.1103/PhysRevA.34.4246.
- [144] Hua D., Shao S., Lin S., Kinetic phase transition in A₂+B₂→2AB reaction system, *Physical Review* 2004, E 69(4), s. 046114–046118, doi 10.1103/PhysRevE.69.046114.
- [145] Gorodetskii V., Drachsel W., Block J.H., Imaging the oscillating CO-oxidation on Pt-surfaces with field ion microscopy, *Catalysis Letters* 1993, 19(2–3), s. 223–231, doi 10.1007/BF00771758.
- [146] Suchorski Y., Drachsel W., Catalytic reactions on platinum nanofacets: bridging the size and complexity gap, *Topics in Catalysis* 2007, 46(1–2), s. 201–215, doi 10.1007/s11244-007-0330-8.
- [147] Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J., A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface, *Journal of Chemical Physics* 1980, 73, s. 5862–5871, doi 10.1063/1.440029.
- [148] Wrobel R.J., Becker S., Weiss H., Second/Additional Bistability in a CO Oxidation Reaction on Pt(111): An Extension and Compilation, *Journal of Physical Chemistry* 2012, C 116(42), s. 22287–22292, doi 10.1021/jp302270n.
- [149] Berdau M., Yelenin G.G., Karpowicz A., Ehsasi M., Christmann K., Block J.H., Macroscopic and mesoscopic characterization of a bistable reaction system: CO oxidation on Pt(111) surface, *Journal of Chemical Physics* 1999, 110(23), s. 11551–11573, doi 10.1063/1.479097.

- [150] Berdau M., Karpowicz A., Yelenin G.G., Christmann K., Block J.H., Kinetic phase diagram for CO oxidation on Pt(210): Pattern formation in the hysteresis and oscillation regions, *Journal of Chemical Physics* 1997, 106(10), s. 4291–4308, doi 10.1063/1.473131.
- [151] Losovyj Y.B., Ketsman I.V., Kostrobij P.P., Suchorski Y., Catalytic CO oxidation on a dysprosium-promoted Pt(111) surface, *Vacuum* 2001, 63(1–2), s. 277–282, doi 10.1016/S0042-207X(01)00202-0.
- [152] Imbihl R., Fluctuations in catalytic surface reactions, *New Journal of Physics* 2003, 5, s. 62.1–62.17, doi 10.1088/1367-2630/5/1/362.
- [153] Fichthorn K.A., Gulari E., Ziff R.M., Monte Carlo simulation of the adsorption of CO on Pt(111): thermodynamic considerations for the surface configuration of adsorbed species, *Surface Science* 1991, 243(1–3), s. 273–294, doi 10.1016/0039-6028(91)90365-Y.
- [154] Goschnick J., Grunze M., Loboda-Cackovic J., Block J.H., Sticking probability of CO on an oxygen covered Pd(110) surface under reaction conditions, *Surface Science* 1987, 189–190, s. 137–146, doi 10.1016/S0039-6028(87)80424-7.
- [155] Ertl G., Rau P., Chemisorption und katalytische Reaktion von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an einer Palladium (110)-Oberfläche, *Surface Science* 1969, 15(3), s. 443–465, doi 10.1016/0039-6028(69)90134-4.
- [156] Ladas S., Imbihl R., Ertl G., Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110): The role of subsurface oxygen, *Surface Science* 1989, 219(1–2), s. 88–106, doi 10.1016/0039-6028(89)90201-X.
- [157] Ladas S., Imbihl R., Ertl G., The reactivity of high oxygen coverages on Pd(110) in catalytic CO oxidation, *Surface Science* 1993, 280(1–2), s. 14–22, doi 10.1016/0039-6028(93)90352-K.
- [158] Watanabe K., Ohnuma H., Kimpara H., Uetsuka H., Kunimori K., Dynamics and kinetics of CO oxidation on Pd(335): infrared chemiluminescence of CO₂, *Surface Science* 1998, 402–404, s. 100–103, doi 10.1016/S0039-6028(97)00926-6.
- [159] Méndez J., Kim S.H., Cerdá J., Winterlin J., Ertl G., Coadsorption phases of CO and oxygen on Pd(111) studied by scanning tunneling microscopy, *Physical Review* 2005, B 71(8), s. 085409–085421. doi 10.1103/PhysRevB.71.085409.
- [160] Wrobel R.J., Becker S., Weiss H., *The role of subsurface oxygen in the catalytic CO oxidation on Pd(111)*, w przygotowaniu.
- [161] Klötzer B., Unterberger W., Hayek K., Adsorption and hydrogenation of CO on Pd(111) and Rh(111) modified by subsurface vanadium, *Surface Science* 2003, 532–535, s. 142–147, doi 10.1016/S0039-6028(03)00136-5.
- [162] Voogt E.H., Mens A.J.M., Gijzeman O.L.J., Geus J.W., Adsorption of oxygen and surface oxide formation on Pd(111) and Pd foil studied with ellipsometry, LEED, AES and XPS, *Surface Science* 1997, 373(2–3), s. 210–220, doi 10.1016/S0039-6028(96)01180-6.
- [163] Weissman D.L., Shek M.L., Spicer W.E., Photoemission spectra and thermal desorption characteristics of two states of oxygen on Pd, *Surface Science* 1980, 92(2–3), s. L59–L66, doi 10.1016/0039-6028(80)90204-6.
- [164] Lundgren E., Kresse G., Klein C., Borg M., Andersen J.N., De Santis M., Gauthier Y., Konvicka C., Schmid M., Varga P., Two-Dimensional Oxide on Pd(111), *Physical Review Letters* 2002, 88(24), s. 246103-1–246103-4, doi 10.1103/PhysRevLett.88.246103.
- [165] Ketteler G., Ogletree D.F., Bluhm H., Liu H., Hebenstreit E.L.D., Salmeron M., In Situ Spectroscopic Study of the Oxidation and Reduction of Pd(111), *Journal of American Chemical Society* 2005, 127(51), s. 18269–18273, doi 10.1021/ja055754y.
- [166] Wrobel R.J., Becker S., Weiss H., *Cerium oxide nanolayers on Pd(111) affected by subsurface oxygen: Promotion vs. inhibition of the catalytic CO oxidation*, w przygotowaniu.
- [167] Engel T., A molecular beam investigation of He, CO, and O₂ scattering from Pd(111), *Journal of Chemical Physics* 1978, 69, s. 373–385, doi 10.1063/1.436363.
- [168] Karpitschka S., Wehner S., Küppers J., Reaction hysteresis of the CO+O → CO₂ reaction on palladium(111), *Journal of Chemical Physics* 2009, 130(5), s. 054706-054716, doi 10.1063/1.3072712.

- [169] Bunluesin T., Putna E.S., Gorte R.J., A comparison of CO oxidation on ceria-supported Pt, Pd, and Rh, *Catalysis Letters* 1996, 41(1–2), s. 1–5, doi 10.1007/BF00811703.
- [170] Wrobel R., Suchorski Y., Becker S., Weiss H., Cerium oxide layer on the Cu(111) surface: Substrate-mediated redox properties, *Surface Science* 2008, 602, s. 436–442, doi 10.1016/j.susc.2007.10.044.
- [171] Mars P., van Krevelen D.W., Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science* 1954, 3, s. 41–59, doi 10.1016/S0009-2509(54)80005-4.
- [172] Chen K., Khodakov A., Yang J., Bell A.T., Iglesia E., Isotopic Tracer and Kinetic Studies of Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts, *Journal of Catalysis* 1999, 186(2), s. 325–333, doi 10.1006/jcat.1999.2510.
- [173] Blake N.R., Griffin G.L., Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium dioxide, *Journal of Physical Chemistry* 1988, 92(20), s. 5697–5701, doi 10.1021/j-100331a030.
- [174] Grootendorst E.J., Verbeck Y., Ponc V., The Role of the Mars and Van Krevelen Mechanism in the Selective Oxidation of Nitrosobenzene and the Deoxygenation of Nitrobenzene on Oxidic Catalysts, *Journal of Catalysis* 1995, 157(2), s. 706–712, doi 10.1006/jcat.1995.1336.
- [175] Doornkamp C., Ponc V., The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism, *Journal of Molecular Catalysis* 2000, A 162(1–2), s. 19–32, doi 10.1016/S1381-1169(00)00319-8.
- [176] Zhu J., van Ommen J.G., Bouwmeester H.J.M., Lefferts L., Activation of O₂ and CH₄ on yttrium-stabilized zirconia for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Journal of Catalysis* 2005, 233(2), s. 434–441, doi 10.1016/j.jcat.2005.05.012.
- [177] Over H., Kim Y.D., Seitsonen A.P., Wendt S., Lundgren E., Schmid M., Varga P., Morgante A., Ertl G., Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface, *Science* 2000, 287, s. 1474–1476.
- [178] Mallens E.P.J., Hoebink J.H.B.J., Marin G.B., The Reaction Mechanism of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: A Transient Kinetic Study over Rhodium and a Comparison with Platinum, *Journal of Catalysis* 1997, 167(1), s. 43–56, doi 10.1006/jcat.1997.1533.
- [179] Matolin V., Channakhone S., Gillet E., SSIMS and TDS investigation of CO adsorption on Pd(111) during CO and O₂ exposure, *Surface Science* 1985, 164(1), s. 209–219, doi 10.1016/0039-6028(85)90708-3.
- [180] Eck S., Castellarin-Cudia C., Surney S., Ramsey M.G., Netzer F.P., Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111), *Surface Science* 2002, 520(3), s. 173–185, doi 10.1016/S0039-6028(02)02272-0.
- [181] Pfau A., Schierbaum K.D., The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study, *Surface Science* 1994, 321(1–2), s. 71–80, doi 10.1016/0039-6028(94)90027-2.
- [182] Gorte R.J., Schmidt L.D., Interactions between NO and CO on Pt(111), *Surface Science* 1981, 111(2), s. 260–278, doi 10.1016/0039-6028(80)90708-6.
- [183] Kirstein W., Krüger B., Thieme F., CO adsorption studies on pure and Ni-covered Cu(111) surfaces, *Surface Science* 1986, 176(3), s. 505–529, doi 10.1016/0039-6028(86)90052-X.
- [184] Norman A., Perrichon V., Bensaddik A., Lemaux S., Bitter H., Koningsberger D., Study of the Reducibility of Pt or Pd on Ceria–Zirconia Catalysts by XANES Measured at the Ce LIII Edge and Magnetic Susceptibility Measurements, *Topics in Catalysis* 2001, 16–17(1–4), s. 363–368, doi 10.1023/A:1016621401560.
- [185] Daniels J.J., Arther A.R., Lee B.L., Stagg-Williams S.M., Infrared Spectroscopy Study of CO and CO₂ on Ce- and La-promoted Pt/ZrO₂ Catalysts, *Catalysis Letters* 2005, 103(3–4), s. 169–177, doi 10.1007/s10562-005-7150-x.
- [186] Hollins P., Pritchard J., Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111), *Surface Science* 1979, 89(1–3), s. 486–495, doi 10.1016/0039-6028(79)90633-2.
- [187] Kessler J., Thieme F., Chemisorption of CO on differently prepared Cu(111) surfaces, *Surface Science* 1977, 67(2), s. 405–415, doi 10.1016/0039-6028(77)90003-6.

- [188] Colen R.E.R., Kolodziejczyk M., Delmon B., Block J.H., Kinetic study of CO oxidation on copper modified Pt(111), *Surface Science* 1998, 412–413, s. 447–457, doi 10.1016/S0039-6028(98)00465-8.
- [189] Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J., A molecular beam investigation of the interactions of CO with a Pt(111) surface, *Surface Science* 1981, 107(1), s. 207–219, doi 10.1016/0039-6028(81)90621-X.
- [190] Suchorski Y., Field ionization of O₂ on oxygen-covered Pt(111) and W(111) as studied using field ion appearance energy spectroscopy, *Ultramicroscopy* 1998, 73(1–4), s. 139–145, doi 10.1016/S0304-3991(97)00147-2.
- [191] Feibelman P.J., Hamann D.R., Modification of transition metal electronic structure by P, S, Cl, and Li adatoms, *Surface Science* 1985, 149(1), s. 48–66, doi 10.1016/S0039-6028(85)80012-1.
- [192] Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Warszawa, PWN 1988, ISBN 9788301082925.
- [193] Klug H.P., Alexander L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd ed., New York–London, John Wiley 1974, ISBN 978-0-471-49369-3.
- [194] Wróbel R.J., Łagonda S., Narkiewicz U., Pełech R., Becker S., Szymaszkiewicz L., Synthesis and characterization of Pt/CeO_x systems for catalytic CO oxidation reaction, *Annales Umcs, Chemistry* 2011, 66, s. 37–46.
- [195] Bagnoli F., Sente B., Dumont M., Dagonnier R., Kinetic phase transitions in a surface reaction model with local interactions, *Journal of Chemical Physics* 1991, 94(1), s. 777–780, doi 10.1063/1.460346.
- [196] Tambe S.S., Jayaraman V.K., Kulkarni B.D., Cellular automata modelling of a surface catalytic reaction with Eley-Rideal step: the case of CO oxidation, *Chemical Physics Letters* 1994, 225(4–6), s. 303–308, doi 10.1016/0009-2614(94)87085-3.
- [197] Markova V.P., Sharifulina A.E., Parallel implementation of asynchronous cellular automata for modeling CO oxidation over palladium surface, *Prikladnaya Diskretnaya Matematika* 2011, 1, s. 116–126, <http://mi.mathnet.ru/eng/pdm262>, dostęp 1.02.2012.
- [198] Halpern P., *The Pursuit of Destiny. A history of Prediction*, [b.m.], Basic Books 2000, ISBN 0738200956.
- [199] Gardner M., The fantastic combinations of John Conway's new solitaire game "life", *Scientific American* 1970, 223(10), s. 120–123.
- [200] Toffoli T., Computation and construction universality of reversible cellular automata, *Journal of Computer and System Sciences* 1977, 15(2), s. 213–231, doi 10.1016/S0022-0000(77)80007-X.
- [201] Toffoli T., *Cellular Automata Machines: A new environment for modelling*, Cambridge, MA, MIT Press 1987, ISBN 0262200600.
- [202] Tommaso Toffoli, <http://pm1.bu.edu/~tt>, dostęp 1.02.2012.
- [203] Schiff J.L., *Cellular Automata: Discrete View of the World*, New Jersey, John Wiley&Sons, Inc. 2008, ISBN 978-0-470-16879-0.
- [204] Mainzer K., Chua L., *The Universe As Automaton: From Simplicity and Symmetry to Complexity*, [b.m.], Springer Briefs in Complexity 2012, ISBN 978-3-642-23476-7, doi 10.1007/978-3-642-23477-4.

Catalytic activity of M-cerium oxide (M = Pt, Pd, Cu) in the oxidation of carbon monoxide

Summary

This paper presents the results of research into model catalytic systems of carbon monoxide oxidation over surfaces $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ and powder catalysts Pt/CeO_x . The research was conducted using the following methods: XPS, AES, LEED, STM, MS, XRD, TEM, SEM and BET.

Detailed procedures for cleaning monocrystals $\text{Pt}(111)$ and $\text{Pd}(111)$ were developed, along with procedures for measuring bulk carbon concentration and subsurface oxygen in the monocrystals.

A method for $\text{Pt}(111)$ and $\text{Pd}(111)$ surface titration with carbon monoxide was also developed. This enables ceria coverage measurements in the submonolayer range. The level of ceria coverage in the surfaces was also determined through application of the XPS and STM methods. Reasons for discrepancies in the results from the different methods are discussed.

Bistability in the carbon monoxide oxidation reaction was observed. A kinetic phase diagram was determined, defining the temperature and partial pressures of carbon monoxide at which the surface is either in an active, poisoned or bistable state. It was found that the presence of ceria shifts the kinetic phase diagram toward higher partial pressures of carbon monoxide, which makes the catalysts more resistant to carbon monoxide poisoning.

There was also a second region of bistability in the CO oxidation over $\text{Pt}(111)$; a mechanism for this phenomenon was proposed. The literature review indicates that this phenomenon has been observed elsewhere; however, it was either ignored or erroneously interpreted as typical bistability in the oxidation of carbon monoxide.

The carbon monoxide oxidation reaction was modelled using the assumptions of cellular automata. This enabled the creation of an experimental hysteresis loop for reaction rate and an analysis of catalyst surface dynamics.

Testing of $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ and $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ showed that ceria increases the catalytic activity in the surfaces of $\text{Pt}(111)$ and $\text{Pd}(111)$ both in carbon monoxide-rich and carbon monoxide-lean atmospheres. A model explaining increased catalytic activity through electronic structure modification was proposed. Electronic structure modification in the metal surface caused by cerium atoms was observed using STM.

Increased catalytic activity can also result from oxygen spillover from ceria islands.

Qualitative and quantitative analysis of subsurface oxygen confirmed its strong influence on catalytic activity of the $\text{Pd}(111)$ surface in carbon monoxide oxidation reaction. The subsurface oxygen lowers the adsorption values of both CO and oxygen, resulting in a decrease in catalytic activity. In turn, the presence of ceria on the surface of $\text{Pd}(111)\text{-O}$, as in the case $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, increases catalytic activity.

Katalytische Aktivität von M-Ceroxid (M = Pt, Pd, Cu) in der Kohlenmonoxid-Oxidation

Zusammenfassung

Diese Arbeit präsentiert Ergebnisse zu Untersuchungen zur katalytischen CO-Oxidation an Oberflächen der Modelkatalysatorsysteme $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$, $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ und an Pulverkatalysatoren vom Typ Pt/CeO_x . Die Untersuchungen wurden via XPS, AES, LEED, STM, MS, XRD, TEM, SEM und BET durchgeführt.

Im Rahmen der Arbeit wurden detaillierte Reinigungsprozeduren für $\text{Pt}(111)$ - und $\text{Pd}(111)$ – Monokristalle einhergehend mit der Messung von *bulk* Kohlenstoff und *subsurface oxygen* erarbeitet. Zusätzlich wurde eine CO-Oberflächentitrationmethode für $\text{Pt}(111)$ und $\text{Pd}(111)$ entwickelt. Diese ermöglicht die Bestimmung von CeO_x -Bedeckungen im Submonolagenbereich. Die Ceroxidbedeckungen wurden ebenfalls unter Nutzung von XPS und STM bestimmt.

Des Weiteren wurde die Bistabilität der CO-Oxidation untersucht. Dabei wurden kinetische Phasendiagramme unter gezielter Vorgabe von Temperatur und CO-Partialdruck ermittelt, bei dem die sich das System entweder im katalytisch aktiven, inaktivem („vergiftetem“) oder bistabilem Zustand befindet. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Anwesenheit von Ceroxid das kinetische Phasendiagramm in Richtung höherer Partialdrücke von CO verschiebt, was das System signifikant gegen eine CO-Vergiftung stabilisiert.

Zusätzlich wurde eine zweite Bistabilitätsregion in der CO-Oxidation an $\text{Pt}(111)$ gefunden und ein Erklärungsmodell dafür vorgeschlagen. Dabei zeigte ein Literaturvergleich, dass dieses Phänomen schon zuvor in der CO-Oxidation beobachtet, aber ignoriert oder fälschlich als typische Bistabilität der CO-Oxidation an $\text{Pt}(111)$ interpretiert wurde.

Weiterhin wurde die CO-Oxidationsreaktion mittels Annahmen des Zellulären Automaten modelliert. Dieses ermöglicht die Erzeugung einer experimentellen Hystereseschleife der Reaktionsrate und die Analyse der Oberflächendynamik des Katalysators.

Untersuchungen der $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ – und $\text{CeO}_x/\text{Pd}(111)$ – Systeme zeigten, dass das Ceroxid die katalytischen Aktivitäten der $\text{Pt}(111)$ – und $\text{Pd}(111)$ – Oberflächen in CO-reicher und CO-ärmerer Atmosphäre erhöht. Ein Erklärungsmodell dafür – eine Erklärung mittels veränderter elektronischer Struktur – wurde vorgeschlagen. Die Ceroxid-bedingte elektronische Strukturveränderung der Metalloberfläche wurde auch via STM beobachtet.

Die beobachtete Erhöhung der katalytischen Aktivität kann aber ebenfalls ein Ergebnis eines *Sauerstoff-spillovers* von den Ceroxid-Inseln sein.

Eine qualitative und quantitative Analyse von *subsurface-oxygen* belegt den starken Einfluss dieser Oxidspezies auf die katalytische Aktivität von $\text{Pd}(111)$ bei der CO-Oxidationsreaktion. *Subsurface-oxygen* reduziert die Adhensionswerte von CO und Sauerstoff, was zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität führt. Die Anwesenheit von Ceroxid auf einer $\text{Pd}(111)$ -O- Oberfläche erhöht, vergleichbar zum $\text{CeO}_x/\text{Pt}(111)$ -System, die katalytische Aktivität.

