

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J

A-27-7
K-g-161
K-g-171

FIZYKOCHEMICZNE I KATALITYCZNE WŁASNOŚCI POWIERZCHNI
MODYFIKOWANEGO PALLADU W UWODORNIANIU ALKINÓW

H.

Praca mgr inż. Mirosława Krawczyka
przedstawiona jako rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof.dr Wacławy Palczewskiej
w Zakładzie Katalizy na Metalach ICHF PAN

H-11 20

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.293/1992



70000000001488

Warszawa 1991



B 293/9.2

Wyrażam serdeczne podziękowanie Profesor Wacławie Palczewskiej
za kierowanie pracą, bardzo życzliwą opiekę okazowaną w czasie jej
wykonywania, pomoc i cenne dyskusje

Serdecznie dziękuję dr Irminie Ratajczykowej
za pomoc i cenne dyskusje w czasie wykonywania pracy

Składam serdeczne podziękowanie Koleżankom i Kolegom z Zakładu Katalizy na
Metalach, a przede wszystkim mgr Bogusławowi Mierzwie,
za pomoc podczas realizacji niniejszej pracy

Dziękuję mgr inż. M. Cieślakowi z Zakładu Doświadczalnego IChF - IChO
"Chemipan" za wykonanie syntezy dwuborowodoru B_2H_6

Rodzicom

dedykuje tę prace

S P I S T R E Ś C I

	str.
1. WSTĘP I CEL PRACY	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	5
2.1. Modyfikowane metale przejściowe VIII grupy jako katalizatory	5
2.2. Struktura i reaktywność powierzchniowa układu pallad-ołów	10
2.2.1. Struktura krystaliczna i elektronowa	10
2.2.2. Własności katalityczne	14
2.3. Struktura i reaktywność powierzchniowa układów metal przejściowy VIII grupy - bor	22
2.3.1. Struktura krystaliczna i elektronowa	22
2.3.2. Własności katalityczne	29
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	39
3.1. Uzasadnienie wyboru metodyki badawczej - rola fizyki i chemii powierzchni ciał stałych w katalizie heterogennej	39
3.2. Aparatura	43
3.2.1. Komora pomiarowa LEED-AES-QMS	44
3.2.2. Układ próżniowy	54
3.2.3. Stanowisko próżniowe do napełniania ampuł gazami	56
3.3. Charakterystyka obiektów badanych i materiałów reakcyjnych	58
3.3.1. Przygotowanie i zachowanie czystej powierzchni monokryształu Pd(111)	59
3.4. Modelowe katalizatory palladowe modyfikowane ołowiem lub borem - Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B	61
3.5. Analiza jakościowa i ilościowa modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B	62

3.5.1. Teoretyczny model ruchu elektronów Augera w obszarze powierzchni ciał stałych	67
3.6. Badanie składu powierzchni monokryształu Pd(111)-B po wygrzewaniu w atmosferze tlenu	71
3.7. Badanie struktury modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B	72
3.8. Badanie reaktywności chemicznej czystej powierzchni monokryształu Pd(111) oraz modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B	73
4. W Y N I K I	76
4.1. Ołów jako modyfikator powierzchni palladu	76
4.1.1. Skład powierzchni Pd(111)-Pb po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni	76
4.1.2. Struktura powierzchni Pd(111)-Pb	79
4.1.3. Reaktywność chemiczna powierzchni Pd(111)-Pb	80
4.1.3.1. Sorpcja wodoru	80
4.1.3.2. Chemisorpcja etynu	82
4.1.3.3. Chemisorpcja etenu	86
4.2. Bor jako modyfikator powierzchni palladu	88
4.2.1. Analiza ilościowa powierzchni palladu i innych ciał stałych, zawierających bor, metodą AES	88
4.2.2. Adsorpcja B_2H_6 na powierzchni monokryształu Pd(111)	93
4.2.3. Skład powierzchni Pd(111)-B po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni	97
4.2.4. Skład powierzchni monokryształu Pd(111)-B po wygrzewaniu w atmosferze tlenu	100
4.2.5. Skład powierzchni Pd(111)-B-O po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni lub w atmosferze wodoru	107

4.2.6. Struktura powierzchni Pd(111)-B	110
4.2.7. Reaktywność chemiczna powierzchni Pd(111)-B	111
4.2.7.1. Sorpcja wodoru	111
4.2.7.2. Chemisorpcja etynu	112
4.2.7.3. Chemisorpcja etenu	116
4.2.8. Reaktywność chemiczna powierzchni Pd(111)-B-O	119
4.2.8.1. Sorpcja wodoru	119
4.2.8.2. Chemisorpcja etynu	120
5. D Y S K U S J A	123
5.1. Skład powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem	123
5.2. Formalizm analizy ilościowej powierzchni palladu i innych ciał stałych, zawierających bor	132
5.3. Struktura powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem	138
5.4. Reaktywność chemiczna powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem - rola katalityczna	142
6. W N I O S K I	152
7. L I T E R A T U R A	156

1. WSTĘP I CEL PRACY

Wysoka selektywność semihydrogenacji wiązania $-C\equiv C-$ jest ważna w szeregu procesów syntezy organicznej, prowadzonych w skali laboratoryjnej lub przemysłowej. Znalezienie i zastosowanie właściwego katalizatora, kierującego selektywnie reakcją ku żądanym produktom, jest konieczne zarówno w tzw. "ciężkim" przemyśle chemicznym, np. w selektywnym niepełnym uwodornianiu olejów roślinnych oraz w selektywnym niepełnym uwodornianiu alkinów i polienów we frakcji gazów popirolitycznych lub pokrakingowych, jak również w tzw. "lekkiej" syntezie organicznej, przykładowo w przemyśle produkcji leków czy, ogólnie, związków biologicznie czynnych. Spośród licznych, eksploatowanych katalizatorów metalicznych, pallad, zwłaszcza odpowiednio modyfikowany, jest najskuteczniejszym znanym katalizatorem selektywnego, częściowego uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$ do $>C=C<$ [1,12].

Szczególnie ważna jest ponadto stereoselektywność katalizatorów, co pozwala nie tylko na selektywne uwodornianie alkinów do alkenów z wysoką wydajnością, lecz również na otrzymywanie tych związków np. przede wszystkim w konfiguracji (Z) (tj. cis), z bardzo wysokim stopniem stereoselektywności. Te wyjątkowe i cenne - w procesach technologicznej syntezy organicznej - naturalne własności wybranego katalizatora można jeszcze ulepszyć, wprowadzając do układu katalitycznego, tzn. do materiału katalitycznie aktywnego i/lub do środowiska reakcyjnego, odpowiednio dobraną substancję dodatkową, zwaną promotorem selektywności czy modyfikatorem.

Według Somorjaia [9], modyfikatory selektywności katalizatorów metalicznych stosowanych w reakcjach z udziałem wodoru np. w uwodornieniu związków organicznych czy w reakcjach tzw. gazu syntezowego ($H_2 + CO$), można ze względu na rodzaj ich działania klasyfikować jako : (1) substancje zmieniające strukturę powierzchni katalizatora, (2) substancje wpływające na reaktywność chemiczną katalizatora, tzw. modyfikatory wiązania reagentów z

powierzchnią. Podział ten jest w dużej mierze arbitralny, ponieważ często określony modyfikator oddziałuje jednocześnie strukturalnie i chemicznie na katalizator - jak np. metale alkaliczne czy siarka w reakcjach uwodornienia tlenku węgla na metalach VIII grupy jako katalizatorach [48,52]. Za szczególny modyfikator selektywności katalizatorów metalicznych można uważać warstwę depozytu węglowego, wytworzoną już na początku kontaktu z mieszaniną reakcyjną i potem stale obecną na ich powierzchni, oraz biorącą istotny udział w sekwencji aktów katalitycznych.

Restrukturyzacja modyfikowanej powierzchni układu katalitycznego może zachodzić albo na skutek blokady niektórych miejsc aktywnych albo dzięki tworzeniu się nowych miejsc, o innej niż pierwotna, strukturze geometrycznej atomów, do czego prowadzi np. proces stapiania dwóch metali. W przypadku złożonej reakcji katalitycznej, takie zmiany strukturalne powodują w konsekwencji zmianę aktywności i selektywności katalizatora względem określonej reakcji cząstkowej, a nawet "przesunięcie" selektywności w kierunku innej reakcji. W przypadku katalizatorów o postaci silnie dyspergowanych stopów metalicznych, powyższy związek przyczynowo-skutkowy nosi nazwę "efektu ensembli" [86,87,100].

Zmiana własności chemisorpcyjnych powierzchni metalu względem reagentów, tj. wyjściowych substratów i przejściowych produktów określonej reakcji, może być spowodowana obecnością tzw. modyfikatorów wiązania tych reagentów z powierzchnią [9]. Atomy takiego modyfikatora wykazują cechy silnego akceptora elektronów (np. chlor, azot, siarka, węgiel, fosfor) lub ich donora (np. metale alkaliczne). Pod wpływem ich obecności następuje zatem zmiana struktury elektronowej centrów aktywnych metalu katalizatora. Oczywiście, efekt ten zachodzi również, jeśli modyfikatorem katalizatora metalicznego jest inny metal, tworzący z nim układ stopowy [87,100]. Rezultatem powyższego oddziaływania elektronowego jest między innymi zmiana energii wiązań niektórych reagentów z powierzchnią modyfikowanego kataliza-

tora, w porównaniu z sytuacją na powierzchni niemodyfikowanej. Zmiany te wpływają bezpośrednio na aktywność i selektywność katalizatora w danej reakcji. W przypadku stopów metalicznych, wzajemna zależność między strukturą elektronową ich atomów powierzchniowych a własnościami katalitycznymi nosi nazwę "efektu ligandów" [86,87,100].

Dokładniejszą analizę pojęcia modyfikatora zaproponowano w rozdz.2.1. niniejszej pracy.

Takimi modyfikatorami palladu, zapewniającymi wysoką efektywność połowicznego i stereoselektywnego uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$, są między innymi ołów oraz bor.

Prowadzone od 1978 roku w Zakładzie Katalizy na Metalach ICHF PAN, badania katalizatorów palladowych modyfikowanych ołowiem, a od 1986 roku - również borem (czernie borowane, katalizatory nośnikowe), doprowadziły do opracowania oryginalnych metod zarówno preparatyki tych obiektów, jak i odpowiednich reakcji [214]; stwierdzono najpierw ich bardzo dobrą aktywność i selektywność (stereoselektywność) w reakcjach modelowych uwodorniania etynu oraz 2-butynu w fazie gazowej, a następnie w uwodornianiu wiązania $-C\equiv C-$ do $(Z)>C=C<$ w technologicznych syntezach niektórych feromonów owadzych, prowadzonych w fazie ciekłej, przy czym pallad modyfikowany ołowiem jest, pod tym względem, lepszym katalizatorem niż "borowane" katalizatory palladowe [130,135,138,192].

W niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia molekularnego mechanizmu wpływu ołowiu lub boru na reaktywność katalityczną powierzchni palladu w wysoce selektywnym, częściowym uwodornianiu alkinów. W tym celu niezbędne było zastosowanie dobrze zdeterminowanych pod względem składu i struktury zarówno fazy objętościowej, jak i powierzchni - modelowych układów katalitycznych, tj. monokryształów, modyfikowanych kontrolowanymi ilościami ołowiu lub boru. Ponadto, dostępna w Zakładzie Katalizy na Metalach ICHF PAN ultrawysokopróżniowa komora pomiarowa, wyposażona w podstawową aparaturę

fizyki i chemii powierzchni ciała stałego, umożliwiała zastosowanie takich metod jak : spektroskopia elektronów Augera (AES), dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED), i termodesorpcja (TDS), pozwalając na kontrolę :

- (1) składu powierzchni modyfikowanego palladu;
- (2) struktury tej powierzchni;
- (3) przebiegu adsorpcji i termodesorpcji czynnika modyfikującego, a przede wszystkim modelowych reagentów uwodorniania : wodoru, etynu, i etenu; ostatni reagent jest pożądanym produktem końcowym w selektywnym, połowicznym uwodornieniu C_2H_2 .

Znaczne obniżenie wykrywalności węgla w analizie ilościowej metodą spektroskopii Augera niewielkich stężeń tego pierwiastka na powierzchni ciał stałych o wyższych liczbach atomowych, jest spowodowane efektem zderzeń elastycznych elektronów Augera węgla z atomami matrycy [256]. Podobny efekt obserwowano w trakcie analiz składu powierzchni Pd(111)-B.

Podjęto więc próbę oszacowania parametrów, pozwalających uwzględnić wpływ zderzeń elastycznych elektronów Augera boru w borze oraz w wybranych układach, między innymi w palladzie, gdzie bor jest rozpuszczony w matrycy o wysokiej liczbie atomowej. Pozwoliło to na wprowadzenie w analizie składu powierzchni Pd(111)-B niezbędnych poprawek do intensywności sygnału i głębokości analizy, wyznaczanych w oparciu o zazwyczaj stosowany formalizm spektroskopii elektronów Augera. Do określenia parametrów korekcji, niezbędne było zastosowanie obliczeń metodą Monte Carlo [255].

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Modyfikowane metale przejściowe VIII grupy jako katalizatory

Niektóre metale VIII grupy układu okresowego : żelazo, nikiel, pallad, platyna, wykazują szeroko znane i eksploatowane technologicznie własności katalityczne w różnego typu procesach przemysłowych opartych np. na uwodornieniu i odwodornieniu węglowodorów oraz ich pochodnych, konwersji węglowodorów z wodorem (hydrogenoliza, hydroizomeryzacja, cyklizacja); uwodornieniu azotu (synteza amoniaku według Habera-Boscha), tlenku węgla (metanizacja, synteza Fischera-Tropscha) i dwutlenku węgla; utlenieniu amoniaku, dwutlenku siarki, tlenku węgla, węglowodorów; hydroodsiarczeniu i wielu innych [1-3]. Jednakże katalizatory metaliczne w wymienionych zastosowaniach są rzadko stosowane technologicznie jako układy jednoskładnikowe.

W celu uzyskania możliwie najwyższej aktywności, selektywności i stereoselektywności względem określonej reakcji cząstkowej (oraz wybranego produktu - stereoizomeru) lub trwałości morfologicznej, wprowadza się do katalizatora i/lub do mieszaniny reagentów, niewielkie ilości różnych, dodatkowych substancji. Są to tzw. promotory i modyfikatory.

Nazwa "promotor" znana jest w terminologii katalitycznej od dawna [4,5]. Początkowo Jobling [4] oraz Pease i Taylor [5] określali pojęciem promotora "substancję, której działanie powoduje wzrost aktywności katalizatora". W późniejszej definicji, Innes [6] uwzględnił wpływ promotora także na poprawę selektywności i trwałości katalizatorów. Takie rozszerzone pojęcie promotora jest zgodne z obowiązującą terminologią, zalecaną przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [11].

Natomiast definicja pojęcia "modyfikatora", zaproponowana stosunkowo niedawno przez de Aguirre'a i Duque'a [8] czy używana przez van der Steena i Scholtena [7], jest niejednoznaczna i mało precyzyjna. Stanowi to, być może, jedną z przyczyn dość częstego wykorzystywania w literaturze

przedmiotu nazwy "promotor" jako synonimu "modyfikatora". W niniejszej pracy przyjęto, że modyfikatorem jest substancja, która wprowadzona do środowiska preparatywnego katalizatora i/lub do układu reagentów, zwiększa selektywność tego katalizatora w danej reakcji (jednocześnie może występować spadek aktywności katalizatora), kierując ją w przeważającej mierze ku szczególnie pożądanemu produktowi. Katalizator, którego modyfikację przeprowadzono w trakcie preparatyki, nie wymaga wstępnego traktowania termicznego i/lub chemicznego przed kontaktem z reagentami.

Klasycznymi przykładami zastosowań katalizatorów w postaci modyfikowanych metali VIII grupy są reakcje : uwodorniania związków organicznych; uwodorniania tlenku węgla do alkanów, węglowodorów nienasyconych C_2 i C_{2+} , węglowodorów aromatycznych - tzw. synteza Fischera-Tropscha, oraz do tlenowych pochodnych węglowodorów (alkohole, aldehydy, kwasy karboksylowe, i in.).

Jak wynika z literatury przedmiotu, do selektywnego, częściowego uwodorniania nienasyconych węglowodorów i ich pochodnych najczęściej wykorzystuje się technologicznie : nikiel, pallad, platynę [1,2,10]. Wiadomo np., że wśród wyżej wymienionych metali, pallad jest najskuteczniejszym katalizatorem selektywnego uwodorniania wiązania potrójnego $-C\equiv C-$ do podwójnego $>C=C<$. Ponadto katalizator palladowy jest tak aktywny, że pozwala to na najkorzystniejsze energetycznie warunki procesu, tj. względnie niską jego temperaturę.

Efektywność metali VIII grupy na różnych nośnikach, jako katalizatorów selektywnego, częściowego uwodorniania wiązania potrójnego $-C\equiv C-$ w reakcji modelowej $HC\equiv CH \longrightarrow H_2C=CH_2$ (w różnych warunkach $p_{H_2}/p_{C_2H_2}$ i temperatury) przedstawia Tabela 1.

TABELA 1

Selektywność uwodorniania etynu do etenu $S = p_{C_2H_4} / (p_{C_2H_4} + p_{C_2H_6})$ na katalizatorze w postaci metalu VIII grupy na nośniku [13]

Katalizator	$p_{H_2} / p_{C_2H_2}$	Temperatura [°C]	Selektywność
Fe/pumeks	1	156	0,91
Co/pumeks	1	197	0,90
Ni/pumeks	1	80	0,83
Ru/Al ₂ O ₃	2	135	0,80
Rh/pumeks	1	85	0,86
Rh/Al ₂ O ₃	2	133	0,92
Pd/pumeks	2	36	0,92
Pd/Al ₂ O ₃	2	0	0,97
Os/Al ₂ O ₃	5	123	0,54
Ir/pumeks	1	175	0,30
Ir/Al ₂ O ₃	2	130	0,55
Pt/pumeks	1	163	0,82
Pt/Al ₂ O ₃	2	110	0,90

Jeszcze inną, szczególnie cenną w niektórych procesach technologicznej syntezy organicznej, własnością katalizatorów palladowych jest ich bardzo wysoka stereoselektywność, co pozwala nie tylko na selektywne uwodornianie alkinów do alkenów, lecz również na otrzymywanie wysokiej wydajności tych związków w konfiguracji (Z) (tj. cis). W Tabeli 2 podano przykładowo selektywności i stereoselektywności niektórych metali VIII grupy na nośniku grafitowym w reakcji połowicznego uwodorniania 2-pentyne do (Z)-2-pentenu.

TABELA 2

Selektywność i stereoselektywność uwodorniania 2-pentynu w fazie ciekłej
[13]

Katalizator	Pd/C	Rh/C	Pt/C	Ru/C
Selektywność	0,99	0,81	0,90	0,86
Stereoselektywność do (Z)-2-pentenu (%)	97,8	95,6	92,5	91,7

W wielu przypadkach, te własności palladu oraz innych, wymienionych tutaj metali, można jeszcze poprawić celem uzyskania katalizatorów o lepszej efektywności częściowego i stereoselektywnego uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$.

Według publikacji i danych patentowych, modyfikatorami palladu w tego typu reakcjach, stosowanymi zarówno w skali przemysłowej jak i laboratoryjnej, mogą być na przykład : bor [138,192,222,223], cez [17], cyna [14-16], cynk [17,18], chrom [19], kadm [15,18], magnez [17], miedź [20,21], ołów [119,125,135], srebro [22-24], żelazo [15] - wprowadzane do katalizatora podczas jego preparatyki, oraz : związki azotu - głównie aminy [26-28], związki fosforu [29-31], związki siarki [25], nieorganiczne sole manganu [127], potasu i wapnia [32], tlenek węgla [33,34,137] - wprowadzane do środowiska reakcyjnego.

Katalizatory niklowe i platynowe o znaczeniu technologicznym, oraz modelowe katalizatory kobaltowe i rodowe, stosowane do selektywnego, częściowego uwodorniania : alkinów i polienów we frakcjach gazów popiroli-tycznych lub pokrakingowych, olejów roślinnych do celów przemysłu spożywczego, benzenu do cykloheksenu, nienasyconych związków nitrylowych do nasyconych związków nitrylowych, α,β - nienasyconych aldehydów do nienasyconych alkoholi, modyfikowano najczęściej za pomocą : metali alkalicznych - potasu i sodu [37], związków azotu [38,39], boru [174], cyny [35], cynku

[36], związków fosforu [40,41], manganu [42], miedzi [43,44], ołowiu [45], pary wodnej [46], siarki i jej związków [47,48], tlenku węgla [8], żelaza [49,50].

Liczne układy katalityczne, zawierające metale VIII grupy, stosuje się w przemysłowej lub laboratoryjnej konwersji gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) w celu otrzymania różnych produktów organicznych. Znaczenie technologiczne mają katalizatory : żelazowe, kobaltowe, i niklowe, chociaż na przykład ruten jest od nich znacznie aktywniejszy - zwłaszcza przy niskotemperaturowym i wysokociśnieniowym uwodornianiu tlenku węgla [51]. Skład produktów syntezy Fischera-Tropscha zależy, jak wiadomo, zarówno od składu katalizatora, jak i warunków prowadzenia procesu, tj. składu gazu syntezowego, ciśnienia, temperatury, i typu reaktora. Tak więc otrzymanie określonego, jakościowo i ilościowo, rozkładu produktów syntezy jest wynikiem między innymi efektywnej modyfikacji selektywności wyżej wymienionych metali VIII grupy; potwierdzeniem tego są liczne obserwacje technologiczne i doniesienia literaturowe [51,52,54,55]. Wynika z nich na przykład, że selektywność katalizatorów : żelazowych, kobaltowych, niklowych, i rutenowych, w kierunku tworzenia alkenów i innych wyższych węglowodorów, korzystnie poprawiają między innymi związki metali alkalicznych [51,56-59], aniony chlorkowe [60-62], siarka [63,64], niektóre metale - cer [65,66], cynk [67,68], lantan [67,69], mangan [70,71], wanad [68], i tlenki metali - MgO [72,73], MnO [74,75], TiO_2 [72,76], ZrO_2 [73,77].

Układy katalityczne, w których składnikiem aktywnym jest : rod, pallad, platyna, lub iryd, są obiektami szczególnego zainteresowania, ze względu na ich wysoką selektywność w kierunku reakcji hydroformylowania [52,53]. Według literatury przedmiotu, modyfikatorami katalizatorów palladowych i rodowych, stosowanych w selektywnym uwodornianiu tlenku węgla do tzw. "oksygenatów", tj. związków organicznych zawierających atomy tlenu w cząsteczkach, są przykładowo : kationy metali alkalicznych [78-80], iryd

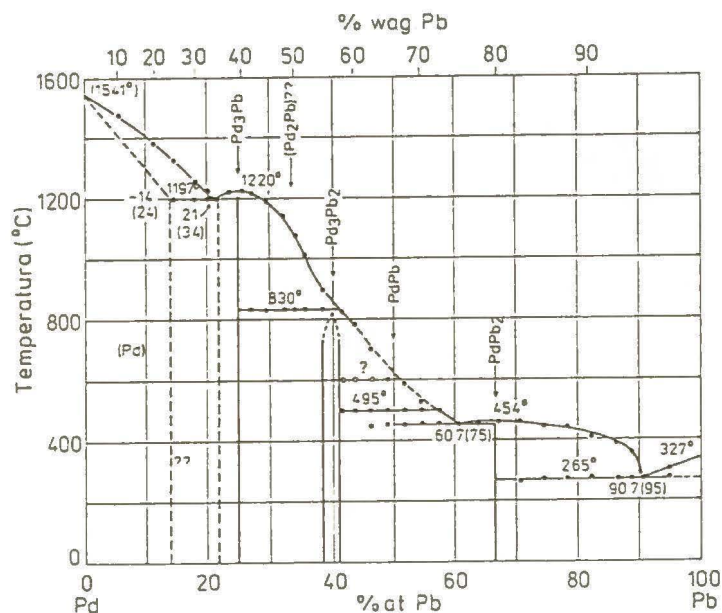
[82], molibden [81], żelazo [83], oraz niektóre tlenki metali - La_2O_3 [84], MgO [85], V_2O_3 [55].

2.2. Struktura i reaktywność powierzchniowa układu pallad - ołów

2.2.1. Struktura krystaliczna i elektronowa

Pallad i ołów krystalizują w układzie regularnym w strukturach płasko centrowanych typu A1. Ich stałe sieciowe wynoszą odpowiednio : $a_{\text{Pd}} = 3,8907 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), $a_{\text{Pb}} = 4,9502 \text{ \AA}$ [92]. Gdy roztwór ołowiu w palladzie osiągnie stężenie około 14 % at. Pb (24% wag.Pb) w temperaturze około 1473 K [92,93], powstaje związek intermetaliczny Pd_3Pb . Ze wzrostem stężenia i zmianą temperatury, ołów tworzy z palladem szereg innych podstawieniowych związków intermetalicznych o różnym składzie i strukturze krystalicznej [92-97,99].

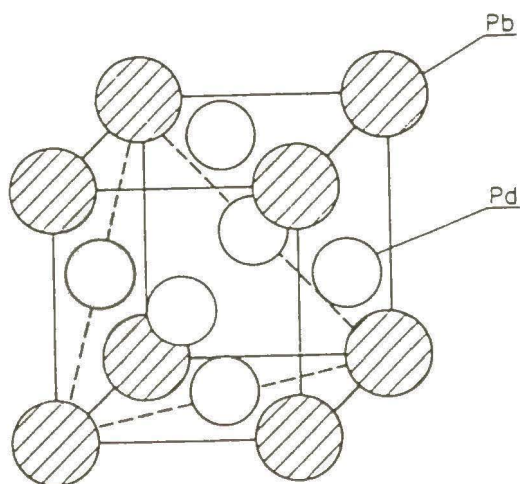
Zgodnie ze znanym diagramem fazowym (rys.1), układ pallad - ołów zawiera pięć faz przejściowych : Pd_3Pb , Pd_2Pb , Pd_3Pb_2 , PdPb , i PdPb_2 .



Rys.1. Diagram fazowy układu Pd-Pb [94].

W wyniku systematycznych badań układu [95-97] wyłączone istnienie związku Pd_2Pb oraz potwierdzono homogeniczność składu trzech spośród wyżej wymienionych faz przejściowych, tj. Pd_3Pb , $PdPb$ i $PdPb_2$. W niniejszej pracy podjęto charakterystykę układu Pd-Pb jedynie w zakresie stężeń ołowiu, odpowiadającym istnieniu związku Pd_3Pb (rys.1). Pozostałe fazy przejściowe nie mają znaczenia katalitycznego, gdyż wyższe stężenie ołowiu powoduje utratę aktywności stopu.

Pd_3Pb ma strukturę krystaliczną $L1_2$ typu Cu_3Au w układzie regularnym [92]. Komórkę elementarną, o stałej sieciowej $a = 4,0216 \text{ \AA}$, przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Rzut ukośny komórki elementarnej Pd_3Pb [98], przeciętej płaszczyzną (111).

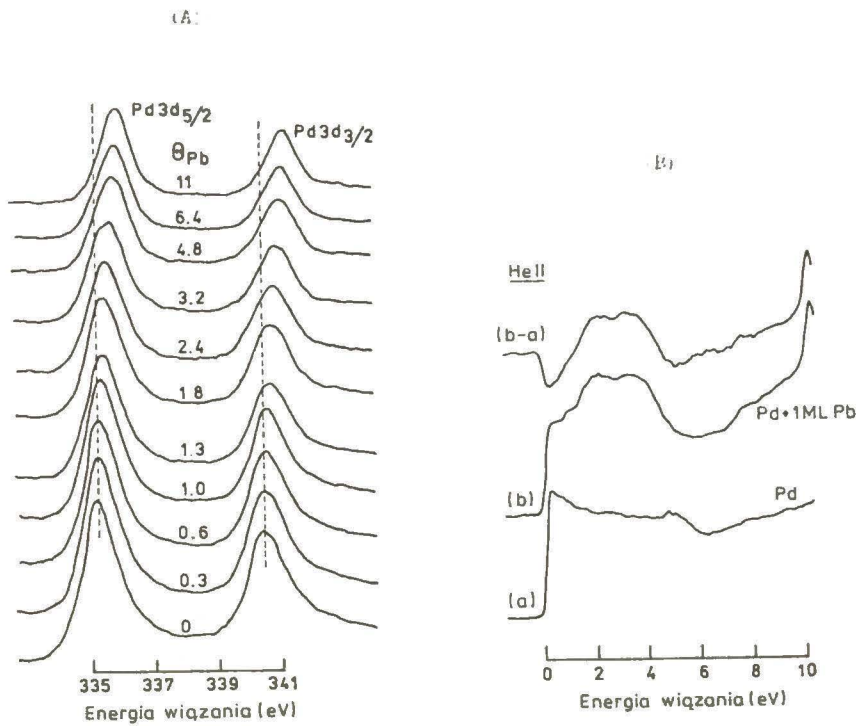
W wyniku tworzenia się binarnych stopów intermetalicznych, następują zasadnicze zmiany pierwotnych struktur elektronowych składników. Zmiany te dotyczą przede wszystkim położenia stanów energetycznych elektronów sp i d oraz szerokości pasma walencyjnego d [87,100]. Zawężanie się tego pasma, w przypadku atomów metalu przejściowego tzw. "gospodarza", dokoła którego zajmują pozycje w sieci krystalicznej stopu atomy "domieszki", powoduje wzrost lokalnej gęstości stanów elektronowych. Jednocześnie z tym następuje

proces hybrydyzacji orbitali d atomów "gospodarza" z orbitalami sp lub d, w zależności od konfiguracji elektronowej atomów "domieszki". Zjawisko przemieszczania się elektronów pomiędzy orbitalami, głównie s i d, jest często obserwowane dla układów stopowych - na przykład Pd-Au, Pd-Ag [101, 102].

Budowa elektronowa stopów palladu, lub platyny, z ołowiem jest tematem zaledwie kilku, w dodatku sprzecznych z sobą, doniesień literaturowych. Wstępna analiza konfiguracji obydwu atomów, tj. Pd : [Kr] $4d^{10}5s^0$ oraz Pb : [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ [103], wskazuje na odmienną strukturę pasm walencyjnych i ilościową różnicę w ich obsadzeniu. Ołów ma cztery elektrony walencyjne w orbitalach 6s i 6p, natomiast pallad - dziesięcioma elektronami wypełnia wąskie pasmo 4d o wysokiej gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego. W pasmie tym, na skutek częściowego pokrywania się stanów s i d, występuje luka elektronowa o wartości 0,37 elektronu na jeden atom [104,105,121].

Na podstawie obliczeń samouzgodnionych według formalizmu Kohna-Rostokera, dotyczących stopów Pd podstawionych pierwiastkiem o pasmie walencyjnym sp, Asada i Terakura [106] stwierdzili zapełnianie takich luk pasma d palladu elektronami walencyjnymi atomów domieszki. Konsekwencją tego zjawiska jest niedobór elektronów d i obniżenie się gęstości stanów energetycznych elektronów w otoczeniu atomów Pd, sąsiadujących z atomami domieszki.

Uzasadnieniem dla powyższego modelu oddziaływania domieszki w postaci ołowiu z palladem są badania Chadwicka i Karolewskiego [114]. Autorzy [114] obserwowali, metodami spektroskopii fotoelektronów XPS oraz UPS, charakterystyczne zmiany położenia i kształtu poziomów energetycznych elektronów rdzeniowych i walencyjnych palladu, podczas tworzenia się stopu z ołowiem (rys.3).



Rys.3. Widma fotoelektronów palladu po naporowaniu ołowiu o różnym stężeniu powierzchniowym Θ_{Pb} [114] :

- (A) wpływ Θ_{Pb} na przesunięcie chemiczne sygnałów XPS Pd 3d_{5/2} i Pd 3d_{3/2};
 (B) wpływ obecności Pb na kształt widma UPS (HeII) Pd.

Natomiast całkowicie sprzeczne z obserwacjami Chadwicka i Karolewskiego [114] są wyniki pomiarów UPS pasm walencyjnych Pd, Pb i stopu Pd₉₀Pb₁₀, otrzymane przez Schlöglą i współprac. [116], na podstawie których nie stwierdzono wpływu obecności ołowiu na strukturę elektronową palladu.

Model oddziaływania donorowego ołowiu z palladem postulowano również w interpretacji wyników badań chemisorpcyjnych i katalitycznych czerni oraz nośnikowych katalizatorów Pd-Pb [107,108]. Zmiana własności adsorpcyjnych powierzchni binarnych roztworów stałych metal-metal lub metal-niemetal wobec takich reagentów jak tlenek węgla, wodór, tlen czy węglowodory, może być bowiem spowodowana między innymi przez modyfikację struktury elektrono-

wej metalu - głównego składnika układu, i jako taka jest dodatkowym, oprócz badań metodami spektroskopii fotoelektronów UPS i XPS, źródłem informacji o tej strukturze. Przypuszczenie to potwierdzają badania chemisorpcji CO na powierzchni układów stopowych - na przykład Pt-Cu [109] i Pt-Ni [115]. Na tej podstawie przedstawiono koncepcję elektronowego oddziaływania ołowiu, w oparciu o model donorowy, także dla katalizatorów Pt-Pb/Al₂O₃ [110-113]. Według Pałazowa i inn. [110,111] oraz Poneca i współprac. [112,113], jedną z możliwych przyczyn obserwowanego dla tych obiektów obniżania się częstości pasma absorpcyjnego CO w widmach spektroskopii podczerwieni, w porównaniu z czystą Pt, jest transfer elektronów s atomów ołowiu do platyny, mającej pierwotnie, podobnie jak pallad, dziesięć elektronów ds. W wyniku tego procesu, atomy platyny uzyskują wyższą elektroujemność i zdolność do przenoszenia elektronów d, co sumarycznie dzięki wystąpieniu "efektu ligandów" może spowodować osłabienie wiązania tlenu węgla z ich powierzchnią, objawiające się zmianą położenia pasma absorpcyjnego CO w podczerwieni.

2.2.2. Własności katalityczne

Pallad modyfikowany ołowiem, pod nazwą katalizatora Lindlara, jest jednym z układów katalitycznych szeroko stosowanych w przemysłowej syntezie organicznej - w reakcjach selektywnego uwodorniania alkinów do (Z)-alkenów oraz alkadienów do odpowiednich monoalkenów [117-119]. Preparatyka takiego katalizatora, zaproponowana przez Lindlara [123-125], polega na wytrąceniu czerni palladowej na zawieszynie węglanu wapnia; do otrzymanej zawiesziny Pd-CaCO₃, po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną, dodaje się ponownie wody, a powstały roztwór z zawiesziną traktuje się najpierw roztworem mrówczanu sodowego, a następnie - roztworem octanu ołowiawego. Osad otrzymany w wyniku odsączenia roztworu, po przemyciu wodą destylowaną i suszeniu, stanowi preparat katalizatora Lindlara. Handlowy preparat Pd-Pb-CaCO₃

zawiera 5% wag.Pd i około 3-4% wag.Pb na węglanie wapnia jako nośniku. Wiadomo z doniesień literaturowych i danych patentowych o licznych próbach poprawiania stereoselektywności katalizatora Lindlara, związanych z dodatkiem do roztworów reakcyjnych takich modyfikujących substancji jak chlorek manganawy, chinolina, pirydyna, lub - zmianą nośnika, przykładowo na siarczan barowy [119,126-129]. Chociaż od wielu lat znano preparatykę podstawowego katalizatora handlowego, dopiero niedawne badania Palczewskiej i współprac. [130] oraz Schlögl i in. [116] przyczyniły się do poznania składu i struktury tego materiału. W Tabeli 3 przedstawiono własności komercyjnego katalizatora Lindlara oraz innych układów katalitycznych Pd-Pb.

TABELA 3

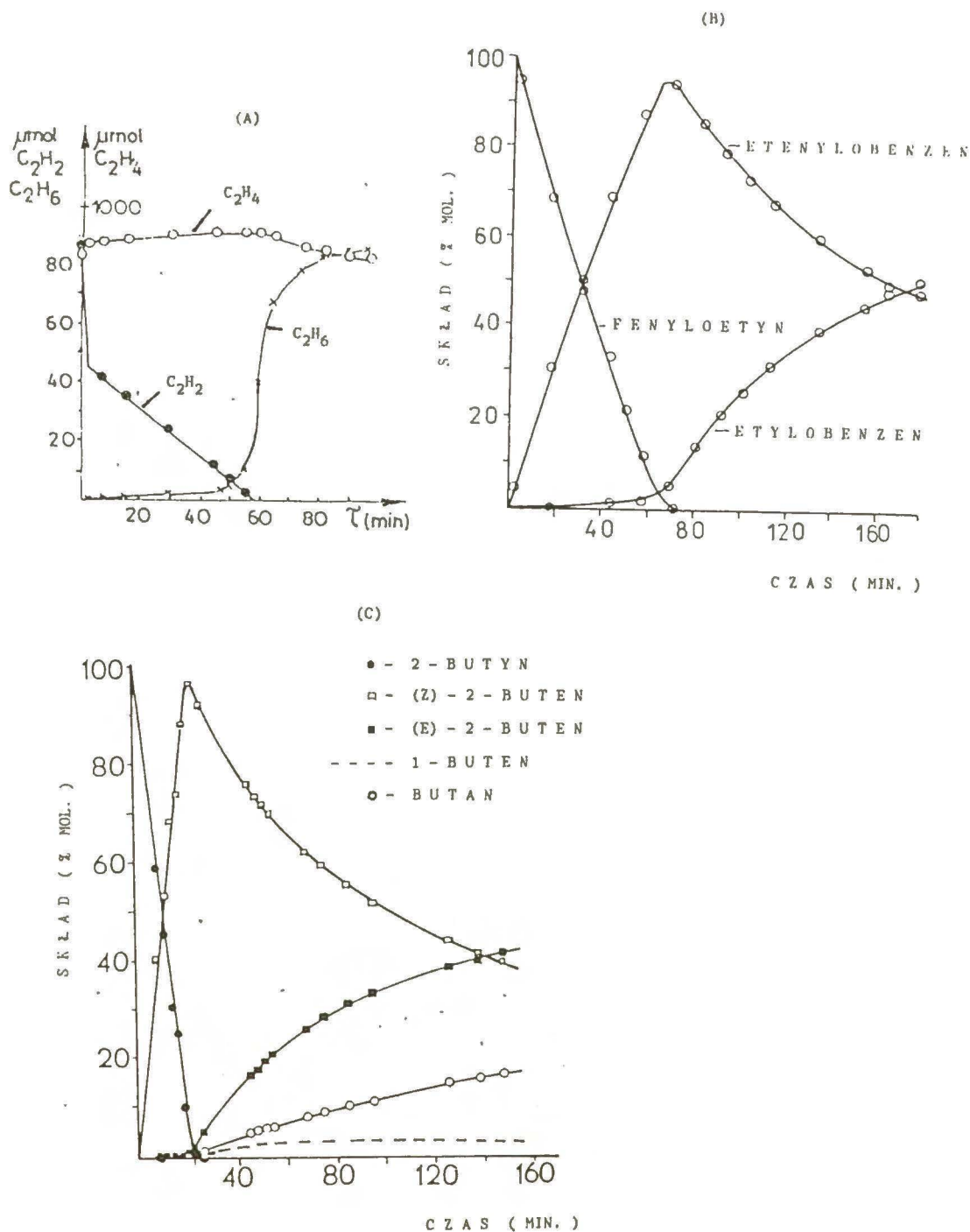
Charakteryzacja katalizatorów Pd-Pb według najnowszej literatury przedmiotu

Katalizator	Metoda * badawcza	Wyniki +	Wnioski *	Pozycja w literaturze
Pd-Pb/CaCO ₃ wg Lindlara 5% wag. Pd, stosunek at. Pd/Pb = 3,3	izotermi sorpcji wodoru	tworzy się β-wodorek palladu, H/Pd = 0,6		
	XRD	a = 3,89 Å, d = 12 nm, faza metaliczna jest to pallad		Palczewska i in. [130]
	XPS	E _b (Pd 3d _{5/2}) = 335,4 eV E _b (Pb 4f _{7/2}) = 138,6 eV ołów w postaci utle- nionej, znaczne wzbo- gacenie powierzchni w ołów (Pd/Pb=1,4)		
Wnioski :		katalizator Lindlara <u>nie jest</u> w fazie objętościowej <u>stopem</u> Pd-Pb, ale czer- nią Pd, której krystality zawierają na powierzchni silnie dyspergowany, utleniony ołów		
Pd-Pb/CaCO ₃ wg Lindlara (Degussa AG, Niemcy) 5% wag. Pd, 4% wag. Pb	XRD, FTIR, TG XPS, UPS, ISS AES, SEM, TEM	d=5-10 μm, E _b (Pd 3d _{5/2}) = 336,2 eV, E _b (Pb 4f _{7/2}) = 138,5 eV;		Schlögl i in. [116]
		nośnik katalizatora jest mieszaniną kalcytu i ara- gonitu; na nich jest osa- dzona warstwa krystalitów m.in. takich faz jak : Ca ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , PbCO ₃ , Pb, Pd, Pd-O-Pb		
Pd-Pb/CaCO ₃ wg Lindlara (własna preparatyka) 8% wag. Pd	izotermi sorpcji wodoru	tworzy się β-wodorek palladu; H/Pd = 0,4		Maier i in. [131]
	TEM	d=15-20 nm; katalizator <u>nie jest stopem</u> Pd-Pb; na nośniku występują izolowane krystality Pd i Pb		
Pd-Pb (własna preparatyka, Pd z rozkła- du PdO)	XPS, UPS TPD, SEM	d=50-500 μm; ołów znaj- duje się w znacznej mierze na powierzchni; nie zmienia się energia wiązania wodoru z powierzchnią Pd-Pb w po- równaniu z Pd, ołów obniża populację H _(ads) na powierz- chni Pd-Pb;		Paal i in. [327]
			katalizatorem jest roztwór stały Pd-O, na którego powierzchni znajduje się Pb	

* Objaśnienie zawartych w tabeli akronimów i symboli : a - stała sieciowa; AES - Spektroskopia elektronów Augera; d - średni wymiar krystalitów; E_b - energia wiązania fotoelektronów; FTIR - Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera; ISS - Spektroskopia jonów rozproszonych; SEM - Skaningowa mikroskopia elektronowa; TEM - Transmisyjna mikroskopia elektronowa; TG - Termogravimetria; TPD - Termoprogramowana desorpcja; UPS - Nadfioletowa spektroskopia fotoelektronowa; XPS - Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa; XRD - Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego.

Handlowe katalizatory Lindlara produkcji renomowanych firm zagranicznych : Merck-Schuhardt (Niemcy), Engelhard Co. (USA), czy Aldrich Chemical Co. (USA), wykazują zasadniczo wysoką aktywność, selektywność i stereoselektywność w reakcjach uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$ do $>C=C<$, prowadzonych w fazie gazowej lub ciekłej [119,131-135]. Dotyczy to zarówno uwodorniania izolowanych wiązań potrójnych w alkinach (etyń, fenyloetyń, 2-butyn, 2- heksyn, 4-oktyn i in.), jak również układów takich wiązań w dużych, złożonych cząsteczkach organicznych, zawierających także wiązania $>C=C<$ i różne grupy funkcyjne - w przypadku przemysłowej syntezy witaminy A w etapie selektywnego otrzymywania 15,15'-(Z)- β -karotenu [136], czy syntezy feromonów owadzych [12]. W obydwu przypadkach, podczas konwersji odpowiedniego substratu, katalizatory te mają znacznie wyższą selektywność (zwykle $> 90\%$) i stereoselektywność (stosunek ilościowy izomerów (Z) i (E) czyli odpowiednio cis i trans, wynosi 0.9-1.0), niż układ katalityczny w postaci palladu osadzonego na węglanie wapnia, zastosowany w identycznych warunkach reakcyjnych. Jednakże po osiągnięciu pełnej konwersji alkinu, następuje dalsze stopniowe uwodornianie alkenu do alkanu oraz izomeryzacja formy (Z) do (E). Ilustrują to, uwidocznione na rys.4, przebiegi kinetyki uwodorniania etynu, fenyloetynu i 2-butynu na katalizatorze Lindlara firmy Merck-Schuhardt (Niemcy).





Rys.4. Kinetyka reakcji uwodorniania na handlowym katalizatorze Lindlara

(A) etyn : $T = 297 \text{ K}$; skład fazy gazowej : $n_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = 84 \mu\text{mol}$, $n_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\circ} = 870 \mu\text{mol}$, $n_{\text{H}_2}^{\circ} = 200 \mu\text{mol}$ [134];

(B) fenyloetyn : $T = 303 \text{ K}$; skład fazy ciekłej : rozpuszczalnik - heksan, $n_{\text{C}_8\text{H}_6}^{\circ} = 2,8 \text{ mmol}$; $m_{\text{kat}} = 0,0413 \text{ g}$ [135];

(C) 2-butyn : $T = 303 \text{ K}$; skład fazy gazowej : $n_{\text{C}_4\text{H}_6}^{\circ} = 288 \mu\text{mol}$, $n_{\text{H}_2}^{\circ} = 675 \mu\text{mol}$; $m_{\text{Pd}} = 0,32 \text{ mg}$ [135].

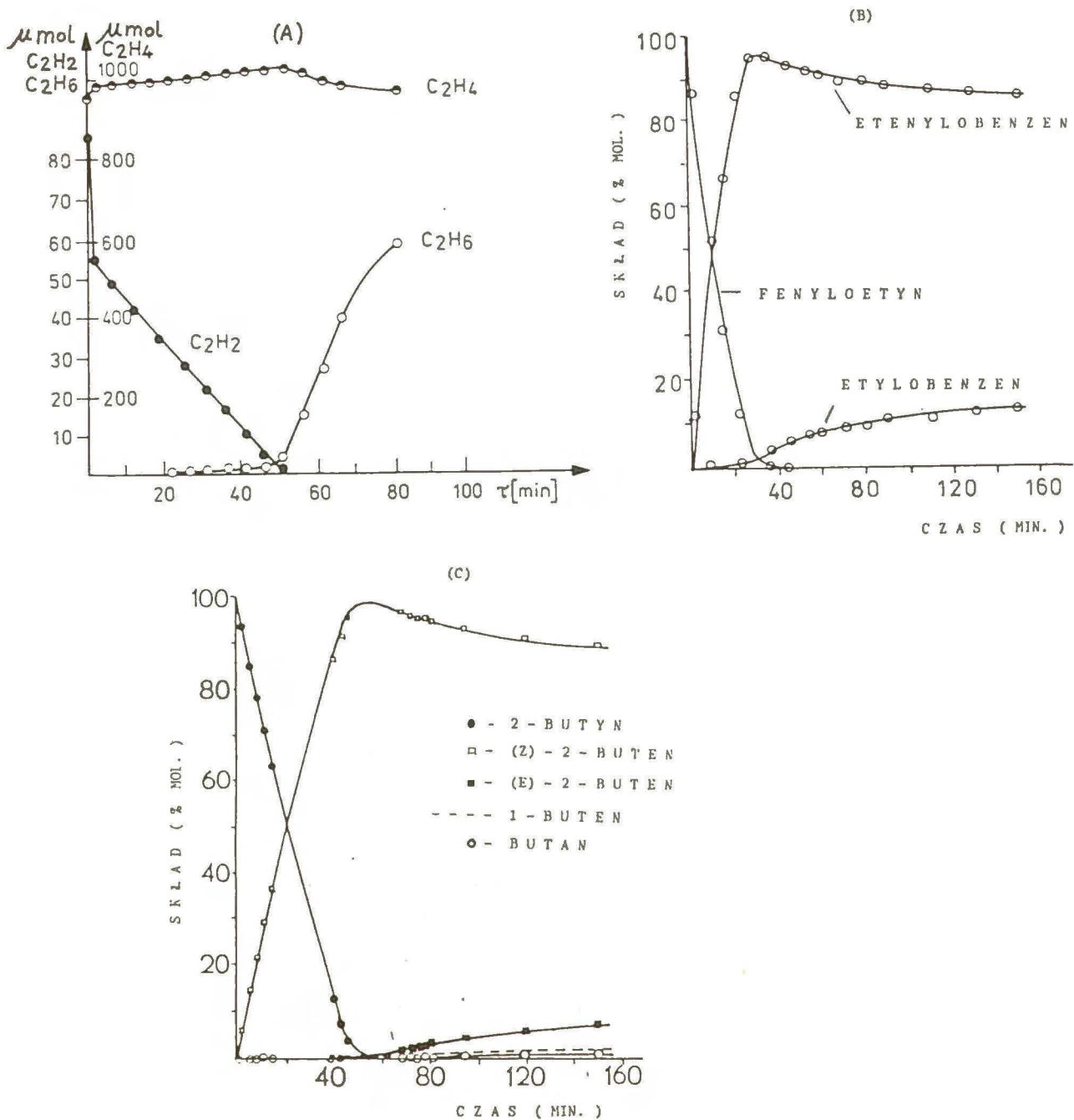
W latach 1981-1985 w Zakładzie Katalizy na Metalach ICHF PAN została opracowana oryginalna metoda preparatyki katalizatora Pd-Pb/CaCO₃ o składzie : 2% wag.Pd, stosunek atomowy Pd/Pb = 3,5 [130]. Własności tego materiału, którego charakteryzację przeprowadziła Palczewska i współprac. [130], przedstawiono w Tabeli 4.

TABELA 4

Charakteryzacja katalizatora Pd-Pb/CaCO₃ [130]

Metoda badawcza	Wyniki + Wnioski
izotermy sorpcji wodoru	nie tworzy się β -wodorek palladu
XRD	T=300 K : a=4,01 Å, d=50 Å, faza metaliczna : <u>stop</u> Pd-Pb (Pd ₃ Pb ?); po wygrzewaniu w T=523 K : a = 4,028 Å, d=260 Å, faza metaliczna : <u>stop</u> Pd ₃ Pb
XPS	E _b (Pd 3d _{5/2})=335,4 eV, E _b (Pb 4f _{7/2})=136,8 eV (położenie sygnału Pb jak dla czystego metalu); stosunek atomowy Pd/Pb=2-2,3, powierzchnia <u>stopu</u> zawiera znacznie mniej ołowiu niż w katalizatorze firmowym (Tabela 3)
	katalizator stanowią krystality <u>stopu</u> Pd-Pb, który wykazuje cechy związku intermetalicznego Pd ₃ Pb o powierzchni wzbogaconej w ołów

Preparat Pd₃Pb/CaCO₃ wykazuje szczególne własności katalityczne w częściowym uwodornianiu potrójnego wiązania. W porównaniu z handlowym katalizatorem Lindlara, ma wyraźnie wyższą selektywność i stereoselektywność w trakcie przebiegu konwersji alkinu; po jego całkowitym przereagowaniu, dalsze uwodornianie ulega praktycznie zahamowaniu (rys.5b,5c i rys.6), tzn. skład produktów, w tym bardzo wysokie stężenie (Z)-alkenu, utrzymuje się na prawie stałym poziomie w ciągu następnym kilku godzin prowadzenia procesu [135,137].



Rys.5. Kinetyka uwodorniania na katalizatorze $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{CaCO}_3$

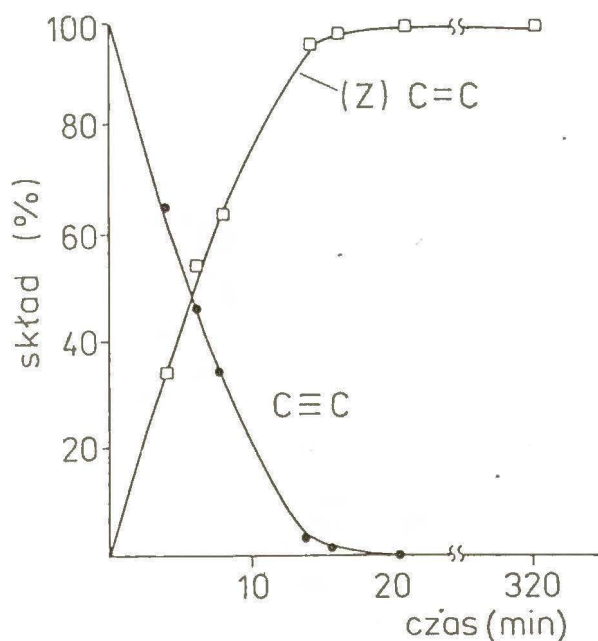
(A) etyn : $T = 297 \text{ K}$; skład fazy gazowej : $n_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = 85 \mu\text{mol}$, $n_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\circ} = 960 \mu\text{mol}$, $n_{\text{H}_2}^{\circ} = 160 \mu\text{mol}$; $m_{\text{Pd}} = 1,3 \text{ mg}$ [130];

(B) fenyloetyn : $T = 303 \text{ K}$; skład faz ciekłej : rozpuszczalnik - heksan, $n_{\text{C}_8\text{H}_6}^{\circ} = 2 \text{ mmol}$; $m_{\text{kat}} = 0,2538 \text{ g}$ [135];

(C) 2-butyn : $T = 299 \text{ K}$; skład fazy gazowej : $n_{\text{C}_4\text{H}_6}^{\circ} = 250 \mu\text{mol}$, $n_{\text{H}_2}^{\circ} = 517 \mu\text{mol}$; $m_{\text{Pd}} = 0,63 \text{ mg}$ [137].

Katalizator stopowy jest także około dwukrotnie selektywniejszy, niż jego handlowy odpowiednik, w uwodornianiu etynu do etenu w temperaturze pokojowej, w mieszaninie reakcyjnej o składzie początkowym $C_2H_2:H_2:C_2H_4 = 1:2:10$ (rys.5a). W etapie najtrudniejszym dla selektywnego przebiegu reakcji, tzn. gdy stężenie etynu w mieszaninie węglowodorów wynosiło 0,05% mol., stężenie etanu było wtedy równe 0,4% mol. [130]. Natomiast uwodornianie w tych samych warunkach na katalizatorze Lindlara prowadziło do 0,6% mol. etanu, gdy jeszcze 0,3% mol. etynu było obecne w mieszaninie reakcyjnej.

Zastosowanie katalizatora $Pd_3Pb/CaCO_3$ w etapach technologii syntezy niektórych feromonów owadzych (stosowanych do ochrony lasów i sadów przed owadami), w których niezbędne jest przeprowadzenie produktu pośredniego, zawierającego wiązanie $-C\equiv C-$ w odpowiedni (Z) - alken ze stereoselektywnością $> 98\%$ - na przykład synteza (Z)-12-tetrahydropiranyloksy-3-tetradecenu (rys.6), daje w efekcie 100% wydajność potrzebnego stereoisomeru [135].



Rys.6. Kinetyka uwodorniania 12-tetrahydropiranyloksy-3-tetradecynu na katalizatorze $Pd_3Pb/CaCO_3$ w fazie ciekłej, rozpuszczalnik- CH_3OH , $m_{kat} = 0,040$ g [135].

Czerń palladowa modyfikowana ołowiem wykazuje podobne własności katalityczne, co nośnikowe układy Pd-Pb. Jej aktywność i selektywność w reakcjach częściowego uwodorniania alkinów lub alkadienów zależą, według Cervený'ego i in. [107,139], głównie od stężenia ołowiu na powierzchni palladu.

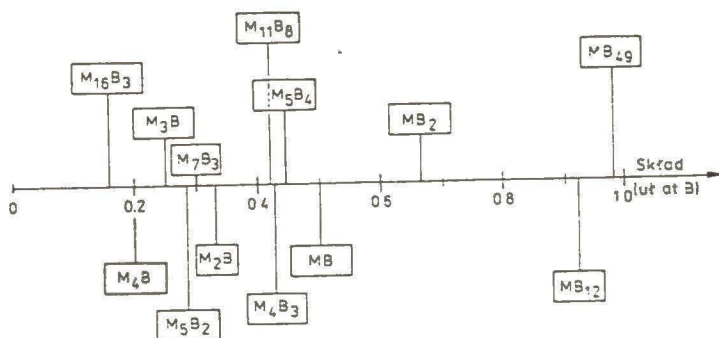
2.3. Struktura i reaktywność powierzchniowa układów metal przejściowy VIII grupy - bor

2.3.1. Struktura krystaliczna i elektronowa

Metale przejściowe VIII grupy krystalizują w dwóch układach : regularnym - w strukturach płasko centrowanych typu A1 (Ni, Rh, Pd, Ir, Pt) lub w strukturze przestrzennie centrowanej typu A2 (α -Fe), oraz heksagonalnym - w strukturach typu A3 (α -Co,Ru,Os) [99].

Bor w stanie wolnym występuje w trzech odmianach alotropowych [140,171], które krystalizują w układach : romboedrycznym (struktury α i β), oraz tetragonalnym (struktura α). Wśród nich, najprostszą i najlepiej poznaną, jest odmiana α tworząca strukturę romboedryczną o $a = 12,57 \text{ \AA}$ i $\alpha = 58^\circ$, którą można przedstawić w przybliżeniu (odchylenie kąta α romboedru wynosi -2°) za pomocą regularnej sieci płasko centrowanej dwudziestościanów foremnych o krawędzi około $1,75 \text{ \AA}$, zawierających po dwanaście atomów boru. Tego typu element struktury, jak B_{12} , jest również charakterystyczny dla pozostałych odmian alotropowych boru.

Bor z metalami VIII grupy może tworzyć głównie fazy międzywęzłowe : roztwory stałe α , oraz związki chemiczne tzw. borki. Jak wynika z opracowań przeglądowych Aronssona i in. [150] oraz Kuzimy [151], borki metali tej grupy krystalizują w postaci dużej liczby różnych struktur. Ich klasyfikację, ze względu na zawartość boru w fazie, przedstawiono na rys.7.



Rys.7. Klasyfikacja znanych borków metali przejściowych VIII grupy według zawartości boru, wyrażonej w ułamku atomowym, w fazie.

Borki wyżej wymienionych metali (M) obejmują szeroki zakres składu - od $M_{16}B_3$ do MB_{49} , przy czym związki : $M_{16}B_3$, M_4B , M_3B , M_5B_2 , M_7B_3 , M_2B , $M_{11}B_8$, M_4B_3 , M_5B_4 , MB są bogate w metal, natomiast pozostałe fazy : MB_2 , MB_{12} , MB_{49} - w bor. W niniejszej pracy ograniczono się głównie, ze względu na cel badawczy, do charakterystyki układu Pd-B w zakresie stężeń boru, dla którego Palczewska i współprac. [191,192] przeprowadzili badania reaktywności chemicznej, tj. wartości stosunku atomowego boru do palladu n_B : $0,01 \leq n_B \leq 0,12$. Ponadto opisano zwięźle niektóre inne układy M-B o znaczeniu katalitycznym (rozdz.2.3.2.), tj. Fe-B, Co-B, Ni-B, Pt-B.

W sieciach krystalicznych wyżej wymienionych metali istnieją trzy typy przestrzeni międzywęzłowych : luki oktaedryczne, romboedryczne lub tetraedryczne, które mogą być obsadzone przez atomy B lub atomy innych pierwiastków - na przykład C, H, N, O [143].

W metalach o strukturze regularnej płasko centrowanej (tzw. fcc od ang. face - centered cubic) występują jednocześnie luki oktaedryczne i tetraedryczne, przy czym bor zajmuje jedynie pozycje oktaedryczne, mające większe rozmiary. Przykładowo, średnica atomu, mogącego pomieścić się w luce oktaedrycznej palladu wynosi $1,14 \text{ \AA}$.

W metalach tworzących struktury heksagonalne najgęstszej ułożenia

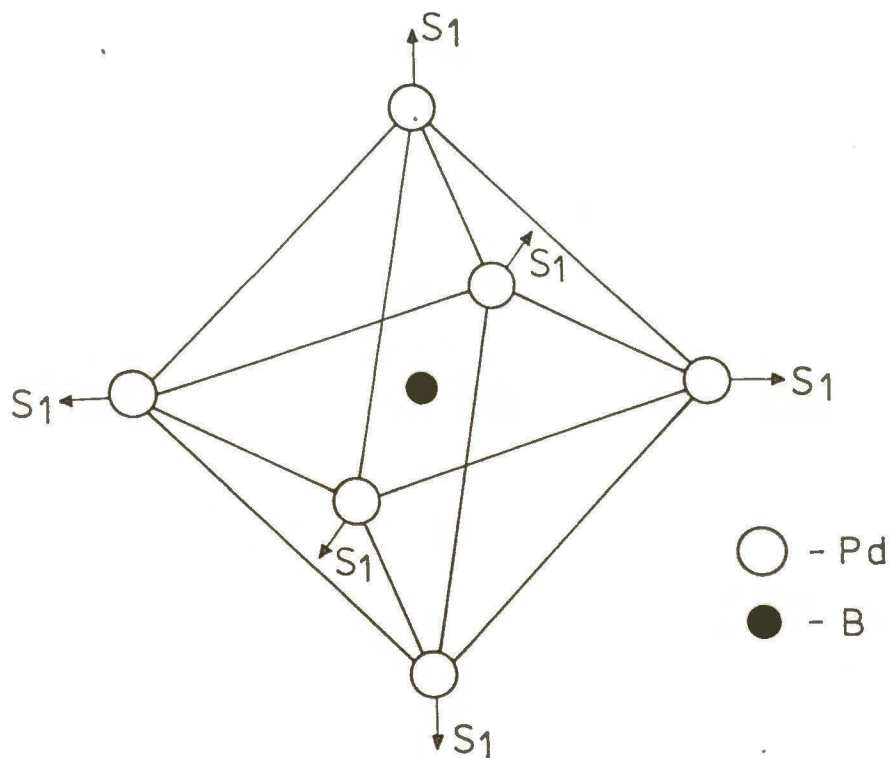
atomów (tzw. hcp od ang. hexagonal close - packed), bor zapełnia międzywęzłowe przestrzenie oktaedryczne lub romboedryczne, w zależności od stosunku wielkości jego atomów i atomów metalu.

Dla układów metal-niemetal relację taką ujmuje empiryczna reguła Hägga [144,145], która w przypadku związków boru została rozszerzona przez Kiesslinga [146]. Wynika z niej, że jeżeli stosunek średnicy atomu boru do średnicy atomu metalu r_B/r_M jest mniejszy od 0,59, to powstają borki o prostych międzywęzłowych strukturach krystalicznych, zazwyczaj zmiennym składzie i niereaktywne chemicznie. Przy $r_B/r_M > 0,59$ do 0,60, tworzą się związki o złożonej strukturze, w przybliżeniu stałym składzie ilościowym oraz bardzo reaktywne. W tym ostatnim przypadku (dotyczy on wybranych metali VIII grupy), jeśli fazy borkowe zawierają bezpośrednie wiązania kowalencyjne B-B, mogą one również krystalizować w postaci prostych form strukturalnych.

Efektom rozpuszczania się boru w metalach przejściowych VIII grupy jest powstanie rozcieńczonych roztworów stałych typu α o niezmienionej symetrii sieci macierzystej i niewielkim powiększeniu stałej sieciowej, której wzrost, w porównaniu z czystym metalem, jest proporcjonalny do stężenia międzywęzłowego boru. Według danych literaturowych [93,141] dotyczących Fe, Co, oraz Ni, rozpuszczalność boru w postaci fazy α w tych metalach jest mała i w warunkach równowagi termodynamicznej wynosi poniżej 5% atomowych boru w temperaturze tworzenia się eutektyku. Natomiast z badań układu Pd-B, przeprowadzonych przez Brodowsky'ego i in. [142,149] metodami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, termoanalizy oraz pomiarów oporu właściwego wynika że, roztwory boru w palladzie, otrzymane za pomocą redukcji in situ B_2O_3 w atmosferze H_2-H_2O , w obecności Pd i w temperaturze około 1273 K, wykazują maksymalną zawartość niemetalu $n_B = 0,225$ (18,4 % atomowych boru) w temperaturze 1163 K, gdzie n_B jest stężeniem boru określonym za pomocą stosunku liczby moli B do liczby moli Pd, obecnych w roztworze. Na podsta-

wie analizy uzyskanego diagramu fazowego układu Pd-B, Brodowsky i współprac. [142] opisują zależność wartości stałej sieciowej a od stężenia boru n_B , w zakresie istnienia fazy α , równaniem : $a = 3,8895 + 0,66 \cdot n_B$ (Å).

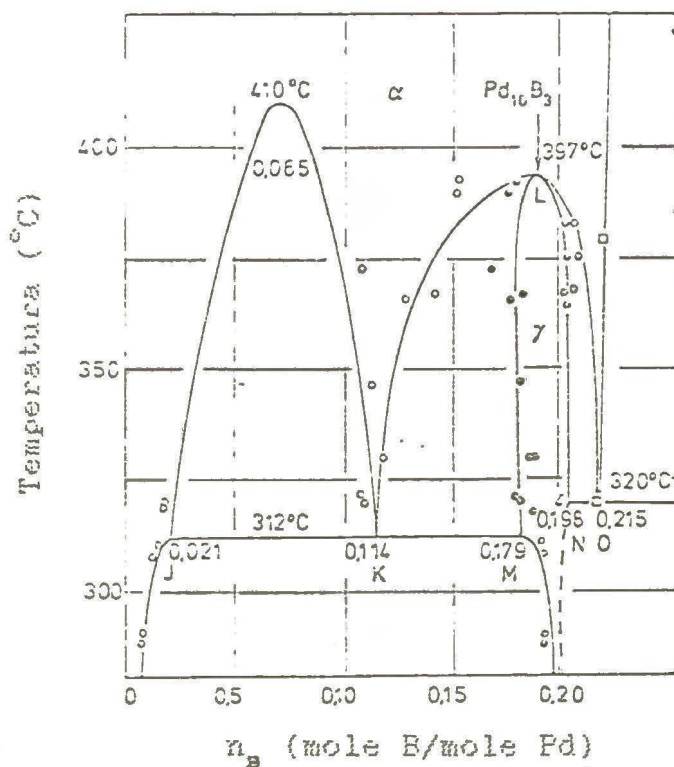
Według tych autorów [142,147] duża ekspansja sieci palladu, jest spowodowana obecnością boru w międzywęzłowych lukach oktaedrycznych. Potwierdzają to również badania roztworów o składzie $PdB_{0,114}$ i $PdB_{0,16}$, wykonane przez Lengelera [148] metodą analizy subtelnej struktury krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego (EXAFS). Wynika z nich ponadto, że ekspansja sieci palladu w rozcieńczonych roztworach stałych Pd-B jest spowodowana przez lokalną deformację struktury krystalicznej, wywołaną przesunięciami na zewnątrz sześciu najbliższych atomów metalu otaczających każdy atom B (rys.8).



Rys.8. Deformacja struktury krystalicznej palladu w pobliżu atomu boru (koordynacja oktaedryczna) w roztworach o składzie $PdB_{0,114}$ lub $PdB_{0,16}$ [148].

Kolejne, sąsiednie atomy Pd nie podlegają już takiemu oddziaływaniu. Według Brodowsky'ego i in. [147] bor powoduje trzykrotnie większą ekspansję sieci palladu w porównaniu z wodorem.

Rys.9. przedstawia diagram fazowy układu Pd-B w zakresie stężeń boru do wartości $n_B = 0,215$, otrzymany przez Brodowsky'ego i współprac. [142].



Rys.9. Diagram fazowy układu Pd-B o zawartości boru $n_B < 0,215$ [142].

Na diagramie tym można wyróżnić, w zakresie istnienia roztworów stałych Pd-B, obszary występowania homogenicznej fazy α i roztworu metastabilnego, złożonego z dwóch faz : α , oraz γ ($n_B = 0,1875$; $T < 397^\circ C$). Brodowsky i in. [142] przypisują fazie γ uporządkowaną strukturę związku $Pd_{16}B_3$ na podstawie identyfikacji charakterystycznych linii nadstruktury w widmach dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, oraz wyraźnego zmniejszenia się oporu elektrycznego i cząstkowej molowej objętości.

Według tych autorów [142], związek $Pd_{16}B_3$ ma regularną strukturę krystaliczną, o podwójnej liczbie atomów każdego pierwiastka w komórce elementar-

nej, i stałej sieciowej $a = 8,01 \text{ \AA}$. Jednak istnienie fazy o takim składzie chemicznym nie znajduje potwierdzenia w dotychczasowej literaturze przedmiotu i mimo zapowiedzi, autorzy nie opublikowali dotąd o niej dalszych informacji.

Żelazo i platyna w układach z borem krystalizują między innymi w postaci faz M_4B . Fe_4B tworzy strukturę płasko centrowaną $D8_4$ typu $Cr_{23}C_6$ w układzie regularnym [152]. Sieć $Pt_{\approx 4}B$ wykazuje cechy zdefektowanej struktury regularnej tzn. różnorodność uporządkowania atomów platyny i obecność wakansów w pozycjach atomów metalu [153].

Cztery metale : żelazo, kobalt, nikiel i pallad tworzą fazy o składzie M_3B , krystalizujące w strukturach rombowych $D0_{11}$ typu Fe_3C [92,141].

Struktura elektronowa układów metal przejściowy VIII grupy - bor, podobnie jak ich budowa krystaliczna, zależy głównie od dwóch czynników : składu tj. stosunku liczby atomów boru do liczby atomów metalu (B/M), oraz liczby elektronów w pasmie d metalu. Konfiguracje elektronowe atomów wybranych metali tej grupy - Fe, Co, Ni, Pd, i Pt (budowę elektronową Pd przedstawiono w rozdz.2.2.1.) są następujące : Fe [Ar] $3d^64s^2$; Co [Ar] $3d^74s^2$; Ni [Ar] $3d^84s^2$; Pt [Xe] $4f^{14}5d^96s^1$ [103]. Zatem liczba elektronów walencyjnych obsadzających blisko położone, pod względem energetycznym, poziomy $(n-1)d$ i ns wynosi dla atomów żelaza - 8; dla atomów kobaltu - 9; dla atomów niklu, palladu i platyny - 10. Częściowe pokrywanie się stanów powoduje lukę elektronową w pasmie d tych metali o wielkości zmieniającej się od 0,37 elektronu na jeden atom palladu [104,105,121] do 0,54 elektronu na jeden atom niklu [105].

Drugi składnik układów - bor ma konfigurację elektronową $1s^22s^22p^1$ [103]. Elektrony walencyjne jego atomów wypełniają więc orbitale 2s i 2p, przy czym ten ostatni poziom zawiera tylko jeden, niesparowany elektron.

Budowa elektronowa rozcieńczonych nieuporządkowanych roztworów boru w

wybranych metalach VIII grupy układu okresowego oraz borków tych metali o składzie od $M_{16}B_3$ do MB, jest efektem superpozycji oddziaływań międzyatomowych typu metal - metal (M-M), i metal - bor (M-B). W wymienionych fazach, bogatych w metal, tworzą się wiązania M-M i M-B, przy czym dominującą rolę wykazuje pierwszy typ oddziaływania [159].

Do opisu procesu tworzenia się wiązań kowalencyjnych metal - bor stosowano najczęściej model donorowy w oparciu o teorię pasmową ciała stałego. Według tego modelu, elektrony walencyjne atomów boru zapełniają lukę elektronową w pasmie d metalu na skutek hybrydyzacji orbitali 2p niemetalu i (n-1)d metalu [160]. Ponadto oddziaływanie orbitali p-d może spowodować obniżenie się energii stanów d w stosunku do ich położenia w metalu, co ma wpływ na zmniejszenie się gęstości tychże stanów w pobliżu poziomu Fermiego.

Według Brodowsky'ego i współprac. [147,165] oraz Mahniga i Totha [167], przedstawiony powyżej opis zmian struktury elektronowej metalu w wyniku oddziaływania z borem, dotyczy w szczególności rozcieńczonych roztworów stałych PdB_x ($0 \leq x \leq 0,23$; x jest stosunkiem liczby atomów B do liczby atomów Pd). Na podstawie pomiarów efektu de Haas-van Alphen (dHvA) w roztworach o składzie $PdB_{0,002}$ [165] stwierdzono, że pasmo ds w tych roztworach, w porównaniu z czystym palladem, jest węższe i zawiera stany elektronowe o mniejszej energii względem poziomu Fermiego. Wiązania Pd-B, utworzone w rozcieńczonych roztworach boru w palladzie, mają więc charakter wiązań metalicznych.

Wyniki obliczeń teoretycznych struktury elektronowej borków żelaza, kobaltu i niklu - o składach bogatych w metal [161-164], a także interpretacja pomiarów własności elektronowych, elektrycznych i magnetycznych tych związków [166,168-170], wskazują na donorowy model oddziaływania elektronowego atomów boru i atomów odpowiedniego metalu.

2.3.2. Własności katalityczne

Układy katalityczne w postaci metali przejściowych VIII grupy modyfikowanych¹ borem, otrzymywano najczęściej według metody preparatyki opracowanej przez Schlesingera i współprac. [172,173]. Autorzy [172,173] stwierdzili, że jony Ni^{2+} , Co^{2+} lub Fe^{2+} , pochodzące z dysocjacji odpowiednich soli w roztworach wodnych, katalizują reakcję hydrolizy borowodorku sodu $NaBH_4$; w wyniku redukcji wyżej wymienionych jonów metali za pomocą roztworu wodnego lub alkoholowego borowodorku sodu, powstaje zawiesina (lub wytrąca się osad) silnie zdyspergowanej czerni odpowiedniego metalu zawierająca bor, która jest z kolei bardzo aktywnym katalizatorem hydrolizy $NaBH_4$.

Otrzymane według przedstawionej metody preparatywnej czernie metaliczne nazywano często w literaturze przedmiotu [174,176,183], mimo braku ich właściwej charakteryzacji, "borkami metali". Nazwę tę wprowadzono jako termin ogólny, nie zważając na to, że bor z metalami VIII grupy może tworzyć zarówno roztwory stałe, jak i związki chemiczne tzw. borki (rozd.2.3.1.), a w połączeniach tlenowych - borany. Niektórzy autorzy jednak, zdając sobie sprawę z nieścisłości stosowanej nazwy, wprowadzili termin opisowy "metale borowane". Termin ten pozwala na objęcie nim substancji metal-bor, gdy brak jest dokładnej znajomości stanu układu.

Preparaty "borowanych" czerni żelazowych, kobaltowych, niklowych, rodowych, palladowych oraz platynowych wykazują, co wynika z doniesień literatury i zgłoszeń patentowych [174,176,183], wiele specyficznych własności katalitycznych, które zależą od warunków przygotowania katalizatora. Na podstawie opisanej powyżej metody preparatyki można otrzymać katalizator metaliczny modyfikowany borem, o różnej postaci np. jako subtelną zawiesinę

¹definicję modyfikatora podano w rozdz.2.1.

Ni-B in situ w środowisku reakcyjnym [185], drobnokrystaliczną czerń : Ni-B [178], Co-B [208], Fe-B [197], Pd-B [192], Pt-B [179] lub krystality zdyspergowane na obojętnym nośniku : Co-B/ Al_2O_3 [211], Pd-B/ SiO_2 [214].

Spośród wyżej wymienionych układów katalitycznych metal-bor, w przypadku zaledwie dwóch tzn. Ni-B [179,187-189] i Pd-B [179,190-192] przeprowadzono dotychczas, metodami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i spektroskopii fotoelektronów (XPS), charakteryzację składu objętościowego i/lub powierzchniowego oraz struktury, przy czym niektóre wyniki badań metodą XRD, otrzymane przez Franguljana i in. [189] dla katalizatorów Ni-B oraz przez Waruszczenkę i współprac. [190] - w przypadku czerni Pd-B, są mało dokładne. Autorzy tych prac [189,190] nie stwierdzali zmiany wartości stałej sieciowej modyfikowanego metalu, w porównaniu z czystym niklem lub palladem, mimo obecności boru w fazie metalicznej badanych katalizatorów. Natomiast według Romanowskiego [187] oraz Swartza i in. [188], czerń niklo-borowa, bezpośrednio po preparatyce, ma skład fazowy zbliżony do Ni_2B ; w wyniku ogrzewania tego preparatu do temperatury około 773 K, następuje przemiana fazowa Ni_2B w Ni_3B [187]. W przypadku czerni Pd-B o składzie wyrażonym stosunkiem atomowym boru do palladu n_B : $0,01 \leq n_B \leq 0,12$, analizy składu objętościowego metodą XRD wykonane przez Palczewską i współprac. [191,192] doprowadziły do wniosku, że preparaty te są początkowo silnie dyspergowanym, homogenicznym α -roztworem boru w palladzie o średnim rozmiarze cząstek $d = 22-28 \text{ \AA}$. Według autorów, czerń palladowo-borowa o stężeniu boru w zakresie wartości $n_B = 0,11-0,12$, jest metastabilnym roztworem boru w palladzie, nie osiagającym równowagowego rozkładu na fazy α i γ (rys.9) w warunkach preparatyki oraz reakcji katalitycznej [142].

Badania składu powierzchniowego układów katalitycznych Ni-B [179,188] oraz Pd-B [191,192], za pomocą spektroskopii fotoelektronów XPS wykazały obecność dwóch form boru : borkowej (M-B), identyfikowanej wielkością energii wiązania elektronu na poziomie 1s atomów boru $E_b \approx 188 \text{ eV}$, odpowiadają-

cej borkowi odpowiedniego metalu, i postaci boranowej (B-O), będącej formą trwale utlenionego boru powierzchniowego, w której atomy boru charakteryzują się energią $E_b \approx 192$ eV. Okamoto i in. [179], Schreifels i in. [188], oraz Palczewska i współprac. [191,192] obserwowali, że stosunek ilościowy tych dwóch form boru zmienia się w zależności od procedury tak preparatyki, jak i wstępnego traktowania obiektów : ekspozycji na działanie wodoru i powietrza (tlenu), oraz wzrostu temperatury.

Najczęściej stosowanymi katalizatorami w postaci borowanych czerni metali VIII grupy są układy Ni-B i Co-B, badane zarówno w skali laboratoryjnej jak i technologicznej, oraz czerń Fe-B, wypróbowywana jedynie w skali laboratoryjnej [174-176]. Ich działanie dotyczy głównie reakcji uwodorniania, prowadzonych w fazie ciekłej lub gazowej; wykazują one wysoką odporność na zatrucie związkami siarki i fosforu, zawęglanie oraz spiekanie [193-197].

Układ katalityczny Ni-B charakteryzuje się znacznie wyższą aktywnością oraz niższą zdolnością do izomeryzacji wiązania podwójnego $>C=C<$ podczas uwodorniania alkenów, cykloalkenów i węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, anilina), niż komercyjne katalizatory metaliczne uwodorniania, przygotowane innymi metodami, jak np. Ni-Raney czy Pd/C [177-182]. Znalazło to również potwierdzenie w reakcjach częściowego uwodorniania : alkadienów - do odpowiednich monoalkenów w warunkach technologicznych [198] lub laboratoryjnych [199,200], i alkinów - głównie do (Z)-alkenów w skali technologicznej [198,201,202] oraz laboratoryjnej [203]; udział katalizatora Ni-B umożliwiał otrzymanie wyżej wymienionych produktów z wysoką selektywnością i stereoselektywnością. Jego wartościowe cechy przejawiają się zarówno w trakcie redukcji w fazie ciekłej różnych grup funkcyjnych np. aldehydowej, amidowej, cyjanowej, nitrowej czy nitrylowej [180,183-186], jak i w reakcjach metanizacji CO i CO₂ w fazie gazowej [204,205]. Oprócz tego, efektywne własności katalityczne borowanego niklu stwierdzano w

innych reakcjach badanych w warunkach laboratoryjnych, np. odwodorniania alkoholi [174], utleniania wodoru [206] lub konwersji para-orto wodoru [207].

Aktywność katalityczna czerni Co-B i Fe-B w uwodornianiu nienasyconych związków organicznych (węglowodory, aldehydy, ketony) jest wyraźnie mniejsza, niż katalizatorów Ni-B w identycznych warunkach [194,208]. Może to powodować, w niektórych reakcjach uwodorniania, korzystny wzrost selektywności, czego przykładem jest tworzenie się α,β - nienasyconych alkoholi z odpowiednich α,β - nienasyconych aldehydów w skali laboratoryjnej i przy udziale borowanego kobaltu [208]. Katalizatory Co-B charakteryzują się wysoką selektywnością uwodornienia alkinów do (Z)-alkenów [208,209], niższą jednak w porównaniu z czerniami Ni-B. Borowany kobalt okazał się być, w warunkach laboratoryjnych, efektywnym katalizatorem zarówno redukcji licznych grup funkcyjnych np. amidowej, iminowej, nitrowej, nitrylowej [183, 186,210], jak i uwodorniania w skali technologicznej niektórych węglowodorów aromatycznych (benzen i jego pochodne z grupami funkcyjnymi : $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$) do odpowiednich cykloheksanów [216].

Bartholomew i in. [197,211] stwierdzili interesujące własności katalityczne układów Co-B [211] i Fe-B [197] w laboratoryjnej syntezie Fischera-Tropscha. Ich aktywność w konwersji tlenku węgla oraz odporność na zawęglanie i zatrucie siarką (szczególnie w przypadku Fe-B) są znacznie większe, niż obserwowane dla czystych, silnie dyspergowanych czerni żelaza lub kobaltu. Katalizator Co-B wykazuje w tej reakcji mniejszą zdolność tworzenia metanu, w porównaniu z Ni-Raneyą, natomiast bardzo wysoką selektywność reakcji (powyżej 75% wag.) w kierunku węglowodorów C_{5+} [211].

Ponadto czernie kobaltowo-borowe i żelazowo-borowe wykorzystywano z powodzeniem w takich laboratoryjnych reakcjach jak konwersja para-orto wodoru [207,212] czy rozkład kwasu metanowego [213].

Pallad modyfikowany borem, w postaci czerni lub cienkich filmów, był wielokrotnie badany w warunkach laboratoryjnych jako katalizator uwodorniania, rzadziej jednak niż układy katalityczne Ni-B i Co-B. Prace Russella i in. [185], dotyczące czerni palladowo-borowej, oraz Tamaki i współprac. [215] - w przypadku cienkich filmów Pd-B, wykazały, że aktywność tego katalizatora w uwodornianiu alkadienów [215] i α, β - nienasyconych aldehydów [185] jest wyższa od aktywności niemodyfikowanego palladu w tych samych warunkach. Również jego selektywność w częściowym uwodornianiu : cykloalkadienów - do cykloalkenów [215,217,219], oraz 1,3-butadienu - do butenów [217,218], a także w uwodornianiu wyżej wymienionych aldehydów nienasyconych - do odpowiednich aldehydów nasyconych [185,220,221], jest bardzo wysoka i wynosi, w zależności od stężenia boru, 97-100 %.

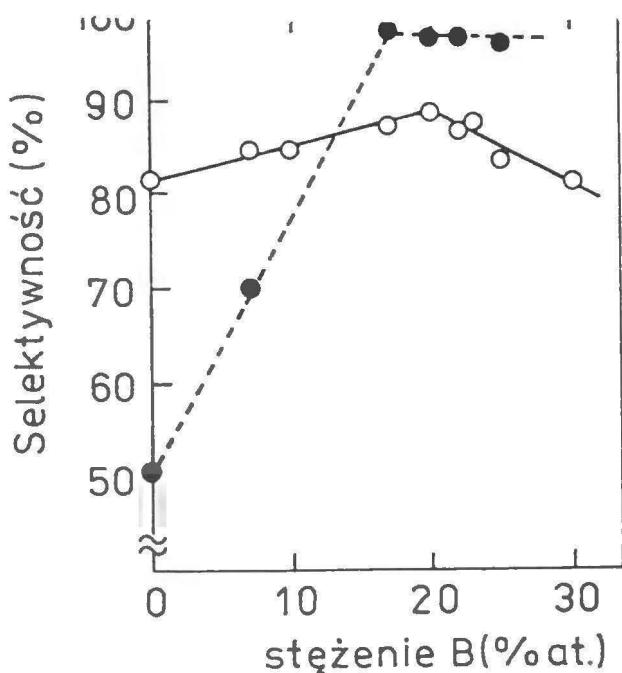
Układ pallad-bor o różnorodnej postaci (czern, cienki film, metal zawierający bor, zdyspergowany na nośniku) stosowano z powodzeniem jako katalizator w reakcjach częściowego uwodorniania alkinów, prowadzonych w fazie ciekłej lub gazowej [138,191,192,214,215,217,222-224]. Charakterystykę wybranych katalizatorów Pd-B przedstawiono w Tabeli 5.

TABELA 5

Charakterystyka niektórych katalizatorów palladowo-borowych, wypróbowywanych w reakcjach częściowego uwodorniania alkinów

Alkin	Postać katalizatora	Skład powierzchni (metoda analizy : XPS)	Skład fazy objętościowej (metoda analizy : XRD)	Pozycja w literaturze
etyń	cienki film	Pd, B	Pd (poniżej 15% atomowych boru); Pd ₃ B (powyżej 15% atomowych B)	Tamaki i in. [217]
fenylo-etyń, 2-butyn, 12-tetrahydropiranyloksy-3-tetradecyn	czerń	Pd, B (B-O)	roztwór boru w palladzie	Palczewska i in. [138,191, 192]
2-butyn 2-heksyn 12-tetrahydropiranyloksy-3-tetradecyn	układ metal (0,2-20% wag.)-bor (0,1-2,5% wag.) na nośniku (m.in. Al ₂ O ₃ , SiO ₂)	badania w toku		Palczewska i Sobczak [214]

Tamaki i współprac. [217] obserwowali bardzo wysoką selektywność uwodorniania etynu do etenu na cienkich filmach Pd-B o zawartości powyżej ok. 16% atomowych boru, które wstępnie wygrzewano w temperaturze 573 K (rys.10).



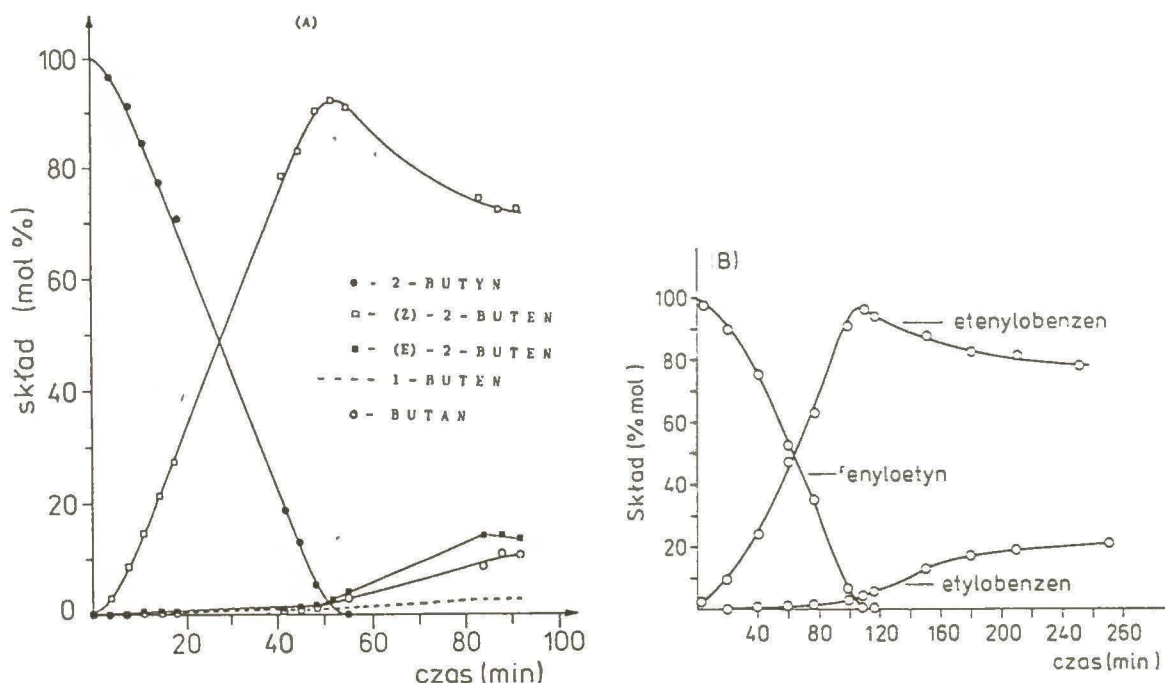
Rys.10. Zależność selektywności uwodorniania etynu do etenu na cienkich filmach Pd-B od stężenia boru [217].

Krzywa oznaczona — o — dotyczy obiektów niewygrzewanych, natomiast przebieg zależności dla filmów wygrzewanych oznaczono --- ● ---.

Według autorów [217] wzrost selektywności tych filmów, w porównaniu z obiektami niewygrzewanymi, zachodzi na skutek jednoczesnego występowania "efektów ensembli i ligandów", indukowanych obecnością fazy Pd₃B (utworzonej już w temperaturze pokojowej - Tabela 5) oraz transferem elektronów od atomów boru do atomów palladu.

Charakterystyka aktywności katalitycznej i selektywności czerni palladowo-borowych w modelowych reakcjach częściowego uwodorniania 2-butynu oraz fenyloetynu była m.in. przedmiotem badań Palczewskiej i współprac. [138,191,192]. Autorzy [138,191,192] stwierdzili zasadniczą różnicę w reaktywności, szczególnie widoczną w przypadku uwodorniania 2-butynu, katalizatorów o małej i dużej wartości stosunku atomowego boru do palladu, tj. $n_B = 0,01-0,02$ oraz $n_B = 0,10-0,12$. Czernie o niskiej zawartości boru wykazują wysoką aktywność i niewielką selektywność. W porównaniu z nimi, katalizator wysokoborowy jest w identycznych warunkach mniej aktywny, ale

bardzo selektywny i stereoselektywny (rys.11).



Rys.11. Kinetyka reakcji uwodorniania na czerni Pd-B o stosunku atomowym boru do palladu $n_B = 0,10$

(A) 2-butyn : $T = 293 \text{ K}$, skład fazy gazowej : $p_{C_4H_6}^{\circ} = 1,38 \text{ kPa}$,

$p_{H_2}^{\circ} = 3,45 \text{ kPa}$ [191];

(B) fenyloetyln : $T = 303 \text{ K}$, skład fazy ciekłej : rozpuszczalnik

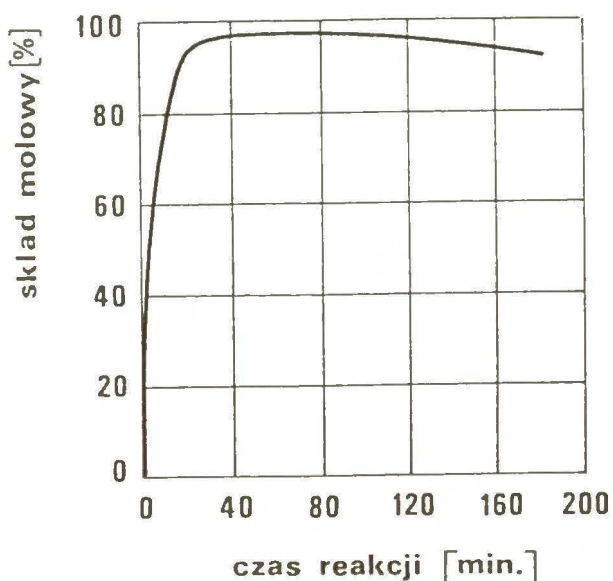
- heksan, $m_{C_8H_6}^{\circ} = 0,0028 \text{ g}$; $p_{H_2}^{\circ} = 120 \text{ kPa}$ [192].

Przy 99,2% całkowitej konwersji 2-butynu, mieszanina produktów reakcji uwodorniania zawiera aż 90,3% mol. (Z)-2-butenu oraz : 4,2% mol. (E)-2-butenu, 1,5% mol. 1-butenu, 3,2% mol. butanu (rys.11A). Z analizy kinetyki uwodorniania fenyloetylnu (rys.11B) wynika, że w końcowym etapie reakcji, tzn. przy 99,6% całkowitej konwersji wiązania $-C\equiv C-$, mieszanina produktów składa się z 95,6 % mol. etenylobenzenu i 3,9% mol. etylobenzenu.

Palczewska i współprac. [191,192] stwierdzili wpływ wstępnego działania wodoru i powietrza (tlenu) oraz wzrostu temperatury na własności katalityczne czerni palladowo-borowych. Autorzy [191,192] obserwowali wyraźną

segregację powierzchniową boru w wyniku : ekspozycji katalizatora na działanie tlenu, wygrzewania w temperaturze 393 K, oraz po transformacji czerni w β -wodorek i jego rozkładzie. Analiza powierzchni katalizatora metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) wykazała, że wysegregowany bor jest w postaci tzw. boranowej (forma trwale utlenionego boru). W trakcie badań kinetycznych uwodorniania fenyloetynu i 2-butyne obserwowano, że wzrost stężenia powierzchniowego boru powoduje podwyższenie selektywności reakcji w kierunku odpowiedniego alkeny.

Palczewska i Sobczak [214] opracowali metodę preparatyki katalizatora Pd-B/SiO₂ (Tabela 5) do uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$ do $(Z)>C=C<$ i opartą na nim technologię katalitycznej syntezy feromonów zwójki rdzaweczki, zwójki zieloneczki i zwójki siatkóweczki (rys.12)².



Rys.12. Przebieg zmian zawartości pożądanego produktu (Z)-12-tetrahydro-piranyloxy-3-tetradecenu w czasie reakcji uwodorniania odpowiedniego alkinu na katalizatorze Pd-B/SiO₂ w fazie ciekłej, rozpuszczalnik - CH₃OH, m_{kat} = 0,030 g [214].

²współpraca z Zakładem Doświadczalnym ICHF PAN-ICHO PAN "Chemipan".

Jak wynika z rys.12, prowadzenie reakcji uwodorniania 12-tetrahydropiranyloksy-3-tetradecynu w obecności katalizatora Pd-B/SiO₂, według wynalazku tych autorów [214], pozwala na uzyskanie z wysoką selektywnością odpowiedniego (Z)-alkenu i utrzymanie tej selektywności przez ponad trzy godziny, mimo obecności wodoru i katalizatora; czerń palladowo-borowa, stosowana w analogicznych warunkach, traci powoli swą selektywność, gdy zaniknie w środowisku reakcyjnym substrat z wiązaniem -C≡C- (rys.11).

Oprócz najczęściej badanych układów katalitycznych metal VIII grupy - bor, których charakterystykę przedstawiono powyżej, znane są także doniesienia literaturowe, dotyczące reaktywności innych borowanych metali tej grupy, tzn. Ru-B, Rh-B i Pt-B. Stosowano je do uwodorniania w fazie ciekłej: cykloalkatrienów [225], cykloalkadienów i cykloalkenów [225], α,β-nienasyconych aldehydów - do odpowiednich aldehydów nasyconych [226], i 2-propenu-1-ol [227]. Obserwowano, że katalizatory te są zarazem mniej aktywne i mniej selektywne (np. w uwodornianiu cyklopolienów do cykloalkenów), niż układ Pd-B w identycznych warunkach reakcyjnych.

W dotychczasowej literaturze przedmiotu brak jest dokładnej charakterystyki katalitycznej roli dwóch współistniejących postaci boru powierzchniowego (borkowej i boranowej), identyfikowanych metodą spektroskopii fotoelektronów XPS na powierzchni katalizatorów Ni-B [188,204], Co-B [204] czy Pd-B [191,192]. Jednakże w pracach Swartza i in. [188] oraz Bartholomew i Ukena [204] podkreślono wyraźnie znaczenie obecności boru w postaci borkowej na reaktywność katalityczną Ni-B lub Co-B. Również interpretacja wyników badań kinetycznych Palczewskiej i współprac. [191,192] na czerni palladowo-borowej wskazuje, że wysoka selektywność i stereoselektywność połowicznego uwodorniania 2-butynu oraz fenylotynu jest związana z wysokim stężeniem powierzchniowym boru, szczególnie w postaci borkowej.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Uzasadnienie wyboru metodyki badawczej - rola fizyki i chemii powierzchni ciał stałych w katalizie heterogennej

Wiedza o powierzchni ciała stałego jest istotną potrzebą nie tylko poznawczą, lecz i technologiczną w takich dziedzinach jak kataliza heterogenna, inżynieria materiałowa, mikroelektronika, elektrochemia czy korozja. W ciągu ostatnich dwudziestu lat powstały i szybko rozwinęły się prawie wszystkie metody badawcze fizyki i chemii powierzchni ciał stałych. Wykształciła się nowa dyscyplina naukowa, tzw. nauka o powierzchni (ang. surface science). Jej wysoce wyspecjalizowane metody pozwalają na badanie in situ w wyjściowych warunkach ultrawysokiej próżni ($p < 10^{-7}$ Pa) własności fizykochemicznych : czystej powierzchni (tj. kilku pierwszych warstw atomowych ciała stałego), utworzonej na niej warstwy adsorbentu, oraz procesów na granicy faz ciało stałe - adsorbat.

Zastosowanie metod badawczych nauki o powierzchni ciał stałych w katalizie heterogennej umożliwia między innymi identyfikację i charakteryzację katalizatorów oraz zjawisk w skali molekularnej, zachodzących na powierzchni międzyfazowej katalizator - reagenty. Ich analiza i opis w oparciu o badania makrokinetyczne nie jest możliwa. Dotyczy to przede wszystkim zmian składu lub struktury powierzchni katalizatora, i stanu admolekuł reagentów - substratów, oraz niektórych przejściowych i końcowych produktów. Wyniki badań metodami fizyki i chemii powierzchni ciał stałych mogą być pomocne w określeniu realnej sytuacji na powierzchni katalizatora podczas reakcji, oraz w wyciągnięciu wniosków dotyczących jej mechanizmu; może to przyczynić się do interpretacji wielkości wyznaczonych na podstawie pomiarów kinetycznych, takich, jak aktywność i selektywność katalizatora w określonej reakcji chemicznej.

Wśród licznej grupy metod badania powierzchni ciał stałych, większość

nie należy do tzw. metod podstawowych. Przegląd najczęściej używanych technik i ich zwięzły opis przedstawia Raport Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), opracowany przez Blocka i in. [120]. W Tabeli 6 umieszczono wybrane, podstawowe metody badania powierzchni ciał stałych, oraz określono charakter informacji, otrzymywanych dzięki ich zastosowaniu.

Obiektem badań metod fizyki i chemii powierzchni dla potrzeb katalizy, stosowanych w warunkach ultrawysokiej próżni, są głównie modelowe układy katalityczne - czyste lub domieszkowane monokryształy metali oraz cienkie warstwy epitaksjalne, dobrze zdeterminowane co do składu chemicznego i struktury krystalicznej. Taki modelowy katalizator, przygotowany in situ w komorze pomiarowej, odtwarza w określonych warunkach realny układ katalityczny w postaci krystalitów silnie zdyspergowanego metalu na nośniku. Specyfika metod badawczych nauki o powierzchni wymaga ultrawysokiej próżni wśród początkowych warunków, a co najwyżej ciśnienia rzędu 10^{-4} Pa w badaniach reakcji gazów z powierzchnią. Było to do niedawna istotne ograniczenie obszaru badawczego i możliwości korzystania z wniosków do interpretacji realnych układów powierzchniowych. Dopiero dzięki pracom, między innymi Somorjaia i współprac. [228,229], Yatesa i współprac. [230], oraz szeregu innych badaczy do czasów najnowszych, stało się możliwe prowadzenie, w jednym układzie pomiarowym, kompleksowych badań katalizatorów modelowych - analizy stanu powierzchni i warstwy zaadsorbowanej, oraz kinetyki reakcji chemicznej przebiegającej na ich powierzchni nie tylko w szerokim zakresie temperatur, lecz także w warunkach wysokich ciśnień cząstkowych reagentów.

Mimo istotnych dla potrzeb katalizy heterogennej ograniczeń, związanych z podstawami analizy i interpretacji wyników otrzymywanych za pomocą metod nauki o powierzchni, ich rola w poszerzaniu wiedzy o katalitycznych reakcjach chemicznych i katalizatorach jest obecnie szeroko uznawana. Potwierdzają to liczne opracowania przeglądowe, przykładowo Campbella [122], Goodmana i Houstona [231], oraz Somorjaia [232].

TABELA 5

Podstawowe metody badawcze nauki o powierzchni *

Skład chemiczny powierzchni	Struktura powierzchni	Struktura elektronowa powierzchni (stan chemiczny adsorbentu)
AES, HREELS, IR, SIMS, TDS, XPS	ESD, ESDIAD, FIM, HREELS, IR, ISS, LEED, NEXAFS, REM, RHEED, SEXAFS, STM, TEM	AES, APS, EELS, SD, FEM, INS, IR, TDS, UPS, XPS, Φ

*

Objaśnienie akronimów : AES (Auger Electron Spectroscopy) - Spektroskopia elektronów Augera; APS (Appearance Potential Spectroscopy) - Rentgenowska spektroskopia potencjału wzbudzenia; ELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) - Spektroskopia charakterystycznych strat energii elektronów; ESD (Electron Stimulated Desorption) - Desorpcja elektronowa; ESDIAD (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution) - Rozkład kątowy jonów wywołany desorpcją elektronową; FEM (Field Emission Microscopy) - Polowa mikroskopia elektronowa; FIM (Field Ion Microscopy) - Polowa mikroskopia jonowa; HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) - Spektroskopia charakterystycznych strat energii elektronów o wysokiej rozdzielczości; INS (Ion Neutralization Spectroscopy) - Spektroskopia neutralizacji jonów; IR (Infrared spectroscopy) - Spektroskopia w podczerwieni; ISS (Ion Scattering Spectroscopy) - Spektroskopia jonów rozproszonych; LEED (Low Energy Electron Diffraction) - Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów; NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) - Badanie subtelnej struktury w obszarze krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego; REM (Reflection Electron Microscopy) - Refleksyjna mikroskopia elektronowa; RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) - Refleksyjna dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów; SEXAFS (Surface Edge X-ray Absorption Fine Structure) - Analiza powierzchni metodami badania subtelnej struktury krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego; SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) - Spektrometria mas jonów wtórnych; STM (Scanning Tunneling Microscopy) - Skaningowa mikroskopia tunelowa; TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) - Desorpcja termiczna; TEM (Transmission Electron Microscopy) - Transmisyjna mikroskopia elektronowa; UPS (UV Photoelectron Spectroscopy) - Nadfioletowa spektroskopia fotoelektronowa; XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa; Φ - Pomiar pracy wyjścia elektronu

Według Campbella [122], główne osiągnięcia fizyki i chemii powierzchni w katalizie heterogennej dotyczą : (1) zależności reaktywności chemicznej katalizatora od struktury jego powierzchni; (2) roli domieszek katalitycznych (tzw. promotorów, modyfikatorów, trucizn) i ich wpływu na reaktywność chemiczną układu katalitycznego; (3) własności katalizatorów bimetalicznych (układów stopowych); (4) wpływu materiału nośnika na reaktywność chemiczną katalizatora; (5) nowych układów katalitycznych. Literatura przedmiotu cytowana przez autora [122] wskazuje, że najczęściej badano wybrane układy katalizy heterogennej o znaczeniu przemysłowym, na przykład : konwersję węglowodorów z wodorem na niklu i platynie; uwodornianie tlenku węgla i dwutlenku węgla do metanu na niklu i niklu z dodatkiem promotora (potas), "trucizny" katalitycznej (siarka) oraz substancji nośnika (Al_2O_3 , TiO_2); syntezę Fischera-Tropscha na niklu, żelazie i kobalcie - z dodatkiem promotora alkalicznego (potas); syntezę amoniaku na żelazie z promotorem alkalicznym (potas); syntezę metanolu na miedzi z dodatkiem substancji nośnika w postaci ZnO . Wobec szerokiego już rozpowszechnienia ogólnej wiedzy o osiągnięciach nauki o powierzchni ciał stałych w zakresie opisu struktury i składu powierzchni oraz ich zmian pod wpływem współdziaływania ze środowiskiem reakcyjnym - zostanie pominięty w tym opisie wykaz przykładów restrukturyzacji powierzchni i segregacji do jej obszaru składników fazy objętościowej ciała stałego. Znaczenie takiego opisu dla charakteryzacji obiektu katalitycznego nie wymaga dodatkowego podkreślenia.

W niniejszej pracy badania składu, struktury i reaktywności chemicznej katalitycznych układów modelowych : powierzchni palladu czystej, oraz modyfikowanej ołowiem lub borem, przeprowadzono podstawowymi metodami fizykochemii powierzchni ciała stałego, tj. odpowiednio spektroskopii elektronów Augera (AES), dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED), i desorpcji termicznej (TDS). Obecność analizatora kwadrupolowego spektrometru masowego (Quadrupole Mass Spectrometer-QMS) pozwalała zarówno na anali-

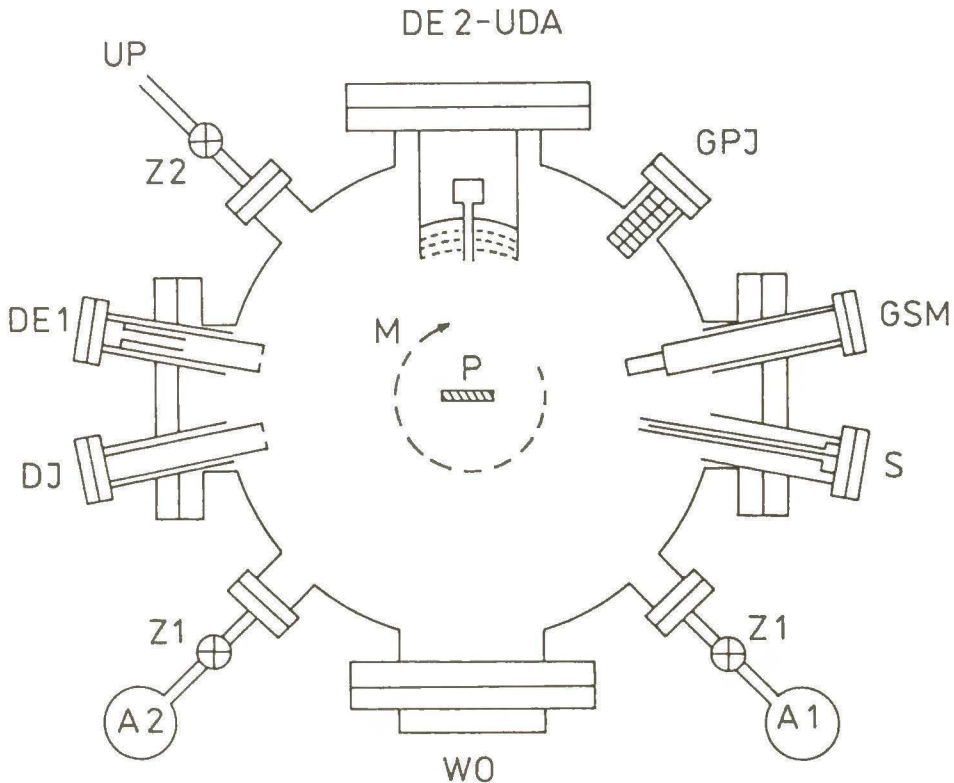
zę fazy gazowej, oddziałującej z powierzchnią próbki, jak i na określenie zmian składu tej fazy, będących wynikiem desorpcji termicznej zaadsorbowanych reagentów z badanej powierzchni. Wymienione metody analityczne badania powierzchni ciał stałych i granicy faz ciało stałe - gaz, zastosowano w wyjściowych warunkach ultrawysokiej próżni rzędu 10^{-7} - 10^{-8} Pa. Podstawowe informacje o tych metodach można znaleźć w licznych opracowaniach, z których najnowsze, oprócz wymienionego powyżej Raportu IUPAC [120], to przykładowo monografie : Brigssa i Seaha [233], Thompsona i in. [234], van Hove'a i in. [235], Mroza [236], Menzela [237], i Somorjaia [238].

3.2. Aparatura

Do prowadzenia badań zastosowano komorę pomiarową z wyposażeniem detekcyjno - analizującym LEED-AES-QMS, komplet elektronicznych urządzeń zasilająco - pomiarowych, oraz układ próżniowy, tj. układ pomp i zaworów pozwalających na uzyskiwanie ultrawysokiej próżni. Wykorzystywano także oddzielne stanowisko próżniowe do napełniania szklanych ampuł gazami. Elementy aparatury ultrawysokopróżniowej i zasilająco - pomiarowej zostały w większości wykonane przez firmę Vacuum Generators Ltd. (VG, Wlk. Brytania).

3.2.1. Komora pomiarowa LEED-AES-QMS

Schemat komory pomiarowej do badań układu Pd-Pb (rozdz.4.1.) jest przedstawiony na rys.13.



Rys.13. Schemat komory pomiarowej : A1 - ampuła z $C_2H_2(C_2H_4)$; A2 - ampuła z Ar; DE1 - działo elektronowe AES; DE2 - UDA - działo elektronowe LEED oraz układ detekcyjno - analizujący LEED-AES z analizatorem energii elektronów metodą pola hamującego (RFA); DJ - działo jonowe; GPJ - głowica próżniomierza jonizacyjnego; GSM - głowica kwadrupolowego spektrometru masowego; M - manipulator; P - próbka; S - sublimator ołowiu; UP - układ próżniowy; WO - wziernik optyczny; Z1 - zawór dozujący; Z2 - zawór odcinający.

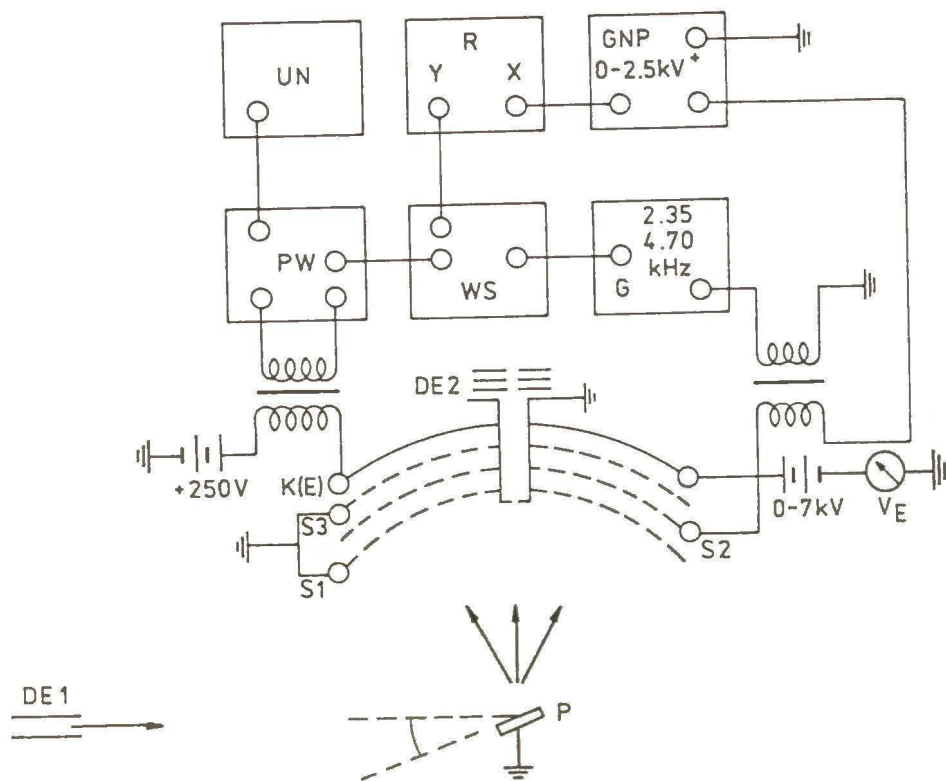
Natomiast w przypadku badań układu Pd-B (rozdz.4.2.), do komory pomiarowej LEED-AES-QMS nie wprowadzano sublimatora ołowiu (S).

Komora o objętości ok.24 dm³ jest wykonana ze stali kwasoodpornej. Obudowę komory wyposażono w króćce zakończone kołnierzami wyjściowymi o średnicach zewnętrznych : 70, 150 i 200 mm; pozwalają one na wprowadzenie do komory następujących elementów wyposażenia (VG, Wlk.Brytania) :

1. Działo elektronowe LEED typu LEG2 z katodą Re - LaB₆, oraz układ detekcyjno - analizujący LEED-AES (DE2-UDA);
2. Działo elektronowe AES typu LEG3 z katodą Re - LaB₆ (DE1);
3. Głowica kwadrupolowego spektrometru masowego typu Q7B o zakresie pomiarowym mas : 2-200 (GSM);
4. Głowica jonizacyjna Bayarda-Alperta typu VIG10 z dwoma katodami wolframowymi (GPJ);
5. Manipulator próbek - typ UMD1 lub model HPT 150 (M);
6. Działo jonowe typu AG1 z katodą wolframową (DJ);
7. Wziernik optyczny, umożliwiający obserwację próbek (WO);
8. Sublimator ołowiu (S), w postaci rurki molibdenowej o średnicy zewnętrznej 1,5 mm i długości ok.30 mm, zawierającej ołów, połączonej z dwuprzęściowym przepustem elektrycznym (OBREP, W-wa);
9. Ultrawysokopróżniowy, metalowy zawór dozujący typu MD6 (Z1) połączony ze szklaną ampulą (A1), zawierającą C₂H₂ lub C₂H₄;
10. Ultrawysokopróżniowy, metalowy zawór dozujący typu MD6 (Z1), połączony ze szklaną ampulą (A2), zawierającą Ar;
11. Ultrawysokopróżniowy, metalowy zawór odcinający typu CR38 (Z2), łączący komorę pomiarową z dodatkową linią odpompowywania układu próżniowego (UP).

Schemat blokowy układu detekcyjno - analizującego LEED-AES z zastosowaniem metody pola hamującego jako analizatora energii elektronów

(ang. Retarding Field Analyzer-RFA) przedstawiono na rys.14.



Rys.14. Schemat układu detekcyjno - analizującego LEED-AES : DE1 -
 działo elektronowe AES; DE2 - działo elektronowe LEED; K(E) -
 kolektor elektronów (ekran fluoryzujący); G - generator; GNP -
 generator napięcia piłokształtnego; P - próbka; PW - przedwzmac-
 niacz; R - rejestrator X-Y; S1, S2, S3 - koncentryczne siatki
 wolframowe; UN - układ neutralizujący; WS - wzmacniacz selektyw-
 ny.

Układ detekcyjno - analizujący LEED-AES stanowią trzy koncentryczne siatki (S1-S3) oraz kolektor elektronów K(E), który służy także jako ekran fluoryzujący.

W badaniach składu metodą AES, kąt między wiązką elektronów pierwotnych, wytwarzanych przez działo elektronowe (DE1), i powierzchnią próbki, umieszczonej w środku krzywizny układu siatek, wybierano zwykle w granicach

10-20° (rys.14). Wśród trzech siatek analizatora, siatka pierwsza (S1) i siatka trzecia (S3), podobnie jak próbka, są uziemione. Do drugiej siatki (S2), tzw. filtrującej, przykładano ujemny, narastający potencjał V_a o wartości 70-570 V, z generatora napięcia przebiegu piłokształtnego (GNP). Strumień elektronów zbieranych przez kolektor (K), zawarty w wycinku kąta bryłowego $\Delta\Omega = 2,38$ sr utworzonego przez kąty apertury $\Theta_1 = 127^\circ$ i $\Theta_2 = 174^\circ$, jest ograniczany przez ten potencjał hamujący, który przepuszcza jedynie elektrony o energii kinetycznej $E > eV_a$. Identyczne napięcie doprowadza się do wejścia X rejestratora X-Y typu D-8C (Riken Denshi Co., Japonia). Do kolektora o potencjale + 250 V względem ziemi docierają jednakże, oprócz elektronów Augera, również inne elektrony wtórne, które uległy przed emisją z próbki wielokrotnemu rozpraszaniu. W wyniku zależność natężenia prądu elektronowego, dopływającego do kolektora (K), od potencjału hamującego V_a , zawiera szerokie tło o stosunkowo dużym natężeniu oraz słabe, bardzo trudne do identyfikacji maksima elektronów Augera. Ich oddzielenie od tła osiąga się za pomocą tzw. różniczkowania elektronicznego, tzn. przez nałożenie na stałoprądowy potencjał hamujący siatki S2 modulującego sygnału prądu zmiennego $U_m \cdot \sin \omega t$, z generatora (G) o sile elektromotorycznej 1,1V, zmiennej amplitudzie U_m w zakresie 1-10 V i dwu częstotliwościach charakterystycznych - $2\omega = 4,70$ i $\omega = 2,35$ kHz. Ten sam sygnał jest przekazywany do kanału referencyjnego wzmacniacza selektywnego z detektorem synchronicznym (WS). Prąd elektronowy z kolektora (K), wzmocniony w przedwzmacniaczu (PW), wchodzi do drugiego kanału wzmacniacza selektywnego (WS), który wzmacnia jedynie składową zmienną, równą co do częstotliwości 2ω i zgodną w fazie z sygnałem w kanale referencyjnym. Wzmocniony sygnał jest następnie przekazywany do wejścia Y rejestratora X-Y (R). W celu wyeliminowania szkodliwych wpływów pojemności, powstających między siatkami a kolektorem, zastosowano urządzenie neutralizujące (UN). Zarejestrowane widmo AES jest wykresem $dN(E)/dE = f(E)$, gdzie $dN(E)/dE$ równa się drugiej pochodnej

funkcji natężenia prądu elektronowego dopływającego do kolektora, od potencjału hamującego, a $N(E)$ oznacza liczbę elektronów o energii E zbieranych przez kolektor. Zdolność rozdzielcza zastosowanego analizatora energii elektronów wynosi $\Delta E/E \cong 0,020-0,025$.

Działo elektronowe AES (DE1) jest podłączone do zasilacza typu TE-17/73 (projekt i wykonanie - ICHF PAN, W-wa) sprzężonego z dwoma, szeregowo połączonymi zasilaczami wysokiego napięcia 0-2,5 kV typu ZWN 2,5 (Polon, W-wa).

Pomiar potencjału hamującego przykładanego do siatki S2 (energii kinetycznej elektronów Augera) wykonywano cyfrowym miernikiem uniwersalnym typu V-533 (ZZEAP "Meratronik", W-wa).

W układzie pomiarowym, stosowanym do badań metodą LEED, próbka jest usytuowana w ten sposób, że wiązka elektronów pierwotnych o energii E_0 , wytwarzana przez działło elektronowe (DE2), pada prostopadle na jej powierzchnię. Siatki S1 i S3 są, podobnie jak w przypadku analizy AES, elektrycznie zwarte i uziemione, natomiast na siatkę S2, pełniącą rolę filtru energii elektronów, przyłożono ujemny potencjał V_r o wielkości $(E_0 - 2)$ V z zasilacza stabilizowanego 500/50 typu ZE8 (projekt i wykonanie - ICHF PAN, W-wa). Ten potencjał hamujący eliminuje z całkowitego strumienia elektronów, wychodzącego z badanej powierzchni, elektrony emisji wtórnej i elektrony rozpraszane nieelastycznie. Pozostałe nadal w strumieniu elektrony rozpraszane elastycznie tzw. "dyfrakcyjne" są przyspieszane w kierunku ekranu fluoryzującego $K(E)$, posiadającego dodatni potencjał $V_E = 7$ kV względem katody działła DE2. W miejscach padania na ekran wiązek dyfrakcyjnych powstają jasne, symetrycznie ułożone plamki, tworzące obraz dyfrakcyjny badanej powierzchni o uporządkowanej strukturze. Jest to odwzorowanie dwuwymiarowej sieci odwrotnej tej powierzchni, przedstawione w pewnej skali. Dopiero analiza tego obrazu pozwala na identyfikację sieci prostej

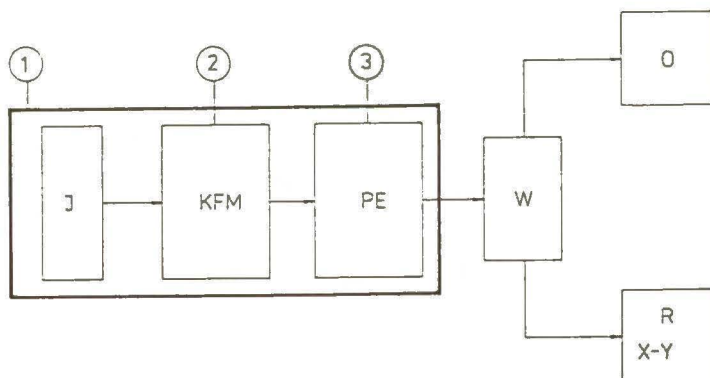
i dwuwymiarowy opis krystalograficzny struktury powierzchni.

Działo elektronowe LEED (DE2) podłączono do wyżej wymienionego zasilacza stabilizowanego 500/50 typu ZE8.

Wysokie napięcie przyspieszające załączano do ekranu fluoryzującego z zasilacza prądu stałego 0-10 kV typu BS 221 (Tesla, CSRF).

Skład gazów resztkowych w komorze pomiarowej, analizowano za pomocą głowicy - model 129 kwadrupolowego spektrometru masowego typu Q7B. W zakresie ultrawysokiej próżni, w widmie masowym tych gazów obserwowano obecność wodoru, helu, metanu, pary wodnej, tlenku węgla, azotu, argonu i dwutlenku węgla.

Blokowy schemat układu detekcyjno - analizującego kwadrupolowego spektrometru masowego typu Q7B przedstawiono na rys.15.



Rys.15. Schemat układu detekcyjno - analizującego kwadrupolowego spektrometru masowego Q7B : 1 - głowica spektrometru masowego; 2 - analizator; 3 - detektor; KFM - kwadrupolowy filtr masowy; O - oscyloskop; PE - powielacz elektronowy; R - rejestrator X-Y; W - wzmacniacz; J - jonizator.

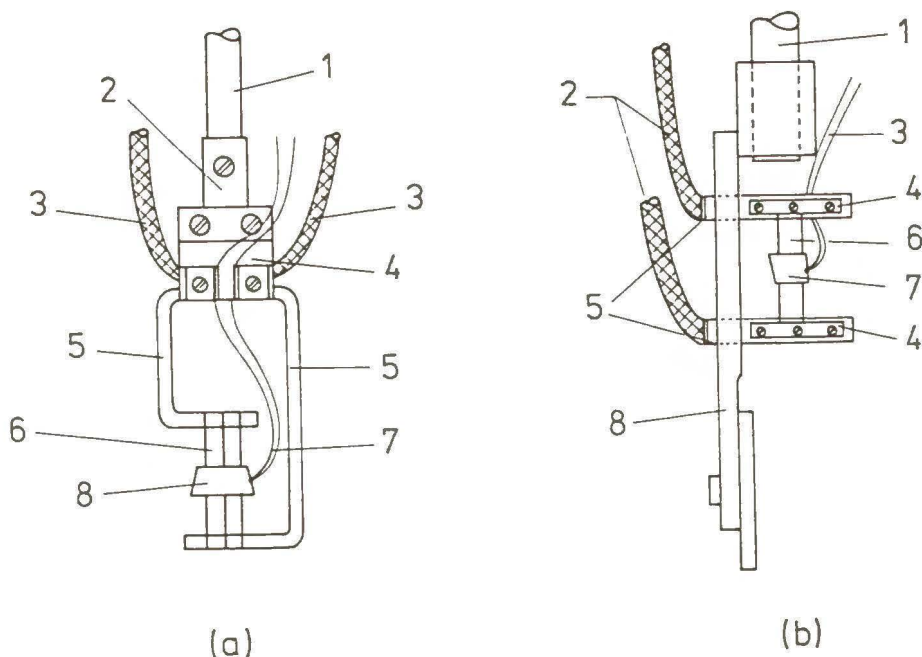
Część próżniowa głowicy spektrometru (1) składa się z : jonizatora (J), analizatora (2) i detektora (3). W przestrzeni tzw. osiowego jonizatora, gazy resztkowe z komory pomiarowej są jonizowane, za pomocą bombardowania, rozbieżną wiązką elektronów o energii 70 eV i stałym natężeniu prądu 1 mA, emitowaną z katody Re-LaB₆. Wytworzone jony o dodatnich ładunkach ulegają uformowaniu w skolimowaną wiązkę przez zespół elektrod ogniskujących i przemieszczają się w kierunku osi analizatora z różnymi prędkościami, w zależności od swych mas. Analizator w postaci kwadrupolowego filtra masowego (KFM) jest utworzony przez cztery równoległe, stalowe cylindry połączone parami na przemian, które otrzymują napięcie tętniące wielkiej częstotliwości $U + V \cdot \cos \omega t$ ze źródła napięcia stałego U, oraz generatora prądu zmiennego o amplitudzie $V = 1680 \text{ V}$ (dla $M/e = 120$) i częstotliwości $\omega = 2,5 \text{ MHz}$. Obszar między cylindrami tworzy obwód rezonansowy tylko dla jonów o masach tzw. "rezonansowych", zawartych w zakresie mas cząsteczkowych, proporcjonalnych do wartości napięcia V. Jony te docierają do detektora (3). Pozostałe jony, o innych masach, zostają przechwycone przez cylindry KFM i separowane z wiązki. Detektorem jest 14 - dynodowy powielacz elektro-nowy (PE), w którym wejściowy prąd jonowy o natężeniu rzędu 10^{-18} A ulega wzmocnieniu o czynnik 10^6 . Do powierzchni pierwszej dynody (PE) przykładano ujemny potencjał o zmiennej wartości 2,5-3,0 kV z urządzenia zasilającego - regulującego spektrometru masowego. Po opuszczeniu detektora, prąd jonowy dociera do wzmacniacza (W), w którym wartość jego natężenia może wzrosnąć maksymalnie o czynnik 10^2 . Wyjściowy sygnał prądu jonowego, w wybranym zakresie mas, może być obserwowany wizualnie na oscyloskopie - model OSC1 lub jest zapisywany na rejestratorze X-Y (R) typu D-8C. Zdolność rozdzielcza i czułość detekcji kwadrupolowego spektrometru masowego z opisanym układem detekcyjno - analizującym, są zmienne i regulowane zmianą stałej wartości stosunku napięć U/V, przykładanych do cylindrów KFM. Przy jednostkowej zdolności rozdzielczej, umożliwiającej separację dwóch sygnałów w

wybranym zakresie mas, czułość detekcji jest rzędu $10^{-2} \text{ A}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

Ciśnienie w komorze pomiarowej mierzono za pomocą nieobudowanej głowicy jonizacyjnej Bayarda - Alperta typu VIG10, podłączonej do próżniomierza oporowo - jonizacyjnego typu GCU1, o zakresie 10^2 - 10^{-8} Pa (Mullard Ltd., Wlk.Brytania). Czułość głowicy dla azotu w zakresie 10^{-1} - 10^{-8} Pa wynosi $0,1875 \text{ Pa}^{-1}$.

Badaną próbkę umieszczano w komorze pomiarowej po zamocowaniu w specjalnie skonstruowanym uchwycie, połączonym z osią manipulatora. Używano dwóch manipulatorów próbek : uniwersalnego typu UMD1, oraz precyzyjnego - model HPT150 (VG, Wlk.Brytania). Manipulator typu UMD1 z kołnierzem metalowym o średnicy zewnętrznej 150 mm, który wyposażono w sześć przepustów elektrycznych, umożliwia pięć rodzajów ruchu próbek w obszarze ultrawysokiej próżni : przesuw liniowy w płaszczyźnie poziomej w zakresie $\pm 9,5$ mm względem osi pionowej, przesuw liniowy w płaszczyźnie pionowej w zakresie ± 19 mm, obrót wokół osi pionowej o kąt 360° , oraz przechył względem tej osi o kąt $\pm 4^\circ$. Drugi z używanych w trakcie badań manipulatorów - model HPT150, ma kołnierz montażowy wyposażony w sześć króćców, z których trzy wykorzystano na zamontowanie przepustów elektrycznych. Mechanizm tego manipulatora pozwala na realizację we wnętrzu komory pomiarowej następujących czterech rodzajów ruchu : przesuwu liniowego w płaszczyźnie poziomej w obszarze okręgu o średnicy 25 mm z powtarzalnością 0,002 mm, przesuwu liniowego w płaszczyźnie pionowej od 0 do 150 mm z powtarzalnością 0,01 mm, oraz obrotu o kąt 360° wokół osi pionowej z powtarzalnością $0,1^\circ$. Manipulator z jedną próbką, zamocowaną w uchwycie, montowano do obudowy komory pomiarowej w pozycji pionowej.

Uchwyty próbek są przedstawione na rys.16.



Rys.16. Uchwyty próbek : a) 1 - oś manipulatora UMD1; 2 - element mocujący uchwyt do osi manipulatora; 3 - przewód grzejny; 4 - izolator ceramiczny; 5 - element uchwytu; 6 - drut grzejny; 7 - termopara Pt10%Rh-Pt; 8 - próbka.

b) 1 - oś manipulatora HPT150; 2 - przewody grzejne; 3 - termopara NiCr-Ni; 4 - element uchwytu; 5 - warstwa miki; 6 - drut grzejny; 7 - próbka; 8 - element uchwytu SM1.

Elementy metalowe wykonano z niklu (a) oraz ze stali kwasoodpornej 1H18N9T (b). Przed zmontowaniem uchwytów, poddawano je procesowi oczyszczania w kwasie solnym oraz przemywano kolejno wodą i acetonem. W przypadku konstrukcji (a), do ceramicznego izolatora (4) są przykręcone z jednej strony profilowane elementy niklowe uchwytu (5), natomiast z przeciwnej strony - element mocujący uchwyt do osi manipulatora (2). Próbka (8) jest zawieszona między elementami uchwytu na trzech, równomiernie oddalonych względem siebie, drutach Ta (6). Połączenie tych drutów z krawędzią próbki oraz z uchwytem uzyskano za pomocą punktowego zgrzewania prądem elektrycznym. Identycznie wykonano doprowadzenie drutów termoparowych Pt10%Rh-Pt do bocz-

nej krawędzi próbki. Każdy z dwóch elementów uchwytu jest niezależnie połączony z miedzianym przewodem grzejnym. Końcówki tych przewodów oraz drutów termoparowych wyprowadzono poza komorę pomiarową przez przepusty elektryczne w kołnierzu montażowym manipulatora.

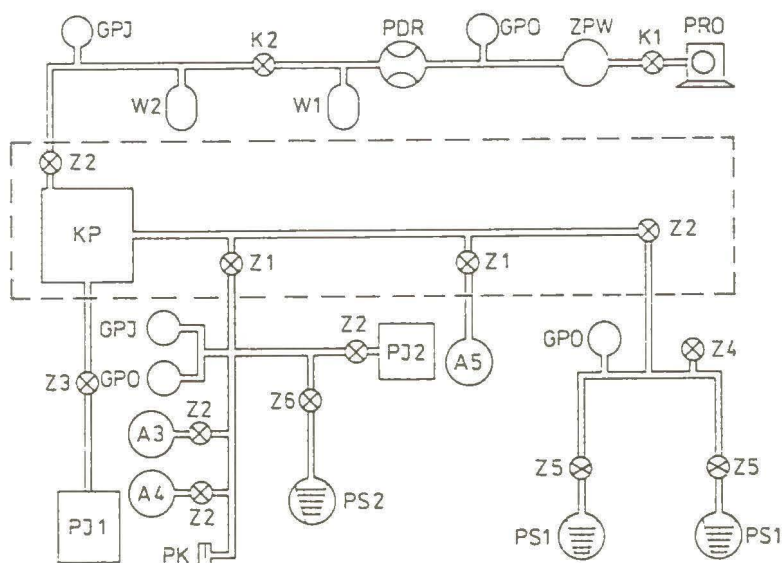
Uchwyt próbek przedstawiony na rys.16b jest skonstruowany w oparciu o firmowy element uchwytu typu SM1 (8) (VG, Wlk.Brytania). Do tego elementu przykręcono dwie stalowe kształtki (4), wyprofilowane w literę L, połączone tymi samymi śrubami z przewodami grzejnymi (2). Obie kształtki są izolowane od elementu nośnego (8) za pomocą warstwy miki (5), a ponadto łączące śruby nie mają z nim bezpośredniego kontaktu. Podobnie jak w konstrukcji (a), próbka jest zawieszona na drutach Ta (6), które jednak w tym przypadku przykręcono do elementów uchwytu (4). Identyczna jest także metoda połączenia próbki z termoparą NiCr-Ni (3). Scharakteryzowane powyżej uchwyty umożliwiały oporowe wygrzewanie próbek. Stosowano prąd zmienny o natężeniu do 50 A, doprowadzony przez przepusty elektryczne.

Działo jonowe typu AG1, zamontowane do komory pomiarowej, wykorzystywano do oczyszczania powierzchni badanych próbek. Współpracowało ono z zasilaczem typu ZE-40 (projekt i wykonanie - ICHF PAN, W-wa).

Działanie sublimatora ołowowego było możliwe dzięki doprowadzeniu do jego przepustów elektrycznych prądu zmiennego o natężeniu do 40 A.

3.2.2. Układ próżniowy

Układ próżniowy jest przedstawiony w sposób schematyczny na rys.17.



Rys.17. Schemat układu próżniowego : A3 - ampuła z H_2 ; A4 - ampuła z O_2 ; A5 - ampuła z B_2H_6/Ar ; GPJ - głowica próżniomierza jonizacyjnego; GPO - głowica próżniomierza oporowego; K1, K2 - krany; KP - komora pomiarowa; PDR - pompa dyfuzyjna rtęciowa; PJ1, PJ2 - pompy jonowe; PKZ - przejście kołnierzowe zamknięte; PRO - pompa rotacyjna olejowa; PS1, PS2 - pompy sorpcyjne; W1, W2 - wymrażarki do ciekłego azotu; Z1 - zawór dozujący; Z2 - zawór odcinający; Z3 - zawór odcinająco-dławiaczy; Z4 - zawór zapowietrzający; Z5 - zawór odcinający pompę sorpcyjną; ZPW - zbiornik próżni wstępnej; ---- - granica obszaru wygrzewania układu próżniowego.

Ampuły gazów dozowanych i ich wyprowadzające przewody, głowice pomiarowe ciśnienia, oraz dodatkowa linia odpompowywania komory są szklane. Pozostała część układu jest firmowa (VG, Wlk.Brytania) i jest skonstruowana ze stali

kwasoodpornej. Główna linia odpompowywania komory pomiarowej (KP) składa się z zespołu dwóch pomp sorpcyjnych typu MSS100 (PS1) oraz diodowej pompy jonowej FJD145 (PJ1) (Ferranti Ltd., Wlk.Brytania). Łączenie pomp sorpcyjnych z obszarem opróżnianym lub ich odcinanie, wykonywano zaworami (Z5) typu VRD25 i zaworem (Z2) typu CR14. Do pomiaru ciśnienia stosowano głowicę (GPO) typu ET (ZOPAP-ITE PW, W-wa) próżniomierza oporowego - model 03-56/ZRPW (Sp.Pracy "Chemiter", W-wa). Wstępne odpompowywanie układu próżniowego odbywa się przy zamkniętym zaworze (Z3) typu TV150, odcinającym komorę pomiarową od stale pracującej pompy jonowej. Po osiągnięciu próżni wstępnej o ciśnieniu końcowym $7 \cdot 10^{-2}$ Pa i ograniczeniu obszaru opróżnianego przez zamknięcie zaworu (Z2), zawór (Z3) stopniowo otwierano, aż do uzyskania największej przewodności. Od tej chwili, komora pomiarowa i pozostała część układu próżniowego, są odpompowywane za pomocą pompy jonowej (PJ1). Jej maksymalna szybkość pompowania wynosi ok. $140 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ dla azotu przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Napięcie między anodą i katodą pompy, o wartości około 6,5kV przy ciśnieniach niższych od 10^{-6} Pa, jest przykładane z zasilacza wysokiego napięcia typu IPS9A (VG, Wlk.Brytania). Po około 18 godz. pompowania, ciśnienie w komorze pomiarowej ma wartość $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Dalsze obniżenie ciśnienia uzyskiwano poprzez wygrzewanie układu w temperaturze około 473 K w ciągu 20 godz., z jednoczesnym wygrzewaniem pracującej pompy jonowej w temperaturze 393 K. Ciśnienie końcowe w komorze pomiarowej ma wartość około $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. W trakcie badań ciśnienie robocze jest nieznacznie wyższe i mieści się w zakresie $1 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-7}$ Pa.

Dozowanie wodoru lub tlenu do komory pomiarowej wykonywano za pomocą zaworu dozującego (Z1) typu MD6, połączonego rozgałęzionym przewodem z ampułami A3 (wodór) i A4 (tlen). Przewód ten napełniano jednym z gazów do ciśnienia końcowego około $3 \cdot 10^1$ Pa, po częściowym otwarciu zaworu (Z2) typu CR14, odcinającego odpowiednią ampułę. Pomiar ciśnienia przeprowadzano

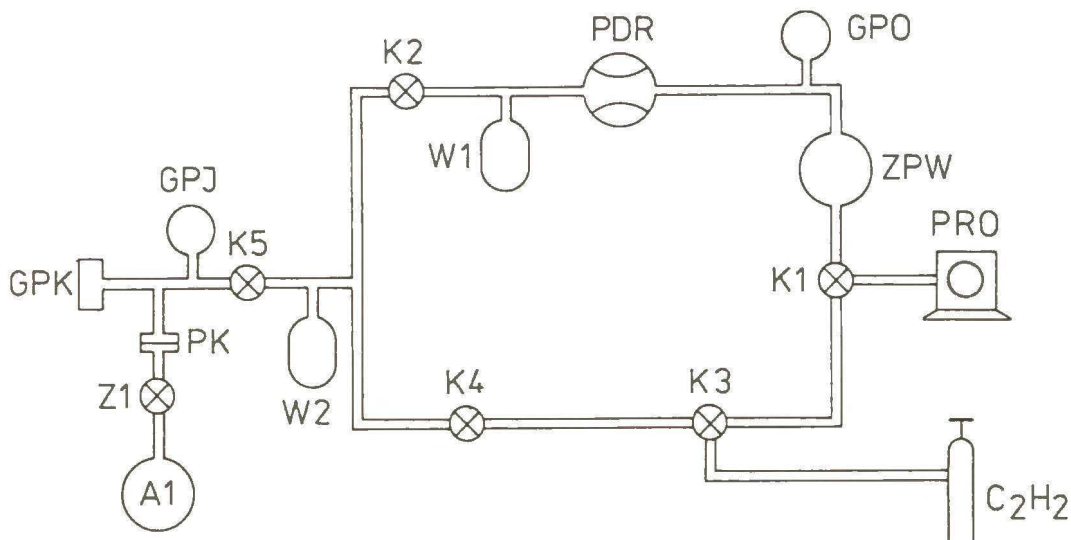
głowicą próżniomierza oporowego (GPO) typu ET. Zmiana rodzaju dozowanego gazu wymaga odpompowywania linii dozującej. Do wytwarzania próżni wstępnej o ciśnieniu końcowym rzędu 10^{-1} Pa stosowano pompę sorpcyjną (PS2) typu MSS50, przyłączaną do obszaru opróżnianego zaworem (Z5) typu VRD14. Przy tym poziomie próżni, uruchamiano diodową pompę jonową o zimnej katodzie (PJ2) (VG, Wlk.Brytania), której maksymalna szybkość pompowania wynosi $1 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ dla azotu przy ciśnieniach niższych od $1\cdot 10^{-2}$ Pa. Stałe napięcie między anodą i katodą pompy, o wartości 3,5 kV, jest przykładane z zasilacza wysokiego napięcia ("UNITRA-CEMI", ZDP-Toruń). Pompa ta jest odcinana od linii dozującej zaworem (Z2) typu CR14.

Mieszaninę borowodoru B_2H_6 i argonu dozowano z ampuly (A5) do komory pomiarowej zaworem (Z1) typu MD6.

3.2.3. Stanowisko próżniowe do napełniania ampul gazami

Schemat stanowiska próżniowego, wykonanego ze szkła, do napełniania ampul gazami, przedstawiono na rys.18. W niniejszej pracy, stanowisko to umożliwiło napełnienie szklanej ampuly etynem. Zawór dozujący (Z1) typu MD6, połączony z zapowietrzoną ampulą (A1), zamontowano do stanowiska za pomocą uszczelnionego połączenia kołnierzowego (PK). Etyn doprowadzono przewodem gumowym z butli stalowej do wejścia kranu (K3). Początkowo wszystkie krany są zamknięte. Po włączeniu pompy rotacyjnej olejowej (PRO) typu DS4 (VEB Elektromotorenwerke, Niemcy) i otwarciu kranu (K1), wytworzono próżnię wstępną o ciśnieniu rzędu kilku Pa jedynie w obszarze między tym kranem a kranem (K2). Pomiar ciśnienia wykonywano głowicą próżniomierza oporowego (GPO). W tym czasie wymrażarka (W1) nie jest zanurzona w dewarze z ciekłym azotem. Następnie, zmieniając ustawienie kranu (K1), odcięto ten obszar od pompy, natomiast odpompowywano przewód

pomiędzy kranami (K1) i (K3). Zmiana ustawienia tego ostatniego kranu w położenie otwarcia, umożliwia powiększenie obszaru opróżnianego o kolejne przewody - pomiędzy kranami (K3) i (K4), oraz łączący (K3) z butlą stalową.



Rys.18. Schemat stanowiska próżniowego do napełniania ampuł gazami (ety-nem) : A1 - ampuła do napełnienia; C_2H_2 - butla stalowa z ety-nem; GPJ - głowica próżniomierza jonizacyjnego; GPK - głowica próżniomierza konwekcyjnego; GPO - głowica próżniomierza oporowego; K1, K2, K3, K4, K5 - kran; PDR - pompa dyfuzyjna rtęciowa; PK - połączenie kołnierzowe; PRO - pompa rotacyjna olejowa; W1, W2 - wymrażarki do ciekłego azotu; Z1 - zawór dozujący; ZPW - zbiornik próżni wstępnej.

Powtórna zmiana ustawienia kranu (K1) powoduje odcięcie tej linii od pompy i ponowne opróżnianie obszaru położonego powyżej (K1). Po podstawieniu pod wymrażarkę (W1) dewara z ciekłym azotem, otwarto kran (K2) i (K5) oraz zawór (Z1), wytwarzając próżnię wstępną o ciśnieniu kilku Pa w obszarze głowicy pomiarowej (GPK) typu STK-74 próżniomierza konwekcyjnego mod.01-74 (ITE PW, W-wa). Dalsze obniżenie ciśnienia uzyskano po włączeniu pompy

dyfuzyjnej rtęciowej (PDR) oraz podstawieniu dewara z ciekłym azotem pod wymrażarkę (W2). Jego wartość końcową $2 \cdot 10^{-3}$ Pa mierzono za pomocą głowicy (GPJ) typu GW-11 próżniomierza jonizacyjnego mod.PW-12 (ZOPAP - ITE PW, W-wa). W międzyczasie kilkakrotnie powtarzano pompowanie przewodów położonych poniżej kranu (K1). Przed rozpoczęciem napełniania ampuly, przepłukano etynem przewód łączący kran (K3) z butlą stalową, a następnie opróżniono go pompą rotacyjną. Po zamknięciu kranu (K2) i otwarciu (K4), kran (K3) przekręcono do położenia, przy którym etyn może przepływać z butli do ampuly (A1). Napełnianie jej gazem zakończono po osiągnięciu ciśnienia około $8 \cdot 10^4$ Pa w obszarze głowicy próżniomierza konwekcyjnego i zamknięciu zaworu (Z1).

Skład tego gazu kontrolowano za pomocą kwadrupolowego spektrometru masowego, po zmontowaniu ampuly (A1) do komory pomiarowej.

3.3. Charakterystyka obiektów badanych i materiałów reakcyjnych

Obiektem badań były modelowe, o ściśle zdeterminowanej powierzchni katalizatory, wyjściowo w postaci monokryształów Pd(111). Próbki Pd(111) o czystości 99,999% otrzymywano przez odcięcie, z dokładnością $0,5^\circ$, czworokątnych płytek metalu o grubości 0,3–0,5 mm z monokryształu (Metals Research Ltd., Wlk.Brytania), za pomocą piły elektroiskrowej. Cięcie i badanie orientacji kryształów metodą promieni zwrotnych Lauego [156] wykonano w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Katalizy na Metalach ICHF PAN (E.Trzetrzewińska). Powierzchnię kryształów polerowano mechanicznie przy użyciu zawiesiny $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wodzie (proszek "Metkor-2" prod.Z.D.Huty Aluminium, Skawina) oraz poddawano działaniu stężonego, wodnego roztworu KOH w temperaturze około 345 K w ciągu 10 godz. Bezpośrednio przed zamontowaniem w uchwytach, próbki przemywano acetonem i wodą destylowaną, oraz mierzono i ważono. Wyniki badań, przedstawione w rozdz.4. niniejszej pracy, otrzymano

przy zastosowaniu dwóch monokryształów Pd(111) o następujących wielkościach charakterystycznych : (1) powierzchnia całkowita $S = 1,25 \text{ cm}^2$; masa $m = 350,3 \text{ mg}$ (rozd.4.1.); (2) powierzchnia całkowita $S = 0,91 \text{ cm}^2$; masa $m = 284,3 \text{ mg}$ (rozd.4.2.).

Jako źródło metalu w sublimatorze ołowiu wykorzystano drut Pb o średnicy 0,5 mm i czystości 99,999% (Pierce Inorganics B.V., Holandia).

Do zawieszania próbek w uchwycie zastosowano drut Ta o średnicy 0,3mm i czystości 99,999% (ZPR "ELWA", W-wa).

Ponadto w czasie badań używano następujących reagentów gazowych :

- wodoru, tlenu i argonu o spektroskopowej czystości (VEB Technische Gase Werke, Niemcy);
- etynu i etenu o czystości odpowiednio 99,6% i 99,7% (Matheson Gas Products, Inc., USA);
- mieszaniny około 1% obj. borowodoru B_2H_6 w argonie o czystości 99% (Z.D. "Chemipan", W-wa).

3.3.1. Przygotowanie i zachowanie czystej powierzchni monokryształu Pd(111)

Po umieszczeniu w komorze pomiarowej, próbkę Pd(111) i jej uchwyt poddawano procesom odgazowywania oraz oczyszczania z objętościowych przypadkowych domieszek (głównie siarki, fosforu i węgla). Odgazowywanie badanego kryształu i elementów uchwytu przeprowadzano stopniowo za pomocą ich wygrzewania w ultrawysokiej próżni do temperatury około 1300 K. W wyniku takiego działania następowała jednocześnie segregacja siarki i fosforu z objętości na powierzchnię próbki, co stwierdzano metodą AES. Do oczyszczania z tych domieszek zastosowano wielokrotnie powtarzane (co najmniej trzydziestokrotnie) bombardowanie kryształu jonami argonu o energii 300 eV, na przemian z wygrzewaniem w wysokiej temperaturze w próżni

około $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Komorę pomiarową, po odcięciu zaworem typu TV150 od stale pracującej pompy jonowej, napełniano argonem do ciśnienia około $1 \cdot 10^{-2}$ Pa. W czasie bombardowania, natężenie prądu jonów Ar^+ wynosiło około $1 \mu\text{A}$, natomiast jego gęstość na próbce nie przekraczała $1,1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Opróżnianie komory z argonu wykonywano pompą jonową. Po upływie około 5 min. od początku jej działania, ciśnienie w komorze pomiarowej osiągało wartość poniżej $2 \cdot 10^{-6}$ Pa, co umożliwiało rejestrację widma elektronów Augera oczyszczanej powierzchni Pd(111). Brak sygnałów siarki i fosforu w widmie AES świadczył o całkowitym usunięciu tych domieszek z objętości kryształu.

Oczyszczanie z węgla polegało na wielokrotnym wygrzewaniu próbki w temperaturze 800K w przepływie tlenu o ciśnieniu około $2 \cdot 10^{-5}$ Pa, oraz na jej zagrzewaniu do temperatury 1200–1300 K po odpompowaniu komory pomiarowej. Ze względu na niską czułość detekcji węgla na powierzchni palladu metodą AES, spowodowaną koincydencją sygnałów C ($\text{KL}_{2,3} \text{L}_{2,3}$) o energii 272 eV i Pd ($\text{M}_{4,5} \text{N}_{2,3} \text{N}_{4,5}$) o energii 279 eV [239], do kontroli poziomu zanieczyszczenia próbki wykorzystywano dodatkowo widma desorpcji termicznej tlenu węgla [240].

Do osiągnięcia celu niniejszej pracy, nie było konieczne całkowite usunięcie węgla z objętości kryształu. Jego pozostałość rzędu 10^{-6} w odniesieniu do wszystkich atomów metalu, była jednolicie rozpuszczona w próbce i nie pojawiała się w warstwie powierzchniowej [241].

W czasie trwania cyklu eksperymentów, powierzchnię próbki wielokrotnie poddawano działaniu etynu lub etenu, tj. adsorbatów, ulegających stopniowej dysocjacji - tracących wodór i stających się źródłem węgla. Okresowe wygrzewanie kryształu w próżni w temperaturze niższej od 835 K, umożliwiało zachowanie czystej powierzchni, w wyniku dyfuzji węgla z powierzchni do objętości metalu [241]. Jej stan kontrolowano za pomocą analizy widm TDS tlenu węgla dla niskich stężeń powierzchniowych adsorbentu. Po zakończeniu określonego cyklu eksperymentów na próbce Pd(111), powtarzano procedurę

oczyszczania z węgla przy zastosowaniu wygrzewania w tlenie. Ponieważ działanie to powodowało obecność atomów tlenu w warstwie powierzchniowej, kryształ wygrzewano w próżni do temperatury około 1300 K [242], lub bombardowano jonami argonu.

3.4. Modelowe katalizatory palladowe modyfikowane ołowiem lub borem -

Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B

Czystą powierzchnię Pd(111) modyfikowano ołowiem w komorze pomiarowej, wykorzystując do tego celu metodę naparowywania w warunkach ultrawysokiej próżni. Do wytwarzania pary ołowiu zastosowano sublimator ze źródłem metalu w postaci drutu Pb, ogrzewany oporowo zmiennym prądem elektrycznym. Przez stopniowe zwiększanie natężenia tego prądu do około 33 A, wykonywano odgazowywanie źródła. Naparowywanie ołowiu przeprowadzano na jedną stronę kryształu przy zasilaniu sublimatora prądem o natężeniu 40 A. Podczas tego procesu, próbka o temperaturze pokojowej była umieszczona prostopadle względem strumienia naparowywanego metalu. Ciśnienie gazów w komorze pomiarowej miało wartość rzędu 10^{-6} Pa.

Bor wprowadzano na powierzchnię monokryształu Pd(111) w postaci boro-wodoru B_2H_6 , dozowanego do komory w mieszaninie gazowej z argonem (zawartość B_2H_6 - około 1% obj.). Próbkę o temperaturze 300 K poddawano działaniu tej mieszaniny o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Maksymalna ekspozycja powierzchni na działanie B_2H_6 wynosiła 25 L ($1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Oczekiwano adsorpcji dysocjacyjnej B_2H_6 i desorpcji wodoru podczas wygrzewania kryształu w temperaturze powyżej 300 K. Taką metodę modyfikacji borem powierzchni monokryształu metalu zastosował po raz pierwszy Stair do badań Mo(100)-B [243]. Postanowiono ją wypróbować w niniejszej pracy w przypadku Pd(111).

3.5. Analiza jakościowa i ilościowa modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B

Skład modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111) analizowano spektrometrem elektronów Augera, opisanym w rozdz.3.2.1. Pomiary wykonywano przy następujących, stałych parametrach działania spektrometru :

- energia elektronów pierwotnych $E_o = 2500$ eV (rozdz.4.1.) lub $E_o = 3500$ eV (rozdz.4.2.);
- natężenie prądu elektronów pierwotnych $I_o = 100$ μ A;
- średnica wiązki elektronów pierwotnych na powierzchni próbki $\phi = 1$ mm;
- energia analizowanych elektronów $E_k = 70$ -570 eV;
- amplituda sygnału modulacyjnego $U_m = 5$ V (rozdz.4.1.) lub $U_m = 10$ V (rozdz.4.2.);
- częstość sygnału modulacyjnego $2\omega = 4,70$ kHz;
- stała czasowa wzmacniacza selektywnego $\tau = 1$ s;
- prędkość przemieszczania analizowanej energii elektronów $v = 1,25$ eV \cdot s $^{-1}$ (rozdz.4.1.) lub $v = 0,625$ eV \cdot s $^{-1}$ (rozdz.4.2.).

Chemiczną analizę jakościową powierzchni Pd(111)-Pb przeprowadzano poprzez porównanie charakterystycznych sygnałów przejść Augera $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ (94 eV) atomów ołowiu i odpowiednio $M_{4,5}N_{1,2,3}$ (192 eV), $M_{4,5}N_{1,4,5}$ (243 eV), $M_{4,5}N_{2,3}N_{4,5}$ (279 eV), $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ (330 eV) - palladu, z widmami standardów każdego pierwiastka [244,245]. Umownie przyjęto, że energia przejścia Augera jest określona przez minimum natężenia w różniczkowym widmie AES.

Na podstawie widm zarejestrowanych dla tej powierzchni, wykonywano względną analizę ilościową ołowiu, przyjmując wstępnie wielkość $S = H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$, tj. stosunek intensywności sygnałów Augera Pb (94 eV) i Pd (330 eV), jako przybliżone oszacowanie stężenia powierzchniowego. W tej przybliżonej analizie, zastosowanej również do powierzchni Pd(111)-B i

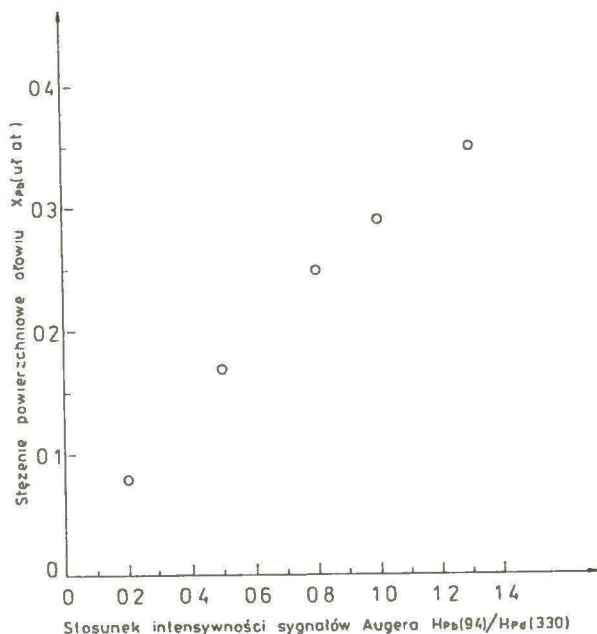
Pd(111)-B-O, zakłada się, że zmierzona wielkość intensywności sygnału określonego pierwiastka H_{α} , obecnego w ciele stałym, jest proporcjonalna do natężenia prądu elektronów Augera [246,247], który z kolei jest proporcjonalny do ułamka atomowego pierwiastka x_{α} [245]. Bezwzględny pomiar wybranej intensywności H_{α} , zastąpiono tutaj pomiarem stosunku H_{α}/H_{β} , gdzie H_{β} jest intensywnością sygnału pierwiastka dominującego w próbce. Jako kryterium intensywności sygnału przyjęto amplitudę zmienności pochodnej (ang. the peak - to - peak height) w zróżniczkowanym widmie $dN(E)/dE$.

W osobnym pomiarze wyznaczono wyżej wymieniony stosunek dla czystych składników układu, tzn. rejestrowano intensywności sygnałów odpowiednich przejść Augera dla powierzchni Pd(111)-Pb, zawierającej ołów w takiej ilości, że intensywność sygnału Pd - $H_{Pd}(330) \cong 0$, oraz dla czystej powierzchni metalu [248]. Otrzymano wielkość $S^* = 1,21$ [248]. Mając dane wartości S i S^* , stężenie ołowiu x_{Pb} w obszarze powierzchniowym badanej próbki, wyrażone w ułamku atomowym, obliczano ze wzoru [249] :

$$x_{Pb} = \frac{R_{Pb}}{R_{Pb} + R_{Pd}} + R_{Pd} \cdot V \quad (1)$$

gdzie $R_{Pb} = S/(S + S^*)$; $R_{Pd} = 1/(1 + S/S^*)$; $V = a_{Pb}^3/a_{Pd}^3$ i jest stosunkiem objętości komórek elementarnych sieci krystalicznej ołowiu i palladu, przy czym $V \cong 2$ dla wartości odpowiednich stałych sieciowych - $a_{Pb} = 4,9497 \text{ \AA}$, $a_{Pd} = 3,8902 \text{ \AA}$ [98].

Rys.19 przedstawia zależność tak wyznaczonego stężenia powierzchniowego ołowiu x_{Pb} od wartości stosunku $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$.

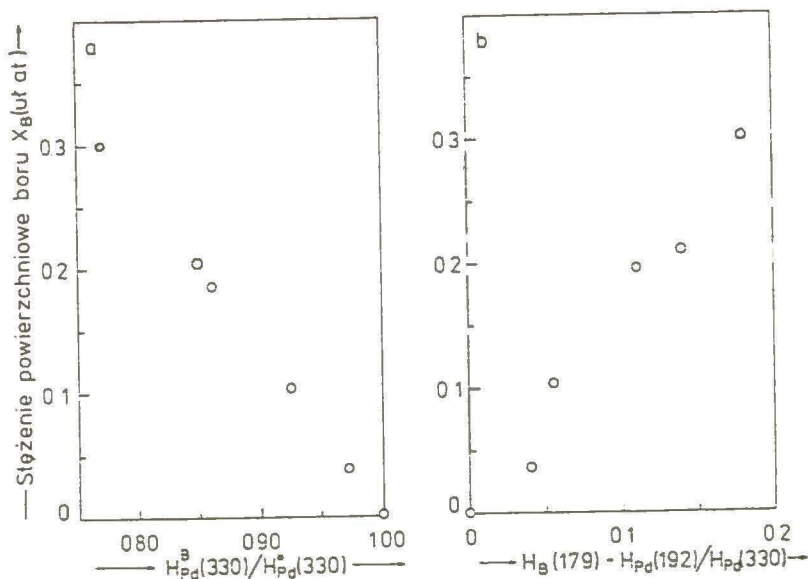


Rys.19. Zależność składu powierzchni Pd(111)-Pb, wyrażonego w ułamku atomowym ołowiu, od stosunku intensywności sygnałów Augera $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$.

Wykonano analizy składu tej powierzchni w zależności od temperatury, przy czym widma AES rejestrowano po wygrzewaniu próbki w próżni rzędu 10^{-7} Pa przez 5 min. w określonej temperaturze i schłodzeniu do temperatury pokojowej.

W przypadku analizy jakościowej powierzchni Pd(111)-B lub Pd(111)-B-O, identyfikowano energię i kształt sygnałów przejść Augera : $KL_{2,3}L_{2,3}$ (179eV) atomów boru, $KL_{2,3}L_{2,3}$ (510 eV) atomów tlenu, oraz atomów palladu, na podstawie dostępnych atlasów widm [244,245]. W widmach AES powierzchni Pd(111)-B stwierdzono występowanie częściowej koincydencji sygnałów - boru i przejścia $M_{4,5}N_{1,2,3}$ (192 eV) palladu. Z tego względu, w analizie ilościowej tej powierzchni przyjęto stosunek natężeń sygnałów $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$ jako przybliżoną miarę stężenia boru. Dla czystej powierzchni Pd(111), tj. gdy $H_B(179) = 0$, wartość tego stosunku wynosi 0,05. Natomiast

bezwzględna wielkość stężenia powierzchniowego boru, wyrażoną w ułamku atomowym, obliczono numerycznie za pomocą programu SURCOM, przeznaczonego do analizy ilościowej powierzchni stopów binarnych. Program ten opracowano w Zakładzie Katalizy na Metalach ICHF PAN (autor algorytmu - A.Jabłoński; autorzy programu w języku TURBO PASCAL 5.0 - Z.Prussak, B.Mierzwa). Zastosowany algorytm wiąże stężenie z mierzoną, w trakcie procedury eksperymentalnej, intensywnością sygnału określonego pierwiastka w widmie AES, uwzględniając m.in. technikę bezpośredniego porównania ze standardem. W metodzie tej przyjmuje się założenie o jednorodności składu w obszarze analizy. Podczas procedury pomiarowej, rejestrowano natężenie sygnału Augera Pd(330 eV) z czystej powierzchni Pd(111) - $H_{Pd}^o(330)$, a następnie z powierzchni kryształu, zawierającej bor - $H_{Pd}^B(330)$. Danymi wejściowymi do programu SURCOM są : masa atomowa, gęstość, liczba atomowa oraz energia przejścia Augera boru i palladu, energia wiązki elektronów pierwotnych, tablica wartości $H_{Pd}^B(330)/H_{Pd}^o(330)$. Przy obliczaniu, na podstawie wyżej wymienionych danych, wartości stężenia powierzchniowego boru uwzględniono następujące czynniki poprawkowe : czynnik wstecznego rozpraszania (wyznaczany metodą Love'go [250]), średnią drogę swobodną na zderzenia nieelastyczne, czynniki opisujące wpływ zderzeń elastycznych elektronów Augera atomów boru na intensywność jego sygnału przejścia Augera i średnią głębokość analizy, oraz liczbę atomów w jednostce objętości układu. Obliczenia przeprowadzono za pomocą komputera IBM PC XT. Na rys.20 pokazano zależność tak wyznaczonego stężenia powierzchniowego boru x_B od wartości stosunku $H_{Pd}^B(330)/H_{Pd}^o(330)$ (a), lub stosunku $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$ (b).



Rys.20. Zależność stężenia boru x_B na powierzchni Pd(111), wyrażonego w ułamku atomowym boru, od wartości : (a) $H_{Pd}^B(330)/H_{Pd}^O(330)$; (b) $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$.

Skład powierzchni Pd(111)-B analizowano po wygrzewaniu kryształu w próżni rzędu 10^{-7} Pa. Czas wygrzewania w określonej temperaturze wynosił 15 min. Rejestrację widm AES przeprowadzano po ostudzeniu kryształu do temperatury pokojowej.

Wykonano również analizy składu powierzchni Pd(111)-B-O w zależności od temperatury wygrzewania w próżni rzędu 10^{-7} Pa lub w przepływie wodoru o ciśnieniu $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Jako miarę stężenia powierzchniowego boru i tlenu przyjęto stosunki natężeń sygnałów Augera - odpowiednio $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ oraz $H_O(510)/H_{Pd}(330)$. Widma AES rejestrowano po 15 min. wygrzewania i ostudzeniu kryształu do temperatury pokojowej, a w przypadku eksperymentów w atmosferze wodoru - po odpompowaniu gazów z komory pomiarowej do ciśnienia tła.

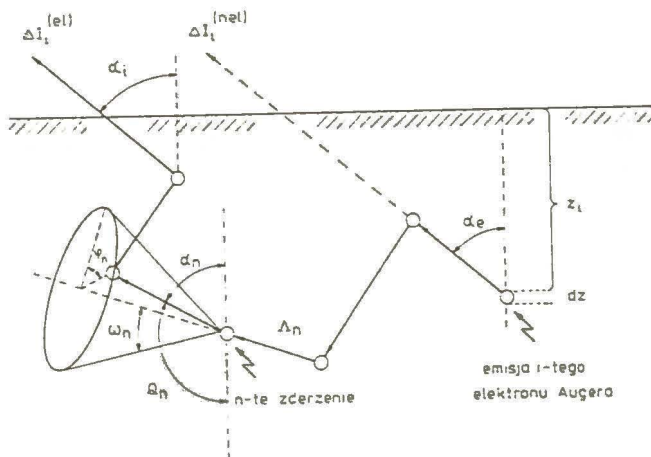
Zastosowana w niniejszej pracy procedura eksperymentalna badania składu powierzchni Pd(111)-B lub Pd(111)-B-O, jest oparta na formalizmie analizy

ilościowej metodą AES. Jednakże formalizm ten nie uwzględnienia efektu zderzeń elastycznych elektronów Augera. Ich wpływ na niektóre parametry analizy ilościowej oraz możliwości korekcji są znane [251-257]. Na tej podstawie wykonano numeryczne oszacowanie efektu elastycznego rozpraszania elektronów Augera atomów B, obecnych w Pd i 13 innych matrycach o wzrastających liczbach atomowych, na wyniki analizy ilościowej tych powierzchni. Wyznaczono czynniki poprawkowe dla rozważanych parametrów - intensywności sygnału przejścia Augera (179 eV) boru i średniej głębokości analizy, umożliwiające poszerzenie formalizmu tak, aby mógł być stosowany do badań powierzchni, zawierającej ten pierwiastek. Obliczenia wykonano za pomocą EMC CYBER 73, według teoretycznego modelu ruchu elektronów Augera w obszarze powierzchni ciał stałych (rozdz.3.5.1.). Uzyskane wyniki przedstawiono w rozdz.4.2.1.

3.5.1. Teoretyczny model ruchu elektronów Augera w obszarze powierzchni ciał stałych

W formalizmie analizy ilościowej ciał stałych metodą spektroskopii elektronów Augera zakłada się, że emitowane elektrony poruszają się w obszarze powierzchni po liniach prostych [258]. Nie dotyczy to jednak takich układów dwuskładnikowych, w których atomy lekkiego pierwiastka np. węgla, obecne w obszarze powierzchni matrycy o liczbie atomowej około 40, emitują elektrony Augera przejścia KLL o względnie niskiej energii kinetycznej 272 eV [256, 257]. Prawdopodobieństwo elastycznego rozpraszania takiego elektronu na atomach jest tutaj duże, w porównaniu z prawdopodobieństwem wystąpienia rozpraszania nieelastycznego. W wyniku tor jego ruchu między punktem emisji a powierzchnią ciała stałego, nie jest linią prostą. Identyczny efekt może mieć miejsce podczas analizy ilościowej powierzchni palladu i innych matryc, zawierających bor.

Modelowanie ruchu elektronów Augera w rozważanych ciałach stałych przeprowadzono za pomocą typowego algorytmu Monte Carlo [255,256]. Szczegółowy opis wykonanych obliczeń znajduje się w pracy Jabłońskiego [255], który jest także autorem programu w języku FORTRAN. Natomiast w niniejszym rozdziale podano jedynie główne cechy modelu. Tor ruchu pojedynczego elektronu aproksymowano zbiorem wielu liniowych odcinków, oddzielających kolejne zjawiska rozpraszania elastycznego, powodujące zmianę kierunku. Jest on schematycznie przedstawiony na rys.21.



Rys.21. Tor ruchu elektronu Augera w ciele stałym; trajektorię elektronu z uwzględnieniem zderzeń elastycznych opisano górnym indeksem (el), natomiast indeks (nel) oznacza, że nie brano tych oddziaływań pod uwagę [255].

Tor ruchu elektronu Augera charakteryzują następujące parametry, które są generowane w trakcie obliczeń : (i) głębokość emisji z ; (ii) kąt emisji α , mierzony względem prostopadłej do powierzchni ciała stałego; (iii) kąty elastycznego rozpraszania dla każdego zderzenia - biegunowy ω i azymutowy φ ; (iv) liniowe odległości Λ pomiędzy kolejnymi zderzeniami elastycznymi.

Podczas numerycznego symulowania indywidualnych trajektorii elektronów przyjęto, że :

- emisja elektronu Augera ze zjonizowanego atomu jest izotropowa;
- kąty biegunowe ω są opisywane za pomocą różniczkowych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronu, które obliczano na drodze rozwinięcia amplitud rozpraszania na fale parcjalne (metoda zmiennej fazy);
oddziaływanie pomiędzy elektronem i centrum rozpraszającym aproksymowano analitycznym potencjałem dla modelu atomu Thomasa-Fermiego-Diraca;
- kąty azymutowe φ mają rozkład równomierny, który jest spowodowany symetrią cylindryczną zjawiska rozproszenia;
- tor ruchu elektronu w ciele stałym jest opisywany za pomocą procesu Poissona; w takim przypadku, liniowe odległości Λ pomiędzy zderzeniami elastycznymi, są przybliżane przez rozkład wykładniczy.

Generowanie kątów biegunowych ω jest tutaj głównym problemem numerycznym. Symulowane prawdopodobieństwo funkcji gęstości ma postać $P(\omega) = (d\sigma/d\omega)/\sigma_t$ gdzie $d\sigma/d\omega$ jest różniczkowym przekrojem czynnym na elastyczne rozpraszanie, natomiast σ_t jest całkowitym przekrojem czynnym na to zjawisko. Obydwa przekroje czynne obliczano metodą rozwinięcia na fale parcjalne i opisywano tzw. przesunięciami fazowymi δ_1 [259]. Ich wartości określano przybliżeniem numerycznym zaproponowanym przez Calogero [260]. Równanie Schrödingera w postaci radialnej, dla ruchu elektronu rozpraszanego elastycznie w polu potencjalnym $V(r)$, może być przekształcone do formy równania pierwszego rzędu [260] :

$$\delta_1'(r) = -\frac{1}{k} \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V(r) \cdot [j_1(kr) \cdot \cos\delta_1(r) - n_1(kr) \cdot \sin\delta_1(r)]^2 \quad (2)$$

gdzie $j_1(kr)$ i $n_1(kr)$ są liniowo niezależnymi rozwiązaniami równania Riccattiego-Bessela, $V(r)$ jest potencjałem rozpraszania, a $\delta_1(r)$ - tzw. funkcją fazową. Pozostałe symbole mają swoje zwykłe znaczenia. Dla każdej wartości l istnieje identyczny warunek początkowy $\delta_1(0) = 0$. Prawa strona równania

(2) nie może być obliczona przy tym warunku początkowym, zatem funkcję $\delta_1(r)$ rozwinięto w szereg Taylora w otoczeniu $r = 0$. Całkowanie wykonano metodą piątego rzędu Rungego - Kutty. Wartości przesunięć fazowych są równe postaci asymptotycznej funkcji fazowej $\lim_{r \rightarrow \infty} \delta_1(r) = \delta_1$. Stwierdzono, że dla rozważanych ciał stałych i energii kinetycznych, konieczna jest ilość 26-31 przesunięć fazowych w celu obliczania z wystarczającą dokładnością przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronu. W trakcie stosowania algorytmu Monte Carlo, parametry toru pojedynczego elektronu - Λ , ω i φ generowano do momentu, kiedy długość jego trajektorii x_1 osiągała wartość zbyt dużą, żeby zmienić indywidualny udział $\Delta I_1^{(el)}$ w całkowitym prądzie elektronów Augera I, dochodzącym do analizatora, lub kiedy elektron opuścił ciało stałe. Ten indywidualny udział elastycznie rozpraszanego elektronu obliczano na podstawie równania $\Delta I_1^{(el)} = \exp(-x_1/\lambda)$ gdzie λ oznacza średnią drogę swobodną elektronów na zderzenia nieelastyczne. Całkowity prąd elektronów Augera, dochodzących do analizatora lub opuszczających ciało stałe, wyrażony jest wzorem [255] :

$$I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta I_1^{(el)} \quad (3)$$

gdzie n jest ilością rozważanych trajektorii elektronów.

Dane wejściowe do obliczeń numerycznych metodą Monte Carlo podzielono na trzy grupy :

1. Parametry opisujące analizowane elektrony i własności ciał stałych - energia kinetyczna elektronów przejścia KLL atomów boru; liczba atomowa, masa atomowa, gęstość oraz średnia droga swobodna elektronów na zderzenia nieelastyczne dla wybranych matryc.
2. Parametry opisujące potencjał rozpraszania.
3. Parametr opisujący geometrię pomiarów - kąt bryłowy obejmowany przez analizator.

Wartości średniej drogi swobodnej elektronów Augera, emitowanych przez atomy boru, na zderzenia nieelastyczne λ , obliczano na podstawie wyrażenia Seah i Dencha [261] :

$$\lambda = 538/E^2 + 0,41 (t \cdot E)^{1/2} \text{ (nm)}$$

gdzie E oznacza energię kinetyczną analizowanych elektronów, a t jest grubością monowarstwy badanego ciała stałego, wyznaczaną z równania :

$t = \left(\frac{10^{24} \cdot A}{\rho \cdot N_{Av} \cdot n} \right)^{1/3}$ (nm), w którym A jest masą atomową, ρ stanowi gęstość ciała stałego (kg/m^3), N_{Av} oznacza liczbę Avogadro oraz n jest liczbą atomów w cząsteczce.

3.6. Badanie składu powierzchni monokryształu Pd(111)-B po wygrzewaniu w atmosferze tlenu

Czystą powierzchnię monokryształu Pd(111)-B, dla którego stosunek objętościowych atomów boru i palladu wynosi około $1,2 \cdot 10^{-5}$ (rozdz.3.5. i 4.2.3.), poddawano działaniu tlenu, dozowanego do komory pomiarowej w układzie przepływowym. Badano oddziaływanie adsorbentu z próbką o temperaturze 600, 650, 700, 750, 800 i 900 K, w trzech ciśnieniach gazu : $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, i $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Analizy składu warstwy powierzchniowej wykonywano początkowo co 22,5 L O_2 (dopóki sumaryczna wartość ekspozycji kryształu na działanie tlenu $\epsilon_{O_2} < 67,5$ L), a następnie co 135 L (dla $\epsilon_{O_2} > 135$ L). Widma AES rejestrowano po uprzednim zamknięciu przepływu tlenu i odpompowaniu gazów z komory pomiarowej. Dozowanie tlenu wznowiano po przeprowadzeniu analizy powierzchni monokryształu Pd(111)-B. Wyniki tych analiz są przedstawione w rozdz.4.2.4. niniejszej pracy w postaci rys.39-43.

3.7. Badanie struktury modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B

Analizy struktury modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111) wykonywano dyfraktometrem niskoenergetycznych elektronów, opisanym w rozdz.

3.2.1. Obserwacje ugiętych wiązek elektronów przeprowadzano w następujących warunkach działania dyfraktometru :

- energia elektronów pierwotnych $E_0 = 20-200$ eV;
- natężenie prądu elektronów pierwotnych rzędu 10^{-6} A i zależy od wartości E_0 ;
- średnica wiązki elektronów pierwotnych na powierzchni próbki $\phi = 1$ mm;
- potencjał hamujący siatki S2 $V_r = - (E_0 - 2)$ V;
- potencjał ekranu fluoryzującego względem katody działa LEED $V_E = +7$ kV.

Zastosowano różne procedury eksperymentalne w celu detekcji uporządkowanych struktur powierzchniowych na modyfikowanym kryształ Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B oraz, w przypadku ich istnienia, do określenia termicznej stabilności. Procedura dotycząca powierzchni Pd(111)-Pb jest znacznie uproszczona ze względu na fakt wcześniejszych badań takiej powierzchni metodą LEED [248]. Obecne analizy są rozszerzeniem tych badań i wykonywano je w lepszych warunkach próżniowych, tj. przy ciśnieniu około $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Obserwacje obrazów dyfrakcyjnych przeprowadzano po każdym naporowaniu na powierzchnię Pd(111) ołowiu o stężeniu $x_{Pb} = 0,08 - 0,35$, oraz po jej wygrzewaniu w próżni w temperaturze 370-870 K w ciągu 5-20 min. i analizie ilościowej składu powierzchniowego. Termiczną stabilność istniejącej, uporządkowanej warstwy powierzchniowej ołowiu, wyznaczano na podstawie wizualnej kontroli obrazu w trakcie wygrzewania próbki.

Badania struktury powierzchni Pd(111)-B wykonywano w dwóch seriach pomiarów. W pierwszej serii obserwowano obrazy ugiętych wiązek elektronów, będące odwzorowaniem powierzchni kryształu o wzrastającym stężeniu boru.

Jego maksymalna wartość odpowiadała stosunkowi natężeń sygnałów Augera $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) \cong 0,2$ ($x_B = 0,3$) i była wynikiem ekspozycji czystej powierzchni monokryształu Pd(111) o temperaturze 300 K na działanie 16 L B_2H_6 o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Dodatkowe obserwacje wykonywano po wygrzewaniu próbki w próżni rzędu 10^{-7} Pa przez 2-15 min. w temperaturze, zmienianej skokowo co 25 K. Maksymalna temperatura wygrzewania, nie powodująca jeszcze ilościowej zmiany składu analizowanej powierzchni, obejmowała zakres od 373 K dla stężeń boru określonych wartością stosunku $H_B(172) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) > 0,15$, do 600 K, gdy wartość ta była mniejsza niż 0,05.

W trakcie drugiej serii pomiarów przeprowadzano obserwacje obrazów dyfrakcyjnych, pochodzących od powierzchni Pd(111)-B o stopniowo malejącym stężeniu boru. Jego zmianę uzyskiwano za pomocą wygrzewania próbki w obszarze temperatur, w którym już następowała dyfuzja adatomów boru do wnętrza kryształu. Szczegółowy opis tego procesu jest przedstawiony w rozdz.4.2.3. Pozostała część procedury była analogiczna do zastosowanej w poprzedniej serii.

3.8. Badanie reaktywności chemicznej czystej powierzchni monokryształu

Pd(111) oraz modyfikowanej powierzchni monokryształu Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B

Oddziaływanie czystej i modyfikowanej ołowiem lub borem powierzchni monokryształu Pd(111) z wodorem, etynem oraz etenem, badano metodą desorpcji termicznej. Metodę TDS zastosowano również do charakterystyki własności adsorpcyjnych czystej płaszczyzny kryształu Pd(111) względem borowodoru B_2H_6 . Próbkę o temperaturze pokojowej poddawano działaniu określonej ilości badanego adsorbentu w układzie przepływowym. Sorpcję wodoru, adsorpcję etynu, etenu, i borowodoru, przeprowadzano przy następujących wartościach

ciśnienia, mierzonego bez uwzględnienia korekcji czułości głowicy jonizacyjnej dla tych gazów : $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$ Pa; $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa; $p_{\text{B}_2\text{H}_6} = 5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Przed każdym eksperymentem adsorpcyjnym, czysty kryształ lub kryształ o określonym stężeniu powierzchniowym modyfikatora, pozostawiano przez 15 min. w gazach resztkowych dla otrzymania powtarzalnego stanu badanej powierzchni.

Sygnał prądu jonowego analizowanej masy cząsteczkowej adsorbentu M/e rejestrowano za pomocą kwadropolowego spektrometru masowego, w postaci widma desorpcji termicznej, przedstawiającego krzywą zmian ciśnienia cząstkowego desorbentu podczas wzrostu temperatury próbki. Układ analizujący - detekcyjny tego spektrometru przedstawiono w rozdz.3.2.1. niniejszej pracy, natomiast pomiary wykonywano przy następujących, stałych parametrach jego działania :

- energia wiązki elektronów jonizujących $E_j = 70$ eV;
- natężenie prądu wiązki elektronów jonizujących $I_j = 1$ mA;
- częstość napięcia prądu zmiennego $V \cdot \cos \omega t$ przykładanego do KFM
 $\omega = 2,5$ MHz;
- potencjał pierwszej dynody powielacza elektronowego względem ziemi
 $U = -2,5$ kV (rozdz.4.1.) lub $U = -2,75$ kV (rozdz.4.2.);
- stała czasowa układu pomiarowego do analizy pojedynczego sygnału M/e
 $\tau = 10$ ms;
- stała czasowa układu pomiarowego do analizy sygnałów w zakresie M/e = 2-44
 $\tau = 1$ s.

W oddzielnych eksperymentach, ale w identycznych warunkach, rejestrowano sygnały desorpcyjne M/e = 2, M/e = 11 i M/e = 28 po adsorpcji B_2H_6 ; M/e = 2 po adsorpcji H_2 ; M/e = 2 i M/e = 26 po adsorpcji C_2H_2 , oraz M/e = 2 i M/e = 28 po adsorpcji C_2H_4 . Oprócz widm TDS M/e = 26 i M/e = 28, zapisywanych w trakcie dozowania odpowiednio etynu lub etenu do komory pomiarowej (desorp-

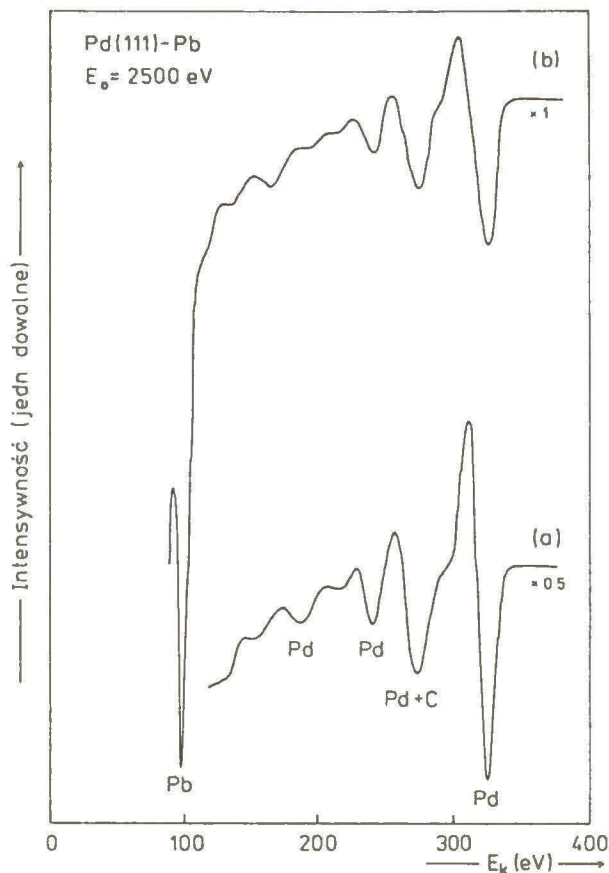
cja termiczna z powierzchni kryształu następowała do strumienia adsorbentu), pozostałe widma desorpcyjne rejestrowano po ekspozycji kryształu na działanie adsorbentu i po określonym czasie odpompowywania fazy gazowej, tzn. desorpcja przebiegała w warunkach próżni. We wszystkich pomiarach desorpcji termicznej, średnia szybkość liniowego wzrostu temperatury próbki β , w analizowanym zakresie, wynosiła 32,5 K/s. Całkowitą ilość zaadsorbowanego na badanej powierzchni gazu, przyjęto określać jako wielkość pola powierzchni pod jego krzywą desorpcyjną.

4. W Y N I K I

4.1. Ołów jako modyfikator powierzchni palladu

4.1.1. Skład powierzchni Pd(111)-Pb po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni

Powierzchnię monokryształu Pd(111) pokrywano adatomami ołowiu kondensując w temperaturze około 300 K pary ołowiu, wytwarzane w sublimatorze w temperaturze wyższej od 600 K. Metodę tę wykorzystywano już uprzednio wielokrotnie przy naporowywaniu metali na metale [262,263], m.in. również w przypadku adsorpcji ołowiu na niskoindeksowych płaszczyznach palladu - (100) i (110) [248]. Ilość osadzonego adsorbatu ołowiowego, czyli stężenie powierzchniowe adatomów Pb, zależy od czasu działania sublimatora. I tak np. widmo AES powierzchni Pd(111) po naporowaniu ołowiu w ciągu zaledwie 135 s zawiera, oprócz sygnałów charakterystycznych dla matrycy palladowej (rys.22a), sygnał przejścia Augera $N_{7 4,5} O_{4,5}$ (94 eV) atomów ołowiu o znacznej intensywności (rys.22b). Stosunek intensywności tego sygnału do sygnału przejścia Augera $M_{5 4,5} N_{4,5}$ (330 eV) palladu - $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$ wynosi około 1,3, co odpowiada stężeniu ołowiu w obszarze powierzchniowym kryształu $x_{Pb} = 0,35$ (metodę obliczenia podano w rozdz.3.5.). Konsekwencją obecności takiej ilości ołowiu jest, wyraźnie widoczne w widmie (b), osłabienie sygnału Pd(330 eV) w stosunku do odpowiedniego sygnału, charakterystycznego dla czystej powierzchni (widmo a na rys.22). Przedłużanie czasu adsorpcji ołowiu powoduje dalszy wzrost intensywności jego sygnału (94 eV) i jednocześnie dalsze osłabienie sygnału Pd(330 eV).



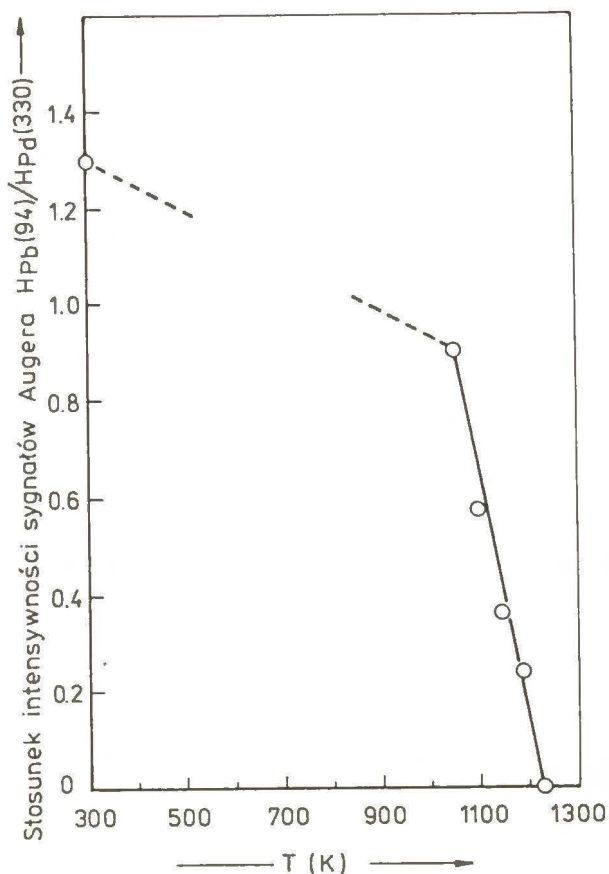
Rys.22. Widma AES czystej powierzchni Pd(111) lub Pd(111)-Pb, zarejestrowane przy $E_0 = 2500$ eV, $U_m = 5$ V :

a) czysta powierzchnia;

b) powierzchnia Pd(111) po 135 s naporowania ołowiu.

Identyczny efekt zmniejszania się sygnału AES matrycy obserwowano podczas wcześniejszych badań naporowania ołowiu na : Pd(100) i Pd(110) [248], Ag(111) [264,265], Au(100), Au(111), Au(110) i Au(S)[n(100)x(111)] [266], Cu(111) [267], oraz na powierzchnię polikrystalicznej Pt [268].

Na rys.23 przedstawiono zależność powierzchniowego stężenia ołowiu, wyrażonego stosunkiem intensywności sygnałów Augera $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$, od temperatury wygrzewania kryształu pokrytego ołowiem, w ultrawysokiej próżni i w zakresie temperatur 1052- 1223 K.



Rys.23. Zależność stosunku intensywności sygnałów Augera

$H_{Pb(94)}/H_{Pd(330)}$ od temperatury wygrzewania powierzchni

Pd(111)-Pb w ultrawysokiej próżni.

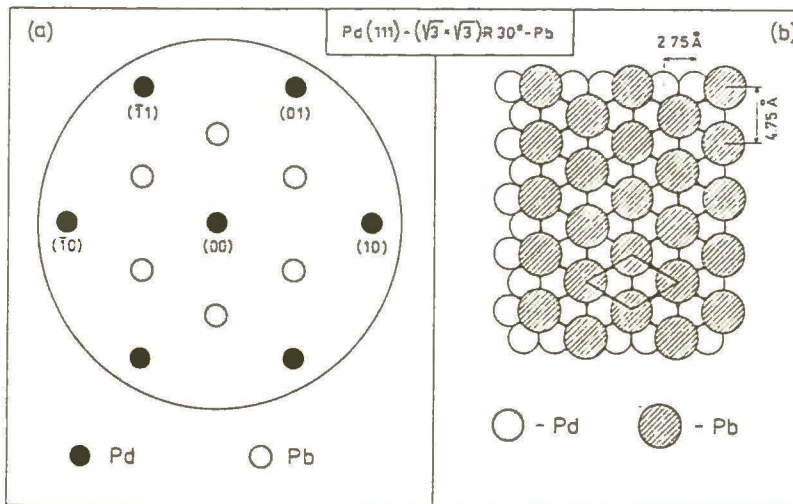
Zmniejszanie się tego stosunku, począwszy od wartości 1,3, ze wzrostem temperatury jest spowodowane ubytkiem ołowiu z powierzchni - prawdopodobnie na skutek rozpuszczania się jego w objętości palladu. Podobne zjawisko stwierdzono w trakcie wygrzewania powierzchni Pd(100)-Pb i Pd(110)-Pb [248].

Natomiast wygrzewanie kryształu o stężeniu adsorbata ołowianego $x_{Pb} < 0,2$ w temperaturze niższej od 750 K, nie powoduje zmian składu powierzchniowego.

4.1.2. Struktura powierzchni Pd(111)-Pb

Obraz dyfrakcyjny LEED powierzchni Pd(111) nie zmienia się - nie zawiera dodatkowych plamek pochodzących od adsorbentu, niezależnie od jego stężenia bezpośrednio po naporowaniu ołowiu. W strukturze palladu (1x1) obserwowano jedynie zmniejszanie się kontrastu plamek, aż do całkowitego zaniku ich widoczności w podwyższonej intensywności tła. Zachowanie takie jest właściwe dla istnienia nieuporządkowanej warstwy atomów ołowiu na powierzchni Pd(111). Wygrzewanie kryształu przez kilka minut w temperaturze 370-870 K, zależnie od ilości naporowanego ołowiu, prowadzi do porządkowania się atomów adsorbentu i tworzenia struktury $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, identyfikowanej po raz pierwszy przez Palczewską i współprac. [248].

Rys.24 przedstawia obraz dyfrakcyjny tej struktury, widoczny na fluoryzującym ekranie dyfraktometru LEED (a), oraz odpowiadający mu, realny model uporządkowania powierzchni Pd(111)-Pb (b).



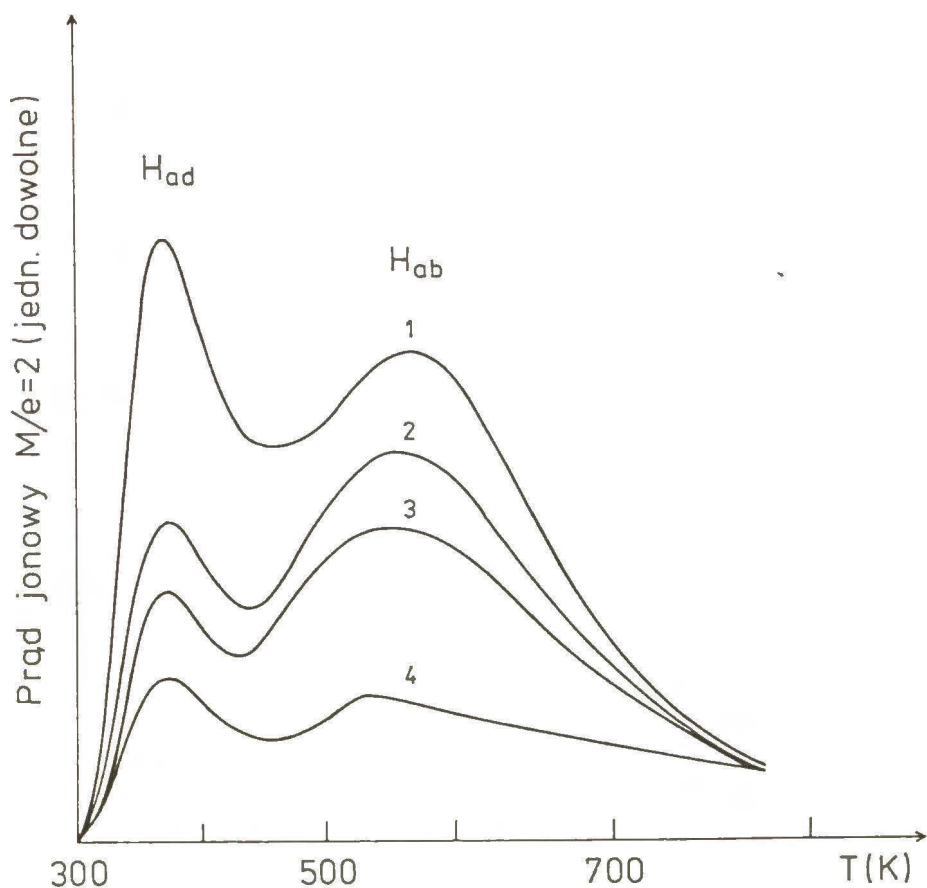
Rys.24. (a) Obraz dyfrakcyjny LEED powierzchni Pd(111)-Pb o stężeniu ołowiu $x_{Pb} \approx 0,21$, widoczny przy $E_0 = 36$ eV;
 (b) Propozycja uporządkowania atomów ołowiu w strukturze $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ na powierzchni Pd(111).

Struktura ta jest widoczna, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami [248], w zakresie zmiany stosunku intensywności sygnałów Augera $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330) = 0,4-0,9$, co odpowiada obszarowi stężenia powierzchniowego ołowiu x_{Pb} od 0,15 do 0,27. Wygrzewanie powierzchni $Pd(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Pb$ w ultrawysokiej próżni, nawet do temperatury 870 K, nie powoduje degradacji uporządkowania, co świadczy o wysokiej stabilności termicznej struktury ołowiu. Podobną trwałość wykazywały również inne struktury ołowiu - $c(2 \times 2)$ i $p(3 \times 1)$, stwierdzane na monokryształach odpowiednio $Pd(100)$ i $Pd(110)$ [248]. Takie zachowanie się adsorbentu ołowianego na niskoindeksowych ścianach monokryształów palladu [130,248], tworzącego zarówno strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, jak i inne wymienione struktury, interpretowano występowaniem uporządkowanych powierzchni układu stopowego - trójwymiarowej fazy związku intermetalicznego o składzie Pd_3Pb , wzbogaconej nieznacznie w ołów wskutek jego segregacji z wnętrza fazy.

4.1.3. Reaktywność chemiczna powierzchni $Pd(111)-Pb$

4.1.3.1. Sorpcja wodoru

Wyniki ekspozycji $Pd(111)$ lub $Pd(111)-Pb$ na działanie wodoru przedstawiono na rys.25 w postaci widm desorpcji termicznej wodoru, rejestrowanych kwadrupolowym spektrometrem mas w zakresie $M/e = 2$. Po ekspozycji monokryształu $Pd(111)$ na działanie wodoru widmo desorpcji termicznej wodoru (krzywa 1 na rys.25) zawiera dwa sygnały desorpcyjne. Pierwszy wyraźny sygnał, oznaczany we wcześniejszych badaniach termodesorpcyjnych jako β [269], występuje w $T_m \cong 370$ K; powstaje on na skutek rekombinacji chemisorbowanego atomowego wodoru i jego desorpcji [270-272]. Kształt i położenie sygnału są zgodne z wynikami innych autorów [269-271,273,274].



Rys.25. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-Pb o różnym stężeniu powierzchniowym ołowiu, wyrażonym stosunkiem intensywności sygnałów AES $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$:

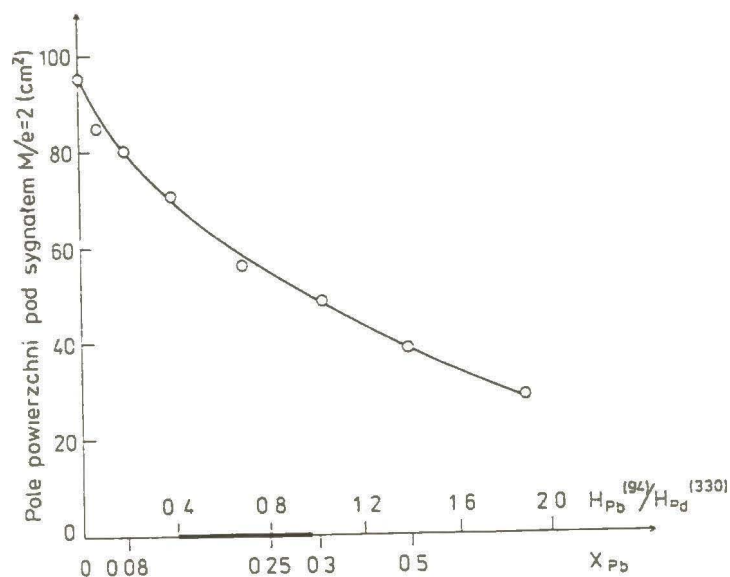
1. 0,0; 2. 0,4; 3. 0,7; 4. 1,9.

Warunki sorpcji wodoru : $\epsilon_{H_2} = 4,5 \text{ L}$, $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$, $T \cong 300 \text{ K}$.

Natomiast drugi, szeroki sygnał desorpcyjny w $T_m \cong 550 \text{ K}$, przypisuje się wodorowi absorbowanemu w objętości kryształu. Obecność tego sygnału stwierdzano już uprzednio wielokrotnie w widmach TDS wodoru z Pd(111) [269-271, 273], Pd(100) [275], Pd(110) [270], i polikrystalicznego Pd [276].

Ołów na powierzchni Pd(111) nie wpływa ani na kształt, ani na położenie poprzednio wymienionych sygnałów desorpcji wodoru (widma 2-4 na rys.25). Jednakże w miarę wzrostu jego stężenia powierzchniowego, maleje ilość sorbowanego (tj. ad- i absorbowanego) wodoru, co pokazano na rys.26 w postaci zależności pola powierzchni pod krzywą desorpcji wodoru po sorpcji

wodoru od stężenia ołowiu.

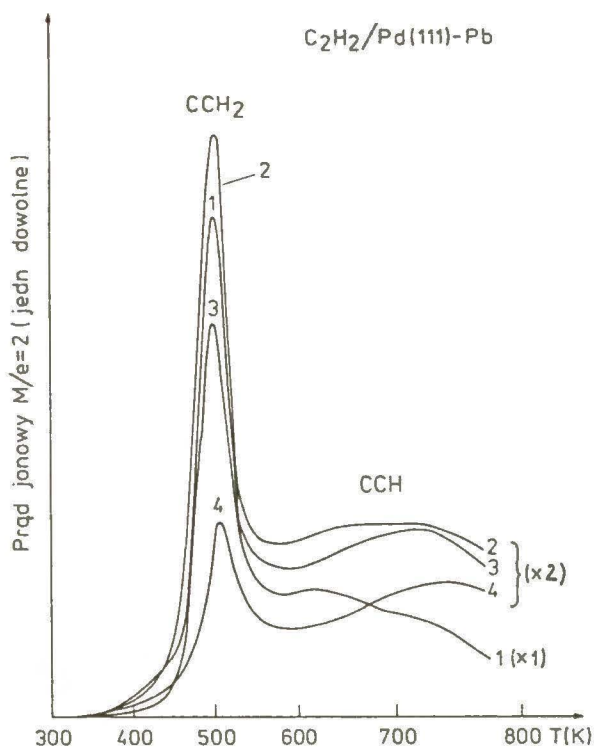


Rys.26. Zależność pola powierzchni pod sygnałem desorpcyjnym $M/e = 2$, reprezentującego całkowitą ilość wodoru sorbowanego przez Pd(111) lub Pd(111)-Pb, od stężenia powierzchniowego ołowiu. Obszar stężenia ołowiu, w którym obserwowano trwałą strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, zaznaczono grubszą linią.

Należy zauważyć, że ilość sorbowanego wodoru nie maleje do zera, gdyż w przypadku przedstawionym na rys.25 i 26, ołów jest naparowany tylko na jedną stronę kryształu.

4.1.3.2. Chemisorpcja etynu

W widmach desorpcji termicznej, rejestrowanych po ekspozycji Pd(111) wynoszącej 1,35 lub 2,25 L C_2H_2 w temperaturze około 300 K, nie obserwowano sygnałów $M/e = 26$ - charakterystycznych dla molekuł etynu, ale jedynie sygnały wodoru $M/e = 2$ (krzywa 1 na rys.27).



Rys.27. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-Pb o różnym stężeniu powierzchniowym ołowiu, wyrażonym stosunkiem natężeń sygnałów AES $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330)$:

1. 0,0; 2. 0,5; 3. 0,7; 4. 1,7.

Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 1,35 \text{ L}$, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$,

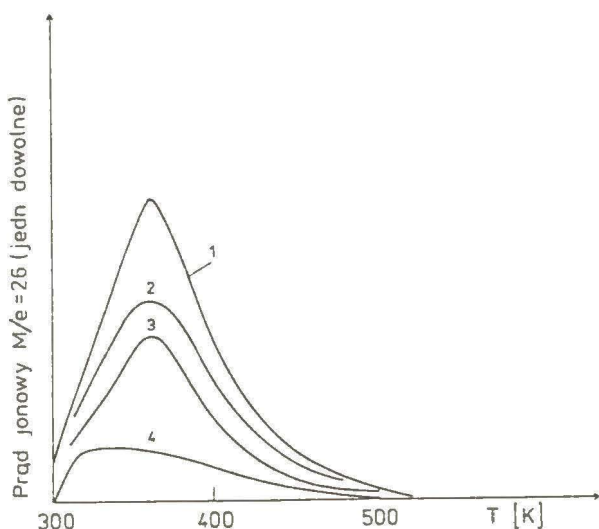
$T \cong 300 \text{ K}$.

Obecność takich sygnałów w widmie TDS $M/e = 2$, o podobnym kształcie i położeniu, jak również brak desorbentu o masie cząsteczkowej $M/e = 26$, stwierdziły już wcześniej Ratajczykowa i Szymerska [277]. Autorki [277], na podstawie otrzymanych widm desorpcyjnych, wyciągnęły wniosek, że etyn adsorbuje się dysocjacyjnie na powierzchni kryształu Pd(111). Dysocjacyjny charakter adsorpcji C_2H_2 w tych warunkach, tzn. w temperaturze około 300 K, identyfikowali także inni autorzy za pomocą spektroskopii fotoelektronów UPS [278] i wysokorozdzielczej spektroskopii charakterystycznych strat energii elektronów HREELS [279-281]. W widmie 1 na rys.27 można wyróżnić dwa sygnały desorpcyjne $M/e = 2$, pochodzące od postdysocjacyjnych destruktorów adsorbowanego etynu. Pierwszy ostry sygnał, przedstawiający maksymalną

szybkość desorpcji w $T_m \cong 500$ K, reprezentuje wodór, desorbujący z admo-
lekul o prawdopodobnym składzie CCH_2 [277]. Natomiast drugi szeroki sygnał,
obejmujący w przybliżeniu zakres temperatury 580-750 K, przedstawia wodór,
który pochodzi z pojedynczych cząstek adsorbatu węglowodorowego o składzie
zbliżonym do CCH lub z ich polimerów [277]. Sygnał ten może również
zawierać desorbat wodoru, absorbowanego w objętości kryształu (widmo 1 na
rys.25).

Obecność ołowiu, o coraz większym stężeniu, na powierzchni Pd(111)
powoduje znaczne zmniejszenie się obydwu wyżej wymienionych sygnałów
desorbatu wodorowego, jednakże bez zasadniczej zmiany ich kształtu i poło-
żenia w widmach desorpcji termicznej $M/e = 2$ (widma 2-4 na rys.27).
Powyższe rezultaty są zgodne z wynikami, uzyskanymi uprzednio przez
Palczewską i współprac. [248].

Jak już wspomniano, w widmach desorpcji termicznej rejestrowanych po
adsorpcji etynu na czystej powierzchni Pd(111), brak jest sygnałów $M/e =$
26. Natomiast po ekspozycji powierzchni Pd(111)-Pb na działanie etynu
stwierdzono w niniejszej pracy, po raz pierwszy w widmach TDS, obecność
pojedynczego sygnału $M/e = 26$ o niewielkim natężeniu (rys.28). Sygnał ten,
z maksimum szybkości desorpcji w $T_m \cong 360$ K, reprezentuje desorbat molek-
larnego etynu (C_2H_2). Ilość etynu, adsorbowanego w tej formie, wyraźnie
zależy od stężenia powierzchniowego ołowiu, co jest widoczne na rys.28 i
29.

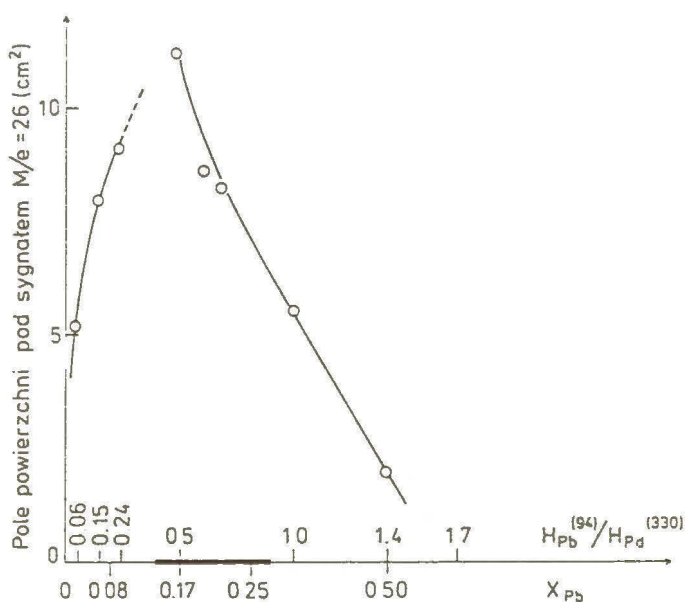


Rys.28. Widma desorpcji termicznej molekularnego etynu ($M/e = 26$) z Pd(111)-Pb o różnym stężeniu powierzchniowym ołowiu, wyrażonym stosunkiem intensywności sygnałów AES $H_{Pb}^{(94)}/H_{Pd}^{(330)}$:

1. 0,50; 2. 0,70; 3. 0,06; 4. 1,40.

Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 2,25$ L, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,

$T \cong 300$ K.



Rys.29. Zależność pola powierzchni pod sygnałem desorpcyjnym $M/e = 26$, reprezentującego ilość $C_2H_2(ad)$, od stężenia powierzchniowego ołowiu.

Obszar stężenia ołowiu, w którym obserwowano trwałą strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, zaznaczono grubszą linią.

Początkowo, ilość ta rośnie ze wzrostem stężenia ołowiu, osiągając maksimum przy $x_{Pb} \cong 0,2$ (rys.29). Obserwuje się przy tym, iż obszar obejmujący maksymalną liczbę admolekuł C_2H_2 desorbujących z powierzchni Pd(111)-Pb w jednostce czasu, leży w zakresie stężeń ołowiu, dla którego obserwowano, metodą LEED, trwałą strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, tj. x_{Pb} od 0,15 do 0,27. Dalszy stopniowy wzrost stężenia powierzchniowego ołowiu - $x_{Pb} \gg 0,2$, powoduje gwałtowny spadek ilości desorbatu $C_2H_2(ad)$.

4.1.3.3. Chemisorpcja etenu

W widmach desorpcji termicznej, rejestrowanych po ekspozycji Pd(111) na działanie C_2H_4 w temperaturze około 300 K, obserwowano zarówno sygnały wodoru ($M/e = 2$) - charakterystyczne dla dysocjacyjnej chemisorpcji etenu, jak również sygnał desorbatu molekularnego etenu ($M/e = 28$). Krzywe desorpcyjne dla $M/e = 2$ i $M/e = 28$, oznaczone odpowiednio jako widma 1, są przedstawione na rys.50 i 51 w rozdz.4.2.7.3. niniejszej pracy. Wcześniejsze wyniki, otrzymane metodą TDS w identycznych warunkach eksperymentalnych, potwierdzają istnienie molekularnej formy $C_2H_4(ad)$ adsorbatu na powierzchni monokryształów palladu - Pd(111) [282], Pd(110) i Pd(100) [283]. Także dysocjacyjny charakter adsorpcji etenu, w temperaturze ≈ 300 K na Pd(111), identyfikowano już poprzednio takimi metodami jak : desorpcja termiczna [282,284], wysokorozdzielcza spektroskopia charakterystycznych strat energii elektronów HREELS [280,285], oraz kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów ARUPS [284].

Wpływ ołowiu na adsorpcję etenu na Pd(111) jest bardzo wyraźny. W widmach desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) i etenu ($M/e = 28$), rejestrowanych po chemisorpcji 2,25 L C_2H_4 na powierzchni Pd(111)-Pb o stężeniu ołowiu, wyrażonym stosunkiem intensywności sygnałów AES $H_{Pb}(94)/H_{Pd}(330) \cong 0,08$ ($x_{Pb} \cong 0,03$), stwierdzono jedynie śladowe ilości desorbatów - wodoro-

wego oraz molekularnego C_2H_4 . W przypadku wyższych stężeń ołowiu nie obserwowano w ogóle adsorpcji etenu. Jest to zgodne ze wstępnymi wynikami badań adsorpcji C_2H_4 na takiej powierzchni, otrzymanymi również metodą TDS przez Palczewską i współprac. [248].

Wyniki, przedstawione w rozdz.4.1.3. niniejszej pracy, zostały już opublikowane [134,137].

4.2. Bor jako modyfikator powierzchni palladu

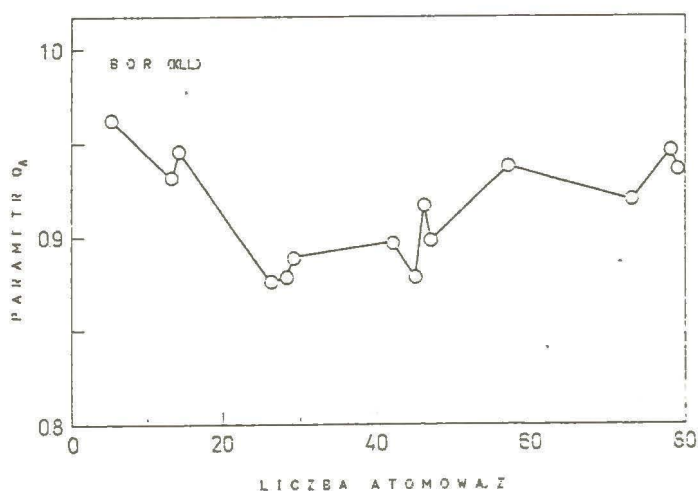
4.2.1. Analiza ilościowa powierzchni palladu i innych ciał stałych, zawierających bor, metodą AES

Obliczenia numeryczne według algorytmu Monte Carlo, przedstawionego w rozdz.3.5.1., wykonano dla elektronów Augera przejścia $KL_{2,3}L_{2,3}$ (179 eV) atomów boru, znajdujących się w palladzie oraz w trzynastu innych pierwiastkach - matrycach, o liczbie atomowej $Z = 5-79$. W obliczeniach tych przyjęto następujące dwa założenia, dotyczące obszaru powierzchni analizowanych ciał stałych : (1) stężenie boru w obszarze powierzchniowym jest małe, tzn. obecność B nie wpływa na tor ruchu elektronów Augera w matrycy; (2) stężenie boru jest jednorodne w obrębie analizy. W trakcie obliczeń dla każdej matrycy generowano 200 000 trajektorii elektronów Augera. Na skutek takiego działania, statystyczny błąd związany z analizowaną intensywnością elektronów Augera, zmniejszył się do wielkości poniżej 1%. Obliczenia przeprowadzono dla analizatora energii elektronów, działającego według metody pola hamującego. Identyczny analizator stosowano właśnie w części doświadczalnej niniejszej pracy. Otrzymane wyniki obliczeń należy traktować jako prawidłowe w zakresie stężenia boru rzędu do kilkunastu % atomowych.

Z badań Jabłońskiego [255-257] wynika, że efekt elastycznego rozpraszania elektronów Augera powinien być uwzględniony w formalizmie analizy ilościowej powierzchni ciał stałych, metodą AES, w postaci dwóch czynników poprawkowych. Pierwszy z tych czynników, oznaczony jako Q_A , charakteryzuje zmianę intensywności sygnału elektronów Augera wywołaną tym efektem i ma postać : $Q_A = I/I^{(nel)}$, gdzie I jest rejestrowaną intensywnością sygnału elektronów Augera, natomiast $I^{(nel)}$ jest tzw. hipotetyczną wartością tej intensywności, która występowałaby w przypadku nie uwzględniania zderzeń elastycznych elektronów z atomami matrycy. Wartość I obliczano numerycznie dla każdej matrycy według wzoru (3), zamieszczonego w

rozd.3.5.1. Natomiast $I^{(ne1)}$ wyznaczano na podstawie zwykłego formalizmu spektroskopii elektronów Augera [255], otrzymując wyrażenie :

$I^{(ne1)} = (1/4) \cdot C \cdot \lambda \cdot (\cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2)$, które dla stałych : $C = 1$, $\alpha_1 = 6^\circ$, $\alpha_2 = 53^\circ$, przybiera prostą postać : $I^{(ne1)} = 0,156 \cdot \lambda$. Zależność obliczonego parametru Q_A dla sygnału elektronów Augera boru znajdującego się w określonej matrycy, od liczby atomowej tej matrycy, pokazano na rys.30.

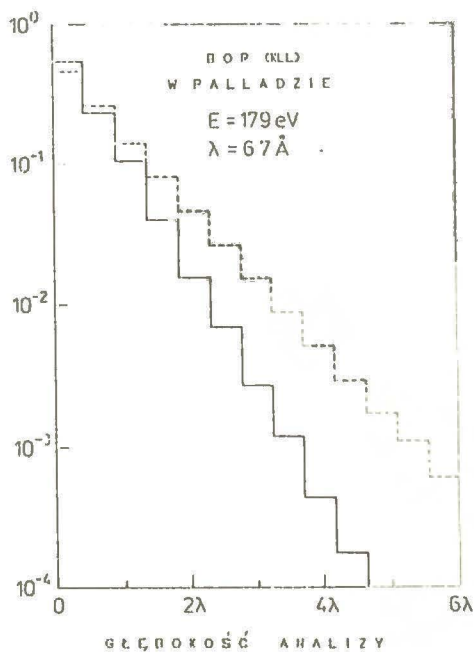


Rys.30. Zależność czynnika poprawkowego Q_A dla sygnału przejścia KLL elektronów Augera boru od liczby atomowej (Z) matrycy.

Jak można łatwo zauważyć, zmniejszenie intensywności sygnału elektronów Augera boru, spowodowane rozpraszaniem elastycznym tych elektronów na atomach różnych matryc, nie jest duże. Wielkość tego efektu waha się od około 5% dla krzemu ($Z = 14$) do około 12% dla niklu ($Z = 28$) i rodu ($Z = 45$). Największy wpływ zderzeń elastycznych stwierdzono natomiast niespodziewanie dla matryc o średnich liczbach atomowych. W przypadku palladu ($Z = 46$), czynnik poprawkowy $Q_A = 0,918$, z czego wynika, że osłabienie intensywności sygnału boru, obecnego w tej matrycy, wynosi około 8%. Zależność $Q_A = f(Z)$, widoczna na rys.30, zawiera liczne nieregularności kształtu. Ich obecność jest wywołana zarówno przez statystyczny błąd

obliczeń metodą Monte Carlo ($< 1\%$), jak również przez nieregularność zależności parametrów wejściowych do tych obliczeń (masa atomowa, gęstość, średnia droga swobodna elektronów na zderzenia nieelastyczne w ciele stałym) od liczby atomowej.

Drugi czynnik poprawkowy - K_A , uwzględnia zmianę głębokości analizy, spowodowaną zderzeniami elastycznymi elektronów Augera. Na rys.31 przedstawiono schematycznie, w układzie półlogarytmicznym, udziały elektronów Augera, pochodzących od atomów boru i emitowanych z różnych głębokości matrycy - palladu, w całkowitym prądzie tych elektronów dochodzącym do analizatora typu RFA.



Rys.31. Rozkład głębokości emisji elektronów Augera, obliczony dla sygnału przejścia KLL atomów boru w palladzie.

Linia ciągłą zaznaczono wyniki obliczeń z uwzględnieniem zderzeń elastycznych elektronów, natomiast linią przerywaną oznaczono te wyniki, w których nie uwzględniano tego efektu.

Przebieg obydwu histogramów na rys.31 wskazuje, że osłabienie intensywności sygnału elektronów Augera atomów boru jest w dobrym przybliżeniu funkcją wykładniczą [255]. Jednocześnie można zauważyć, że obecność zderzeń

elastycznych (histogram w postaci linii ciągłej na rys.31) zasadniczo wpływa na nachylenie tej funkcji, a tym samym na wielkość aktualnej, średniej głębokości analizy. Wielkość ta jest znacznie mniejsza niż głębokość analizy, obliczona przy zastosowaniu formalizmu AES i wielkości średniej drogi swobodnej elektronów na zderzenia nieelastyczne w ciele stałym (λ) [257]. W związku z tym, czynnik poprawkowy K_A ma postać [255-257] : $K_A = d/D$, gdzie d jest aktualną średnią głębokością analizy, tzw. głębokością "ucieczki" elektronów, obliczaną na podstawie algorytmu Monte Carlo, natomiast D oznacza głębokość analizy wyznaczaną z formalizmu AES. Dla stosowanego, jako podstawowy w niniejszych rozważaniach, analizatora RFA ($\alpha_1 = 6^\circ$, $\alpha_2 = 53^\circ$), stosując uśrednioną procedurę [253] :

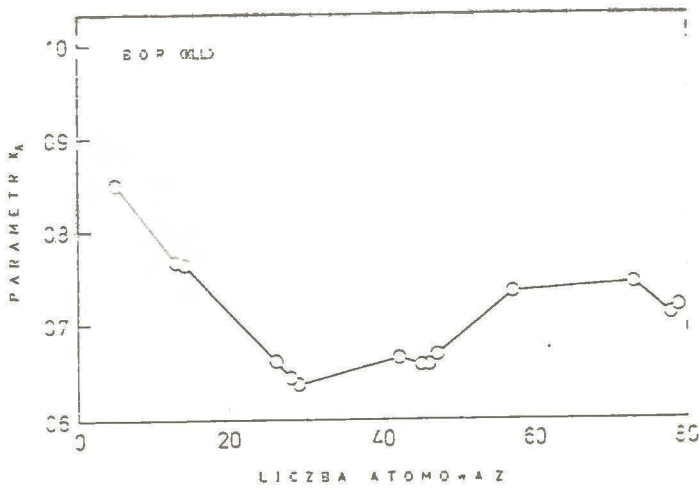
$$D = (1/I) \cdot \int_0^{\infty} z(dI/dz)dz, \text{ otrzymano wyrażenie :}$$

$$D = \frac{2}{3} \cdot \lambda \cdot \frac{\cos^3 \alpha_1 - \cos^3 \alpha_2}{\cos^2 \alpha_1 - \cos^3 \alpha_2}, \text{ które po podstawieniu wartości}$$

α_1 i α_2 przybiera prostą postać : $D = 0,813 \cdot \lambda$.

Zależność obliczonego parametru K_A dla sygnału elektronów Augera boru, znajdującego się w określonej matrycy, od liczby atomowej tej matrycy przedstawiono na rys.32. Na jego podstawie można wnioskować, że wpływ elastycznego rozpraszania elektronów Augera na wielkość K_A jest większy, niż to stwierdzono dla parametru Q_A . Na przykład dla miedzi ($Z = 29$), zmniejszenie średniej głębokości analizy, spowodowane przez ten efekt, wynosi nawet 36%. W innych matrycach, o liczbach atomowych $Z = 26-47$ (żelazo - srebro), głębokość "ucieczki" elektronów Augera emitowanych przez atomy boru, jest mniejsza o 33-36% od głębokości analizy tego pierwiastka, wyznaczonej bez uwzględnienia zderzeń elastycznych. W przypadku analizy

ilościowej powierzchni Pd-B, czynnik poprawkowy $K_A = 0,659$.



Rys.32. Zależność czynnika poprawkowego K_A dla sygnału przejścia KLL elektronów Augera boru od liczby atomowej (Z) matrycy.

W zależności $K_A = f(Z)$, podobnie jak we wcześniejszej $Q_A = f(Z)$, widoczne są liczne nieregularności przebiegu. Przyczyny ich obecności scharakteryzowano już w niniejszym rozdziale.

Jeśli obliczone parametry Q_A i K_A uwzględni się w formalizmie AES, wtedy równanie, określające wielkość prądu elektronów Augera, emitowanego na głębokości z i dochodzącego do analizatora [255] :

$$dI = (1/4\pi) \cdot \int_{\Delta\Omega} I_0 \cdot P_A \cdot \sigma(E_0) \cdot r \cdot N \cdot \exp[-z/(\lambda \cdot \cos\alpha)] d\Omega dz ,$$

przybiera zmodyfikowaną postać [255,256] :

$$dI = (1/4\pi) \cdot \frac{Q_A}{K_A} \cdot \int_{\Delta\Omega} I_0 \cdot P_A \cdot \sigma(E_0) \cdot r \cdot N \cdot \exp[-z/(K_A \cdot \lambda \cdot \cos\alpha)] d\Omega dz \quad (4)$$

gdzie I_0 oznacza natężenie prądu elektronów pierwotnych, P_A jest prawdo-

podobieństwem wystąpienia przejścia Augera na skutek jonizacji, $\sigma(E_o)$ stanowi przekrój czynny na jonizację w przypadku energii wiązki pierwotnej E_o , r oznacza czynnik wstecznego rozproszenia, $\Delta\Omega$ jest kątem bryłowym obejmowanym przez analizator, N oznacza gęstość atomową (liczbę analizowanych atomów w jednostce objętości matrycy). Znaczenie pozostałych symboli podano w rozdz. 3.5.1. Po scałkowaniu równania (4) względem α otrzymano wyrażenie [255,257] :

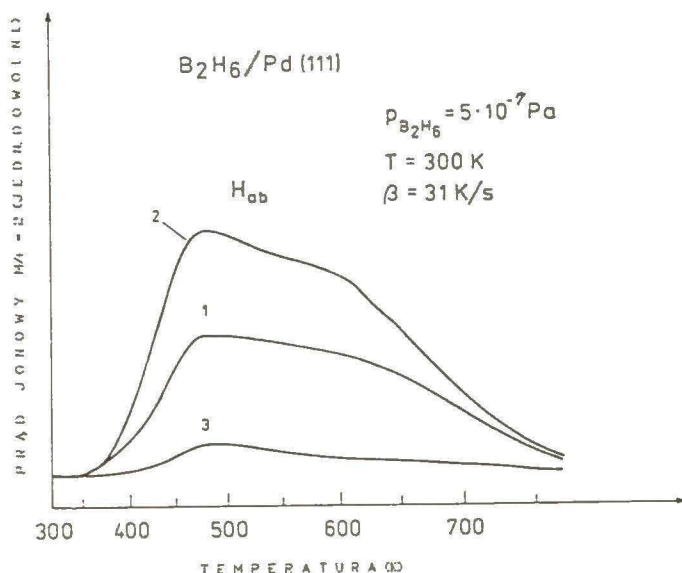
$$I = (1/4\pi) \cdot Q_A \cdot I_o \cdot P_A \cdot \sigma(E_o) \cdot r \cdot N \cdot \lambda \cdot \int_{\Delta\Omega} \cos\alpha \, d\alpha \quad (5)$$

Równania (4) i (5) zostały uwzględnione w niniejszej pracy w wyznaczaniu stężenia boru na powierzchni Pd(111). Równania te powinny być również stosowane w analizie ilościowej metodą spektroskopii elektronów Augera powierzchni innych ciał stałych, zawierających bor.

Wyniki, przedstawione w tym rozdziale, zostały opublikowane [286].

4.2.2. Adsorpcja B_2H_6 na powierzchni monokryształu Pd(111)

Dwuborowódor B_2H_6 adsorbuje się dysocjacyjnie na powierzchni Pd(111) w temperaturze około 300 K. Taki charakter adsorpcji stwierdzono na podstawie badań metodami desorpcji termicznej i spektroskopii elektronów Augera. W widmach termodesorpcji, rejestrowanych po różnych ekspozycjach Pd(111) na działanie B_2H_6 w temperaturze około 300 K, nie obserwowano sygnałów desorbentu - atomowego boru ($M/e = 11$) lub molekularnego B_2H_6 ($M/e = 28$), lecz jedynie sygnał wodoru ($M/e = 2$). Widma TDS $M/e = 2$, po adsorpcji B_2H_6 w tych warunkach, przedstawiono na rys.33.

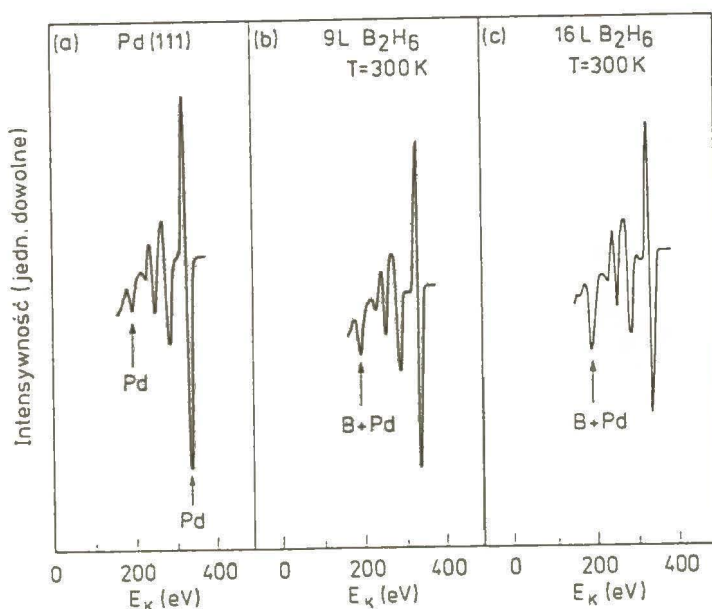


Rys.33. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) po różnych ekspozycjach powierzchni Pd(111) na działanie B_2H_6 w temperaturze około 300 K : 1. 9 L; 2. 16 L; 3. 16 L (+ 180 min. odpompowania komory pomiarowej).

Krzywe desorpcyjne, oznaczone na rys.33 jako widma 1 i 2, zarejestrowano po ekspozycji kryształu na działanie odpowiednio 9 i 16 L B_2H_6 , oraz 1 min. odpompowania komory pomiarowej. Natomiast widmo 3 stanowi sygnał desorpcyjny $M/e = 2$, zarejestrowany po ekspozycji Pd(111) na działanie 16 L B_2H_6 i po 180 min. odpompowania komory. Wszystkie wymienione widma TDS wodoru zawierają szeroki sygnał z maksimum szybkości desorpcji w $T_m \cong 490$ K, którego obecność przypisuje się wodorowi absorbowanemu w objętości kryształu [269-271,273,275,276]. Jak można zauważyć, w widmach tych nie obserwuje się desorbentu, pochodzącego od chemisorbowanego w postaci atomów wodoru, następnie rekombinujących i opuszczających powierzchnię Pd(111) (tzw. stan β w $T_m \cong 360-370$ K). Wzrost ekspozycji kryształu na działanie B_2H_6 powoduje zwiększenie ilości absorbowanego wodoru (krzywa 2 na rys.33). Kształt i położenie sygnału desorpcyjnego $M/e = 2$, otrzymanego po adsorpcji B_2H_6 , są podobne do zarejestrowanych przez Ratajczykową [273]- co prawda w

odmiennym układzie adsorbatów gazowych, a mianowicie - po równowagowej sorpcji wodoru w Pd(111) w temperaturze 293 K i po zdesorbowaniu koadsorbowanego tlenku węgla, uniemożliwiającego wcześniejszą desorpcję wodoru.

Po ekspozycji monokryształu Pd(111) na działanie dwuborowodoru B_2H_6 w temperaturze około 300 K, stwierdzono na jego powierzchni obecność boru (rys.34).



Rys.34. Widma AES czystej powierzchni Pd(111) lub Pd(111)-B, zarejestrowane przy $E_0 = 3500$ eV, $U_m = 10$ V :

a) czysta powierzchnia;

b) powierzchnia Pd(111) po ekspozycji na działanie B_2H_6 :

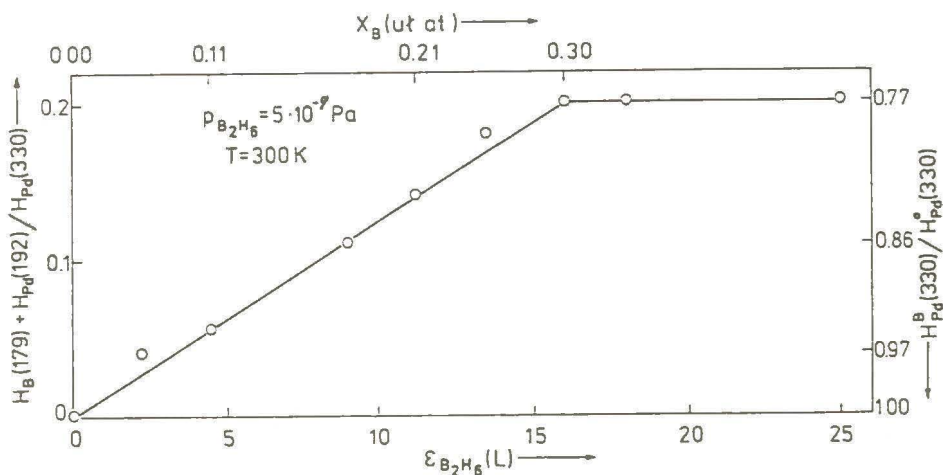
$$\epsilon_{B_2H_6} = 9 \text{ L}, p_{B_2H_6} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}, T \cong 300 \text{ K};$$

c) powierzchnia Pd(111) po ekspozycji na działanie B_2H_6 :

$$\epsilon_{B_2H_6} = 16 \text{ L}, p_{B_2H_6} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}, T \cong 300 \text{ K}.$$

W widmach AES, pokazanych na rys.34b i 34c, sygnał przejścia Augera KLL (179 eV) atomów tego pierwiastka jest zarejestrowany wspólnie - na skutek koincydencji, z sygnałem przejścia M_5NN (192 eV) palladu o niewielkim

natężeniu (około 5% natężenia sygnału palladu o energii przejścia M_5NN 330 eV). Na rys.35 przedstawiono zależność stężenia boru, pozostającego na powierzchni Pd(111) w rezultacie adsorpcji dysocjacyjnej B_2H_6 , od wartości ekspozycji kryształu na działanie tego adsorbentu.



Rys.35. Zmiana stężenia boru na powierzchni Pd(111) ze wzrostem wartości ekspozycji kryształu na działanie B_2H_6 .

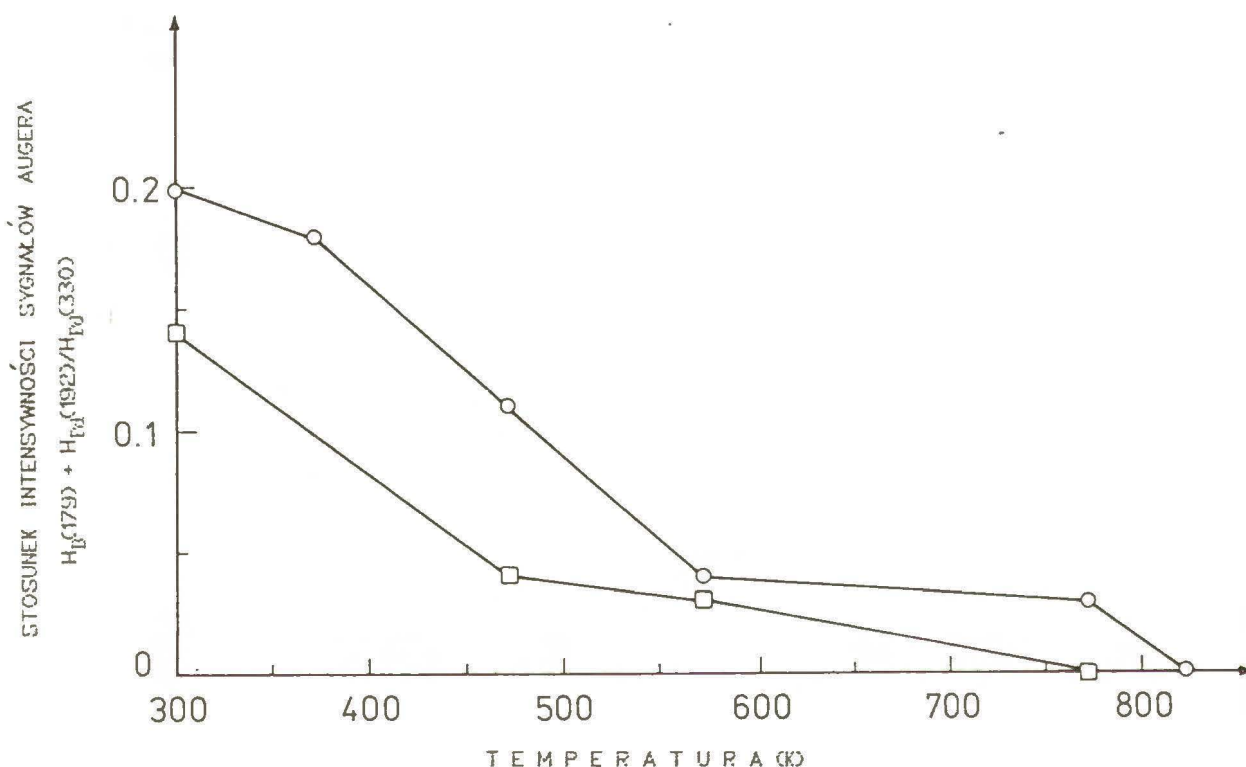
Z przebiegu tej zależności wynika, iż stężenie powierzchniowe boru rośnie, w przybliżeniu liniowo, ze wzrostem ekspozycji Pd(111) na działanie B_2H_6 , osiągając w temperaturze około 300 K stan nasycenia dla $\epsilon_{B_2H_6} > 16$ L.

Stosunek intensywności sygnałów Augera $H_{Pd}^B(330)/H_{Pd}^o(330)$ - charakterystyczny dla tego stanu, wynosi 0,77; wartość ta odpowiada stężeniu $x_B = 0,3$.

Adsorpcję B_2H_6 na powierzchni metalu badali metodami spektroskopii fotoelektronów XPS i UPS, oraz za pomocą desorpcji termicznej, Stair i in. [287,288], koncentrując się na Mo(100). Ich wyniki, uzyskane w innych warunkach (adsorpcja w temperaturze 100 K lub 300 K, inny metal) nie mogą być bezpośrednio porównywane z niniejszą pracą. Jednakże i oni [287,288] stwierdzają dysocjację B_2H_6 - na powierzchni metalu zachodzi ona już w temperaturze 250 K.

4.2.3. Skład powierzchni Pd(111)-B po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni

Wygrzewanie powierzchni Pd(111)-B w warunkach ultrawysokiej próżni, według procedury opisanej w rozdz.3.5. niniejszej pracy, powoduje zmianę stężenia boru (rys.36 i rys.37), rejestrowaną zawsze w temperaturach wyższych od 373 K.



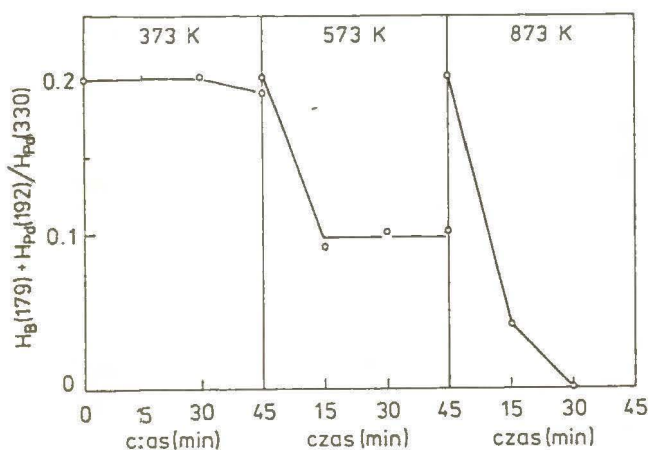
Rys.36. Zmiana stężenia boru na powierzchni Pd(111) ze wzrostem temperatury kryształu.

Początkowe stężenia powierzchniowe boru odpowiadają wartościom ekspozycji Pd(111) na działanie B_2H_6 : 11,25 L (□) i 16 L (○).

Jak pokazano na rys.36, stopniowy wzrost temperatury powyżej 300 K wywołuje gwałtowne zmniejszanie się początkowego stężenia powierzchniowego boru, przy czym spadek ten jest uzależniony od wyjściowej wartości tego stężenia. Największy ubytek powierzchniowego boru obserwowano wówczas, kiedy wygrzewano powierzchnię Pd(111)-B o początkowej zawartości tego pierwiastka,

odpowiadającej w widmie AES stosunkowi $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$ większe-
 mu od 0,1 (co z kolei oznacza $x_B > 0,19$ według obliczeń podanych w rozdz.
 3.5.), w zakresie temperatury 300-573 K. Ilość boru, która pozostaje na
 powierzchni w wyniku takiego wygrzewania, odpowiada wartości stosunku
 $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$ wynoszącej około 0,04 (czyli $x_B = 0,04$). Dalsze
 podnoszenie temperatury, powyżej 573 K, powoduje w konsekwencji stopniowe,
 ale już nieznaczne obniżanie się stężenia boru, aż do całkowitego zaniku
 jego obecności na powierzchni. Opisane zjawiska obserwowano, w przypadku
 podanych początkowych stężeń boru, po wygrzewaniu w $T \geq 773$ K. Natomiast
 jeśli wygrzewano Pd(111) o mniejszym początkowym stężeniu powierzchniowym
 boru, tj. gdy stosunek $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) \leq 0,1$ ($x_B < 0,19$), wtedy
 całkowite - w zakresie wykrywalności - jego usunięcie z obszaru powierz-
 chniowego stwierdzano już w temperaturze 473 K.

Rys.37 przedstawia zależność stężenia powierzchniowego boru od czasu
 wygrzewania Pd(111) w temperaturach 373, 573 i 873 K.

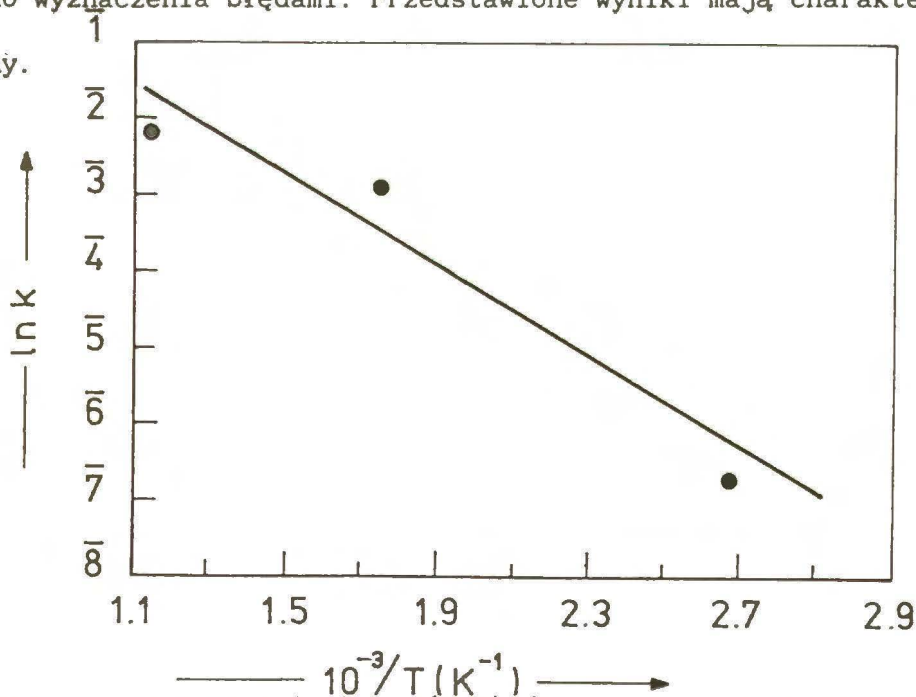


Rys.37. Zmiana stężenia boru na powierzchni Pd(111) w trakcie jej
 wygrzewania w temperaturach 373, 573 i 873 K.

Początkowe stężenie boru odpowiada wartości ekspozycji
 powierzchni Pd(111) na działanie 16 L B_2H_6 (stan nasycenia).

Z rys.37 wynika, iż wygrzewanie w najniższej temperaturze, tj. 373 K, nie powoduje dostrzegalnych zmian składu powierzchni Pd(111)-B. W pierwszym okresie wygrzewania kryształu (0-15 min.) w temperaturze 573 K, następuje około dwukrotne zmniejszenie początkowego stężenia boru. Jednakże dalsze traktowanie termiczne kryształu w tej temperaturze, nie zmienia już powierzchniowej ilości boru. W widmie AES, zarejestrowanym po 30 min. wygrzewania kryształu w temperaturze 873 K, stwierdzono brak sygnału elektronów Augera boru (179 eV), natomiast obserwowano metodą TDS powrót widma składu powierzchniowego palladu do charakterystycznego dla czystego Pd(111).

Zmniejszanie się ilości atomów B na powierzchni Pd ze wzrostem temperatury można przypisać rozpuszczaniu się boru w objętości metalu. Oszacowanie przybliżonej wartości energii aktywacji wnikania powierzchniowego boru w głąb objętości monokryształu Pd(111), na podstawie rys.37 i 38, jest obarczone - wobec uzyskanych danych doświadczalnych - dużymi, nie-
możliwymi do wyznaczenia błędami. Przedstawione wyniki mają charakter tylko ilustracyjny.

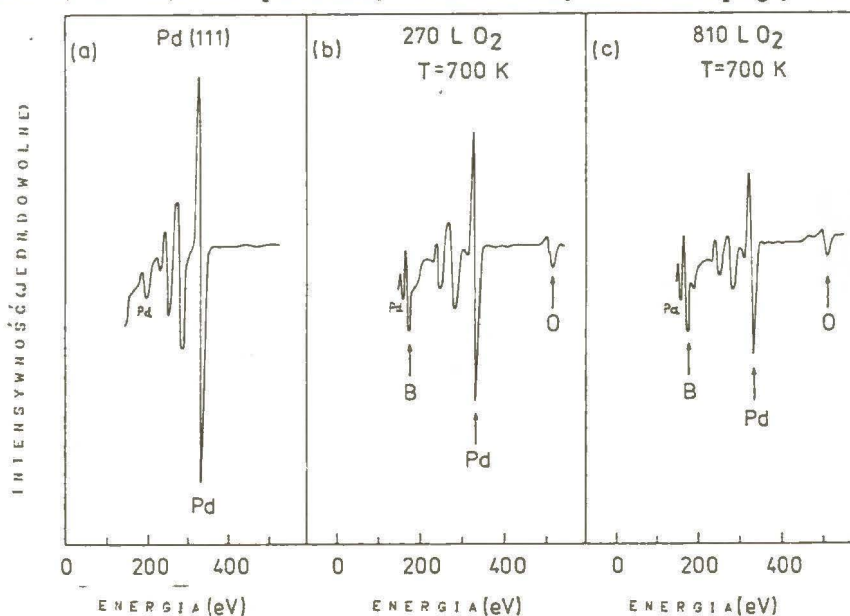


Rys.38. Wykres zależności $\ln k = f(1/T)$ (tzw. wykres Arrheniusa) wnikania powierzchniowego boru do objętości Pd(111); k - stała szybkości wnikania, T - temperatura bezwzględna.

Oszacowana wartość wynosi około 25 kJ/mol (ok. 6 kcal/mol). Na istnienie zjawiska rozpuszczania się boru w kryształach palladu wskazują zarówno wyniki przedstawione w rozdz.4.2.2. niniejszej pracy, jak również wyniki podane w rozdz.4.2.4.

4.2.4. Skład powierzchni monokryształu Pd(111)-B po wygrzewaniu w atmosferze tlenu

Oddziaływanie tlenu w temperaturze $T \geq 600$ K z powierzchnią Pd(111), z której uprzednio adatomy B usunięto pod wpływem wzrostu temperatury (rys. 39a), wywołuje powrót boru na powierzchnię palladu - jego segregację powierzchniową z wnętrza palladu, indukowaną chemisorpcją tlenu (rys.39b, c).



Rys.39. Widma AES powierzchni monokryształu Pd(111)-B, zarejestrowane

przy $E_0 = 3500$ eV, $U_m = 10$ V :

(a) czysta powierzchnia;

(b) powierzchnia po ekspozycji kryształu na działanie tlenu :

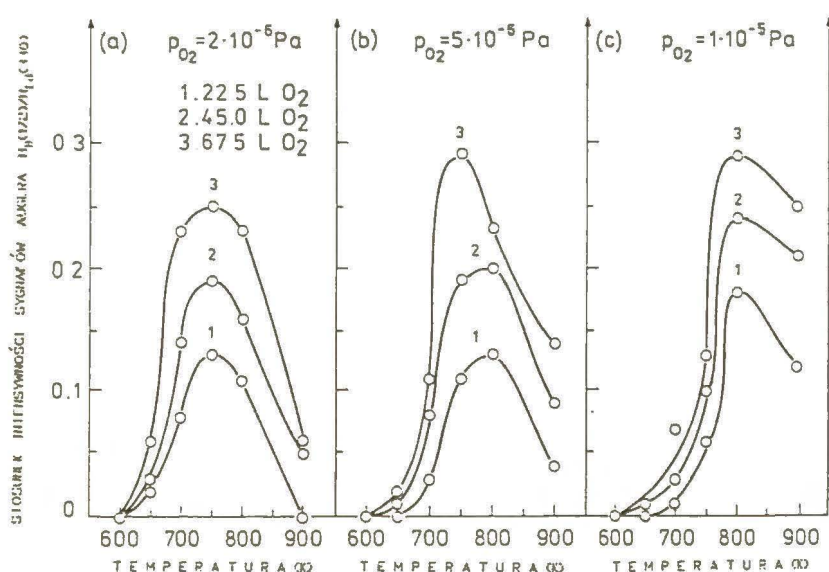
$$\epsilon_{O_2} = 270 \text{ L}, p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}, T = 700 \text{ K};$$

(c) powierzchnia po ekspozycji kryształu na działanie tlenu :

$$\epsilon_{O_2} = 810 \text{ L}, p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}, T = 700 \text{ K}.$$

W widmach AES, pokazanych na rys.39b,c, występują oprócz sygnałów palladu, również sygnały przejść KLL elektronów Augera - boru (172 eV) i tlenu (510 eV). Zarejestrowana energia przejścia elektronów Augera atomów boru jest mniejsza, niż w przypadku widm powierzchni Pd(111)-B (179 eV, rys.37b, c). Różnica energii wynosi około 7 eV i można ją interpretować jako silne oddziaływanie bor - tlen; identyczny efekt przesunięcia energetycznego sygnału boru w widmach AES obserwowano w trakcie badania powierzchni - utlenionego boru lub rodu zawierającego bor [289-294].

Rys.40 przedstawia zależność stężenia boru wysegregowanego na powierzchni kryształu, wyrażonego stosunkiem natężeń sygnałów Augera $H_B(172)/H_{Pd}(330)$, od temperatury wygrzewania w tlenie.

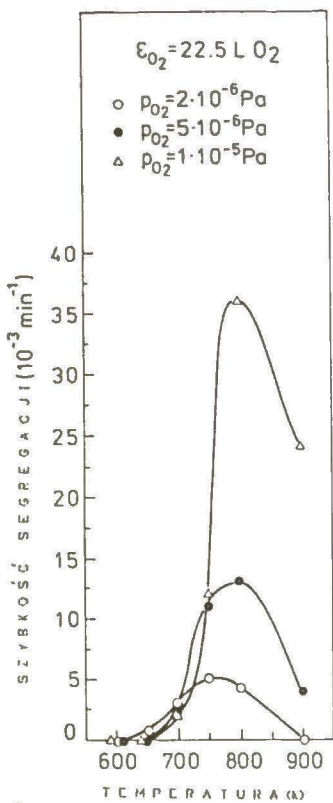


Rys.40. Zmiana wartości stosunku $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ ze wzrostem temperatury wygrzewania kryształu w tlenie : a) $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$; b) $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$; c) $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$.

Można zauważyć stopniowy wzrost wielkości tego stosunku w zakresie temperatury 600-750 K (krzywe 1-3 na rys.40a i krzywa 3 na rys.40b) lub 600-800 K (krzywe 1-2 na rys.40b i krzywe 1-3 na rys.40c). Wzrost ten jest

wynikiem segregacji boru z objętości kryształu Pd(111) na powierzchnię - indukowanej chemisorpcją tlenu. Stężenie powierzchniowe adsorbatu tlenowego, którego miarą jest stosunek natężeń sygnałów Augera $H_O(510)/H_{Pd}(330)$, również zwiększa się w podanych uprzednio zakresach temperatury. W rezultacie wygrzewania kryształu w tlenie w temperaturze wyższej od 750 K (rys. 40a) lub 800 K (rys.40b,c), następuje obniżenie się stężenia boru na powierzchni Pd(111)-B-O. Jest to związane prawdopodobnie z pojawieniem się konkurencyjnego, względem segregacji powierzchniowej boru, zjawiska - rozpuszczania się atomów B w objętości Pd. W identycznych warunkach temperaturowych obserwowano również zmniejszanie się stężenia powierzchniowego tlenu, co może być tłumaczone rozpuszczaniem się atomów O (ad) w palladzie [242,295,297].

Na rys.41 pokazano charakterystykę kinetyczną segregacji powierzchniowej boru pod wpływem ekspozycji kryształu na działanie tlenu $\epsilon_{O_2} = 22,5$ L w zakresie temperatury 600-900 K (opis podstawowych eksperymentów podano na str.71). Wygrzewanie w temperaturze 600 K w zakresie stosowanej ekspozycji kryształu na działanie tlenu, tj. $\epsilon_{O_2} = 22,5$ L, nie wywołuje segregacji boru (rys.41, $r_s = 0$). Obecność boru na powierzchni kryształu stwierdzono w $T = 600$ K dopiero dla $\epsilon_{O_2} \geq 270$ L, przy czym maksymalna wartość stosunków $H_B(172)/H_{Pd}(330) = H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,03$ ($\epsilon_{O_2} = 540$ L, $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ Pa). Przy najniższym badanym ciśnieniu tlenu $2 \cdot 10^{-6}$ Pa, szybkość segregacji boru rośnie w zakresie temperatury 600-750 K. Natomiast dla wyższych ciśnień, tj. $5 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-5}$ Pa, znaczny wzrost szybkości segregacji obserwowano jeszcze w 800 K (krzywa oznaczona trójkątem na rys.41). Właśnie dla tej temperatury wygrzewania kryształu i $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa stwierdzono największą szybkość segregacji powierzchniowej boru : $r_s = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.



Rys.41. Zmiana szybkości segregacji powierzchniowej boru $r_s =$

$$\Delta [H_B(172)/H_{Pd}(330)]/\Delta t = [H_B(172)/H_{Pd}(330)]_{\epsilon_{O_2}} / t_{\epsilon_{O_2}}$$

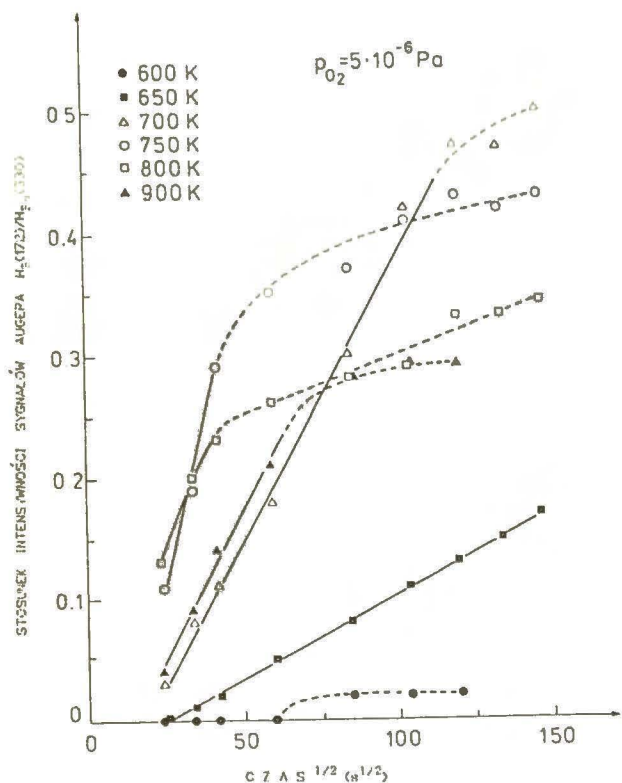
wzrostem temperatury wygrzewania kryształu Pd(111)-B w tlenie.

Pełna seria takich badań wykazała, że np. skład powierzchni Pd(111)-B-O po ekspozycji kryształu na działanie 540 L O₂ (w warunkach : T = 800 K, p_{O₂} = 1·10⁻⁵ Pa), charakteryzują wartości stężeń powierzchniowych boru i tlenu, odpowiadające stosunkom H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0,37 i H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,13. Jeszcze większe stężenie powierzchniowe wysegregowanego boru, tj. H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0,50, przy niezmięnionej wartości stosunku H_O(510)/H_{Pd}(330), otrzymano w rezultacie ekspozycji kryształu o temperaturze 700 K na działanie 540 L tlenu o ciśnieniu 2·10⁻⁶ Pa.

Zwiększenie temperatury wygrzewania kryształu Pd(111)-B w trakcie ekspozycji na działanie 22,5 L tlenu (rys.41) - powyżej 750 K (p_{O₂} = 2·10⁻⁶ Pa) lub 800 K (p_{O₂} = 5·10⁻⁶, 1·10⁻⁵ Pa), powoduje wyraźny spadek wielkości r_s. Z rys.41 wynika, iż nie stwierdzono obecności powierzchniowego boru (r_s = 0) po wygrzewaniu kryształu o temperaturze 900 K podczas ekspozycji na

działanie tlenu o ciśnieniu $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Należy przypuszczać, że w tych warunkach, szybkość segregacji powierzchniowej boru, indukowanej chemisorpcją tlenu, jest mniejsza lub równa szybkości rozpuszczania się boru w palladzie. Przy wyższych ciśnieniach tlenu ($p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}$ Pa), obserwowano już pojawienie się boru na powierzchni kryształu, co świadczy o uzyskaniu przewagi segregacji powierzchniowej boru (indukowanej chemisorpcją tlenu) nad jego powrotem z powierzchni w głąb fazy objętościowej palladu.

Na rys.42 jest widoczna zależność stężenia powierzchniowego wysegregowanego boru od $t^{1/2}$, gdzie t oznacza czas ekspozycji kryształu Pd(111)-B, wygrzewanego w temperaturze 600-900 K, na działanie O_2 o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa.



Rys.42. Stosunek natężeń sygnałów Augera $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ w funkcji $t^{1/2}$ dla różnych temperatur wygrzewania kryształu w tlenie.

Z wyjątkiem temperatury 600 K (początek segregacji boru indukowanej chemisorpcją tlenu), zależność ta jest liniowa co najmniej dla krótkich czasów wygrzewania w tlenie (co odpowiada wartościom ekspozycji $\varepsilon_{O_2} < 67,5$ L). Identyczny przebieg zależności $H_B(172)/H_{Pd}(330) = f(t^{1/2})$ stwierdzono również dla innych ciśnień tlenu. Wyniki te wskazują, iż w tych warunkach, dyfuzja objętościowa jest procesem limitującym szybkość segregacji powierzchniowej boru [298].

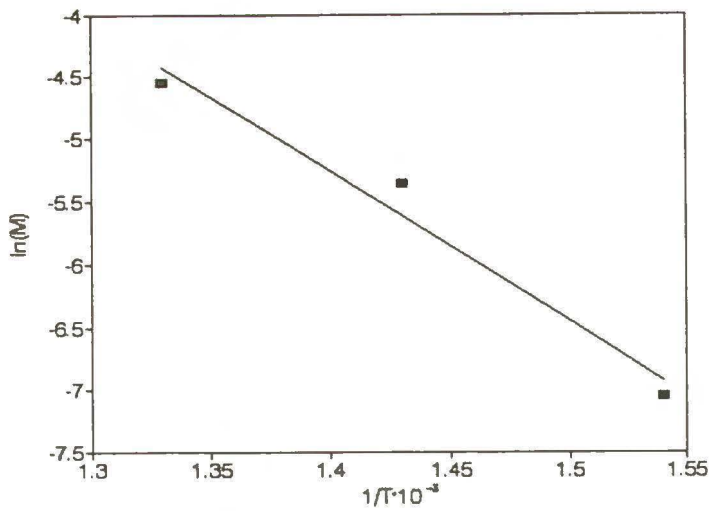
Liniowy przebieg zależności stężenia powierzchniowego wysegregowanego boru od $t^{1/2}$ w określonych warunkach temperatury i ciśnienia tlenu (rys.42) można przedstawić, w oparciu o rozwiązanie II równania dyfuzyjnego Ficka, w postaci [298,337] :

$$H_B(172)/H_{Pd}(330) = M \cdot t^{1/2}, \text{ gdzie } M = 2 \cdot k \cdot c_o \cdot D^{1/2} / a \cdot \Pi^{1/2}$$

i k jest stałą, c_o oznacza stężenie objętościowe boru, a przedstawia grubość warstwy segregacji, natomiast D jest współczynnikiem dyfuzji objętościowej boru. Wartość tego współczynnika opisuje zależność [298] :

$$D = D_o \cdot \exp(-E/R \cdot T), \text{ gdzie } D_o \text{ oznacza tzw. czynnik}$$

przedwykładniczy, E jest energią aktywacji dyfuzji objętościowej, R przedstawia stałą gazową, T oznacza temperaturę bezwzględną. Przybliżoną wartość energii aktywacji dyfuzji boru z objętości kryształu Pd(111) do jego powierzchni (indukowanej chemisorpcją tlenu o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa w zakresie temperatury 650–750 K) obliczono, w oparciu o wyznaczone z rys.42 wartości M , z nachylenia liniowej zależności $\ln M = f(1/T)$ (rys.43).

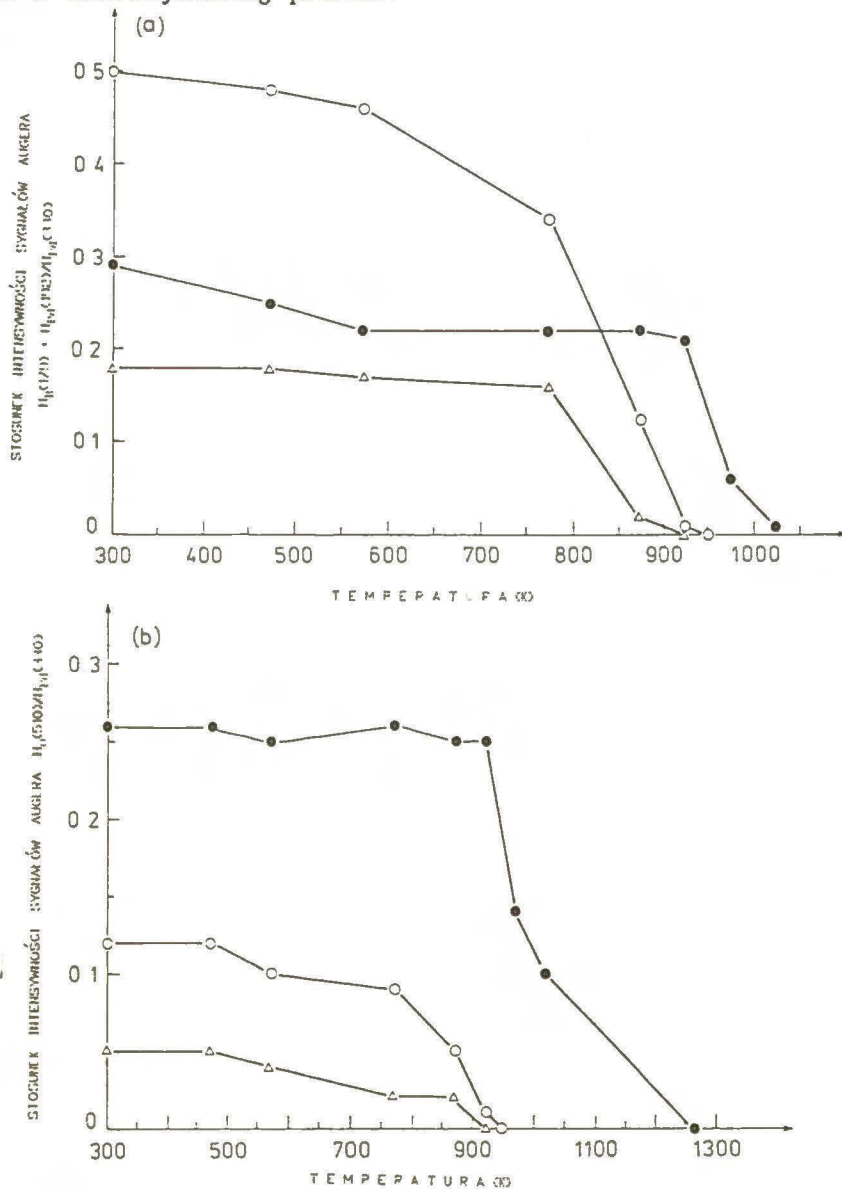


Rys.43. Wykres zależności $\ln M = f(1/T)$ (tzw. wykres Arrheniusa) segregacji boru z objętości na powierzchnię Pd(111), opisywanej modelem dyfuzji objętościowej.

Wartość ta wynosi 197,8 kJ/mol (47,3 kcal/mol). W dotychczasowej literaturze przedmiotu jedynie Brodowsky i współprac. [165] podali wartość energii aktywacji dyfuzji boru w palladzie, wynoszącą 1,045 eV (czyli około 100,8 kJ/mol). Jednakże praca ta [165] nie zawiera opisu zarówno badanych materiałów, jak i przebiegu i warunków eksperymentu (np. zakres temperatury), który to opis charakteryzowałby podaną wartość energii.

4.2.5. Skład powierzchni Pd(111)-B-O po wygrzewaniu w ultrawysokiej próżni lub w atmosferze wodoru

Rys.44 przedstawia zmiany składu powierzchni Pd(111)-B-O na skutek wygrzewania w ultrawysokiej próżni.



Rys.44. Zmiany stężenia boru (a) i tlenu (b) na powierzchni Pd(111) ze wzrostem temperatury kryształu.

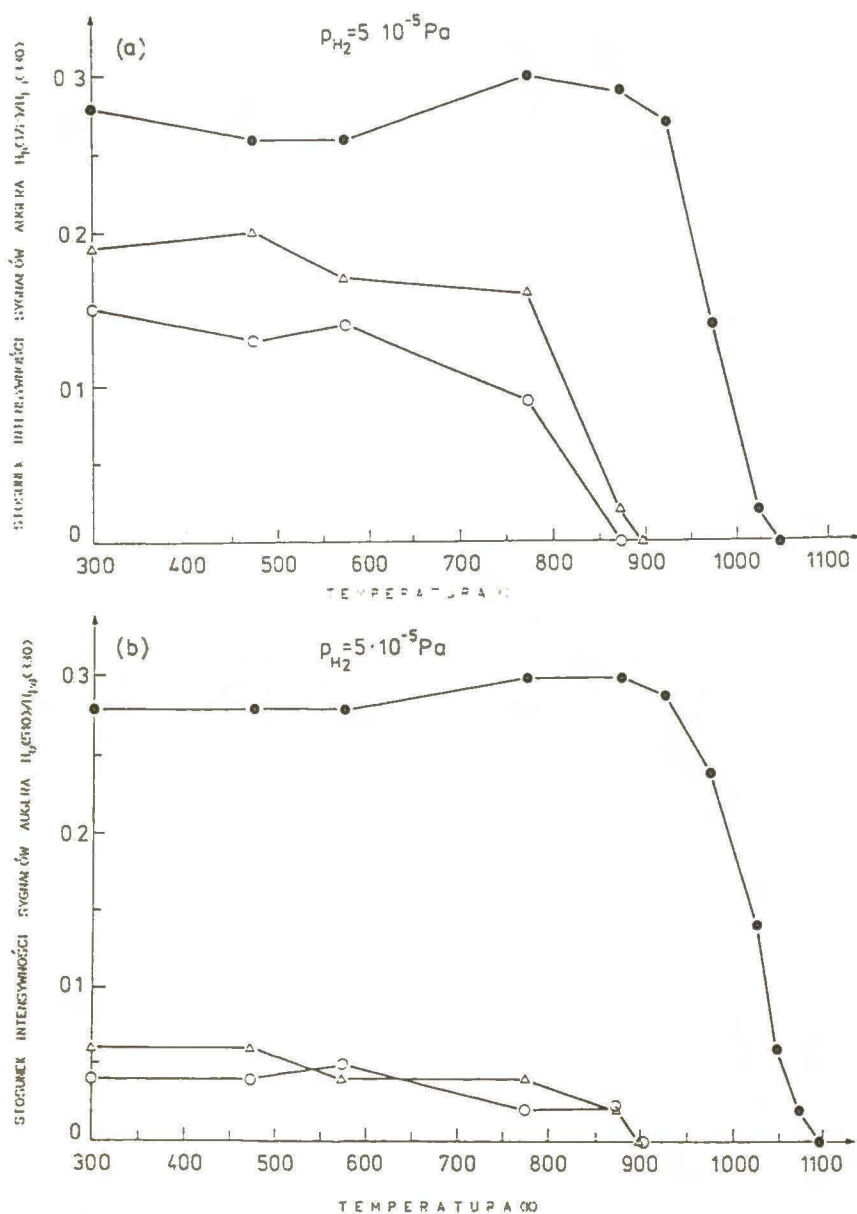
Początkowe stężenia powierzchniowe boru i tlenu odpowiadają wartościom ekspozycji kryształu Pd(111)-B na działanie O_2 o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa : 1080 L w temperaturze 650 K (trójkąt), 810 L w temperaturze 700 K (o), 540 L w temperaturze 900 K (●).

W zależności od początkowego składu powierzchniowego kryształu, a przede wszystkim stężenia tlenu, można wyróżnić trzy rodzaje zmian. W rezultacie wygrzewania powierzchni o wysokim stosunku natężeń sygnałów Augera $H_B(172)/H_O(510) \cong 3,85$, przy czym $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,13$ (krzywe oznaczone o na rys.44), w zakresie temperatury do 773 K, obserwowano równomierne zmniejszanie się, o około 30%, początkowych stężeń boru i tlenu - jednakże bez zmiany uprzednio podanego stosunku $H_B(172)/H_O(510)$. Wzrost temperatury powyżej 773 K powoduje gwałtowny spadek stężeń powierzchniowych boru i tlenu; po wygrzewaniu w około 950 K stwierdzono całkowity zanik ich obecności na powierzchni kryształu.

Natomiast wygrzewanie powierzchni Pd(111)-B-O o równie wysokim początkowym stosunku $H_B(172)/H_O(510) = 3,6$, lecz mniejszej wartości $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,05$, w temperaturach niższych od 773 K, nie wywołuje zmiany stężenia boru (krzywe oznaczone trójkątem na rys.44). Za to obniża się, i to znacznie (o 60% początkowej wartości), stężenie powierzchniowe tlenu. Powyżej temperatury 773 K, obydwa stężenia maleją aż do zera (w $T = 923$ K).

Najszerszy zakres termicznej stabilności składu powierzchni Pd(111)-B-O obserwowano w trakcie wygrzewania kryształu o początkowej wartości stosunku $H_B(172)/H_O(510) \cong 1,11$, przy czym $H_O(510)/H_{Pd}(330) \cong 0,26$ (krzywe oznaczone • na rys.44). Stopniowe podnoszenie temperatury do 923 K powoduje tylko nieznaczne zmiany składu powierzchniowego. Z rys.44 wynika, iż powyżej tej temperatury następuje gwałtowne zmniejszanie się stężeń boru i tlenu, lecz obu - w niejednakowym stopniu. Na przykład, po wygrzewaniu w 1023 K stwierdzono śladowe ilości powierzchniowego boru, tj. $H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0,01$, ale $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,10$. Całkowita desorpcja tlenu z powierzchni Pd(111) zachodzi w temperaturze 1273 K [242].

Podobne zachowanie się składu powierzchni Pd(111)-B-O obserwowano podczas wygrzewania w atmosferze wodoru (rys.45).



Rys.45. Zmiany stężenia boru (a) i tlenu (b) na powierzchni Pd(111) ze wzrostem temperatury kryształu w atmosferze wodoru o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$.

Początkowe stężenia powierzchniowe boru i tlenu odpowiadają następującym wartościom ekspozycji kryształu Pd(111)-B na działanie O_2 : 45 L, $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$, $T = 750 \text{ K}$ (o);
 22,5 L, $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$, $T = 800 \text{ K}$ (trójkąt);
 540 L, $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$, $T = 900 \text{ K}$ (●).

Stabilność składu zależy głównie od początkowych wartości stosunków natężeń sygnałów Augera $H_O(510)/H_{Pd}(330)$ i $H_B(172)/H_O(510)$. Przy porównywalnych stosunkach $H_B(172)/H_O(510)$, zmiany składu powierzchniowego są określone początkowym stężeniem tlenu (krzywe oznaczone o i trójkątem na rys.45). Z przebiegu krzywej, oznaczonej trójkątem na rys.45a, wynika, że większa wartość tego stężenia, stabilizuje obecność boru na powierzchni, przy wzroście temperatury kryształu do 773 K. W temperaturach wyższych niż 773 K następuje jednakże gwałtowny spadek stężeń boru i tlenu - aż do osiągnięcia czystej powierzchni Pd(111).

Wzrost temperatury kryształu, o początkowej wartości stosunku $H_B(172)/H_O(510) = 1$, do 923 K, nie powoduje właściwie zmiany składu powierzchniowego (krzywe oznaczone • na rys.45). Natomiast powyżej tej temperatury stwierdzono szybkie zmniejszanie się stężeń boru oraz tlenu, lecz obu - w niejednakowym stopniu; po wygrzewaniu w 1048 K : $H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0$ natomiast $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,06$. Całkowite usunięcie tej ilości tlenu z powierzchni Pd(111) następuje w rezultacie ekspozycji kryształu o temperaturze 1098 K na działanie wodoru. Działanie H_2 w niższych temperaturach np. 300-750 K, jest również skuteczne, chociaż w tym przypadku konieczne jest zwiększenie wartości ekspozycji.

4.2.6. Struktura powierzchni Pd(111)-B

Obraz dyfrakcyjny LEED powierzchni Pd(111)-B, o różnym stężeniu boru, nie zawiera dodatkowych refleksów, wywołanych obecnością adsorbentu. Obserwuje się jedynie stopniowy spadek intensywności plamek dyfrakcyjnych struktury (1x1), charakterystycznej dla czystej powierzchni Pd(111), ze wzrostem stężenia boru - aż do całkowitego zaniku obrazu tej struktury w tle o wysokim natężeniu.

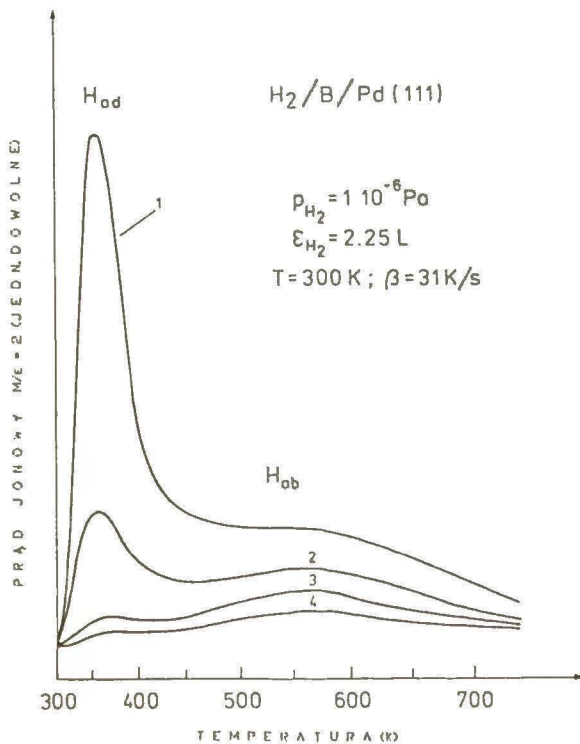
Taka zmiana obrazu dyfrakcyjnego matrycy świadczy o istnieniu

nieuporządkowanej warstwy adsorpcyjnej boru na powierzchni Pd(111).

4.2.7. Reaktywność chemiczna powierzchni Pd(111)-B

4.2.7.1. Sorpcja wodoru

Wyniki ekspozycji Pd(111) lub Pd(111)-B na działanie wodoru przedstawiono na rys.46 w postaci widm desorpcji termicznej $M/e = 2$.



Rys.46. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru, wyrażonym stosunkiem intensywności sygnałów AES $H_B(179)+H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$: 1. 0,00; 2. 0,04; 3. 0,07; 4. 0,10.

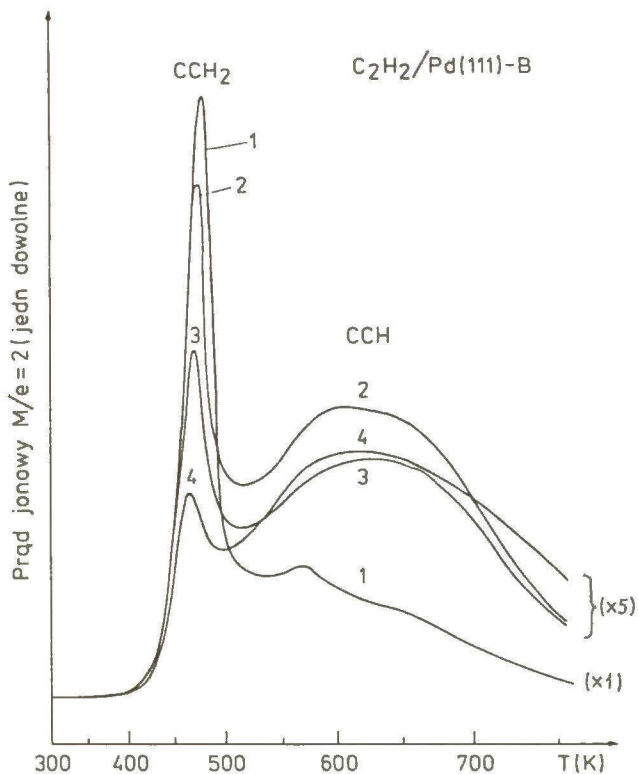
Warunki sorpcji wodoru : $\epsilon_{H_2} = 2,25 \text{ L}$, $p_{H_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$, $T \cong 300 \text{ K}$.

Widmo TDS wodoru po ekspozycji czystej powierzchni kryształu Pd(111) na działanie wodoru (krzywa 1 na rys.46) zawiera dwa sygnały desorpcyjne, których kształt i położenie są zgodne ze wcześniejszymi wynikami (krzywa 1 na rys.25), opisanymi w rozdz. 4.1.3.1. niniejszej pracy.

Obecność boru na powierzchni Pd(111) nie wpływa ani na kształt, ani na położenie uprzednio wymienionych sygnałów desorpcji wodoru (widma 2-4 na rys.46). Jednakże w miarę wzrostu jego stężenia powierzchniowego, maleje ilość sorbowanego (tj. ad- i absorbowanego) wodoru, wyrażona polem powierzchni pod sygnałem desorpcyjnym $M/e = 2$. Dla stosunku natężeń sygnałów AES $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) = 0,10$ (czyli $x_B \cong 0,18$), zarejestrowano nieznaczną ilość desorbantu wodorowego z kryształu Pd(111)-B.

4.2.7.2. Chemisorpcja etynu

Na rys.47 pokazano widma desorpcji termicznej wodoru po dysocjacyjnej chemisorpcji etynu na czystym Pd(111) i Pd(111)-B. W widmie 1 na rys.47 występują dwa sygnały desorpcyjne $M/e = 2$, pochodzące od destruktywów etynu, zaadsorbowanego dysocjacyjnie na powierzchni Pd(111); analogiczne sygnały przedstawia krzywa 1 na rys.27 (rozdz.4.1.3.2.). W porównaniu z tymi wynikami, maksimum pierwszego sygnału na rys.47, reprezentującego wodór desorbujący z admolekuł o prawdopodobnym składzie CCH_2 , jest nieznacznie przesunięte w stronę niższych temperatur ($T_m \cong 480$ K, $\Delta T_m \cong 20$ K) - ze względu na nieco mniejszą szybkość grzania kryształu. Podobne przesunięcie obserwuje się w przypadku drugiego, szerokiego sygnału w tym widmie (rys.47), który przedstawia wodór desorbujący zarówno z destruktywów węglowodorowych CCH (ad), jak i przypuszczalnie z objętości kryształu. Jednakże ze względu na duży zakres temperatury, objęty krzywą desorpcyjną oznaczoną CCH ($T = 580-750$ K), nie powoduje to istotnej zmiany jej położenia.



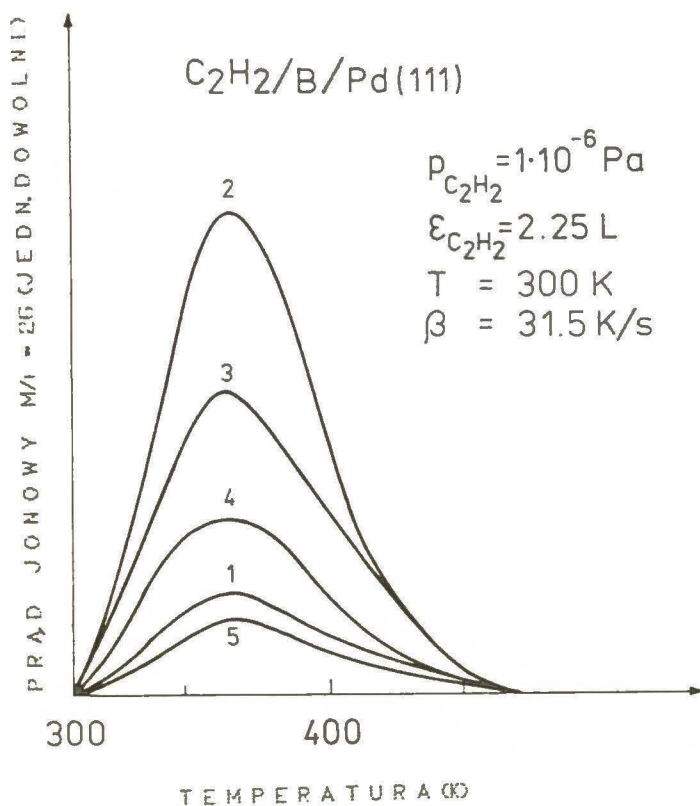
Rys.47. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru, wyrażonym stosunkiem natężeń sygnałów AES $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$:
 1. 0,00; 2. 0,04; 3. 0,07; 4. 0,13.

Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 2,25$ L, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,

$T \cong 300$ K.

Obecność boru, o coraz większym stężeniu, na powierzchni Pd(111) powoduje wyraźne zmniejszenie się obydwu wymienionych uprzednio sygnałów desorbantu wodorowego, jednakże bez dostrzegalnych zmian ich kształtu i położenia w widmach TDS $M/e = 2$ (krzywe 2-4 na rys.47).

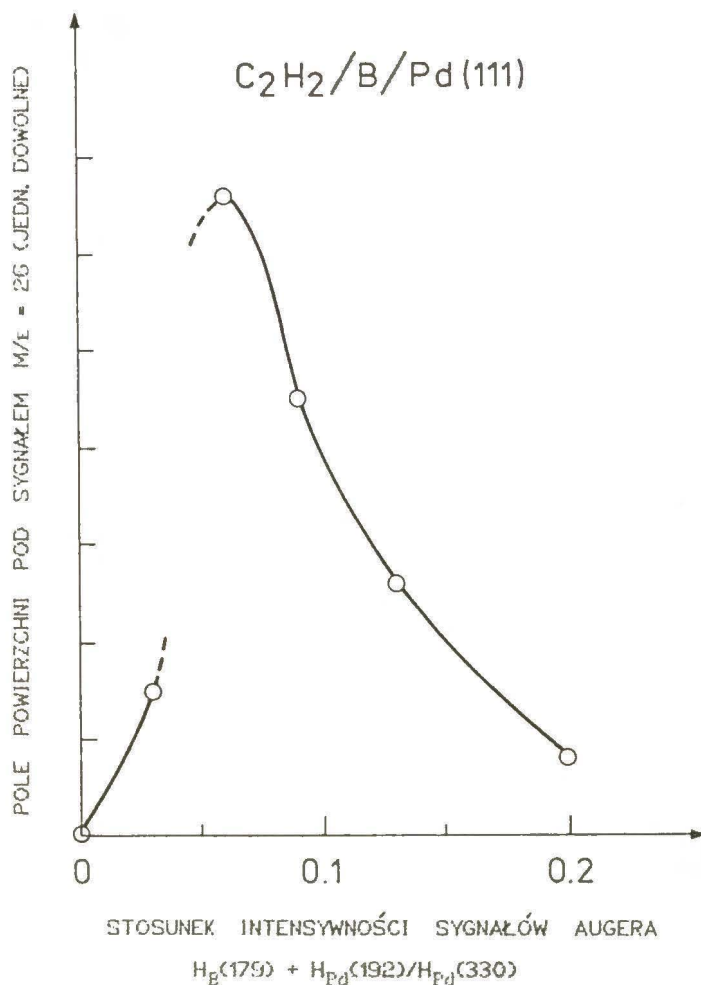
Po ekspozycji powierzchni Pd(111)-B na działanie etynu stwierdzono w widmach desorpcji termicznej, podobnie jak w przypadku powierzchni Pd(111)-Pb, obecność pojedynczego, niewielkiego sygnału $M/e = 26$ (rys.48).



Rys.48. Widma desorpcji termicznej molekularnego etynu ($M/e = 26$) z Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru, wyrażonym stosunkiem intensywności sygnałów AES $H_B(179)+H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$:
 1. 0,03; 2. 0,06; 3. 0,09; 4. 0,13; 5. 0,20.

Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 2,25$ L, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,
 $T \cong 300$ K.

Sygnał ten, z maksimum szybkości desorpcji w $T_m \cong 365$ K, reprezentuje desorbat molekularnego etynu - C_2H_2 . Jego kształt i położenie są identyczne, jak sygnału w widmach TDS $M/e = 26$ z powierzchni Pd(111)-Pb (rys.28 w rozdz.4.1.3.2.), ale ilość desorbantu C_2H_2 , wyrażona polem powierzchni pod krzywą desorpcyjną, jest około pięciokrotnie mniejsza. Ilość etynu, zaadsorbowanego w tej formie, wyraźnie zależy od stężenia powierzchniowego boru, co pokazują rys.48 i 49.

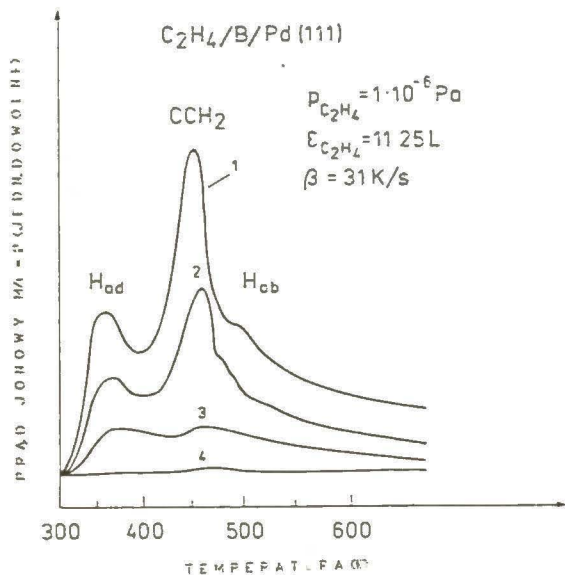


Rys.49. Zależność pola powierzchni pod sygnałem desorpcyjnym $M/e = 26$, reprezentującego ilość molekularnie adsorbowanego etynu na $Pd(111)-B$, od stężenia powierzchniowego boru.

Początkowo ilość ta rośnie ze wzrostem stężenia boru, osiągając maksimum w pobliżu wartości stosunku $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) = 0,06$ ($x_B \cong 0,12$). Wzrost stężenia boru powyżej $x_B \cong 0,12$ powoduje stopniowy spadek ilości adsorbatu $C_2H_2(ad)$ na powierzchni $Pd(111)-B$.

4.2.7.3. Chemisorpcja etenu

Rys.50 przedstawia widma desorpcji termicznej wodoru po dysocjacyjnej chemisorpcji etenu na czystym Pd(111) i na Pd(111)-B.



Rys.50. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru, wyrażonym stosunkiem natężeń sygnałów AES $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$:

1. 0,00; 2. 0,04; 3. 0,06; 4. 0,11.

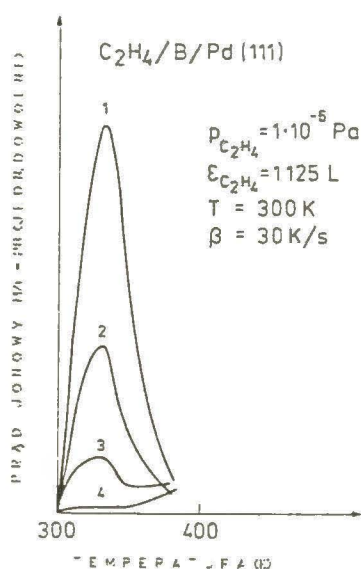
Warunki chemisorpcji etenu : $\epsilon_{C_2H_4} = 11,25$ L, $p_{C_2H_4} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,
 $T \cong 300$ K.

W widmie 1 na rys.50 można wyróżnić trzy sygnały desorpcyjne $M/e = 2$. Pierwszy sygnał, którego maksymalna szybkość desorpcji występuje w $T_m \cong 365$ K, przedstawia desorbat wodoru, powstający na skutek rekombinacji H (ad); identyczny sygnał jest widoczny w widmach TDS $M/e = 2$ po ekspozycji Pd(111) na działanie wodoru (rys.25,46). Drugi, wąski sygnał z $T_m \cong 455$ K, reprezentuje wodór, który desorbuje z postdysocjacyjnych destruktorów C_2H_4 o prawdopodobnym składzie CCH_2 [282]. Natomiast obecność trzeciego, szerokiego sygnału ($T_m \cong 490$ K) jest spowodowana, według Ratajczykowej [282],

desorpcją wodoru rozpuszczonego w objętości kryształu - H (ab).

Obecność boru, o coraz większym stężeniu, na powierzchni Pd(111) powoduje stopniowe zmniejszanie się uprzednio wymienionych sygnałów desorbatu wodorowego (widma 2-4 na rys.50).

Widma desorpcji termicznej molekularnego etenu z powierzchni Pd(111) i Pd(111)-B pokazano na rys.51.



Rys.51. Widma desorpcji termicznej molekularnego etenu ($M/e = 28$) z Pd(111) lub Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru, wyrażonym stosunkiem natężeń sygnałów AES

$H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330)$: 1. 0,00; 2. 0,03; 3. 0,07;
4. 0,10.

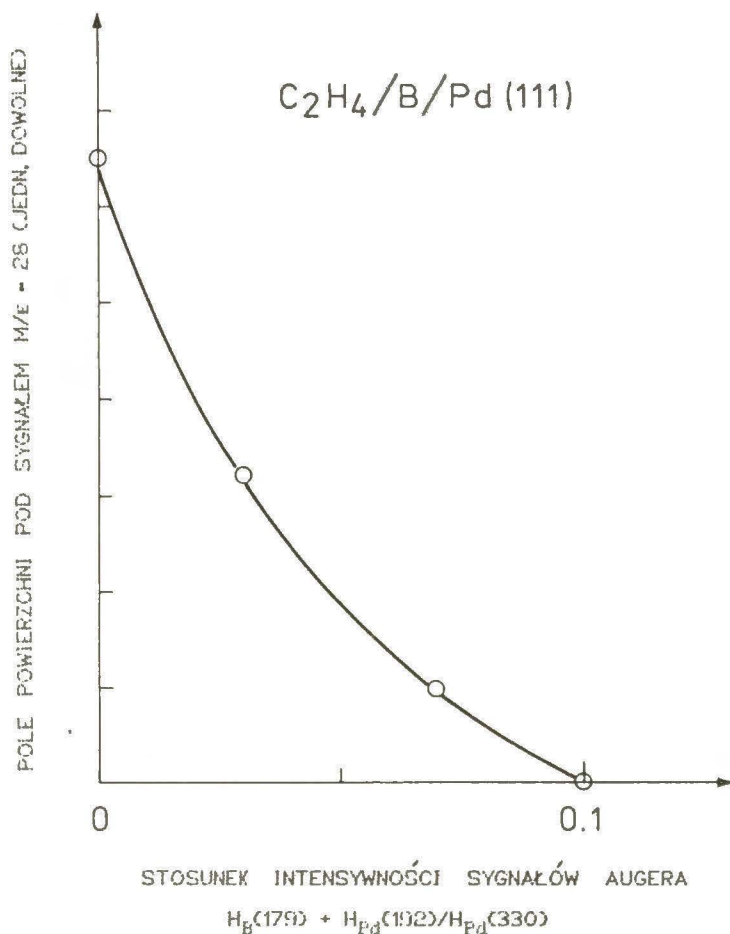
Warunki chemisorpcji etenu : $\epsilon_{C_2H_4} = 1,125$ L, $p_{C_2H_4} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,

$T \cong 300$ K.

Pojedynczy sygnał desorpcyjny $M/e = 28$ (krzywa 1 na rys.51), z $T_m \cong 330$ K, reprezentuje desorbat molekularnego etenu (C_2H_4) po ekspozycji powierzchni Pd(111) na działanie etenu.

Widma 2-4 na rys.51 pozwalają porównać ilości adsorbatu $C_2H_4(ad)$ na Pd(111)-B o różnym stężeniu powierzchniowym boru. Ilość etenu, adsorbowa-

nego w formie molekularnej, wyraźnie zależy od wielkości tego stężenia (rys. 51,52).



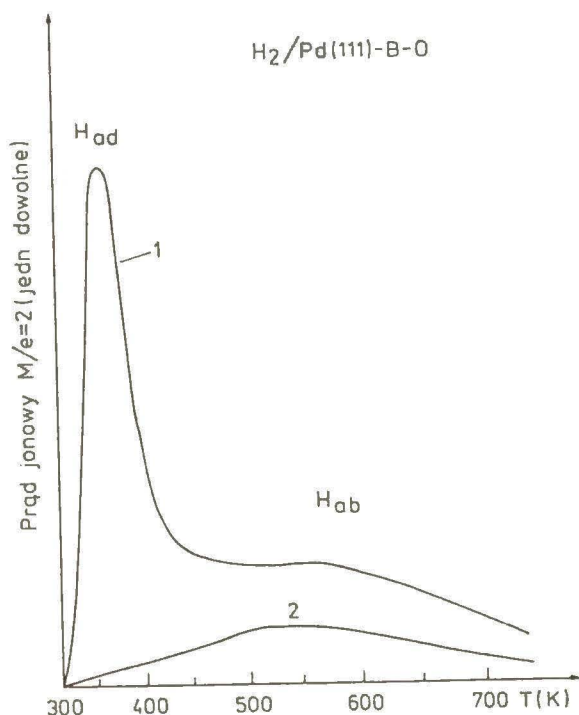
Rys.52. Zależność pola powierzchni pod sygnałem desorpcyjnym $M/e = 28$, reprezentującego ilość molekularnie adsorbowanego etenu na Pd(111)-B, od stężenia powierzchniowego boru.

W rezultacie wzrostu stężenia boru na powierzchni Pd(111)-B, obserwowano zmniejszanie się ilości desorbantu molekularnego etenu, a więc i ilości adsorbowanego etenu - aż do całkowitego braku adsorpcji C_2H_4 przy stężeniu boru, wyrażonym stosunkiem natężeń sygnałów AES $H_B(179) + H_{Pd}(192)/H_{Pd}(330) = 0,10$ (czyli $x_B \approx 0,18$).

4.2.8. Reaktywność chemiczna powierzchni Pd(111)-B-O

4.2.8.1. Sorpcja wodoru

Wyniki ekspozycji Pd(111) lub Pd(111)-B-O na działanie wodoru przedstawiono na rys.53 w postaci widm TDS $M/e = 2$.



Rys.53. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-B-O o stężeniach powierzchniowych boru i tlenu, wyrażonych stosunkiem natężeń sygnałów AES - odpowiednio

$H_B(172)/H_{Pd}(330)$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330)$: 1. 0,00 0,00;

2. 0,05 0,03.

Warunki sorpcji wodoru : $\epsilon_{H_2} = 2,25$ L, $p_{H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa, $T \cong 300$ K.

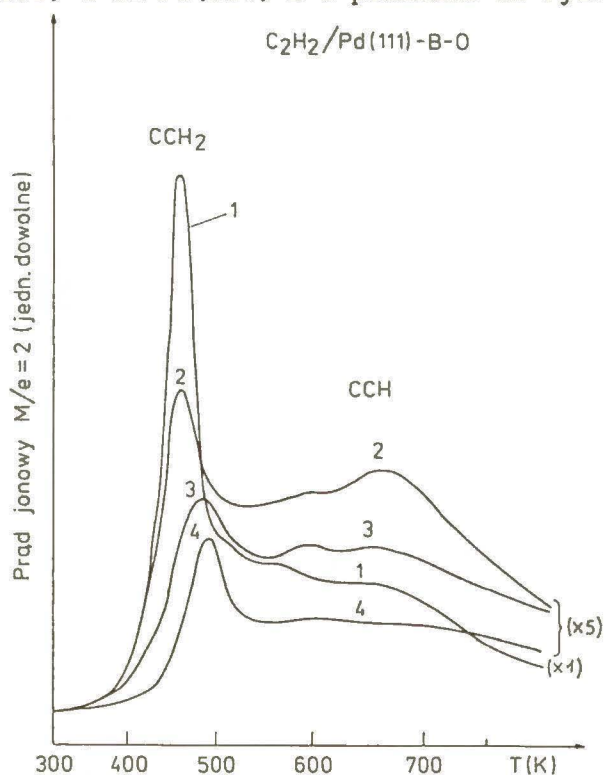
Widmo 1 na rys.53 reprezentuje wodór adsorbowany i absorbowany przez czysty kryształ Pd(111) (krzywa 1 na rys.46).

Natomiast szeroki sygnał, dla którego $T_m \cong 550$ K (widmo 2 na rys.53), odpowiada desorpcji wodoru z fazy objętościowej kryształu Pd(111) z

powierzchniowym adkompleksem B-O. Taki kształt krzywej desorpcyjnej świadczy, iż na powierzchni Pd(111)-B-O o składzie wyrażonym wartościami stosunków $H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0,05$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,03$, stwierdzono w warunkach badań brak chemisorpcji wodoru w postaci analogicznej do adsorbentu na Pd(111) (krzywe 1 na rys.25,46).

4.2.8.2. Chemisorpcja etynu

Widma desorpcji termicznej wodoru po dysocjacyjnej chemisorpcji etynu na czystym Pd(111) i na Pd(111)-B-O pokazano na rys. 54.

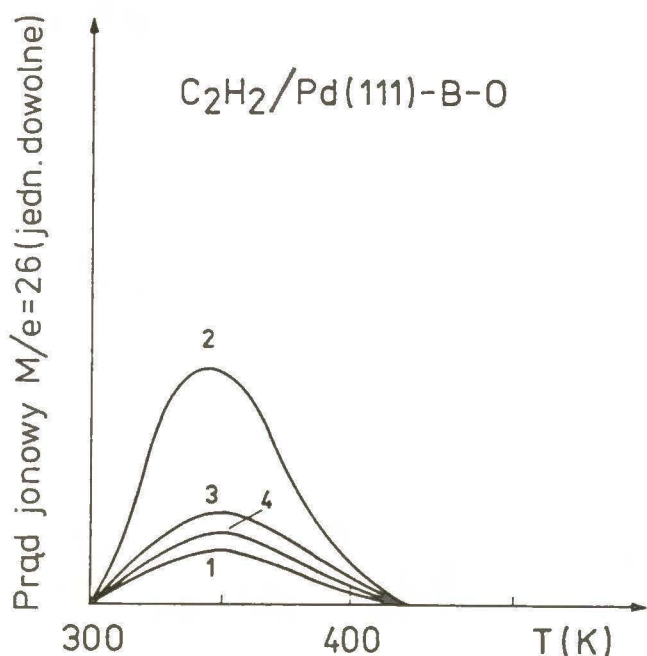


Rys.54. Widma desorpcji termicznej wodoru ($M/e = 2$) z Pd(111) lub Pd(111)-B-O o różnych stężeniach powierzchniowych boru i tlenu, wyrażonych stosunkiem natężeń sygnałów AES - odpowiednio $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330)$: 1. 0,00 0,00; 2. 0,04 0,02; 3. 0,15 0,03; 4. 0,43 0,11.
Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 2,25$ L, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa,
 $T \cong 300$ K.

Widmo 1 na rys.54, podobnie jak przedstawione wcześniej krzywe TDS $M/e = 2$ (widma 1 na rys.27,47), reprezentuje wodór desorbujący z postdysocjacyjnych destruktywów etynu, zaadsorbowanych na powierzchni Pd(111). Maksimum pierwszego sygnału w tym widmie, przypisywanego desorbatowi H_2 z admolekuł CCH_2 , występuje w $T_m \cong 460$ K. Natomiast drugi szeroki sygnał, przedstawiający desorbat wodoru zarówno z fragmentów węglowodorowych CCH (ad), jak i być może z fazy objętościowej kryształu, występuje w zakresie temperatury 580-750 K.

Obecność adkompleksu B-O na powierzchni Pd(111), o coraz większych wartościach stosunków $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330)$ odpowiadających stężeniom boru oraz tlenu, powoduje wyraźne zmniejszenie się obydwu wymienionych sygnałów desorpcyjnych $M/e = 2$ (widma 2-4 na rys.54). Równocześnie, jak można łatwo zauważyć, sygnał desorbatu wodorowego z destruktywów $CCH_2(ad)$ przesuwa się stopniowo w stronę wyższych temperatur; na powierzchni Pd(111)-B-O o składzie wyrażonym wartością stosunków $H_B(172)/H_{Pd}(330) = 0,43$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,11$, maksimum tego sygnału znajduje się w $T_m \cong 495$ K. Może to być spowodowane silnym oddziaływaniem tlenu, tj. jednego ze składników powierzchniowego adkompleksu B-O, z powierzchniowymi atomami palladu.

W efekcie adsorpcji etynu na powierzchni Pd(111)-B-O w temperaturze około 300 K obserwowano, podobnie jak w przypadku układu Pd(111)-B, molekularną $C_2H_2(ad)$ formę adsorbatu (rys.55). Kształt i położenie sygnału desorpcyjnego $M/e = 26$, odpowiadającego tej formie ($T_m \cong 355$ K), są zgodne ze wcześniej przedstawionymi widmami TDS $M/e = 26$ (rozdz.4.1.3.2. i 4.2.7.2.), otrzymanymi po ekspozycji powierzchni Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B na działanie etynu.



Rys.55. Widma desorpcji termicznej molekularnego etynu ($M/e = 26$) z $Pd(111)-B-O$ o różnych stężeniach powierzchniowych boru i tlenu, wyrażonych stosunkiem natężeń sygnałów AES - odpowiednio $H_B(172)/H_{Pd}(330)$ i $H_O(510)/H_{Pd}(330)$: 1. 0,01 0,01; 2. 0,02 0,02; 3. 0,04 0,02; 4. 0,11 0,04. Warunki chemisorpcji etynu : $\epsilon_{C_2H_2} = 2,25$ L, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa, $T \cong 300$ K.

Natomiast ilość etynu, zaadsorbowanego w postaci molekularnej, jest znacznie mniejsza niż w przypadku adsorpcji C_2H_2 na $Pd(111)-B$, i - podobnie - wyraźnie zależy od składu powierzchni $Pd(111)-B-O$ (rys.55). Początkowo ilość ta rośnie ze wzrostem stężeń boru i tlenu, osiągając w zakresie badanych stężeń powierzchniowych B-O (ad) maksimum w pobliżu składu powierzchniowego, określonego wartością stosunków $H_B(172)/H_{Pd}(330) = H_O(510)/H_{Pd}(330) = 0,02$. W rezultacie dalszego wzrostu stężenia B-O (ad) na powierzchni $Pd(111)-B-O$, stwierdzono zmniejszanie się ilości adsorbatu $C_2H_2(ad)$.

5. D Y S K U S J A

5.1. Skład powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem

Znajomość składu powierzchni katalizatora metalicznego podczas heterogenicznej reakcji katalitycznej jest niezbędna, by móc interpretować jego reaktywność chemiczną. Skład ten może zmieniać się w rezultacie segregacji powierzchniowej zarówno właściwych składników układu katalitycznego jak i jego przypadkowych domieszek lub ich rozpuszczania się w fazie objętościowej katalizatora. O przebiegu tych zjawisk decydują wielkości termodynamiczne czy geometryczne, charakteryzujące katalizator, a ponadto temperatura i skład mieszaniny reakcyjnej. Jednocześnie, w zależności od czasu zetknięcia katalizatora z tą mieszaniną, mogą zachodzić na jego powierzchni zmiany spowodowane mniej lub bardziej trwałą adsorpcją i blokowaniem niektórych pierwotnie aktywnych miejsc przez substraty czy tworzące się w trakcie reakcji katalitycznej produkty - zarówno przejściowe, jak i końcowe; mogą one również wnikać do wnętrza fazy metalicznej katalizatora, zmieniając jej własności elektronowe, strukturalne, mechaniczne i inne. Na przykład, podczas reakcji uwodorniania etynu na powierzchni katalizatorów palladowych mogą powstawać depozyty węglowodorowe [337,338] oraz może zachodzić dyfuzja wodoru i węgla z powierzchni w głąb fazy metalu [339-341]. Ponadto, w warstwie adsorpcyjnej, molekuły koadsorbatów mogą z sobą oddziaływać zmieniając wzajemną reaktywność w stopniu zależnym od ich stosunków ilościowych i lokalizacji.

Wyniki badań, przedstawione w rozdz.4.1.1. niniejszej pracy, wskazują, że skład powierzchni monokryształu Pd(111) modyfikowanego ołowiem, zmienia się pod wpływem wzrostu temperatury. Zmniejszanie się stężenia powierzchniowego ołowiu od wartości $x_{Pb} = 0,35$ do $x_{Pb} = 0,00$ w trakcie wygrzewania kryształu w próżni w zakresie temperatur 1052-1223 K (rys.23), pomijając straty przez parowanie, należy interpretować rozpuszczaniem się atomów Pb

w objętości Pd. Uzasadnienie dla takiej interpretacji stanowią, oprócz danych stwierdzających wysoką rozpuszczalność ołowiu w palladzie [93], także wcześniejsze obserwacje eksperymentalne zjawiska dyfuzji ołowiu w głąb faz : palladu [114,248], żelaza [299], niklu [300], i platyny [268]. Rozpuszczanie się ołowiu w tych metalach w zakresie temperatur 298-873 K powoduje powstanie powierzchniowych warstw stopów binarnych. Co prawda zarówno preparatykę katalizatorów Pd-Pb, jak i reakcje selektywnego uwodorniania, w warunkach technologicznych, alkinów i ich pochodnych do odpowiednich alkenów na tych katalizatorach, prowadzi się w temperaturach znacznie niższych od 373 K [12,124,336]), jednakże obserwuje się tworzenie stopu, który może być interpretowany (bezpośrednio po preparatyce) jako silnie zdyspergowany związek intermetaliczny Pd₃Pb [130].

Podczas adsorpcji ołowiu na powierzchni Pd(111), w widmach AES stwierdzono wyraźne osłabienie intensywności sygnału Pd (330 eV) ze wzrostem stężenia adatomów Pb (rys.22). Wielkość osłabienia tego sygnału można przedstawić za pomocą wyrażenia [241] : $\exp(-\alpha \cdot \Theta_{Pb})$, gdzie Θ_{Pb} jest stężeniem powierzchniowym ołowiu, wyrażonym warstwami monomolekularnymi adsorbentu {ang. monolayer (ML) - oznacza warstwę monomolekularną adsorbentu na powierzchni określonego adsorbentu, w której zaadsorbowane cząsteczki lub adatomy zajmują wszystkie dostępne miejsca adsorpcyjne [311]}, natomiast α oznacza parametr, uwzględniający czynnik geometryczny analizatora, średnią drogę swobodną elektronów Augera {Pd (330 eV)} na zderzenia nieelastyczne w warstwie adsorpcyjnej ołowiu, i grubość tej warstwy. W miarę rozpuszczania się ołowiu w objętości palladu w zakresie temperatur 1052-1223 K (rys.22), obserwowano wzrost sygnału AES Pd (330 eV); w efekcie końcowym rejestrowano intensywność tego sygnału, charakterystyczną dla czystej powierzchni palladu.

Według Williama i Nasona [301], skład powierzchniowy stopu binarnego można określić, na podstawie teorii roztworu doskonałego i regularnego, w

oparciu o dążenie układu do osiągnięcia minimum wartości entalpii swobodnej w zależności od składu. Warstwa powierzchniowa stopu ulega wzbogaceniu w stosunku do jego objętości w składnik o niższej entalpii sublimacji i/lub o większej entalpii wiązania z określonym adsorbatem, indukującym segregację tego składnika z wnętrza na powierzchnię stopu. W przypadku przewidywania zmian składu powierzchni stopów metalicznych, których składniki różnią się znacznie promieniem atomowym, należy jeszcze uwzględnić, oprócz wielkości termodynamicznych, naprężenia w sieci krystalicznej stopów; można spodziewać się, że układy te będą wykazywać tendencję do segregacji większych atomów z wnętrza fazy na powierzchnię. Zgodnie z tym modelem [301], stopy Pd-Pb powinny wykazywać tendencję do segregacji powierzchniowej ołowiu, ze względu na znaczną różnicę entalpii sublimacji ołowiu i palladu w temperaturze 298 K ($\Delta H_{\text{sub}}^{\text{Pb}} = 196,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{sub}}^{\text{Pd}} = 377 \text{ kJ/mol}$ [99]). Palczewska i współprac. [130,302,303] obserwowali taki właśnie kierunek segregacji ołowiu podczas wygrzewania w próżni w temperaturach niższych od 873 K litych stopów Pd-Pb oraz polikrystalicznych katalizatorów stopowych Pd-Pb/CaCO₃. Dokładną analizę tego zagadnienia, w przypadku niskoindeksowych ścian monokryształu Pd pokrytych ołowiem i odpowiednich ścian kryształu stopu Pd₃Pb, przedstawiono w rozdz.5.3. niniejszej pracy.

Interpretacja wyników badań adsorpcji dwuborowodoru B₂H₆ na powierzchni monokryształu Pd(111) (rozdz.4.2.2.) wskazuje na całkowitą dysocjację admolekul już w temperaturze 300 K. B₂H₆ dysocjuje na dwa fragmenty borowodorowe BH₃ [304], które w dalszej reakcji na powierzchni rozpadają się, tworząc adatomy boru (rys.34b,c i 35) oraz wodoru. Stair i in. [287,288] stwierdzili, metodami XPS, UPS i TDS, obecność takich produktów adsorpcji dysocjacyjnej B₂H₆ na powierzchni Mo(100) już w temperaturze 250 K. Część chemisorbowanego, atomowego wodoru ulega rekombinacji, po czym desorbuje do fazy gazowej w temperaturze około 300 K; pozostała część adatomów wodoru

rozpuszcza się w objętości kryształu Pd(111), skąd desorbuje dopiero podczas wzrostu temperatury (rys.33). Sumaryczny bilans oddziaływania B_2H_6 z powierzchnią Pd(111) można więc zapisać w postaci :



gdzie indeksy (g), (s) i (ss) oznaczają kolejno reagent gazowy, powierzchnię ciała stałego i roztwór stały. Taki przebieg reakcji oddziaływania B_2H_6 z powierzchnią np. palladu uzasadniają niektóre dane uzyskane przez innych autorów.

Entalpia dysocjacji B_2H_6 do BH_3 w temperaturach 298–350 K, obliczona w oparciu o badania metodą spektrometrii masowej, wynosi 39–59 kcal/mol (163–247 kJ/mol), natomiast jej wartość, oszacowana na podstawie pomiarów stałej równowagi w określonej temperaturze, mieści się w zakresie 25–38 kcal/mol (105–159 kJ/mol) [305]. Najnowsze obliczenia entalpii dysocjacji w temperaturach 298 i 360 K, wykonane w oparciu o różne modele teoretyczne, dostarczają wyników w zakresie 32,6–43,1 kcal/mol (136,4–180,3 kJ/mol) [306,307]. Zatem wielkość energii potrzebnej do rozpadu B_2H_6 na BH_3 jest znacznie mniejsza, niż np. energii niezbędnej do dysocjacji wiązania H-H wodoru w standardowych warunkach ciśnienia 10^5 Pa i temperatury 298 K (104,2 kcal/mol czyli około 436 kJ/mol [308]). Na powierzchni palladu dysocjacja molekuly wodoru zachodzi, już w temperaturze około 300 K, z bardzo wysoką wydajnością [1]. Jak można sądzić z badań Staira i współprac. [287,288], podobnie silna interakcja, prowadząca do dysocjacji, zachodzi w przypadku B_2H_6 na powierzchni molibdenu. Można tego spodziewać się również dla palladu.

Standardowa entalpia dysocjacji wiązania B-H w molekule BH_3 (ΔH_{298}°) wynosi 266,8 kcal/mol (1116,3 kJ/mol) [309] i jest porównywalna z odpowiednią wartością ΔH_{298}° w przypadku dysocjacji wiązania P-H w molekule PH_3 , tj.

230,2 kcal/mol (963,2 kJ/mol) [309], a wiadomo, iż admolekuła PH_3 dysocjuje całkowicie na adatomy fosforu i wodoru, w temperaturze około 300 K, na powierzchni Pt(111) [310].

Stwierdzono, że stężenie adatomów boru na powierzchni Pd(111) rośnie liniowo ze wzrostem ekspozycji kryształu na działanie B_2H_6 do wartości 16 L (rozdz.4.2.2., rys.35). Dalsza adsorpcja dwuborowodoru ($\epsilon_{\text{B}_2\text{H}_6} > 16 \text{ L}$) nie powoduje zmiany stężenia powierzchniowego boru; maksymalna wielkość osiągniętego stężenia powierzchniowego boru $x_{\text{B}} = 0,3$. Fakt osiągnięcia stanu nasycenia powierzchni Pd(111) borem może świadczyć o tym, iż warunki dla dalszej adsorpcji dysocjacyjnej B_2H_6 są niekorzystne pod względem energetycznym lub geometrycznym.

Stwierdzono rozpuszczanie się powierzchniowego boru w objętości palladu na skutek wzrostu temperatury (rozdz.4.2.3.), a przebieg tego zjawiska można zapisać w następującej postaci :



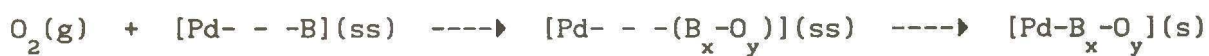
Efektom zjawiska rozpuszczania się boru jest jego ubytek z powierzchni Pd(111) - szczególnie wyraźny, gdy kryształ o stężeniu boru, odpowiadającym wartości stosunku natężeń sygnałów AES $\text{H}_{\text{B}}(179) + \text{H}_{\text{Pd}}(192)/\text{H}_{\text{Pd}}(330) > 0,11$ (czyli $x_{\text{B}} > 0,19$), wygrzewano w temperaturach wyższych niż 373 K (rys.36, 37). Rozpuszczanie się boru w metalach, m.in. w palladzie [142,147,149], zachodzi według modelu dyfuzyjnego, opisującego ruch atomów B pomiędzy lukami oktaedrycznymi sieci krystalicznej metalu. Oszacowana, na podstawie wykresu Arrheniusa (rys.38), przybliżona wartość sumarycznej energii aktywacji wnikania boru z powierzchni Pd(111) w głąb objętości kryształu (czyli sumarycznie : przechodzenia boru przez granicę faz gaz - pallad i dyfuzji wewnątrz palladu) wynosi około 25 kJ/mol (ok. 6 kcal/mol). Dla porównania, energia aktywacji dyfuzji objętościowej boru w litym palladzie

jest około czterokrotnie większa i wynosi 101 kJ/mol [165]. Mała liczba uzyskanych danych ilościowych nie pozwala na uwiarygodnienie wyniku, a więc i na dalszą interpretację.

Bor nie ulega segregacji z objętości palladu na jego powierzchnię pod wpływem wzrostu temperatury ze względu na większą wartość standardowej entalpii sublimacji boru niż palladu ($\Delta H_{\text{sub}}^{\text{B}} = 577,4$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{sub}}^{\text{Pd}} = 377$ kJ/mol [99]). Bor, rozpuszczony w objętości kryształu Pd(111), ulega segregacji do jego powierzchni dopiero dzięki chemisorpcji tlenu w podwyższonej temperaturze (rozdz.4.2.4.). Podobne obserwacje otrzymano w przypadku amorficznych filmów Ni-B [312], czerni Pd-B [191,192] oraz układu Rh-B [292,294]. Jest to wyraźnie zjawisko segregacji powierzchniowej, indukowanej chemisorpcją tlenu. Na skutek oddziaływania aktywnego gazu np. wodoru, tlenu czy tlenku węgla, podlegają mu zarówno domieszki (zanieczyszczenia) niemetaliczne, między innymi siarka, węgiel, fosfor, jak i składniki metaliczne, rozpuszczone w metalach [313-316].

Segregacja boru na powierzchnię Pd(111), indukowana oddziaływaniem z nią tlenu w temperaturach wyższych od 600 K (rys.39b,c), jest spowodowana znacznie wyższą energią wiązania chemisorpcyjnego adsorbatu tlenowego z borem, niż z palladem. Entalpia dysocjacji wiązania B-O w fazie gazowej w temperaturze 298 K wynosi 787 kJ/mol (ok. 188 kcal/mol) [317], natomiast energia aktywacji desorpcji tlenu z powierzchni Pd(111), wyznaczona z pomiarów metodą TDS przez Ertla i współprac. [242], jest równa 230 kJ/mol (ok. 55 kcal/mol). W rezultacie segregacji rozpuszczonego boru do powierzchni Pd(111) i jego następczej reakcji z tlenem, ulegającym po chemisorpcji na tej powierzchni częściowemu rozpuszczeniu w palladzie w badanym zakresie temperatur (tj. 600-900 K) [242,295,297], powstaje najpierw przypowierzchniowy, termodynamicznie trwały związek B_xO_y , który na skutek relaksacji sieci krystalicznej palladu ulega dyfuzji na powierzchnię metalu i transformacji w związek powierzchniowy B_xO_y ; wskazuje na to przesunięcie się

sygnału AES B (179 eV), charakterystycznego dla elementarnego boru, do niższej energii - 172 eV (rys.39b,c), tj. do położenia odpowiadającego utlenionej formie boru [289,290,292-294]. Zaproponowany mechanizm segregacji powierzchniowej boru, indukowanej chemisorpcją tlenu, przedstawiono w postaci następującej sekwencji reakcji i procesów :



Nie prowadzono badań stechiometrii związku powierzchniowego B_xO_y w niniejszej pracy. Wyniki badań chemisorpcji tlenu na polikrystalicznym borze [290] oraz utlenionego boru na powierzchni rodu [292-294,318], otrzymane metodami spektroskopii IR, EELS, XPS i UPS, wskazują na możliwość istnienia, zależnie od stosunku ilościowego boru i tlenu, związków o różnym składzie powierzchniowym np. $(\text{BO}_2^-)_3$ [292]; Solymosi i współprac. [294] przyjęli transformację adkompleksu B-O w powierzchniowy tlenek B_2O_3 w temperaturach wyższych od 580 K.

Ilość boru, wysegregowanego z wnętrza kryształu Pd(111) na jego powierzchnię pod wpływem oddziaływania tlenu, zależy od trzech parametrów : temperatury, ciśnienia tlenu, i czasu (ekspozycji) działania tlenu (rys.40). Przy ustalonym ciśnieniu tlenu i wartości ekspozycji kryształu na działanie tlenu, stężenie powierzchniowe adkompleksu B_xO_y zmienia się ze wzrostem temperatury w zakresie 600-900 K. Stwierdzono, że dla wszystkich badanych ciśnień tlenu wielkość tego stężenia rośnie przy podwyższaniu temperatury, zależnie od wielkości p_{O_2} , do 750 K (np. dla ciśnienia $2 \cdot 10^{-6}$ Pa, rys.40a) lub do 800 K (np. gdy $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa, rys.40c). Dalszy wzrost temperatury kryształu powoduje obniżanie się stężenia powierzchniowego adsorbentu B_xO_y spowodowane procesami dysocjacji termicznej wiązania B-O, rozpuszczania się utworzonych adatomów boru w objętości palladu, a w przypadku adsorbowanego tlenu - częściowo desorpcji i rozpuszczania się [242,295,297] w objętości

Pd(111); wysokotemperaturowa procedura dalszego wygrzewania kryształu nie zmienia stanu rozpuszczonego boru natomiast absorbowany tlen ulega dyfuzji do powierzchni palladu, skąd desorbuje do fazy gazowej w temperaturach wyższych od 850 K [242]. Przedstawioną sekwencję procesów można zapisać sumarycznie w postaci :



Efekt zmniejszania się stężenia powierzchniowego związku $\text{B}_{\text{x}}\text{-O}_{\text{y}}$ jest szczególnie wyraźny w przypadku najniższego badanego ciśnienia tlenu $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ Pa (rys.40a,41) i maleje ze wzrostem p_{O_2} (rys.40b,c,41). Tlen, związany z borem, stabilizuje obecność boru na powierzchni $[\text{Pd-B}_{\text{x}}\text{-O}_{\text{y}}]$.

Szybkość segregacji powierzchniowej boru, indukowanej chemisorpcją tlenu na kryształach Pd(111)-B, jest determinowana, przynajmniej w początkowym etapie zjawiska, dyfuzją objętościową. Na taką interpretację wskazują odcinki liniowego przebiegu zależności $H_{\text{B}}(172)/H_{\text{Pd}}(330) = f(t^{1/2})$ (rys.42). Dla $T > 600$ K, przebieg zależności jest liniowy co najmniej do wartości ekspozycji kryształu na działanie tlenu $\varepsilon_{\text{O}_2} = 67,5$ L, przy czym w niższych temperaturach (650, 700 K) - model dyfuzyjny dobrze opisuje segregację boru podczas całego, badanego okresu oddziaływania powierzchni kryształu z tlenem. Oszacowana w przybliżeniu, na podstawie wykresu Arrheniusa (rys.43), wartość energii aktywacji dyfuzji boru z objętości Pd(111) do jego powierzchni, indukowanej chemisorpcją tlenu o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-6}$ Pa w zakresie temperatur 650-750 K, wynosi około 200 kJ/mol (ok. 47 kcal/mol). Jest to wartość około dwukrotnie większa, niż jedyna opublikowana w literaturze wartość energii aktywacji dyfuzji boru w palladzie (ok. 101 kJ/mol), podana przez Brodowsky'ego i współprac. ([165]; bez opisu warunków badań). Wobec małej liczby wiarygodnych danych, nie można podjąć się w niniejszej pracy

dalszej ich interpretacji.

Wyniki badań składu powierzchni Pd(111)-B-O po wygrzewaniu w próżni lub w atmosferze wodoru (rozdz.4.2.5.), potwierdzają uprzednio podaną hipotezę, iż tlen, tworzący silne wiązanie z borem, stabilizuje stężenie powierzchniowe boru zapobiegając jego rozpuszczaniu się w objętości palladu (jest to wyraźnie widoczne gdy zestawia się rys.36 i rys.44a,45a); taki tlen jest niereaktywny na działanie wodoru o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5}$ Pa nawet w $T > 750$ K (rys.45b). Termiczna i chemiczna stabilność kompleksu powierzchniowego B_xO_y zależy przede wszystkim od wartości stosunku ilościowego boru do tlenu, wyrażonego stosunkiem natężeń sygnałów AES $H_B(172)/H_O(510)$, w tym adkompleksie. Gdy $H_B(172)/H_O(510) \cong 1$, wtedy stężenia boru i tlenu nie zmieniają się zasadniczo w trakcie podwyższania temperatury do 923 K (rys.44, rys.45). Dopiero w $T > 923$ K następuje gwałtowny spadek wartości tych stężeń, lecz obu - w niejednakowym stopniu; czystą powierzchnię Pd(111) otrzymano w efekcie wygrzewania kryształu w temperaturze wyższej od 1100 K.

Stwierdzono, że związek powierzchniowy B_xO_y o składzie wyrażonym wartością stosunku $H_B(172)/H_O(510) > 1$ wykazuje mniejszą stabilność, niż adkompleks, dla którego wartość tego stosunku jest zbliżona do 1. Zależnie od wartości stosunku $H_B(172)/H_O(510)$, obserwowano niewielkie obniżanie się stężeń boru i tlenu już przy wzroście temperatury do 773 K; dalsze wygrzewanie kryształu w próżni lub w przepływie wodoru o ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5}$ Pa w zakresie temperatur $773 \text{ K} < T < 950 \text{ K}$ powoduje znaczny ubytek boru i tlenu z powierzchni $[Pd-B_xO_y]$, lecz obu - w niejednakowym stopniu; w efekcie końcowym stwierdzono całkowity zanik ich obecności na powierzchni palladu (rys.44,45).

Zachowanie się tlenu, tworzącego z borem adkompleks B_xO_y , podczas ekspozycji kryształu na działanie wodoru jest odmienne, niż tlenu chemisorbowanego na powierzchni Pd(111). Według Ertla i współprac. [242] adatomy tlenu reagują z wodorem na tej powierzchni już w temperaturach niższych od 450 K.

Yates i in. [292] obserwowali podobną, do stwierdzonej w niniejszej pracy, odporność adkompleksu B_xO_y na uwodornienie w $T > 750$ K w przypadku powierzchni Rh(111).

5.2. Formalizm analizy ilościowej powierzchni palladu i innych ciał stałych, zawierających bor

Wyniki obliczeń, przedstawione w rozdz.4.2.1. niniejszej pracy, wskazują, że zderzenia elastyczne elektronów Augera znacznie obniżają wykrywalność boru w analizie ilościowej metodą AES, niewielkich stężeń tego pierwiastka na powierzchni palladu oraz niektórych innych ciał stałych. Ograniczenie detekcji boru zachodzi na skutek zmniejszenia natężenia prądu elektronów Augera i głębokości "ucieczki" tych elektronów. Powyższe wnioski wynikają z obliczeń, opartych na teoretycznym modelu ruchu elektronów Augera w obszarze powierzchniowym (rozdz.3.5.1.).

Jednakże efekty zderzeń elastycznych elektronów Augera nie są jedynymi, możliwymi przyczynami ograniczenia wykrywalności boru, rozpuszczonego w matrycach o wyższej liczbie atomowej np. w palladzie lub w niklu. W tym przypadku, obniżenie wykrywalności boru może także wynikać z dużej różnicy wielkości względnych wydajności elektronowych przejść Augera - KLL atomów B i M_5 NN atomów Pd lub Ni [319]. Wartości tego parametru dla rozważanych atomów zamieszczono w Tabeli 7.

TABELA 7

Względne wydajności elektronowe przejść Augera : KLL - atomów boru, M_5NN - atomów niklu lub palladu [319].

Energia pierwotna (keV)	Względna wydajność elektronów Augera $\times 10^{20}$		
	Bor (KLL)	Nikiel (M_5NN)	Pallad (M_5NN)
1	5,4	61,7	8,0
3	3,04	27,0	7,1
5	2,08	17,6	5,3
10	1,2	9,7	3,2

Z porównania względnych wydajności elektronowych odpowiednich przejść Augera boru i palladu lub niklu wynika, że parametr ten ma wyraźnie mniejszą wartość, w całym zakresie energii wiązki pierwotnej 1-10 keV, dla atomów B, niż w przypadku atomów Pd lub Ni.

Kolejno wymienione tutaj przyczyny, przewidywanej teoretycznie, zmniejszonej detekcji boru znajdują potwierdzenie w rzeczywistej analizie AES powierzchni Pd(111)-B. Przykładowo w widmie AES, rejestrowanym po zakończeniu procedury oczyszczania monokryształu Pd(111) implantowanego borem [286], nie obserwowano sygnału przejścia Augera KLL (179 eV) atomów B, chociaż sygnał ten był jeszcze widoczny w początkowej fazie oczyszczania. Jednakże bor, mimo jego usunięcia z zewnętrznej warstwy atomowej palladu - co już uniemożliwia analizę tego pierwiastka, jest wciąż obecny w obszarze powierzchni - nawet na głębokości około 6,7 Å (wielkość średniej drogi swobodnej na zderzenia nieelastyczne elektronów Augera atomów boru w palladzie). Ponowna detekcja boru staje się możliwa dzięki ekspozycji kryształu na działanie tlenu, powodującej jego segregację z objętości na powierzchnię Pd(111) [286]. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy (rozdz.4.2.4.) potwierdzają powyższą obserwację.

Obydwa czynniki poprawkowe, obliczone według algorytmu Monte Carlo - Q_A

i K_A , wykazują nieregularną zależność od liczby atomowej matrycy (rys.30 i 32). Zmniejszenie rozrzutu wartości Q_A i K_A można osiągnąć za pomocą aproksymowania tej zależności funkcją w postaci [256] :

$$\{Q_A, K_A\} = (C_0 + C_1 \cdot Z + C_2 \cdot Z^2) \cdot [A/(\lambda \cdot \rho)]^n \quad (6)$$

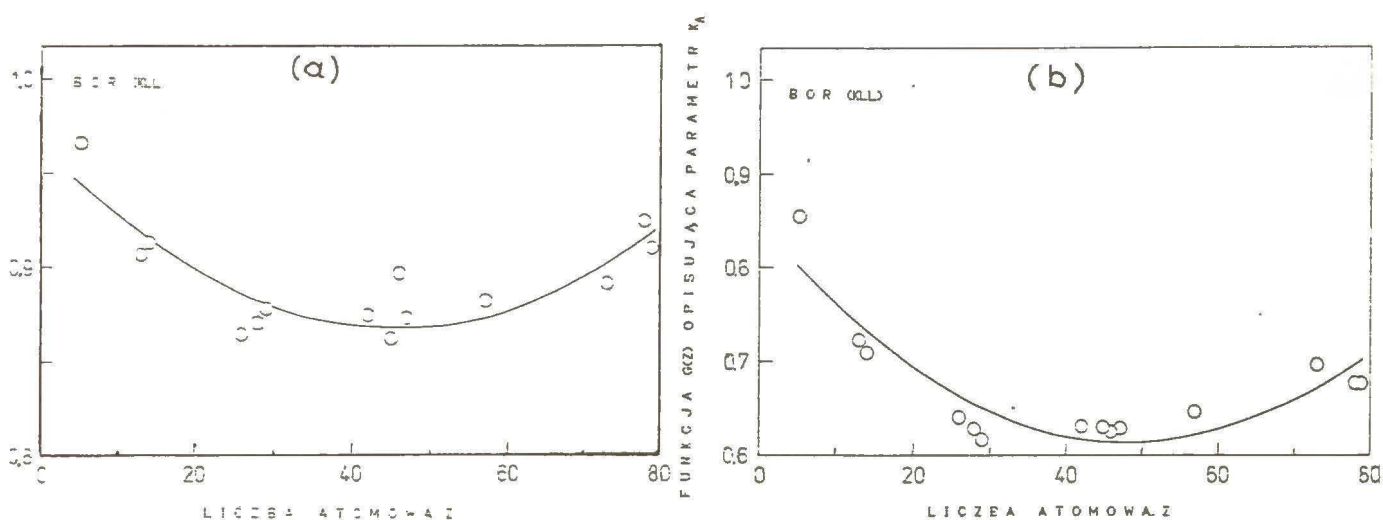
gdzie A jest masą atomową matrycy, ρ oznacza gęstość matrycy, natomiast C_0 , C_1 , C_2 i n są współczynnikami stałymi. Obliczone wartości Q_A i K_A , które są przedstawione na rys.30 i 32, aproksymowano równaniem (6), a otrzymane w rezultacie takiego działania stałe wartości uprzednio wymienionych współczynników zamieszczono w Tabeli 8.

TABELA 8

Współczynniki C_0 , C_1 , C_2 i n funkcji aproksymującej wartości parametrów Q_A i K_A według równania (6).

Parametr	C_0	C_1	C_2	n
Q_A	0,96487	$-4,2225 \times 10^{-3}$	$4,6239 \times 10^{-5}$	0,083
K_A	0,84660	$-9,5130 \times 10^{-3}$	$9,7498 \times 10^{-5}$	0,17

Rys.56a i 56b przedstawiają porównanie wartości zmodyfikowanych czynników poprawkowych - $Q_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$ i $K_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$, z wartościami funkcji aproksymującej $G(Z) = C_0 + C_1 \cdot Z + C_2 \cdot Z^2$.



Rys.56. Porównanie wartości zmodyfikowanych czynników poprawkowych :

(a) $Q_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$; (b) $K_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$ (kółka), z wartościami funkcji aproksymującej $G(Z) = C_0 + C_1 \cdot Z + C_2 \cdot Z^2$ (linia ciągła).

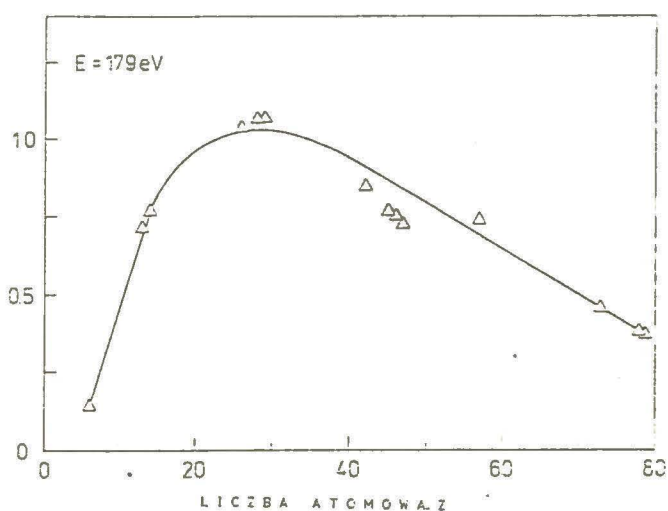
Rozrzut wartości $Q_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$ i $K_A/[A/(\lambda \cdot \rho)]^n$ względem funkcji $G(Z)$ jest nieco mniejszy, niż jest to widoczne na rys.30 i 32, jednakże takie wyniki aproksymacji są wciąż niezadawalające. W związku z tym równanie (6) można stosować jedynie do przybliżonego oszacowania wartości czynników poprawkowych Q_A i K_A w przypadku matryc, nierozważanych w niniejszej pracy.

Parametry korekcyjne Q_A i K_A sygnału przejścia KLL elektronów Augera boru mają najmniejsze wartości w przypadku matryc o liczbie atomowej $Z \approx 30$ (rys.30 i 32). Również funkcja aproksymująca $G(Z)$ osiąga minimum wartości dla pierwiastków o średniej liczbie atomowej (rys.56a i 56b). Powyższe wyniki są raczej niespodziewane, ponieważ wskazują, iż efekty elastycznego rozpraszania elektronów Augera są najsilniejsze w matrycach o średniej liczbie atomowej, chociaż według Ichimury i Shimizu [320], całkowity przekrój czynny na rozpraszanie, obliczony dla potencjału Thomasa-Fermiego-Diraca, rośnie monotonicznie ze wzrostem liczby atomowej. Należy jednak pamiętać, że największy udział w wielkości tego przekroju pochodzi od

niskokątowego rozpraszania. Z kolei wyraźna zmiana trajektorii elektronu w ciele stałym może nastąpić jedynie na skutek wysokokątowego rozpraszania. Zatem należałoby spodziewać się korelacji efektów elastycznego rozpraszania elektronów Augera z przebiegiem zależności między przekrojem czynnym na wysokokątowe rozpraszanie a liczbą atomową matrycy [256]. Jabłoński i współprac. [256] stwierdzili istnienie takiej korelacji dla sygnału przejścia KLL (272 eV) elektronów Augera węgla. Elastyczne, wsteczne rozpraszanie elektronów, uwzględniające zderzenia wysokokątowe, może być wyrażone za pomocą efektywnego przekroju czynnego na rozpraszanie σ_{eff} [321] :

$$\sigma_{\text{eff}} = \int_{\pi/2}^{\pi} (d\sigma/d\omega) \cdot [1/(1 - \sec \omega)] d\omega \quad (7)$$

Znaczenie wszystkich symboli podano w rozdz.3.5.1. Zależność σ_{eff} od liczby atomowej matrycy, zawierającej atomy boru, pokazano na rys.57.



Rys.57. Zależność efektywnego przekroju czynnego na wsteczne rozpraszanie od liczby atomowej centrów rozpraszania.

Obliczenia wykonano dla energii przejścia KLL elektronów Augera boru równej 179 eV.

Jak można zauważyć, maksimum prawdopodobieństwa wstecznego rozpraszania elektronów Augera, emitowanych przez atomy boru, przypada dla matryc o średniej liczbie atomowej. Jednocześnie, w tym samym zakresie liczb atomowych $Z \cong 30$, ujawniają się najsilniejsze efekty zderzeń elastycznych elektronów Augera, tzn. obowiązują najmniejsze wartości parametrów korekcyjnych Q_A i K_A (rys.30 i 32). Taka zgodność wyników wskazuje, iż przebiegi zależności $Q_A = f(Z)$ i $K_A = f(Z)$ są ściśle związane z wielkością prawdopodobieństwa wysokokątowego rozpraszania elektronów, a ponadto dobrze wyjaśnia, otrzymany na podstawie obliczeń teoretycznych, kształt tych funkcji.

Dokładność oszacowania wartości czynników korekcyjnych Q_A i K_A zależy od dokładności parametrów wejściowych, użytych w algorytmie Monte Carlo. Wśród tych parametrów, wielkości średniej drogi swobodnej elektronów Augera, emitowanych przez atomy boru, na zderzenia nieelastyczne z centrami różnych matryc (λ), są obliczane z najmniejszą dokładnością. Jednakże zastosowany algorytm pozwala na otrzymanie w miarę stabilnych wyników - bez względu na zmienność λ [255]. Zmiana wartości tego parametru nawet o 50% nie powoduje wyraźnych zmian obliczonych czynników poprawkowych na elastyczne rozpraszanie - Q_A i K_A (ok. 4% w przypadku Q_A oraz ok. 10% - K_A).

Przedstawione wyniki obliczeń numerycznych (rozdz.4.2.1.) mogą mieć znaczenie w analizie ilościowej metodą AES powierzchni ciał stałych, zawierających niewielkie stężenie boru - m.in. modelowych katalizatorów uwodorniania np. Pd-B lub Ni-B. Na podstawie tych wyników można oczekiwać znaczącego wpływu efektów elastycznego rozpraszania elektronów Augera na wykrywalność boru w tych matrycach. Zestawienie wartości czynników korekcyjnych Q_A i K_A , oraz innych parametrów obliczonych w niniejszej pracy - niezbędnych w analizie AES uprzednio wymienionych układów, podano w Tabeli 9.

TABELA 9

Parametry korekcyjne i głębokość analizy (\AA), wyznaczone dla sygnału przejścia KLL elektronów Augera atomów B w Pd lub Ni.

Parametr	Matryca	
	Pallad	Nikiel
Q_A	0,918	0,880
K_A	0,659	0,644
λ [321]	6,7	5,8
D	5,45	4,72
d	3,59	3,04

Z porównania obliczonych parametrów wynika, iż prąd elektronów Augera, emitowany przez atomy boru w niklu lub w palladzie, jest mniejszy średnio o około 10%, natomiast zmniejszenie głębokości "ucieczki" tych elektronów wynosi średnio około 35%.

5.3. Struktura powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem

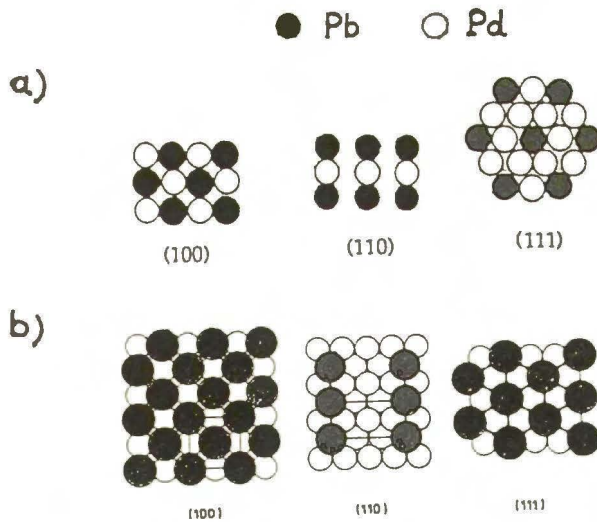
Na podstawie uzyskanych wyników obserwacji obrazu dyfrakcyjnego LEED powierzchni Pd(111)-Pb (rozdz.4.1.2.) można stwierdzić, iż zachowanie się ołowiu naporowanego na pallad jest odmienne, niż w przypadku na przykład miedzi czy złota. Gdy ołów adsorbuje się np. na miedzi [267,322] lub na złocie [266,323], powstają w zakresie pierwszej warstwy powierzchniowej różne struktury adsorbentu, uporządkowane już w temperaturze pokojowej. Perdereau i Szymerska [300] obserwowali podobne zjawisko porządkowania się atomów ołowiu w określone struktury powierzchniowe na niklu, ale dopiero po wygrzewaniu w temperaturach 373-473 K. Palczewska i współprac. [248] otrzymywali kolejne uporządkowane struktury ołowiu na niskoindeksowych

płaszczyznach monokryształów palladu w szerszym zakresie temperatur 370–870 K, co potwierdzają wyniki badań powierzchni Pd(111)-Pb, przedstawione w rozdz.4.1.2. niniejszej pracy.

W tym właśnie zakresie temperatur, nieuporządkowana – bezpośrednio po naparowaniu na powierzchnię Pd(111), warstwa adsorpcyjna ołowiu przekształca się w warstwę uporządkowaną, tworzącą obraz dyfrakcyjny LEED struktury $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (rys.24a). Wygrzewanie w dostatecznie wysokiej temperaturze umożliwia dyfuzję powierzchniową atomów Pb do miejsc adsorpcyjnych o wysokiej koordynacji [266].

Struktura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, pojawiająca się po przekroczeniu określonego stężenia ołowiu na powierzchni Pd(111), jest widoczna w szerokim zakresie stężeń ($x_{Pb} = 0,15-0,27$) i temperatur ($T < 870$ K), tzn. wykazuje bardzo trwały stan uporządkowania. Palczewska i współprac. [248] obserwowali również tę strukturę, a także inne uporządkowane struktury ołowiu o podobnych własnościach, tzn. $c(2\times 2)$ i $p(3\times 1)$, na powierzchniach – odpowiednio Pd(100) i Pd(110). Na podstawie wyników obserwacji warunków powstawania struktur powierzchniowych, tworzonych przez ołów naparowany na monokryształ palladu, i na podstawie badań termicznej stabilności tych struktur, autorzy [248] przedstawili hipotezę, iż widoczne – na niskoindeksowych ścianach monokryształu palladu – trwałe w znacznym zakresie struktury ołowiu reprezentują warstwę adsorpcyjną związku intermetalicznego Pd_3Pb o powierzchni nieznacznie wzbogaconej ołowiem (na niektórych ścianach monokryształu Pd w porównaniu z odpowiednimi ścianami związku Pd_3Pb).

Wzbogacenie ilustruje Tabela 10, przedstawiająca wartości stosunku atomowego Pd/Pb, obliczone dla modelowych struktur powierzchniowych ołowiu obserwowanych na Pd(100), Pd(110) i Pd(111) (rys.58b), oraz odpowiednich niskoindeksowych płaszczyzn fazy Pd_3Pb (rys.58a), której komórkę elementarną pokazano na rys.2 w rozdz.2.2.1.



Rys.58. Model realnego uporządkowania atomów ołowiu i palladu na powierzchniach : (a) niskoindeksowych ścian kryształu stopu Pd_3Pb : $Pd_3Pb(111)$, $Pd_3Pb(100)$, $Pd_3Pb(110)$; (b) niskoindeksowych ścian kryształu Pd : $Pd(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Pb$, $Pd(100)-c(2 \times 2)-Pb$, $Pd(110)-p(3 \times 1)-Pb$, (według rozdz.4.1.2., [248]).

TABELA 10

Wartości stosunku atomowego Pd/Pb na powierzchniach : $Pd_3Pb(111)$, $Pd_3Pb(100)$, $Pd_3Pb(110)$, według budowy i składu idealnej komórki elementarnej kryształu Pd_3Pb , oraz według modeli realnej struktury powierzchni opartych na obserwacjach LEED w przypadku $Pd(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Pb$, $Pd(100)-c(2 \times 2)-Pb$, $Pd(110)-p(3 \times 1)-Pb$ (str.79; [248]).

Pd/Pb	(111)	(100)	(110)
Pd_3Pb	3	1	1
struktura powierzchni	2	1	3

Stosunek atomowy Pd/Pb na ścianach (100), (110) i (111) kryształu związku Pd_3Pb wskazuje, że obserwowana [248] struktura powierzchni Pd(100)-Pb wykazuje stosunek atomowy Pd/Pb identyczny z tym, jaki przewiduje się dla idealnej komórki elementarnej na ścianie $Pd_3Pb(100)$; obserwowana struktura powierzchni Pd(110)-Pb jest zubożona w ołów, a struktura powierzchni Pd(111)-Pb jest wzbogacona w ołów - w porównaniu z odpowiednimi ścianami przewidywanymi dla komórki elementarnej Pd_3Pb . Z Tabeli 10 wynika również, iż można oczekiwać w warstwie powierzchniowej polikrystalicznego stopu Pd_3Pb wzbogacenia w ołów, w stosunku do składu objętościowego - do wartości Pd/Pb równej 2, jeśli powierzchnia ta jest reprezentacją jednakowych udziałów trzech głównych niskoindeksowych ścian kryształu stopu Pd_3Pb . Wniosek ten potwierdzają wyniki analizy ilościowej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) powierzchni polikrystalicznego katalizatora stopowego Pd-Pb/ $CaCO_3$ [130]; stosunek atomowy Pd/Pb wyniósł 2-2,3. Autorzy pracy [130] uważają, że fazą aktywną katalitycznie badanego stopu jest związek intermetaliczny Pd_3Pb .

Tworzenie się powierzchniowych związków intermetalicznych z udziałem naporowanego ołowiu, już w temperaturze pokojowej, stwierdzono nie tylko na palladzie [114], ale także na złocie [266] i na platynie [268]. Wydaje się oczywiste, że stwierdzenie takie pociąga za sobą przyjęcie wystarczającej ilości atomów ołowiu w warstwie o grubości przynajmniej jednej komórki objętościowej.

Model rozkładu atomów Pd i Pb na powierzchni Pd(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb, zaproponowany na rys.24b, jest tylko jednym z możliwych wysokokoordynacyjnych uporządkowań adatomów ołowiu, tworzących taką strukturę. Porządkowanie się ołowiu na miejscach adsorpcyjnych palladu zarówno o najwyższej koordynacji (rys.24b), jak i o trójkratnej symetrii, daje identyczny obraz dyfrakcyjny LEED struktury $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pierwszej warstwy powierzchniowej. Dla rozróżnienia obydwóch tych form uporządkowania adatomów ołowiu,

konieczne są pomiary natężenia ugiętych wiązek elektronów w zależności od ich energii $I_{hk}(E_0)$. Badań takich nie prowadzono w niniejszej pracy. Biberian [266] zaproponował analogiczny model umiejscowienia adatomów Pb w strukturze $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ale na powierzchni Au(111)-Pb.

Wyniki obserwacji obrazu dyfrakcyjnego powierzchni Pd(111)-B, przedstawione w rozdz.4.2.6., wskazują na nieuporządkowany charakter warstwy adsorbentu. Podobne zachowanie się boru powierzchniowego stwierdzili Stair i in. [287,288] w przypadku Mo(100)-B, oraz Solymosi i współprac. [294] - dla Rh-B. Autorzy postulują model adsorpcji boru, według którego adatomy B (lub dimery) chaotycznie zajmują miejsca na powierzchniach Mo(100) i polikrystalicznego rodzaju. Dotychczas wiadomo, iż bor tworzy uporządkowane struktury (3x1) i (3x3), jedynie na płaszczyźnie (100) kryształu Rh [324].

5.4. Reaktywność chemiczna powierzchni palladu modyfikowanego ołowiem lub borem - rola katalityczna

Obecność adatomów różnych pierwiastków na powierzchni katalizatorów metalicznych może powodować silne zmiany ich własności katalitycznych w porównaniu z czystymi metalami [325]. Efekt ten jest wynikiem istnienia związku pomiędzy składem i strukturą powierzchni katalizatora, a jego aktywnością oraz selektywnością w danej złożonej reakcji. Informacje chemiczne, otrzymywane zarówno na podstawie badań modelowych układów katalitycznych, jak i realnych katalizatorów nośnikowych, są pod tym względem zgodne. Jakakolwiek zmiana charakterystyki adsorpcji, koadsorpcji i reakcji powierzchniowych reagentów - wyjściowych substratów, przejściowych oraz końcowych produktów, następująca pod wpływem preadsorbowanych atomów lub molekuł modyfikatora (promotora czy przypadkowej domieszki o dowolnym wpływie) wywołuje w konsekwencji zmianę reaktywności katalizatora. Stwierdzenie to odnosi się również do układów katalitycznych, będących przedmiotem

niniejszej pracy, tj. Pd-Pb i Pd-B, oraz do reagentów częściowego uwodorniania etynu : H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 . Powyższy wniosek uzasadniają wyniki pracy, otrzymane w oparciu o oddzielne badania chemisorpcji tych reagentów (nie prowadzono badań in situ reakcji wodoru z etynem), w temperaturze około 300 K i w warunkach ultrawysokiej próżni, na czystej oraz na modyfikowanej ołowiem lub borem powierzchni katalizatorów modelowych : Pd(111), Pd(111)-Pb, Pd(111)-B. Należy podkreślić zasadniczą odmienność warunków badawczych, stosowanych w niniejszej pracy, i warunków częściowego uwodorniania etynu lub innych alkinów z udziałem realnych polikrystalicznych katalizatorów Pd-Pb oraz Pd-B (wysokie ciśnienia cząstkowe substratów w mieszaninie reakcyjnej, $T > 300$ K).

Wyniki badań reaktywności powierzchni Pd(111) lub Pd(111)-Pb na działanie wodoru, etynu i etenu w temperaturze 300 K (rozdz.4.1.3.), uzyskane metodą desorpcji termicznej tych kolejnych preadsorbatów, wskazują, że zmianie ulega chemisorpcja badanych gazów na powierzchni Pd(111)-Pb w porównaniu z powierzchnią Pd(111) i obserwowane zmiany zależą od wzrostu stężenia powierzchniowego ołowiu.

Stwierdzono, że ilość wodoru sorbowanego (tj. ad- i absorbowanego) przez Pd(111)-Pb maleje ze wzrostem stężenia powierzchniowego ołowiu (rozdz. 4.1.3.1., rys.26). Przebieg tej zależności otrzymano na podstawie pomiarów, w których ołów naparowywano tylko na jedną stronę kryształu Pd(111); z tego względu ilość wodoru sorbowanego przez Pd(111)-Pb nie maleje do zera ze wzrostem x_{Pb} . Ponadto, stosując opisaną procedurę pomiarową, nie można wyłączyć obecności ołowiu po drugiej stronie badanego kryształu na skutek jego dyfuzji powierzchniowej z krawędzi próbki lub elementów uchwytu. Uwzględniając taki przypadek, ilość sorbowanego wodoru (rys.26) będzie mniejsza niż w sytuacji, gdy ołów znajduje się wyłącznie na jednej stronie kryształu (różnica jest trudna do oszacowania). Należy przypuszczać, że pozostaje to bez wpływu na charakter obserwowanej zależności ilości wodoru

sorbowanego przez Pd(111)-Pb od stężenia powierzchniowego ołowiu.

Stwierdzono, że temperatury desorpcji obydwu form sorbowanego wodoru nie ulegają zmianie (rys.25), co świadczy o niezmięnionej wartości ich energii aktywacji desorpcji. Wyniki badań, przedstawione w rozdz.4.1.3.1., wskazują że ołów tylko blokuje miejsca adsorpcyjne palladu podczas jego oddziaływania z wodorem. Podobny wpływ ołowiu na sorpcję wodoru przez pallad obserwowali Palczewska i współprac. [248], Paryjczak i Karski [326], oraz Paal i in. [327].

Z analizy widm desorpcji termicznej po chemisorpcji etynu na powierzchni Pd(111) w temperaturze 300 K (rozdz.4.1.3.2.) wynika, że jedynym desorbantem powyżej temperatury 350 K jest wodór (widmo 1 na rys.27). Należy wnioskować, że podobnie jak w przypadku adsorpcji etynu na innych metalach przejściowych [342-344], w podanych warunkach termicznych występują na powierzchni palladu silnie związane atomem węgla - z atomami metalu - adkompleksy postetynowe CCH_2 czy CCH [277]. Stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia ołowiu na powierzchni Pd(111), wyraźnie maleje ilość desorbantu wodorowego (a więc stężenie adkompleksów postetynowych na powierzchni Pd-Pb; widma 2-4 na rys.27). Identyczną zależność otrzymali Palczewska i współprac. [248]. Natomiast nie stwierdzono w obecności ołowiu zmian stanu czy energii wiązania tych adkompleksów z powierzchnią Pd(111) - wobec niezmienności położenia sygnałów TDS wodoru po chemisorpcji etynu. Z obserwacji tej wynika również, iż nie zachodzi istotna zmiana struktury elektronicznej palladu po adsorpcji ołowiu na jego powierzchni. Na podstawie otrzymanych wyników można przyjąć, że postdysocjacyjne destrukty etynu adsorbowane na palladzie i na miejscach palladowych powierzchni Pd-Pb są jednakowe. Jest ich mniej ze wzrostem stężenia powierzchniowego ołowiu, ponieważ liczba miejsc palladowych jest mniejsza. Należy wnioskować, że ołów jedynie blokuje geometrycznie powierzchnię palladu. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w pracach Schlögl'a i współprac. [116] oraz Paala i in. [327].

Nowym faktem, stwierdzonym po raz pierwszy w niniejszej pracy, jest występowanie molekularnej formy desorbującego etynu w przypadku obecności ołowiu na palladzie (rozdz.4.1.3.2., rys.28); nie stwierdzano tego w przypadku ekspozycji czystego Pd(111) na działanie etynu w temperaturze 300 K [277]. Jednocześnie wiadomo, że molekularna chemisorpcja etynu zachodzi na niektórych metalach np. na żelazie [342], niklu [345], palladzie [278] czy platynie [346] w temperaturach niższych od 200 K. Ilość etynu desorbowanego w zakresie temperatur 300-500 K jest mała (odpowiada kilku procentom warstwy monomolekularnej adsorbentu) i zależy od stężenia ołowiu (rys.28, rys.29). Fakt pojawienia się desorbentu molekularnego etynu z powierzchni Pd(111)-Pb w warunkach stałego przepływu adsorbentu przez komorę pomiarową może świadczyć o tym, że etyn jest związany silniej (maksimum szybkości desorpcji w $T \cong 360$ K) z podłożem, utworzonym przez produkty jego dysocjacyjnej chemisorpcji, tj. admolekuły CCH_2 i CCH , na miejscach palladowych tej powierzchni, niż z identycznym podłożem, lecz zaadsorbowanym na czystym palladzie. Co prawda, nie stwierdzono desorpcji molekuł C_2H_2 z powierzchni Pd(111) w badanych warunkach chemisorpcji gazu ($T = 300$ K, $p_{C_2H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Pa), ale nie można wykluczyć możliwości, że etyn ulega w tych warunkach słabej chemisorpcji w drugiej warstwie i natychmiastowej desorpcji do fazy gazowej lub ciśnienie cząstkowe jego desorbentu jest mniejsze od ciśnienia w komorze pomiarowej. Stair i Somorjai [347] oraz Bhattacharya i Chesters [348] przyjęli podobny model dwuwarstwowej adsorpcji etynu na podstawie badań oddziaływania tego gazu w temperaturze 300 K odpowiednio z Pt(111) i Fe(110). Jest faktem interesującym, iż obszar maksymalnej ilości desorbentu C_2H_2 z powierzchni Pd(111)-Pb odpowiada występowaniu trwałej struktury powierzchniowej ołowiu $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (rozdz.4.1.2., rys.29), przypisywanej obecności związku intermetalicznego Pd_3Pb w warstwie powierzchniowej [248]. Można przypuszczać, że uporządkowane dwuwymiarowe "wyspy" ołowiu na powierzchni palladu zmieniają strukturę geometryczną pierwszej warstwy ad-

sorpcyjnej (tj. warstwy utworzonej przez postdysocjacyjne destrukty etynu), w porównaniu z sytuacją na powierzchni niemodyfikowanego palladu, co stwarza odpowiednie warunki steryczne do adsorpcji molekuł etynu w drugiej warstwie. Dalszy wzrost stężenia powierzchniowego ołowiu ($x_{pb} > 0,27$) nie powoduje takich zmian i w efekcie maleje adsorpcja molekularnego etynu.

Na podstawie analizy widm desorpcji termicznej po chemisorpcji etenu na powierzchni Pd(111) w temperaturze 300 K (rozdz.4.2.7.3.) stwierdzono występowanie desorbatów zarówno wodoru (w zakresie temperatur 300-600 K; widmo 1 na rys.50), jak i molekularnego etenu (maksimum szybkości desorpcji w $T \approx 330$ K; widmo 1 na rys.51). Należy wnioskować w oparciu o badania chemisorpcji etynu i etenu na Pd(111) w identycznych warunkach pomiarowych, że produkty dysocjacji etenu na palladzie, tj. adatomy wodoru i adkompleksy węglowodorowe CCH_2 (identyczne do postulowanych dla dysocjacji molekuł etynu) [282], tworzą trwale zaadsorbowane podłoże, na którym dopiero eten ulega słabej chemisorpcji molekularnej. Stwierdzono, że już minimalne stężenie ołowiu ($x_{pb} \approx 0,03$) powoduje zmniejszenie do zera ilości desorbatów zarówno wodoru jak i molekularnego etenu z Pd(111)-Pb po ekspozycji tej powierzchni na działanie etenu w temperaturze około 300 K (rozdz.4.1.3.3.). Można wnioskować, porównując wyniki badań chemisorpcji etynu i etenu na Pd(111)-Pb, że ołów eliminuje adsorpcję etenu na powierzchni palladu w wyniku zmiany, odpowiednich dla niej, warunków przestrzennych.

Wyniki oddziaływania powierzchni Pd(111) modyfikowanej borem (lub utlenionym borem) z wodorem, etynem i etenem w temperaturze 300 K (rozdz.4.2.7. i 4.2.8.) wskazują na zasadniczą różnicę w reaktywności tej powierzchni na działanie kolejno badanych adsorbatów w porównaniu z czystym Pd(111); obserwowane zmiany reaktywności zależą od wzrostu stężenia powierzchniowego boru (adkompleksu $B O_{x y}$).

Stwierdzono, że ilość wodoru sorbowanego przez Pd(111)-B maleje ze wzro-

stem stężenia powierzchniowego boru (rozdz.4.2.7.1., rys.46), ale bez istotnej zmiany jego energii aktywacji desorpcji. W przypadku sorpcji wodoru przez Pd(111)-B-O obserwowano brak chemisorpcji wodoru w postaci analogicznej do adsorbatu na Pd(111) (rozdz.4.2.8.1., rys.53). Wyniki te świadczą, iż efekt obecności boru sieciowego lub utlenionego może być opisany jako steryczna blokada miejsc adsorpcyjnych palladu. Wniosek ten dodatkowo uzasadniają, w przypadku obecności adkompleksu B_xO_y , wyniki prac Peterssona i współprac. [329,330], według których już sama obecność adatomów tlenu powoduje blokadę geometryczną powierzchni palladu dla chemisorpcji wodoru.

Na podstawie interpretacji widm desorpcji termicznej po chemisorpcji C_2H_2 w temperaturze 300 K na Pd(111)-B (rozdz.4.2.7.2., rys.47,48) lub na Pd(111)-B-O (rozdz.4.2.8.2., rys.54,55) stwierdzono występowanie desorbatów zarówno wodoru jak i molekularnego etynu. Należy wnioskować, że podobnie jak w przypadku adsorpcji etynu na Pd(111) lub na Pd(111)-Pb w identycznych warunkach, wodór desorbujący z powierzchni palladu pochodzi z postdysocjacyjnych destruktywów etynu $CCH_2(ad)$ czy $CCH(ad)$ [277] (część tego desorbatu jest również udziałem wodoru absorbowanego w objętości palladu, który ulega najpierw dyfuzji do powierzchni, a następnie rekombinacji i desorpcji). Obserwowano, że w miarę wzrostu stężeń boru lub adkompleksu B_xO_y na powierzchni Pd(111) wyraźnie maleje ilość desorbatu wodorowego {czyli stężenie adkompleksów postetynowych na $[Pd-B](s)$ lub $[Pd-B_xO_y](s)$ }. Jednakże w obecności tylko boru nie stwierdzono zmian stanu czy energii wiązania adkompleksów CCH_2 i CCH z powierzchnią palladu - wobec niezmienności położenia sygnałów desorpcyjnych wodoru po chemisorpcji etynu (rys.47). Ponadto, obserwacja ta wskazuje, iż nie zachodzi istotna zmiana struktury elektronowej palladu po adsorpcji boru na jego powierzchni. Należy wnioskować, że bor jedynie blokuje geometrycznie powierzchnię palladu. Natomiast w przypadku obecności adkompleksu B_xO_y na Pd(111) stwierdzono przesunięcie

się temperatury desorpcji wodoru, pochodzącego od postdysocjacyjnego destruktu etynu $CCH_2(ad)$, w stronę wyższych temperatur (maksymalna wartość obserwowanego przesunięcia wynosi około 35 K) ze wzrostem stężenia tego adkompleksu (rys.54). Fakt ten wskazuje na podwyższenie się energii wiązania admolekuły CCH_2 z palladem; przyczyną zmiany energii może być przepływ ładunku elektronowego od powierzchniowych atomów palladu do, znacznie bardziej elektroujemnych, adatomów tlenu [331,332], tworzących z borem - według Yatesa i współprac. [292] - trwały adkompleks B_xO_y o wysokiej wartości momentu dipolowego.

Stwierdzono, podobnie jak w przypadku palladu modyfikowanego ołowiem, że ilość molekularnego etynu desorbującego z $[Pd-B](s)$ lub $[Pd-B_xO_y](s)$ jest mała (mniejsza niż z powierzchni Pd-Pb; rozdz.4.1.3.2., rys.29) i zależy od składu powierzchniowego (rys.49,55). Nie obserwowano istotnej zmiany stanu czy energii aktywacji desorpcji molekuł etynu, gdy gaz ten adsorbowano kolejno na Pd(111)-Pb, Pd(111)-B lub Pd(111)-B-O. Należy wnioskować, że efekt obecności boru (lub boru związanego z tlenem) jest jakościowo identyczny jak modyfikatora ołowiowego; analogiczny jest również, przedstawiony w przypadku obecności ołowiu na powierzchni palladu, opis adsorpcji etynu.

Stwierdzono występowanie desorbatów zarówno wodoru jak i molekularnego etenu po chemisorpcji etenu w temperaturze około 300 K na Pd(111)-B (rozdz. 4.2.7.3., rys.50,51). Obserwowano, że wzrost stężenia powierzchniowego boru powoduje zmniejszenie się ilości desorbowanych gazów (rys.50,52), ale bez istotnej zmiany położenia ich sygnałów desorpcyjnych w porównaniu z widmami TDS po adsorpcji etenu na Pd(111). Należy wnioskować, że opis adsorpcji etenu na czystym palladzie lub na palladzie modyfikowanym borem jest jednakowy; bor, podobnie jak ołów, eliminuje adsorpcję etenu na powierzchni palladu zmieniając, odpowiednie dla niej, warunki przestrzenne. Z porównania chemisorpcji etenu na Pd(111)-Pb i Pd(111)-B wynika, że do jej całkowitego zahamowania konieczna jest obecność ołowiu o znacznie niższym stęże-

niu powierzchniowym (tj. $x_{\text{Pb}} = 0,03$), niż stężenie boru o podobnym działaniu ($x_{\text{B}} \cong 0,18$).

Informacje chemiczne, uzyskane z badań dwóch modelowych układów katalitycznych, tj. Pd(111)-Pb i Pd(111)-B, w ich oddziaływaniach z wodorem, ety-nem i etenem (reagentami połowicznego uwodorniania etynu), są bardzo podobne. Równocześnie wiadomo, że między innymi ołów oraz bor (i/lub utleniony bor) są skutecznymi modyfikatorami katalizatorów realnych - silnie dyspergowanego palladu na nośnikach - w selektywnym, częściowym uwodornianiu wiązania $\text{-C}\equiv\text{C-}$ alkinów do wiązania >C=C< alkenów, lecz nie w kierunku alkanów; pallad modyfikowany ołowiem wykazuje pod tym względem lepsze własności katalityczne (ich charakterystykę przedstawiono w rozdz. 2.2.2. i 2.3.2. niniejszej pracy). Zatem otrzymane w niniejszej pracy informacje, dotyczące reaktywności powierzchniowej układów modelowych, mają sens nie tylko poznawczy, lecz mogą być pomocne w wyjaśnieniu molekularnego wpływu ołowiu lub boru na reaktywność chemiczną polikrystalicznych katalizatorów palladowych w wysoce selektywnym, częściowym uwodornianiu alkinów.

Zgodnie z koncepcją Thomsona i Webba [296], reakcja uwodorniania alkinów i innych węglowodorów nienasyconych przebiega na katalizatorach metalicznych z udziałem dwóch warstw. Pierwszą warstwę, bezpośrednio na powierzchni metalu, stanowi postdysocjacyjny adsorbat reagentów uwodorniania, czyli adatomy wodoru i różnorodne adkompleksy węglowodorowe postaci C_xH_y . Warstwa ta tworzy trwałe podłoże, na którym - w drugiej warstwie - molekuly węglowodorów nienasyconych ulegają słabej adsorpcji. Według autorów mechanizmu [296] reakcja uwodorniania przebiega z udziałem drugiej warstwy, a jej bieg jest możliwy dzięki transferowi wodoru z pierwszej warstwy do drugiej.

W oparciu o hipotezę Thomsona i Webba [296] należy wnioskować, że podczas uwodorniania etynu na katalizatorze palladowym admolekuly C_2H_2 i/lub

C_2H_4 reagują z wodorem dopiero na podłożu, utworzonym przez produkty silnej dysocjacyjnej chemisorpcji reagentów na metalu. Ponadto, na podstawie analizy wyników niniejszej pracy można przyjąć, że obecność ołowiu lub boru na powierzchni palladu nie powoduje zmiany podanego mechanizmu reakcji uwodorniania etynu i innych alkinów.

Każdy z badanych modyfikatorów palladu, geometrycznie blokując miejsca adsorpcyjne dla wodoru i zmniejszając jego stężenie powierzchniowe (bez zmiany stanu adsorbowanego wodoru), zasadniczo obniża sumaryczną szybkość reakcji uwodorniania, co jest korzystne dla selektywnej semihydrogenacji wiązania $-C\equiv C-$. Występowanie czynnika sterycznego, charakteryzującego rolę ołowiu oraz boru, jest wyraźnie identyfikowane - szczególnie w przypadku układu Pd-Pb - tworzącego w warstwie powierzchniowej związek intermetalliczny Pd_3Pb o widocznej, metodą LEED, superstrukturze $Pd(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Pb.

Ołów lub bor blokując geometrycznie "ensemble" miejsc powierzchniowych palladu znacznie obniżają dysocjacyjną chemisorpcję etynu i etenu, oraz - wskutek zmiany warunków przestrzennych - molekularną chemisorpcję etynu (po przekroczeniu określonego stężenia powierzchniowego modyfikatora) i etenu; według Ponca i współprac. [328,335] mniejsza ilość admolekul etenu związanych w drugiej warstwie obniży możliwość ich uwodornienia do etanu, tzn. spowoduje wzrost selektywności połowicznego uwodorniania etynu tylko do etenu. Podobnego mechanizmu działania tych modyfikatorów należy spodziewać się w przypadku reakcji uwodorniania złożonych alkinów [334].

Admolekuły etynu, stwierdzone w niniejszej pracy w obecności ołowiu oraz boru (lub utlenionej postaci boru) na powierzchni palladu, są prawdopodobnie najważniejszym produktem pośrednim w selektywnym, częściowym uwodornianiu etynu [33]; należy oczekiwać możliwości ich uwodorniania do etenu, lecz nie w kierunku etanu. Według Hub i Touroude [334] obecność reaktywnych admolekul alkinu na powierzchni katalizatora palladowego może być odpowie-

działna za wysoką selektywność i/lub stereoselektywność uwodorniania wiązań

-C≡C- do (Z)>C=C<.

6. W N I O S K I

Na podstawie analizy wyników, zawartej w rozdz.4 i 5 niniejszej pracy, można sformułować podane niżej wnioski.

1. Wygrzewanie Pd(111)-Pb w ultrawysokiej próżni prowadzi do rozpuszczania się ołowiu w objętości palladu i do zmniejszenia się jego stężenia na powierzchni.
2. Powierzchniowy ołów, w zakresie stężeń $x_{Pb} = 0,15-0,27$, tworzy na Pd(111) trwałą strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ przypisywaną obecności warstwy związku intermetalicznego Pd₃Pb o powierzchni nieznacznie wzbogaconej w ołów.
3. W miarę wzrostu stężenia ołowiu na powierzchni Pd(111) :
 - a) maleje chemisorpcja wodoru bez istotnej zmiany energii jego wiązania z palladem;
 - b) nie zachodzi chemisorpcja etenu, a maleje - dysocjacyjna chemisorpcja etynu (energia wiązań adsorbatów z palladem nie ulega zmianie);
 - c) pojawia się desorbat molekularnego etynu, który nie występuje na czystej powierzchni Pd(111); obszar maksymalnej populacji admolekuł C₂H₂ mieści się w zakresie stężeń ołowiu, objętym występowaniem struktury powierzchniowej $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.
4. Zderzenia elastyczne elektronów Augera znacznie obniżają wykrywalność boru w analizie ilościowej metodą AES niewielkich stężeń tego pierwiastka na powierzchni palladu oraz innych ciał stałych. Zderzenia te zmniejszają o około 8% intensywność sygnału elektronów Augera atomów boru, rozpuszczonych w palladzie, oraz o około 34% średnią głębokość analizy. Obliczono parametry korekcyjne, uwzględniające wpływ zderzeń elastycznych elektronów KLL Augera w analizie ilościowej powierzchni wybranych układów, zawierających bor.

5. Dwuborowodór B_2H_6 ulega dysocjacji w trakcie adsorpcji na powierzchni Pd(111) w temperaturze 300 K : wodór desorbuje do fazy gazowej w zakresie temperatur $300\text{ K} < T < 750\text{ K}$, natomiast atomy (lub dimery) boru pozostają na powierzchni palladu.
6. Bor zajmuje w sposób przypadkowy i nieuporządkowany miejsca adsorpcyjne na powierzchni Pd(111).
7. Wygrzewanie Pd(111)-B w ultrawysokiej próżni prowadzi do wnikania boru w głąb objętości palladu i do zmniejszenia się jego stężenia na powierzchni.
8. Śródwęzłowy bor, znajdujący się w objętości palladu, ulega silnej segregacji powierzchniowej, indukowanej chemisorpcją tlenu na Pd(111) w temperaturach wyższych od 600 K; efekt jest bardzo wyraźny w temperaturach powyżej 700 K i zależy od wielkości : temperatury, ciśnienia tlenu, i czasu (ekspozycji) działania tlenu. Szybkość segregacji boru do powierzchni palladu jest, w początkowym etapie zjawiska, limitowana dyfuzją objętościową.
9. W następstwie segregacji boru, indukowanej chemisorpcją tlenu, na powierzchni palladu powstaje termodynamicznie trwałe adkompleks B_xO_y ; tlen, tworzący silne wiązanie z borem, stabilizuje stężenie powierzchniowe boru i nie wykazuje reaktywności na działanie wodoru w temperaturach wyższych od 750 K. Wygrzewanie powierzchni $[Pd-B_x-O_y]$ w ultrawysokiej próżni w temperaturach powyżej 800 K prowadzi do dysocjacji adkompleksu B_x-O_y i do rozpuszczania się powstałych adatomów boru, a w przypadku adsorbowanego tlenu - częściowo do desorpcji i do rozpuszczania się w objętości palladu.
10. W miarę wzrostu stężenia boru na powierzchni Pd(111) :
 - a) maleje chemisorpcja wodoru bez istotnej zmiany energii jego wiązania z palladem;
 - b) maleje dysocjacyjna chemisorpcja etynu i chemisorpcja etenu (ener-

gia wiązań adsorbatów z powierzchnią nie ulega zmianie);

c) pojawia się molekularna forma adsorpcji etynu, której ilość jest mniejsza niż na Pd(111)-Pb.

11. Wzrost stężenia adkompleksu B_xO_y na powierzchni Pd(111) powoduje :

a) zahamowanie chemisorpcji wodoru;

b) zmniejszenie dysocjacyjnej chemisorpcji etynu i wzrost energii wiązania postdysocjacyjnego adkompleksu CCH_2 z metalem;

c) pojawienie się molekularnej formy adsorbowanego etynu; ilość adsorbatu jest znacznie mniejsza niż w przypadku powierzchni Pd(111)-B.

12. Informacje chemiczne uzyskane z badania modelowych układów katalitycznych Pd(111)-Pb lub Pd(111)-B, w ich oddziaływaniach z wodorem, etylenem i etenem (reagentami połowicznego uwodorniania wiązania $-C\equiv C-$ w etynie), są bardzo podobne. Ołów i bor są skutecznie działającymi modyfikatorami palladowego, technologicznego katalizatora podstawowego.

Zaproponowano następującą charakterystykę roli ołowiu i boru (i/lub utlenionego boru) jako modyfikatorów selektywności (stereoselektywności) semihydrogenacji alkinów na polikrystalicznych katalizatorach palladowych :

a) Ołów oraz bor blokują geometrycznie miejsca adsorpcyjne dla wodoru, nie zmieniając jednak stanu wodoru adsorbowanego, a więc i jego "zdolności uwodorniającej" - zmniejszy to sumaryczną szybkość reakcji uwodorniania, co jest korzystne dla selektywnej semihydrogenacji wiązania $-C\equiv C-$. Efekt steryczny działania ołowiu jest związany z uporządkowanym rozmieszczeniem jego atomów na powierzchni palladu, tj. z obecnością związku intermetalicznego Pd_3Pb .

b) Ołów i bor, zmieniając warunki przestrzenne odpowiednie dla adsorpcji etynu i etenu, obniżają stężenia powierzchniowe ich postdysocjacyjnych adsorbatów, oraz molekularną chemisorpcję tych reagentów (ograniczenie adsorpcji molekuł etynu następuje dopiero po

przekroczeniu określonego stężenia powierzchniowego modyfikatora); w efekcie mniejszej liczby admolekuł etenu zmniejszy się możliwość ich uwodornienia do etanu, co jest korzystne dla selektywnego połowicznego uwodorniania C_2H_2 jedynie do C_2H_4 . Podwyższenie selektywności uwodorniania wiązań $-C\equiv C-$ w złożonych alkinach do $(Z)>C=C<$ może być spowodowane obniżeniem się, na skutek obecności ołowiu lub boru, stężeń powierzchniowych postdysocjacyjnych destruktywów węglowodorowych i ilości molekularnego adsorbentu alkenów.

- c) W obecności ołowiu oraz boru (lub utlenionego boru), na powierzchni palladu pokrytej warstwą adsorpcyjną postdysocjacyjnych destruktywów C_2H_2 i C_2H_4 występują admolekuły etynu, które są prawdopodobnie najważniejszym produktem pośrednim w reakcji semihydrogenacji C_2H_2 ; należy oczekiwać możliwości ich uwodornienia do etenu, lecz nie do etanu. Obecność reaktywnych admolekuł alkinu na powierzchni katalizatorów palladowych modyfikowanych ołowiem lub borem może być jedną z przyczyn ich wysokiej selektywności w reakcji uwodorniania wiązań $-C\equiv C-$ do $(Z)>C=C<$.

7. L I T E R A T U R A

- 1.G.C.Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London, 1962.
- 2.H.Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, 1981.
- 3.C.N.Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- 4.E.Jobling, *Catalysis and its Industrial Applications*, J.A.Churchill, London, 1916.
- 5.R.N.Pease,H.S.Taylor, *J.Phys.Chem.*,24,241 (1920).
- 6.W.B.Innes, *Catalysis*,1,245 (1954).
- 7.P.J.van der Steen,J.J.F.Scholten,w : *Proc.8th Int.Congress Catal.*,2, Verlag-Chemie, Weinheim, 1984, str.659.
- 8.I.de Aguirre,B.Duque,w : *Catal.Heter.Homog.*, *Proc.Int.Symp.Rel. Heter.Homog.Catal.Phenom.*, B.Delmon,G.Jannes (red.), Elsevier, Amsterdam, 1975, str.1.
- 9.G.A.Somorjai,w : *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, N.Serpone,E.Pelizzetti (red.), Wiley & Sons, New York, 1989, str.251.
- 10.L.Cervený (red.), *Catalytic Hydrogenation*, *Stud.Surf.Sci.Catal.*,27, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 11.R.L.Burwell,Jr., *Adv.Catal.*,26,351 (1977).
- 12.P.N.Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, 1979.
- 13.G.Webb,w : *Complex Catalytic Processes*, *Comprehensive Chemical Kinetics*,20, C.H.Bamford,C.F.H.Tipper (red.), Elsevier, Amsterdam, 1978, str.1.
- 14.K.K.Showa Denko, *Jpn Pat.58 210 852* (1983); *Chem.Abstr.*,100,141176g (1984).
- 15.T.Mallat,S.Szabo,J.Petro, *Acta Chim.Hung.*,119,127 (1985).
- 16.H.R.Aduriz,P.Bodnariuk,B.Coq,F.Figuras, *J.Catalysis*,119,97 (1989).

17. Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Jpn Pat. 59 183 829 (1984);
Chem. Abstr., 102, 81534b (1985).
18. W. Seufert, N. Goetz, R. Becker, V. Schwendemann, Ger. Pat. 3 444 112 (1986);
Chem. Abstr., 105, 114599u (1986).
19. H. C. Hudson, US Pat. 4 551 443 (1985); Chem. Abstr., 104, 151261c (1986).
20. Z. Schay, A. Sarkany, L. Gucci, A. H. Weiss, V. Nair, w : Proc. 5th Int. Symp.
Heter. Catal., 1, D. Szopow et al. (red.), Publishing House of the
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1983, str. 315.
21. S. Leviness, V. Nair, A. H. Weiss, Z. Schay, L. Gucci, J. Mol. Catal., 25, 131 (1984).
22. M. M. Johnson, D. W. Walker, G. P. Nowack, Eur. Pat. 64 301 (1982); Chem.
Abstr., 98, 160222a (1983).
23. J. Cosyns, J. P. Boitiaux, Ger. Pat. 3 342 532 (1984); Chem. Abstr.,
101, 132951z (1984).
24. W. Seufert, N. Goetz, H. Theobald, V. Schwendemann, Ger. Pat. 3 438 851 (1986);
Chem. Abstr., 105, 81179b (1986).
25. W. M. Hamilton, R. L. Burwell Jr., w : Proc. 2nd Int. Congress Catal., 1,
Technip, Paris, 1961, str. 987.
26. J. Cosyns, J. P. Boitiaux, Eur. Pat. 135 442 (1985); Chem. Abstr., 102, 220416e
(1985).
27. L. Uhlar, M. Polievka, M. Kavala, Czech. Pat. 253 436 (1988); Chem. Abstr., 110,
233625n (1989).
28. G. M. Czerkasin, L. P. Szuikina, O. P. Parenago, W. M. Frołow, Kinet. Katal., 27,
1509 (1986).
29. S. Siegel, J. A. Hawkins, J. Org. Chem., 51, 1638 (1986).
30. B. M. Choudary, K. Mukkanti, Y. V. Subba Rao, J. Mol. Catal., 48, 151 (1988).
31. G. V. M. Sharma, B. M. Choudary, M. R. Sarma, K. K. Rao, J. Org. Chem., 54, 2997
(1989).
32. L. Cerveny, Nguyen Thi Thanh, V. Ruzicka, Collect. Czech. Chem. Commun., 49, 592
(1984).

33. W. T. McGown, C. Kemball, D. Whan, M. S. Scurrell, *Trans. Faraday Soc.*, 73, 632 (1977).
34. A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 75, 1900 (1979).
35. Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti, *J. Catalysis*, 102, 190 (1986).
36. A. S. Zil'jatdinow, L. K. Syrowa, A. P. Worożejkin, A. G. Liakumowicz, W. P. Kichigin, USSR Pat. 1 358 988 (1987); *Chem. Abstr.*, 108, 188271q (1988).
37. J. Massardier, J. C. Bertolini, P. Ruiz, P. Delichere, *J. Catalysis*, 112, 21 (1988).
38. W. M. Frołow, O. P. Parenago, L. P. Szuikina, *Kinet. Katal.*, 19, 1608 (1978).
39. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, G. Martino, w : *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 355.
40. T. Suarez, B. Fontal, *J. Mol. Catal.*, 45, 335 (1988).
41. M. O. Albers, E. Singleton, M. M. Viney, *J. Mol. Catal.*, 30, 213 (1985).
42. K. J. Klabunde, Y. Imizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2721 (1984).
43. L. Cervený, K. Surma, V. Ruzicka, I. Paseka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 48, 3532 (1983).
44. A. J. den Hartog, M. Holderbusch, E. Rappel, V. Ponec, w : *Proc. 9th Int. Congress Catal.*, 3, M. J. Phillips, M. Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, str. 1174.
45. J. L. Margitfalvi, S. Göbölös, M. Hegedüs, E. Talas, w : *Heter. Catal. Fine Chem.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41, M. Guisnet et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1988, str. 145.
46. A. J. Don, J. J. F. Scholten, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72, 145 (1981).
47. J. Barbier, w : *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 293.
48. C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer, *Adv. Catal.*, 31, 135 (1982).

49. M. Horner, M. Irganag, Eur. Pat. 71 787 (1983); Chem. Abstr., 99, 54020u (1983).
50. B. Moraweck, P. Bondot, D. Goupil, P. Fouilloux, A. J. Renouprez, J. Phys., C8, 48, 297 (1987).
51. M. E. Dry, w : Catalysis-Science and Technology, 1, J. R. Anderson, M. Boudart (red.), Akademie-Verlag, Berlin, 1982, str. 159.
52. G. v. d. Lee, V. Ponec, Catal. Rev.-Sci. Eng., 29, 183 (1987).
53. P. Meriaudeau, M. Dufaux, C. Naccache, w : Proc. 8th Int. Congress Catal., 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, str. 185.
54. A. T. Bell, React. Kinet. Catal. Lett., 35, 107 (1987).
55. G. v. d. Lee, A. G. T. M. Bastein, J. v. d. Boogert, B. Schuller, H.-Y. Luo, V. Ponec, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 83, 2103 (1987).
56. W. D. Mross, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 591 (1983).
57. T. Enomoto, K. Kata, T. Okuhara, M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn, 60, 1237 (1987).
58. D. G. Miller, M. Moskovits, J. Phys. Chem., 92, 6081 (1988).
59. K. M. Bailey, T. K. Campbell, J. L. Falconer, Appl. Catal., 54, 159 (1989).
60. J. Barrault, w : Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal., 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 225.
61. A. I. Foster, R. W. Joyner, S. R. Partington, R. G. L. Spiers, PCT Int. Appl. Pat. 01 500 (1986); Chem. Abstr., 105, 27006e (1986).
62. K. Kunimori, H. Arakawa, T. Uchijima, w : Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology, Stud. Surf. Sci. Catal., 54, M. Misono et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1990, str. 144.
63. W. L. V. Dijk, J. W. Niemantswerdrich, V. D. Kraan, V. D. Baan, Appl. Catal., 2, 273 (1982).
64. G. A. Martin, w : Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal., 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 315.

65. A. S. Iwanowa, K. Ione, L. S. Jegorowa, A. Pasis, *Kinet. Katal.*, 26, 313 (1985).
66. C. H. Mauldin, S. M. Davis, K. B. Arcuri, US Pat. 4 663 305 (1987); *Chem. Abstr.*, 107, 42942s (1987).
67. Y. -W. Chen, J. G. Goodwin Jr, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 26, 453 (1984).
68. M. Saglam, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 150 (1989).
69. J. S. Ledford, M. Houalla, A. Proctor, D. M. Hercules, L. Petrakis, *J. Phys. Chem.*, 93, 6770 (1989).
70. S. Benbenek, E. Fedoryńska, B. Wilk, P. Winiarek, J. Reinhercs, *Przem. Chem.*, 64, 581 (1985).
71. J. Abbot, N. J. Clark, B. G. Baker, *Appl. Catal.*, 26, 141 (1986).
72. S. R. Morris, R. B. Moyes, P. B. Wells, w : *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 247.
73. A. J. Kryłowa, O. A. Małysz, G. I. Jemielianowa, A. Lapidus, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, 2634 (1988).
74. J. Barrault, R. Renard, *Appl. Catal.*, 14, 133 (1985).
75. I. R. Leith, w : *Proc. 9th Int. Congress Catal.*, 2, M. J. Phillips, M. Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, str. 658.
76. M. A. Vannice, R. L. Garten, *J. Catalysis*, 66, 242 (1980).
77. P. Turlier, J. A. Dalmon, G. A. Martin, w : *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11, B. Imelik et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1982, str. 203.
78. B. J. Kip, E. G. F. Hermans, R. Prins, *Appl. Catal.*, 35, 141 (1987).
79. J. R. Jennings, M. S. Spencer, w : *Struct. React. Surf.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 48, C. Morterra et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1989, str. 515.
80. C. Diagne, H. Idriss, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Appl. Catal.*, 51, 165 (1989).
81. A. Carimati, A. Girelli, S. Marengo, S. Martinengo, Z. T. Zanderighi, w : *Proc. 9th Int. Congress Catal.*, 2, M. J. Phillips, M. Ternan (red.), The Chemical

- Institute of Canada, Ottawa, 1988, str.706.
82. T. Fukushima, M. Ichikawa, S. Matsushita, K. Tanaka, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1209 (1985).
83. W. M. H. Sachtler, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, 90, 4752 (1986).
84. R. Kieffer, A. Kiennemann, M. Rodriguez, S. Bernal, J. M. Rodriguez-Izquierdo, *Appl. Catal.*, 42, 77 (1988).
85. J. P. Hindermann, A. Kiennemann, A. Chakoz-Alami, R. Kieffer, w : *Proc. 8th Int. Congress Catal.*, 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, str.163.
86. A. J. d. Hartog, V. Ponc, w : *Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 54, M. Misono et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1990, str.173.
87. W. M. H. Sachtler, R. A. v. Santen, *Adv. Catal.*, 26, 69 (1977).
88. J. Petro, w : *Contact Catalysis*, 2, Z. G. Szabo, D. Kallo (red.), Elsevier, Amsterdam, 1976, str.65.
89. E. B. Maxted, *Adv. Catal.*, 3, 129 (1951).
90. H. P. Bonzel, *Surface Sci. Rep.*, 8, 43 (1988).
91. H. Arakawa, T. Hanaoka, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, Y. Sugi, w : *Proc. 9th Int. Congress Catal.*, 2, M. J. Phillips, M. Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, str.602.
92. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 1/2, Pergamon Press, London, 1958/1967.
93. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
94. R. Ruer, *Z. anorg. Chem.*, 52, 345 (1907).
95. M. Ellner, T. Gödecke, K. Schubert, *Z. Metallkde*, 64, 566 (1973).
96. H. W. Mayer, M. Ellner, K. Schubert, *J. Less-Com. Metals*, 71, P29 (1980).
97. H. W. Mayer, K. Schubert, *J. Less-Com. Metals*, 72, P1 (1980).
98. L. J. Mirkin, *Sprawocznik po Rentgenostrukturnomu Analizu Polikrystałłow*, Moskwa, 1961.

99. C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, 1, Butterworths, London, 1967.
100. V. Ponec, *Adv. Catal.*, 32, 149 (1983).
101. S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, *Phys. Rev. B*, 10, 4511 (1973).
102. J. C. Fuggle, K. Källne, L. M. Watson, D. J. Fabian, *Phys. Rev. B*, 16, 750 (1977).
103. *Kalendarz Chemiczny*, 1, PWT, Warszawa, 1954.
104. O. K. Anderson, *Phys. Rev. B*, 2, 883, (1970).
105. F. M. Muller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, A. M. Furdyna, *Phys. Rev. Lett.*, 19, 1041 (1967).
106. T. Asada, K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 47, 1495, (1979).
107. L. Cervený, I. Paseka, K. Surma, Nguyen Thi Thanh, V. Ruzicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 50, 61 (1985).
108. M. Wasiljewa, A. Andrejew, L. Pietrow, E. Proinow, D. Szopow, *Izv. Chim.*, 19, 351 (1986).
109. M. L. Shek, P. M. Stefan, I. Lindau, W. E. Spicer, *Surface Sci.*, 134, 399 (1983).
110. A. Pałazow, K. Bonew, G. Kadinow, D. Szopow, G. Lietz, J. Vöelter, *J. Catalysis*, 71, 1 (1981).
111. A. Pałazow, K. Bonew, G. Kadinow, D. Szopow, *J. Catalysis*, 83, 253 (1983).
112. F. Stoop, F. J. C. M. Toolenaar, V. Ponec, *J. Catalysis*, 73, 50 (1982).
113. F. J. C. M. Toolenaar, V. Ponec, *J. Catalysis*, 83, 251, (1983).
114. D. Chadwick, M. A. Karolewski, *Surface Sci.*, 126, 41 (1983).
115. Y. Jugnet, J. C. Bertolini, J. Massardier, B. Tardy, T. M. Duc, J. C. Vedrine, *Surface Sci.*, 107, L320 (1981).
116. R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, *Helv. Chim. Acta*, 70, 627 (1987).
117. M. Freifelder, w : *Practical Catalytic Hydrogenation*, Wiley-Interscience, New York, 1971, str. 96.
118. P. N. Rylander, w : *Hydrogenation Methods*, Academic Press, London, 1985, str. 53.
119. E. N. Marvell, T. Li, *Synthesis*, 457 (1973).
120. J. H. Block, A. M. Bradshaw, P. C. Gravelle, J. Haber, R. S. Hansen, M. W. Roberts,

- N. Sheppard, K. Tamaru, *Pure & Appl. Chem.*, 62, 2297 (1990).
121. A. C. Switendick, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 535 (1972).
122. C. T. Campbell, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 1108 (1988); oraz odnośniki tam zawarte
123. H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35, 446 (1952).
124. H. Lindlar, US Pat. 2 681 938 (1954); *Chem. Abstr.*, 49, 10375h (1955).
125. H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.*, 46, 89 (1966).
126. L. Cervený, P. Franzová, V. Ruzicka, *Chem. Prum.*, 36, 592 (1986).
127. J. Rajaram, A. P. S. Narula, H. P. S. Chawla, S. Dev, *Tetrahedron*, 39, 2315 (1983).
128. C. A. Drake, US Pat. 4 605 797 (1986); *Chem. Abstr.*, 105, 193346k (1986).
129. S. Dev, A. P. S. Narula, J. Rajaram, H. P. S. Chawla, *Indian Pat.* 148 198 (1980); *Chem. Abstr.*, 96, 34790e (1982).
130. W. Palczewska, A. Jabłoński, Z. Kaszukur, G. Zuba, J. Wernisch, *J. Mol. Catal.*, 25, 307 (1984).
131. J. G. Ulan, E. Kuo, W. F. Maier, R. S. Rai, G. Thomas, *J. Org. Chem.*, 52, 3126 (1987).
132. M. Srebnik, N. G. Bhat, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.*, 29, 2635 (1988).
133. T. L. Ho, S. H. Liu, *Synth. Commun.*, 17, 969 (1987).
134. W. Palczewska, I. Szymerska, M. Krawczyk, w : *Proc. 5th Int. Symp. Heter. Catal.*, 1, D. Szopow et al. (red.), Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1983, str. 357.
135. J. Sobczak, T. Bolesławska, M. Pawłowska, W. Palczewska, w : *Heter. Catal. Fine Chem., Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41, M. Guisnet et al. (red.), Elsevier, Amsterdam, 1988, str. 197.
136. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 39, 249 (1956).
137. W. Palczewska, I. Ratajczykowa, I. Szymerska, M. Krawczyk, w : *Proc. 8th Int. Congress Catal.*, 4, Verlag-Chemie, Weinheim, 1984, str. 173.
138. W. Palczewska, J. Sobczak, *Przem. Chem.*, 69, 376 (1990).
139. L. Cervený, I. Paseka, S. Tobola, V. Ruzicka, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 36,

- 144 (1986).
140. L. J. Markowski, w : Bor, jego Sojedinienija i Spławy, G.W. Samsonow (red.), Izd. Akad. Nauk USSR, Kijów, 1960, str. 39.
141. R. P. Elliott, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, New York, 1965.
142. R. A. Alqasmi, H. Brodowsky, H. Schaller, Z. Metallkunde, 73, 331 (1982).
143. H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworths, London, 1967.
144. G. Hägg, Z. phys. Chem., B6, 221 (1929).
145. G. Hägg, Z. phys. Chem., B12, 33 (1931).
146. R. Kiessling, Acta Chem. Scand., 4, 209 (1950).
147. H. Brodowsky, H. J. Schaller, Trans. Metall. Soc. AIME, 245, 1015 (1969).
148. B. Lengeler, Solid State Commun., 55, 679 (1985).
149. R. A. Alqasmi, H. Brodowsky, H. J. Schaller, Z. Metallkunde, 77, 637 (1986).
150. B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, Borides, Silicides and Phosphides, Methuen, New York, 1965.
151. J. B. Kuzima, Kristalłochimija Boridow, Izd. Wyssza Szkoła, Lwów, 1983.
152. B. Rauschenbach, V. Heera, J. Less-Com. Metals, 117, 323, (1986).
153. E. Hassler, T. Lundström, L. -E. Tergenius, J. Less-Com. Metals, 67, 567 (1979).
154. L. -E. Tergenius, T. Lundström, J. Solid State Chem., 31, 361 (1980).
155. B. I. Noläng, L. -E. Tergenius, I. Westman, J. Less-Com. Metals, 82, 303 (1981).
156. P. D. Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa, 1964.
157. J. A. Awłokaszwili, F. N. Tawadze, G. F. Tawadze, D. N. Tsikaridze, D. L. Gabunia, K. P. Tsomaja, J. Less-Com. Metals, 67, 367 (1979).
158. B. Callmer, T. Lundström, J. Solid State Chem., 17, 165 (1976).
159. G. W. Samsonow, J. M. Gorjaczew, B. A. Kowienska, J. Less-Com. Metals, 47, 147 (1976).
160. R. B. Creel, S. L. Segel, R. J. Schoenberger, R. G. Barnes, D. R. Torgeson, J. Chem. Phys., 60, 2310, (1974).

161. E. J. D. Garba, R. L. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids*, 50, 101 (1989).
162. P. Mohn, D. G. Pettifor, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 2829 (1988).
163. P. Mohn, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 2841 (1988).
164. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, V. Cetina, A. Eugenio, *Theor. Chim. Acta*, 64, 41 (1983).
165. H. L. M. Bakker, W. Joss, R. Griessen, L. M. Huisman, H. Brodowsky, *Phys. Rev. B*, 31, 1729, (1985).
166. O. Johnson, D. J. Joyner, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 84, 542 (1980).
167. M. Mahnig, L. E. Toth, *Phys. Lett. A*, 32, 319 (1970).
168. A. Kohm, H. Merz, *Phys. Status Solidi B*, 61, 147 (1974).
169. L. Takacs, *Phys. Status Solidi A*, 56, 371 (1979).
170. W. D. Budozapow, L. P. Zielenin, L. S. Chemerinskaja, F. A. Sidorenko, P. W. Geld, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Nieorg. Matier.*, 9, 1447 (1973).
171. R. Naslain, w : *Boron and Refractory Borides*, V. I. Matkovich (red.), Springer-Verlag, Berlin, 1977, str. 139.
172. H. J. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 199 (1953).
173. H. J. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 215 (1953).
174. R. C. Wade, D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 14, 211 (1976).
175. R. C. Wade, *Chem. Ind.*, 5, 165 (1981).
176. N. N. Malcewa, V. S. Khain, *Borogidrid Natrija*, Nauka, Moskwa, 1985.
177. Y. Nakao, S. Fujishige, *J. Catalysis*, 68, 406 (1981).
178. M. H. Rei, L. L. Sheu, Y. Z. Chen, *Appl. Catal.*, 23, 281 (1986).
179. Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 75, 2027 (1979).
180. J. A. Schreifels, P. C. Maybury, W. E. Swartz Jr., *J. Org. Chem.*, 46, 1263 (1981).
181. G. Jannes, J. P. Puttemans, P. Vanderwegen, *Catal. Today*, 5, 265 (1989).

182. C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Org. Chem.*, 38, 2226 (1973).
183. R. C. Wade, *J. Mol. Catal.*, 18, 273 (1983).
184. A. Nose, T. Kudo, *Chem. Pharm. Bull.*, 37, 816 (1989).
185. T. W. Russell, D. M. Duncan, S. C. Hansen, *J. Org. Chem.*, 42, 551 (1977).
186. M. Periasamy, A. Devasagayaram, N. Satyanarayana, C. Narayana, *Synth. Commun.*, 19, 565 (1989).
187. W. Romanowski, *Roczniki Chem.*, 41, 423 (1967).
188. J. A. Schreifels, P. C. Maybury, W. E. Swartz Jr., *J. Catalysis*, 65, 195 (1980).
189. G. D. Franguljan, N. N. Malcewa, Z. K. Stierljadkina, B. D. Połkownikow, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, 2162 (1972).
190. W. M. Waruszczenko, B. D. Połkownikow, G. A. Bogdanowski, W. M. Akimow, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, 1662 (1972).
191. J. Stachurski, W. Palczewska, M. Cretti-Bujnowska, A. Jabłoński, Z. Karpiński, J. Sobczak, w : *Proc. 6th Int. Symp. Heter. Catal.*, 1, D. Szopow et al. (red.), Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1987, str. 187.
192. W. Palczewska, M. Cretti-Bujnowska, J. Pielaszek, J. Sobczak, J. Stachurski, w : *Proc. 9th Int. Congress Catal.*, 3, M. J. Phillips, M. Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, str. 1410.
193. D. G. Holah, I. M. Hoodless, A. N. Hughes, L. Sedor, *J. Catalysis*, 60, 148 (1979).
194. D. G. Holah, I. M. Hoodless, A. N. Hughes, L. Sedor, *J. Catalysis*, 72, 12 (1981).
195. T. Imanaka, Y. Nitta, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1134 (1973).
196. J. Giner, E. Rissman, *J. Catalysis*, 9, 115 (1967).
197. C. H. Bartholomew, R. M. Bowman, *Appl. Catal.*, 15, 59 (1985).
198. T. H. Cymbaluk, US Pat. 4 659 687 (1987); *Chem. Abstr.*, 107, 61006f (1987).
199. Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catalysis*, 74, 173 (1982).
200. J. G. Muchtarow, W. N. Odinkow, G. J. Iszmuratow, G. A. Tołstikow, *Nieftiechimija*, 18, 30 (1978).
201. T. H. Cymbaluk, J. D. Byers, M. M. Johnson, US Pat. 4 599 469 (1986); *Chem.*

- Abstr., 106,49594t (1987).
- 202.K.Sakakibara,Y.Arai,H.Oogawara, Jpn Pat.63 218 637 (1988); Chem.Abstr., 110,74822f (1989).
- 203.S.Pietrowa,E.Siimer,O.Eisen, Eesti NSV Tead.Akad.Toim., Keem.,37,180 (1988).
- 204.A.H.Uken,C.H.Bartholomew, J.Catalysis,65,402 (1980).
- 205.Y.Okamoto,E.Matsunaga,T.Imanaka,S.Teranishi, J.Catalysis,74,183 (1982).
- 206.N.W.Własenko,N.I.Ilczenko,G.I.Gołodiec, Kinet.Katal.,27,1341 (1986).
- 207.A.I.Charłamow, Kinet.Katal.,22,684, (1981).
- 208.Y.Nitta,T.Imanaka,S.Teranishi, Bull.Chem.Soc.Jpn,53,3154 (1980).
- 209.M.Kijima,Y.Nambu,T.Endo, Chem.Lett.,1851 (1985).
- 210.S.W.Heinzman,B.Gahem, J.Am.Chem.Soc.,104,6801 (1982).
- 211.J.Wang,C.H.Bartholomew,w : Proc.9th Int.Congress Catal.,2,
M.J.Phillips,M.Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa,
1988, str.813.
- 212.A.I.Charłamow,A.N.Rafał,T.I.Sieriebriakowa, Ukr.Chim.Žur.,47,1301 (1981).
- 213.A.N.Sofronkow,Ł.D.Skryliw, Izw.Wys.Uczieb.Zawied., Chim.Chim.Technoł., 23,118 (1980).
- 214.W.Palczewska,J.Sobczak, Zgłoszenie Patentowe P-288 938 (1991).
- 215.J.Tamaki,S.Nakayama,M.Yamamura,T.Imanaka, J.Mater.Sci,24,1582 (1989).
- 216.R.J.Benzie,D.Y.Waddan,P.A.B.Rodriguez, British Pat.1 361 279 (1974);
Chem.Abstr.,81,169217j (1974).
- 217.J.Tamaki,M.Yamamura,T.Imanaka, Bull.Chem.Soc.Jpn,61,1725 (1988).
- 218.T.Imanaka,J.Tamaki,H.Takagaki,w : Proc.9th Int.Congress Catal.,4,
M.J.Phillips,M.Ternan (red.), The Chemical Institute of Canada, Ottawa,
1988, str.1704.
- 219.J.Tamaki,S.Nakayama,M.Yamamura,T.Imanaka, Jpn Pat.01 61 433 (1989);
Chem.Abstr.,111,96714v (1989).

220. D.W. Sokolski, A.K. Żarmagambietowa, N.W. Anisimowa, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 30, 101 (1986).
221. N.W. Anisimowa, A.K. Żarmagambietowa, w : *Kataliticheskiye i adsorbcionnyje svojstwa mietalłow VIII grupy*, AN Kaz.SSR, Ałma-Ata, 1980, str.27.
222. T. Imanaka, J. Tamaki, S. Nakayama, *Jpn Pat.* 63 132 848 (1988); *Chem. Abstr.*, 109, 151950e (1988).
223. N. Suzuki, Y. Kaneko, T. Tsukanaka, T. Nomoto, Y. Ayaguchi, Y. Izawa, *Tetrahedron*, 41, 2387 (1985).
224. N. Suzuki, T. Tsukanaka, T. Nomoto, Y. Ayaguchi, Y. Izawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 515 (1983).
225. B. D. Połkownikow, O. M. Niefiedow, E. P. Mikos, N. N. Nowickaja, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, 1240 (1968).
226. D.W. Sokolski, N.W. Anisimowa, A.K. Żarmagambietowa, *Izw. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Chim.*, 27, 67 (1977).
227. W. M. Waruszczenko, B. D. Połkownikow, G. A. Bogdanowski, w : *Katal. Reakt. w źidkoj fazie*, D.W. Sokolski et al. (red.), Nauka, Ałma-Ata, 1972, str.162.
228. D. R. Kahn, E. E. Petersen, G. A. Somorjai, *J. Catalysis*, 34, 294 (1974).
229. B. A. Sexton, G. A. Somorjai, *J. Catalysis*, 46, 167 (1977).
230. D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. T. Yates, *J. Catalysis*, 63, 226 (1980).
231. D. W. Goodman, J. E. Houston, *Science*, 236, 403 (1987).
232. G. A. Somorjai, *Science*, 227, 902 (1985).
233. D. Briggs, M. P. Seah (red.), *Practical Surface Analysis*, 1, Wiley & Sons, Salle+Sauerl nder, Chichester, Aarau, 1990.
234. M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie, J. F. Tyson, *Auger Electron Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, 1984.
235. M. A. van Hove, W. H. Weinberg, C-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction : Experiment, Theory and Structural Determination*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.

236. S. Mróz, *Dyfrakcja powolnych elektronów*, Wyd. Uniw. Wrocław., Wrocław, 1981.
237. D. Menzel, w : *Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV*, R. Vanselow, R. Howe (red.), Springer-Verlag, Berlin, 1982, str. 389.
238. G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions : Surfaces*, Cornell University, Ithaca, New York, 1981.
239. J. C. Tracy, P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.*, 51, 4852 (1969).
240. I. Ratajczykowa, *J. Vacuum Sci. Technol.*, A1, 1512 (1983).
241. J. C. Hamilton, J. M. Blakely, *Surface Sci.*, 91, 199 (1980).
242. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surface Sci.*, 65, 245 (1977).
243. J. L. Grant, T. B. Fryberger, P. C. Stair, *Surface Sci.*, 159, 333 (1985).
244. G. E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy, Reference Manual*, Plenum Press, New York, London, 1979.
245. P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, N. C. MacDonald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Ind., Edina, Minnesota, 1972.
246. N. J. Taylor, *Rev. Sci. Instrum.*, 40, 792 (1969).
247. P. M. Hall, J. M. Morabito, D. K. Conley, *Surface Sci.*, 61, 1 (1977).
248. W. Palczewska, I. Szymerska, I. Ratajczykowa, M. Lipski, w : *Proc. 4th Int. Conf. Solid Surf. and 3rd Eur. Conf. Surf. Sci.*, 1, D. A. Degras, M. Costa (red.), Suppl. Le Vide, les Couches Minces (201), Cannes, 1980, str. 407.
249. Y. Fujinaga, *Surface Sci.*, 64, 751 (1977).
250. G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott, *J. Phys. D.*, 11, 23 (1978).
251. S. Tougaard, P. Sigmund, *Phys. Rev.*, B25, 4452 (1982).
252. V. M. Dwyer, J. A. D. Matthew, *Surface Sci.*, 143, 57 (1984).
253. A. Jabłoński, H. Ebel, *Surface Interface Anal.*, 6, 21 (1984).
254. A. L. Tofterup, *Surface Sci.*, 167, 70 (1986).
255. A. Jabłoński, *Surface Sci.*, 188, 164 (1987).
256. A. Jabłoński, B. Lesiak, H. Ebel, M. F. Ebel, *Surface Interface Anal.*, 12, 87

- (1988).
257. A. Jabłoński, *Surface Interface Anal.*, 14, 569 (1989).
258. A. Jabłoński, *Quantitative Analysis of Solid Surfaces by Auger Electron Spectroscopy*, Wyd. Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, 1982; oraz odnośniki tam zawarte.
259. N. F. Mott, H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Clarendon Press, Oxford, 1965.
260. F. Calogero, *Variable Phase Approach to Potential Scattering*, Academic Press, New York, 1967.
261. M. P. Seah, W. A. Dench, *Surface Interface Anal.*, 1, 2 (1979).
262. J. -P. Biberian, G. A. Somorjai, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 16, 2073 (1979).
263. G. A. Somorjai, M. A. van Hove, *Structure and Bonding*, 38, 51 (1979).
264. A. Rolland, J. Bernardini, M. G. Barthes-Labrousse, *Surface Sci.*, 143, 579 (1984).
265. K. Takayanagi, D. M. Kolb, K. Kambe, G. Lehmpfuhl, *Surface Sci.*, 100, 407 (1980).
266. J. -P. Biberian, *Surface Sci.*, 74, 437 (1978).
267. M. G. Barthes, G. E. Rhead, *Surface Sci.*, 80, 421 (1979).
268. G. A. Praline, N. Pacia, J. J. Ehrhardt, A. Cassuto, J. P. Langeron, *Surface Sci.*, 105, 289 (1981).
269. G. E. Gdowski, T. E. Felter, R. H. Stulen, *Surface Sci.*, 181, L147 (1987).
270. H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, *Surface Sci.*, 41, 435 (1974).
271. M. P. Kiskinowa, G. M. Bliznakow, *Surface Sci.*, 123, 61 (1982).
272. G. E. Gdowski, T. E. Felter, *J. Vacuum Sci. Technol.*, A4, 1409 (1986).
273. I. Ratajczykowa, *Surface Sci.*, 172, 691 (1986).
274. I. Ratajczykowa, w : *Proc. 4th Int. Conf. Solid Surf. and 3rd Eur. Conf. Surf. Sci.*, 1, D. A. Degras, M. Costa (red.), Suppl. Le Vide, les Couches Minces (201), Cannes, 1980, str. 513.
275. R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, *Surface Sci.*, 99, 320 (1980).
276. M. P. Kiskinowa, G. M. Bliznakow, L. Surnew, *Surface Sci.*, 94, 169 (1980).

277. I. Ratajczykowa, I. Szymerska, w : Proc. 5th Int. Symp. Heter. Catal., 2,
D. Szopow et al. (red.), Publishing House of the Bulgarian Academy of
Sciences, Sofia, 1983, str. 413.
278. W. T. Tysoe, G. L. Nyberg, R. M. Lambert, Surface Sci., 135, 128 (1983).
279. J. A. Gates, L. L. Kesmodel, J. Chem. Phys., 76, 4281 (1982).
280. J. A. Gates, L. L. Kesmodel, Surface Sci., 124, 68 (1983).
281. L. L. Kesmodel, G. D. Waddill, J. A. Gates, Surface Sci., 138, 464 (1984).
282. I. Ratajczykowa, I. Szymerska, Chem. Phys. Lett., 96, 243 (1983).
283. I. Szymerska, I. Ratajczykowa, w : Proc. 1st Eur. Conf. Surf. Sci.,
B. Feuerbacher et al. (red.), Nederlands Tijdschrift Voor
Vacuumtechniek, 16, 135 (1978).
284. D. R. Lloyd, F. P. Netzer, Surface Sci., 129, L249 (1983).
285. L. L. Kesmodel, J. A. Gates, Surface Sci., 111, L747 (1981).
286. A. Jabłoński, M. Krawczyk, B. Lesiak, J. Electron Spectrosc. Related Phenom.,
46, 131 (1988).
287. T. B. Fryberger, J. L. Grant, P. C. Stair, Langmuir, 3, 1015 (1987).
288. T. B. Fryberger, J. L. Grant, P. C. Stair, J. Vac. Sci. Technol., A5, 858 (1987).
289. D. J. Joyner, D. M. Hercules, J. Chem. Phys., 72, 1095 (1980).
290. J. W. Rogers, Jr., M. L. Knotek, Appl. Surface Sci., 13, 352 (1982).
291. G. Hanke, K. Muller, Surface Sci., 151/152, 902 (1985).
292. S. Semancik, G. L. Haller, J. T. Yates, Jr., Appl. Surface Sci., 10, 546 (1982).
293. J. Kiss, F. Solymosi, Surface Sci., 177, 191 (1986).
294. J. Kiss, K. Révész, F. Solymosi, Appl. Surface Sci., 37, 95 (1989).
295. C. T. Campbell, D. C. Foyt, J. M. White, J. Phys. Chem., 81, 491 (1977).
296. S. J. Thomson, G. Webb, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 526 (1976).
297. M. Peuckert, J. Phys. Chem., 89, 2481 (1985).
298. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London,
1956.
299. A. N. Morozow, J. A. Agiejew, Izv. Akad. Nauk SSSR, Mietał., 111 (1971).

300. J. Perdereau, I. Szymerska, *Surface Sci.*, 32, 247 (1972).
301. F. L. Williams, D. Nason, *Surface Sci.*, 45, 377 (1974).
302. M. Lipski, I. Szymerska, W. Palczewska, w : *Proc. 3rd Int. Symp. Heter. Catal.*, 1, D. Szopow et al. (red.), Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1975, str. 165.
303. M. Lipski, N. B. Bajutin, W. I. Sawczenko, W. Palczewska, *Pol. J. Chem.*, 53, 1377 (1979).
304. T. P. Fehlner, w : *Boron Hydride Chemistry*, E. L. Muetterties (red.), Academic Press, New York, 1975, str. 175.
305. P. S. Ganguli, H. A. McGee, Jr., *J. Chem. Phys.*, 50, 4658 (1969).
306. J. F. Stanton, R. J. Bartlett, W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, 138, 525 (1987).
307. M. L. McKee, *J. Phys. Chem.*, 94, 435 (1990).
308. A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemists Companion, A Handbook of Practical Data, Techniques and References*, Wiley & Sons, New York, 1972.
309. R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, 1971.
310. G. E. Mitchell, M. A. Henderson, J. M. White, *Surface Sci.*, 191, 425 (1987).
311. I. M. Campbell, *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, London, 1988, str. 19.
312. J. Tamaki, H. Takagaki, T. Imanaka, *J. Catalysis*, 108, 256 (1987).
313. I. Szymerska, M. Lipski, *J. Catalysis*, 41, 197 (1976).
314. J. C. M. Harberts, A. F. Bourgonje, J. J. Stephan, V. Ponec, *J. Catalysis*, 47, 92 (1977).
315. A. F. Carley, S. Rassias, M. W. Roberts, *J. Chem. Res., Synop.*, 208 (1979).
316. I. Kamiya, T. Hashizume, A. Sakai, T. Sakurai, H. W. Pickering, *J. Phys., Colloq.*, C7, 195 (1986).
317. B. deB. Darwent, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., No. 31* (1971).
318. F. Solymosi, J. Kiss, *Surface Sci.*, 149, 17 (1985).
319. S. Mroczkowski, D. Lichtman, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 1860 (1985).

320. S. Ichimura, R. Shimizu, *Surface Sci.*, 112, 386 (1981).
321. A. Jabłoński, *Surface Sci.*, 151, 166 (1985).
322. J. Henrion, G. E. Rhead, *Surface Sci.*, 29, 20 (1972).
323. J. Perdereau, J. -P. Biberian, G. E. Rhead, *J. Phys. F (Metal Phys.)*, 4, 798 (1974).
324. R. E. Hendershot, R. S. Hansen, *J. Catalysis*, 98, 150 (1986).
325. B. Imelik et al. (red.), *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
326. T. Paryjczak, S. Karski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 14, 307 (1980).
327. Z. Paal, G. Loose, G. Weinberg, M. Rebholz, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, 6, 301 (1990).
328. N. R. M. Sassen, A. J. den Hartog, F. Jongorius, J. F. M. Aarts, V. Ponec, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87 (1989).
329. L. -G. Petersson, H. M. Danneun, I. Lundström, *Surface Sci.*, 161, 77 (1985).
330. L. -G. Petersson, H. Danneun, J. Fogelberg, I. Lundström, *Appl. Surface Sci.*, 27, 275 (1986).
331. J. K. Norskov, S. Holloway, N. D. Lang, *Surface Sci.*, 137, 65 (1984).
332. N. D. Lang, S. Holloway, J. K. Norskov, *Surface Sci.*, 150, 24 (1985).
333. A. J. den Hartog, M. Deng, F. Jongorius, V. Ponec, *J. Mol. Catal.*, 60, 99 (1990).
334. S. Hub, R. Touroude, *J. Catalysis*, 114, 411 (1988).
335. G. N. van Wyk, W. D. Roos, *Appl. Surface Sci.*, 26, 317 (1986).
336. S. A. Miller, *Acetylene, its Properties, Manufacture and Uses*, 2, Ernest Benn Ltd., London, 1966, str. 14.
337. A. S. Al Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 73, 195, 632 (1977);
ibid., 74, 1900 (1978).
338. G. C. Battiston, L. Dalloro, G. R. Tauszik, *Appl. Catal.*, 2, 1 (1982).
339. A. Borodziński, R. Duś, R. Frańk, A. Janko, W. Palczewska, w : *Proc. 6th Int. Congress Catal.*, 1, G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins (red.), The Chemical Society, London, 1977, str. 150.

340. W. Palczewska, *Adv. Catal.*, 24, 245 (1975).
341. J. Zieliński, A. Borodziński, *Appl. Catal.*, 13, 305 (1985).
342. U. Seip, M.-C. Tsai, J. Küppers, G. Ertl, *Surface Sci.*, 147, 65 (1984).
343. P. Jakob, A. Cassuto, D. Menzel, *Surface Sci.*, 187, 407 (1987).
344. T. E. Felter, W. H. Weinberg, *Surface Sci.*, 103, 265 (1981).
345. F. Zaera, R. B. Hall, *J. Phys. Chem.*, 91, 4318 (1987).
346. R. Yu, T. Gustafsson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 814 (1987).
347. P. C. Stair, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 66, 2036 (1977).
348. A. K. Bhattacharya, M. A. Chesters, *Surface Sci.*, 186, 279 (1987).



B 293/92

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.293/1992



7000000001488