

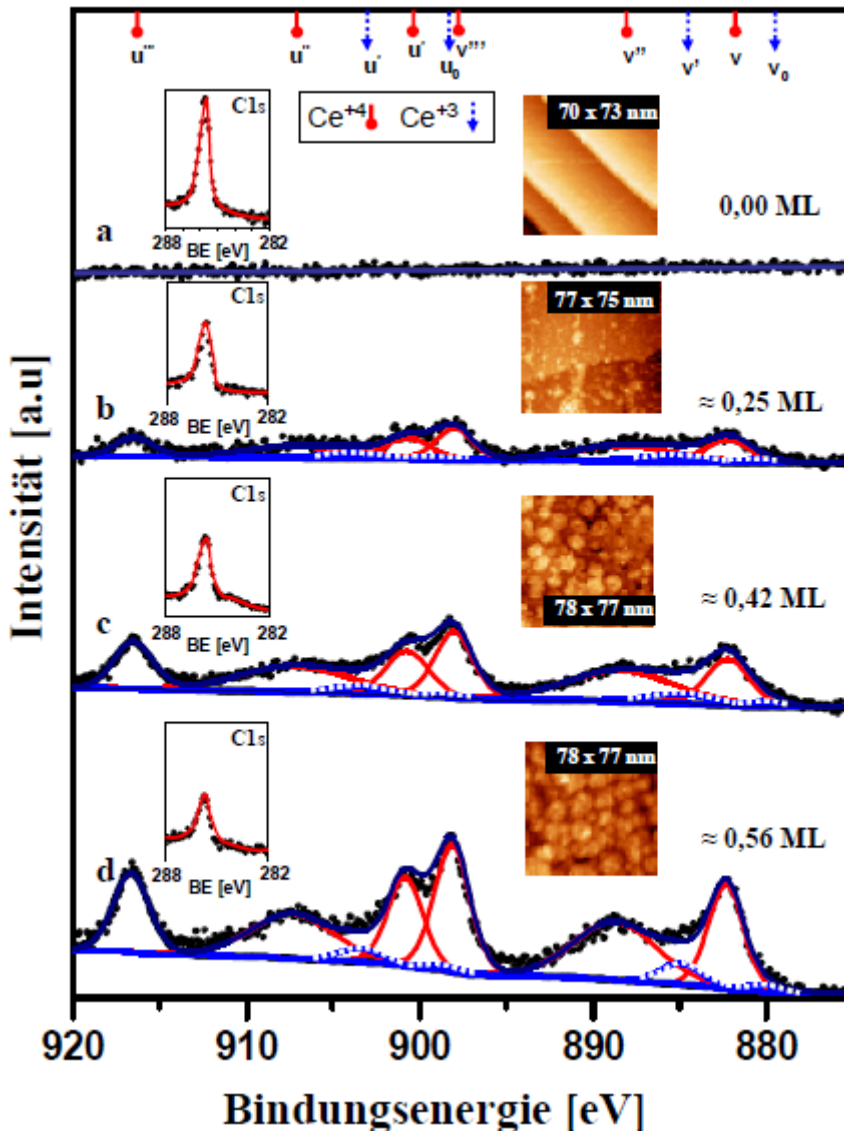
## **6.5.2 Wpływ nano-wysp ceru na katalityczną utlenianie CO na odwróconych CeOx ( $\Theta < 1$ )/Pd(111)-O-modelach katalizatorów**

### **6.5.2.1 Zależność temperaturowa szybkości reakcji przy różnych stosunkach ciśnienia cząstkowego na różnych CeOx ( $\Theta < 1$ )/Pd(111)-O-systemach modelowych**

W sekcji 6.5.1 pokazano, że tlen subsurfacyjny istotnie obniża aktywność katalityczną Pd(111) i że tworzy się nawet podczas trwającego utleniania CO w pewnych zakresach parametrów. Aby zbadać wpływ warstw nanoceru ( $\Theta < 1$ ), używany kryształ einkrystaliczny Pd(111) musi być nasycony tlenem subsurfacyjnym, zanim nanocząstki CeOx zostaną celowo osadzone na powierzchni Pd(111)-O. W ramach tej pracy tworzone są zatem dobrze zdefiniowane trójkomponentowe modele katalizatorów CeOx/Pd(111)-O i badane pod kątem ich aktywności katalitycznej. Nasycony tlenem subsurfacyjnym model Pd(111)-O służy jako próbka odniesienia w badaniach porównawczych.

Charakterystyka odwróconego układu katalizatorowego CeOx ( $\Theta < 1$ )/Pt(111)

Rysunek 74 przedstawia dane charakteryzujące system uzyskane za pomocą XPS, tytrometrii CO i STM dla odwróconego układu katalizatorowego CeOx ( $\Theta < 1$ )/Pd(111)-O.



Ryc. 74: Wysokorozdzielcze spektra rozłożone Ce3d-XP dla systemów modelowych CeOx/Pd(111)-O. Wstawki pokazują odpowiednio: po lewej stronie maksymalny pik C1s-XP używany do tytrometrii CO (24 L przy 300 K), a po prawej stronie odpowiadający obraz STM powierzchni. (a) Referencyjna powierzchnia Pd(111)-O nasycona tlenem subsurfacyjnym (obraz STM: 70 x 73 nm; UBias = 0,53 V i IT = 0,322 nA). (b) System CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O (obraz STM: 77 x 75 nm; UBias = 0,94 V i IT = 0,224 nA). (c) System CeOx ( $\Theta \approx 0,42$ )/Pd(111)-O (obraz STM: 78 x 77 nm; UBias = 0,53 V i IT = 0,224 nA). (d) System modelowy CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O (obraz STM: 78 x 77 nm; UBias = 0,52 V i IT = 0,890 nA). Podane pokrycia CeOx pochodzą z tytrometrii CO.

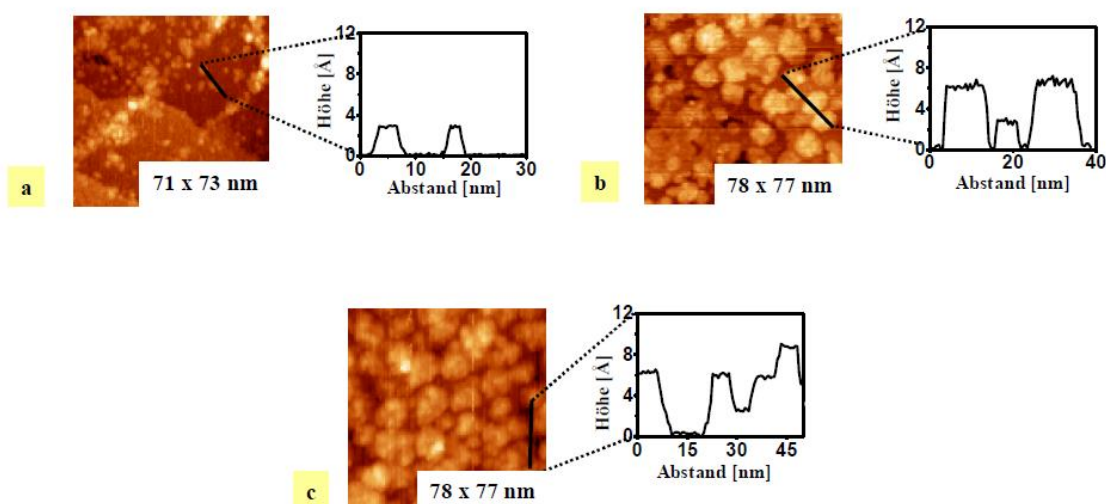
Ryc. 74a przedstawia odpowiadające dane XPS i STM dla powierzchni Pd(111)-O nasyconej tlenem subsurfacyjnym ( $\Theta_{\text{sub.oxy}} \approx 0,46$ ). Odpowiadający temu obraz STM (prawy wstawka) pokazuje gładkie tarasy oddzielone monoatomowymi stopniami (wysokość  $\approx 2,2 \text{ \AA}$ ). Lewy wstawka przedstawia zmierzone maksymalne sygnały C1s-XP dla adsorbowanego tlenku węgla, które służą jako sygnał odniesienia do tytrometrii CO w celu określenia pokrycia CeOx dla utworzonych następnie trójkomponentowych systemów CeOx/Pd(111)-O.

Na ryc. 74b przedstawiono rozłożone spektrum Ce3d-XP dla pierwszego trójkomponentowego systemu. Tytrometria CO (lewy wstawka na ryc. 74b) wykazała pokrycie CeOx około  $\approx 0,25 \text{ ML}$ . Prawy wstawka przedstawia wizualizację trójkomponentowego systemu CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O za pomocą obrazu

STM. Badania STM wykazały, że wytworzyły się dwuwymiarowe, względnie równomiernie rozmieszczone nano-wyspy CeOx (wysokość  $\approx 3 \text{ \AA}$ ). Po ponownym osadzeniu ceru (procedura szczegółowo opisana w rozdziale 5.4.2), pokrycie CeOx wzrosło do około  $\approx 0,45 \text{ ML}$  (wartość otrzymana z tytrometrii CO; lewy wstawka na ryc. 74c). Podobnie jak w przypadku systemu z niższym pokryciem CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O, CeOx ma wysoki stopień utlenienia (udział Ce<sup>+4</sup> > 85%). Charakterystyka STM systemu wykazała izotropowe rozmieszczenie wysp CeOx, które stały się częściowo trójwymiarowe (wysokość  $\approx 6 \text{ \AA}$ ). Po przeprowadzeniu badań kinetycznych na tym trójkomponentowym systemie (patrz kolejne rozdziały), pokrycie CeOx zostało dalej zwiększone. Ryc. 74d przedstawia dane XPS, tytrometrii CO i STM charakteryzujące ten odwrócony system modelowy. Określone za pomocą tytrometrii CO pokrycie CeOx wynosiło  $\approx 0,56 \text{ ML}$ . W tym systemie stan utlenienia ceru w nano-skupiskach CeOx jest również wysoki, około 90% (spektrum Ce3d-XP na ryc. 74d). Odpowiadająca charakterystyka STM pokazuje, że wytworzyły się częściowe nano-wyspy CeOx o trzykrotnie większej początkowej wysokości ( $\approx 9 \text{ \AA}$ ) (prawy wstawka na ryc. 74d). Szczegółowy opis wzrostu wysp CeOx na nasycanej tlenem subsurfacyjnym powierzchni Pd(111)-O można znaleźć w rozdziale 6.2.3.

Po charakterystyce systemów, przeprowadzono badania kinetyczne na dobrze zdefiniowanych trójkomponentowych systemach modelowych CeOx/Pd(111)-O.

### Strony 89-91



Ryc. 41: Obrazy STM ternarnych modelowych systemów katalitycznych CeOx/Pd(111)-O o odwróconej nośności dla różnych pokryć CeOx z przypisanymi profilami wysp. (a) 71 nm x 73 nm ( $\Theta \approx 0,25$ ; UBias = 0,49 V i IT = 0,890 nA). (b) 78 nm x 77 nm ( $\Theta \approx 0,45$ ; UBias = 0,53 V i IT = 0,224 nA). (c) 78 nm x 77 nm ( $\Theta \approx 0,60$ ; UBias = 0,52 V i IT = 0,890 nA).

Po pierwszym cyklu nanoszenia na powierzchnię podłoża, w warunkach wybranych doświadczalnie, tworzą się dwuwymiarowe nano-wyspy CeOx (ryc. 41a) o wysokości około 3 Å. Profil wyspy wskazuje, że średnica wyspy wynosi 5-8 nm, co jest porównywalne do CeOx nano-wysp na Pt(111) (ryc. 35). W systemie przedstawionym na ryc. 41a można również znaleźć częściowo dwuwymiarowe wyspy o większych średnicach. Pokrycie CeOx wynoszące około 0,25 ML odpowiada spodziewanemu pokryciu na podstawie wcześniej skalibrowanej szybkości nanoszenia (patrz rozdział 5.3.1). Drugi równy cykl nanoszenia prowadzi do częściowego tworzenia się trójwymiarowych wysp o podwojonej wysokości (około 6 Å), co widać na ryc. 41b. Oznacza to, że wcześniej utworzone nano-wyspy CeOx mogą pełnić rolę jądra dla wzrostu trójwymiarowych wysp. Po trzecim cyklu nanoszenia, częściowo tworzą się nanoklastry o potrójnej wysokości wysp (około 9 Å) (ryc. 41c), co sugeruje wzrost CeOx wysp według

mechanizmu Volmera i Webera na powierzchni Pd(111)-O nasyconej subsurface oxygen. Na podstawie wcześniejszej kalibracji szybkości nanoszenia, która wzrasta liniowo w czasie przy stałym strumieniu ceru, powinno się otrzymać pokrycie CeOx większe niż 1 ML. Jednak badania STM pokazują, że pokrycie CeOx wynosi około 0,6 ML, co oznacza, że około 40% powierzchni Pd(111) powinno być niepokryte.

Przeprowadzona również dla każdego systemu CO-titracja (wyniki przedstawione są w Tab. 1) potwierdziła pokrycie CeOx wynoszące około 0,56 ML dla układu ternarnego przedstawionego na ryc. 41c.

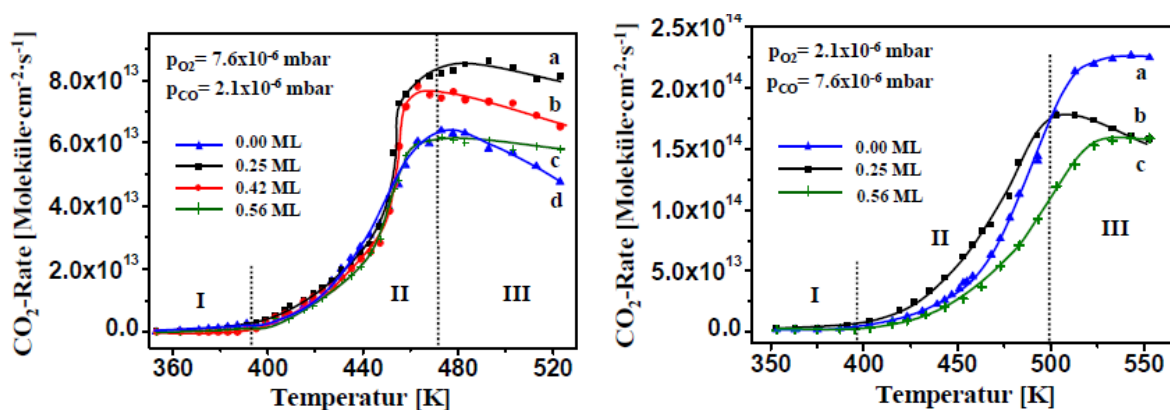
Tab. 1: Porównanie pokrycia CeOx w stworzonych systemach CeOx/Pd(111)-O, określonego za pomocą XPS, CO-titracji oraz STM. Dodatkowo podano udział Ce<sup>+4</sup> wewnątrz nanoskupisk CeOx bezpośrednio po przygotowaniu systemów ternarnych.

$\Theta_{\text{CeOx}} / \text{XPS} [\text{ML}]$	$\Theta_{\text{CeOx}} / \text{Tit} [\text{ML}]$	$\Theta_{\text{CeOx}} / \text{STM} [\text{ML}]$	Ce <sup>+4</sup> -Anteil bei 483 K
0.31	0.25	0.25	89 %
0.64	0.42	0.45	91 %
1.23	0.56	0.60	92 %

### Strony 158-169

#### Wpływ nano-wysp CeOx na aktywność katalityczną Pd(111)-O

Celem było zbadanie wpływu nano-wysp CeOx ( $\Theta < 1$ ) na katalityczną reakcję utleniania CO na powierzchni Pd(111)-O nasyconej tlenem subsurfacyjnym. Podczas reakcji na różnych systemach CeOx/Pd(111)-O, przy różnych stosunkach cząstkowych reagentów, pomiaru poddano ciśnienie cząsteczkowe CO<sub>2</sub> za pomocą QMS. Ponieważ ciśnienie cząsteczkowe CO<sub>2</sub> jest powiązane z szybkością reakcji (patrz równanie 5.1), można na jego podstawie określić szybkości reakcji dla różnych systemów modelowych i porównać je ze sobą. Wyniki tych porównawczych badań przedstawiono na ryc. 75.



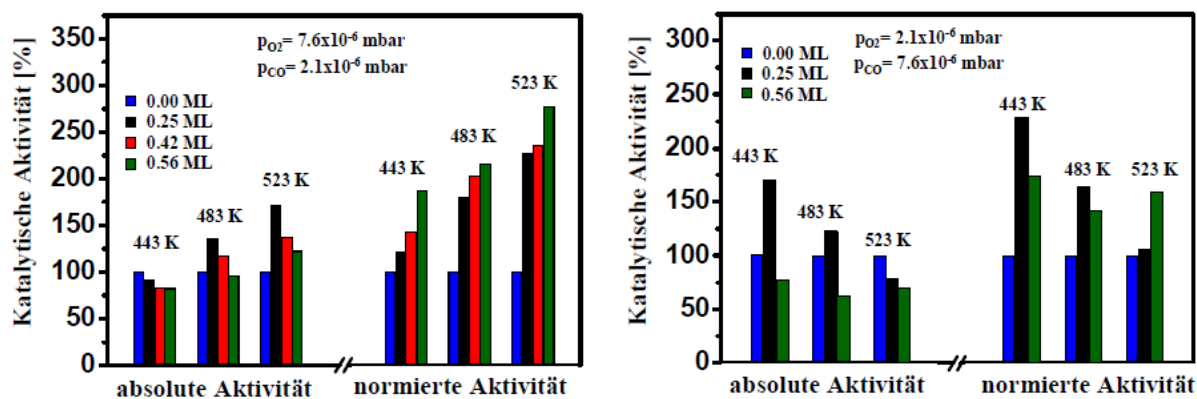
Ryc. 75: Szybkość reakcji utleniania CO do CO<sub>2</sub> na utworzonych systemach CeOx/Pd(111)-O w funkcji temperatury przy stałych ciśnieniach cząstkowych reagentów. Lewa strona: dla  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$ . Prawa strona: dla  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$ . W poszczególnych wykresach niebieska krzywa odpowiada pomiarom referencyjnym na czystym Pt(111) (a), czarna krzywa odpowiada CeOx-Bedeckung około  $\approx 0,25$  ML (b), czerwona krzywa przedstawia przebieg dla CeOx-Bedeckung około  $\approx 0,42$  ML (c lewa strona), a zielona krzywa opisuje szybkość reakcji dla CeOx-Bedeckung około  $\approx 0,56$  ML (d lewa strona lub c prawa strona). Obszary oznaczone cyframi rzymskimi (I-III) odpowiadają tym opisanym w rozdziale 6.4.1.1 i są krótko omówione w tekście następnym.

Krzywe reakcji mogą być podzielone na trzy obszary, analogicznie do zależności temperaturowych reakcji utleniania CO na homologicznych modelowych układach CeOx/Pt(111) (patrz rozdział 6.4.1.1). Przy niskich temperaturach (obszar I), ze względu na różne charakterystyki adsorpcji CO i tlenu, powierzchnia jest nasycana CO, co prowadzi do całkowitego zahamowania reakcji. W tym obszarze ograniczającą reakcję jest dysocjacyjna adsorpcja O<sub>2</sub> [ERT69]. Wraz ze wzrostem temperatury (obszar II), powierzchnia układu staje się ponownie dostępna do dysocjacyjnej adsorpcji tlenu dzięki termicznemu wytrącaniu CO, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji. Ponadto, kinetyczne hamowanie reakcji maleje wraz ze wzrostem temperatury, co również przyczynia się do wzrostu szybkości reakcji w tym obszarze. Ponadto, "inicjacja reakcji" następuje przy porównywalnych temperaturach na wszystkich aktywnych katalizatorach powierzchniowych, co wskazuje, że nano-wyspy CeOx nie mają znaczącego wpływu na "punkt zapłonu" reakcji. W warunkach reakcji dominowanych przez tlen (rys. 75 po lewej stronie), w niższym zakresie temperatur obszaru II nie zaobserwowano istotnego wpływu ceroksydu na szybkość reakcji.

Przy wyższych temperaturach (> 450 K) obserwuje się zależność między stopniem pokrycia CeOx a szybkością reakcji przy tym stosunku cząstkowym substratów. Dla układów o niższym stopniu pokrycia CeOx ( $\approx 0,25$  i  $0,42$  ML) obserwuje się wzrost szybkości reakcji w porównaniu do nasycanego systemu Pd(111)-O. W przeciwieństwie do tego, nie zaobserwowano znaczących zmian w szybkości reakcji dla odwróconego systemu CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O. Przy dalszym wzroście temperatury (obszar III) wcześniej zaobserwowany efekt promocyjny nano-wysp CeOx jest jeszcze bardziej widoczny dla odwróconych katalizatorów modelowych CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O i CeOx ( $\Theta \approx 0,42$ )/Pd(111)-O (rys. 75 po lewej stronie). Ponieważ w tym obszarze reakcję ogranicza adsorpcja substratów, zaobserwowany efekt promocyjny (analogiczny do układu CeOx/Pt(111)) można wyjaśnić tylko poprzez modyfikację prawdopodobieństw adsorpcji substratów związanych z CeOx. To samo dotyczy również zaobserwowanego efektu promocyjnego szybkości reakcji odwróconego systemu CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O przy wyższych temperaturach powierzchniowych (> 500 K) (rys. 75 d po lewej stronie). Pozorny efekt hamowania obserwowany przy niższych temperaturach powierzchniowych dla około  $0,56$  ML CeOx w systemie CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O jest wynikiem superpozycji dwóch konkurencyjnych efektów (szczególnie rys. 75 c po prawej stronie). Superponowanie fizycznego efektu blokady nano-wysp CeOx na aktywnej powierzchni katalizatora Pd(111), co prowadzi do zmniejszenia szybkości reakcji (rozdział 6.4.1.2), oraz domniemane zwiększenie prawdopodobieństwa adsorpcji substratów związane z CeOx, które w przeciwnym razie powinno prowadzić do promocji utleniania CO. Ta superpozycja obu efektów ma również miejsce w przypadku systemów CeOx/Pd(111) o niższym stopniu pokrycia. Jednak efekt blokady ceroksydu jest mniej wyraźny w tych systemach ze względu na niższe pokrycie CeOx (porównaj rys. 75 po prawej stronie).

Dane przedstawione na rysunku 75 pokazują, że efekt promocji nano-skupisk CeOx zależy zarówno od temperatury, jak i od stopnia pokrycia CeOx. Rysunek 76 obrazuje te zależności na przykładzie różnych punktów danych z rysunku 75 w warunkach dominacji O<sub>2</sub> (lewa strona) i CO (prawa strona).

Przedstawiony wykres słupkowy pokazuje absolutną aktywność katalityczną oraz aktywność znormalizowaną do niepokrytej powierzchni Pd(111)-O dla badanych systemów CeOx/Pd(111)-O w porównaniu. Aktywność znormalizowana została obliczona w celu uwzględnienia fizycznej blokady nano-skupisk CeOx, ponieważ ze względu na zanedbywalne adsorpcje CO na CeOx w warunkach próżniowych [TRO02, STU96], katalityczne utlenianie CO zachodzi tylko na niepokrytej powierzchni Pd(111)-O.



Rys. 76: Przykładowe porównanie aktywności katalitycznej poszczególnych systemów modelowych CeOx/Pd(111)-O. Lewa strona: w warunkach dominacji O<sub>2</sub> ( $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$ ). Prawa strona: w warunkach dominacji CO ( $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$ ). Lewe słupki w każdym wykresie słupkowym pokazują absolutną aktywność katalityczną, a prawe słupki pokazują aktywność znormalizowaną do niepokrytej powierzchni Pd(111)-O.

W warunkach reakcji dominującej pod wpływem O<sub>2</sub> (rysunek 76 po lewej stronie) obserwuje się spadek zmierzonej aktywności katalitycznej przy 443 K wraz ze wzrostem pokrycia CeOx. Po znormalizowaniu bezwzględnej aktywności do niepokrytej powierzchni substratu Pd(111)-O staje się jasne, że obecność ceru oksydowego promuje aktywność dostępnej powierzchni substratu dla reakcji we wszystkich systemach CeOx/Pd(111)-O, przy czym efekt promocyjny wzrasta wraz z pokryciem CeOx. Znormalizowana aktywność wzrasta w porównaniu do systemu Pd(111)-O nasyconego tlenem podpowierzchniowym na około 190% dla odwróconego katalizatora modelowego CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O. Ta ogólna tendencja jest obserwowana dla całego badanego zakresu temperatur. Przy wyższych temperaturach powierzchniowych (np. 523 K) obserwuje się nawet wzrost bezwzględnej (zmierzonej) aktywności katalitycznej zależny od pokrycia CeOx. Widać, że największą szybkość reakcji zaobserwowano dla nisko pokrytego odwróconego systemu CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O (około 150% aktywności nasyconego systemu Pd(111)-O).

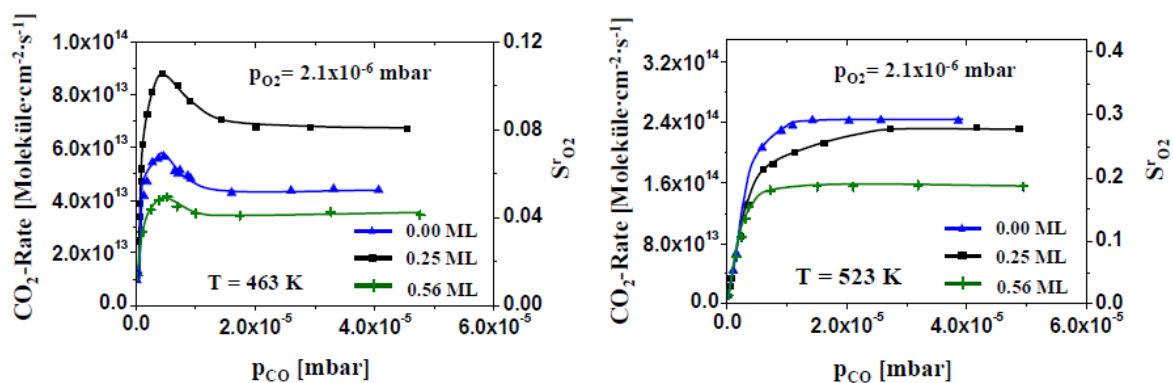
W porównaniu do tego, w przypadku obszaru parametrów reakcji dominowanego przez CO (rysunek 76 po prawej stronie), zależność między pokryciem CeOx a aktywnością katalityczną systemów CeOx/Pd(111)-O jest ciągła. Największy wpływ nanowysp CeOx na aktywność katalityczną zaobserwowano przy niskich temperaturach (443 K) i niskim pokryciu CeOx (ok. 0,25 ML) (wzrost bezwzględnej aktywności do ok. 175%). Wyższe pokrycie CeOx (ok. 0,25 ML) prowadzi, przy tych samych warunkach reakcji, do zmniejszenia zmierzonej aktywności do ok. 75% aktywności systemu Pd(111)-O nasyconego. Przy temperaturach < 523 K znormalizowana aktywność katalityczna również osiąga maksimum przy niskim pokryciu CeOx (około 230% przy 443 K). Dopiero przy temperaturach  $\geq 523$  K obserwuje się zależność między pokryciem CeOx a promocją reakcji porównywalną do obszaru parametrów reakcji dominowanych przez O<sub>2</sub>. Oznacza to, że efekt promocyjny nanostruktur CeOx na powierzchni Pd(111)-O nasyconej tlenem podpowierzchniowym również zależy od stosunku ciśnienia czynników reakcji. Ten efekt jest znacznie bardziej wyraźny w przypadku trójskładnikowych odwróconych systemów modelowych CeOx/Pd(111)-O niż w przypadku porównywalnych aktywnych katalizatorów CeOx/Pt(111) (porównaj rozdział 6.4.1.2).

### 6.5.2.2 Zależność od ciśnienia szybkości reakcji w warunkach izotermicznych na różnych modelowych katalizatorach CeOx/Pd(111)-O

Pomiary zależności temperaturowej szybkości reakcji dla różnych odwróconych modelowych katalizatorów CeOx/Pd(111)-O wykazały wyraźne zmiany szybkości reakcji związane z obecnością

nanowyp  $\text{CeOx}$  w wybranych obszarach parametrów reakcji. Obserwowany efekt promocji nanowypów  $\text{CeOx}$  może być prawdopodobnie przypisany do zmian charakterystyk adsorpcyjnych reagentów wynikających z obecności  $\text{CeOx}$  (podobnie jak obserwowano w przypadku analogicznych systemów  $\text{CeOx}/\text{Pt}(111)$ ). Poprzez odpowiedni dobór parametrów reakcji w warunkach izotermicznych, można wyciągnąć wnioski na temat wpływu  $\text{CeOx}$  na charakterystykę adsorpcji  $\text{O}_2$  lub  $\text{CO}$  poprzez pomiary zależności szybkości reakcji od ciśnienia na różnych modelowych systemach  $\text{CeOx}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ . Eksperymentalne badania zależności szybkości reakcji od ciśnienia są przeprowadzane przykładowo przy temperaturach 463 K i 523 K, ponieważ w tej zakresie temperatur reakcją decydującym etapem jest adsorpcja reagentów (patrz rozdział 6.5.2.1).

Reakcja w zależności od zmiany ciśnienia  $\text{CO}$  Najpierw, przy stałym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  ( $p(\text{O}_2) = 2,1 \times 10^{-6}$  mbar), zmienia się ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}$  w warunkach izotermicznych (463 i 523 K). Rysunek 77 przedstawia zależności uzyskane z pomiarów QMS. Jako próbki odniesienia użyto saturowanego tlenem podpowierzchniowego systemu  $\text{Pd}(111)\text{-O}$ . Oś po prawej stronie wykresów przedstawia prawdopodobieństwa wiązania tlenu ( $r_{\text{O}_2}$ ), oszacowane za pomocą równania (5.2), podczas katalitycznej utleniania  $\text{CO}$  na badanych układach modelowych.



Rys. 77: Reakcja utleniania  $\text{CO}$  do  $\text{CO}_2$  przy stałym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  ( $p(\text{O}_2) = 2,1 \times 10^{-6}$  mbar) w warunkach izotermicznych dla różnych modelowych katalizatorów  $\text{CeOx}/\text{Pd}(111)$  w zależności od ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}$  (niebieskie punkty: 0 ML  $\text{CeOx}$ , czarne punkty: 0,25 ML  $\text{CeOx}$ , zielona krzywa: 0,56 ML  $\text{CeOx}$ ). Lewa strona: Zależność od  $\text{CO}$  przy 463 K. Prawa strona: Zależność od  $\text{CO}$  przy 523 K.

Generalnie obserwuje się wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}$ . Wyższe ciśnienie  $\text{CO}$  oznacza większą ilość  $\text{CO}$  dostępnego do katalitycznej przemiany w  $\text{CO}_2$  na powierzchni z adsorbowanym tlenem, co wyjaśnia obserwowany wzrost szybkości reakcji. Porównanie zależności (Rys. 77 lewa strona) pokazuje, że niewielkie pokrycie  $\text{CeOx}$  ( $\approx 0,25$  ML) przy 463 K prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji (przy stechiometrycznym stosunku ciśnienia cząstkowego reagentów  $\approx 160\%$ ), co można wyjaśnić  $\text{CeOx}$ -zależnym wzrostem współczynnika adsorpcji tlenu na powierzchni  $\text{CeOx}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ . W przeciwieństwie do tego, zwiększenie pokrycia  $\text{CeOx}$  do  $\approx 0,56$  ML prowadzi do istotnego zmniejszenia szybkości reakcji i współczynnika adsorpcji tlenu ( $\approx 70\%$  przy stechiometrycznym stosunku reagentów). To pokryciowe zależne zmniejszenie szybkości reakcji wynika z fizycznego blokowania miejsc adsorpcji  $\text{CO}$  przez nanowyspy  $\text{CeOx}$  (oparte na [TRO02, STU96]). To blokowanie miejsc adsorpcji jest procesem przeciwdziałającym obserwowanej promocji zależnej od  $\text{CeOx}$  (porównaj czarne i niebieskie zależności na Rys. 77 lewa strona), który występuje we wszystkich systemach  $\text{CeOx}/\text{Pd}(111)\text{-O}$ . Jednak stopień tego efektu wzrasta wraz ze wzrostem pokrycia  $\text{CeOx}$ , co ostatecznie prowadzi do zmniejszenia bezwzględnej szybkości reakcji.

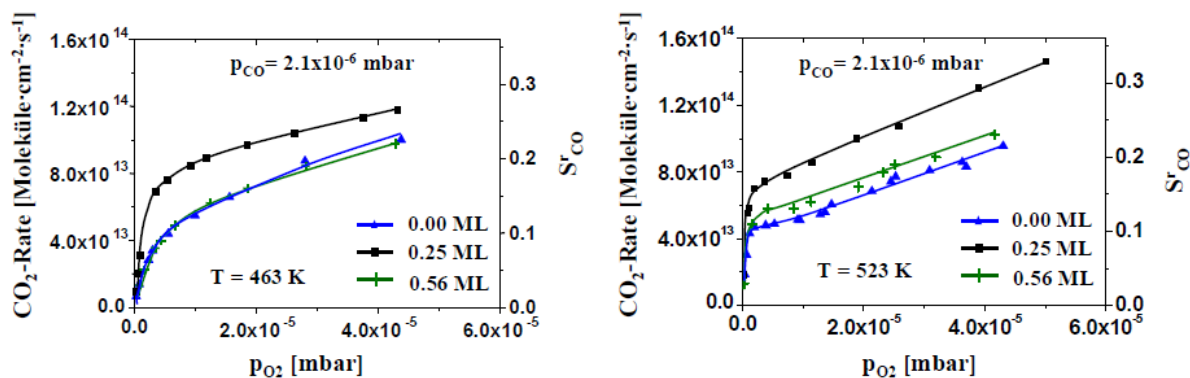
Przy niższych temperaturach powierzchni (np. 463 K) dalsze zwiększanie ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}$  ( $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) >$  stosunek stechiometryczny) we wszystkich badanych systemach skutkuje spadkiem szybkości reakcji (Rys. 77 lewa strona). Wskazuje to na tworzenie się hamującej fazy powierzchniowej

CO, która przy dalszym wzroście ciśnienia cząstkowego CO mogłaby doprowadzić do niemalże zatrucia powierzchni CO. Jednak temu procesowi zatrucia przeciwdziała zasadniczo termicznie wywołana desorpcja CO, co może wyjaśniać powstawanie obserwowanych płaskich obszarów na wykresach (Rys. 77 lewa strona).

Jednym z możliwych wyjaśnień wzrostu średniego współczynnika adsorpcji tlenu w nisko pokrytym systemie CeOx/Pd(111)-O ( $\Theta \approx 0,25$ ) może być analogiczny efekt przenoszenia tlenu z nanowypsu CeOx na katalitycznie aktywną powierzchnię Pd(111)-O, podobny do efektu spillover obserwowanego w systemie CeOx/Pt(111) (patrz Rozdział 6.4.1.5). Podobny efekt został wcześniej postulowany przez Bunluesin i in. dla nośnikowych katalizatorów Pt/CeOx [BUN96]. Można także wykorzystać podejście oparte na granicy aktywnej (active-border approach) oparte na pracach Feibelman i in. [FEI85] do wyjaśnienia zwiększonej adsorpcji tlenu.

Przy wyższych temperaturach (523 K) nie można zaobserwować maksimum w pomiarach zależności od ciśnienia (Rys. 77 prawy panel). Porównanie poszczególnych krzywych pokazuje, że w tej temperaturze efekt blokady spowodowany przez podpowierzchniowe warstwy CeOx przeważa we wszystkich badanych systemach CeOx/Pd(111)-O, co prowadzi do mierzalnego zmniejszenia szybkości reakcji we wszystkich systemach. Zgodnie z oczekiwaniami, ten efekt wzrasta wraz z większym pokryciem CeOx.

Szybkość reakcji przy zmienności ciśnienia tlenu Aby wnioskować o wpływie nanowypsu CeOx na adsorpcję CO podczas trwającej reakcji utleniania CO, zmieniono ciśnienie cząstkowe tlenu przy stałym ciśnieniu cząstkowym CO ( $p(\text{CO}) = 2,1 \times 10^{-6}$  mbar) w warunkach izotermicznych i zmierzono ciśnienie cząstkowe CO<sub>2</sub> powstałego dwutlenku węgla za pomocą QMS. Następnie określono odpowiadające wartości szybkości reakcji i współczynnika adsorpcji CO według równań (5.1) i (5.2). Rysunek 78 przedstawia zależność szybkości reakcji od ciśnienia cząstkowego tlenu przy temperaturach 463 i 523 K. Oś prawą na wykresach przedstawia współczynniki adsorpcji CO w trakcie reakcji utleniania.



Rys. 78: Szybkość reakcji utleniania CO do CO<sub>2</sub> przy stałym ciśnieniu cząstkowym CO ( $p(\text{CO}) = 2,1 \times 10^{-6}$  mbar) w warunkach izotermicznych dla różnych modelowych katalizatorów CeOx/Pd(111)-O jako funkcja ciśnienia cząstkowego CO (niebieskie punkty danych: 0 ML CeOx, czarne punkty: 0,25 ML CeOx, zielona krzywa: 0,56 ML CeOx). Lewa strona: zależność od CO przy 463 K. Prawa strona: zależność przy 523 K.

Podstawowy przebieg krzywych jest porównywalny dla wszystkich aktywnych katalizatorów modelowych przy badanych temperaturach (463 K i 523 K) (rys. 78). Początkowo szybkość reakcji wzrasta liniowo wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego O<sub>2</sub>, ponieważ większe stężenie tlenu w fazie gazowej zapewnia więcej tlenu do utleniania CO. Jednak przy wyższych ciśnieniach cząstkowych tlenu, co wiąże się z większym czasowym pokryciem powierzchni modelowego katalizatora tlenem, obserwuje się zmniejszenie tempa wzrostu szybkości reakcji. W tym zakresie etapem decydującym o prędkości reakcji jest adsorpcja CO na aktywnej powierzchni katalizatora. Rysunek 78 pokazuje, że



promocja reakcji jest zależna od pokrycia CeOx. Ten efekt jest najbardziej wyraźny przy niskim pokryciu CeOx ( $\approx 0,25$  ML). Promocja w tym zakresie parametrów jest uzasadniona zwiększeniem współczynnika reakcji CO spowodowanym przez CeOx (średnio o około 150% dla  $\Theta_{\text{CeOx}} \approx 0,25$  ML przy 463 K). W ogólności obecność nanoklastrów CeOx prowadzi do zmniejszenia dostępnych miejsc adsorpcji CO, ponieważ CO nie adsorbuje się na CeOx w warunkach próżniowych [STU96, TRO02]. Jednak zależności przedstawione na rysunku 78 pokazują, że adsorpcja CO jest zwiększona przez nanoklastry CeOx. Sugeruje to, że w pobliżu interfejsu CeOx-Pd występuje wzmocniona lokalna adsorpcja CO, analogicznie do systemu homologicznego CeOx/Pt(111). W rezultacie w tych warunkach występuje superpozycja dwóch konkurencyjnych efektów: inhibicyjnego efektu blokady nanoklastrów CeOx i zwiększonej lokalnej prawdopodobieństwa adsorpcji tlenu węgla, spowodowanej oddziaływaniem CeOx-Pd, co prowadzi do wzrostu szybkości reakcji. Przy wyższym pokryciu CeOx ( $\approx 0,56$  ML) udział efektu blokady CeOx jest większy, co prowadzi do zbliżenia zmierzonej szybkości reakcji do początkowej szybkości systemu Pd(111)-O (rys. 78).

### 6.5.2.3 Ogólna interpretacja wyników - Model wyjaśniający

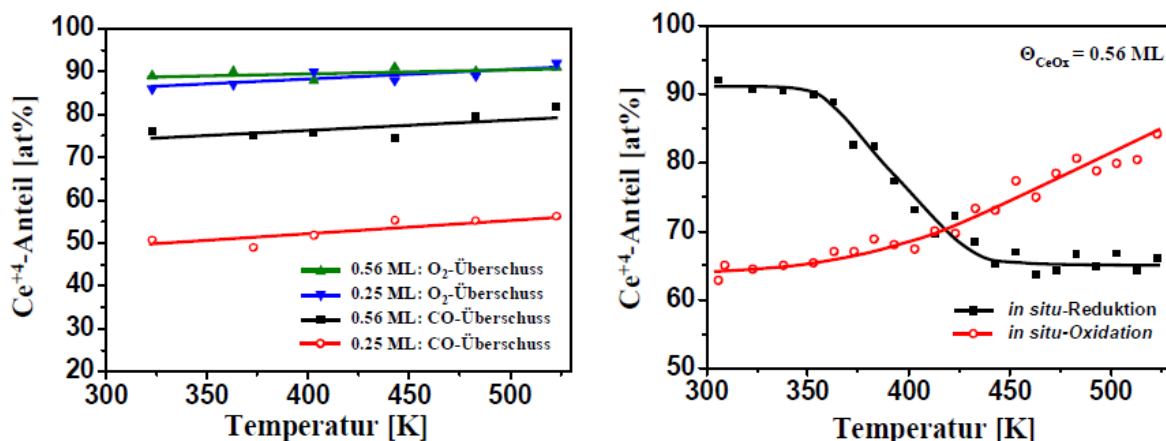
Obserwowany promocyjny efekt zależny od pokrycia CeOx wynika z ceo-ozależnych zmian charakterystyk adsorpcji reagentów (O<sub>2</sub> i CO). Analogicznie do wprowadzonego w rozdziale 6.4.1.4 modelu wyjaśniającego obserwowany efekt promocji utleniania CO przez nano-wyspy CeOx w homologicznych systemach modelowych CeOx/Pt(111), należy uwzględnić dwa efekty. Zwiększone adsorbowanie tlenu (rozdział 6.5.2.2) można wyjaśnić zarówno przez spillover tlenu z nanowysp CeOx na powierzchnię podłoża Pd(111), jak i przez koncepcję active-border. Oznacza to, że tlen jest adsorbowany w większej ilości na wyspach CeOx (molekularnie) i jest transportowany poprzez dyfuzję na powierzchni nanoklastrów do aktywnej powierzchni katalizatora Pd(111)-O, gdzie ulega dysocjacji i może być wykorzystywany w katalitycznej konwersji CO (efekt spillover tlenu). Ten efekt został po raz pierwszy zaproponowany przez Bunluesin i in. w 1996 roku dla katalitycznej utleniania CO na modelowych katalizatorach Pt/CeOx [BUN96] i eksperymentalnie potwierdzony w ramach tej pracy dla odwróconego systemu CeOx/Pt(111) (rozdział 6.4.1.5). Dodatkowym możliwym wyjaśnieniem może być wykorzystanie koncepcji active-border opartej na wynikach Feibelman i in. [FEI01]. Silna interakcja między CeOx a powierzchnią Pd(111) w obszarze interfejsu CeOx-Pd prowadzi do modyfikacji lokalnej gęstości elektronów, co z kolei może prowadzić do lokalnego zwiększenia adsorpcji tlenu (patrz rozdział 6.4.1.4). Nie można wykluczyć superpozycji tych dwóch efektów. W celu wyjaśnienia ceo-ozależnego zwiększenia prawdopodobieństwa adsorpcji CO, analogicznego do efektu spillover tlenu, prawie można wykluczyć adsorpcję CO na CeOx w warunkach próżniowych [STU96, TRO02]. Powoduje to, że zwiększenia współczynnika adsorpcji CO (rozdział 6.5.2.2) wydaje się można wyjaśnić tylko za pomocą koncepcji active-border.

Redukcja bezwzględnej szybkości reakcji przy wyższych pokryciach CeOx wynika z opisanego wcześniej efektu blokady nanoklastrów CeOx na reaktywnej powierzchni Pd(111)-O. Ten "konkurujący" proces prowadzi do zmniejszenia miejsc adsorpcji CO na powierzchni Pd(111). Wraz ze wzrostem pokrycia CeOx wzrasta wpływ tego efektu, co prowadzi do obserwowanej redukcji szybkości reakcji w badanych zakresach parametrów. Szczegółowe analizy modelu wyjaśniającego można znaleźć w rozdziale 6.4.1.4.

### 6.5.2.4 Badania in situ XPS dotyczące zachowania redoks CeOx-Nanoklastrów podczas katalitycznej utleniania CO na modelowych układach CeOx/Pd(111)-O

Analogicznie do badań redoks in situ na modelowych katalizatorach CeOx/Pt(111), po uzyskaniu danych kinetycznych całkowite ciśnienie reagentów zostało zmniejszone przy zachowaniu odpowiedniego stosunku ciśnienia cząstkowego. Ciśnienie zostało zmniejszone do następujących wartości dla badań XPS: nadmiar CO:  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$ ;  $p(\text{CO}) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-5}$  mbar, oraz nadmiar O<sub>2</sub>:  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$ ;  $p(\text{CO}) = 2,5 \times 10^{-8}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar. Rysunek

79 przedstawia wyniki badań in situ XPS dotyczących zachowania redoks nanowypsc CeOx w utworzonych modelowych układach CeOx/Pd(111)-O



Rys. 79: Zależność udziału Ce<sup>4+</sup> w nanoklastrach CeOx, wyznaczona na podstawie pomiarów in situ XPS, w zależności od temperatury. Lewa strona: w warunkach zbliżonych do reakcyjnych. Wszystkie punkty danych zostały zebrane przy zachowaniu stosunków ciśnienia cząstkowego reagentów (nadmiar CO (czerwone i czarne punkty):  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 3$ ;  $p(\text{CO}) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-8}$  mbar; nadmiar O<sub>2</sub> (zielone i niebieskie punkty):  $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) \approx 0,3$ ;  $p(\text{CO}) = 2,5 \times 10^{-8}$  mbar,  $p(\text{O}_2) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar). Prawa strona: przedstawia tę samą zależność w warunkach czysto redukujących ( $p(\text{CO}) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar) i czysto utleniających ( $p(\text{O}_2) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar).

Do celów szczegółowych badań, ze względu na relatywnie niskie pokrycie w porównaniu do homologicznych systemów oraz dobrej proporcji sygnału do szumu dla sygnału Ce3d XP (patrz np. Ryc. 74d), wybrano system CeOx/Pd(111)-O o najwyższym pokryciu CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ ). Pomiar każdego punktu danych został wykonany w warunkach izotermicznych w ciągu około 20 minut, co skutkowało ekspozycją reagentów na poziomie około 200 L dla każdego punktu danych. W granicach dokładności pomiarowej stwierdzono, że w warunkach dominacji O<sub>2</sub> (niebieska krzywa na rysunku 79 po lewej stronie) nanowypsc CeOx są niemal całkowicie utlenione niezależnie od temperatury powierzchniowej (ok. 90% Ce<sup>4+</sup>). W porównaniu do tego, cer wewnątrz klastrow CeOx występuje w nieco niższym stopniu utlenienia w warunkach dominacji CO. W tych warunkach stwierdza się niewielką zależność od temperatury. Przy wyższych temperaturach podłoża (np. 523 K) średni udział Ce<sup>4+</sup> wynosi około 80%, co jest nieco wyższe niż przy niższych temperaturach (przy 323 K około 75%). Może to być wyjaśnione większą desorpcją CO przy wyższych temperaturach. W wyniku intensywniejszej desorpcji CO w tym zakresie temperatury stosunek koncentracji powierzchniowej przesuwa się na korzyść tlenu (wyższa temperatura desorpcji [ERT94, MAT85, KLÖ03]), co prowadzi do zmniejszenia oddziaływania redukującego CO-CeOx.

Porównawcze badania przeprowadzone w warunkach czysto redukcyjnych ( $p(\text{CO}) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar; ciśnienie cząstkowe O<sub>2</sub> zaniedbywalne) pokazują, że intensywna redukcja preutlenionych klastrow CeOx występuje przy temperaturach powyżej 350 K (ryc. 79 po prawej stronie). Ta redukcja prowadzi do zmniejszenia udziału ceru z początkowych  $\approx 90\%$  do  $\approx 65\%$  przy temperaturze około 450 K w warunkach czysto redukcyjnych. Pod takimi warunkami nie obserwuje się dalszej redukcji nanowypsc CeOx, ponieważ powyżej tej temperatury czas przebywania CO na powierzchni jest bardzo krótki, a pokrycie CO również zaniedbywalnie małe [KLÖ03]. W przeciwieństwie do tego, utlenianie zachodzi pod wyższymi temperaturami w warunkach czysto utleniających ( $p(\text{O}_2) = 7,6 \times 10^{-8}$  mbar, bardzo niskie ciśnienie cząstkowe CO) (czerwona krzywa na ryc. 79 po prawej stronie).

Z przeprowadzonych badań in situ za pomocą techniki XPS można wnioskować, że redukcja lub utlenienie zachodzi tylko w obszarach zewnętrznych klastrów CeOx, ponieważ udział Ce<sup>+4</sup> jest stosunkowo wysoki pod wszystkimi badanymi warunkami (minimalny udział Ce<sup>+4</sup> w CeOx ( $\Theta \approx 0,56$ )/Pd(111)-O-System wynosi około 65%). W celu potwierdzenia tego wniosku przeprowadzono porównywalne badania in situ na systemie CeOx ( $\Theta \approx 0,25$ )/Pd(111)-O pod dokładnie takimi samymi warunkami zewnętrznymi. Uzyskany niższy udział Ce<sup>+4</sup> w warunkach dominujących CO (średnio  $\approx 53\%$ ) wspiera wcześniejsze wnioski. Przy niższym pokryciu ( $\Theta \approx 0,25$ ) wyspy na podłożu Pd(111)-O, w przeciwieństwie do wyższego pokrycia ( $\Theta \approx 0,56$ ), rosną tylko dwuwymiarowo (patrz rozdział 6.2.3), co prowadzi do procentowego zwiększenia udziału powierzchni CeOx wewnątrz nano-wysp. Wraz z tym wzrasta również procentowy udział interfejsów CeOx-gaz i CeOx-Pd(111), co sprzyja redukcji powierzchni CeOx w poszczególnych klastrach.