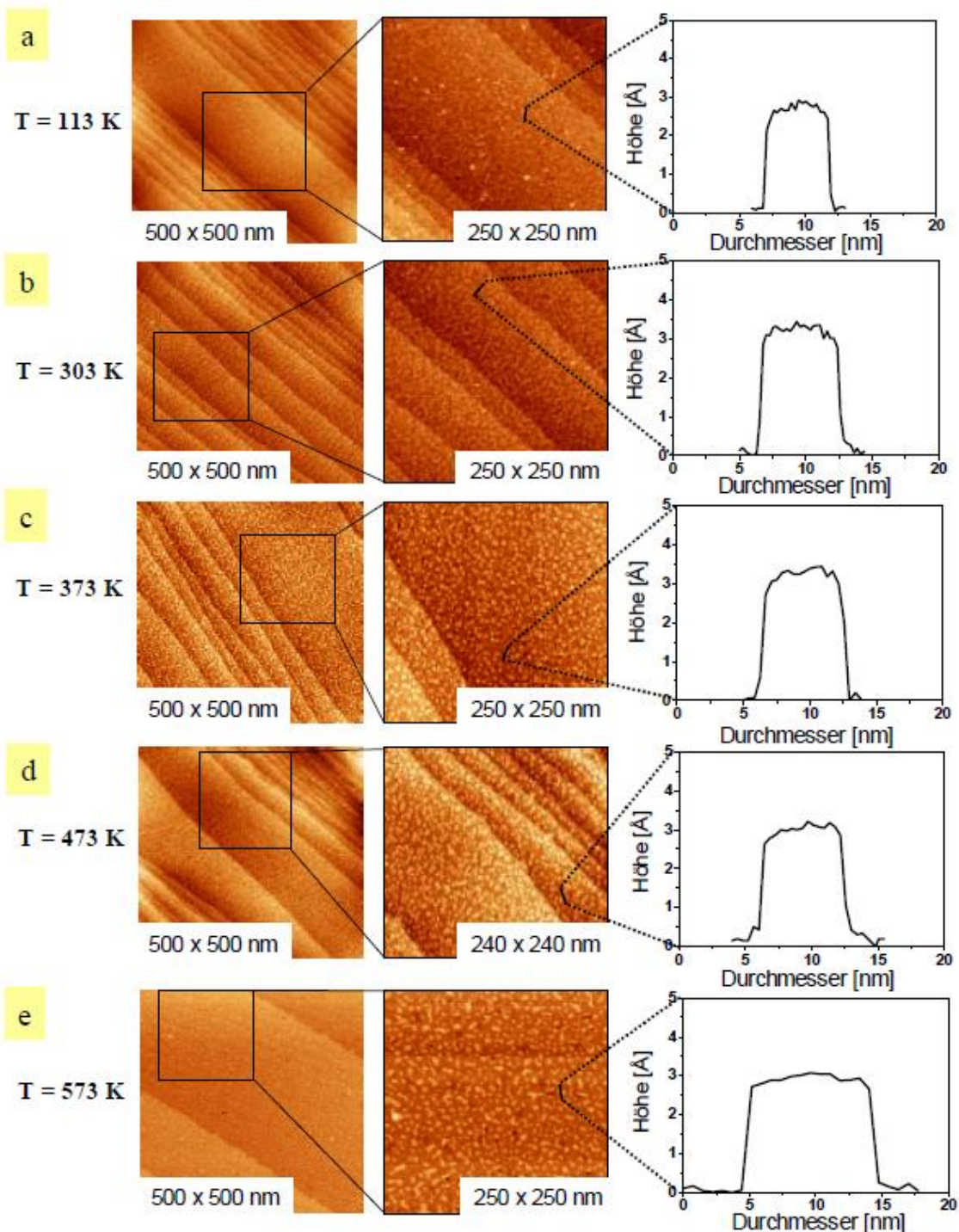


6.2.1 Wzrost nanowysp CeO_x na Pt(111)

Temperaturowy wzrost wysp CeO_x na powierzchni Pt(111) został badany eksperymentalnie przy stałym pokryciu CeO_x wynoszącym około 0,4 ML. Wybrano takie pokrycie w podmonowarstwowym obszarze, ponieważ dla tworzenia dobrze zdefiniowanych modelowych katalizatorów CeO_x/Pt(111) istotny jest wzrost tylko w obszarach, gdzie $\Theta_{\text{CeO}_x} < 1$, ponieważ CeO_x nie jest sam w sobie aktywny katalitycznie w warunkach próżniowych do utleniania CO [TRO02], dlatego zawsze są potrzebne wolne miejsca adsorpcyjne na powierzchni Pt(111) do tej reakcji katalitycznej.

W pierwszym kroku powierzchnia Pt(111) została schłodzona w warunkach ultra-wysokiego próżniu do 113 K, a następnie na tej powierzchni osadzono cer o stałej szybkości sublimacji (około 0,25 ML/min). W tych warunkach termicznych wskaźnik interdyfuzji metalicznego ceru jest znikomy, a tworzenie stopów można niemal wykluczyć. Następnie przeprowadzono kontrolowaną utlenianie ($p_{\text{O}_2} = 1,0 \times 10^{-6}$ mbar) przy ciągłym powolnym podgrzewaniu systemu Ce/Pt(111) do 300 K. Kilka wykonanych po tym obrazów STM przedstawiono na rycinie 35. Widać, że powierzchnia Pt(111) zachowuje swoją typową morfologię jednoatomową stopniowaną (wysokość tarasu $\approx 2,3$ Å) i jest stosunkowo jednorodnie (izotropowe rozkład przestrzenny) pokryta dobrze zdefiniowanymi dwuwymiarowymi wyspami CeO_x o średnicy wysp wynoszącej około 5-6 nm (ryc. 35a).



Rys. 35 Obrazy STM o $U_{Bias} = -0,54$ V i $I_T = 0,260$ nA różnych przygotowanych odwrotnych układów katalitycznych CeOx/Pt(111). Lewo: 500 x 500 nm, środek: obszar obrazu 250 x 250 lub 240 x 240 nm, prawo: odpowiadający profil wysp. (a) po osadzeniu w temperaturze 113 K z następczą utlenianiem ($pO_2 = 6$ mbar) podczas fazy podgrzewania, (b) - (e) przedstawiają powierzchnię po osadzeniu w atmosferze tlenowej ($pO_2 = 8$ mbar) przy różnych temperaturach powierzchniowych (303, 373, 473 i 573 K).

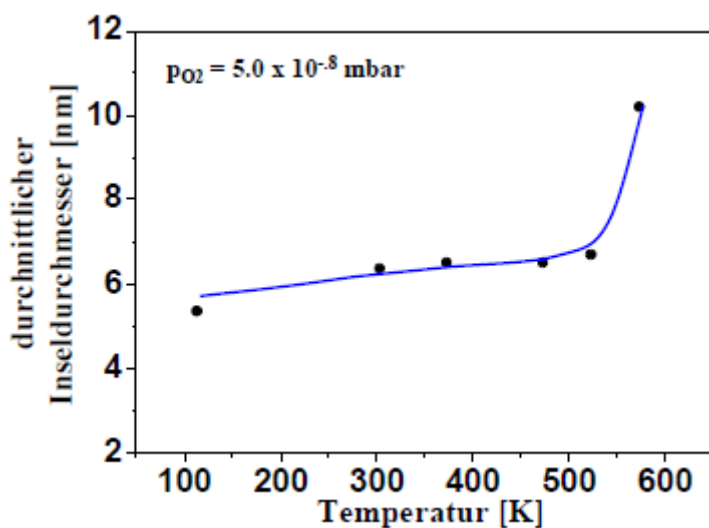
Zwiększenie temperatury sublimacji przy innych warunkach sublimacji (tym razem sublimacja w stałej atmosferze tlenu ($pO_2 = 5,0 \times 10^{-8}$ mbar)) prowadzi również do powstawania dwuwymiarowych wysp CeOx, które są równomiernie rozłożone na stopniowanej powierzchni Pt(111) (ryc. 35 b-e). Metoda

przygotowania układu CeOx/Pt(111) oparta jest na metodzie opracowanej przez Schierbauma [SCH98] i została rozszerzona na wyższe temperatury ($T > 300$ K). Zwiększenie temperatury w procesie przygotowania układu jest możliwe, ponieważ rozkład ceroksydu, który powstaje podczas procesu sublimacji, zachodzi dopiero powyżej ≈ 1000 K, co może prowadzić do powstania stopu (typ: stop PtCe_{2+x}) [HAR95, SCH98].

Relatywnie stałe izotropowe rozmieszczenie przestrzenne wysp CeOx (ryc. 35) nie wykazuje żadnych lokalnych preferencji dla specjalnych układów (np. zwiększone rozmieszczenie na krawędziach stopni Pt(111)). Ponadto porównanie profilu wysp CeOx przedstawionych na ryc. 35 sugeruje, że w wybranym zakresie temperatur średnica nano-wysp jest prawie stała do około 573 K. Podobne wyniki uzyskano w badaniach STM przeprowadzonych przez Ecka i in. dotyczących wzrostu submonowarstw CeOx na Rh(111) w podobnych warunkach [ECK02].

Rycina 35 pokazuje również, że w wybranym zakresie parametrów ($\Theta \approx 0,4$; 113 – 573 K) nie dochodzi do tworzenia trójwymiarowych nanostruktur CeOx. Również dalsze badania dla innych pokryć CeOx w podmonowarstwowym zakresie wykazały tylko dwuwymiarowe nano-wyspy CeOx o porównywalnej średnicy (5-7 nm). Wydaje się, że dla submonowarstw CeOx mamy do czynienia z czysto dwuwymiarowym wzrostem epitaktycznym w wybranym zakresie temperatur. Dla wyższych pokryć CeOx lub warstw CeOx uzyskanych poprzez kontrolowaną utlenianie ($p_{O_2} = 5,0 \times 10^{-8}$ mbar, 1000 K) dobrze uporządkowanych stopów Pt5Ce, w przeciwieństwie do przedstawionych tutaj wyników, dochodzi do powstawania trójwymiarowych struktur powierzchniowych CeOx [BER02].

Dokładniejsze badanie zależności średnicy wysp od temperatury dla przygotowania układu CeOx ($\Theta = 0,4$)/Pt(111) pokazuje, że do około 550 K średnica średnia dwuwymiarowych nano-wysp CeOx utrzymuje się na poziomie około 6 nm (ryc. 36).

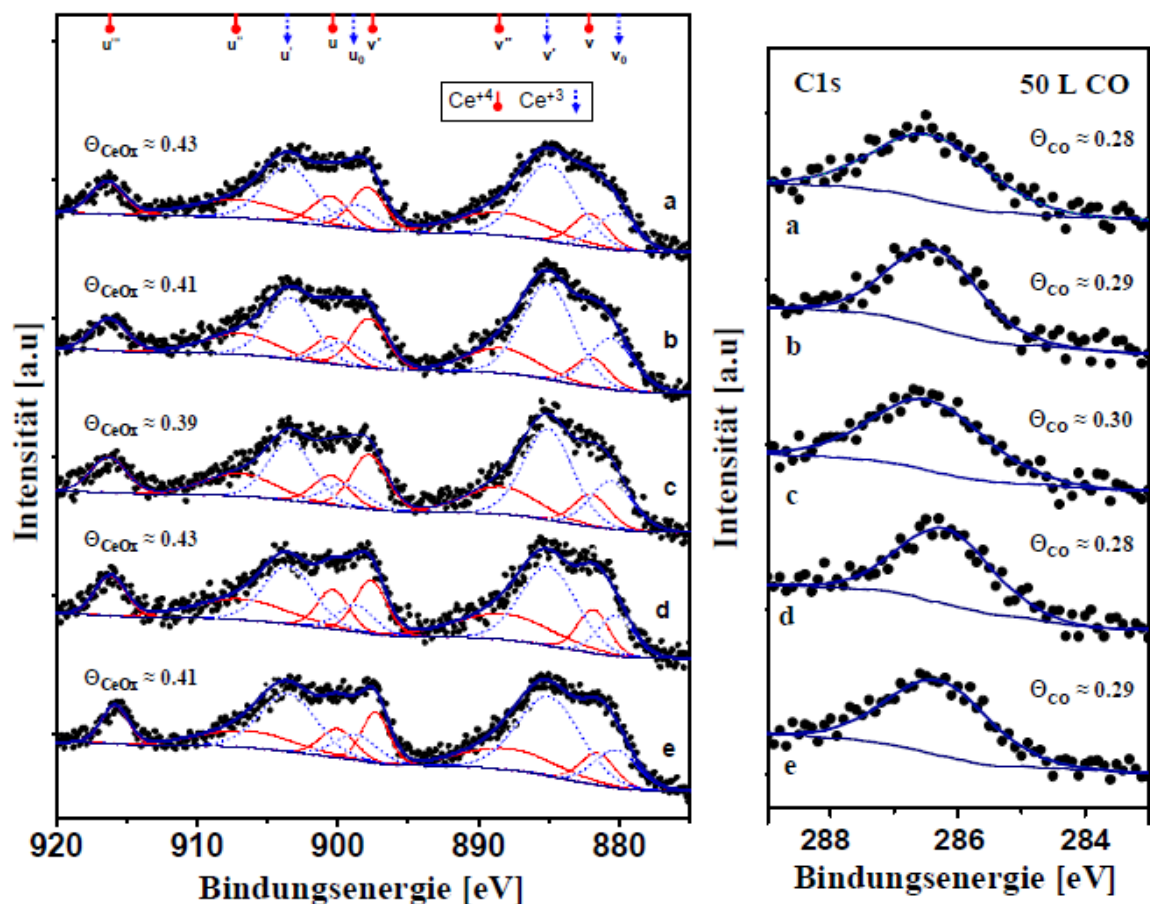


Rys 36 Średnica średnia nanostruktur CeOx wytworzonych w aktywnym katalitycznie modelowym układzie CeOx/Pt(111) w zależności od temperatury podłoża podczas procesu osadzania w atmosferze tlenowej ($p_{O_2} = 8$ mbar).

Rycina 36 sugeruje, że powyżej ≈ 550 K występuje mierzalny wzrost powierzchniowy dwuwymiarowych wysp, które jednak nadal wykazują izotropowe rozmieszczenie przestrzenne na powierzchni podłoża Pt(111). Oznacza to, że w tym zakresie temperatury temperaturowo-zależne parametry dyfuzji adsorbowanych cząstek (ce i tlen) podczas procesu sublimacji są wystarczająco duże, aby spowodować zwiększoną ruchliwość adsorbowanych cząstek na powierzchni Pt(111). Z kolei prowadzi to do procesu sinterowania wysp.

Przygotowanie nanometrycznych dwuwymiarowych wysp CeOx w podmonowarstwowym obszarze ($\Theta_{\text{CeOx}} \approx 0,4$) w wybranym zakresie temperatur (113 – 573 K) prowadzi do powstania trójwartościowego i czterowartościowego ceru (Ce+3 i Ce+4) wewnątrz nanostruktur CeOx. Rycina 37 przedstawia odpowiednie rozwinięte widma Ce3d-XP (ryc. 37, lewa strona), oraz wyniki zastosowanej tytrometrii CO (ryc. 37, prawa strona) w celu określenia odpowiedniego pokrycia CeOx dla poszczególnych układów CeOx/Pt(111).

Na podstawie przedstawionych widm Ce3d-XP wynika, że pod wszystkimi warunkami przygotowawczymi udział Ce+3 wewnątrz dwuwymiarowych wysp CeOx jest stosunkowo wysoki (w zależności od systemu wynosi między 50 a 55%). Ogólna struktura widm Ce3d-XP przedstawionych w ramach tej pracy jest omówiona w rozdziale 6.3.1.



Rys. 37: Lewa strona: Rozwinięte widma Ce3d-XP dla wytworzonych nanostruktur CeOx. (a) po osadzeniu w próżni przy 113 K, a następnie utlenianiu podczas podgrzewania do 300 K, (b) - (e) po osadzeniu w atmosferze tlenowej przy b) 303 K, c) 373 K, d) 473 K, e) 573 K. Podane wartości pokrycia CeOx pochodzą z pomiarów tytrometrycznych. Prawa strona: Sygnały C1s-XP z odpowiadających im eksperymentów tytrometrycznych. Wszystkie widma zostały zarejestrowane po ekspozycji na CO wynoszącej 50 L przy ≈ 300 K. Oznaczenia poszczególnych widm (a)-(e) odpowiadają wyborowi z lewej strony.

6.2.2 Termiczna stabilność nano-wysp CeOx na Pt(111)

Ponadto, w ramach tej pracy, istotne jest zbadanie, czy wygenerowane nano-wyspy CeOx w aktywnym katalizatorze CeOx/Pt(111) są termicznie stabilne w zakresie temperatur późniejszych badań kinetycznych (patrz rozdział 6.4). Po pierwsze, pytanie dotyczy zachowania początkowego kształtu

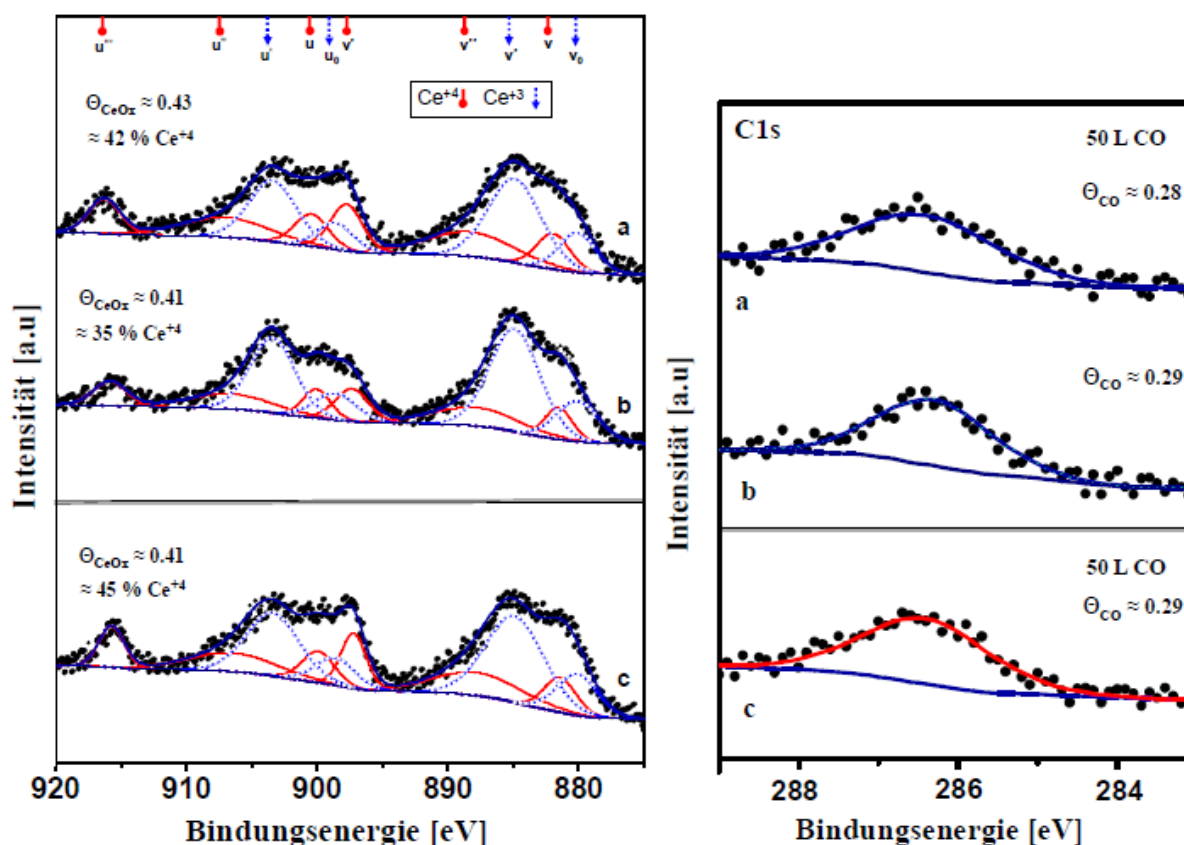
wysp (szczególnie średnicy i wysokości), a po drugie, zachowania struktury chemicznej (stopnia utlenienia ceru w nano-wyspach CeOx).

Z poprzednich badań eksperymentalnych wiadomo, że struktury CeOx w modelowych układach CeOx/Pt(111) są termicznie stabilne do temperatury 1000 K i nie dochodzi do pełnego rozkładu tlenku. Taki rozkład termiczny prowadziłby do powstania stopów w najwyższych warstwach atomowych [HAR95, SCH98]. Jednak przy temperaturach poniżej 1000 K możliwe są termiczne redukcje ceru w uporządkowanych nano-wyspach CeOx [SCH98, HAR95].

Dla porównania, najniżej przygotowany (113 K z następującą oksydacją) modelowy układ CeOx($\Theta = 0,4$)/Pt(111) (ryc. 35 a i 37 a) został poddany obróbce termicznej w próżni przez 15 minut w temperaturze 573 K, a następnie poddany badaniom przy użyciu technik XPS, tytrometrii CO i STM. Rycina 38 przedstawia odpowiednie widma XP.

Przedstawione wyniki badań XPS pokazują, że wszystkie systemy CeOx/Pt(111) posiadają około 45% udziału Ce+4 w CeOx (ryc. 38 a, c po lewej stronie). Zredukowana struktura CeOx w próżni ma nieco niższy udział Ce+4 ($\approx 35\%$) (ryc. 38 b po lewej stronie), co można wyjaśnić redukcją warstwy tlenkowej przez obecne w gazie resztkowym CO. Te zredukowane formy Ce+3 prawdopodobnie są głównie zlokalizowane na interfejsie metal-CeOx [ECK02].

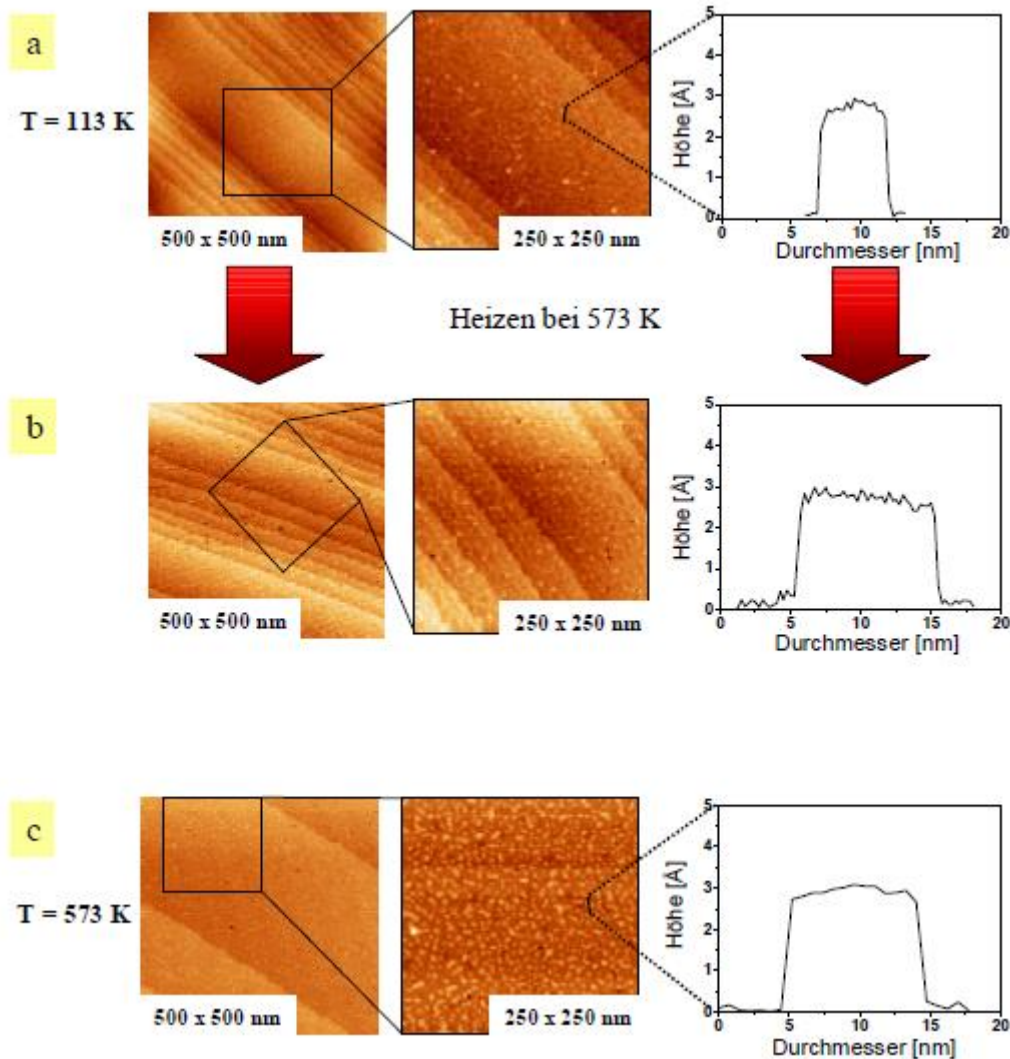
Dalsza redukcja ceru wewnątrz nanostruktury nie była możliwa nawet po dłuższym podgrzewaniu w próżni.



Rys. 38: Lewa strona: Rozwinięte widma Ce3d-XP dla wytworzonych nanostruktur CeOx. (a) po osadzeniu w próżni przy 113 K, a następnie utlenianiu podczas podgrzewania do 300 K, (b) ten sam system CeOx/Pt(111) po 15 minutach w próżni przy 573 K, (c) widmo porównawcze dla cery osadzonej przy 573 K w atmosferze tlenowej. Podane wartości pokrycia CeOx pochodzą z pomiarów

tytrometrycznych. Prawa strona: Sygnały C1s-XP z odpowiadających im eksperymentów tytrometrycznych. Wszystkie widma zostały zarejestrowane po ekspozycji na CO wynoszącej 50 L przy ≈ 300 K. Oznaczenia poszczególnych widm (a)-(c) odpowiadają wyborowi z lewej strony.

Przeprowadzone dalsze eksperymenty z tytracją CO (rysunek 38, po prawej stronie) wykazały, że po fazie ogrzewania w próżniowa powierzchnia wolna Pt(111) ma taką samą zdolność do adsorpcji CO. Wskazuje to na brak zmian w pokryciu CeOx. Niemniej jednak, w teorii istnieje możliwość, że morfologia poszczególnych wysp CeOx uległa zmianie w wyniku obróbki termicznej. Aby to zbadać, przeprowadzono pomiary STM bezpośrednio po eksperymentach z tytracją CO (rysunek 39). Badania STM wykazują, że pokrycie CeOx ($\Theta_{\text{CeOx}} \approx 0,4$ we wszystkich pomiarach) jest stałe.



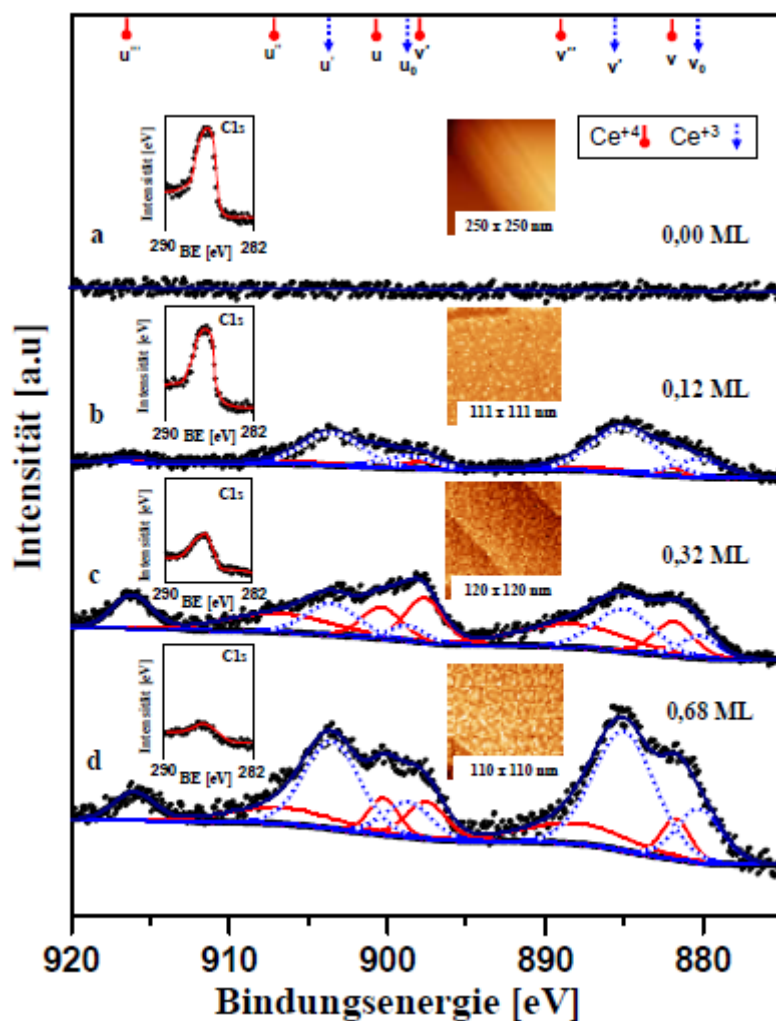
Rys. 39: Obrazy STM przy $U_{\text{Bias}} = -0,54$ V i $I_{\text{T}} = 0,260$ nA (obrazy a i c) oraz $U_{\text{Bias}} = -0,58$ V i $I_{\text{T}} = 0,260$ nA (obraz b) dla różnych odwrotnie zmodyfikowanych systemów katalizatorowych CeOx/Pt(111). Lewa strona: 500 x 500 nm, środek: fragment obrazu 250 x 250 nm lub 240 x 240 nm, prawa strona: odpowiadający profil wyspy. (a) po osadzeniu przy 113 K, a następnie utlenianiu ($p_{\text{O}_2} = 6$ mbar) w fazie podgrzewania, (b) ta sama powierzchnia po 15 minutach w próżni przy 573 K, (c) powierzchnia porównawcza (osadzenie w atmosferze tlenowej, $p_{\text{O}_2} = 8$ mbar) przy 573 K.

W wyniku obróbki termicznej w próżni można jednak zaobserwować wzrost wysp (rysunek 39 a, b), po którym wytworzone nanometryczne wyspy nadal zachowują zdefiniowane granice. Średnica wysp wzrasta z około 5-6 nm (rysunek 39 a) do około 10-11 nm (rysunek 39 b), co odpowiada średnicy wysp

w systemie CeOx/Pt(111) otrzymanego przez bezpośrednie osadzanie w atmosferze tlenowej przy temperaturze podłoża 573 K. Oznacza to, że dochodzi tu również do termicznie pobudzonego procesu sinterowania nanometrycznych wysp CeOx. 6. Wyniki i dyskusja 86 Podobny termicznie pobudzony wzrost wysp, bez preferencji dla określonego aglomerowania (np. na krawędziach stopni powierzchni podłoża lub defektach), zaobserwowano również dla systemu CeOx ($\Theta = 0,9$)/Rh(111) [ECK02].

Doktorat Strony 110 -124

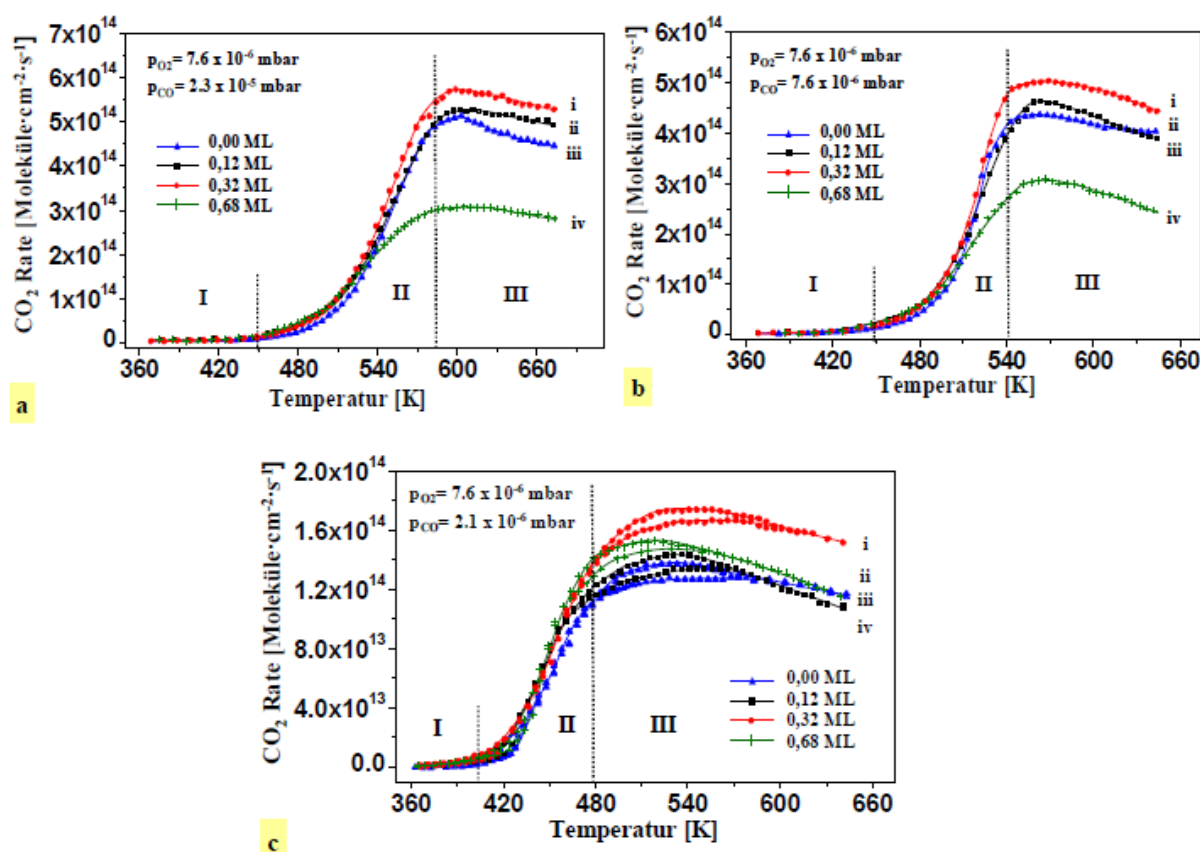
Charakterystyka odwrotnych układów katalitycznych CeOx ($\Theta < 1$)/Pt(111) Po przeprowadzeniu badań kinetycznych na czystej powierzchni Pt(111), cer został naniesiony na atomowo czystą powierzchnię Pt(111) w różnych pokryciach w zakresie submonowarowym w temperaturze ≈ 300 K w atmosferze tlenowej ($pO_2 = 8$ mbar). Szczegółowy opis procedury nanoszenia jest dostępny w rozdziale 5.4.1. Na tych zdefiniowanych modelach katalitycznych CeOx/Pt(111) przeprowadzono badania kinetyczne w pełnej analogii do czystego układu O+CO/Pt(111). Przed badaniami kinetycznymi poszczególne układy modelowe CeOx ($\Theta < 1$)/Pt(111) zostały poddane charakterystyce za pomocą XPS, STM i cotytacji. Rycina 50 przedstawia dane charakteryzujące powierzchnię poszczególnych odwróconych systemów modelowych katalitycznych. Czysta powierzchnia Pt(111) służy jako próbka referencyjna o aktywności katalitycznej (Ryc. 50 a). Sygnał Ce3d-XP na Ryc. 50 a potwierdza brak CeOx. Wstawki pokazują sygnał C1s do tytułowania CO (lewo) oraz obraz STM niepokrytej powierzchni Pt(111) (prawo). Rycina 50 b przedstawia rozwinięte widmo Ce3d pierwszego odwróconego systemu katalitycznego CeOx ($\Theta = 0,12$)/Pt(111). Wstawki pokazują sygnał C1s-XP z przeprowadzonej cotytacji CO (lewo) oraz wizualizację topografii próbki za pomocą STM (prawo). Porównanie intensywności C1s (Ryc. 50 a, b) wykazuje zmniejszenie maksymalnego sygnału CO. Oszacowana wartość pokrycia CeOx wynosi $\approx 0,12$ ML. Jest to zgodne z wynikami charakterystyki STM, ponieważ nie wykryto żadnych dodatkowych zanieczyszczeń na powierzchni za pomocą XPS. Charakterystyka STM pokazuje, jak oczekiwano (rozdział 6.2.1), względnie jednorodnie rozłożone dwuwymiarowe nano-wyspy CeOx ($d < 10$ nm). Rycina 50 c przedstawia widmo Ce3d drugiego aktywnego systemu modelowego. Widmo to wykazuje wyższą intensywność sygnału niż poprzedni system katalityczny CeOx/Pt(111). Wstawki pokazują również odpowiadającą maksymalną intensywność C1s adsorbowanego tlenku węgla (lewo) oraz wizualizację morfologii powierzchni za pomocą STM (prawo). Dalsze zmniejszenie intensywności sygnału C1s, oraz odpowiadający temu obraz STM, wskazują na wyższe pokrycie CeOx. Cotytacja CO wykazała pokrycie $\approx 0,32$ ML, co jest zgodne z badaniami STM tego systemu.



Ryc. 50: Wysokorozdzielcze monochromatyczne sygnały Ce3d-XP dla systemów modelowych CeOx/Pt(111). Wstawki pokazują odpowiednio: po lewej stronie maksymalny pik C1s-XP używany do cotytacji CO (24 L przy 300 K), a po prawej stronie typowy obraz STM powierzchni. (a) Czysta powierzchnia referencyjna Pt(111) (obraz STM: 250 x 250 nm; UBias = 0,83 V i IT = 0,220 nA). (b) System modelowy CeOx ($\Theta \approx 0,12$)/Pt(111) (obraz STM: 111 x 111 nm; UBias = 0,57 V i IT = 0,392 nA). (c) System CeOx ($\Theta \approx 0,32$)/Pt(111) (obraz STM: 120 x 120 nm; UBias = 0,54 V i IT = 0,260 nA). (d) System modelowy CeOx ($\Theta \approx 0,68$)/Pt(111) (obraz STM: 110 x 110 nm; UBias = 0,51 V i IT = 0,224 nA). Podane pokrycia CeOx pochodzą z cotytacji CO.

Spektrum Ce3d-XP w ryc. 50 d pokazuje przybliżone podwojenie ceroksydu na powierzchni (por. ryc. 50 c, d). Odpowiadające temu pomiary cotytacji CO i STM (wstawki ryc. 50 c) potwierdzają to. Cotytacja CO dała pokrycie CeOx wynoszące około 0,68 ML, a pomiary STM wykazały dwuwymiarowość nanostruktur CeOx przy porównywalnym pokryciu.

Wpływ nanostruktur CeOx na aktywność katalityczną powierzchni Pt(111) W celu ilościowego zbadania wpływu różnych submonowarstw CeOx na aktywność katalityczną czystej powierzchni Pt(111), zmierzono ciśnienie cząstkowe CO₂ podczas trwającej utleniania CO przy różnych stosunkach ciśnień cząstkowych reagentów za pomocą QMS, a następnie obliczono szybkości reakcji (patrz rozdział 5.5) i porównano je ze sobą. Wyniki tych porównawczych badań przedstawiono na ryc. 51.



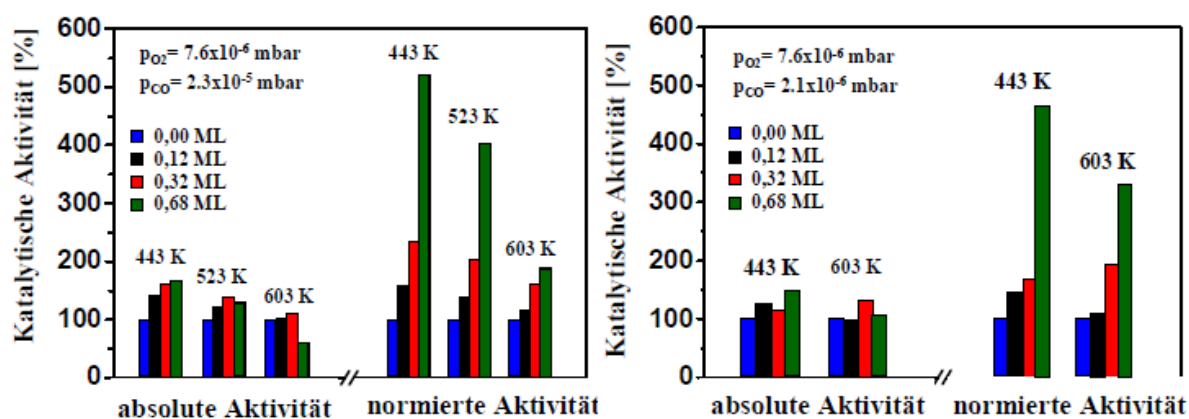
Ryc. 51: Szybkość reakcji utleniania CO do CO₂ przy stałych ciśnieniach cząstkowych reagentów jako funkcja temperatury. (a) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$; (b) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 1$ i (c) $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$. W poszczególnych wykresach niebieska krzywa odpowiada pomiarowi referencyjnemu na czystej powierzchni Pt(111) (iii), czarna odpowiada pokryciu CeOx wynoszącemu 0,12 ML (ii), czerwona przedstawia przebieg dla 0,32 ML CeOx (i), a zielona krzywa opisuje szybkość reakcji dla pokrycia CeOx wynoszącego 0,68 ML (iv). Obszary oznaczone liczbami rzymskimi (I-III) odpowiadają obszarom szczegółowo opisanym w rozdziale 6.4.1.1. Zmiana bistabilności w c) jest dokładnie badana i omawiana w rozdziale 6.4.2.

Jak już szczegółowo przedstawiono w poprzednim rozdziale (6.4.1.1), zależność szybkości reakcji od temperatury (ryc. 51) można podzielić na trzy obszary. W niskich temperaturach powierzchnia jest pokryta CO ze względu na charakter adsorpcji reagentów, co prowadzi do "zatrucia" katalitycznie aktywnej powierzchni (patrz rozdział 2.3.1). Ograniczającym etapem reakcji w tym obszarze jest adsorpcja dysocjacyjna tlenu. Dodatkowo, niewielka stała szybkości reakcji związana z temperaturą prowadzi do dalszego hamowania reakcji. Wraz ze wzrostem temperatury (obszar II) powierzchnia katalizatora staje się dostępna dla adsorpcji dysocjacyjnej tlenu ze względu na zwiększoną desorpcję CO, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji. Oprócz zwiększonej desorpcji CO, szybkość reakcji rośnie również ze względu na kinetykę podstawową (szczegóły w rozdziale 6.4.1.1). Przy wyższych temperaturach ($> 500 - 520 \text{ K}$) w obszarze II (ryc. 51) występuje zmiana szybkości reakcji w zależności od pokrycia CeOx w poszczególnych systemach modelowych CeOx/Pt(111). Ta zależność staje się jeszcze bardziej widoczna w obszarze III (ryc. 51 a, b). Na rycinach 51 a, b wyraźnie widać, że w porównaniu do czystego Pt(111) przy wyższych temperaturach i relatywnie niskim pokryciu CeOx (0,12 i 0,32 ML) szybkość reakcji jest mierzalnie zwiększona. Zatem występuje promowanie reakcji przez CeOx. Ten efekt promocii, podobnie jak obserwowany dla wyższych pokryć (0,68 ML), który prowadzi do hamowania CeOx-Nanoformacji (zmniejszenie szybkości reakcji w krzywej (iv) ryc. 51 a, b), wydaje się być niezależny od stosunku ciśnień cząstkowych reagentów. Jeśli zestaw parametrów zewnętrznych (zwłaszcza stosunek ciśnień cząstkowych reagentów) znajduje się w obszarze, w którym występują

bistabilności w szybkości reakcji, dochodzi do promowania szybkości reakcji we wszystkich badanych systemach CeOx/Pt(111) (ryc. 51 c). Szczegółowa analiza wpływu warstw nanocząstek CeOx na utlenianie CO w obszarze bistabilnym jest omówiona w rozdziale 6.4.2.

W obszarze III (ryc. 51 a, b), gdzie reakcję ogranicza adsorpcja co najmniej jednego z reagentów, tj. adsorpcja tlenu i/lub CO, wskazuje to na możliwość wpływu CeOx na zmodyfikowanie charakterystyki adsorpcji reagentów. Badanie zależności odcisnień od szybkości reakcji w obszarze III w warunkach reakcji izotermicznej mogłoby potwierdzić tę hipotezę (patrz rozdział 6.4.1.3).

Przedstawione w rycinie 51 dane wykazują temperaturowo i zależne od pokrycia CeOx promowanie katalitycznego utleniania CO na systemach modelowych CeOx/Pt(111). Rycina 52 przedstawia te zależności dla różnych punktów danych z ryciny 51 w warunkach dominacji O₂ (lewa strona) i dominacji CO (prawa strona).



Ryc. 52: Przykładowe porównanie aktywności katalitycznej poszczególnych systemów modelowych CeOx/Pt(111). Lewa strona: w warunkach dominacji CO ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$). Prawa strona: w warunkach dominacji O₂ ($p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$). Lewe słupki w każdym diagramie słupkowym przedstawiają aktywność bezwzględną, a prawe są znormalizowane do niepokrytej powierzchni Pt(111).

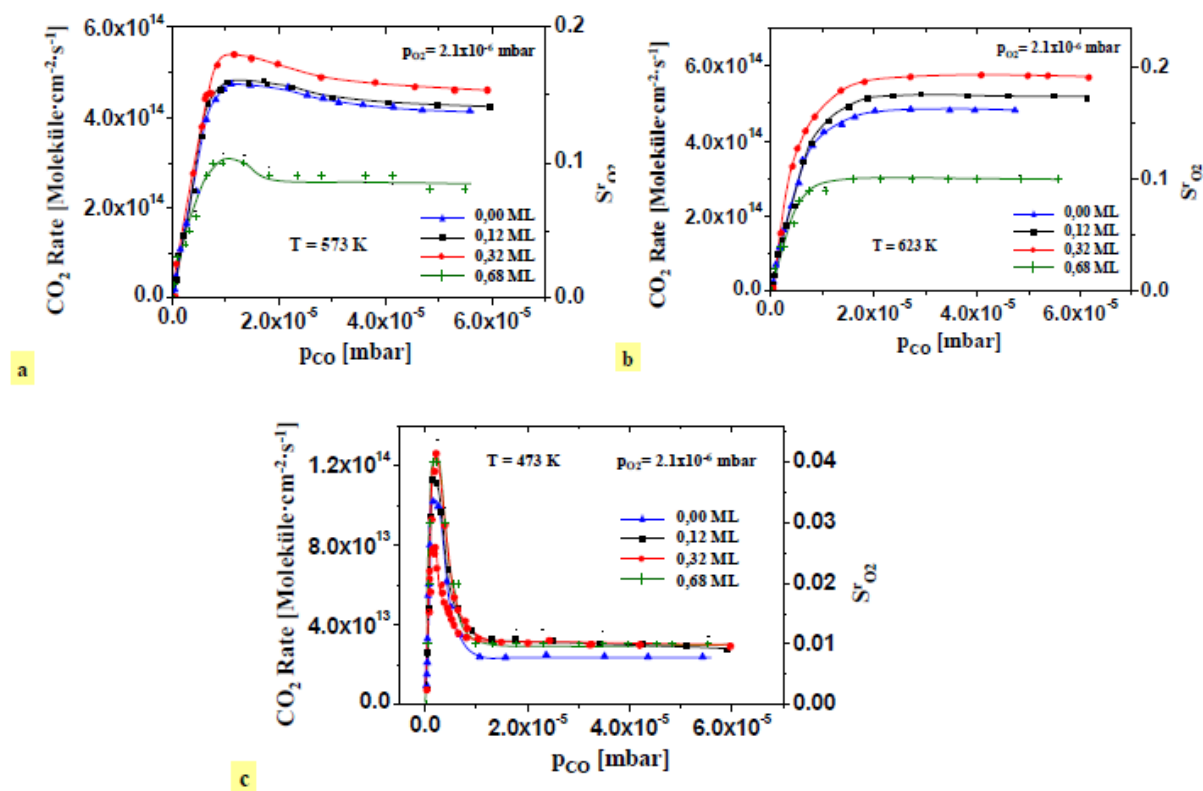
Przedstawiony wykres słupkowy pokazuje absolutną i znormalizowaną aktywność katalityczną badanych systemów względem odsłoniętej powierzchni substratu Pt(111). Znormalizowana aktywność została obliczona, ponieważ właściwa reakcja katalityczna może zachodzić tylko na odsłoniętej powierzchni Pt, ponieważ CO nie adsorbuje się na CeOx w warunkach próżniowych w wybranym zakresie temperatur [TRO02, STU96]. Przy temperaturze 443 K aktywność katalityczna rośnie wraz z rosnącym pokryciem CeOx (rysunek 52), niezależnie od ciśnienia cząstkowego reagentów (dla 0,68 ML CeOx, aktywność wynosi około 170% w przypadku nadmiaru CO i około 150% w przypadku niedoboru CO). Przy wyższych temperaturach (603 K) istnieje istotny wzrost absolutnej aktywności katalitycznej tylko dla mniejszych pokryć CeOx (0,12 i 0,32 ML). W przypadku nadmiaru CO, aktywność dla systemu CeOx ($\Theta \approx 0,68$)/Pt(111) spada nawet do około 60% wartości dla czystego Pt(111) (rysunek 52, lewa strona). Ten drastyczny spadek nie występuje w warunkach niedoboru CO (rysunek 52, prawa strona).

Znormalizowana aktywność katalityczna w odniesieniu do wolnej powierzchni Pt wykazuje efekt promocyjny we wszystkich aktywnych katalizatorach modelowych (przy 443 K, aktywność wynosi ponad 500% przy 0,68 ML CeOx) (rysunek 52). Porównanie wskazuje, że dochodzi do superpozycji promocyjnej aktywności katalitycznej wolnej powierzchni Pt(111) (prawdopodobnie poprzez zmianę

charakterystyki adsorpcji reagentów) z prostym efektem blokującym aktywną powierzchnię Pt przez nanostruktury CeOx w odwróconych systemach modelowych.

6.4.1.3 Zależność ciśnienia od reakcji w warunkach izotermicznych na różnych katalizatorach modelowych CeOx ($\Theta < 1$)/Pt(111)

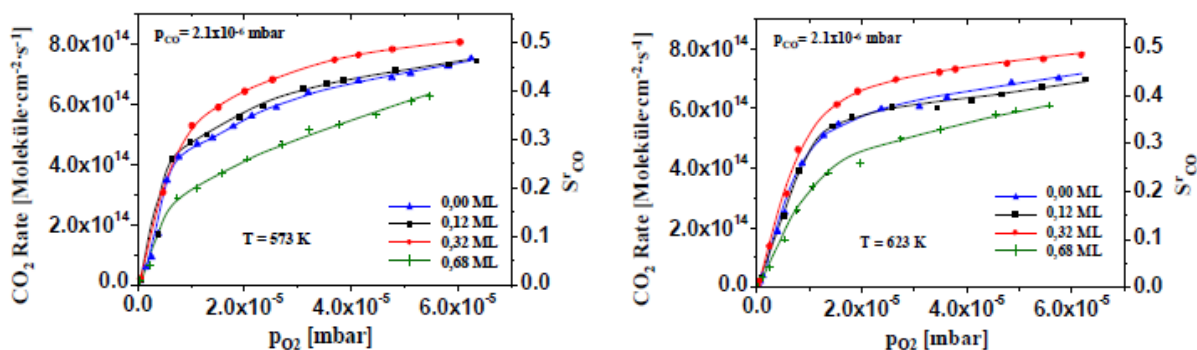
Pomiary zależności temperaturowej szybkości reakcji dla różnych odwróconych katalizatorów modelowych CeOx/Pt(111) wykazały wyraźne zmiany prędkości reakcji przy wszystkich stosowanych stosunkach ciśnienia cząstkowego reagentów. Ta główna promocja aktywności katalitycznej prawdopodobnie wynika z ceOx-owego zmienionego charakteru adsorpcji poszczególnych reagentów (CO i O₂). Wybór odpowiedniego zestawu parametrów w warunkach izotermicznych pozwala na wyciąganie wniosków na temat wpływu CeOx na adsorpcję poszczególnych reagentów na podstawie pomiarów zależności ciśnienia od szybkości reakcji. Te pomiary zależności od ciśnienia są przeprowadzane dla przykładu przy temperaturach 573 i 623 K, ponieważ przy tych temperaturach adsorpcja reagentów jest ograniczającym reakcję krokiem (patrz rozdział 6.4.1.1). Szybkość reakcji w zależności od zmiany ciśnienia CO Najpierw, przy stałym ciśnieniu cząstkowym tlenu ($p_{O_2} = 2,1 \times 10^{-6}$ mbar), badano wpływ zmiany ciśnienia cząstkowego CO w warunkach izotermicznych (573 i 623 K). Dodatkowo zmierzono zależność szybkości reakcji od ciśnienia CO i pokrycia dla porównania przy temperaturze 473 K. Wybrano tę temperaturę, ponieważ jest nieco poniżej zakresu temperatur "górnego" bistabilności (rysunek 49 lub 51 c). Również w tym zakresie adsorpcja reagentów jest istotnym etapem ograniczającym reakcję (rozdział 6.4.1.1). W rysunku 53 przedstawiono zależności szybkości reakcji od ciśnienia CO, określone za pomocą pomiarów QMS, przy stałym ciśnieniu O₂ dla utworzonych systemów CeOx/Pt(111). Jako próbka odniesienia służy również czysta powierzchnia Pt(111). Prawa oś odciętych na wykresach przedstawiają oceniane współczynniki adsorpcji tlenu r_{O_2S} wyliczone za pomocą równania (5.2) w trakcie reakcji katalitycznej.



Ryc. 53: Szybkość reakcji utleniania CO do CO₂ przy stałym ciśnieniu cząstkowym O₂ ($p_{O_2} = 2,1 \times 10^{-6}$ mbar) w warunkach izotermicznych dla różnych katalizatorów modelowych CeOx/Pt(111) w funkcji ciśnienia cząstkowego CO (niebieskie punkty danych: 0 ML CeOx, czarne punkty: 0,12 ML CeOx, czerwony wykres: 0,32 ML CeOx i zielona krzywa: 0,68 ML CeOx). (a) Zależność od CO przy 573 K, (b) przy 623 K i (c) przy 473 K.

Powyżej tego stanu równowagi adsorpcja tlenu jest ograniczająca dla reakcji. Niewielki spadek szybkości reakcji przy 573 K powyżej ciśnienia cząstkowego CO wynoszącego około 1×10^{-5} mbar jest prawdopodobnie spowodowany "zatruciem CO" powierzchni. Porównanie Fig. 53a i b pokazuje, że w przypadku systemów katalizatorów modelowych CeOx/Pt(111) o mniejszym pokryciu (0, 12 i 0,32 ML) zaobserwowano znaczne zwiększenie szybkości reakcji i współczynnika adsorpcji tlenu w porównaniu do czystego Pt(111), przy zachowaniu tych samych zewnętrznych parametrów kontrolnych (T, p_{CO} , p_{O_2}). Globalny współczynnik adsorpcji reakcji wzrasta z około 0,16 dla czystego Pt(111) przy pokryciu CeOx wynoszącym około 0,32 ML do około 0,19 przy 623 K i stężeniu cząstkowym reaktantów zgodnym ze stechiometrią (Fig. 53 b). Podobny procentowy wzrost prawdopodobieństwa adsorpcji tlenu występuje również przy 573 K. W przypadku większych pokryć CeOx, obserwuje się, jak już stwierdzono w przypadku pomiarów zależności od temperatury (Fig. 51), zmniejszenie szybkości reakcji. Szacowanie współczynnika adsorpcji tlenu dla reakcji wykazuje średni spadek o około 40% w zakresie stężeń cząstkowych powyżej stechiometrycznego mieszania reaktantów (Fig. 53 a, b). Znaczący spadek szybkości reakcji lub współczynnika adsorpcji tlenu przy 473 K i wyższych ciśnieniach CO dla wszystkich systemów katalizatorów wynika z zatrucia powierzchni przez CO. W obszarach niższych temperatur (473 K) wpływ nanowypsu CeOx na prawdopodobieństwo adsorpcji tlenu nie jest tak wyraźny. Ponadto, zgodnie z dokładnością pomiaru, prawie nie występuje zależność od pokrycia (Fig. 53 c). To może prowadzić do tego, że wpływ pokrycia CeOx w zakresie bistabilnym ($T < 523$ K, przy porównywalnych stosunkach cząstkowych CO-O₂) różni się od odpowiadającego zachowania powyżej zakresu bistabilności. Wpływ ceroksydu na zakres bistabilny reakcji zostanie bliżej zbadany i omówiony w rozdziale 6.4.2. Jednym z możliwych wyjaśnień obserwowanego zwiększenia globalnego współczynnika adsorpcji tlenu może być dodatkowe "dostarczanie tlenu" za pośrednictwem mechanizmu spilloveru tlenu z nanowypsu CeOx na reaktywne podłoże Pt(111). Analogiczna hipoteza została zaproponowana przez Bunluesina i in. w celu wyjaśnienia zaobserwowanej promocji utleniania CO na katalizatorach modelowych Pt/CeOx [BUN96]. Eksperymentalne potwierdzenie tego, dotychczas nienotowanego, spilloveru tlenu w odwróconych układach modelowych CeOx/Pt(111) jest opisane w rozdziale 6.4.1.5.

Aby wyciągnąć wnioski na temat wpływu nanowypsu CeOx na adsorpcję CO podczas trwającego utleniania CO, ciśnienie cząstkowe CO zostało utrzymane na stałym poziomie w analogicznych warunkach izotermicznych ($p_{CO} = 2,1 \times 10^{-6}$ mbar), określono szybkości reakcji i zbadano odpowiadające im współczynniki adsorpcji CO (patrz rozdział 5.6) przy zmienianiu ciśnienia cząstkowego tlenu O₂ (Fig. 54).



Ryc. 54: Szybkość reakcji utleniania CO do CO₂ przy stałym ciśnieniu cząstkowym CO ($p(\text{CO}) = 2,1 \times 10^{-6}$ mbar) w warunkach izotermicznych dla różnych modelowych katalizatorów CeOx/Pt(111) jako funkcja ciśnienia cząstkowego tlenu O₂ (niebieskie punkty danych: 0 ML CeOx, czarne punkty: 0,12 ML CeOx, czerwony wykres: 0,32 ML CeOx i zielona krzywa: 0,68 ML CeOx). Lewa strona: przy 573 K. Prawa strona: przy 623 K.

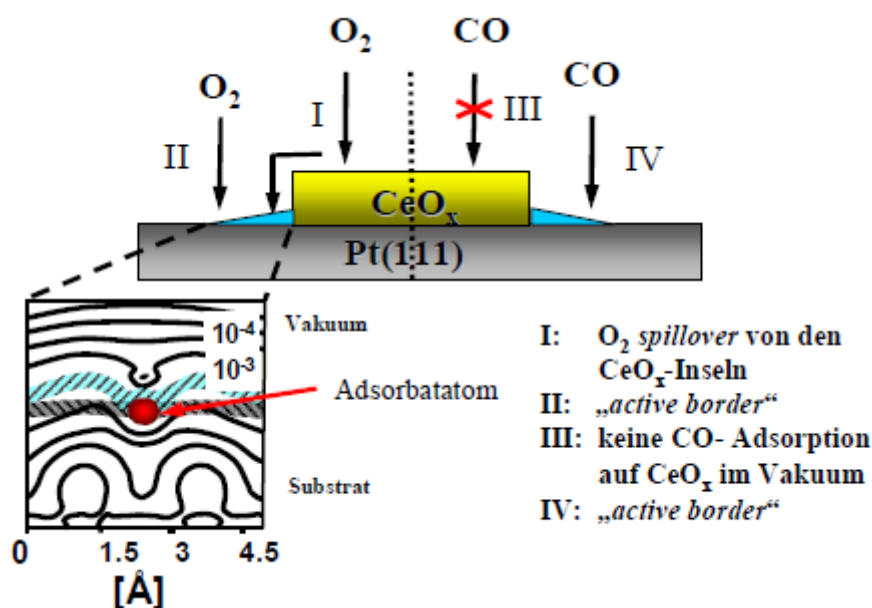
Porównanie przedstawionych na Ryc. 54 wykresów pokazuje, że ogólny przebieg krzywej jest porównywalny przy obu temperaturach (573 i 623 K). Przy niskim ciśnieniu cząstkowym O₂ szybkość reakcji wzrasta niemal liniowo. Dzieje się tak, ponieważ wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego tlenu dostępność tlenu do katalitycznej konwersji CO jest większa. Przy wyższych ciśnieniach O₂, które wiążą się z większym tymczasowym pokryciem tlenem, obserwuje się zmniejszenie wzrostu szybkości reakcji (Ryc. 54). W tym zakresie etapem kontrolującym prędkość reakcji jest adsorpcja CO na odpowiedniej aktywnej powierzchni katalitycznej. Powyższy rysunek pokazuje, że obecność nanoskalnych skupisk CeOx przy stosunkowo niskim pokryciu CeOx (0,12 i 0,32 ML) prowadzi do zwiększenia prawdopodobieństwa reakcji CO, a przy wyższym pokryciu (0,68 ML) prowadzi do zmniejszenia współczynnika adsorpcji (Ryc. 54). Ogólnie, obecność wysp CeOx prowadzi do zmniejszenia liczby wolnych miejsc adsorpcji CO, ponieważ CO nie adsorbuje się na CeOx w warunkach próżniowych [STU96, TRO02]. Niemniej jednak adsorpcja CO przy niskim pokryciu CeOx/Pt(111) w modelowych systemach (np. czerwone krzywe na Ryc. 54) jest zwiększona. Sugeruje to, że w wyniku oddziaływania CeOx-Pt w pobliżu interfejsu tlen-metal występuje (lokalne) zwiększenie współczynnika adsorpcji CO. Występuje zatem superpozycja dwóch "konkurujących" procesów istotnych podczas adsorpcji podczas katalitycznej utleniania CO na odwrotnie zorientowanych systemach CeOx/Pt(111): fizycznego blokowania miejsc adsorpcji CO przez nanoskupiska CeOx i pozornie zwiększonej adsorpcji CO w obszarze interfejsu CeOx-Pt(111). W przypadku systemu modelowego CeOx ($\Theta \approx 0,68$)/Pt(111) wydaje się dominować efekt blokady nanoskupisk CeOx, co wyjaśnia zmierzoną redukcję globalnego współczynnika adsorpcji CO (Ryc. 54, zielona krzywa).

6.4.1.4 Ogólna interpretacja wyników - Model wyjaśniający

Kinetyczne badania porównawcze między czystym Pt(111) a układami modelowymi CeOx ($\Theta < 1$) / Pt(111) dotyczące zależności temperaturowej przy stałych stosunkach częściowych ciśnień reagentów (rozdział 6.4.1.2) oraz zależności częściowego ciśnienia od szybkości reakcji w warunkach izotermicznych (rozdział 6.4.1.3) wykazały, że obecność nanostruktur CeOx prowadzi do promocji stopnia pokrycia powierzchniowego w zależności od absolutnej aktywności katalizatora. Zmiana aktywności katalizatora może być przypisana do zmiany współczynników przylegania reagentów (CO i O₂) spowodowanej przez nanowyspy CeOx. Pomiary zależności od ciśnienia w warunkach izotermicznych wykazały znaczący wzrost współczynników adsorpcji obu gazów przy stosunkowo niskim stopniu pokrycia CeOx (0,12 i 0,32 ML). Wzrost współczynnika adsorpcji tlenu był oczekiwany, ponieważ według Bunluesin et al., ze względu na wysoką afinność tlenu do ceru, jest możliwe przeniesienie tlenu z CeOx na platynę [BUN96]. W przeciwieństwie do tego, wzrost adsorpcji CO nie był oczekiwany z teoretycznego punktu widzenia, ponieważ CO nie adsorbuje się na CeOx w warunkach próżniowych [TRO02, STU96], co oznacza, że obecność cerowego tlenku powoduje zmniejszenie współczynnika przylegania CO poprzez fizyczną blokadę miejsc adsorpcji CO na powierzchni Pt(111). Szczególnie eksperymenty prowadzone przy nadmiarze tlenu (co oznacza ograniczenie reakcji przez adsorpcję CO) wskazują na rozszerzenie zakresu wynikającego z pracy Bunluesin et al.

Sformułowane wyjaśnienie promocji katalizowanej utleniania CO w obecności nośnika CeOx w układach modelowych Pt/CeOx wskazuje na możliwość rozszerzenia modelu poprzez modyfikację prawdopodobieństwa przylegania reagentów (zwłaszcza tlenku węgla) w obszarze interfejsu CeOx-Pt. Ta zmiana prawdopodobieństwa przylegania może być wynikiem modyfikacji rozkładu lokalnej gęstości elektronowej na powierzchni platyny w obszarze nanowysp CeOx. Ten dodatkowy

konceptyjny punkt wyjaśnienia jest nazywany dalej koncepcją "activ-border". Rysunek 55 przedstawia schematycznie możliwe ścieżki adsorpcji poszczególnych reagentów.



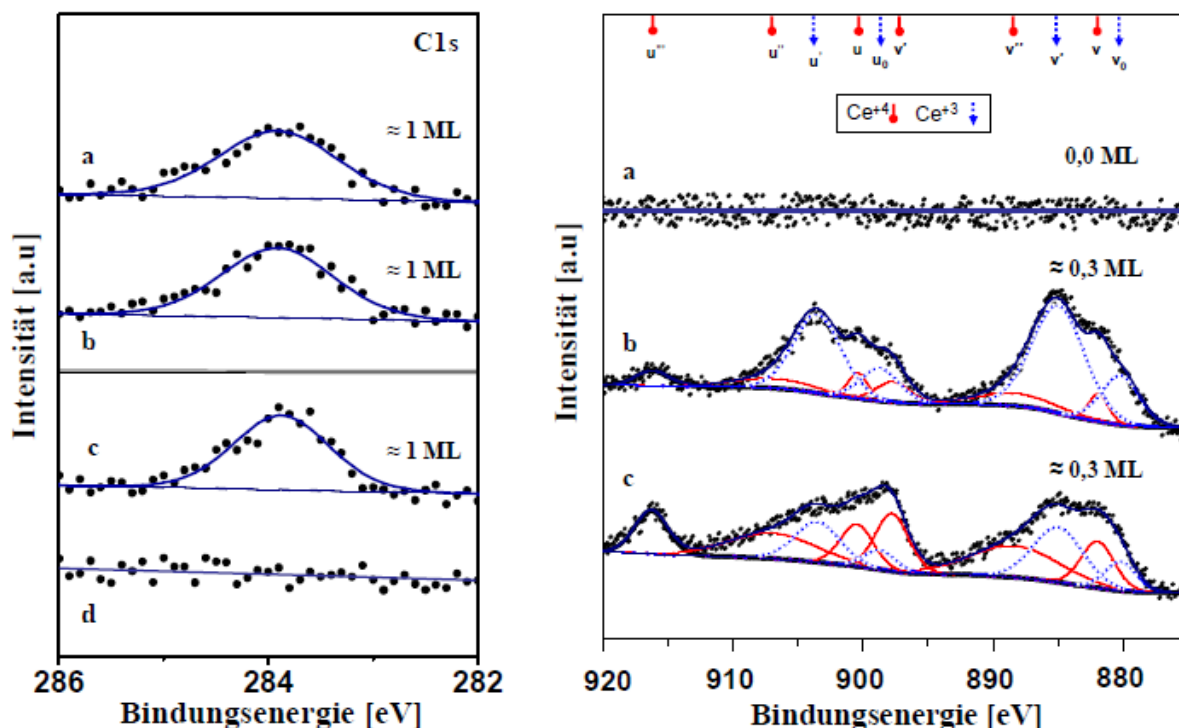
Rys. 55: Schematyczne przedstawienie efektu spilloveru i efektu active-border na adsorpcję tlenu (po lewej stronie) i adsorpcję CO (po prawej stronie) na powierzchni pokrytej nanowyspami CeO_x Pt(111). Wstawka na dole po lewej stronie obrazu została zaczerpnięta z [FEI85] i przedstawia wpływ elektropozytywnego atomu adsorbentu na lokalny rozkład gęstości elektronowej.

W lewej części rysunku 55 przedstawione są możliwe ścieżki adsorpcji tlenu. Po pierwsze, istnieje możliwość spilloveru tlenu z wysp CeO_x na platynę (Rys. 55 I). Oznacza to, że cząsteczki tlenu adsorbują się na powierzchni CeO_x , a następnie termicznie stymulowane przemieszczają się na wolną powierzchnię platyny, gdzie ulegają dysocjacji i stają się dostępne do utleniania CO [BUN96]. Po drugie, również lokalnie zwiększone prawdopodobieństwo przylegania tlenu w obszarze interfejsu CeO_x -Pt (koncepcja active-border) jest możliwością wyjaśnienia wynikającą z pomiarów (Rys. 55 II). Po prawej stronie rysunku 55 przedstawione są schematycznie potencjalne ścieżki adsorpcji tlenku węgla. Efekt spilloveru analogiczny do tlenu z nanoskupisk CeO_x na wolną powierzchnię metalu jest niemal wykluczony, ponieważ CO nie adsorbuje się na CeO_x w wybranych warunkach reakcji (p $\approx 10^{-5}$ mbar) [TRO02, STU96] (Rys. 55 III). W związku z tym koncepcja active-border pozostaje jako jedyna możliwość wyjaśnienia adsorpcji CO (Rys. 55 IV) dla zaobserwowanej promocji katalizowanej utleniania CO w eksperymentach kinetycznych w warunkach ubogich w CO. Analogiczną rolę interfejsu CeO_x -Rh dla adsorpcji CO na układzie CeO_x /Rh(111) opisali Eck i inni [ECK03]. Biorąc pod uwagę model adsorpcji CO według Blyholdera na metalach platynowych (patrz Rys. 6; [BLY64]), CeO_x musiałoby wywołać przesunięcie gęstości elektronowej w kierunku poziomego próżniowego, aby umożliwić lepsze wiązanie CO przez orbitalne $2 \Pi^*$ węgla. Prawdopodobnie spowodowałyby to zwiększoną adsorpcję CO w obszarze interfejsu CeO_x -Pt. Podsumowując, wydaje się, że w celu wyjaśnienia efektu promocji związanej z tlenkiem ceru w odwróconym układzie modelowym CeO_x /Pt(111) mogą odgrywać istotną rolę dwa efekty na poziomie atomowym. Po pierwsze, efekt spilloveru tlenu w warunkach dominacji CO, a po drugie, koncepcja active-border, która może występować jako dodatkowy efekt podczas adsorpcji tlenu w warunkach biednych w tlen. W związku z tym zaobserwowany efekt promocji podczas dominacji CO, który został przypisany zmienionej adsorpcji reagentów, w zasadzie może być superpozycją tych dwóch efektów. W przeciwieństwie do

tego, w warunkach bogatych w tlen tylko koncepcja active-border wydaje się być sensownym wyjaśnieniem wzrostu współczynnika przylegania tlenku węgla.

6.4.1.5 Eksperymentalne potwierdzenie efektu spilloveru tlenu w aktywnym katalizatorze CeOx/Pt(111) w modelowym układzie

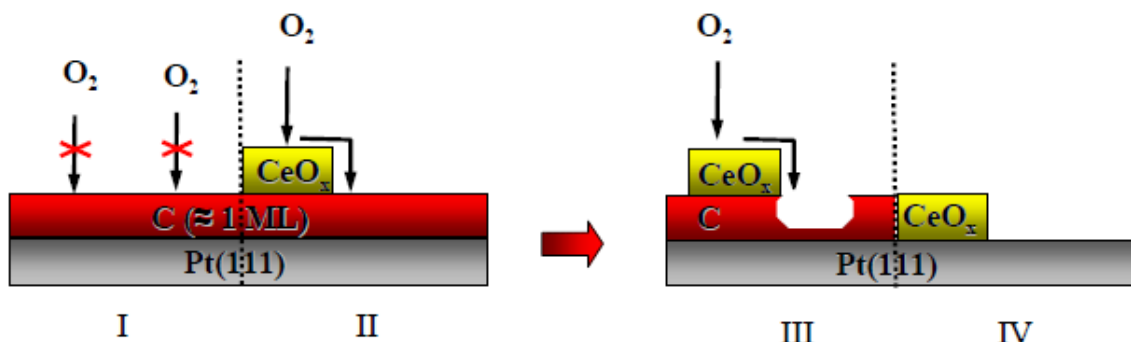
Mechanizm spilloveru tlenu z CeOx na metal platynowy w odwróconych systemach modelowych CeOx/Pt(111) nie został dotychczas eksperymentalnie potwierdzony. Stanowi on analogiczne wyjaśnienie efektu promocyjnego spowodowanego obecnością CeOx w stosunku do "normalnego" systemu modelowego Pt/CeOx [BUN96]. W następnym podrozdziale niniejszej pracy zostanie eksperymentalnie udowodniony efekt spilloveru tlenu z nanoskupisk CeOx na powierzchnię podłoża. Podstawowe badania dotyczące zachowania zanieczyszczeń na użytych powierzchniach podłoża Pt(111) i Pd(111) (rozdział 6.1) wykazały, że "gęste" warstwy węglowe ($\Theta_C \geq 1$) hamują ich utlenianie. Wynik ten może być wykorzystany do potwierdzenia eksperymentalnego mechanizmu spilloveru tlenu z nanoskupisk CeOx na podłożu. W tym celu przeprowadzono celowe segregacje węgla, aby wytworzyć "gęste" warstwy węglowe ($\Theta_C \approx 1$) i próbowano utlenić je w warunkach in situ i eks situ w atmosferze tlenu. Rycina 56 a-c (lewa strona) przedstawia widmo C1s-XP odpowiadające ≈ 1 ML.



Rys. 56: Utlenianie w warunkach in situ. Lewa strona: Spektra C1s-XP dla ≈ 1 ML węgla. (a) Bezpośrednio po segregacji węgla bez traktowania tlenem. (b) Po utlenianiu in situ (20 min; 573 K; $p_{O_2} = 8,0 \times 10^{-8}$ mbar); brak CeOx na powierzchni. (c) To samo spektrum XPS jak w (b), w ultra wysokiej próżni (UHV) po naniesieniu $\approx 0,3$ ML CeOx na powierzchnię węglową. Prawa strona: Rozdzielone i rozwinięte spektra Ce3d-XP dla naniesionego ceroksydu na powierzchnię węglową. (a) Brak ceroksydu w pierwszym etapie utleniania. (b) $\approx 0,3$ ML CeOx po naniesieniu na powierzchnię węglową. (c) To samo jak w (b) po utlenieniu węgla.

Jak można było oczekiwać (patrz Rozdział 6.1), wygenerowany film węglowy nie uległ utlenieniu (Abb. 56 a, b po lewej stronie). Oznacza to ponownie, że utlenianie węgla odbywa się za pomocą mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda, a węgiel zmniejsza adsorpcję tlenu na Pt(111) poprzez fizyczną blokadę miejsc adsorpcyjnych [SCH89]. Sygnał Ce3d-XP pokazany na Rys. 56 a po prawej stronie

jednoznacznie wskazuje na brak CeOx podczas przeprowadzanych eksperymentów utleniania. Następnie, po tych eksperymentach utleniania, na C($\Theta \approx 1$)/Pt(111)-Systemie naniesiono $\approx 0,3$ ML CeOx (Rys. 56 b po prawej stronie). Oznacza to obecność nanowysp CeOx na "gęstej" warstwie węglowej. Następnie, w analogicznych eksperymentach utleniania, ponownie podjęto próbę utleniania wytworzonego filmu węglowego (≈ 1 ML) za pomocą tlenu (20 min; 573 K; $p_{O_2} = 8,0 \times 10^{-8}$ mbar) i monitorowano go in situ za pomocą XPS. Rysildung 56 d po lewej stronie obrazuje stan systemu po ponownych eksperymentach utleniania w obecności nanowysp CeOx. Wyraźnie widać, że wcześniej nieutleniały film węglowy (Rys. 56 b po lewej stronie) mógł zostać utleniony przy identycznych parametrach utleniania. Rysildung 57 przedstawia schematycznie wynik tych badań utleniania.



Rys. 57: Schematyczne przedstawienie efektu spilloveru tlenu podczas utleniania "gęstych" filmów węglowych. (I) Pokazuje adsorpcję tlenu hamowaną przez węgiel. (II) "Efekt pompowania" CeOx podczas adsorpcji tlenu. (III) Rozpoczynające się utlenianie filmu węglowego poprzez spillover tlenu. (IV) Powstały system CeOx/Pt(111) wolny od węgla.

Te eksperymentalne badania utleniania wykazują, że obecność dobrze zdefiniowanych nanowysp CeOx sprzyja utlenianiu węgla. Poprzednio nieutleniające filmy węglowe mogą być celowo utleniane poprzez nanoszenie skupisk CeOx ($\Theta < 1$) w relatywnie łagodnych warunkach reakcji. Badania in situ-XPS wykazały ponadto, że już przy niższej temperaturze utleniania wynoszącej około 473 K doszło do znacznego utleniania węgla w systemie CeOx/C/Pt(111). Jednak utlenianie węgla przy tej niższej temperaturze nie było całkowite. Węgiel mógł być wykryty za pomocą XPS nawet po większym nasyceniu tlenem (około 1500 L). Wskazuje to na możliwość osadzenia węgla pod nanowyspami CeOx, co jest wskazówką, że CeOx znajduje się na powierzchni filmu węglowego. Przy podwyższeniu temperatury do 573 K, ze względu na większą termiczną dyfuzję cząsteczek adsorbentu, pozostałe podmonowarstwy węgla również uległy utlenieniu.