

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk

Rozprawa doktorska

MODELOWE METALICZNE I BIMETALICZNE
KATALIZATORY NA POWIERZCHNIACH
MONOKRYSTALICZNYCH

Ewa Madej

Promotor: prof. dr hab. Józef Korecki

KRAKÓW 2012



Badania wykonano w ramach projektu TEAM „ Atomic and molecular level devising of functional nanostructures for magnetic and catalytic applications” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej - Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Pragnę serdecznie podziękować

Panu prof. dr hab. Józefowi Koreckiemu za przyjęcie mnie do zespołu i podjęcie się opieki nad moją pracą, za wskazówki i cenne rady udzielane mi na każdym etapie jej powstawania oraz wysiłek włożony w jej sprawdzenie.

Pani dr Nice Spiridis za udzielone wsparcie i niezastąpioną pomoc szczególnie w pracy eksperymentalnej.

Dziękuję również wszystkim współpracownikom za wsparcie oraz przyjazną atmosferę w pracy. Szczególne podziękowania kieruję do dr Roberta Sochy za owocne dyskusje i rady, których mi udzielił.

Ewa Madej

Spis treści

Wykaz skrótów	3
1. Wstęp.....	4
2. Modelowe katalizatory	7
2.1. Kryształy metaliczne.....	8
2.2. Metaliczne nanocząstki na podłożu monokrystalicznym.....	9
2.2.1. Monokrystaliczne podłoże TiO_2	9
2.2.2. Nukleacja i wzrost złota	14
2.2.3. Źródła aktywności katalitycznej układu Au/tlenek	19
2.2.4. Wpływ wygrzewania oraz temperatury preparatyki na układ Au/ TiO_2	23
2.3. Katalizatory bimetaliczne	27
3. Cel pracy	32
4. Opis układu eksperymentalnego	34
5. Przygotowanie podłoża i synteza badanych układów	37
6. Metodyka wykonania pomiarów i analizy wyników.....	40
6.1. STM.....	40
6.2. XPS.....	47
6.3. TPD	59
7. Adsorpcja Au na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$	61
7.1. Nukleacja złota w temperaturze pokojowej	61
7.2. Wpływ temperatury preparatyki na wzrost złota	63
8. Adsorpcja Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$	68
8.1. Nukleacja i wzrost żelaza w temperaturze pokojowej	68
8.2. Stabilność temperaturowa nanocząstek żelaza	76
9. Bimetaliczne cząstki Au - Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$	88
9.1. Wpływ prekursora Fe na adsorpcję złota	88
9.2. Stabilność temperaturowa bimetalicznych klastrów Au - Fe w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza	98
9.3. Wpływ kolejności osadzania na właściwości bimetalicznych klastrów Au - Fe ...	106
10. Badania temperaturowo programowanej desorpcji (TPD)	115
11. Podsumowanie.....	121
12. Bibliografia	124

Wykaz skrótów

AES	(Auger Electron Spectroscopy) spektroskopia elektronów Auger
AFM	(Atomic Force Microscopy) mikroskop sił atomowych
BE	(binding energy) energia wiązania elektronów
DFT	(Density functional theory) teoria funkcjonału gęstości
HPSTM	(High Pressure Scanning Tunneling Microscopy) wysokociśnieniowy skaningowy mikroskop tunelowy
HPXPS	(High Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy) wysokociśnieniową spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X
HRTEM	(High Resolution Transmission Electron Microscopy) Wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop transmisyjny
L	Langmuir ($1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$)
LEED	(Low Energy Electron Diffraction) dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów
LEIS	(Low Energy Ion Scattering Spectroscopy) spektroskopia niskoenergetycznych jonów rozproszonych
MBE	(Molecular Beam Epitaxy) epitaksja z wiązki molekularnej
ML	(monolayer) warstwa atomowa
QCM	(Quartz Crystal Microbalance) waga kwarcowa
RT	temperatura pokojowa
SEM	(Scanning Electron Microscopy) Elektronowy mikroskop skaningowy
SPIP	(Scanning Probe Image Processor)
STM	(Scanning Tunneling Microscopy) skaningowy mikroskop tunelowy
SXPS	(Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy) spektroskopia fotoelektronów wzbudzana miękkim promieniowaniem X
TEM	(Transmission Electron Microscopy) Elektronowy mikroskop transmisyjny
TOF	(turnover frequency) liczba przekształceń lub cząstek reagujących na dostępnym centrum aktywnym w jednostce czasu
TPD	temperaturowo programowana desorpcja
UHV	(ultrahigh vacuum) ultra wysoka próżnia
UPS	(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) spektroskopia fotoelektronów wzbudzana promieniowaniem ultrafioletowym
WGS	(water gas shift reaction) reakcja konwersji gazu wodnego
XPS	(X-ray Photoelectron Spectroscopy) spektroskopia fotoelektronów wzbudzana promieniowaniem X

1. Wstęp

Pod koniec XX wieku Masatake Haruta poczynił ważne dla katalizy heterogenicznej odkrycie. Stwierdził on, że złoto, które w formie litej jest nieaktywne katalitycznie, staje się aktywne po rozdrobnieniu do rozmiarów nanometrowych i osadzeniu na powierzchni tlenków metali, takich jak Ti, Fe, Si czy Ce [1,2]. Katalizatory zawierające nanocząstki złota charakteryzują się wysoką aktywnością w wielu ważnych reakcjach chemicznych, między innymi w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO, nawet w temperaturze niższej niż temperatura pokojowa [2,3]. Katalizatory tego typu znalazły zastosowanie w reakcji selektywnego utleniania tlenku węgla znajdującego się w mieszaninie z przemysłowym wodorem. Wodór służy jako paliwo w nowych źródłach energii, w ogniwach paliwowych, w których nawet śladowe ilości CO zatrują elektrody ogniwa i znacznie obniżają wydajność ich pracy.

Katalizatory typu nanocząstki Au/nośnik tlenkowy mogą zostać zastosowane w ochronie środowiska do oczyszczania gazów wylotowych z silników samochodowych lub zakładów przemysłowych, ponieważ utleniają dwutlenek węgla i węglowodory [4] oraz redukują tlenki azotu [5,6]. Degradują toksyczne substancje takie jak dioksyny [7], siarczki [8] czy ozon [9], dzięki czemu mogą być zastosowane w usuwaniu lotnych zanieczyszczeń środowiska. Pod ich wpływem całkowitemu utlenieniu ulegają związki organiczne w roztworach wodnych np. w ściekach.

Przykładem komercyjnego zastosowania katalizatora zawierającego złoto jest proces produkcji octanu winylu [10]. Katalizator ten może być wykorzystany przy produkcji chlorku winylu [11] lub syntezy nadtlenu wodoru bezpośrednio z H_2 i O_2 [12]. Niezwykle ważne jest ich zastosowanie w konwersji gazu wodnego w tzw. reakcji WGS (water gas shift reaction) [13-15]. Prowadzone są również badania cienkich filmów TiO_2 dotowanych nanocząstkami złota [16] oraz nanocząstek Au osadzanych na tlenkach żelaza [17], które mogą być stosowane jako sensory gazów takich jak CO i H_2 . Katalizatory zawierające nanocząstki Au, poza niską temperaturą reakcji, mają jeszcze jedną zaletę, jaką jest niższa cena złota w porównaniu do ceny platyny, najbardziej rozpowszechnionego metalu szlachetnego stosowanego jako katalizator.

Mimo intensywnych badań mechanizm działania tego katalizatora nie jest do końca wyjaśniony. Wiadomo, że istotny wpływ na aktywność katalityczną cząstek złota ma ich

rozmiar, co odróżnia je od katalizatorów opartych na metalach przejściowych, takich jak Pt czy Pd, które zachowują swoje właściwości katalityczne nawet, gdy występują w postaci litego monokryształu. Dla cząstek złota o średnicy 3 - 4 nm obserwowane jest wyraźne maksimum aktywności katalitycznej [18]. Z drugiej strony badania prowadzone na układach modelowych [19] pokazały, że najwyższą aktywność mają klastery o wysokości 2 warstw atomowych (ML). Znaczenie okazuje się mieć rodzaj zastosowanego nośnika i warunki preparatyki. Postuluje się również, że za aktywność w reakcji utleniania CO może być odpowiedzialna granica międzyfazowa złoto - podłoże [20]. Zaobserwowano występowanie różnych, pod względem stopnia utlenienia, form złota [21]. Mimo licznych badań, do tej pory nie udało się stwierdzić, która forma złota jest formą aktywną katalitycznie. Rozważana jest rola wakancji tlenowych w nośniku, nie tylko jako potencjalnych centrów lokalizacji cząstek Au, ale również jako centrów aktywacji cząsteczki O₂ [22].

Pewną wadą katalizatorów typu nano-Au/tlenek jest ich niska stabilność czasowa oraz wrażliwość na temperaturę. Niezwykle ważne jest więc określenie wpływu obróbki termicznej i atmosfery, w której się ona odbywa na morfologię i strukturę elektronową katalizatora oraz stwierdzenie, czy i jakim zmianom ulega katalizator w warunkach pracy. Katalizatory rzeczywiste często pracują w podwyższonej temperaturze i ważne jest aby złoto w tej temperaturze nie ulegało aglomeracji, a katalizator nie tracił swoich właściwości katalitycznych. Rozwiązaniem problemu niskiej stabilności temperaturowej może być dodanie do układu drugiego metalu. Powinien on stanowić centrum nukleacji dla złota, stabilizować je na powierzchni tlenku oraz zabezpieczać przed koalescencją w czasie wygrzewania, a tym samym zapobiegać utracie aktywności katalitycznej. Dodatkowym, istotnym argumentem przemawiającym za stosowaniem układów bardziej złożonych jest to, że fizykochemiczne właściwości materiałów bimetalicznych różnią się od właściwości ich monometalicznych składników [23]. Połączenie dwóch metali w jednej nanocząstce wywołuje zmiany ich właściwości elektronowych [24]. Przeniesienie ładunku między metalami w cząstce bimetalicznej może korzystnie wpłynąć na zmianę energii wiązania adsorbentu, a co za tym idzie na zmianę właściwości katalitycznych. Optymalizacja aktywności katalitycznej może być osiągnięta poprzez zmiany składu katalizatora bimetalicznego, dlatego też bardzo ważny jest odpowiedni dobór metali.

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu promotora w formie metalicznego żelaza na właściwości fizykochemiczne modelowego katalizatora Au/TiO₂(110). Badane układy bimetaliczne zostały scharakteryzowane metodami powierzchniowymi, takimi jak skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) i spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych

promieniowaniem X (XPS). Natomiast badania techniką termo-programowanej desorpcji (TPD) po adsorpcji cząsteczek CO pozwoliły na określenie mocy centrów adsorpcyjnych i potencjalnych właściwości katalitycznych wytworzonych modelowych katalizatorów.

Niniejsza praca składa się z 12 rozdziałów. W rozdziale 2 zawarty jest przegląd literaturowych informacji dotyczących modelowych katalizatorów ze szczególnym uwzględnieniem katalizatorów opartych na nanocząstkach złota osadzonych na monokrystalicznym nośniku TiO_2 . Rozdział ten zawiera również krótki opis układów bimetalicznych. W rozdziale trzecim sprecyzowany został cel pracy. W rozdziałach 4 i 5 znajduje się szczegółowy opis układu eksperymentalnego, sposobu przygotowania podłoża oraz syntezy badanych układów. Rozdział 6 obejmuje opis metodyki wykonywania pomiarów oraz analizy uzyskanych wyników. W kolejnych rozdziałach opisano wyniki prowadzonych badań. Rozdział 7 zawiera opis nukleacji złota na $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej oraz wpływ temperatury podłoża na wzrost złota. W rozdziale 8 przedstawione zostały wyniki badań nukleacji i wzrostu żelaza na powierzchni rutyłu oraz stabilności temperaturowej nanocząstek żelaza. Rozdział 9 dotyczy analizy układów bimetalicznych zawierających złoto i żelazo. W rozdziale tym opisany został wpływ ilości żelaza na adsorpcję złota oraz stabilność temperaturowa bimetalicznych klasterów Au - Fe. W wyniku tych badań wybrano optymalną ilość żelaza najlepiej stabilizującą złoto na powierzchni TiO_2 . Dla tej ilości żelaza wykonano badania układu bimetalicznego Au - Fe dla różnej kolejności nanoszenia metali. W rozdziale 10 opisane zostały badania modelowych katalizatorów przeprowadzone techniką temperaturowo programowanej desorpcji (TPD). Rozdział 11 stanowi podsumowanie uzyskanych wyników.

2. Modelowe katalizatory

Aktywność katalityczna i selektywność to dwa najważniejsze wyznaczniki charakteryzujące zarówno katalizatory homogeniczne jak i heterogeniczne. Katalizatory są modyfikowane w taki sposób, aby osiągnęły jak najwyższą aktywność i 100% selektywność dla wybranych reakcji chemicznych. Dla osiągnięcia tego celu bardzo ważne jest zrozumienie procesów zachodzących w katalizatorach w skali atomowej. Pełne zrozumienie mechanizmów działania katalizatorów rzeczywistych jest trudne ze względu na różnorodność ich morfologii i obecność różnych, potencjalnie aktywnych miejsc na powierzchni. Wytwarzanie oraz badanie układów mniej skomplikowanych pod względem struktury, tzw. katalizatorów modelowych, ma na celu zrozumienie mechanizmu działania katalizatorów rzeczywistych. Pierwszy modelowy katalizator zaproponował Langmuir [25] jako płaską, metaliczną powierzchnię, która w późniejszych latach została zmodyfikowana do warstwy metalu lub stopu metali naporowanej na podłożu takim, jak np. szkło [26]. Zaletą takich warstw była ich duża czystość i dająca się w łatwy sposób zmierzyć powierzchnia. Były one jednak polikrystaliczne, przez co nie miały dobrze zdefiniowanej struktury i orientacji powierzchni.

W latach 1964 - 1973 nastąpił ogromny postęp w technologii próżniowej [27]. Dzięki wykorzystaniu metalowych układów ultra wysokiej próżni (UHV) stosunkowo łatwe stało się uzyskiwanie ciśnień rzędu 10^{-9} mbar i niższych, co pozwala na wytwarzanie oraz utrzymanie stabilnych i atomowo czystych powierzchni próbki przez godzinę i dłużej. W tym samym czasie dużym osiągnięciem w dziedzinie fizyki było zrozumienie oddziaływań elektronów z powierzchnią ciał stałych. Czynniki te przyczyniły się do intensywnego rozwoju, bardzo prężnej dziś dziedziny nauki, jaką jest nauka o powierzchni. Na przełomie lat 60 i 70 XX w. rozwinęła się technika dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) pozwalająca na określenie nie tylko struktury czystej powierzchni, ale również jej zmian pod wpływem zaadsorbowanych gazów. Natomiast Palmberg i Rhodin w 1968 r. pokazali powierzchniową czułość spektroskopii elektronów Augera [28], dzięki czemu w ciągu kilku lat stała się ona fundamentalną metodą badania składu powierzchni.

Wykorzystując te osiągnięcia Gabor Somorjai zbudował jeden z pierwszych systemów UHV do badań katalitycznych, w którym zaimplementowane były takie techniki pomiarowe jak LEED czy spektroskopia Augera [29]. Innowacją była opracowana przez Somorjai'a

metoda przenoszenia próbek bez kontaktu z zanieczyszczeniami zewnętrznymi. W systemie tym możliwy był transfer pomiędzy komorą UHV a przyległą do niej komorą przystosowaną do mierzenia szybkości reakcji katalitycznej pod ciśnieniem z zakresu od 10^3 mbara do 10^5 mbara. Rozwój technologii UHV oraz nauki o powierzchni, w połączeniu z badaniami modelowych katalizatorów, dostarczyły katalizie bardzo ważnych informacji o zależności pomiędzy składem i strukturą katalizatorów a ich właściwościami katalitycznymi, a także o tym jak wygląda powierzchnia katalizatora przed i po reakcji.

W 1982 roku Binnig i Rohrer skonstruowali pierwszy skaningowy mikroskop tunelowy (STM) [30] i tym samym zapoczątkowali nową erę w nauce o powierzchni, a mianowicie erę obrazowania powierzchni w skali atomowej. Wiek XXI przyniósł wiele innowacji technologicznych takich jak wysokociśnieniowy skaningowy mikroskop tunelowy (HPSTM) [31] czy wysokociśnieniową spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (HPXPS) [32], dzięki którym możliwe stało się badanie procesów, które nie mogły być badane w warunkach UHV, takich jak korozja, utlenianie lub obserwowanie zmian zachodzących na powierzchni katalizatora w czasie przebiegu reakcji chemicznej.

2.1. Kryształy metaliczne

Metaliczne monokryształy są prototypem modelowych katalizatorów ze względu na ich dobrze zdefiniowaną strukturę. Mają one również wiele innych zalet, między innymi odznaczają się wysoką czystością, mogą być polerowane tak, aby wyeksponowane były różne płaszczyzny krystalograficzne, dostępne są monokryształy wielu różnych metali. Powierzchnia monokryształu nadaje się do badań wieloma metodami, na przykład spektroskopowymi, takimi jak XPS czy spektroskopia elektronów Auger'a oraz metodami obrazowania powierzchni (np. STM, AFM). Możliwe są również badania adsorpcji i desorpcji gazów z powierzchni monokrystalicznych, np. metodą TPD. Ponadto powierzchnia metalicznych kryształów może być dotowana promotorami w postaci naporowywanych na powierzchnię nanocząstek. Dzięki temu możliwe jest badanie oddziaływań promotor - metaliczny katalizator bez konieczności uwzględniania oddziaływań promotor - podłoże występujących w katalizatorach rzeczywistych.

Zaletą powierzchni metalicznych monokryształów jest wysoka symetria ich struktury i mała (jeśli zaniedbać rekonstrukcję) komórka elementarna, co pozwala na przeprowadzenie stosunkowo prostych obliczeń teoretycznych pokazujących różnice w reaktywności dla różnych powierzchni metalicznych. Dzięki monokrystalicznym, modelowym katalizatorom

możliwe stało się pokazanie zależności pomiędzy aktywnością katalityczną a strukturą powierzchni [33].

Praca z modelowymi katalizatorami w postaci próbek monokrystalicznych ma również kilka niedogodności takich jak np. brak nośnika, przez co nie mogą być badane oddziaływania metal - podłoże. Monokryształy trudno jest wykorzystać do badania efektów, takich jak dezaktywacja, które wymagają długotrwałych eksperymentów w systemie przepływowym. Nie są one dobrze dostosowane do badań kinetyki reakcji, które wymagają zmiany stężeń reagentów, produktów i innych czynników [34]. Poza tym na metalicznych próbkach monokrystalicznych niemożliwe jest badanie efektów rozmiarowych. Monokryształ nie odzwierciedla właściwości cząstek charakteryzujących się średnicą kilku nanometrów. W związku z istnieniem tych wad naukowcy zaczęli badać inne rodzaje katalizatorów modelowych lepiej przybliżających katalizatory rzeczywiste.

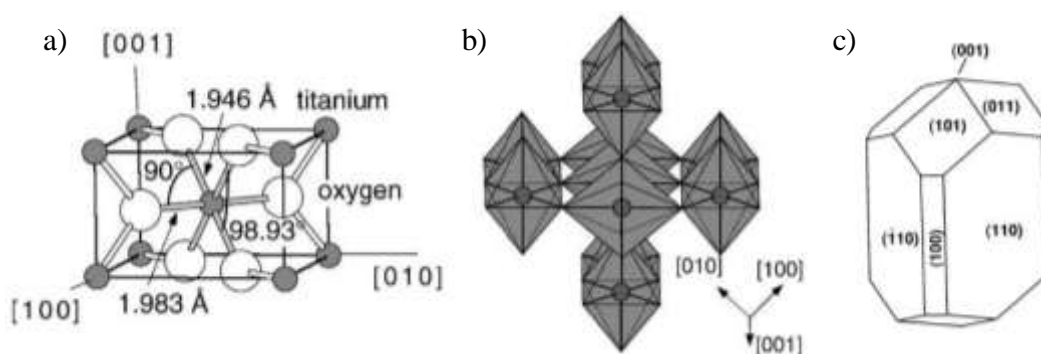
2.2. Metaliczne nanocząstki na podłożu monokrystalicznym

Innym przykładem modelowych katalizatorów, bardziej zbliżonym do katalizatorów rzeczywistych, są nanocząstki z aktywnego katalitycznie metalu osadzone na podłożu tlenkowym. Katalizatory tego typu doskonale naśladują katalizatory rzeczywiste. Do ich badania można stosować nowoczesne metody analizy powierzchni, które w zestawieniu z pomiarami reakcji wysokociśnieniowych in situ dostarczają informacji na temat struktury oraz aktywności katalitycznej metalicznych klasterów. Jako przykład modelowego katalizatora, blisko związanego z tematyką pracy, omówiony jest poniżej układ Au/TiO₂. Kryształ TiO₂ jest doskonałym podłożem do badań powierzchniowych, ponieważ w czasie wygrzewania w warunkach UHV redukuje się i staje się przewodzący. Przewodząca powierzchnia jest niezbędna np. do pomiarów STM, dzięki którym możemy uzyskać bardzo dużo informacji na temat nukleacji i wzrostu złota, a także o stabilności temperaturowej lub o stanie powierzchni po reakcji katalitycznej.

2.2.1. Monokrystaliczne podłoże TiO₂

Ditlenek tytanu stał się modelowym systemem wybieranym do badań, przede wszystkim ze względu na różnorodność możliwych zastosowań. W 1972 r. Fujishima pokazał, że na elektrodzie TiO₂ zachodzi rozszczepienie wody pod wpływem światła słonecznego [35]. Ditlenek tytanu jest używany w procesie oczyszczania ścieków [36], jako

dodatek do farb i powłok samoczyszczących [37], ponieważ wykazuje właściwości antybakteryjne [38], a na powierzchni TiO_2 zachodzi proces foto-wspomaganej degradacji zanieczyszczeń organicznych. Inną właściwością TiO_2 wykorzystywaną w powłokach samoczyszczących jest to, że powierzchnia TiO_2 staje się hydrofilowa podczas naświetlania promieniami UV [39]. Indukowana konwersja powierzchni z hydrofobowej na hydrofilową została wykorzystana komercyjnie do produkcji samoczyszczących się szyb [40]. Dytlenek tytanu znalazł szerokie zastosowanie w katalizie heterogenicznej, jako podłoże dla katalizatorów metalicznych. Istotną motywacją do badań TiO_2 stała się praca Haruty [1], w której autor opisał katalityczne właściwości nanocząstek złota osadzonych na powierzchni TiO_2 . Kolejną zaletą TiO_2 , poza szerokim wachlarzem zastosowań, jest fakt, że jego powierzchnia jest stosunkowo łatwa do obróbki w warunkach UHV, co sprawia, że modelowy układ, jakim jest ditlenek tytanu, może być badany wieloma technikami eksperymentalnymi fizyki powierzchni.

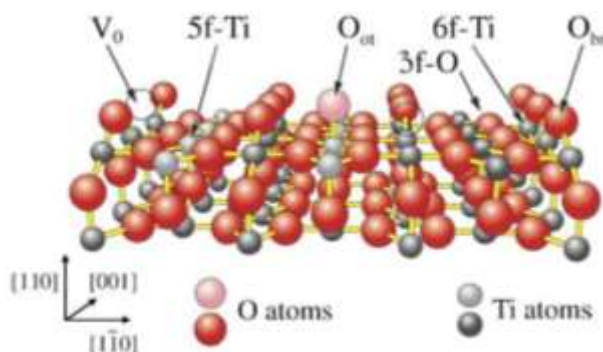


Rys. 2.2.1.1 Struktura krystaliczna rutilu, a) tetragonalna komórka elementarna o wymiarach $a = b = 4,587 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$, b) wzajemne ułożenie względem siebie oktaedrów tlenowych [41], c) równowagowy kształt kryształu rutilu [42].

Najbardziej popularnymi odmianami polimorficznymi ditlenku tytanu są rutil, anataz i brukit. Spośród wymienionych trzech struktur rutil jest najtrwalszą termodynamicznie odmianą TiO_2 . Na rys. 2.2.1.1 a) znajduje się komórka elementarna kryształu rutilu. Podstawową jednostką tworzącą strukturę rutilu są odkształcone oktaedry złożone z centralnego atomu tytanu otoczonego sześcioma atomami tlenu (rys. 2.2.1.1 b) [41]. Z konstrukcji Wulff'a wynika, że powierzchnia (110) jest najbardziej stabilną powierzchnią TiO_2 [42], co determinuje równowagowy kształt rutilu (rys. 2.2.1.1 c).

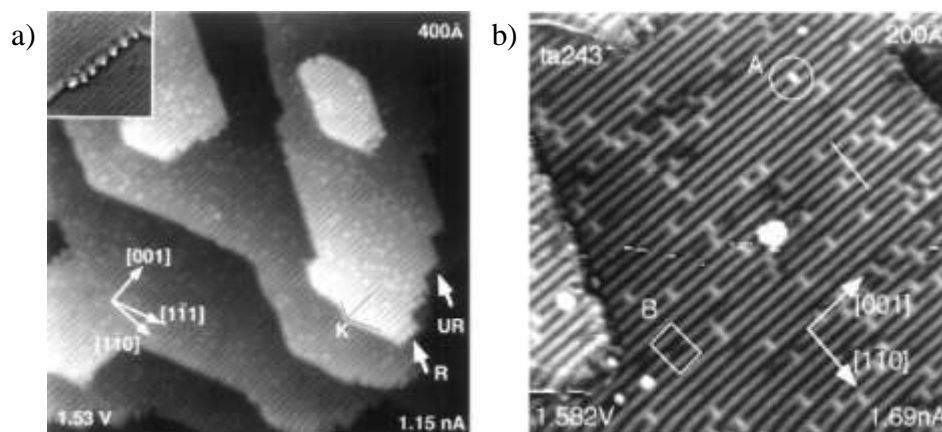
Model niezrekonstruowanej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ pokazany jest na rys. 2.2.1.2 [43]. Widoczne są na nim rzędy wystających ponad powierzchnię tlenów mostkowych (O_{br}), oddalonych od siebie o 0,68 nm. Pod tlenami mostkowymi znajdują się sześciokrotnie skoordynowane atomy tytanu ($6f\text{-Ti}$), a pomiędzy leżącymi we właściwej warstwie

powierzchniowej rzędami trzykrotnie skoordynowanych tlenów (3f - O) znajdują się rzędy tytanu skoordynowanego pięciokrotnie (5f - Ti).



Rys. 2.2.1.2 Model powierzchni $\text{TiO}_2(110)$; \bullet - skoordynowane pięciokrotnie atomy tytanu (5f - Ti), \bullet - skoordynowane sześciokrotnie atomy tytanu (6f - Ti), \bullet - skoordynowane dwukrotnie atomy tlenu (2f - O), tzw. tleny mostkowe (O_{br}) i skoordynowane trzykrotnie atomy tlenu (3f - O), \bullet - atom tlenu zaadsorbowany w pozycji „on-top” (O_{on}), V_O - wakancja tlenowa [43].

Proces czyszczenia monokryształu TiO_2 składa się z cykli bombardowania jonami argonu i wygrzewania w warunkach UHV w temperaturze 430 - 830°C [41,43,44]. Wygrzewanie w próżni wygładza powierzchnię rutyłu, prowadząc do powstania szerokich, płaskich tarasów i jednoatomowych stopni. Poza tym w czasie wygrzewania w UHV kryształ redukuje się, czego widocznym efektem jest zmiana koloru z mlecznego przez jasno niebieski aż do ciemnogramatowego [41].

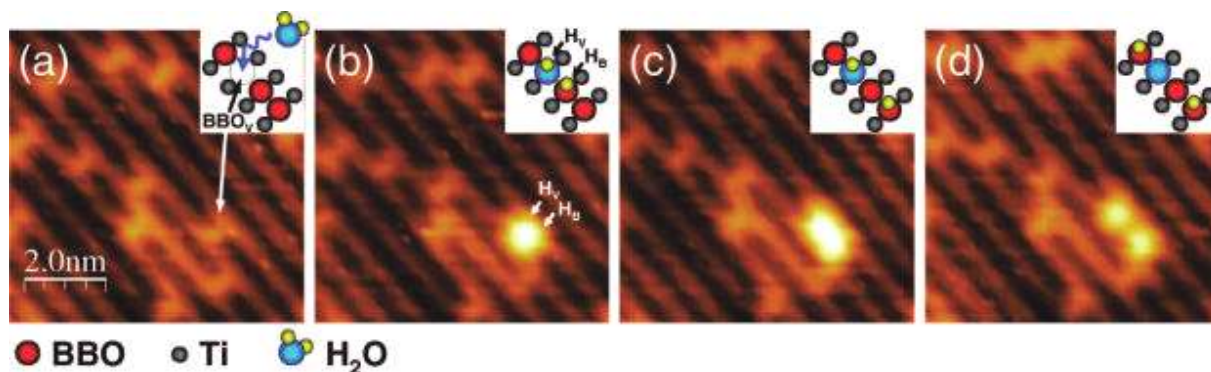


Rys. 2.2.1.3 Obrazy STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ a) 40 x 40 nm², b) 20 x 20 nm² (1,5-1,7 V, 1,2-1,6 nA) [44].

Obrazy STM czystej powierzchni TiO_2 znajdują się na rys. 2.2.1.3 a, b) [44]. Na tarasach widoczne są ułożone naprzemiennie jasne i ciemne rzędy równoległe do kierunku [001], przy czym jasne paski to rzędy skoordynowanych pięciokrotnie atomów tytanu, a nie tleny mostkowe, jak można by było sądzić patrząc na geometryczny model powierzchni. Atomy tytanu są widziane jako jaśniejsze, ponieważ dla tworzenia obrazu STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ czynnik związany ze strukturą elektronową dominuje nad czynnikiem

geometrycznym. Na powierzchni widoczne są stopnie biegnące równoległe do kierunków $[001]$, $[1\bar{1}1]$ oraz $[1\bar{1}\bar{1}]$. Strzałkami (rys. 2.2.1.3 a) zostały zaznaczone dwa rodzaje stopni $[001]$: „UR” - stopień niezrekonstruowany oraz „R” - stopień zrekonstruowany. Obraz STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) stopnia $[001]$ TiO_2 typu „R” znajduje się w lewym górnym rogu rys. 2.2.1.3 a). Oba typy stopni pojawiają się na obrazach STM z równym prawdopodobieństwem. Zauważono jednak, że w przypadku gdy taras jest zakończony ciemnym rzędem tlenów mostkowych występuje stopień niezrekonstruowany (UR), natomiast stopień zrekonstruowany (R) występuje na tarasie zakończonym jasnym rzędem atomów tytanu [44].

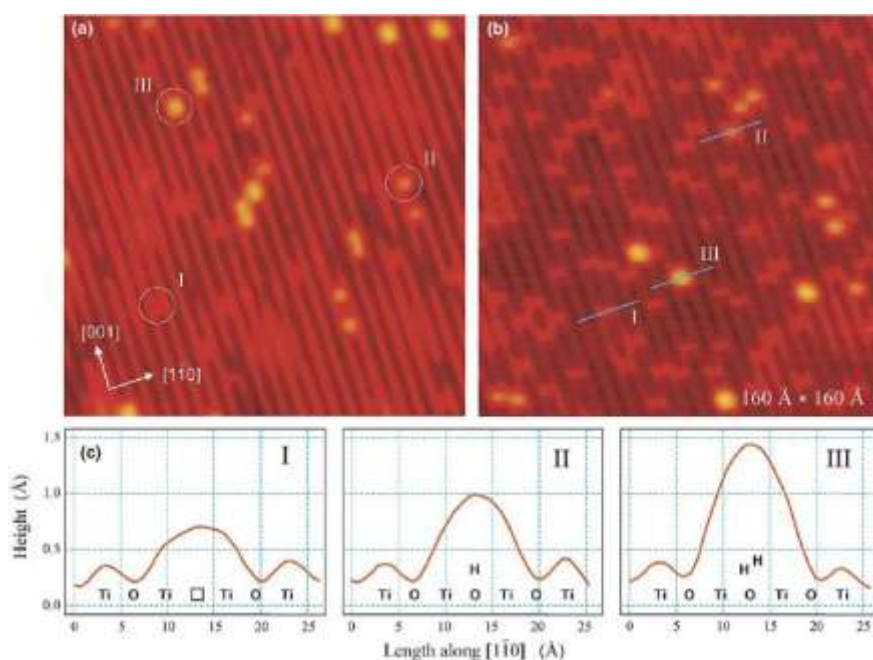
Konsekwencją jednego z etapów czyszczenia monokryształu TiO_2 , a mianowicie wygrzewania w UHV, jest powstawanie na powierzchni defektów takich jak wakancje tlenowe. Na obrazach STM wakancje tlenowe są obrazowane jako jasne plamki na ciemnych rzędach tlenów mostkowych (zaznaczone okręgiem A na rys. 2.2.1.3 b). Na obrazie STM znajduje się jeszcze jeden typ defektów (zaznaczony na rys. 2.2.1.3 b kwadratem B), widoczny jako ciemna plamka na jasnym rzędzie skoordynowanych pięciokrotnie atomów tytanu. Defekt ten został przypisany wakancji tlenowej znajdującej się pod powierzchnią a dokładniej pod rzędem tytanów [44].



Rys. 2.2.1.4 Obrazy STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ z widocznymi jasnymi wakancjami (BBO_v) na ciemnych rzędach tlenów mostkowych (BBO - bridge-bonded oxygen) (a); zaadsorbowana na powierzchni para grup hydroksylowych powstających w wyniku procesu adsorpcji i dysocjacji wody na wakancji tlenowej (b); migracja wodorów na rzędzie tlenów mostkowych (c, d) (1,5 V, 0,1 nA) [45].

Innymi bardzo często występującymi na powierzchni TiO_2 defektami są pojedyncze i podwójne powierzchniowe grupy hydroksylowe [43,46,47]. Powstają one wskutek dysocjacji wody na wakancji tlenowej. Proces adsorpcji i dysocjacji wody oraz migrację wodoru na powierzchni TiO_2 przedstawia rys. 2.2.1.4 [45]. Grupa OH^- adsorbuje się w miejscu wakancji tlenowej, natomiast proton migruje po powierzchni. Podwójna grupa hydroksylowa powstaje, jeśli adsorpcja protonu zachodzi na atomie tlenu znajdującym się

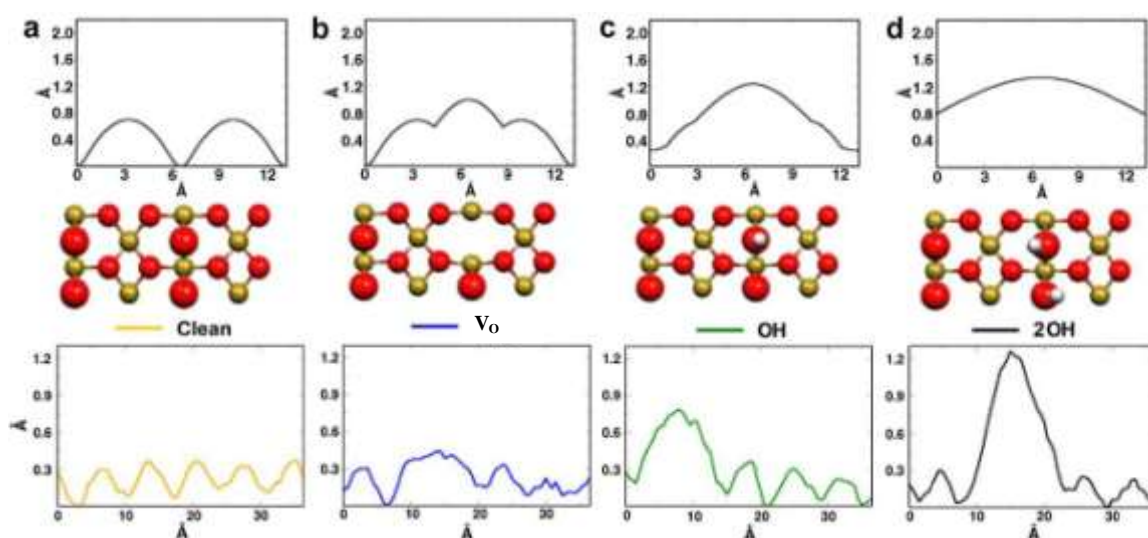
w bezpośrednim sąsiedztwie wakancji tlenowej, na której zaadsorbowała się grupa OH^- . Na rys. 2.2.1.5 a, b) [43] zamieszczone zostały dwa obrazy STM powierzchni TiO_2 : (a) - mniej zredukowanej zmierzonej po 9 cyklach bombardowania i wygrzewania w UHV oraz (b) - powierzchni bardziej zredukowanej po 32 cyklach czyszczenia. Na obrazach STM zaznaczone zostały trzy typy występujących na powierzchni defektów: I - wakancja tlenowa (V_O), II - grupa hydroksylowa (OH), III - podwójna grupa hydroksylowa (2OH). Większa liczba wakancji tlenowych znajduje się na powierzchni bardziej zredukowanej, natomiast liczba grup hydroksylowych i podwójnych grup hydroksylowych jest na obu powierzchniach w przybliżeniu równa. Na obrazach STM defekty różnią się między sobą jasnością, przy czym podwójna grupa hydroksylowa jest obrazowana jako najjaśniejsza plamka, dlatego widoczne są różnice w profilach wysokości. Profile wysokości przez V_O , OH , 2OH wykonane wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ znajdują się na rys. 2.2.1.5 c) [43].



Rys. 2.2.1.5 Obrazy STM ($16 \times 16 \text{ nm}^2$) powierzchni TiO_2 wraz ze znajdującymi się na niej trzema typami defektów (zaznaczonymi cyframi rzymskimi): a) powierzchnia TiO_2 po 9 cyklach czyszczenia (bombardowania i wygrzewania), b) powierzchnia silniej zredukowanego TiO_2 , po 32 cyklach czyszczenia, c) profile wysokości trzech typów defektów występujących na powierzchni TiO_2 wykonane wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ (1,25 V, 0,1 nA) [43].

Korzystając z teorii funkcjonału gęstości Teobaldi et al. modelowali obrazy STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ oraz znajdujących się na niej defektów punktowych [46]. Na rys. 2.2.1.6 znajdują się modelowe profile wysokości dla: (a) - czystej powierzchni TiO_2 , (b) - wakancji tlenowej, (c) - grupy hydroksylowej oraz (d) - podwójnej grupy hydroksylowej. Poniżej zostały zamieszczone odpowiadające im kulowe modele powierzchni oraz profile wysokości otrzymane z obrazów STM. Uzyskane eksperymentalnie profile wysokości czystej

powierzchni TiO_2 , wakancji tlenowej oraz grupy hydroksylowej zgadzają się z profilami symulowanymi. Wakancje tlenowe V_O i zaadsorbowane na wakancjach grupy OH są wyższe niż rzędy 5f - Ti. Dodatkowo z symulacji wynika, że na obrazie STM plamki odpowiadające grupom OH charakteryzują się wysokością $0,6 \text{ \AA}$ podczas gdy V_O mają wysokość $0,3 \text{ \AA}$ (mierzone względem rzędów 5f - Ti). Jeśli grupa hydroksylowa jest zaadsorbowana na atomie 5f - Ti, a nie na wakancji tlenowej, to zoptymalizowana długość wiązania wynosi $1,82 \text{ \AA}$, podczas gdy długość wiązania O-H jest równa $0,98 \text{ \AA}$. Natomiast podwójna grupa hydroksylowa na powierzchni TiO_2 , czyli grupa OH zaadsorbowana na wakancji tlenowej i atom wodoru zaadsorbowany na sąsiednim tlenie mostkowym, na obrazie STM są widziane jako plamki o wysokości 1 \AA , mierzone względem rzędów 5f - Ti.

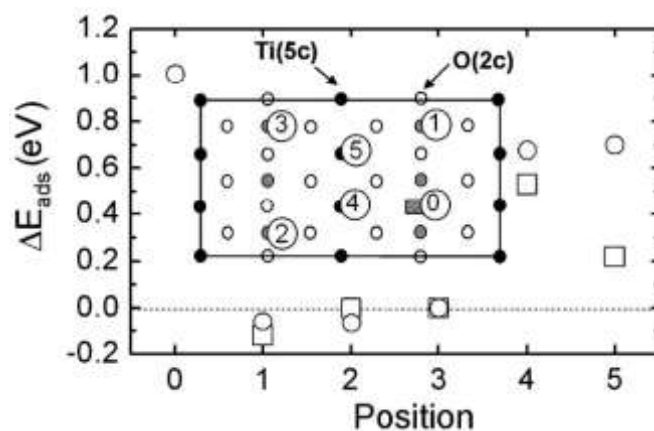


Rys. 2.2.1.6 Profile wysokości dla: (a) czystej powierzchni TiO_2 , (b) wakancji tlenowej V_O , (c) grupy hydroksylowej OH oraz (d) podwójnej grupy hydroksylowej 2OH obliczone korzystając z teorii funkcjonału gęstości (DFT). Poniżej: odpowiadające im modele kulowe powierzchni TiO_2 i znajdujących się na niej defektów oraz profile wysokości uzyskane wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ ze zmierzonych obrazów STM [46].

2.2.2. Nukleacja i wzrost złota

Nanocząstki złota osadzone na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ to typowy układ, na przykładzie którego mogą zostać wyjaśnione relacje pomiędzy właściwościami katalitycznymi a strukturą katalizatora w skali nano. Z obliczeń DFT [48] wynika, że najbardziej stabilnym miejscem adsorpcji złota na stechiometrycznej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ są skoordynowane pięciokrotnie atomy tytanu Ti(5c) oraz skoordynowane dwukrotnie atomy tlenu O(2c) (\bullet Ti(5c), \circ O(2c), rys. 2.2.2.1). Jednak energia adsorpcji złota w tych pozycjach różni się tylko o $0,4 - 0,6 \text{ eV}$ od energii adsorpcji w najmniej uprzywilejowanym miejscu

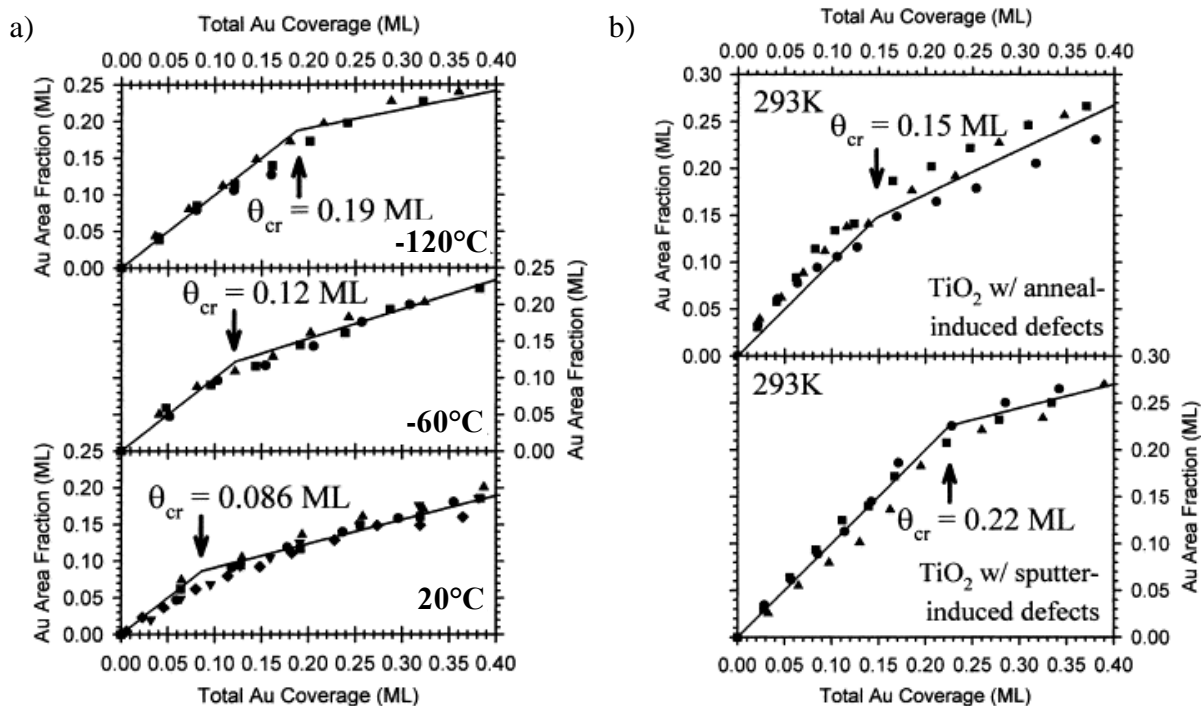
adsorpcyjnym znajdującym się na trójkrotnie skoordynowanych atomach tlenu O(3c). Co ważne, na stechiometrycznej powierzchni TiO_2 nie ma uprzywilejowanych kierunków dla dyfuzji atomów złota.



Rys. 2.2.2.1 Energia adsorpcji Au na różnych miejscach adsorpcyjnych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ podawana w eV względem najmniej uprzywilejowanego miejsca adsorpcyjnego w pozycji mostkowej pomiędzy dwoma dwukrotnie skoordynowanymi atomami tlenu O(2c) (pozycja 3). Kwadraty (\square) oznaczają przypadek, gdy na wakacji tlenowej (pozycja 0) zaadsorbowany jest atom złota, kółka (\circ) odpowiadają wakancji bez zaadsorbowanego atomu złota. Pozostałe miejsca adsorpcyjne to pozycja mostkowa pomiędzy O(2c)-O(2c), w tym samym rzędzie co wakacja tlenowa (pozycja 1) i w rzędzie sąsiadującym z wakacją (pozycja 2) oraz pięciokrotnie skoordynowany atom tytanu Ti(5c) znajdujący się bliżej (pozycja 4) oraz dalej od wakacji tlenowej (pozycja 5) [48].

Na zredukowanej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ najbardziej korzystnym energetycznie miejscem adsorpcyjnym są wakacje tlenowe. Na rys. 2.2.2.1 zostały pokazane różne miejsca adsorpcyjne na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ oraz odpowiadające im energie adsorpcji złota z rozróżnieniem na dwa przypadki, gdy na wakacji tlenowej jest zaadsorbowany atom złota (\square) oraz gdy go nie ma (\circ). Z obliczeń wynika, że energia adsorpcji Au na wakacji tlenowej (pozycja 0) jest o 1,0 eV wyższa niż energia adsorpcji w pozycji mostkowej, pomiędzy dwoma dwukrotnie skoordynowanymi atomami tlenu O(2c) (pozycja 3). W dalszej kolejności rozważane były miejsca adsorpcyjne zlokalizowane na pięciokrotnie skoordynowanych atomach tytanu Ti(5c) znajdujących się bliżej (pozycja 4) i dalej (pozycja 5) od wakacji tlenowej. W przypadku, gdy wakacja nie jest zajęta przez atom złota, energia adsorpcji jest taka sama dla obu tytanów Ti(5c) i wynosi 0,7 eV. Natomiast obliczona bariera dyfuzji Au pomiędzy tytanami wynosi 0,41 eV. Wynika z tego, że złoto będzie nukleować nie tylko na wakacji tlenowej, ale również na najbliższym tytanie Ti(5c), ale tylko wtedy, gdy szybkość nanoszenia złota będzie duża w porównaniu z szybkością powierzchniowej dyfuzji. Zaadsorbowany na wakacji tlenowej atom złota zmienia energię adsorpcji na sąsiadujących z nią atomach tytanu Ti(5c) oraz energię dyfuzji złota po powierzchni TiO_2 . W przypadku gdy atom Au jest zaadsorbowany na wakacji tlenowej, energia adsorpcji złota na tytanie Ti(5c)

w pozycji 5 jest o 0,48 eV mniejsza niż w przypadku gdy nie ma tam złota. Maleje również bariera energetyczna dla dyfuzji złota wzdłuż rzędu Ti(5c) do poziomu 0,26 eV, co może skutkować wzrostem klasterów złota wydłużonych w kierunku [001] TiO₂ dla niskich pokryć powierzchni złotem (<1 ML).



Rys. 2.2.2.2 Ułamek powierzchni TiO₂(110) pokrytej wyspami Au w funkcji całkowitej ilości naniesionego Au dla preparatyki prowadzonej w trzech różnych temperaturach -120°C, -60°C, 20°C (a) oraz w zależności od stężenia wakancji tlenowych na powierzchni TiO₂(110) (b). Niskie stężenie uzyskano poprzez wygrzewanie w temperaturze 630°C w UHV, wysokie stężenie wakancji uzyskano przez bombardowanie jonami argonu (30 s, 1 keV, 5·10⁻⁶ mbar Ar). Pomiary wykonywane były dla czterech różnych szybkości nanoszenia złota: ● 0,011 ML/min, ■ 0,19 ML/min, ▲ 0,38 ML/min, ▼ 0,8 ML/min [49].

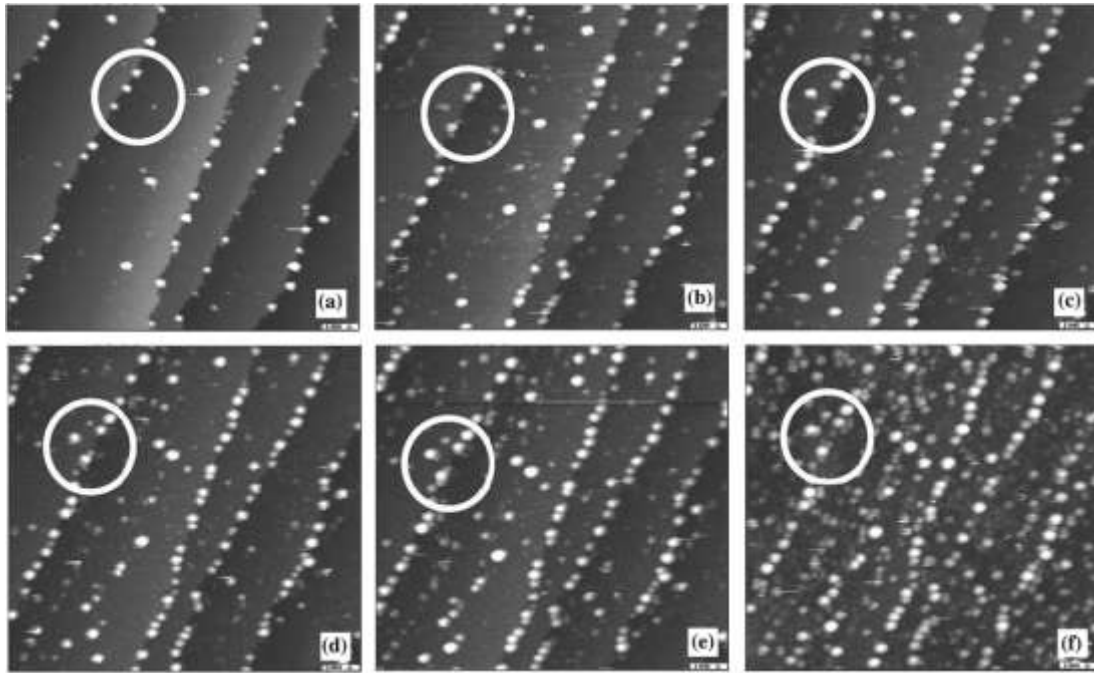
Wzrost złota na powierzchni monokrystalicznego TiO₂(110) był badany przy pomocy XPS i spektroskopii niskoenergetycznych jonów rozproszonych (LEIS) przez Parkera et al. [49]. Z badań tych wynika, że w początkowym stadium wzrostu złota na rutylu powstają dwuwymiarowe wyspy o wysokości 1 ML, aż do krytycznego pokrycia powierzchni złotem (θ_{cr}), powyżej którego zaczyna się wzrost trójwymiarowy. Z punktu widzenia termodynamiki, złoto na powierzchni TiO₂ już od najniższych pokryć powinno rosnać trójwymiarowo, ponieważ wiązanie metal - metal jest znacznie silniejsze niż wiązanie metal - tlenek. Jednak ograniczenia kinetyczne [50] powodują, że w początkowych stadiach wzrostu złota na TiO₂ dominuje wzrost dwuwymiarowy.

Wartość krytycznego pokrycia powierzchni złotem (θ_{cr}) maleje wraz ze wzrostem temperatury preparatyki, ale nie zależy od prędkości nanoszenia złota. Rys. 2.2.2.2 a) dotyczy

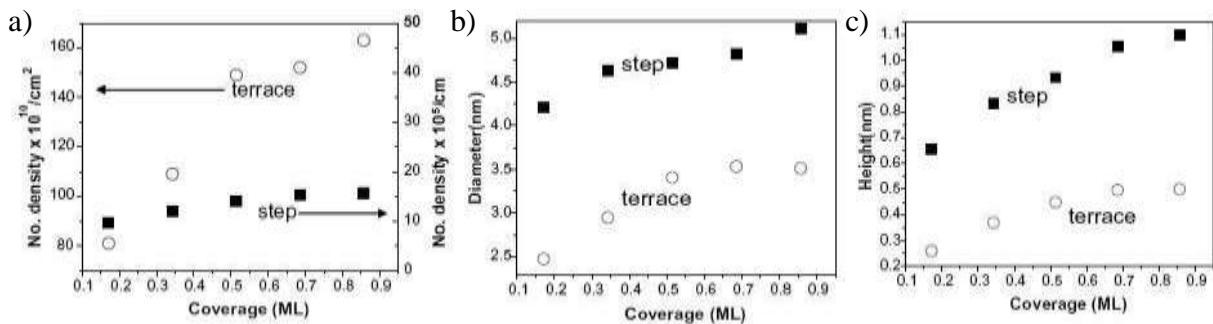
wzrostu złota na $\text{TiO}_2(110)$ naparowywanego z czterema szybkościami (0,011 ML/min; 0,19 ML/min; 0,38 ML/min i 0,8 ML/min), w trzech różnych temperaturach (-120°C , -60°C , 20°C). Wykres ilustruje pokrycie powierzchni wyspami Au w funkcji całkowitej ilości naniesionego złota. Założono, że ułamek powierzchni pokrytej złotem jest proporcjonalny do sygnału Au z pomiarów LEIS. Takie przybliżenie jest poprawne, ponieważ LEIS próbkuje tylko najbardziej zewnętrzną warstwę atomową. Na wszystkich wykresach ułamek powierzchni pokrytej złotem początkowo rośnie liniowo wraz ze wzrostem ilości naniesionego złota ze współczynnikiem nachylenia krzywej równym 1,0/ML, co odpowiada płaskiemu wzrostowi dwuwymiarowemu. Po przekroczeniu pokrycia krytycznego ułamek powierzchni pokrytej złotem jest nadal liniową funkcją ilości naniesionego złota jednak nachylenie krzywej jest mniejsze niż w przypadku wzrostu warstwa po warstwie. Spadek nachylenia krzywej wskazuje na to, że po osiągnięciu wartości pokrycia krytycznego, rośnie prawdopodobieństwo tego, że kolejne atomy złota zamiast tworzyć monowarstwę na powierzchni rutylu adsorbują się na powierzchni istniejącego już klastera złota, a to nie powoduje wzrostu sygnału LEIS.

Rys. 2.2.2.2 b) pokazuje wpływ zdefektowania powierzchni na wartość krytycznego pokrycia powierzchni złotem [49]. Zbadane zostały kryształy TiO_2 o trzech stopniach zdefektowania. Powierzchnia charakteryzująca się niskim stężeniem wakancji tlenowych została uzyskana w wyniku wygrzewania TiO_2 w UHV, aż do momentu, gdy próbka zmieniła kolor ze srebrzysto-mlecznego na jasno-niebieski. Dalsze wygrzewanie w UHV powodowało wzrost ilości wakancji i zmianę koloru kryształu na ciemno-niebieski. Najwyższe stężenie wakancji osiągnęto poprzez bombardowanie powierzchni TiO_2 jonami argonu. Wraz ze wzrostem stężenia wakancji tlenowych krytyczne pokrycie złotem rośnie do wartości 0,09 ML dla najniższego stężenia (nie pokazane na rys. 2.2.2.2 b) poprzez 0,15 ML, aż do wartości 0,22 ML dla najwyższego stężenia wakancji na powierzchni TiO_2 .

Wpływ powierzchniowych defektów na nukleację i wzrost klastrów złota na $\text{TiO}_2(110)$ był również badany za pomocą pomiarów STM [51]. Na rys. 2.2.2.3 została zamieszczona seria obrazów STM przedstawiające ten sam fragment powierzchni TiO_2 z różną ilością złota, od 0,17 ML do 1,3 ML. Obrazy STM w funkcji pokrycia złotem mogły być zebrane w tym samym miejscu na próbce, ponieważ złoto było naparowane w trakcie pomiaru STM [52]. We wczesnym stadium wzrostu klasterów złota dekorują krawędzie stopni widocznych na powierzchni TiO_2 (rys. 2.2.2.3 a). Wraz ze wzrostem ilości złota rola krawędzi tarasów, jako miejsc adsorpcji staje się mniej istotna, natomiast zaczyna dominować nukleacja na powierzchni tarasów.



Rys. 2.2.2.3 Obrazy STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)$, na którą w temperaturze pokojowej zostało naporowane złoto w ilościach a) 0,17 ML; b) 0,34 ML; c) 0,51 ML; d) 0,69 ML; e) 0,86 ML; e) 1,3 ML. Okręgi zaznaczone na kolejnych obrazach pokazują ten sam obszar na próbce [51].

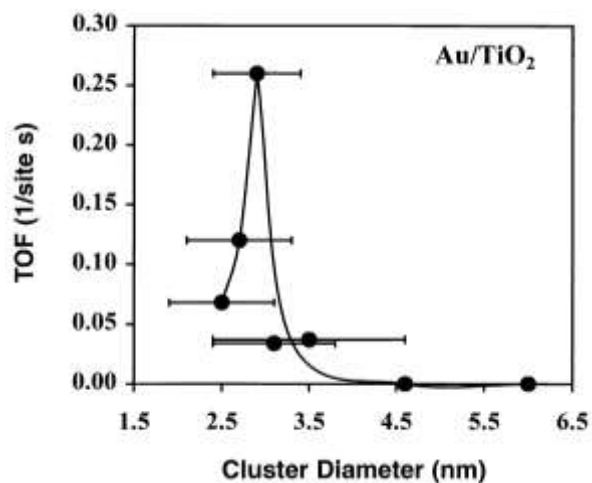


Rys. 2.2.2.4 a) Gęstość, b) średnica oraz c) wysokość klastków złota w zależności od ilości złota naporowanego na powierzchnię TiO_2 . Wyniki przedstawione są osobno dla klastków znajdujących się na stopniach (\bullet) oraz na powierzchni tarasów TiO_2 (\circ). Gęstość klastków Au na powierzchni tarasów wyrażono w liczbie klastków/ cm^2 natomiast gęstość klastków na stopniach została wyrażona na jednostkę długości stopni (liczba klastków/cm) [53].

Wykres zamieszczony na rys. 2.2.2.4 a) przedstawia zmiany gęstość klastków złota na krawędziach (\bullet) i na powierzchni tarasów TiO_2 (\circ) w funkcji pokrycia powierzchni złotem. Gęstość klastków na krawędziach tarasów szybko osiąga nasycenie, podczas gdy gęstość klastków na tarasach rośnie wraz ze wzrostem pokrycia. Stwierdzono ponadto, że klastery złota znajdujące się na krawędziach charakteryzują się większą średnicą (rys. 2.2.2.4 b) i wysokością (rys. 2.2.2.4 c) niż klastery nukleujące na powierzchni tarasów [53].

2.2.3. Źródła aktywności katalitycznej układu Au/tlenek

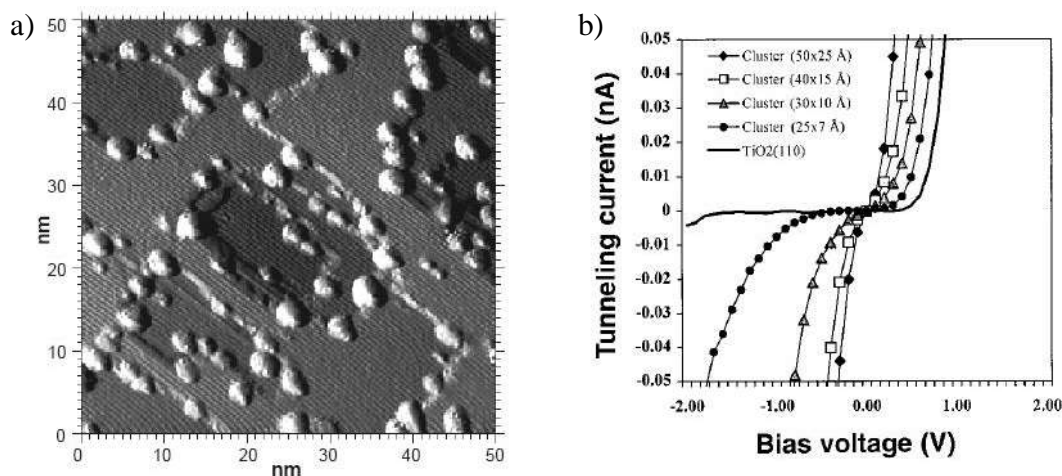
Fenomen wysokiej aktywności katalitycznej silnie zdyspergowanego złota osadzonego na powierzchni tlenków metali jest szeroko dyskutowany w literaturze [54-56]. Szczególny nacisk położony jest na wyjaśnienie wysokiej aktywności nanocząstek złota w reakcji niskotemperaturowego utleniania CO. Jednak pomimo intensywnych badań mechanizm działania tych katalizatorów nie jest do końca wyjaśniony. Wiadomym jest, że istotny wpływ na aktywność katalityczną cząstek złota ma ich rozmiar. Dla cząstek o średnicy 2,5 - 3,5 nm obserwowane jest wyraźne maksimum aktywności katalitycznej (rys. 2.2.3.1) [18,19,57]. mierzonej szybkością reakcji odniesioną od ilości centrów aktywnych (TOF - turnover frequency), czyli liczbą przekształceń lub cząstek reagujących na dostępnym centrum aktywnym w jednostce czasu [58].



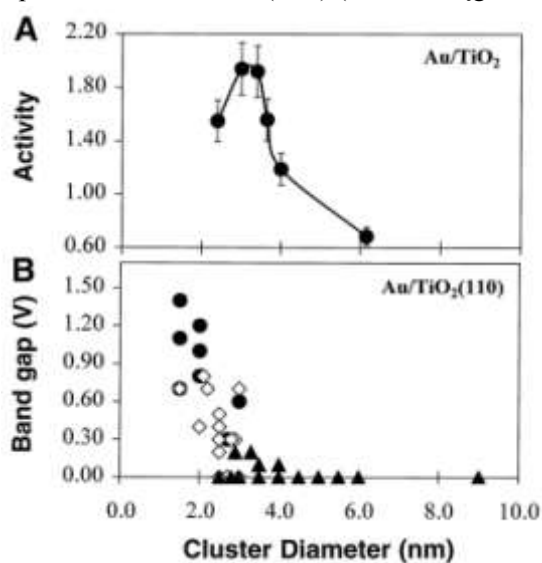
Rys. 2.2.3.1 Szybkość reakcji utleniania CO w temperaturze pokojowej na katalizatorze zawierającym nanocząstki złota osadzone na podłożu TiO₂ w zależności od średniej średnicy klastrow złota [57].

Wraz z wielkością klastrow złota zmienia się nie tylko aktywność katalityczna, ale również właściwości elektronowe [57]. Na rys. 2.2.3.2 a) znajduje się obraz STM powierzchni TiO₂ pokrytej 0,2 ML Au i wygrzanej przez 2 min w temperaturze 580°C, natomiast na rys. 2.2.3.2 b) krzywe I-V (krzywe prądu tunelowego w funkcji napięcia) w zależności od wielkości oraz wysokości klastrow złota. Prowadzone równoległe badania kinetyki reakcji utleniania CO pokazały, że najbardziej aktywne katalitycznie są klasterzy złota o wysokości 2 ML. Właściwości te korelują z właściwościami elektronowymi klastrow złota, które przestają być typowo metaliczne. Trójwymiarowe klasterzy, wyższe niż 3 ML, zachowują się jak lite złoto, natomiast klasterzy o wysokości 2 ML charakteryzują się przerwą energetyczną 0,2 V - 0,6 V. Wielkość przerwy energetycznej dla mniejszych klastrow jest jeszcze większa i sięga nawet 1,5 V (rys. 2.2.3.3) [59,60]. Zmiana właściwości elektronowych

złota wraz ze zmniejszaniem wielkości klastrow, z metalicznych na półprzewodnikowe, jest typowym efektem kwantowym.

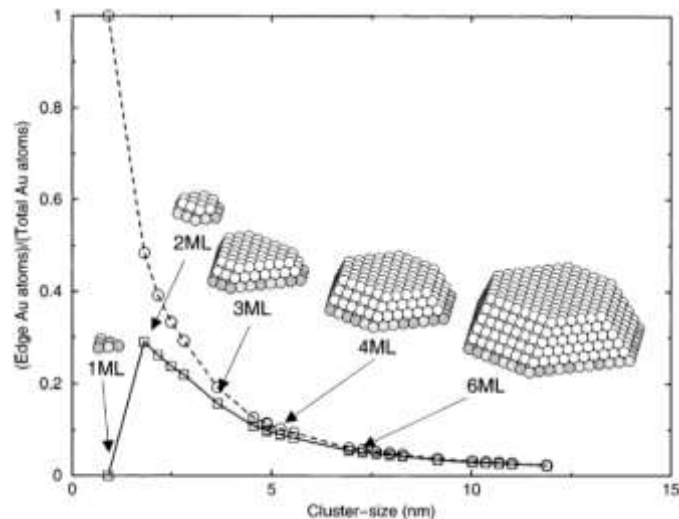


Rys. 2.2.3.2 a) Obraz STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) powierzchni $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ pokrytej 0,25 ML Au i wygrzanej przez 2 min w temperaturze 580°C . b) Krzywe (I-V) zależności prądu tunelowego od napięcia otrzymane dla klastrow złota o różnych wielkościach. Dla porównania na wykresie znajduje się krzywa I-V wykonana dla podłoża $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ (czarna, ciągła linia) ($2,0 \text{ V } 2,0 \text{ nA}$) [57].

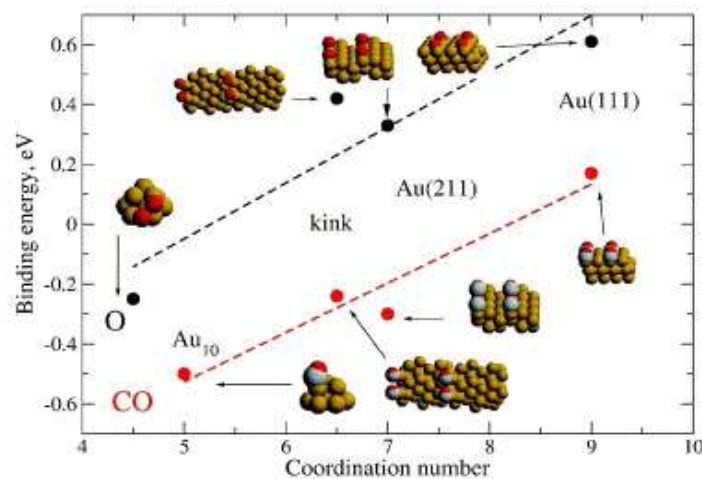


Rys. 2.2.3.3 A) Aktywność katalityczna nanocząstek Au osadzonych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ w reakcji utleniania CO w temperaturze 80°C w zależności od wielkości klastrow złota. Aktywność wyrażona jako (ilość molekuł produktu) \times (całkowita ilość atomów złota) $^{-1} \text{ s}^{-1}$. B) Wielkość przerwy energetycznej w zależności od średnicy klastrow złota. Symbole odpowiadają różnym klastrom: (●) klastery dwu wymiarowe, (◇) klastery o wysokości 2 ML, (▲) klastery o wysokości 3 ML lub wyższe [57].

Zaskakująco wysoka aktywność katalityczna cząstek Au o rozmiarach nanometrycznych tłumaczona jest z występowaniem dużej liczby aktywnych atomów złota o niskiej liczbie koordynacyjnej (N) [20,61]. Stosunek liczby atomów krawędziowych do wszystkich atomów znajdujących się w nanocząstce złota w funkcji rozmiaru ilustruje rys. 2.2.3.4.



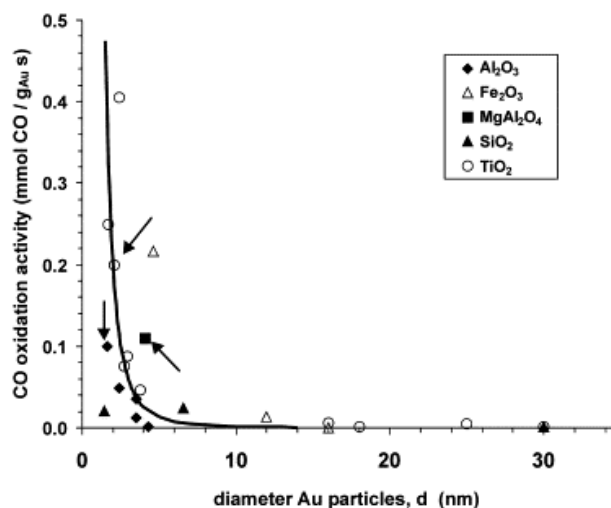
Rys. 2.2.3.4 Udział atomów krawędziowych w nanocząstce złota w funkcji średnicy nanocząstki; (□) w obliczeniach uwzględniono wszystkie atomy z nanocząstki złota, (○) w obliczeniach założono, że atomy z pierwszej warstwy znajdującej się w kontakcie z podkładką (TiO_2) są nieaktywne i nie zostały one uwzględnione w obliczeniach. Rysunek pokazuje również morfologię wysp złota o określonym rozmiarze, wynikającą z konstrukcji Wulffa [61].



Rys. 2.2.3.5 Zależność pomiędzy energią wiązania atomów O i cząsteczek CO, a liczbą koordynacyjną atomów złota [56].

Wraz ze spadkiem wielkości klastrów rośnie koncentracja nisko skoordynowanych atomów, przez co rośnie aktywność katalityczna [62]. Dodatkowo stwierdzono, że małe klasterki złota wiążą O i CO mocniej niż duże (rys. 2.2.3.5 [56]). Duża aktywność nanocząstek złota osadzonych na podłożu tlenkowym nie jest jednak efektem czysto rozmiarowym, ponieważ znaczenie okazuje się mieć metoda preparatyki i rodzaj zastosowanego podłoża (rys. 2.2.3.6) [56]. Jako nośnik dla nanocząstek złota stosowano wiele tlenków, m.in. TiO_2 [63], Fe_3O_4 [64,65] lub MgO [66]. Podłoże wpływa na morfologię oraz dyspersję złota, stabilizuje cząstki na powierzchni, a także może brać udział w reakcji katalitycznej. Z porównania aktywności złota naniesionego na podłoża z tlenków redukowalnych (TiO_2 ,

Fe_2O_3) i nieredukowalnych (MgO , SiO_2 , Al_2O_3) wynika, że te pierwsze są 2 - 4 razy bardziej aktywne katalitycznie [62]. Przyczyną zależności aktywności katalitycznej złota od zastosowanego podłoża może być modyfikacja struktury elektronowej złota prowadząca w nanocząstkach złota do przejścia metal - izolator [67]. Zauważono, że nanocząstki złota znajdujące się na podłożu tlenkowym charakteryzują się szeroką przerwą wzbronioną, natomiast takie same nanocząstki umieszczone na podłożu metalicznym wykazują właściwości metaliczne.



Rys. 2.2.3.6 Aktywność katalityczna nanocząstek złota osadzonych na różnych podłożach tlenkowych w reakcji utleniania CO w temperaturze pokojowej w zależności od średniej wielkości klasterów złota. Symbolami pustymi oznaczone są podłoża redukowalne (TiO_2 , Fe_2O_3), natomiast symbolami pełnymi podłoża nieredukowalne (Al_2O_3 , MgAl_2O_3 , SiO_2) [56].

Innymi wymienianymi efektami związanymi z podłożem, a mającymi wpływ na aktywność katalityczną złota są np. transfer ładunku z nanocząstki do podłoża lub z podłoża do nanocząstki złota [68], transfer aktywnego tlenu z podłoża [69] lub występowanie specjalnego, aktywnego miejsca w obszarze granicznym między metaliczną cząstką a podłożem tlenkowym [70]. Rozważany jest również wpływ stanu elektronowego złota na jego aktywność katalityczną. Nanocząstki Au osadzone na nośnikach tlenkowych, poza różnym kształtem i wielkością, dodatkowo mogą posiadać różne ładunki [71,72]. Złoto może być obojętne (cząstki metaliczne), ujemne (Au^-) lub dodatnie (Au^+ , Au^{3+}). Formy złota naładowane dodatnio mogą powstawać w środowisku silnie utleniającym, natomiast formy złota naładowane ujemnie powstają na skutek transferu elektronów z nośnika do cząstki złota. Nie jest przesądzone, która forma złota jest aktywna katalitycznie. Istnieją jednak doniesienia, że w układzie Au/CeO_2 aktywne katalitycznie jest wyłącznie złoto metaliczne, natomiast występujące tam również Au^{3+} jest nieaktywne w reakcji niskotemperaturowego utleniania

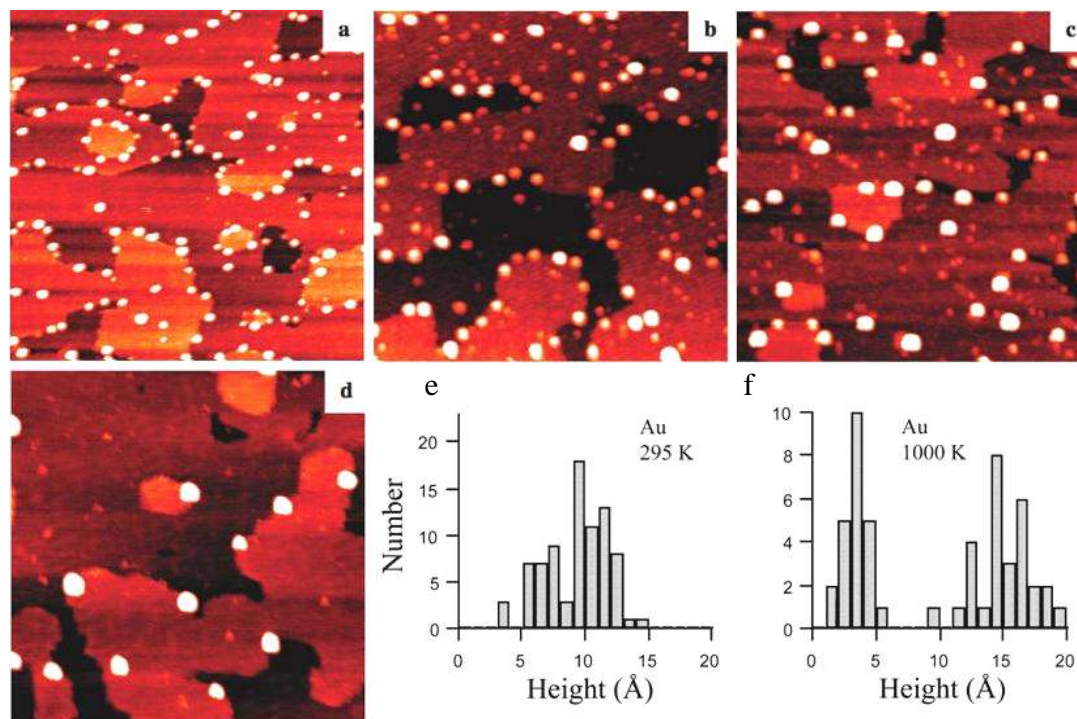
CO [73]. Jednocześnie autorzy sugerują możliwość zmiany stopnia utlenienia złota w czasie trwania reakcji z nieaktywnej formy utlenionej w aktywną formę metaliczną.

Arrii et al. donoszą, że złoto osadzone na powierzchni ZrO_2 występuje w formie metalicznej, jak to zostało potwierdzone za pomocą pomiarów XPS [74]. Energia wiązania elektronów Au $4f_{7/2}$ wynosi 84,0 eV co odpowiada energii wiązania elektronów dla litego, metalicznego złota. W tej samej pracy zaprezentowano też wyniki uzyskane dla układu Au/ TiO_2 i Au/ $\gamma-Al_2O_3$. W przypadku nośników wykonanych z tlenku tytanu i glinu energia wiązania elektronów Au $4f$ przesuwają się w kierunku niższych energii: do 83,1 eV dla $\gamma-Al_2O_3$ i do 83,4 eV w przypadku TiO_2 . Przesunięcie energii wywołane jest przez transfer ładunku od podłoża w kierunku nanocząstek złota. Autorzy twierdzą, że naładowane ujemnie klasterki złota nie tłumaczą wysokiej aktywności katalitycznej układu Au/ TiO_2 , a kluczowe znaczenie ma złoto metaliczne. Problem przesunięcia energii wiązania elektronów Au $4f$ w nanocząstkach złota jest omówiony bardziej szczegółowo w dalszej części pracy.

2.2.4. Wpływ wygrzewania oraz temperatury preparatyki na układ Au/ TiO_2

Szeroko opisany w literaturze jest wpływ wygrzewania na stabilność klasterów Au powstających w temperaturze pokojowej [62,75]. Na rys. 2.2.4.1 (a) znajduje się obraz STM powierzchni TiO_2 , na którą w temperaturze pokojowej naporowano 0,1 ML złota. Następnie układ został wygrzany przez 1 min w temperaturach 327°C, 527°C, 727°C (rys. 2.2.4.1 b-d) [75]. Bezpośrednio po preparatyce powstające klasterki charakteryzują się średnią średnicą równą 4,2 nm i wysokością 1,1 nm. Wygrzanie układu w temperaturze 227°C, nie wpływa na wielkość klasterów złota. Natomiast wygrzewanie w temperaturze 327°C prowadzi do wzrostu średnicy złota w wyniku procesu dojrzewania Ostwalda [76]. Proces ten polega na wzroście większych klasterów złota kosztem mniejszych. Dalsze zwiększenie temperatury wygrzewania, poza wzrostem średnicy dużych klasterów złota, skutkuje dodatkowo pojawieniem się na powierzchni mniejszych klasterów charakteryzujących się średnicą 3 nm i wysokością 0,5 nm. Po wygrzewaniu układu w temperaturze 727°C na powierzchni próbki nadal widoczne są małe klasterki złota, podczas gdy większe osiągają średnice 6,9 nm i wysokości 1,6 nm. Widać to dokładnie na histogramie przedstawiającym wysokość klasterów złota po preparatyce w temperaturze pokojowej i po wygrzewaniu w 727°C (rys. 2.2.4.1 e, f). W wyniku naporowania 0,1 ML złota na powierzchnię TiO_2 w temperaturze pokojowej powstają klasterki o wysokości zawierającej się w zakresie pomiędzy 0,5 nm a 1,5 nm, przy czym maksimum rozkładu wysokości klasterów Au przypada dla wartości

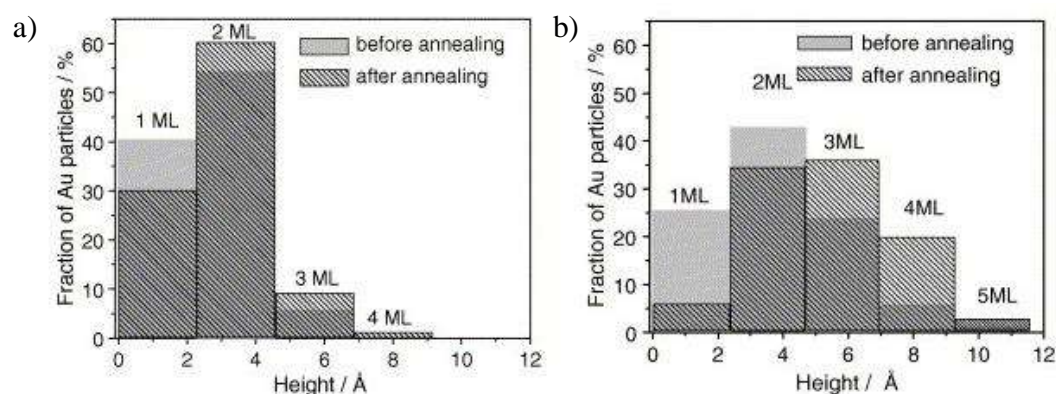
1 nm. Po wygrzewaniu w 727°C na rozkładzie wysokości klasterów złota widoczne są dwa maksima. Pierwsze maksimum tworzą klaster o wysokości ~0,3 nm, a drugie odpowiada klasterom o wysokości 1,5 nm. Dodatkowo zauważono, że początek desorpcji złota z powierzchni TiO₂ ma miejsce w temperaturze 627°C.



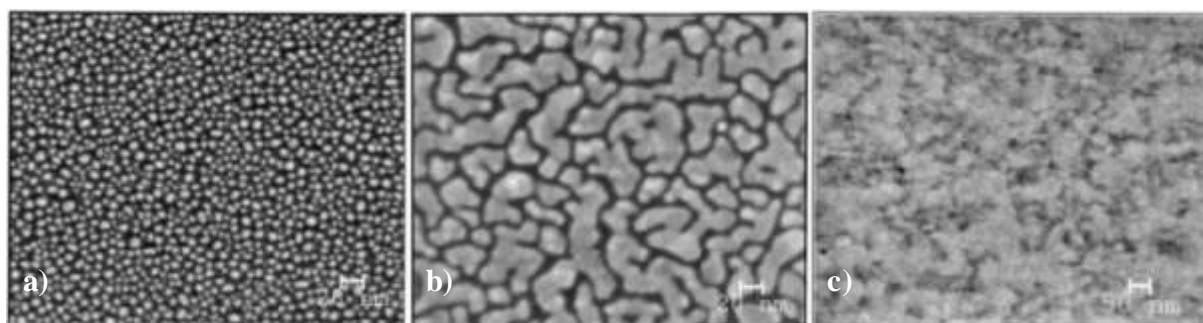
Rys. 2.2.4.1 a) Obraz STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) powierzchni TiO₂(110) pokrytej w temperaturze pokojowej 0,1 ML Au i wygrzanej przez 1 min w b) 327°C, c) 527°C, d) 727°C. Histogramy pokazują rozkłady wysokości klasterów Au po osadzeniu w temperaturze pokojowej (e) oraz po wygrzewaniu w 727°C (f) (2,3 V; 0,07 nA) [75].

Zauważone zostały różnice w stabilności temperaturowej nanocząstek złota w zależności od stechiometrii podłoża [62]. Badana była adsorpcja złota na dwóch powierzchniach TiO₂. Na silnie zredukowaną powierzchnię rutylu naporowano złoto w ilości 0,17 ML, a następnie próbkę wygrzano w temperaturze 500°C (rys. 2.2.4.2 a). W temperaturze pokojowej powstały nanocząstki złota charakteryzujące się wysokością 0,23 nm - 0,69 nm (od 1 ML do 3 ML). Po wygrzewaniu w 500°C średnia wielkość klasterów wzrosła z 2,0 nm do 2,5 nm. Wzrósł również udział procentowy klasterów o wysokości 2 ML kosztem klasterów charakteryzujących się wysokością 1 ML. Dla porównania przygotowano układ, gdzie na powierzchnię stechiometrycznego TiO₂ naporowano 0,1 ML złota (rys. 2.2.4.2 b). Porównując oba histogramy możemy zauważyć, że na stechiometrycznej powierzchni TiO₂ już w temperaturze pokojowej powstają wyższe klastery złota. Większość z nich ma wysokość od 1 ML do 3 ML. Jednak w porównaniu do klasterów powstających na powierzchni zredukowanego TiO₂ udział klasterów o wysokości 1 ML jest mniejszy,

natomiast rośnie udział klasterów mających wysokość 3 ML. Na powierzchni stechiometrycznego TiO_2 znajdują się również klaster o wysokości 4 ML i 5 ML. Po wygrzewaniu w 500°C klaster o wysokości jednej warstwy atomowej zanikają niemal zupełnie. Maleje również udział procentowy klasterów charakteryzujących się wysokością 2 ML, rośnie natomiast ilość nanocząstek mających wysokość 3 ML i 4 ML. Podsumowując, nanocząstki złota naparowywane na stechiometrycznym TiO_2 są mniej stabilne w wysokich temperaturach niż nanocząstki na częściowo zredukowanym TiO_2 . Wynika z tego, że wakacje tlenowe stabilizują złoto na powierzchni TiO_2 [62].



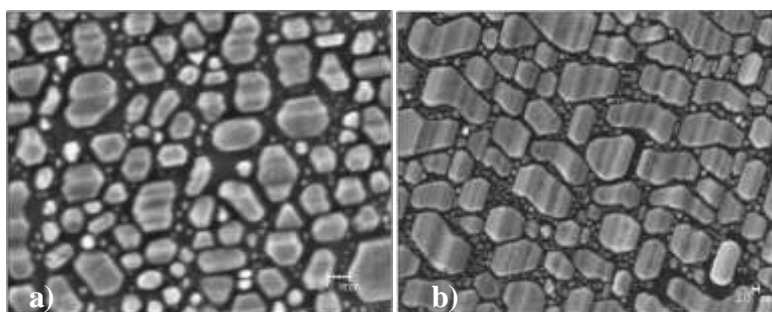
Rys. 2.2.4.2 Rozkład wysokości klasterów złota powstających w wyniku naparowania 0,17 ML Au w temperaturze pokojowej na powierzchnię częściowo zredukowanego TiO_x (a), oraz 0,1 ML Au na powierzchnię stechiometrycznego TiO_2 (b) przed i po wygrzewaniu przez 2 min w 500°C [62].



Rys. 2.2.4.3 Obrazy HRSEM złota naparowanego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej dla trzech nominalnych grubości złota: (a) 1 nm, (b) 5 nm, (c) 12 nm [77].

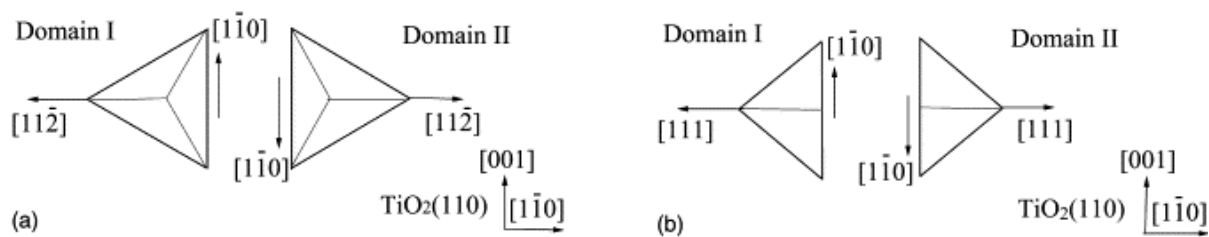
Poza wpływem wygrzewania na stabilność powstających w RT klasterów złota badano również wpływ temperatury preparatyki na morfologię i wzrost złota. Jedną z prac dotyczy badań wysokorozdzielczą skaningową mikroskopią elektronową (HRSEM) adsorpcji złota o nominalnej grubości (h) z zakresu od 0,2 nm do 12 nm naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturach z zakresu od 27°C do 500°C [77]. Morfologia złota naparowanego w temperaturze pokojowej zmienia się w zależności od ilości naparowanego materiału. Poniżej 1 nm powstają sferyczne wyspy (rys. 2.2.4.3 a). Koalescencja sferycznych wysp zaczyna się gdy $h > 1,5$ nm (rys. 2.2.4.3 b). Natomiast ciągły film Au powstaje dla

$h \sim 12$ nm (rys. 2.2.4.3 c). Naporowanie złota o nominalnej grubości 5 nm i 12 nm na powierzchni TiO_2 w temperaturach z zakresu $230^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ prowadzi do powstania wysp, wśród których dominują heksagonalne kształty (rys. 2.2.4.4 a, b) [77].



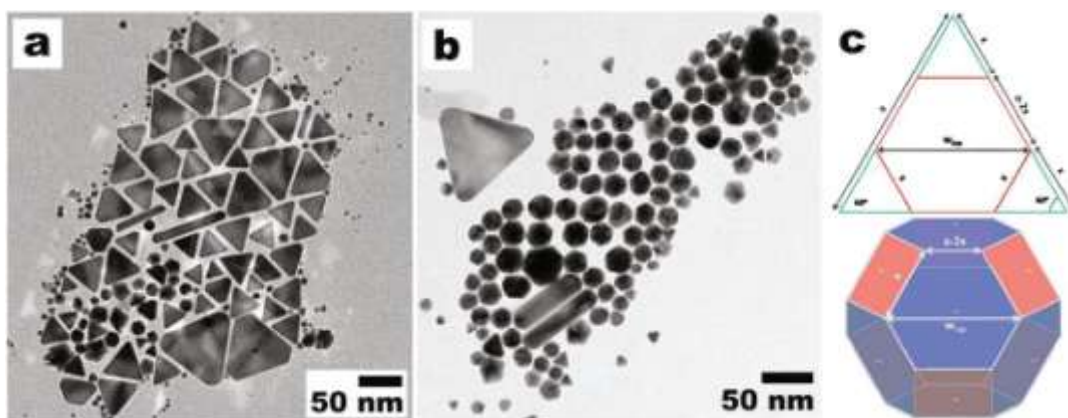
Rys. 2.2.4.4 Obraz HRSEM dla 5 nm Au naporowanego na powierzchnię TiO_2 w 230°C (a) oraz dla 12 nm Au naporowanego w 500°C (b) [77].

Cosandey et al. [78] pokazali wpływ temperatury na orientację epitaksjalnego złota na stechiometrycznej powierzchni rutylu $\text{TiO}_2(110)$. Porównano dwa układy: (A) - złoto nanoszone było w temperaturze pokojowej, a następnie próbka została wygrzana w temperaturze 500°C oraz (B) - złoto było nanoszone w temperaturze 500°C . Dla próbki A powstawały klastery o orientacji $(111)\text{Au} \parallel (110)\text{TiO}_2$ oraz $\langle 111 \rangle \text{Au} \parallel [001]\text{TiO}_2$. Dla próbki B obserwowano orientację $(112)\text{Au} \parallel (110)\text{TiO}_2$ oraz $\langle 110 \rangle \text{Au} \parallel [001]\text{TiO}_2$. W obydwu przypadkach epitaksjalnego wzrostu złota obserwowane są dwie strukturalne domeny wysp Au, odpowiadające rotacji o 180° wokół normalnej do powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ (rys. 2.2.4.5) [78].



Rys. 2.2.4.5 Schemat dwóch wariantów epitaksjalnego wzrostu złota na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, a) $(111)\text{Au} \parallel (110)\text{TiO}_2$, b) $(112)\text{Au} \parallel (110)\text{TiO}_2$ [78].

Klastery złota o analogicznych kształtach powstają nie tylko w wyniku naporowywania złota na powierzchnię TiO_2 przez epitaksję z wiązki molekularnej [79]. Trójkątne i sześciokątne nanocząstki złota wytwarzane są również w trakcie syntezy z wodnego roztworu KAuCl_4 i detergentu. Nanocząstki złota o różnym kształcie (rys. 2.2.3.6 a, b) mogą być uzyskiwane przez zmianę warunków reakcji, np.: temperatury, stężenia soli Au lub stosowanego detergentu [80].



Rys. 2.2.4.6 Obrazy TEM nanocząstek złota wytworzonych w procesie precypitacji temperaturze pokojowej, dla różnej koncentracji soli Au i stosowanego detergentu: (a) 0,4 mM, 1 wt.%, (b) 1 mM, 1 wt.% [80]; (c) równowagowy kształt nanocząstki złota i jej widok z góry [79].

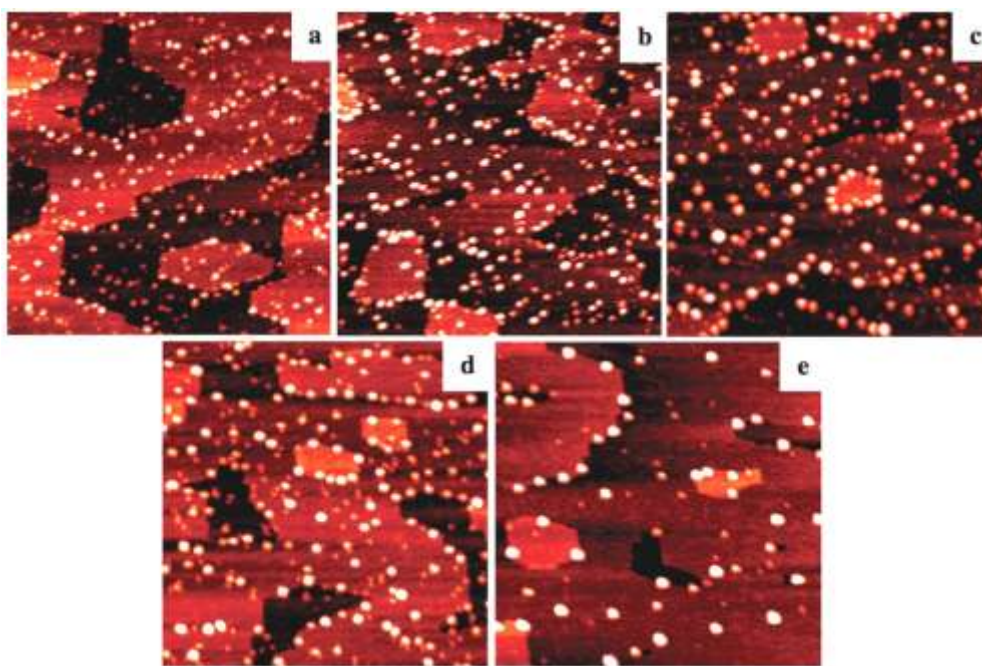
2.3. Katalizatory bimetaliczne

Systemy bimetaliczne cieszą się ogromnym zainteresowaniem zarówno z naukowego jak i technologicznego punktu widzenia. Ich właściwości katalityczne, elektronowe a nawet optyczne różnią się od właściwości czystych metali składowych. Mają na nie wpływ nie tylko wielkość i kształt nanocząstek, tak jak to było w przypadku monometalicznych nanocząstek, ale również ich skład determinujący strukturę elektronową nanocząstek bimetalicznych [81].

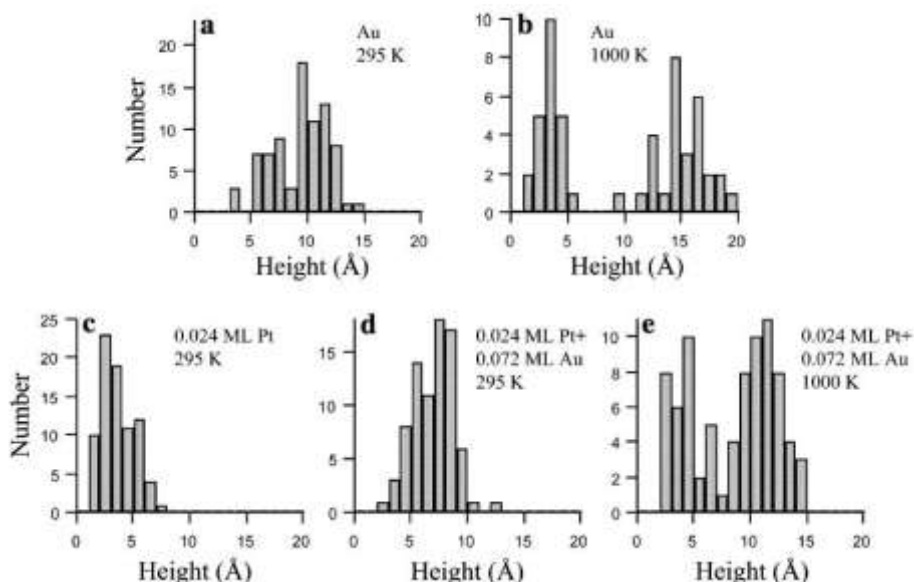
Interesującym z punktu widzenia pracy jest to, że dodatek drugiego metalu może wpłynąć znacząco na właściwości katalizatora Au/TiO₂ [82]. W obecności molibdenu zaobserwowano zwiększenie dyspersji i stabilności nanocząstek złota zarówno na stechiometrycznej jak i zredukowanej powierzchni TiO₂ [83]. Natomiast dodatek Pt tłumi koalescencję złota w trakcie wygrzewania [75]. Obraz STM znajdujący się na rys. 2.3.1 a) przedstawia powierzchnię TiO₂(110), na którą w temperaturze pokojowej naparowano 0,024 ML Pt. Powstające klasterki mają średnice 2,8 nm i wysokość 0,5 nm. Następnie doparowano 0,074 ML Au (rys. 2.3.1. b). Stwierdzono że po osadzeniu złota gęstość klasterów na powierzchni rutylu pozostała taka sama. Wzrosła natomiast średnica (do 4,1 nm) i wysokość (do 0,7 nm) klasterów, co sugeruje, że Pt stanowi centrum nukleacji dla złota. Kolejnym etapem omawianego eksperymentu było wygrzewanie bimetalicznego układu Pt - Au w temperaturach 327°C, 527°C i 727°C (rys. 2.3.1 c - e). Bimetaliczne klasterki wykazały większą odporność na aglomerację w czasie wygrzewania niż samo złoto (koalescencja złota pod wpływem wygrzewania została dokładnie opisana w rozdziale 2.2.3).

Z histogramów zamieszczonych na rys. 2.3.2 wynika, że w temperaturze pokojowej 0,1 ML Au tworzy na powierzchni TiO₂ klasterki o wysokości z zakresu od 0,5 nm do 1,5 nm.

Po wygrzewaniu w 727°C na rozkładzie wysokości klasterów złota widoczne są dwa maksima. Pierwsze maksimum tworzą klasterki o wysokości ~0,3 nm, a drugie maksimum odpowiada klasterom o wysokości 1,5 nm. Osadzenie 0,074 ML Au na powierzchnię zawierającą 0,024 ML preadsorbowanej platyny skutkuje powstaniem bimetalicznych klasterów o wysokości zawierającej się w zakresie od 0,4 nm do 1 nm.

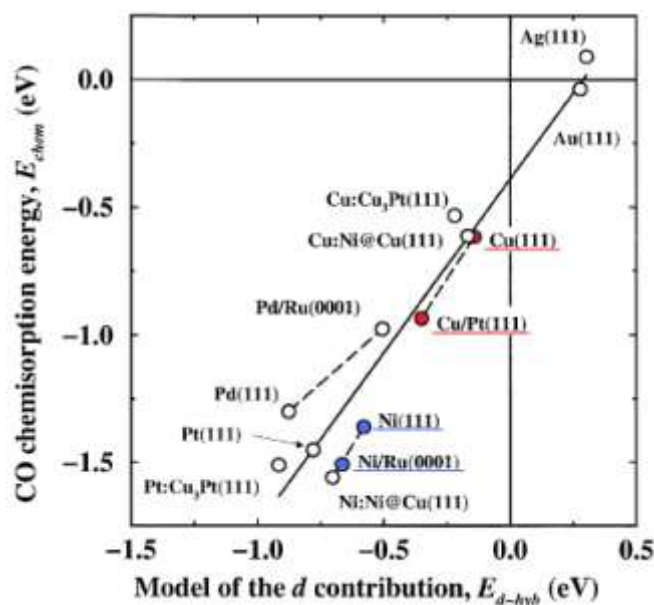


Rys 2.3.1 Obraz STM ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ po osadzeniu 0,024 ML Pt w temperaturze pokojowej (a) oraz po doparowaniu 0,072 ML Au (b) i wygrzaniu przez 1 min w temperaturach: c) 327°C, d) 527°C, e) 727°C (2,3 V; 0,07 nA) [75].



Rys 2.3.2 Histogramy pokazujące rozkłady wysokości klasterów po osadzeniu 0,1 ML Au w temperaturze pokojowej (a), po wygrzewaniu w 730°C (b) oraz dla 0,024 ML Pt (c) i 0,024 ML Pt + 0,072 ML Au po naniesieniu w temperaturze pokojowej (d) i po wygrzewaniu w 727°C (e) [75].

Po wygrzewaniu w 727°C na rozkładzie wysokości bimetalicznych klasterów, tak samo jak poprzednio na rozkładzie wysokości samego złota, widoczne są dwa maksima. Mniejsze klastery charakteryzują się wysokością poniżej 0,5 nm. Natomiast średnia wysokość większych klasterów wynosi 1,1 nm i jest o 0,4 nm mniejsza, niż miało to miejsce w przypadku samego złota. Stwierdzono również, że katalizatory bimetaliczne Pt - Au charakteryzują się niższą energią aktywacji oraz wyższą aktywnością w reakcji utleniania CO [84]. Nie tylko dodatek Mo i Pt powoduje wzrost dyspersji i stabilności nanocząstek złota. Stwierdzono również, że obecność Rh [85] i Ag [53] zmienia znacząco morfologię Au na powierzchni TiO₂.



Rys. 2.3.3 Energia chemisorpcji cząsteczki CO (E_{chem}) na różnych powierzchniach metalicznych i bimetalicznych [23].

Połączenie dwóch metali w jednej nanocząstce wywołuje zmiany właściwości elektronowych. Przeniesienie ładunku między metalami w cząstce bimetalicznej, może wpłynąć korzystnie na zmianę energii wiązania adsorbentu, a co za tym idzie na zmianę właściwości katalitycznych. Optymalizacja aktywności katalitycznej może być osiągnięta poprzez odpowiedni skład katalizatora bimetalicznego, dlatego też bardzo ważny jest odpowiedni dobór metali. W pracy [23] pokazano wyniki obliczeń parametrów opisujących strukturę elektronową cząstki lub warstwy osadzonej na metalicznym podłożu. Autorzy skupili się przede wszystkim na obliczeniach przesunięcia centrum poziomu d względem poziomu Fermiego. W tabeli 2.3.1 zostały zebrane wartości uzyskane dla 11 metali: Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt i Au. Przesunięcie centrum poziomu d jest parametrem mówiącym o zdolności metalu do wiązania adsorbatów. Monowarstwa Cu na Pt(111) silniej adsorbują CO niż czysta powierzchnia Cu(111), podobna sytuacja występuje dla Ni

osadzonego na Ru(0001) i dla powierzchni Ni(111) (rys. 2.3.3). Fakt ten został zaobserwowany również eksperymentalnie [86]. Ze względu na strukturę elektronową ciekawy może wydawać się układ żelaza i złota. W przypadku takiego połączenia metali przewidywane są jedne z większych przesunięcia centrum poziomu d [23].

Tabela 2.3.1

Przesunięcie centrum poziomu d cząstki lub warstwy osadzonej na metalicznym podłożu w stosunku do wartości uzyskanych dla czystych metali (zaznaczone kursywą).

Podłoża wymienione zostały w pionie natomiast osadzone na nich cząstki lub warstwy w poziomie. Dla każdej pary metali podawane są dwie liczby, przy czym pierwsza to wartość uzyskana dla nanocząstki, druga dla warstwy. Wartości przesunięcia centrum poziomu d podawane są w eV, względem poziomu Fermiego [23].

	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Fe	-0,92	0,05	-0,20	-0,13	-0,29	-0,54	-1,24	-0,83	-0,36	-1,09	-1,42
		0,14	-0,04	-0,05	-0,73	-0,72	-1,32	-1,25	-0,95	-1,48	-2,19
Co	0,01	<i>-1,17</i>	-0,28	-0,16	-0,24	-0,58	-1,37	-0,91	-0,36	-1,19	-1,56
	-0,01		-0,20	-0,06	-0,70	-0,95	-1,65	-1,36	-1,09	-1,89	-2,39
Ni	0,09	0,19	<i>-1,29</i>	0,19	-0,14	-0,31	-0,97	-0,53	-0,14	-0,80	-1,13
	0,96	0,11		0,12	-0,63	-0,74	-1,32	-1,14	-0,86	-1,53	-2,10
Cu	0,56	0,60	0,27	<i>-2,67</i>	0,58	0,32	-0,64	-0,70	0,58	-0,33	-1,09
	0,25	0,38	0,18		-0,22	-0,27	-1,04	-1,21	-0,32	-1,15	-1,96
Ru	0,21	0,26	0,01	0,12	<i>-1,41</i>	-0,17	-0,82	-0,27	0,02	-0,62	-0,84
	0,30	0,37	0,29	0,30		-0,12	-0,47	-0,40	-0,13	-0,61	-0,86
Rh	0,24	0,34	0,16	0,44	0,04	<i>-1,73</i>	-0,54	0,07	0,17	-0,35	-0,49
	0,31	0,41	0,34	0,22	0,03		-0,39	-0,08	0,03	-0,45	-0,57
Pd	0,37	0,54	0,50	0,94	0,24	0,36	<i>-1,83</i>	0,59	0,53	0,19	0,17
	0,36	0,54	0,54	0,80	-0,11	0,25		0,15	0,31	0,04	-0,14
Ag	0,72	0,84	0,67	0,47	0,84	0,86	0,14	<i>-4,30</i>	1,14	0,50	-0,15
	0,55	0,74	0,68	0,62	0,50	0,67	0,27		0,80	0,37	-0,21
Ir	0,21	0,27	0,05	0,21	0,09	-0,15	-0,73	-0,13	<i>-2,11</i>	-0,56	-0,74
	0,33	0,40	0,33	0,56	-0,01	-0,03	-0,42	-0,09		-0,49	-0,59
Pt	0,33	0,48	0,40	0,72	0,14	0,23	-0,17	0,44	0,38	-2,25	-0,05
	0,35	05,3	0,54	0,78	0,12	0,24	0,02	0,19	0,29		-0,08
Au	0,63	0,77	0,63	0,55	0,70	0,75	0,17	0,21	0,98	0,46	-3,56
	0,53	0,74	0,71	0,70	0,47	0,67	0,35	0,12	0,79	0,43	

Złoto i żelazo różnią się między sobą elektroujemnością, która w skali Paulinga wynosi 1,83 dla Fe i 2,54 dla Au. Elektroujemność metalu (X_M) może być użyta do określenia lokalnego oddziaływania nanocząstki tego metalu z podłożem $TiO_2(110)$ [87]. Metale charakteryzujące się $X_M < 1,9$ tworzą w granicy międzyfazowej z TiO_2 wiązania z powierzchniowymi atomami tlenu, podczas gdy metale o elektroujemności $X_M > 1,9$ wykazują tendencję do wiązania z powierzchniowymi kationami tytanu. Przykładem metali o $X_M < 1,9$ są metale alkaliczne, metale przejściowe znajdujące się w grupach 3, 4, 5 układu

okresowego pierwiastków oraz glin. Wiązanie tych metali z TiO_2 występuje głównie za pośrednictwem tlenów powierzchniowych. Na przykład Onishi et al. [88] zaproponowali model, według którego atom Na wiąże się z dwoma tlenami mostkowymi TiO_2 . Taka sama konfiguracja atomów Na i O została potwierdzona doświadczalnie [89,90]. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku Fe na TiO_2 ($X_{\text{Fe}} = 1,83$). Jak wynika z badań struktury elektronowej cienkich filmów Fe na $\text{TiO}_2(110)$ przeprowadzonych przy użyciu spektroskopii wzbudzonej miękkim promieniowaniem X (SXPS), wiązanie żelaza z powierzchnią następuje poprzez tleny powierzchniowe, a nie poprzez atomy tytanu [91]. Za pośrednictwem znajdujących się w granicy międzyfazowej jonów tlenu dochodzi też do transferu ładunku od adsorbowanego metalu do jonów Ti z podłoża. To oddziaływanie może być obserwowane w widmach XPS, w których w wyniku transferu elektronów od metalu do tytanu w linii Ti 2p pojawia się dodatkowa składowa od strony niższych energii wiązania [92,93]. Natomiast metale o elektroujemności $X_M > 1,9$, np. metale szlachetne, a wśród nich złoto, tworzą wiązanie z TiO_2 za pośrednictwem powierzchniowych kationów Ti [94]. W tym przypadku transfer ładunku nie występuje albo jest bardzo mały [95]. Ze względu na wyraźnie różne powinowactwo złota i żelaza do tlenu występują również różnice w standardowej entalpii tworzenia tlenków tych metali, które wynoszą < 50 kJ/mol dla Au i 250 - 300 kJ/mol dla Fe [96].

3. Cel pracy

Motywacją do podjęcia pracy, której tematyka dotyczy modelowych metalicznych i bimetalicznych katalizatorów na powierzchniach monokrystalicznych był szereg pytań dotyczących katalizatorów heterogenicznych opartych na złocie. Niektóre z tych pytań do tej pory pozostają bez odpowiedzi, odpowiedzi na inne budzą kontrowersje i są tematem wielu dyskusji. Oto kilka z nich:

- Dlaczego aktywność katalityczna zależy od wielkości klastrów złota?
- Które formy złota są aktywne katalitycznie?
- Jaki jest mechanizm efektu synergicznego oraz efektu promotora drugiego metalu? Czy efekty te związane są ze strukturą elektronową czy morfologią?
- Jaka jest rola nośnika w stabilizacji układu bimetalicznego i rozkładzie pierwiastków w bimetalicznych klastrach?
- Czy są specyficzne miejsca aktywne na powierzchniach metalicznych klastrów w kontakcie z powierzchnią nośnika i czy któryś z metali odgrywa tu specjalną rolę?
- Czy można dobrać drugi metal pod kątem ochrony fazy aktywnej przed jej zatrucianiem zanieczyszczeniami ubocznymi produktami reakcji?

Głównym celem niniejszej pracy było określenie relacji struktura - właściwości dla katalizatorów metalicznych, w których jako nośniki zastosowany został ditlenek tytanu. Jako katalizator zaproponowany został układ bimetaliczny zawierający nanocząstki złota i żelaza. W szczególności badane były efekty synergiczne i efekty promotora związane z obecnością w układzie drugiego metalu.

Najbardziej obiecującą ścieżką prowadzącą do projektowania wydajnych katalizatorów bimetalicznych jest użycie nanotechnologii pozwalającej na programowane zróżnicowanie tworzonych systemów metalicznych. Wchodzą tu w grę metody fizyczne, a wśród nich, na szczególną uwagę zasługują techniki nanoszenia metali na podłoża monokrystalicznych tlenków w warunkach ultra wysokiej próżni, pozwalające na precyzyjną kontrolę wzrostu nanostruktur i ich charakteryzację w skali molekularnej i atomowej współczesnymi technikami fizykochemii powierzchni.

W szczególności, celem pracy są badania zmierzające do wyjaśnienia zależności pomiędzy składem i strukturą fazy bimetalicznej a potencjalnymi właściwościami katalitycznymi dla układów zawierających Au i drugi metal zdyspergowane na nośniku

tlenkowym. Jako drugi metal użyte zostało żelazo, a nośnikami dla fazy metalicznej była powierzchnia monokrystalicznego rutylu $\text{TiO}_2(110)$.

Praca obejmuje następujące etapy:

1. Badania nukleacji i wzrostu złota i żelaza na powierzchni TiO_2 , wpływu temperatury preparatyki na wzrost złota, a także stabilności temperaturowej nanocząstek żelaza.
2. Wytworzenie katalizatorów zawierających Au i drugi metal (Fe) zdyspergowanych na nośniku. Przeprowadzone zostały systematyczne badania dla różnych ilości promotora, zawsze w zestawieniu ze stałą ilością złota. Stworzyło to możliwość określenia wpływu ilości promotora na właściwości złota.
3. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych, otrzymanych układów Au + Fe/nośnik tlenkowy dokonana była współczesnymi metodami powierzchniowymi, takimi jak XPS i STM. Kompleksowe badania właściwości fizykochemicznych metodami spektroskopowymi i mikroskopowymi pozwoliły na zbadanie procesów adsorpcji metali i formowania się fazy metalicznej, określenie stanów elektronowych poszczególnych pierwiastków (w tym wzajemnego wpływu metali na ich stany elektronowe), a także topografii i stopnia zdefektowania powierzchni.
4. Badania techniką TPD z użyciem cząsteczek CO pozwalające na określenie właściwości i mocy centrów adsorpcyjnych.

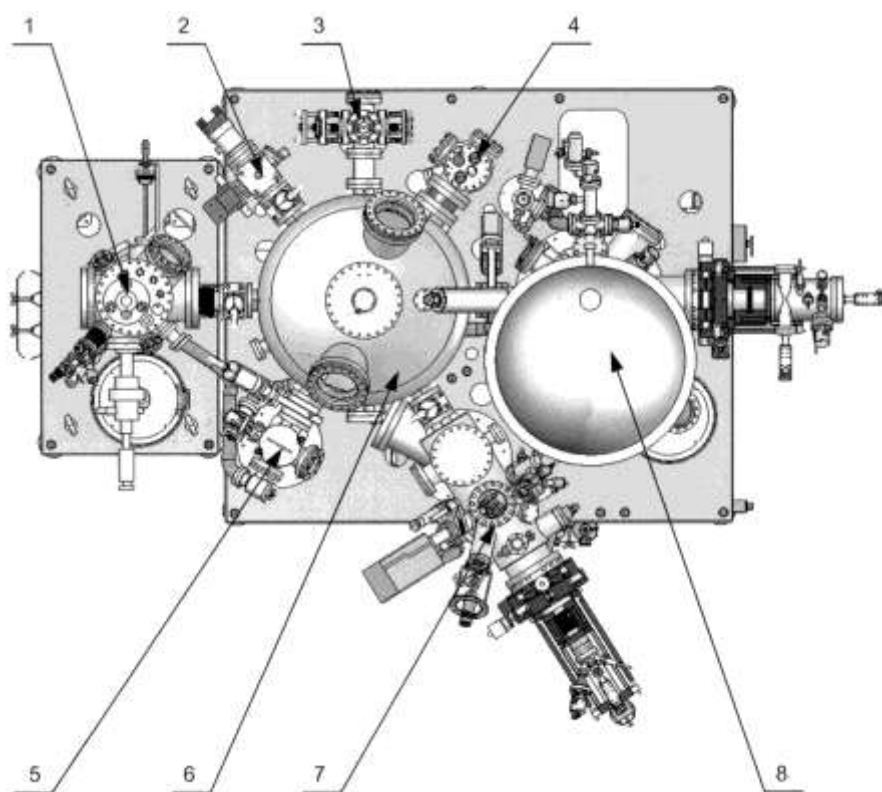
4. Opis układu eksperymentalnego

Wszystkie prezentowane w niniejszej pracy badania zostały wykonane w Laboratorium Powierzchni i Nanostruktur Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, wyposażonym w wielokomorowy system ultra wysokiej próżni (UHV) firmy Prevac. Aparatura pozwala na przygotowanie powierzchni i nanostruktur oraz ich modyfikację i analizę metodami spektroskopowymi, mikroskopowymi oraz dyfrakcyjnymi in situ. Układ pomiarowy przedstawiony jest na rys. 4.1. Aparatura umieszczona jest na wspólnym betonowym bloku, co ma na celu izolację mechaniczną od otoczenia i minimalizację drgań. Składa się ona z 8 komór: śluzy załadowczej, komory radialnej dystrybucji próbek (tzw. UFO), komory preparacji, komory analizy, komory mikroskopii STM/AFM, reaktora wysokociśnieniowego, komory łupania próbek oraz magazynu. Poszczególne komory są oddzielone od siebie zaworami odcinającymi. Ogromną zaletą systemu jest możliwość analizowania tej samej próbki różnymi technikami, bez kontaktu z powietrzem atmosferycznym. System umożliwia niezależną pracę wieloma metodami badawczymi w tym samym czasie.

Śluza załadowcza pozwala na wprowadzenie nośnika z próbkami z otoczenia do układu UHV. Wyposażona jest w pompę wstępną i turbomolekularną, dzięki którym w ciągu kilku godzin uzyskiwana jest próżnia 10^{-8} mbar. Próżnia na takim poziomie jest wystarczająca do transferu próbek do komory radialnej dystrybucji próbek, bez znaczącego się pogorszenia w niej próżni. Następnie próbka może być przemieszczana pomiędzy poszczególnymi komorami układu. W systemie znajduje się magazyn próbek, podłączony z komorą dystrybucyjną, pozwalający na przechowywanie 6 nośników. Nośnik z próbką znajdujący się w ostatniej stacji magazynu może być tam grzany w warunkach kontrolowanej temperatury. Mechaniczna łupaczka umożliwia odsłanianie powierzchni łupliwych próbek w warunkach UHV. Stosowane nośniki próbek są kompatybilne ze stacjami wszystkich komór układu UHV. Umożliwiają grzanie i chłodzenie z równoczesnym pomiarem temperatury próbki. Po wstępnym wygrzaniu nośniki w czasie dalszej obróbki termicznej próbek zapewniają utrzymanie próżni nie gorszej niż 10^{-9} mbar.

Do przygotowania powierzchni próbek oraz kontroli stanu preparatyki służy komora preparacyjna, która jest wyposażona w układ pomp: pompę turbomolekularną, jonową oraz sublimator tytanowy, pozwalający na uzyskanie próżni lepszej niż 10^{-10} mbar. W komorze

preparacyjnej znajduje się czteroosiowy manipulator umożliwiający translacje w kierunkach X, Y, Z i obrót nośnika z próbkami wokół osi manipulatora oraz wykonywanie eksperymentów w szerokim zakresie temperatur od -173°C do 2000°C . Argonowe działło jonowe jest wykorzystywane do czyszczenia powierzchni próbek. Zestaw źródeł par (komórek efuzyjnych) służy do nanoszenia metali i tlenków (Au, Fe, Ti, Mn, MgO) z wiązki molekularnej. Pomiar strumienia deponowanego materiału odbywa się za pomocą wagi kwarcowej zintegrowanej z ruchomą przesłoną umieszczoną przed próbką. Komora została wyposażona w zawory precyzyjnego dozowania gazów (CO, O₂, NO). W tej samej komorze zainstalowany jest układ do temperaturowo programowanej desorpcji (TPD) gazów sprzężony z kwadropolowym spektrometrem masowym oraz spektrometr LEED-AES, wykorzystywany do badania struktury powierzchni otrzymanych układów przy pomocy dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów oraz składu powierzchni przy użyciu spektroskopii elektronów Augera.



Rys. 4.1 Schemat układu komór w aparaturze UHV 1) komora mikroskopii STM/AFM, 2) reaktor wysokociśnieniowy, 3) komora łupania próbek, 4) magazyn, 5) śluza, 6) UFO - komora dystrybucyjna, 7) komora preparacji, 8) komora analizy.

Komora analizy służy do spektroskopowych badań powierzchni ciał stałych. Podobnie jak w komorze preparacyjnej do uzyskiwania próżni używa się zestawu pomp składającego się z pompy turbomolekularnej, jonowej i sublimacyjnej. W czasie pomiarów próżnia utrzymuje się na poziomie 10^{-10} mbar. Komora wyposażona jest w wielozadaniowy

spektrometr elektronowy oparty na hemisferycznym analizatorze energii R4000 firmy Scienta, wyposażony w kilka źródeł wzbudzeń: lampę rentgenowską z podwójną anodą (Mg i Al), źródło promieniowania UV, działło elektronowe i jonowe (spektrometr może też pracować dla cząstek obdarzonych ładunkiem dodatnim). Zmotoryzowany, pięcioosiowy manipulator zapewnia ruch w osiach X, Y, Z oraz dwa obroty, polarny i azymutalny, niezbędne przy kątowych pomiarach XPS. Manipulator umożliwia grzanie do 2000°C i chłodzenie nośników do -173°C, dzięki czemu zapewnia wykonanie pomiarów XPS, UPS, AES i ISS w szerokim zakresie temperatur.

Komora do mikroskopii ze skanującą sondą jest przyłączona do układu za pomocą elastycznego mieszka dla ograniczenia drgań. Ponieważ system pompowania tej komory składa się tylko z pompy jonowej i tytanowej pompy sublimacyjnej, możliwa jest praca mikroskopu ze stosunkowo dobrą zdolnością rozdzielczą także z pompami mechanicznymi pracującymi w innych komorach. Ciśnienie robocze jest na poziomie $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. W aparaturze zastosowano zmiennie - temperaturowy mikroskop AFM/STM model VT-UHV 300 firmy RHK, wyposażony w przepływowy kriostat helowo - azotowy, który pozwala na uzyskanie atomowej zdolności rozdzielczej w zakresie temperatur do 770°C od -248°C (25 K), gdy chłodzenie odbywa się za pośrednictwem ciekłego helu lub od -173°C (100 K), gdy cieczą chłodzącą jest azot. Dodatkowo w komorze znajduje się magazyn próbek wyposażony w stację do wygrzewania i elektronowego bombardowania ostrzy STM.

Ostatnim elementem układu UHV jest przepływowy reaktor wysokociśnieniowy do prowadzenia reakcji stałych, heterogenicznych katalizatorów z fazą gazową. Komora jest wyposażona w system dozowania mieszaniny gazów reakcyjnych. W komorze reakcyjnej możliwe jest grzanie i chłodzenie próbek, oraz wykonywanie analizy produktów reakcji przy pomocy kwadrupolowego spektrometru masowego. Po zakończeniu eksperymentu wysokociśnieniowego, odpowiedni zestaw pomp zapewnia szybkie uzyskanie warunków UHV (10^{-8} mbar), pozwalających na transfer do komory analizy.

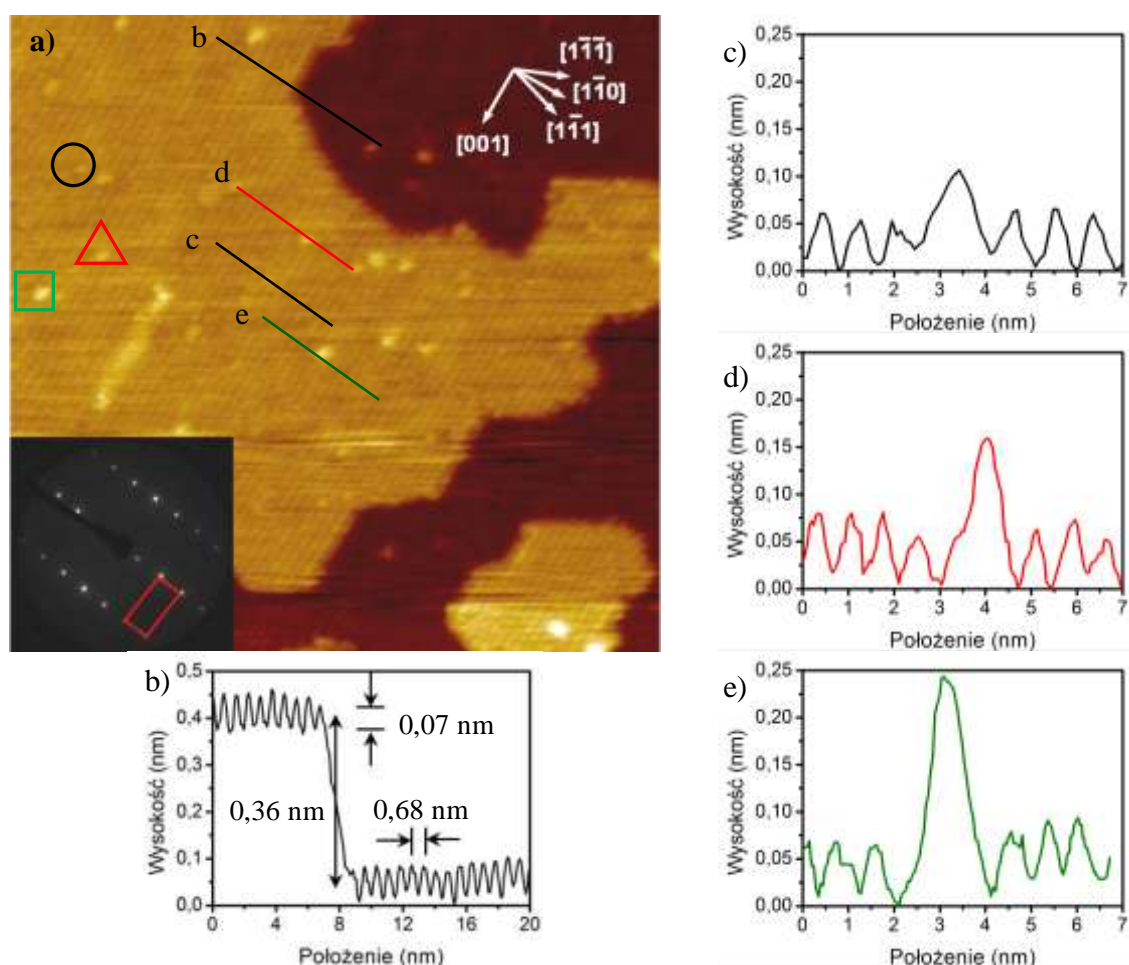
Ponadto na wyposażeniu laboratorium znajduje się tzw. walizka próżniowa. Jest to przenośna komora wysokopróżniowa, w pełni kompatybilna z komorą śluzy załadowniczej, umożliwiająca bezpieczny transport dwóch nośników próbek pomiędzy różnymi, niepołączonymi ze sobą systemami UHV bez konieczności zapowietrzania próbek. Walizka próżniowa jest wyposażona w układ pompowania, który może być też zasilany z akumulatora (np. samochodowego), pozwalający na utrzymanie ciśnienia na poziomie 10^{-9} mbar.

5. Przygotowanie podłoża i synteza badanych układów

Podłoże dla próbek stanowił monokryształ $\text{TiO}_2(110)$ o wymiarach $7 \times 7 \times 0,5$ mm, który po wprowadzeniu do układu UHV był wygrzewany przez 1 h w 700°C w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń z powierzchni oraz zabsorbowanych gazów w objętości sieci krystalicznej. Dodatkowo w czasie wygrzewania w warunkach UHV kryształ rutylu redukował się, czego efektem była zmiana koloru z mlecznego na jasno niebieski. Zastosowano procedurę czyszczenia monokryształów $\text{TiO}_2(110)$ opisaną wielokrotnie w literaturze [41,43,63]. Kryształ był czyszczony poprzez naprzemiennie cykle bombardowania jonami argonu oraz wygrzewania. Bombardowanie trwało 20 min i odbywało się w temperaturze pokojowej a ciśnienie argonu wynosiło $1 \cdot 10^{-6}$ mbar przy natężeniu prądu jonów Ar $10 \mu\text{A}$. Cztery pierwsze cykle bombardowania wykonywane były wiązką jonów o energii 0,9 keV, a następnie energia była zmniejszana do wartości 0,75 keV. Drugi etap czyszczenia stanowiło wygrzewanie w 770°C przez 10 min. W czasie grzania w UHV w kryształ TiO_2 powstają wakancje tlenowe [41], dlatego, w celu ich wypełnienia, w każdym trzecim cyklu czyszczenia kryształu wygrzewanie odbywało się w atmosferze tlenu ($6 \cdot 10^{-7}$ mbar). Procedura czyszczenia kończyła się oceną jakości powierzchni podłoża pod względem strukturalnym i morfologicznym za pomocą pomiarów LEED i STM.

Rys. 5.1 a) przedstawia obraz STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, na którym znajduje się duży, płaski taras potwierdzający dobrą jakość podłoża. Stopnie tarasów układają się preferencyjnie wzdłuż kierunków $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[001]$ oraz $[1\bar{1}1]$, co jest typową właściwością tej powierzchni [97]. Wielkość tarasów waha się między 10 nm a 70 nm. Na powierzchni tarasów widoczne są ułożone naprzemiennie jasne i ciemne rzędy równoległe do kierunku $[001]$, przy czym jasne paski można przypisać rzędom pięciokrotnie skoordynowanych atomów tytanu ($5f - \text{Ti}$), natomiast znajdujące się między nimi ciemne pasy rzędom tzw. tlenów mostkowych (O_{br}) [41]. Na rys. 5.1 b) zamieszczony jest przekrój prostopadły do kierunku $[001]$ przez taras i stopień TiO_2 . Odległość między rzędami $[001]$ wynosi $\sim 0,68$ nm a amplituda ich korugacji $\sim 0,07$ nm. Wartości te pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi [98]. Wysokość stopni widocznych na powierzchni TiO_2 (rys. 5.1 b) jest równa 0,36 nm i jest zbliżona do odległości Ti - Ti wzdłuż kierunku $[110]$, która wynosi 0,32 nm. Powierzchnia monokryształu rutylu w wyniku zastosowanego procesu preparatyki ulega nie tylko oczyszczeniu i strukturalnemu uporządkowaniu, ale jednocześnie

częściowemu zdefektowaniu. Dominującymi defektami punktowymi na bombardowanej i grzanej w UHV powierzchni $\text{TiO}_2(110) - (1 \times 1)$ są wakancje tlenowe (V_O). Na obrazach STM są one obserwowane jako jasne plamki na ciemnych rzędach tlenów mostkowych. Niestety w bardzo podobny sposób za pomocą mikroskopii STM są obrazowane grupy hydroksylowe (OH) zaadsorbowane na powierzchni TiO_2 , a powstające w wyniku dysocjacji wody w miejscu wakancji tlenowej [43,45]. Przykładowa V_O została zaznaczona na rys. 5.1 a) okręgiem (\circ), trójkątem (Δ) wskazana została grupa OH, natomiast kwadratem (\square) podwójna grupa hydroksylowa (2 OH). Dokładny opis defektów na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ znajduje się w rozdziale 2.2.1.



Rys. 5.1 a) Obraz STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, na którym zaznaczono defekty różnego typu: \circ - wakancja tlenowa (V_O), Δ - zaadsorbowana na powierzchni grupa hydroksylowa (OH), \square - podwójna grupa hydroksylowa (2 OH). W lewym dolnym rogu znajduje się obraz dyfrakcyjny LEED (103 eV) z zaznaczoną na czerwono komórką elementarną. Obok: profile wysokościowe wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ przez taras i stopień $\text{TiO}_2(110)$ (b), V_O (c), OH (d) oraz 2 OH (e).

Główną różnicą między defektami obserwowanymi na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ pozwalającą je zidentyfikować jest ich wysokość względem rzędów tytanu [46]. Profile

wysokości wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$ przez V_O , OH, 2 OH przedstawione są na rys. 5.1 c - e). W lewym dolnym rogu rys. 5.1 a) znajduje się obraz dyfrakcyjny LEED (103 eV), zebrany dla czystego kryształu $TiO_2(110)$ z zaznaczoną na czerwono komórką elementarną. Ostre plamki świadczą o gładkiej, niezrekonstruowanej powierzchni.

Złoto i żelazo było nanoszone na powierzchnię $TiO_2(110)$ z komórek efuzyjnych z wiązek molekularnych. Metal umieszczony był w tyglu wykonanym z tlenku berylu, owiniętym wolframową spiralą grzejną. Szybkość nanoszenia wynosiła ok. 0,4 Å/min i była regulowana przez zmiany natężenia prądu płynącego przez spiralę. Natomiast ilość osadzanego materiału była kontrolowana przy pomocy wagi kwarcowej (QCM) działającej w oparciu o zmianę częstości drgań kryształu kwarcu wraz ze zmianą masy obciążającej rezonator. Nanoszenie metali prowadzono w próżni nie gorszej niż $6 \cdot 10^{-10}$ mbar.

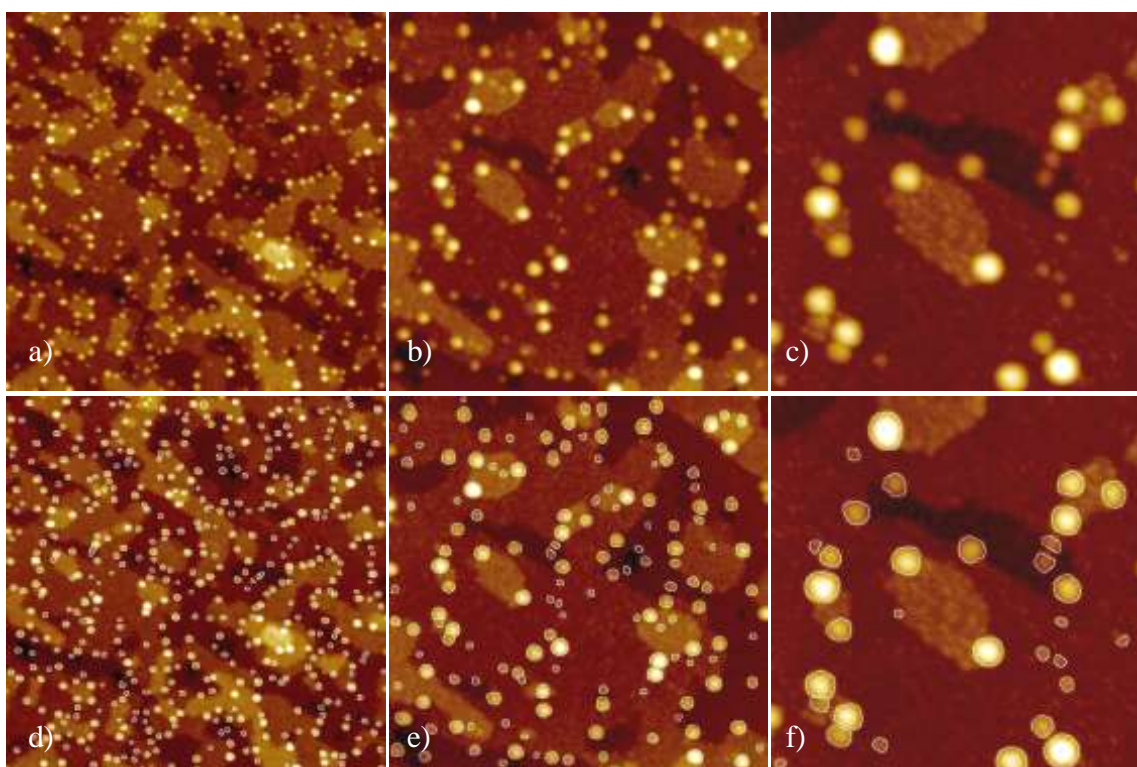
Dla zbadania procesu nukleacji oraz wzrostu złota i żelaza na powierzchni $TiO_2(110)$ metale nanoszono w formie klina o zmiennej grubości, który uzyskiwany był przez przesuwanie próbki przed odpowiednią przesłoną. Nukleacja oraz wzrost złota w zależności od temperatury preparatyki analizowana była dla próbek o nominalnej grubości 0 - 1 Å, z gradientem grubości wzdłuż klina o wartości 0,25 Å/mm. Żelazo było nanoszone na powierzchnię TiO_2 w ilościach mniejszych niż złoto (0 - 0,65 Å), ze względu na to, że w dalszych pomiarach żelazo miało spełniać funkcję promotora dla złota. Wykonywanie próbek klinowych ma tę zaletę, że warstwy o różnej grubości są przygotowane dokładnie w tych samych warunkach. Eliminuje się w ten sposób efekty mogące obniżyć spójność otrzymanych wyników, takie jak np. różny stopień zdefektowania rutylu, który zmienia się wraz z liczbą cykli bombardowania jonami Ar i grzania w próżni, czy niepewność określenia grubości wynikająca z różnic kalibracji szybkości nanoszenia. Poza tym, wszystkie wyniki uzyskane są dokładnie w takich samych warunkach ciśnienia i temperatury. Do badania wpływu kolejności osadzania metali na właściwości bimetalicznych klasterów Au - Fe oraz temperaturowo programowanej desorpcji CO z powierzchni omawianych modelowych katalizatorów wykonywane były próbki jednorodne, w których na całej powierzchni $TiO_2(110)$ naniesiona była taka sama ilość Au lub Fe.

Temperatura próbki mogła być zmieniana od -173°C w czasie chłodzenia ciekłym azotem do 800°C podczas grzania poprzez bombardowanie elektronami. Temperatura była mierzona za pomocą termopary typu K znajdującej się w bezpośredniej bliskości kryształu TiO_2 . W czasie wygrzewania temperatura próbki była kontrolowana za pomocą regulatora temperatury Eurotherm.

6. Metodyka wykonania pomiarów i analizy wyników

6.1. STM

Do badania morfologii otrzymywanych nanostruktur wykorzystywano mikroskop AFM/STM firmy RHK. Ostrza do pomiarów STM były wykonane poprzez elektrochemiczne trawienie cienkiego drutu wolframowego (0,2 mm) w roztworze KOH. Pomiarów wykonywano w trybie stałoprądowym przy napięciu skanowania 1,5 V - 1,7 V i prądzie tunelowym 0,3 nA. Podczas pomiarów próbka była polaryzowana dodatnio, a więc obrazowane były puste stany próbki. Stosowany mikroskop wyposażony był w specjalną głowicę skanującą umożliwiającą ruch o kilka milimetrów w kierunkach X i Y i pozwalającą na pomiary STM w różnych miejscach na próbce. Możliwość przesuwania głowicy skanującej pozwoliła na wykonanie pomiarów STM dla próbek klinowych.



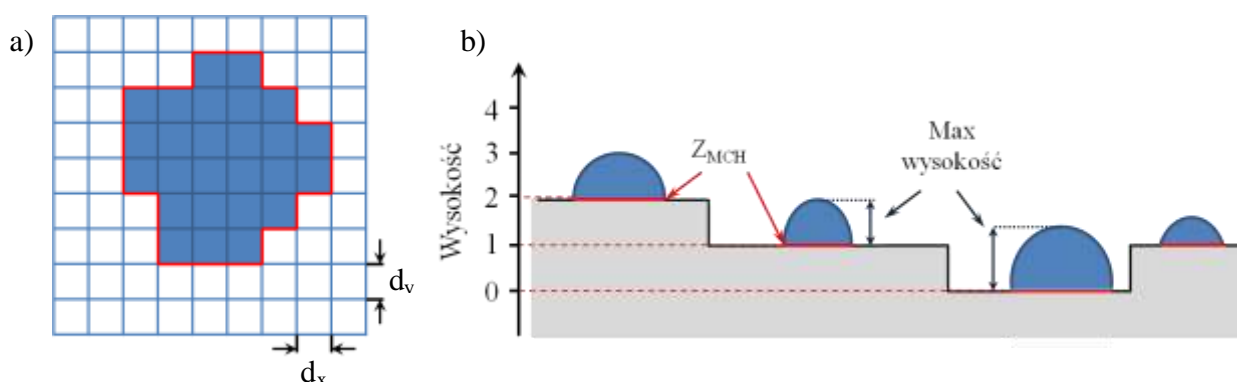
Liczba klasterów: 508

146

32

Rys. 6.1.1 Obrazy STM 0,2 Å złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze 200°C dla powierzchni: (a) 200 x 200 nm², (b) 100 x 100 nm² i (c) 50 x 50 nm²; odpowiednio d), e), f) to obrazy STM z nanocząstkami złota zidentyfikowanymi i zaznaczonymi w programie SPIP (Scanning Probe Image Processor) [99]. Pod każdym obrazem podana jest liczba zaznaczonych na nim klasterów złota.

W każdym punkcie pomiarowym odpowiadającym danemu pokryciu zbierane były obrazy STM powierzchni o trzech wymiarach: $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $100 \times 100 \text{ nm}^2$ oraz $50 \times 50 \text{ nm}^2$, każdy o rozdzielczości 256×256 pikseli. Trzy przykładowe obrazy STM otrzymane dla $0,2 \text{ \AA}$ Au naniesionych na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze 200°C pokazane są na rys. 6.1.1 a-c). Analiza ilości oraz wielkości uzyskanych na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ klasterów metalicznych i bimetalicznych (Au i Fe) została wykonana przy użyciu programu SPIPTM (Scanning Probe Image Processor) [99]. SPIP jest kompleksowym programem służącym do analizy obrazów STM i AFM, który oprócz parametrów charakterystyki powierzchni daje również możliwość korekty obrazów poprzez np. wygładzanie, prostowanie, usuwanie szumów. Proces wyszukiwania cząstek był kontrolowany przez użytkownika poprzez zmianę parametrów takich jak minimalny rozmiar wykrywanych szczegółów, poziom redukcji szumów lub czułość detekcji. Przykładowe obrazy STM ze zidentyfikowanymi i zaznaczonymi w programie SPIP nanocząstkami złota zostały pokazane na rys. 6.1.1 d-f).



Rys. 6.1.2 a) Przykładowy kształt klastra wygenerowany w programie SPIP, zaznaczony na niebiesko z czerwonym konturem, składający się z pikseli o rozmiarze $d_x \cdot d_y$; b) schematyczny przekrój przez powierzchnię i znajdujące się na niej nanocząstki. Na czerwono zaznaczone zostały średnie wysokości konturu poszczególnych nanocząstek (Z_{MCH} - Mean Contour High), a strzałkami mierzone względem Z_{MCH} , maksymalne wysokości nanocząstek.

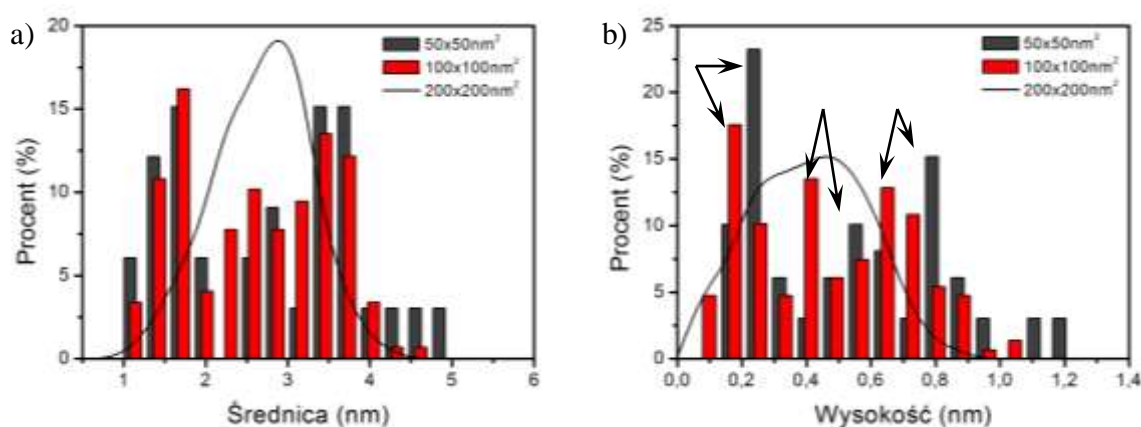
Przykładowy kształt klastra wygenerowany w programie SPIP pokazany jest na rys. 6.1.2 a). Obszar nanocząstki, zaznaczony na niebiesko z czerwonym konturem, składa się z pikseli o rozmiarze $d_x \cdot d_y$. Na podstawie pola powierzchni tego konturu (Pow) obliczana jest średnica nanocząstki, jako średnica koła mającego taką samą powierzchnię jak zmierzony kontur:

$$\text{Średnica} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot Pow} \quad (6.1.1)$$

Poza średnicą, bardzo ważnym parametrem podawanym w celu scharakteryzowania mierzonych nanocząstek jest ich wysokość. Ze względu na różnice w ukształtowaniu powierzchni próbki nie wszystkie nanocząstki znajdują się na tym samym poziomie (rys. 6.1.2 b) i dlatego, parametry takie jak maksymalna wysokość poszczególnych klastrów oraz ich średnia wysokość, są mierzone względem średniej wysokości konturu Z_{MCH} (Mean Contour High). Z_{MCH} jest to średnia wartość wysokości Z wszystkich punktów należących do konturu nanocząstki, mierzona względem $Z = 0$. Maksymalna wysokość nanocząstki (równanie 6.1.2) jest to maksymalna wartość Z wybrana spośród wszystkich wartości wysokości odpowiadającym pikselom należącym do konturu nanocząstki, będących większymi niż Z_{MCH} minus wartość Z_{MCH} danej nanocząstki. Średnia wysokość nanocząstki (równanie 6.1.3) to średnia wartość wysokości Z wszystkich pikseli znajdujących się wewnątrz konturu mierzonej nanocząstki, które są większe niż Z_{MCH} .

$$\text{Max wysokość} = \text{Max}\{Z(x,y) \in \text{kontur} | Z \geq Z_{MCH}\} - Z_{MCH} \quad (6.1.2)$$

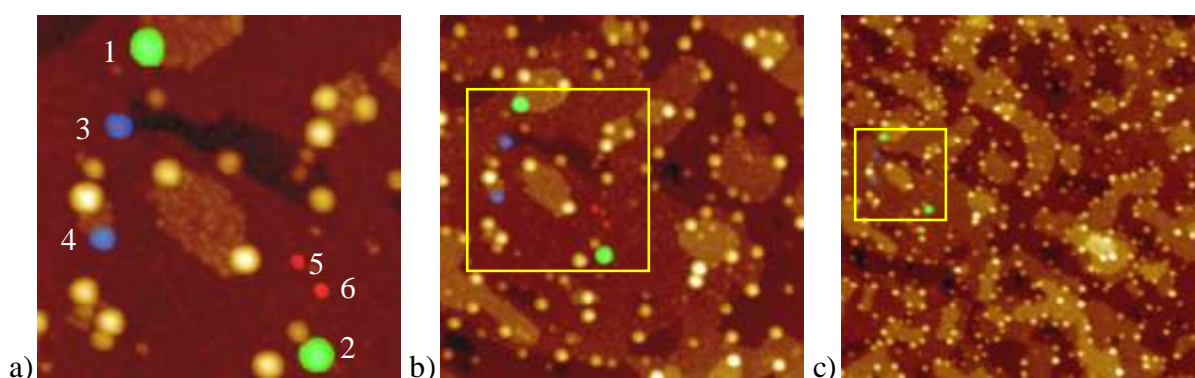
$$\text{Średnia wysokość} = \frac{\sum_{\{Z(x,y) \in \text{kontur} | Z(x,y) \geq Z_{MCH}\}} (Z(x,y) - Z_{MCH})}{\sum_{\{Z(x,y) \in \text{kontur} | Z(x,y) \geq Z_{MCH}\}} 1} \quad (6.1.3)$$



Rys. 6.1.3 Rozkłady a) średnic i b) wysokości nanocząstek złota dla 0,2 Å Au naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w 200°C, w zależności od wielkości obrazu STM (■ 200 x 200 nm², ■ 100 x 100 nm², oraz ■ 50 x 50 nm²). Strzałkami zaznaczone są trzy maksima w rozkładzie wysokości klastrów złota oraz to jak się przesuwały wraz ze zmianą powierzchni analizowanego obrazu STM.

Analiza ilości i wielkości uzyskanych nanocząstek została przeprowadzona dla obrazów STM o trzech rozmiarach powierzchni: 200 x 200 nm², 100 x 100 nm² oraz 50 x 50 nm². Uzyskane rozkłady średnic i wysokości klastrów przedstawione są na rys. 6.1.3 a i b). Porównując rozkłady średnic uzyskanych nanocząstek złota w zależności od analizowanej powierzchni próbki można stwierdzić, że w przypadku obszarów 100 x 100 nm²

i $50 \times 50 \text{ nm}^2$ widoczne są dwa wyraźne maksima. Pierwsze maksimum odpowiada cząstkom o średnicy 1,5 nm drugie cząstkom o średnicy 3,5 nm. W przypadku obrazów $200 \times 200 \text{ nm}^2$ rozkład średnic powstających klasterów uśrednia się i obserwujemy tylko jedno maksimum dla $\sim 3 \text{ nm}$. Efekt ten jest związany ze spadkiem rozdzielczości. Dla obrazu $50 \times 50 \text{ nm}^2$ jeden piksel ma wymiary $0,19 \text{ nm} \times 0,19 \text{ nm}$, a dla obrazu $200 \times 200 \text{ nm}^2$ wymiar piksela wynosi $0,78 \text{ nm} \times 0,78 \text{ nm}$, co oznacza, że obraz $200 \times 200 \text{ nm}^2$ nie jest odpowiedni do analizy wymiarów małych klasterów. Dokładniejsze porównanie rozkładów średnic nanocząstek uzyskanych z obrazów $50 \times 50 \text{ nm}^2$ i $100 \times 100 \text{ nm}^2$ pokazuje, że w przypadku tego drugiego rozkładu zaniżany jest udział klasterów bardzo małych (o średnicy poniżej 1,5 nm) i największych (o średnicy powyżej 4,5 nm). Na rys. 6.1.3 b) przedstawione są rozkłady wysokości klasterów uzyskanych z analizy obrazu STM o różnej powierzchni. Można na nich zauważyć trzy maksima, przy czym wartości wysokości nanocząstek złota uzyskane z analizy obrazów $100 \times 100 \text{ nm}^2$ są niższe od wartości uzyskanych z analizy obrazów STM $50 \times 50 \text{ nm}^2$.



Rys. 6.1.4 Obrazy STM $0,2 \text{ \AA}$ złota naniesionego na $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze 200°C dla powierzchni a) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, c) $200 \times 200 \text{ nm}^2$. Żółty kwadrat widoczny na obrazach b i c) odpowiada powierzchni $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Na obrazach STM kolorami zostały zaznaczone analizowane cząstki, pochodzą one z 3 grup różniących się wyraźnie rozmiarem. Na zielono zaznaczono cząstki największe ($\text{\AA} \sim 4 \text{ nm}$; $h \sim 1 \text{ nm}$); niebieskie są klasterzy średnie ($\text{\AA} \sim 3 \text{ nm}$; $h \sim 0,6 \text{ nm}$); na czerwono zaznaczono najmniejsze klasterzy ($\text{\AA} \sim 1,5 \text{ nm}$; $h \sim 0,3 \text{ nm}$).

W celu weryfikacji różnic w średnicach i wysokościach mierzonych klasterów została wykonana szczegółowa analiza obrazów STM (rys. 6.1.4), przy czym tym razem wybrane zostały po dwie cząstki z trzech grup różniących się wyraźnie rozmiarem. Pierwsza grupa (klasterzy nr 1 i 2) zawiera cząstki największe, o średnicy ponad 4 nm, i najwyższe, o maksymalnej wysokości ok. 1 nm. W drugiej grupie znajdują się cząstki średnie (klasterzy nr 3 i 4). Natomiast grupa trzecia składa się z najmniejszych cząstek (klasterzy nr 5, 6), charakteryzujących się średnicą $\sim 1,5 \text{ nm}$ i wysokością poniżej 0,3 nm. Uzyskane wartości

średnicy oraz wysokości maksymalnej i średniej w zależności od wielkości analizowanej powierzchni zostały zebrane w tabeli 6.1.1.

Tabela 6.1.1

Wartości średnicy (\emptyset) oraz średniej (\bar{h}) i maksymalnej (h) wysokości nanocząstek złota (zaznaczonych na rys. 6.1.4) powstających w procesie nanoszenia złota przy temperaturze 200°C w zależności od wielkości analizowanego obrazu STM.

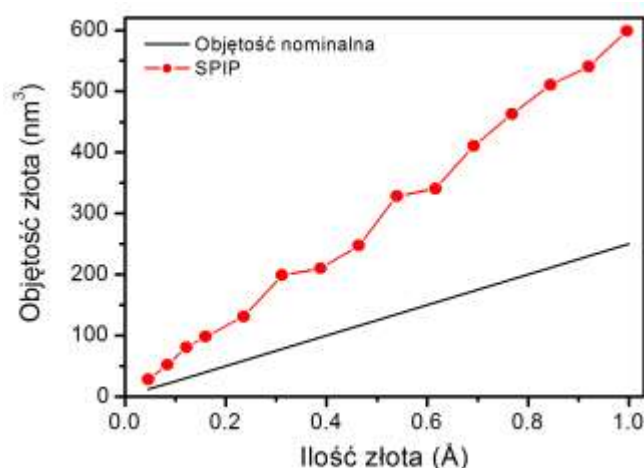
lp	50 x 50 nm ²			100 x 100 nm ²			200 x 200 nm ²		
	\emptyset (nm)	h (nm)	\bar{h} (nm)	\emptyset (nm)	h (nm)	\bar{h} (nm)	\emptyset (nm)	h (nm)	\bar{h} (nm)
1	4,78	1,12	0,63	4,38	1,02	0,55	4,00	0,84	0,45
2	4,51	1,19	0,60	4,11	1,00	0,53	3,69	0,75	0,45
3	3,38	0,61	0,33	3,12	0,56	0,3	2,96	0,39	0,20
4	3,11	0,63	0,33	2,86	0,53	0,29	2,83	0,40	0,21
5	1,68	0,27	0,14	1,41	0,18	0,10	1,32	0,10	0,06
6	1,76	0,36	0,17	1,70	0,24	0,11	2,07	0,13	0,07

Analiza tabeli 6.1.1 pokazuje, że wartości średnicy oraz wysokości mierzonych klasterów zależą od wielkości analizowanego obrazu STM. Największy z analizowanych na obrazie 50 x 50 nm² klasterów ma średnicę 4,78 nm, ten sam klaster zmierzony na obrazie 100 x 100 nm² ma średnicę mniejszą o 0,4 nm, natomiast na obrazie 200 x 200 nm² jego średnica wynosi 4 nm. Mniejsze różnice w wielkości są widoczne w przypadku średnich klasterów. Dla cząstki nr 3 różnica w średnicy pomiędzy obrazami STM 50 x 50 nm² a 100 x 100 nm² wyniosła 0,26 nm natomiast pomiędzy obrazami STM 100 x 100 nm² i 200 x 200 nm² 0,16 nm. Największe różnice w średnicach klasterów w zależności od wielkości analizowanego obszaru próbki zostały zaobserwowane w przypadku najmniejszych nanocząstek (klastery nr 5 i 6). Średnica klastera nr 5 mierzona na obrazie 200 x 200 nm² jest o ~0,3 nm mniejsza niż dla obrazu 50 x 50 nm², podczas gdy średnica klastera nr 6 mierzona na obrazie 200 x 200 nm² została określona jako o ~0,3 nm większa niż dla obrazu 50 x 50 nm². Wynika to z różnicy rozdzielczości mierzonych obrazów STM. Niektóre klastery nie są wykrywane lub ich średnica jest zaniżana, zdarzają się również przypadki, że ich średnica jest większa niż średnica mierzona z obrazów o mniejszych wymiarach (klaster nr 6). Różnice w maksymalnych wysokościach klasterów pomiędzy poszczególnymi wielkościami obrazów STM wynosiły zawsze około 0,1 - 0,2 nm.

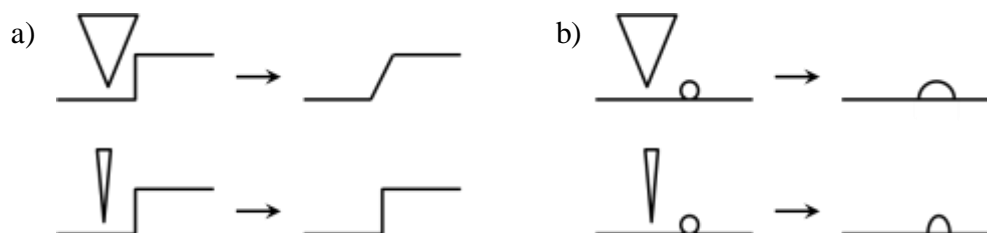
W wyniku przedstawionej powyżej analizy, w niniejszej pracy przy określaniu średnicy i wysokości powstających klasterów zawsze analizowane były obrazy STM powierzchni 50 x 50 nm². Pomimo słabszej statystyki niż dla obrazów 100 x 100 nm² i 200 x 200 nm², w przypadku obrazów STM 50 x 50 nm² określenie rozmiarów klasterów

jest najdokładniejsze, a błąd pomiaru wynikający z rozdzielczości obrazów STM jest najmniejszy.

Na rys. 6.1.5 znajdują się wykres pokazujący nominalną objętość klasterów złota (—) oraz objętość klasterów wyznaczoną z analizy obrazów STM (•) w zależności od nominalnej ilości złota naparowanego w temperaturze pokojowej na powierzchnię TiO_2 . Ilość złota została określona z kalibracji szybkości nanoszenia z użyciem wagi kwarcowej. Wartości objętości złota otrzymane z analizy obrazów STM są ponad dwa razy większe niż objętość nominalna.



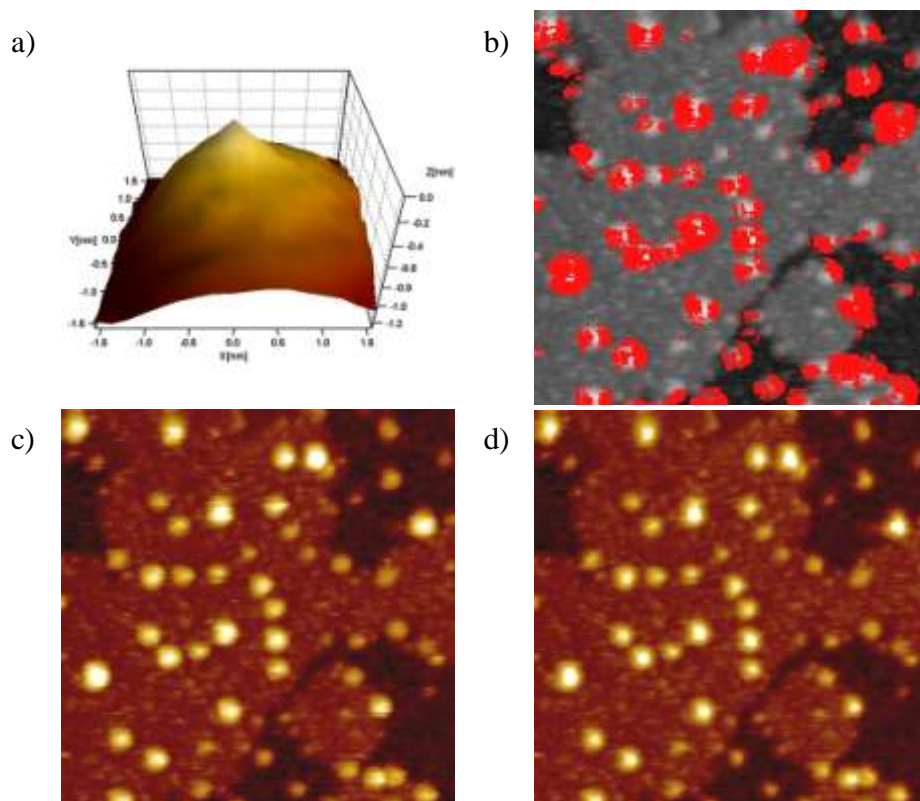
Rys. 6.1.5 Nominalna objętość klasterów złota znajdujących się na powierzchni $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (—) oraz objętość klasterów wyznaczona z analizy obrazów STM w programie SPIP (•) w zależności od nominalnej ilości naparowanego złota.



Rys. 6.1.6 Obrazowanie powierzchni o profilu schodkowym (a) oraz małej wystającej struktury (b) w zależności od geometrii ostrza STM. Im mniejszy promień krzywizny tym mniejsze zakłócenia na uzyskanym obrazie.

Wpływ na jakość obrazów STM, a w związku z tym na poprawne określenie średnicy nanocząstek i ich objętość mogą mieć efekty związane z rozmiarem i kształtem ostrzy używanych w pomiarach STM. Związek pomiędzy geometrią ostrza a uzyskanym obrazem pokazane jest na rys. 6.1.6. Kształt ostrza jest bardzo ważny podczas obrazowania takich elementów jak stopnie, nanocząstki lub głębokie szczeliny. Im większy promień krzywizny ostrza tym większe prawdopodobieństwo, że w tworzeniu obrazu STM będzie brał udział nie tylko jego koniec, ale również jego powierzchnie boczne, a w związku z tym prosty stopień

obrazowany będzie jako stopień pochyły (rys. 6.1.6 a), natomiast średnica wysepki małej cząstki zostaje zawyżona (rys. 6.1.6 b). Wysokość obrazowanych struktur jest właściwa niezależnie od geometrii ostrza, jednak to ostrze o małym promieniu krzywizny pozwala na uzyskanie obrazów o najmniejszych zakłóceniach.



Rys. 6.1.7 a) Trójwymiarowa wizualizacja ostrza STM, b) mapa obszarów na próbce, na których obrazowanie może mieć wpływ kształt ostrza, c) obrazy STM 0,2 Å złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej ($50 \times 50 \text{ nm}^2$), d) obraz STM po odjęciu efektu wywołanego kształtem i rozmiarem ostrza STM.

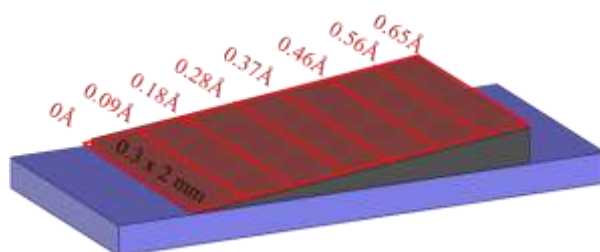
Znając geometrię ostrza można zminimalizować niekorzystne efekty z nią związane na etapie interpretacji obrazów STM. W programie SPIP można przeprowadzić analizę zmierzonych obrazów i na ich podstawie zasymulować kształt używanego do pomiarów ostrza, a następnie zrobić korektę obrazu STM z uwzględnieniem efektów wywołanych jego kształtem. Na rys. 6.1.7 a) znajduje się trójwymiarowy model ostrza STM, natomiast na rys. 6.1.7 b) obraz STM z zaznaczonymi na czerwono obszarami, na które w czasie pomiaru mógł mieć wpływ jego kształt. Obrazy STM zamieszczone na rys. 6.1.7 c, d) przedstawiają 0,2 Å złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej przed i po odjęciu efektów związanych z kształtem ostrza. Poza widocznym wyostreniem konturów, różnice w obrazach STM są niewielkie. Na przykład, średnice obrazowanych nanocząstek różnią się o mniej niż 4%. Dlatego taka duża rozbieżność pomiędzy nominalną objętością a objętością klasterów wyznaczoną z analizy obrazów STM nie jest efektem ostrza STM

i wobec niewielkiego błędu kalibracji szybkości nanoszenie, musi być wytłumaczona efektami elektronowymi. Silne efekty elektronowe oraz wpływ napięcie skanowania na pozorne rozmiary obrazowanych nanocząstek złota obserwowany był już uprzednio [63].

6.2. XPS

W spektroskopii fotoelektronów (XPS) analizowane są elektrony emitowane z materiału próbki pod wpływem oświetlenia jej promieniowaniem X. Dokładne określenie energii kinetycznej fotoelektronów pozwala na identyfikację pierwiastków występujących w próbce, natomiast analiza kształtu linii XPS umożliwia rozróżnienie stanów elektronowych pierwiastków. Analiza natężenia fotoelektronów daje ilościową informację o składzie pierwiastkowym oraz o udziałach poszczególnych wiązań i otoczeń chemicznych.

Widma XPS były mierzone w temperaturze pokojowej, a w czasie pomiarów próżnia w komorze utrzymywała się na poziomie $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Źródło promieniowania stanowiła lampa rentgenowska o aluminiowej antykatodzie (linia Al K α o energii 1486,6 eV, parametry lampy rentgenowskiej: napięcie 11 kV, prąd żarzenia 17 mA, moc 187 W). Do analizy energii kinetycznej fotoelektronów użyto półsferycznego analizatora z wielopozycyjnym detektorem elektronów.

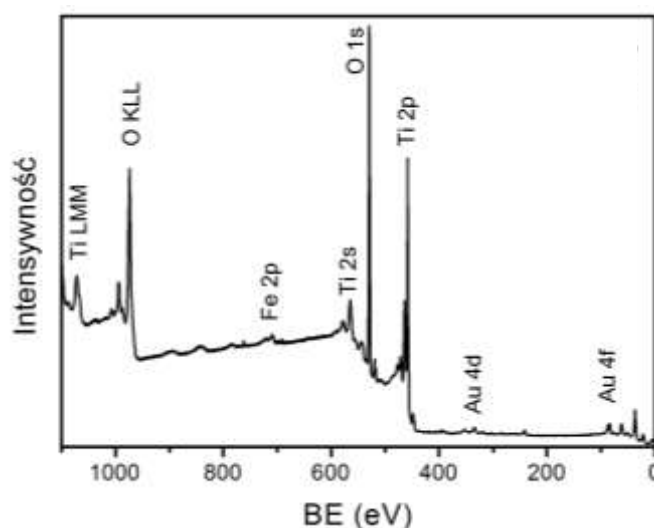


Rys. 6.2.1 Schemat próbki klinowej 0 - 0,65 Å Fe na TiO₂(110), wraz z zaznaczonymi obszarami, z których zbierane były poszczególne widma XPS.

Standardowe widmo fotoelektronów było zbierane dla elektronów emitowanych wzdłuż normalnej do powierzchni próbki. W przypadku próbek o jednorodnej grubości analizowana powierzchnia wynosiła $2,5 \times 5 \text{ mm}^2$. W przypadku próbek klinowych [np. 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂(110)], w pojedynczym pomiarze XPS analizowano wycinek powierzchni o wymiarach $0,3 \times 2 \text{ mm}^2$. Na całej długości klina wybierano kilka (np. siedem) takich pasków, tak jak pokazane jest to na rys. 6.2.1. W takim przypadku uśredniano więc wyniki analizy XPS po obszarze, na którym różnica grubości żelaza wynosiła 0,09 Å. Głębokość analityczna metody pomiarowej dla podłoża TiO₂ ($4,26 \text{ g/cm}^3$) przy zastosowaniu promieniowania Al K α wynosi około 8,5 nm. Wartość ta, obliczona przy pomocy programu

QUASES-IMFP-TPP2M [100], wynika z oszacowania tzw. średniej drogi swobodnej elektronów w badanym materiale [101]. Głębokość analityczna określa przypowierzchniowy obszar próbki, z której pochodzi 95% fotoelektronów wychodzących z badanej powierzchni.

Dla każdej próbki mierzone było widmo przeglądowe w zakresie od 0 do 1100 eV z szerokim krokiem energii równym 0,25 eV. Następnie zbierano wysokorozdzielcze widma tytanu Ti 2p, tlenu O 1s, złota Au 4f i żelaza Fe 2p w wąskim zakresie energii, z krokiem 0,025 eV. Widma zostały dopasowane za pomocą programu CasaXPS [102]. Ze względu na brak depozytu węglowego na powierzchni próbek oraz słabo widoczną krawędź Fermiego, wszystkie widma XPS były kalibrowane względem najbardziej intensywnej linii podłoża Ti 2p_{3/2} o założonej energii wiązania elektronów równej 458,7 eV [103]. Każda linia widma została dopasowana najmniejszą możliwą liczbą składowych. Tło elektronów wtórnych zostało przybliżone za pomocą algorytmu Shirley'a [104].



Rys. 6.2.2 Widmo przeglądowe XPS próbki zawierającej 0,25 Å Au i 0,2 Å Fe kolejno naparowane na powierzchnię TiO₂(110).

Przykładowe widmo przeglądowe zebrane dla próbki zawierającej 0,25 Å Au i 0,2 Å Fe kolejno naparowane na powierzchnię TiO₂(110) zostało przedstawione na rys. 6.2.2. W widmie dominują dwie najbardziej intensywne linie pochodzące od monokrystalicznego podłoża TiO₂(110), tj. linia tlenu O 1s i linia tytanu Ti 2p. Wyraźnie widoczna jest też linia Ti 2s. W zakresie od 1100 eV - 950 eV znajdują się także linie elektronów Augera tytanu Ti LMM i tlenu O KLL. Ze względu na niewielką ilość naniesionego złota i żelaza, linie z nimi związane mają stosunkowo niewielką intensywność. Najbardziej charakterystyczne linie tych pierwiastków to linia Au 4f oraz linia Fe 2p.

Na kształt linii XPS mają wpływ zarówno zjawiska fizyczne związane z procesem fotoemisji, jak i te wynikające z metodyki pomiaru. W ogólnym przypadku kształt linii może

być opisany za pomocą splotu funkcji Gaussa i Lorentza. Na kształt gaussowski składa się profil linii promieniowania rentgenowskiego, poszerzenie termiczne i dopplerowskie oraz czynnik aparaturowy. Natomiast kształt lorentzowski określony jest naturalną szerokością linii wynikającą ze skończonego czasu życia poziomów energetycznych.

Funkcja Gaussa jest opisana jako:

$$G(x: E, F, m) = \exp \left[-4 \ln 2 \left(1 - \frac{m}{100} \right) \left(\frac{x - E}{F} \right)^2 \right], \quad (6.2.1)$$

gdzie: F jest szerokością połówkową (FWHM), E jest położeniem maksimum intensywności, natomiast x oznacza bieżącą wartość energii wiązania.

Funkcja Lorentza, jest opisana równaniem:

$$L(x: E, F, m) = \frac{1}{1 + 4 \frac{m}{100} \left(\frac{x - E}{F} \right)^2}. \quad (6.2.2)$$

W przypadku próbek metalicznych linie XPS przyjmują asymetryczny kształt, dobrze opisujący np. funkcją Doniach'a-Sunjic'a, która ma postaci:

$$DS(x: \alpha, F, E) = \frac{\cos \left[\frac{\pi \alpha}{2} + (1 - \alpha) \operatorname{atan} \left(\frac{x - E}{F} \right) \right]}{(F^2 + (x - E)^2)^{\frac{(1-\alpha)}{2}}}, \quad (6.2.3)$$

gdzie: α i k to parametry asymetrii.

Asymetryczny kształt linii XPS można też opisać funkcją:

$$T(x: k, E, F) = \begin{cases} \exp \left[-k \left(\frac{x - E}{F} \right) \right] & x \leq E \\ \text{w przeciwnym razie } 1 \end{cases}. \quad (6.2.4)$$

W programie CasaXPS zaimplementowane są symetryczne i asymetryczne profile linii będące splotem funkcji Gaussa i Lorentza. W niniejszej pracy do dopasowywania widm XPS używane będą trzy z nich, opisane formułami:

$$GL(p): G(x: E, F, m)L(x: E, F, m), \quad (6.2.5)$$

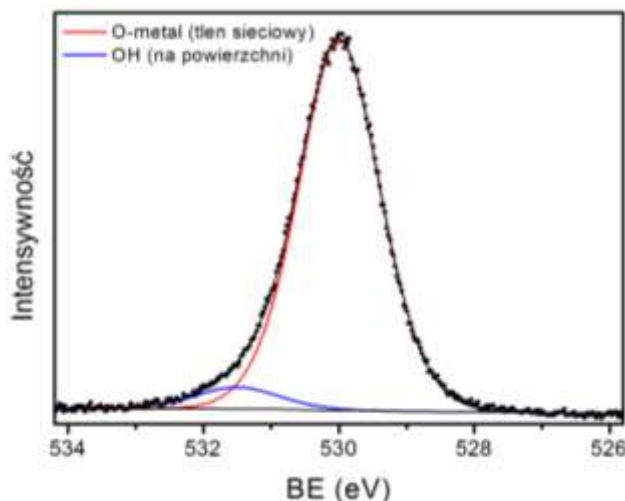
$$SGL(p): \left(1 - \frac{m}{100} \right) G(x: E, F, m) + \frac{m}{100} L(x: E, F, m), \quad (6.2.6)$$

$$GL(p)T(k): GL(x: E, F, m) + (1 - GL(x: E, F, m))T(x: 1, k, E, F), \quad (6.2.7)$$

gdzie parametr $p = m \cdot 100$ daje informację o udziale funkcji Gaussa i Lorentza w danym profilu linii, np. GL(30) to profil będący splotem 30% funkcji Lorentza i 70% funkcji Gaussa, natomiast GL(100) to profil opisany tylko funkcją Lorentza.

Na rys. 6.2.3 przedstawiono widmo XPS zmierzone dla czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ w zakresie energii odpowiadającej linii 1s tlenu. Linia O 1s została dopasowana dwiema

składowymi. Uzyskane parametry dopasowania widma są zestawione w tabeli 6.2.1. Główna składowa występująca przy energii 530,1 eV odpowiada energii wiązania elektronu w tlenku metalu (O-metal) i jest związana z tlenem sieciowym znajdującym się w TiO_2 [103]. Druga składowa przesunięta względem głównej linii O 1s o 1,6 eV w kierunku wyższych energii, pochodzi od grup hydroksylowych OH^- obecnych na powierzchni TiO_2 [103].



Rys. 6.2.3 Wysokorozdzielcze widmo O 1s dla czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$.

Tabela 6.2.1

Parametry dopasowania widma O 1s zmierzonego dla czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$.

Energia wiązania (eV)	Pole pow. pod krzywą (j.u.)	Szerokość poławkowa (eV)	Profil linii	Przypisanie składowej
530,1	78,2	1,45	GL(30)	O-metal
531,7	5,3	1,59	GL(30)	OH

Stopień pokrycia powierzchni TiO_2 grupami OH można oszacować korzystając ze wzoru na osłabienie sygnału pochodzącego od podłoża [105]:

$$I_B = I_B^0 \left[1 - \theta_A + \theta_A \cdot \exp \left(- \frac{a_A}{\lambda_{B,A} \cdot \cos \varphi} \right) \right], \quad (6.2.8)$$

gdzie: I_B jest intensywnością sygnału pochodzącego od podłoża B (TiO_2) po zaadsorbowaniu substancji A (grup OH), I_B^0 to intensywność sygnału pochodzącego od czystego podłoża, θ_A jest stopniem pokrycia powierzchni grupami OH, a_A opisuje wielkość zaadsorbowanej cząsteczki, $\lambda_{B,A}$ to średnia droga swobodna elektronów pierwiastka B w A, a φ jest kątem pomiędzy wiązką emitowanych fotoelektronów a normalną do powierzchni (0°).

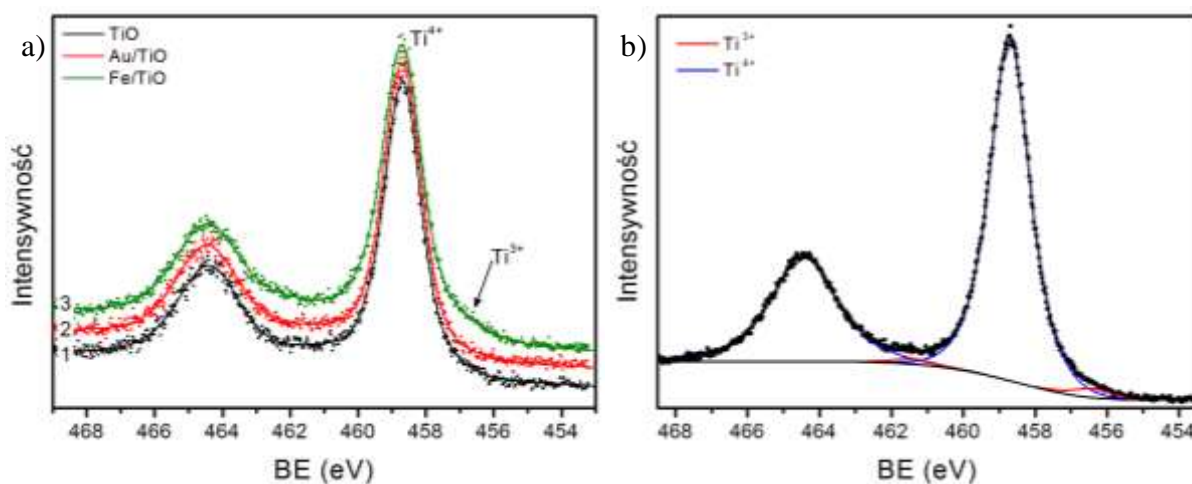
Wziąwszy pod uwagę, że sygnał od zaadsorbowanych na powierzchni grup OH dany jest zależnością:

$$I_A = \theta_A \cdot I_A^0, \quad (6.2.9)$$

gdzie: I_A jest intensywnością sygnału pochodzącego od zaadsorbowanej substancji A (grup OH), a I_A^0 intensywnością sygnału pochodzącego od czystej substancji A, otrzymujemy ostatecznie równanie, z którego bezpośrednio możemy wyliczyć stopień pokrycia powierzchni grupami OH

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A \left[1 - \exp \left(-\frac{a_A}{\lambda_{B,A}} \cdot \cos \varphi \right) \right]} \quad (6.2.10)$$

Znając intensywności sygnału pochodzącego od tlenu z TiO_2 ($I_B = 78,2$) oraz tlenu z zaadsorbowanych na powierzchni grup OH ($I_A = 5,3$) (tabela 6.2.1), średnią drogę swobodną elektronów O1 s w tlenie ($\lambda_{B,A} = 21,6 \text{ \AA}$) [106], $a_{\text{OH}} = 1,81 \text{ \AA}$ oraz zakładając $I_B^0/I_A^0 = 1$ możemy oszacować pokrycie powierzchni grupami OH, które wynosi 6,4%.



Rys. 6.2.4 a) Wysokorozdzielcze widmo Ti 2p dla czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ (krzywa 1 ●), dla powierzchni TiO_2 pokrytej $0,25 \text{ \AA}$ Au (krzywa 2 ●) oraz $0,2 \text{ \AA}$ Fe (krzywa 3 ●), b) widmo Ti 2p, dla powierzchni TiO_2 pokrytej $0,2 \text{ \AA}$ żelaza, dopasowane dwoma dubletami, które zostały przypisane jonom tytanu na trzecim i czwartym stopniu utlenienia.

Do analizy widm XPS tytanu Ti 2p stosowany był symetryczny profil linii będący splotem funkcji Gaussa i Lorentza SGL(50). Optymalny stosunek udziału profilu Gaussa i Lorentza otrzymano z najlepszego dopasowania widma Ti 2p wzorcowej, monokrystalicznej próbki TiO_2 , który następnie był używany we wszystkich dopasowaniach linii Ti 2p. Stosunek intensywności linii Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$ wynosi 2:1, natomiast rozszczepienie spin-orbita linii 2p jest równe 6,1 eV dla metalicznego Ti [107,108], 4,7 eV dla TiO (Ti^{2+}) [107] oraz 5,7 eV dla TiO_2 (Ti^{4+}) [107,109,110]. Energia wiązania elektronu Ti 2p zmienia się wraz ze stopniem utlenienia tytanu i wynosi 453,9 - 454,1 eV dla metalicznego Ti, 455,1 - 455,5 eV dla TiO, 457,5 - 457,6 eV dla Ti_2O_3 oraz 458,5 - 458,8 eV dla TiO_2 [103,108].

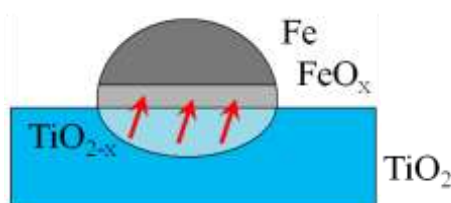
Wysokorozdzielcze widma Ti 2p dla trzech różnych próbek pokazano na rys. 6.2.4 a). Krzywą 1 otrzymano dla czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, krzywa 2 to linia 2p tytanu po

naparowaniu 0,25 Å Au na powierzchnię rutyłu, natomiast krzywą 3 uzyskano dla 0,2 Å Fe na TiO₂. Uzyskane parametry dopasowania widm są zestawione w znajdującej się poniżej tabeli 6.2.2. Tytan w czystym i stechiometrycznym TiO₂(110) występuje na czwartym stopniu utlenienia Ti⁴⁺, co w widmie XPS jest widziane, jako pojedynczy dublet Ti 2p z maksimum Ti 2p_{1/2} przy energii 458,7 eV oraz Ti 2p_{3/2} 464,4 eV, z wąskimi liniami (FWHM 1,3 eV). Osadzenie 0,25 Å Au na powierzchni TiO₂(110) powoduje jedynie nieznaczny spadek intensywności linii Ti 2p. Nie zaobserwowano zmiany szerokości połówkowej piku ani położenia jego maksimum.

Tabela 6.2.2

Parametry dopasowania linii Ti 2p zmierzonej na czystej powierzchni TiO₂(110) oraz dla próbek 0,25 Å Au/TiO₂(110) i 0,2 Å Fe/TiO₂(110).

Energia wiązania (eV)	Pole pow. pod krzywą (j.u.)	Szerokość połówkowa (eV)	Profil linii	Przypisanie składowej
TiO ₂ (110)				
458,7	44,2	1,34	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}
464,4	22,1	2,13	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}
0,25 Å Au/TiO ₂ (110)				
458,7	43,2	1,33	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}
464,4	21,6	2,16	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}
0,2 Å Fe/TiO ₂ (110)				
458,7	41,1	1,45	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}
464,4	20,5	2,28	SGL(50)	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}
456,6	1,8	1,32	SGL(50)	Ti ³⁺ 2p _{3/2}
462,0	0,9	2,03	SGL(50)	Ti ³⁺ 2p _{1/2}

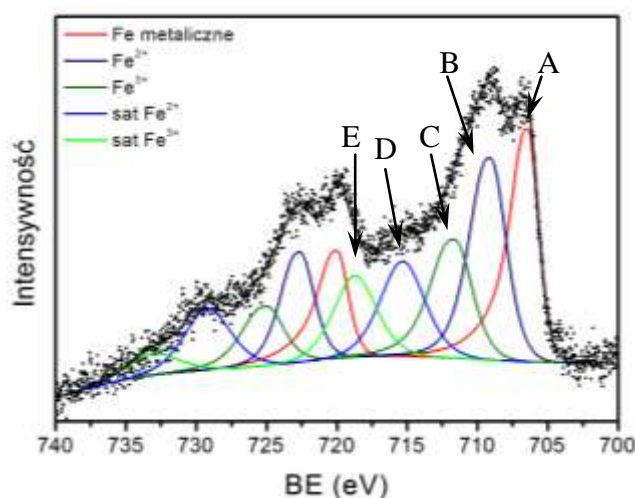


Rys. 6.2.5 Schemat utlenienia Fe i redukcji TiO₂ po osadzeniu żelaza na powierzchni rutyłu.

Po naparowaniu 0,2 Å Fe na czystą powierzchnię rutyłu, w widmie XPS regionu Ti 2p widzimy wzrost intensywności od strony niższych energii. W tym przypadku linia Ti 2p została dopasowana dwoma dubletami (rys. 6.2.4 b). Pierwszy dublet został przypisany atomom tytanu na czwartym stopniu utlenienia znajdującym się w sieci TiO₂. Drugi dublet, o mniejszej intensywności daje energię wiązania 456,6 eV, odpowiada tytanowi na trzecim stopniu utlenienia. Obecność jonów Ti³⁺ związana jest z tworzeniem się tlenkowego interfejsu Fe/Ti po osadzeniu metalicznego Fe na podłożu TiO₂ (rys. 6.2.5), co w efekcie powoduje

redukcję pewnej liczby kationów Ti^{4+} , proporcjonalnej do ilości powstałego tlenku żelaza [111].

Metodyka dopasowania widm Fe 2p została opracowana w oparciu o dane literaturowe oraz doświadczenie Laboratorium Powierzchni i Nanostruktur przy IKiFP PAN. Tło elektronów wtórnych zostało przybliżone za pomocą algorytmu Shirley'a. Linie 2p żelaza dopasowano stosując profil będący splotem funkcji Gaussa i Lorentza, przy czym dla Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} zastosowano asymetryczne profile linii charakteryzujące się stopniem asymetrii zależnym od stopnia utlenienia, największym dla żelaza metalicznego [112-114]. Stosunek intensywności linii Fe $2p_{3/2}$ i Fe $2p_{1/2}$ wynosił 2:1, natomiast rozszczepienie spin-orbita tych linii odpowiednio 13 eV dla Fe^0 , 13,4 eV dla Fe^{2+} i 13,6 eV dla Fe^{3+} [112,114,115].



Rys. 6.2.6 Wysokorozdzielcze widmo regionu Fe 2p uzyskane po osadzeniu 0,2 Å Fe na powierzchni TiO_2 i wygrzaniu przez 30 min w $400^\circ C$; dublet A zaznaczony na rysunku linią czerwoną to żelazo metaliczne, dublety B i C (odpowiednio niebieski i zielony) to żelazo na II i III stopniu utlenienia, pozostałe dwa dublety D i E to satelity „shake-up” związane z żelazem utlenionym.

Dla żelaza na drugim i trzecim stopniu utlenienia, w widmie Fe 2p występują satelity typu „shake-up”, czyli tak zwane satelity wstrząśnięcia. Powstają one na skutek wzbudzenia elektronów z poziomu walencyjnego, które towarzyszy fotoemisji elektronów z poziomu rdzenia. Proces ten zachodzi, gdy dla niskich energii wzbudzenia dostępne są puste stany, czyli w przypadku nakładania się pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Satelity te są bardzo często obserwowane w widmach p atomów metali przejściowych charakteryzujących się niecałkowicie zapełnioną podpowłoką d oraz w widmach związków organicznych z wiązaniami wielokrotnymi np. dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$. Obecność lub brak satelity „shake-up” dostarcza dodatkowych informacji o stanie chemicznym pierwiastka. W przypadku żelaza satelity znajdują się w odległości około 5,9 eV od głównego piksu dla jonów Fe^{2+} i 8,3 eV dla

jonów Fe^{3+} [113,114]. Intensywność satelity shake-up w stosunku do głównego piksu powinna wynosić 0,45 dla jonów Fe^{2+} oraz 0,4 dla jonów Fe^{3+} [116].

Tabela 6.2.3

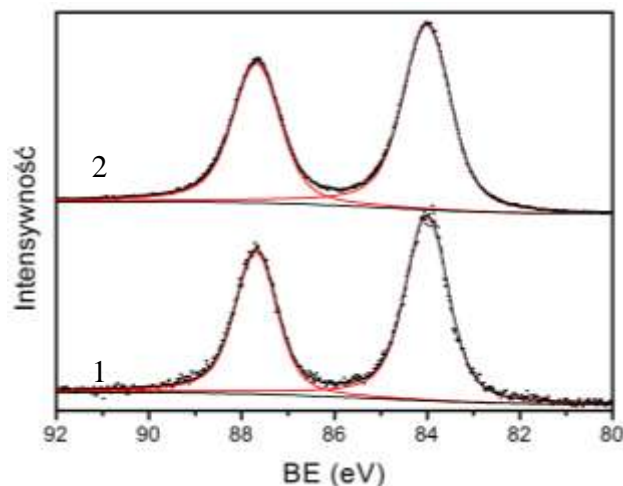
Parametry dopasowania widma XPS regionu Fe 2p po osadzeniu 0,2 Å Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ i wygrzaniu przez 30 min w temperaturze 400°C.

Energia wiązania (eV)	Pole pow. pod krzywą (j.u.)	Szerokość połówkowa (eV)	Profil linii	Przypisanie składowej
706,3	6,2	1,8	GL(50)T(1)	$\text{Fe}^0 2p_{3/2}$
719,3	3,1	2,1	GL(50)T(1)	$\text{Fe}^0 2p_{1/2}$
709,2	5,4	2,8	GL(50)T(2)	$\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$
722,6	2,7	2,8	GL(50)T(2)	$\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$
711,3	2,4	2,9	GL(50)T(1,5)	$\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$
724,9	1,2	3,0	GL(50)T(1,5)	$\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$
715,1	2,9	3,8	GL(50)	satelita $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$
728,5	1,5	3,9	GL(50)	satelita $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$
719,6	1,1	4,0	GL(50)	satelita $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$
733,2	0,5	4,1	GL(50)	satelita $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$

Rys. 6.2.6 przedstawia wysokorozdzielcze widmo Fe 2p zmierzone dla próbki zawierającej 0,2 Å Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ po wygrzaniu w 400°C. Uzyskane parametry dopasowania widma są zestawione w tabeli 6.2.3. Dublet A odpowiada żelazu metalicznemu (Fe^0). Dublet B i C został przypisany jonom żelaza na II i III stopniu utlenienia natomiast dublet D i F obrazuje tzw. satelity typu shake-up. Intensywności satelitów shake-up w stosunku do linii 2p żelaza, od której pochodzi dany satelita, wynikające z dopasowań widm XPS są większe, niż te przewidywane teoretycznie. Wzrost intensywności satelitów w układach cienkowarstwowych donosił wcześniej Volgmann et al. [116].

Na rys. 6.2.7 znajdują się dwa przykładowe widma XPS złota. Krzywa 1 to widmo Au 4f uzyskana dla układu zawierającego 0,25 Å Au osadzonego na powierzchni monokrystalicznego TiO_2 , natomiast krzywa 2 to wysokorozdzielcze widmo regionu Au 4f złotej płytki kalibracyjnej. Na widmach fotoelektronów emitowanych z metali, od strony wyższych energii wiązania widoczny jest „ogon”, którego występowanie spowodowane jest nieelastycznymi wzbudzeniami wewnątrz pasma. Taki asymetryczny kształt linii przeważnie jest opisywany przy pomocy funkcji Doniach’a-Sunjic’a [117] i ten profil linii został wykorzystany do dopasowania widm XPS złota [118,119]. Uzyskane parametry dopasowania widm są zestawione w tabeli 6.2.4. W przypadku płytki kalibracyjnej maksimum linii Au $4f_{7/2}$ występuje przy energii 84,0 eV i odpowiada energii wiązania w metalicznym złocie [103,120], natomiast rozszczepienie spin-orbita linii Au $4f_{7/2}$ i Au $4f_{5/2}$ jest równe 3,67 eV.

W przypadku linii Au 4f zmierzonej dla 0,25 Å Au/TiO₂(110) rozszczepienie spin-orbita jest równe 3,67 eV, tak samo jak w litym, metalicznym złocie, natomiast energia wiązania elektronu wynosi 83,5 eV i jest o 0,5 eV niższa niż energia wiązania elektronu dla złota metalicznego.



Rys. 6.2.7 Linia Au 4f dla powierzchni TiO₂ pokrytej 0,25 Å Au (krzywa 1), wysokorozdzielcze widmo regionu Au 2p dla złotej płytki kalibracyjnej (krzywa 2).

Tabela 6.2.4

Parametry dopasowania widma Au 4f zmierzonego dla próbki 0,25 Å Au/TiO₂(110) oraz złotej blaszki kalibracyjnej.

Energia wiązania (eV)	Pole pow. pod krzywą (j.u.)	Szerokość połówkowa (eV)	Profil linii	Przypisanie składowej
0,25 Å Au/TiO ₂ (110)				
83,5	55,6	1,34	DS(0,025 260)	Au 4f _{7/2}
87,2	41,7	1,3	DS(0,025 260)	Au 4f _{5/2}
Złota blaszka kalibracyjna				
84	752,0	1,23	DS(0,025 260)	Au 4f _{7/2}
87,7	564,0	1,23	DS(0,025 260)	Au 4f _{5/2}

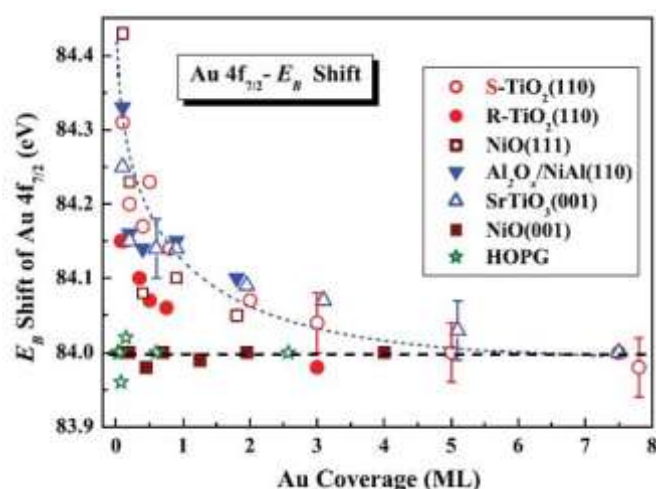
Badania struktury elektronowej nanocząstek metali osadzonych na powierzchniach niemetalicznych ma długą historię, najwcześniejsza praca napisana przez Masona w 1983 r. [121] dotyczyła m.in. badań nanocząstek złota, platyny i palladu osadzanych na podłożu z węgla. Autor pokazał, że wraz ze spadkiem liczby koordynacyjnej atomów w metalicznym klastrze rośnie energia wiązania emitowanych z niego fotoelektronów. Natomiast, w zależności od zastosowanego podłoża, energia wiązania metalicznych nanocząstek może być przesunięta zarówno w kierunku wyższych jak i niższych energii wiązania w stosunku do energii wiązania metalu litego. Wartości przesunięcia energii wiązania elektronów Au 4f dla złota zdyspergowanego na różnych powierzchniach zestawione zostały w tabeli 6.2.5. Uważa

się, że przesunięcie energii wiązania elektronów Au 4f nawet o 1,2 eV w kierunku wyższych energii obserwowane dla nanocząstek złota, jest wywołane tzw. efektem stanu końcowego. Efekt stanu końcowego związany jest z procesem fotoemisji i odpowiedzią lokalnej struktury elektronowej na pojawienie się w rdzeniu atomu dziury po wybitym elektronie. Na skutek emisji fotoelektronu atom polaryzuje się dodatnio i w wyniku oddziaływania kulombowskiego zmniejsza energię kinetyczną fotoelektronu, czyli mierzona energia wiązania rośnie [122].

Tabela 6.2.5

Przesunięcie energii wiązania elektronów Au 4f dla złota zdyspergowanego na różnych powierzchniach w stosunku do wartości 84 eV uzyskanej dla złota litego [121].

Podłoże	Przesunięcie BE (eV)	Podłoże	Przesunięcie BE (eV)
C	1,0	Pd	-0,66
Cd	0,73	Pt	-0,30
In	0,98	Ni	-0,23
Sn	1,06	Au	-0,40
Sb	0,2	Au(100)(5x20)	-0,28
Te	-0,46	Au(100)(1x1)	-0,38
SiO ₂	1,2	Au(110)	-0,35
Al ₂ O ₃	1,1	Au(111)	-0,35

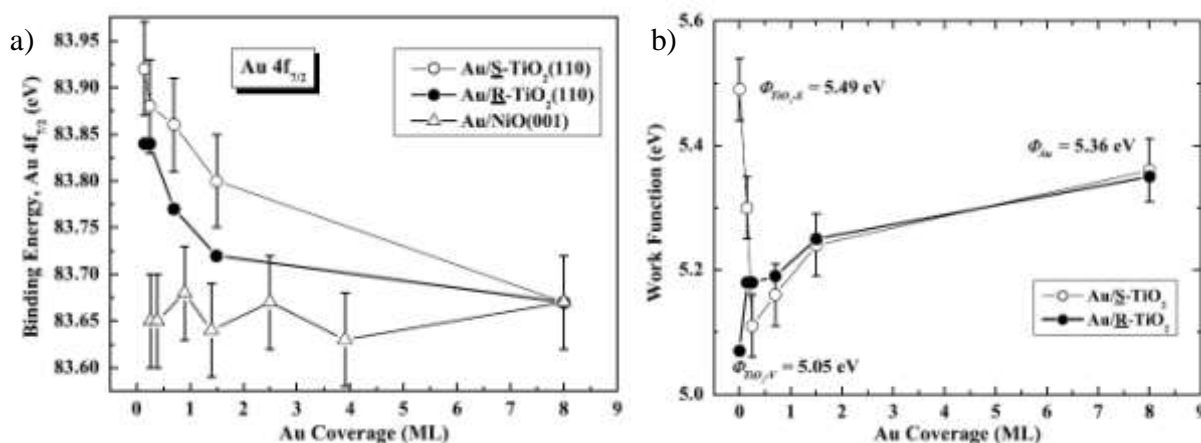


Rys. 6.2.8 Energia wiązania Au 4f obserwowana dla złota osadzonego na różnych podłożach w funkcji ich pokrycia [123].

Na rys. 6.2.8 znajduje się wykres energii wiązania elektronów Au 4f zmierzonej dla różnych rodzajów podłoża w funkcji ich pokrycia złotem. Efekt przesunięcia energii wiązania elektronów Au 4f dla nanocząstek złota może mieć miejsce tylko w przypadku, gdy podłoże charakteryzuje się nieznacznym przewodnictwem i dodatni ładunek na nanocząstce nie może być natychmiast zneutralizowany. Dlatego występują różnice w energii wiązania elektronów Au 4f w zależności od zastosowanego podłoża. Na przykład w przypadku

submonowarstwowego pokrycia stechiometrycznej powierzchni TiO_2 złotem obserwowano energię wiązania Au 4f o wartości 84,4 eV [123] i 84,6 eV [124], podczas gdy energia wiązania dla złota osadzonego na zredukowanym TiO_2 wynosiła 84,15 eV [123] i 84,2 eV [124].

Różnice w energii wiązania nanocząstek złota w zależności od stopnia zredukowania $\text{TiO}_2(110)$ zauważył również Okazawa et al. (rys. 6.2.9) [125]. Wyznaczone wartości różnią się znacząco od tych przytaczanych powyżej i wynoszą 83,92 eV w przypadku stechiometrycznego i 83,84 eV dla zredukowanego $\text{TiO}_2(110)$, jednak trend jest analogiczny - im niższe pokrycie powierzchni złotem tym wyższa energia wiązania Au 4f. Różnica w energii wiązania Au 4f pomiędzy powierzchniami TiO_2 o różnym stopniu zdefektowania tłumaczone są różnicami pracy wyjścia dla obu próbek. Wykres pracy wyjścia dla złota na stechiometrycznym i zredukowanym TiO_2 znajduje się na rys. 6.2.9 b).

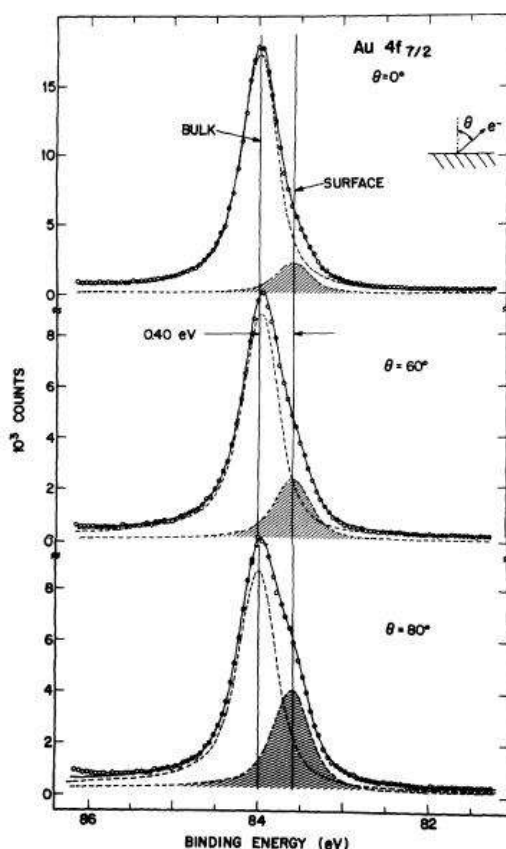


Rys. 6.2.9 a) Energia wiązania Au 4f w funkcji pokrycia powierzchni złotem dla trzech podłoży: ○ stechiometryczne $\text{TiO}_2(110)$, ● $\text{TiO}_2(110)$ zredukowane, △ NiO(001). b) Praca wyjścia dla ○ Au/S- TiO_2 i ● Au/R- TiO_2 [125].

Z drugiej strony na energię wiązania elektronów Au 4f w zależności od wielkości nanocząstek ma również wpływ efekt stanu początkowego, czyli zmiany w potencjale rdzenia związane w konfiguracją elektronów walencyjnych, a więc związane ze zmianą lokalnego otoczenia atomu. Energia powierzchniowych atomów złota jest przesunięta o 0,4 eV w kierunku niższych energii w stosunku do energii wiązania złota litego (rys. 6.2.10) [126]. Ponieważ wraz ze zmniejszaniem się średnicy nanocząstki złota rośnie udział atomów powierzchniowych w stosunku do wszystkich atomów złota w nanocząstce, im mniejszy klaster złota, tym jego energia wiązania powinna być coraz bardziej zbliżona do wartości 83,6 eV.

Oprócz wyżej wymienionych efektów na energię wiązania może mieć również wpływ transfer elektronów z podłoża do nanocząstki lub z nanocząstki w kierunku podłoża. Kierunek

transferu elektronów oraz to, czy energia wiązania rośnie czy maleje zależy od wzajemnego ułożenia poziomów Fermiego nanocząstki i podłoża. Przesunięcie energii wiązania w kierunku niższych wartości zostało już wcześniej zaobserwowane w przypadku nanocząstek Au osadzonych m.in. na TiO_2 (83,4 eV) [74,120], SiO_2 (83,7 eV) [127], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (83,1 eV) [74]. Spowodowane jest to transferem ładunku od tlenu sieciowego znajdującego się w tlenku do złota zdeponowanego na powierzchni. Przyczyną ładowania w granicy międzyfazowej metal - tlenek jest różnica między wartością pracy wyjścia elektronu ze złota (5,42 eV) i tlenku np. TiO_2 (4,7 eV) [120].



Rys. 6.2.10 Widma XPS warstwy złota o grubości > 100 nm w funkcji rosnącej czułości powierzchniowej (rosnący kąt wyjścia elektronów θ). Składowa mająca maksimum dla energii 84,0 eV odpowiada złotu litemu, natomiast składowa przesunięta o 0,4 eV w kierunku niższych energii wiązania została przypisana powierzchniowym atomom złota. Intensywność tej składowej rośnie wraz ze wzrostem kąta wyjścia elektronów z próbki [126].

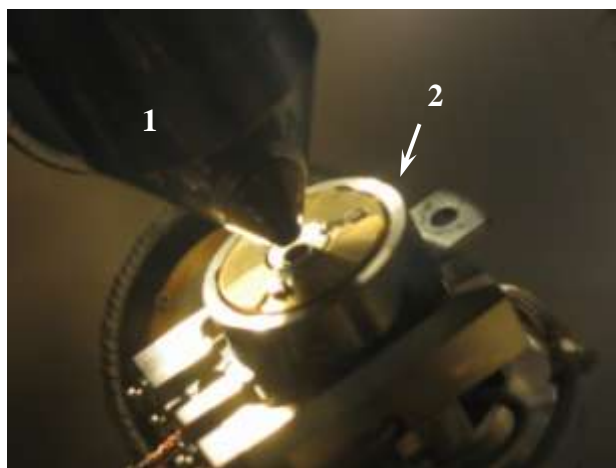
Jak wynika z pracy Spiridis et al. opisującej oddziaływanie podłoża - nanocząstka w układzie $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [64], złoto osadzone na powierzchni stechiometrycznego Fe_3O_4 w ilości 0,02 ML charakteryzuje się klastrami o średnicy 0,8 nm i wysokości 0,2 nm. Z pomiarów XPS wynika, że energia wiązania takich nanocząstek wynosi 84,4 eV. Ta wartość jest o 0,6 eV niższa niż energia wiązania elektronów Au 4f podawana dla nanocząstek złota o takiej średnicy [122]. Autorzy pracy sugerują, że w przypadku nanocząstek złota efekty

związane ze stanem początkowym i końcowym mogą współlistnieć i nawzajem się równoważyć, przez co mierzone przesunięcie energii wiązania złota jest niższe.

Zależność energii wiązania elektronów Au 4f nanocząstek złota od ich rozmiaru oraz podłoża, na którym nanocząstki zostały osadzone jest więc zagadnieniem istotnym ale skomplikowanym przez wpływ efektu stanu początkowego oraz końcowego na ostateczną wartość przesunięcia energii wiązania względem wartości odpowiadającej litemu złota. Wątpliwym jest czy możliwe jest wydzielenie i określenie przyczynków pochodzących od poszczególnych efektów. Pomimo więc wielu interesujących aspektów tego zagadnienia, nie będzie ono w niniejszej pracy szerzej dyskutowane.

6.3. TPD

Przeprowadzona kompleksowa charakterystyka spektroskopowa i mikroskopowa otrzymanych układów monometalicznych Au oraz Fe i bimetalicznych Au - Fe oraz Fe - Au osadzonych na monokrystalicznym podłożu $\text{TiO}_2(110)$, była punktem wyjścia do analizy właściwości katalitycznych techniką temperaturowo programowanej desorpcji (TPD). Tlenek węgla był stosowany jako sonda pozwalająca na określenie właściwości oraz mocy centrów adsorpcyjnych występujących na powierzchni badanych modelowych układów katalitycznych.



Rys. 6.3.1 Geometria do pomiarów TPD w warunkach UHV: 1 - kwadрупольowy spektrometr masowy wraz z osłoną zakończoną otworem o średnicy 3 mm; 2 - uchwyty z próbką.

Aparatura do pomiarów TPD w warunkach UHV przedstawiona została na rys. 6.3.1. Do analizy desorbujących z powierzchni cząsteczek gazów służył kwadрупольowy spektrometr masowy (RGA). Ze względu na małe rozmiary próbki ($\text{Ø } 7 \text{ mm}$) spektrometr został umieszczony w widocznej na zdjęciu stożkowej osłonę zakończoną otworem o średnicy

3 mm. W czasie pomiaru koniec osłony spektrometru znajdował się w odległości około 1,5 mm od powierzchni badanej próbki, co pozwalało zminimalizować sygnał pochodzący spoza niej. Uchwyt próbki wyposażony jest w grzałkę oraz w układ chłodzenia, który umożliwia chłodzenie do temperatury ciekłego azotu i kontrolowane ogrzewanie do temperatury 1000°C. W celu określenia i wyeliminowania sygnału tła pochodzącego od uchwytu wykonano szereg ślepych prób w zależności od odległości i położenia kwadrupolowego spektrometru masowego nad nośnikiem. Z wykonanych testów wynika, że wszystkie prezentowane wyniki TPD pochodzą wyłącznie z powierzchni badanej próbki.

Tlenek węgla adsorbowano w temperaturze -173°C (100 K) przy ciśnieniu parcjnym $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Ekspozycja każdorazowo wynosiła 1 Langmuir ($1 \text{ L} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$). Krzywe desorpcji zbierano podczas grzania z prędkością 1,5°C/s.

7. Adsorpcja Au na powierzchni TiO₂(110)

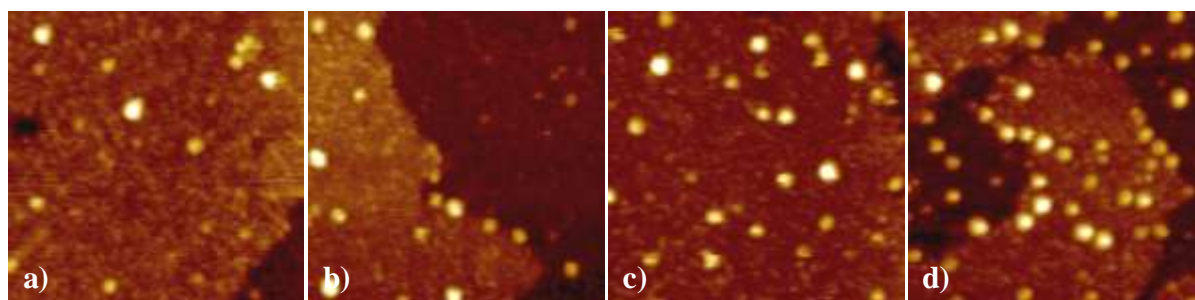
Złoto zdyspergowane do rozmiarów nanocząstek i osadzone na powierzchni tlenków metali (m.in. TiO₂) jest bardzo interesującym materiałem używanym w katalizie heterogenicznej. W ostatnich latach poświęcano mu dużo uwagi ze względu na to, iż przejawia zdolność katalizowania reakcji chemicznych takich jak np. utlenianie tlenku węgla. Dodatkowo złoto charakteryzuje się wysoką aktywnością i selektywnością już w niskich temperaturach. Największym ograniczeniem w użyciu układu Au/TiO₂, jest tendencja złota do aglomeracji w warunkach reakcji, czyli w warunkach podwyższonej temperatury, czego konsekwencją jest utrata aktywności katalitycznej. Otrzymanie silnie zdyspergowanego oraz stabilnego w czasie wygrzewania układu Au/TiO₂ jest istotnym celem badań w obszarze katalizy heterogenicznej. Wstępem do badań układu bimetalicznego są badania nukleacji i wzrostu Au na TiO₂ opisane w niniejszym rozdziale.

7.1. Nukleacja złota w temperaturze pokojowej

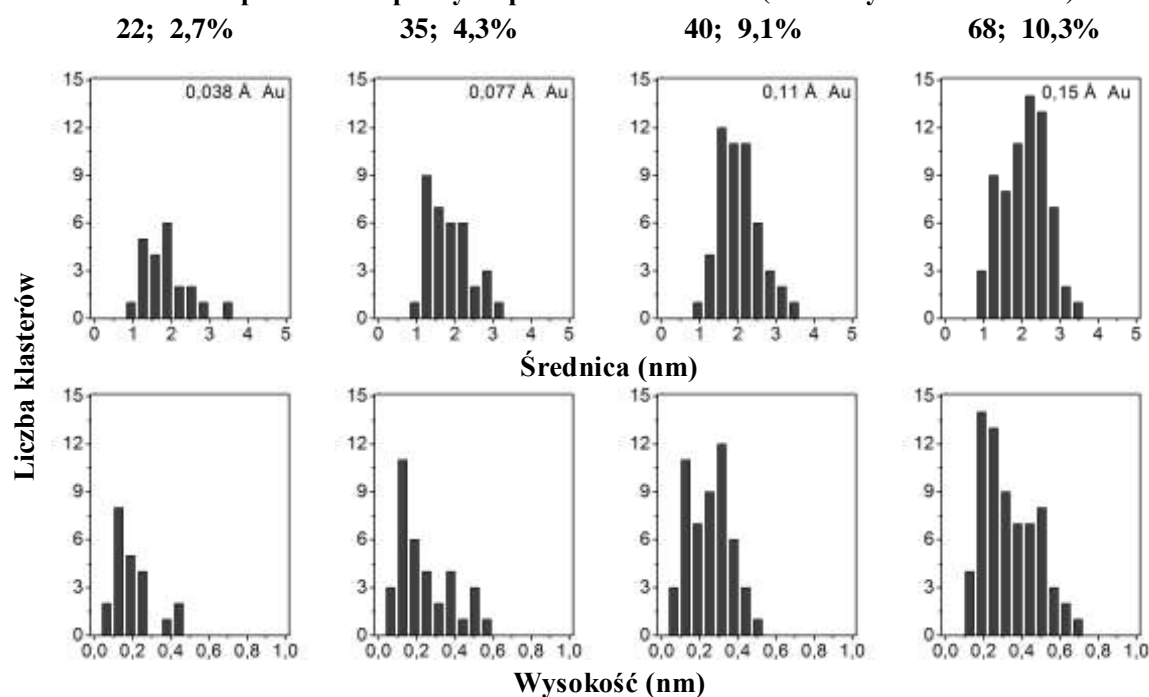
Procesy nukleacji i wzrostu złota na powierzchni monokrystalicznego TiO₂(110) były badane w przeszłości metodami spektroskopowymi i mikroskopowymi i zostały obszernie opisane w literaturze [48-51]. Wynika z nich, że w początkowym stadium wzrostu Au powstają dwuwymiarowe wyspy o wysokości 1 ML. Dopiero po przekroczeniu krytycznego pokrycia powierzchni złotem zaczyna się wzrost trójwymiarowy. Wartość krytycznego pokrycia powierzchni złotem rośnie wraz ze wzrostem zdefektowania powierzchni TiO₂ i wynosi 0,09 ML dla niskich stężeń wakancji (kryształ jasnoniebieski), przez 0,15 ML (kryształ ciemnoniebieski) do wartości 0,22 ML dla kryształu bombardowanego jonami Ar [49]. Z obliczeń prowadzonych metodą DFT wynika, że najbardziej stabilnym miejscem adsorpcji złota są wakancje tlenowe znajdujące się na powierzchni rutylu [48]. Wpływ defektów podłoża na wzrost klasterów złota został zbadany również przy pomocy pomiarów STM, w czasie których zauważono preferencyjną nukleację złota na brzegach stopni TiO₂ [51,63,98].

W niniejszym rozdziale opisano pomiary STM wykonane w celu zbadania nukleacji i pierwszych stadiów wzrostu złota na monokrystalicznej powierzchni TiO₂(110). Złoto adsorbowano w temperaturze pokojowej w ilości 0,038 Å, 0,077 Å, 0,11 Å i 0,15 Å. Pokrycie

określano przeliczając ilość naporowanego złota na monowarstwy o najgęstszym upakowaniu. Biorąc pod uwagę to, że złoto krystalizuje w układzie regularnym ściennie centrowanym (FCC) ze stałą sieci równą $a = 0,408 \text{ nm}$ i odległością między płaszczyznami krystalograficznymi (111) wynoszącą $d_{111} = 0,235 \text{ nm}$ [63] można przyjąć, że 1 monowarstwa (ML) = $2,35 \text{ \AA}$ ($1,387 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$). Adsorbowane ilości złota odpowiadają więc pokryciom 0,016 ML, 0,033 ML, 0,049 ML i 0,065 ML.



Liczba klastrow i procentowe pokrycie powierzchni złotem (z analizy obrazów STM):



Rys. 7.1.1. Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) czterech nominalnych grubości złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej a) $0,038 \text{ \AA}$, b) $0,077 \text{ \AA}$, c) $0,11 \text{ \AA}$, d) $0,15 \text{ \AA}$ i odpowiadające im rozkłady średnic i maksymalnych wysokości uzyskanych nanocząstek złota.

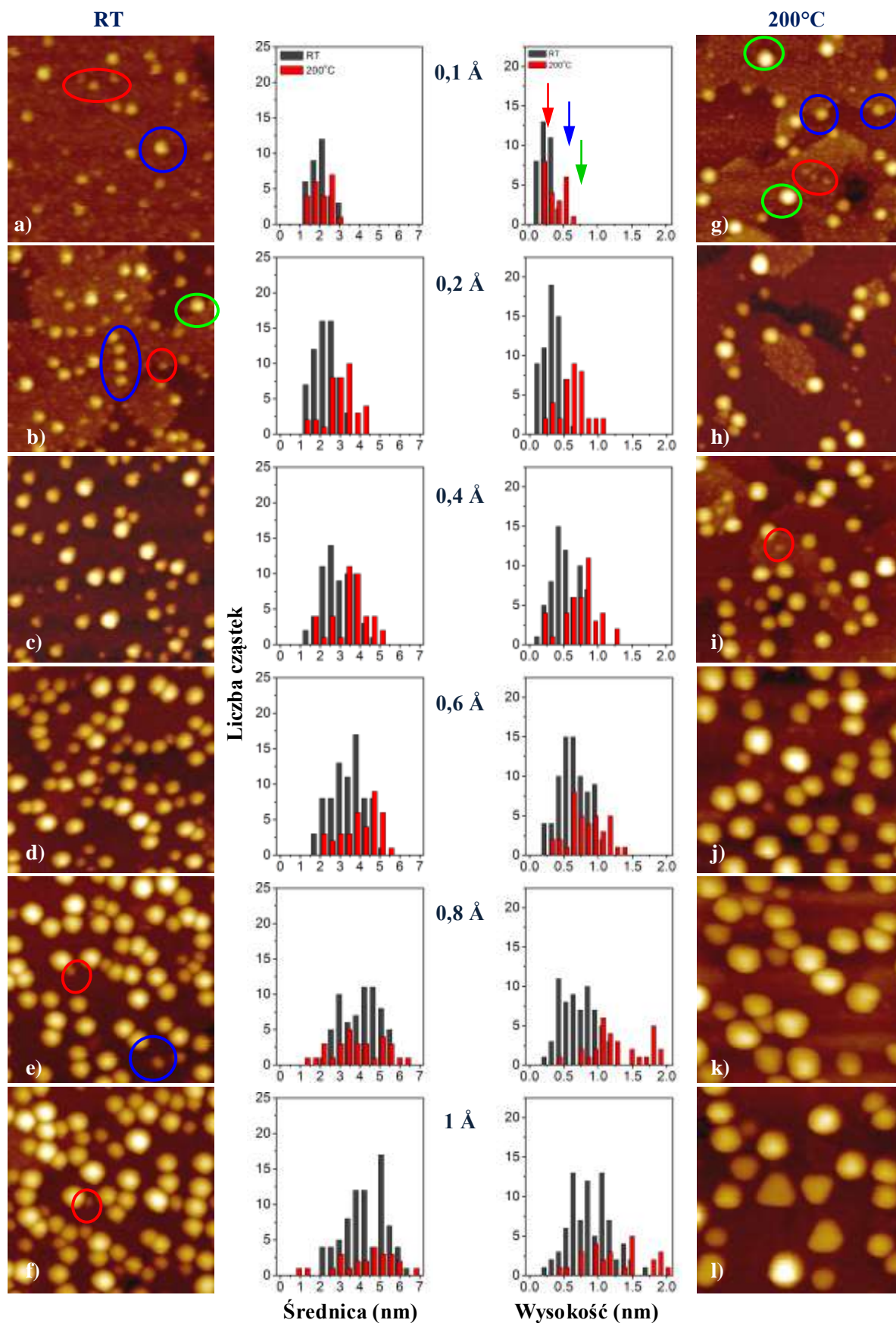
Ponieważ w pracy pojawia się dużo różnych wielkości opisywanych jednostką długości, to w celu ich rozróżnienia nominalna ilość naporowanego materiału będzie zawsze podawana w angstromach (Å) natomiast średnica i wysokość nanocząstek w nanometrach (nm). Na obrazach STM (rys. 7.1.1) klastery Au obserwowane są zarówno na krawędziach jak i na powierzchni tarasów. Dla niskich pokryć powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ tj. do grubości $0,15 \text{ \AA}$

czyli 0,065 ML, obserwowany jest quasi dwuwymiarowy wzrost złota [98]. Klasterzy charakteryzują się średnicą 0,6 nm - 3 nm i wysokością 1 - 2 warstw atomowych, przy czym dla najniższego mierzonego pokrycia (0,038 Å, 0,016 ML) zaledwie 23% klasterów ma wysokość 2 ML, podczas gdy dla 0,11 Å złota już ponad 67% klasterów ma wysokość 2 ML. Histogramy przedstawiające rozkład średnic i maksymalnych wysokości klasterów w zależności od ilości Au na powierzchni TiO₂(110) zostały zamieszczone na rys. 7.1.1. Dla 0,15 Å Au (0,065 ML) obserwowane są klasterzy o wysokości 0,7 nm, co odpowiada 3 ML. Można przyjąć, że dla tej wartości pokrycia kończy się wzrost quasi-2D oraz faza nukleacji złota natomiast zaczyna się faza wzrostu charakteryzująca się trójwymiarowymi hemisferycznymi klasterami. W jednej ze swoich prac S. C. Parker zdefiniował parametr krytycznego pokrycia powierzchni złotem [49], jako pokrycie powyżej którego zaczyna się trójwymiarowy wzrost złota. Uzyskana w tej pracy wartość krytycznego pokrycia powierzchni TiO₂ złotem wynosząca 0,065 ML jest bliska wartości podanej przez Parkera a wynoszącej 0,086 ML [49]. Obserwowana niewielka różnica może wynikać z odmiennego stopnia zdefektowania monokrystalicznego podłoża TiO₂(110).

7.2. Wpływ temperatury preparatyki na wzrost złota

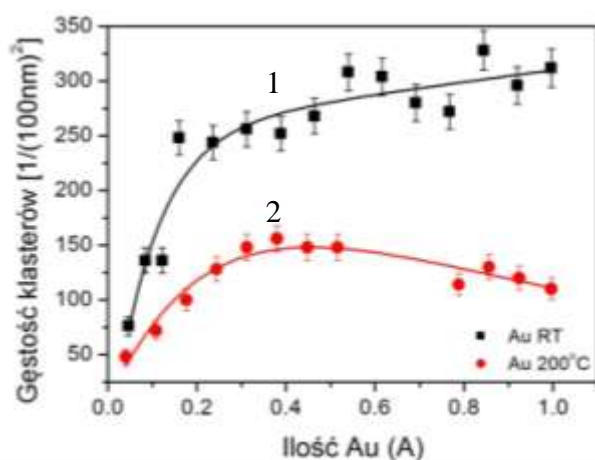
Wpływ wygrzewania na stabilność klasterów złota osadzanych w temperaturze pokojowej na powierzchni TiO₂(110) został szeroko opisany w literaturze, zarówno w kontekście ich morfologii [62,75,128,129] jak i aktywności katalitycznej [103-133]. Niewiele prac porusza natomiast zagadnienie morfologii oraz wzrostu złota w zależności od temperatury podłoża w trakcie wzrostu [77,78]. Celem niniejszych badań było uzupełnienie tej luki i opisanie wpływu temperatury preparatyki na zarodkowanie oraz wzrost złota na TiO₂(110) w zakresie nominalnego pokrycia 0 - 0,43 ML (0 - 1 Å).

Na powierzchnię rutyli, z wiązki molekularnej, naniesiono złoto w formie klina o zmiennej grubości. Zbadane zostały dwa układy: dla pierwszego preparatyka prowadzona była w temperaturze pokojowej, preparatyka drugiego układu przebiegała w temperaturze 200°C. Różnice w morfologii złota na powierzchni TiO₂(110) wynikające z różnic w temperaturze podłoża w trakcie preparatyki, zostały zbadane za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej. Na rys. 7.2.1 zamieszczone są dwie serie obrazów STM pokazujące wzrost klasterów złota w zależności od ilości naniesionego na powierzchnię materiału dla różnej temperatury preparatyki. Obrazy STM od a do f (umieszczone w kolumnie po lewej stronie rys. 7.2.1) pokazują wzrost złota w temperaturze pokojowej, natomiast obrazy od g

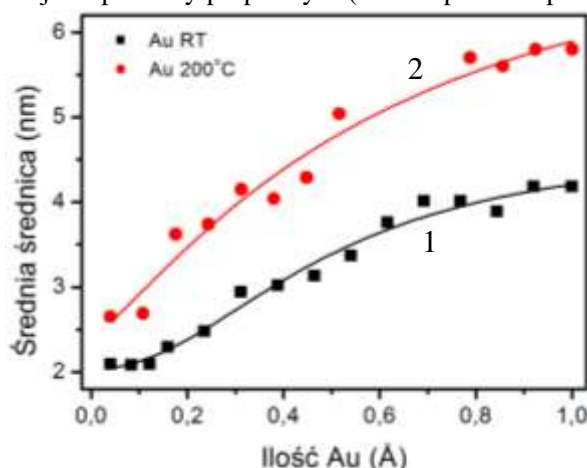


Rys. 7.2.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej (lewa kolumna) oraz w temperaturze 200°C (kolumna prawa), dla sześciu nominalnych grubości złota: (a, g) $0,1 \text{ \AA}$; (b, h) $0,2 \text{ \AA}$; (c, i) $0,4 \text{ \AA}$; (d, j) $0,6 \text{ \AA}$; (e, k) $0,8 \text{ \AA}$; (f, l) 1 \AA oraz odpowiadające im rozkłady średnic i maksymalnych wysokości klasterów złota w zależności od temperatury preparatyki (■ - temperatura pokojowa, ■ - 200°C).

do 1 (kolumna po prawej stronie) ilustrują wzrost złota w temperaturze 200°C. Histogramy zamieszczone na rys. 7.2.1 przedstawiają rozkład średnic i maksymalnych wysokości klasterów uzyskanych dla poszczególnych ilości złota. Kolorem szarym (■) oznaczone są dane uzyskane dla układu przygotowanego w RT, kolorem czerwonym (●) dla układu, którego preparatyka prowadzona była w 200°C. Na podstawie analizy uzyskanych obrazów STM sporządzono wykres gęstości klasterów złota (rys. 7.2.2) oraz wykres średniej średnicy klasterów (rys. 7.2.3) powstających na powierzchni TiO₂(110) w funkcji pokrycia. Krzywe 1 (■) i 2 (●) przedstawiają powierzchniową gęstość oraz średnią średnicę klasterów Au powstających odpowiednio w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 200°C.



Rys. 7.2.2 Gęstość klasterów Au na powierzchni 100 x 100 nm² TiO₂(110) w zależności od ilości naparowanego złota dla różnej temperatury preparatyki (■ - temperatura pokojowa, ● - 200°C).



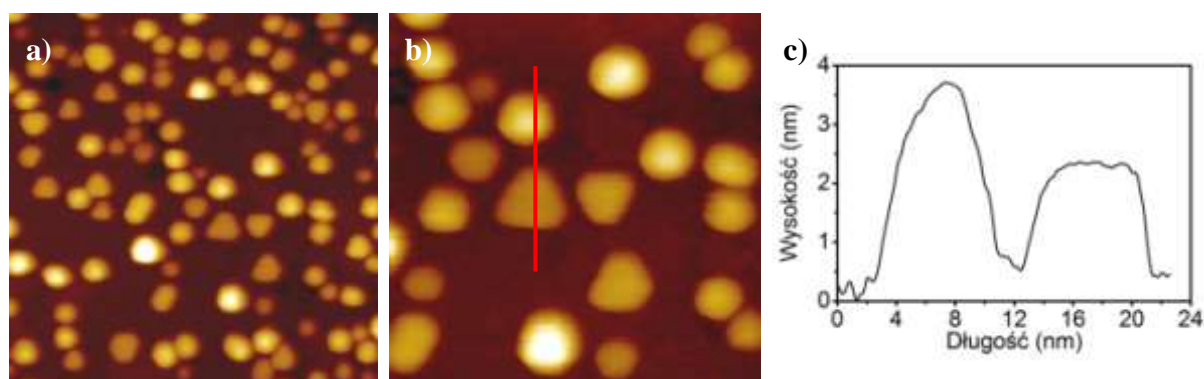
Rys. 7.2.3 Średnica powstających klasterów Au w zależności od ilości złota naparowanego na powierzchnię TiO₂(110) dla różnej temperatury preparatyki (■ - temperatura pokojowa, ● - 200°C).

Obrazy STM a, b) zamieszczone na rys. 7.2.1 ilustrują nukleację złota na powierzchni TiO₂(110) w temperaturze pokojowej dla niskich pokryć. Klaster Au obserwowane są zarówno na krawędziach jak i na powierzchni tarasów. W przypadku niskich pokryć złotem powstające klaster możemy podzielić na dwie grupy ze względu na ich wysokość. Pierwszy

rodzaj wysp, zaznaczony na rys. 7.2.1 a) czerwonym owalem (○), to klaster o wysokości 1 ML, drugi, zaznaczony na niebiesko (○), to klaster o wysokości 2 ML. Wyższe klaster stanowią ponad 60%. Jak wynika z analizy przeprowadzonej w rozdziale 7.1, dla pokryć większych niż 0,065 ML, czyli 0,15 Å Au, kończy się wzrost quasi - 2D oraz etap nukleacji złota na powierzchni TiO₂(110), natomiast rozpoczyna się faza wzrostu 3D (wzrost wyspowy Volmera - Webera) [49]. Dla podobnej ilości złota występuje zmiana nachylenia krzywej na wykresie powierzchniowej gęstości klasterów złota (rys. 7.2.2 krzywa 1 ■). Dla pokrycia w zakresie od 0 do 0,2 Å obserwuje się szybki wzrost powierzchniowej gęstości klasterów Au - jest to faza nukleacji złota. Dla pokrycia ~0,2 Å Au rozpoczyna się faza wzrostu (rozrastania się) klasterów charakteryzująca się stabilizacją gęstości klasterów wraz ze wzrostem ilości naniesionego materiału [63]. Koniec fazy nukleacji oraz początek fazy wzrostu złota sugerują również obrazy STM (rys. 7.2.1 b) na których można zaobserwować, że dla 0,2 Å złota naniesionego w temperaturze pokojowej na powierzchnię rutylu pojawiają się klaster o wysokości 3 ML (przykładowo zaznaczone zielonym okręgiem). Pomimo obecności tych wyższych klasterów, nadal około 30% klasterów charakteryzuje się wysokością 1 warstwy atomowej. Natomiast na obrazach STM zamieszczonych na rys. 7.2.1 c - f), a odpowiadających nominalnej grubości 0,4 - 1 Å widać, że wraz ze wzrostem ilości złota naniesionego na powierzchnię TiO₂(110) liczba klasterów złota na powierzchni pozostaje prawie niezmienną, natomiast ich średnica rośnie. Ilustruje to wyraźnie wykres zależności średniej średnicy klasterów od pokrycia (rys. 7.2.3). Jednakże, w przypadku złota nanoszonego w temperaturze pokojowej, nawet dla wysokich pokryć powierzchni złotem, tj. 0,8 Å (rys. 7.1 e) i 1 Å (rys. 7.1 f), nadal widoczne są klaster o wysokości 1 ML i 2 ML.

W przypadku preparatyki prowadzonej w podwyższonej temperaturze (200°C), już dla najmniejszych ilości złota (0,1 Å) obserwowane są klaster o wysokości nawet 4 ML (rys. 7.2.1 g). Niezależnie od ilości naniesionego złota, w temperaturze 200°C powstają klaster o wysokości 4 ML charakteryzujące się średnicą o około 40% większą niż w przypadku preparatyki prowadzonej w temperaturze pokojowej. Przykładowo, dla 1 Å złota naniesionego w temperaturze pokojowej powstające klaster o wysokości 4 ML mają ok. 4 nm średnicy (rys. 7.2.3 krzywa 1 ■), podczas gdy ta sama ilość złota naniesiona na powierzchnię TiO₂ w 200°C daje klaster o wysokości 4 ML o średnicy około 6 nm (rys. 7.2.3 krzywa 2 ●). Dodatkowo zaobserwowano, że w całym badanym zakresie pokrycia złotem, w układzie przygotowanym w 200°C klaster o wysokości 4 ML są wyższe. Powyżej do 0,8 Å Au prawie całkowicie zanikają klaster o wysokości 1 ML i 2 ML, rośnie natomiast ilość nanocząstek o wysokości około 20 Å (~8 ML).

Preparatyka przeprowadzona w podwyższonej temperaturze prowadzi do zmniejszenia się liczby klasterów złota na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ (rys. 7.2.1 g - l). Złoto w temperaturze 200°C wykazuje na tyle wysoką ruchliwość, że zasięg dyfuzji jest porównywalny lub większy od szerokości tarasów i atomy złota ulegają unieruchomieniu na krawędziach stopni, co powoduje, że na powierzchni tarasów obserwowane są tylko nieliczne klasterki. Potwierdza to wykres powierzchniowej gęstości klasterów Au znajdujący się na rys. 7.2.2. Dla pokryć większych niż $0,4 \text{ \AA}$ Au, wzrost ilości naporowanego złota skutkuje zmniejszeniem gęstości klasterów. Świadczy to o dominacji wzrostu klasterów związanego z dużą mobilnością złota na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. Za wzrost odpowiedzialne jest prawdopodobnie tzw. „dojrzewanie Ostwalda” (ang. Ostwald ripening) polegające na dyfuzji materiału z klasterów mniejszych w kierunku klasterów większych [134,135].



Rys. 7.2.4 Obrazy STM a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ zebrane dla 1 \AA złota naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w 200°C , c) przekrój przez dwa klasterki złota wykonany wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie b).

Dla najwyższych badanych pokryć złota (1 \AA) nanoszonego w temperaturze 200°C klasterki przyjmują heksagonalne kształty równowagowe widoczne na obrazie STM pokazanym rys. 7.2.4. Podobne heksagonalne struktury obserwowano już wcześniej przy użyciu HRSEM [78,79], jak to omówiono szczegółowo w rozdziale 2.2.2.

8. Adsorpcja Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$

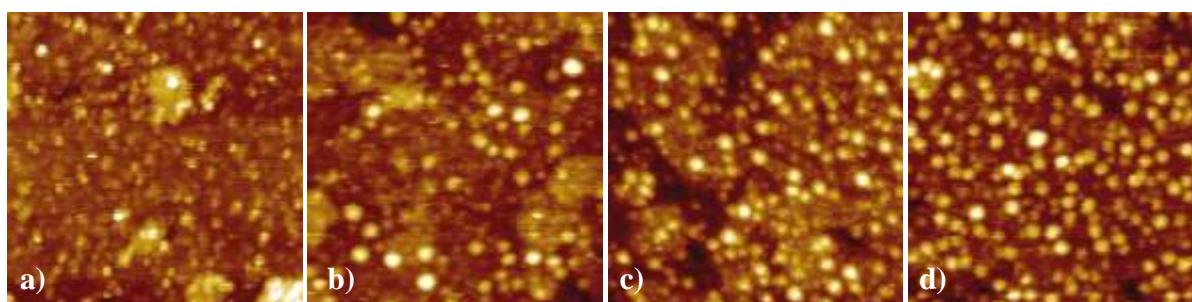
W niniejszym rozdziale omówiony zostanie proces nukleacji i wzrostu oraz stabilność temperaturowa klasterów żelaza osadzonego na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, z uwzględnieniem zarówno morfologii jak i struktury elektronowej powstających klasterów. Badania prowadzone były przy pomocy mikroskopii STM oraz spektroskopii XPS. Wybór żelaza jako przedmiotu badań podyktowany został potencjalną możliwością zastosowania tego metalu jako promotora w układach bimetalicznych ze złotem.

8.1. Nukleacja i wzrost żelaza w temperaturze pokojowej

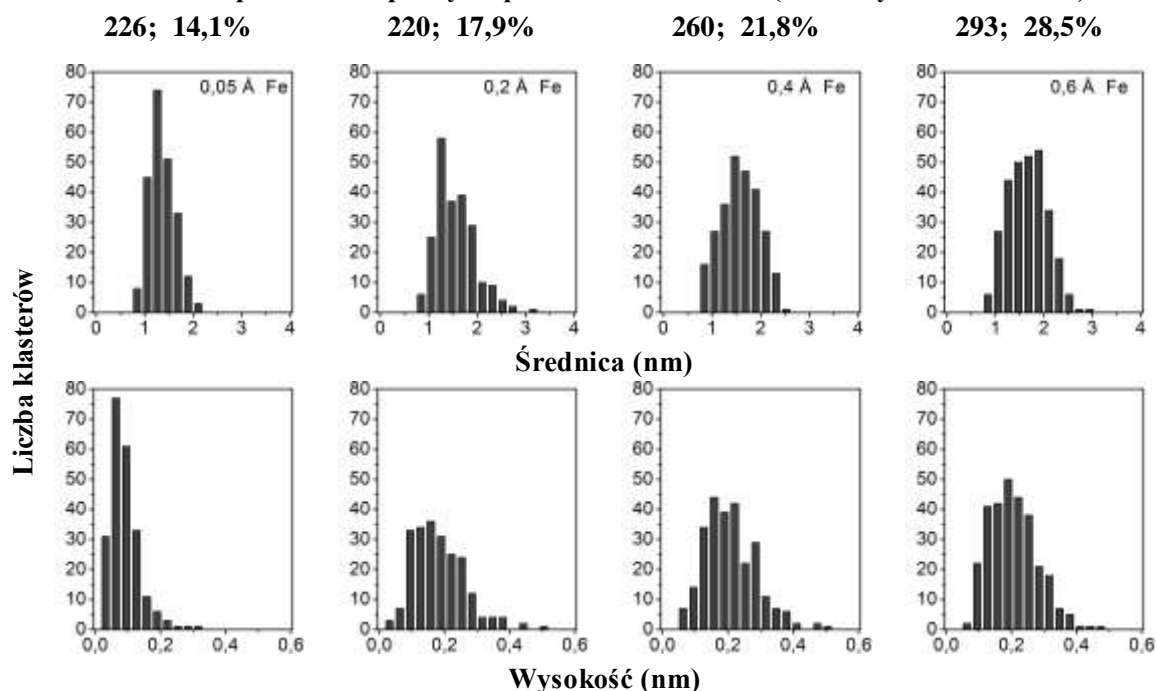
Na czystą, niezrekonstruowaną powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$, w temperaturze pokojowej zostało naniesione żelazo w postaci klina o grubości 0 - 0,6 Å. Obrazy STM zamieszczone na rys. 8.1.1 a - d) pokazują różnice w morfologii próbki, w zależności od nominalnej ilości żelaza (odpowiednio 0,05 Å; 0,2 Å; 0,4 Å i 0,6 Å). Pokrycie określano przeliczając ilość naparowanego żelaza na monowarstwy o najgęstszym upakowaniu. Biorąc pod uwagę, że żelazo krystalizuje w układzie regularnym przestrzennie centrowanym (BCC), ze stałą sieci równą $a = 0,286 \text{ nm}$ i odległością między płaszczyznami krystalograficznymi (110) wynoszącą $d_{110} = 0,202 \text{ nm}$, można przyjąć, że 1 monowarstwa (ML) = 2,02 Å ($1.717 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$). Adsorbowane ilości żelaza odpowiadają więc pokryciom 0,025 ML, 0,099 ML, 0,198 ML i 0,297 ML.

Badania mikroskopowe wykazały, że naniesienie żelaza na monokrystaliczny rutyl skutkuje homogenicznym rozkładem nanocząstek na analizowanej powierzchni. W temperaturze pokojowej nie obserwuje się preferencyjnej nukleacji żelaza na krawędziach tarasów. Dla 0,025 Å żelaza powstają klasterki charakteryzujące się nieregularnymi kształtami, prawdopodobnie ze względu na częściowe ich utlenianie tlenem z podłoża [96]. Średnice nanocząstek zawierają się w zakresie od 0,6 nm do 2 nm (histogram rys. 8.1.1), przy czym średnia średnica wynosi 1,3 nm. Wzrost ilości żelaza od 0,05 Å do 0,6 Å skutkuje zwiększeniem pokrycia powierzchni nanocząstkami żelaza o 11%. Dodatkowo zaobserwowano, że żelazo na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ jest bardziej zdyspergowane niż złoto. Powstające klasterki żelaza są mniejsze od klasterów złota, a ich gęstość na powierzchni rutylu jest większa. Dla pokrycia 0,6 Å Fe zaobserwowano powstawanie klasterów o średniej

średnicy 1,8 nm i powierzchniowej gęstości $1200/(100 \text{ nm})^2$. Ta sama ilość Au naparowana w temperaturze pokojowej daje klasterki o ponad dwa razy większej średnicy 3,7 nm (rys. 7.2.3 krzywa 1) i dużo mniejszej gęstości $290/(100 \text{ nm})^2$ (rys. 7.2.2 krzywa 1). Dla najniższego pokrycia ($0,05 \text{ \AA}$) maksymalna wysokość klasterów żelaza osiąga wartość 0,3 nm. Dla pokryć $0,2 \text{ \AA}$, $0,4 \text{ \AA}$ i $0,6 \text{ \AA}$ Fe rozkłady wysokości powstających klasterów (histogram rys. 8.1.1) są do siebie bardzo podobne i we wszystkich trzech przypadkach wysokości klasterów wahają się w zakresie od 0,1 nm do 0,4 nm, co może sugerować wysokości w zakresie 1 - 2 ML żelaza.



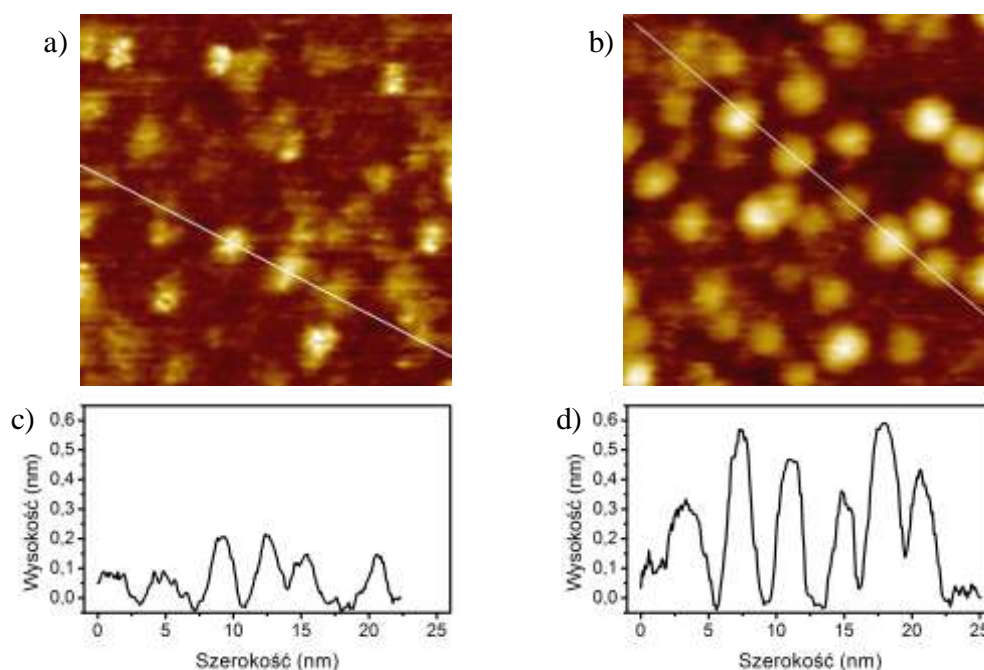
Liczba klasterów i procentowe pokrycie powierzchni żelazem (z analizy obrazów STM):



Rys. 8.1.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) dla czterech nominalnych grubości żelaza: a) $0,05 \text{ \AA}$, b) $0,2 \text{ \AA}$, c) $0,4 \text{ \AA}$ d) $0,6 \text{ \AA}$, naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej. Poniżej rozkład średnic i wysokości uzyskanych nanocząstek w zależności od ilości żelaza.

Trudno jest jednoznacznie określić typ wzrostu żelaza na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$. W literaturze raportowano zarówno wzrost typu ‘warstwa po warstwie’ (2D) [136] jak i wzrost wyspowy (3D) [111]. Typ wzrostu zależy od sposobu przygotowania podłoża, a co za tym idzie, od jego stechiometrii. Deng et al. [136] zauważyli, że w przypadku podłoża

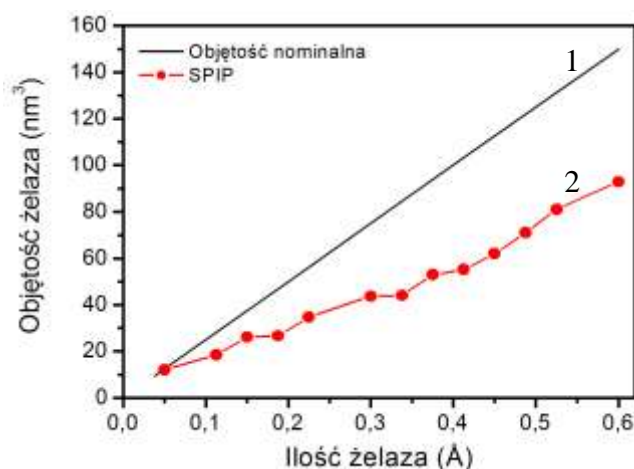
czyszczonego poprzez wielokrotne cykle bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów Ar^+ , obserwuje się wzrost żelaza „warstwa po warstwie”. Wzrost wyspowy następował natomiast w przypadku czyszczenia TiO_2 niskoenergetyczną wiązką Ar^+ [111]. Typ wzrostu żelaza na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ można więc skorelować ze stopniem zdefektowania, stechiometrią oraz szorstkością podłoża, a tym samym z liczbą potencjalnych miejsc nukleacji. Na płaskiej i stechiometrycznej powierzchni ditlenku tytanu żelazo tworzy klaster, ponieważ niska szorstkość powierzchni sprzyja dyfuzji żelaza. Miejscami nukleacji są występujące na powierzchni defekty. Duża szorstkość powierzchni spowodowana bombardowaniem jonami argonu hamuje dyfuzję sprzyjając rozproszonej nukleacji, co skutkuje wzrostem typu warstwa po warstwie. W przypadku stechiometrycznej powierzchni TiO_2 , gdy nie ma kinetycznego ograniczenia nukleacji, wzrost żelaza prowadzi do powstawania trójwymiarowych wysp [93]. Powstające klaster Fe są małe, charakteryzują się zbliżoną do siebie wysokością, są silnie zdyspergowane i pokrywają równomiernie powierzchnię rutyłu [137]. Takie klaster żelaza widoczne są na obrazach STM zamieszczonych na rys. 8.1.2. Przedstawiają one powierzchnię TiO_2 ($30 \times 30 \text{ nm}^2$) dla dwóch nominalnych pokryć żelazem: $0,05 \text{ \AA}$ (a) i $0,6 \text{ \AA}$ (b) oraz przekroje powierzchni wykonane wzdłuż linii zaznaczonych na poszczególnych obrazach STM (c) i (d).



Rys. 8.1.2 Obrazy STM ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) dwóch nominalnych pokryć powierzchni TiO_2 żelazem: $0,05 \text{ \AA}$ (a), $0,6 \text{ \AA}$ (b) oraz odpowiadające im przekroje powierzchni: (c), (d), wykonane wzdłuż linii zaznaczonych na poszczególnych obrazach STM.

Na rys. 8.1.3 znajdują się wykresy przedstawiające nominalną objętość klasterów żelaza (krzywa 1 \rightarrow) oraz objętość klasterów wyznaczoną z analizy obrazów STM (krzywa

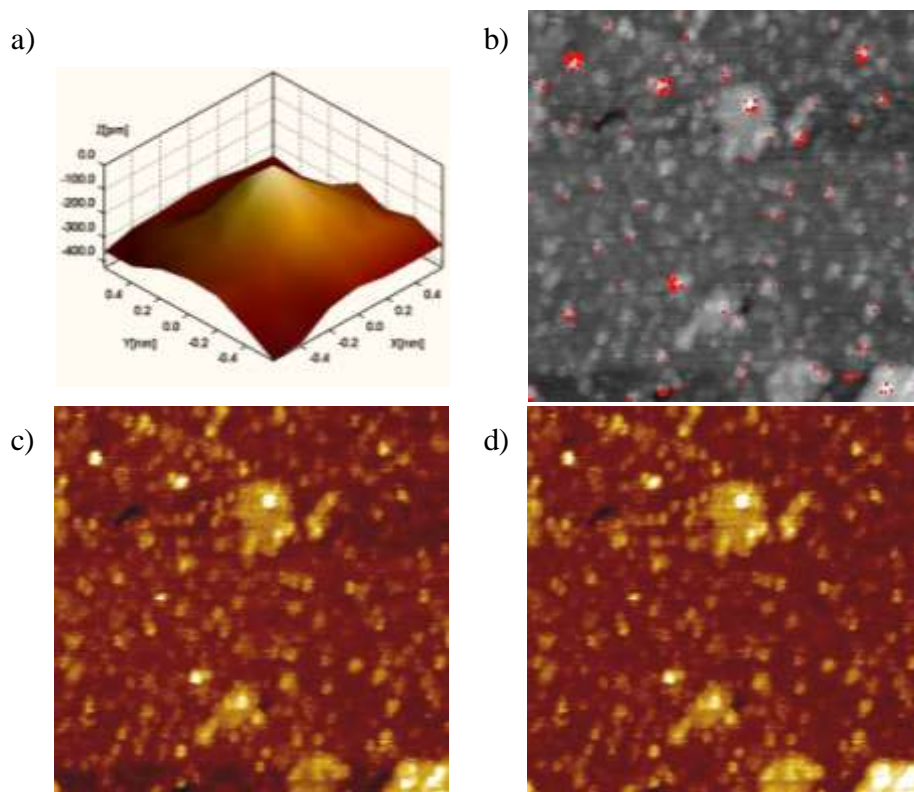
2 •) w zależności od nominalnej ilości naparowanego metalu. Przy obliczaniu nominalnej objętości założony został płaski wzrost żelaza o orientacji (110). W takim przypadku żelazo naniesione na powierzchnię TiO_2 w ilości $0,6 \text{ \AA}$ daje pokrycie 30% co w przypadku powierzchni $50 \times 50 \text{ nm}^2$ odpowiada nominalnej objętości klasterów żelaza wynoszącej 150 nm^3 podczas gdy objętość klasterów wyznaczona z analizy obrazów STM jest niższa i wynosi 93 nm^3 . Dla żelaza naparowanego na powierzchnię TiO_2 w ilościach większych niż $0,1 \text{ \AA}$ objętość klasterów wyznaczona z analizy obrazów STM jest średnio o 40% niższa niż objętość nominalna. Tylko dla żelaza naniesionego na powierzchnię w najmniejszej ilości $0,05 \text{ \AA}$ obie objętości przyjmują zbliżone wartości (rys. 8.1.3).



Rys. 8.1.3 Nominalna objętość klasterów żelaza z powierzchni $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (krzywa 1 —) oraz objętość klasterów wyznaczona z analizy obrazów STM w programie SPIP (krzywa 2 •) w zależności od nominalnej ilości naparowanego żelaza.

Wpływ na poprawne określenie rozmiaru klasterów mogą mieć efekty związane z rozmiarem i kształtem ostrzy używanych w pomiarach STM. Zależności pomiędzy geometrią ostrza a uzyskanymi obrazem zostały opisane w rozdziale 6.1. Na rys. 8.1.4 a) znajduje się trójwymiarowy model ostrza wygenerowany na podstawie analizowanego obrazu STM, natomiast na rys. 8.1.4 b) obraz STM z zaznaczonymi na czerwono obszarami, na które w czasie pomiaru mógł mieć wpływ jego kształt. Obrazy zamieszczone na rys. 8.1.4 c, d) przedstawiają $0,05 \text{ \AA}$ żelaza naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej przed i po odjęciu efektów związanych z kształtem ostrza. Różnice w obrazach STM jak i zmiany w średnicach nanocząstek żelaza są niewielkie. W związku z tym po odjęciu efektu związanego z rozmiarem ostrza rozmiar klasterów maleje zaledwie o 1%. Dużych rozbieżności pomiędzy nominalną objętością a objętością wyznaczoną z obrazów STM dla żelaza naparowanego w ilościach większych niż $0,1 \text{ \AA}$, nie jest na pewno efektem wywołany kształtem i rozmiarem ostrza STM. Przyczyną może być efekt elektronowy, czyli

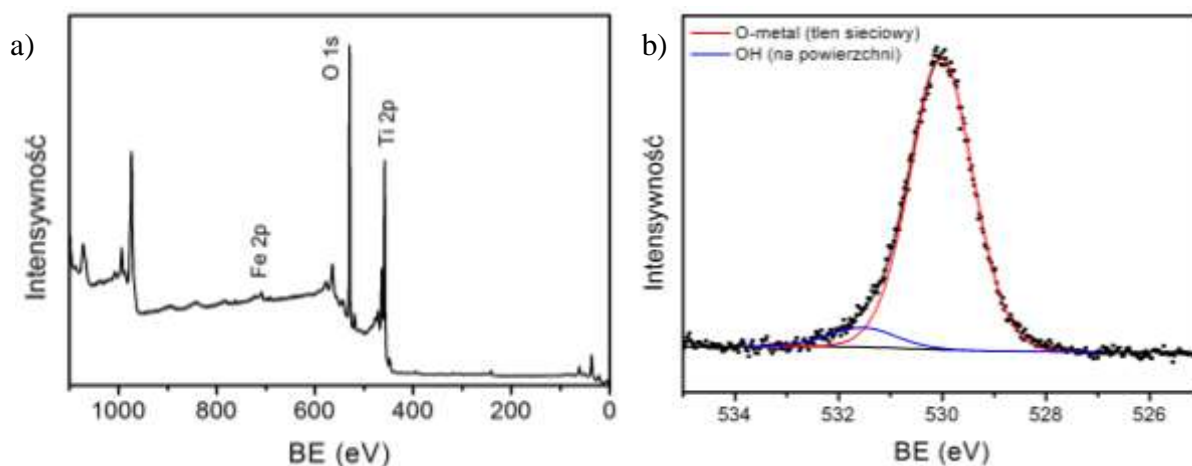
efekt oddziaływania nanocząstek żelaza z podłożem. Istotny może być również fakt, że żelazo jest częściowo utleniane tlenem z podłoża [96], a transfer ładunków może powodować pozorny spadek wysokości klasterów, czego konsekwencją jest fakt, że na histogramie maksymalnych wysokości klasterów żelaza zamieszczonym na rys. 8.1.1 widoczne są klasterzy których wysokość jest niższa niż 0,202 nm czyli niższych niż 1 ML Fe.



Rys. 8.1.4 a) Trójwymiarowa wizualizacja ostrza STM, b) mapa obszarów na obrazie STM, na które wpływ może mieć kształt ostrza, c) obrazy STM 0,05 Å żelaza naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej ($50 \times 50 \text{ nm}^2$), d) obraz STM po odjęciu efektu wywołanego kształtem i rozmiarem ostrza STM.

Układ zawierający żelazo o nominalnej grubości 0 - 0,6 Å, które osadzono na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej został zbadany techniką XPS. Szczegóły techniczne pomiarów XPS opisane zostały w rozdziale 6.2. W pojedynczym pomiarze analizowano obszar, na którym różnica grubości żelaza wynosiła 0,075 Å. Wartości uzyskane z dopasowań widm XPS podawane są dla średniej grubości nominalnej warstwy żelaza w danym obszarze. Przeglądowe widmo XPS zebrane dla układu zawierającego 0,6 Å żelaza ($0,6 \text{ Å Fe/TiO}_2$) znajduje się na rys. 8.1.5 a). Brak linii węgla C 1s występującej przy energii 285 eV świadczy o wysokiej czystości próbki. W widmie obserwuje się linię Fe 2p żelaza zdeponowanego na powierzchni rutylu oraz linie pochodzące od monokrystalicznego podłoża TiO_2 . Najintensywniejsze wzbudzenia to linia Ti 2p i O 1s.

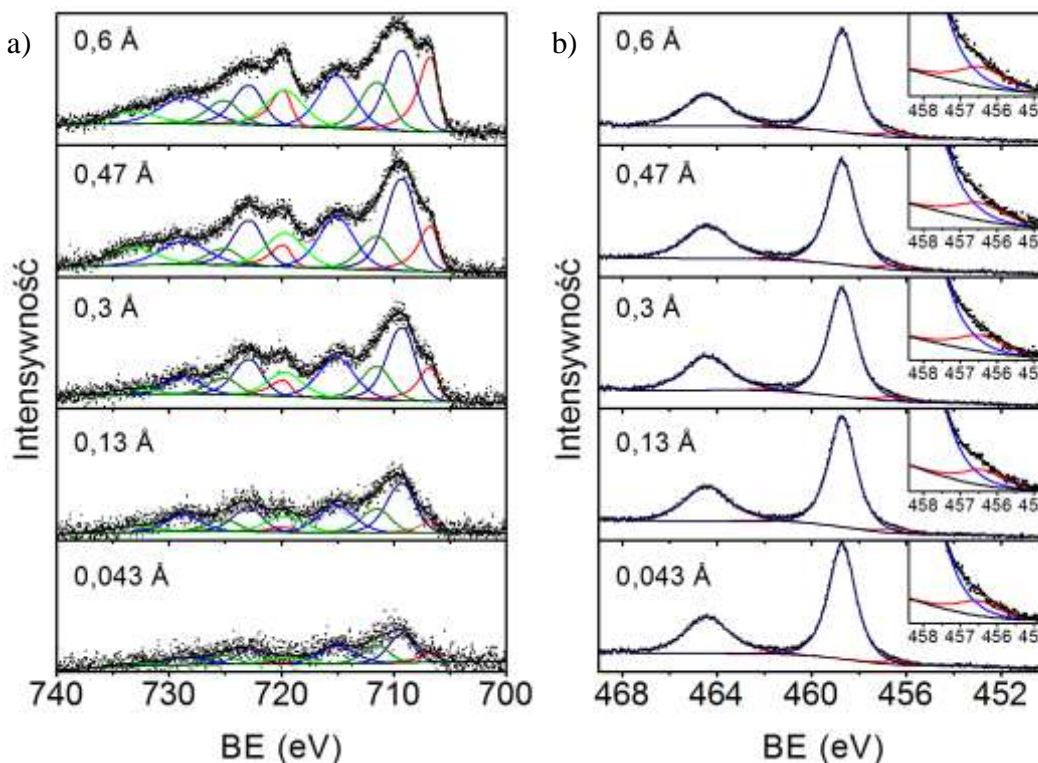
Wysokorozdzielcze widmo regionu O 1s uzyskane dla układu zawierającej 0,6 Å żelaza przedstawiono na rys. 8.1.5 b). Podobnie jak w przypadku widma XPS czystej powierzchni TiO₂ szczegółowo opisanego w rozdziale 6.2, widmo regionu O 1s układu 0,6 Å Fe/TiO₂(110) zostało dopasowane dwiema składowymi. Główna składowa przy energii 530 eV odpowiada energii wiązania elektronu w tlenku metalu (Ti-O) i została przypisana tlenowi w sieci TiO₂. Druga składowa o niewielkiej intensywności przesunięta względem głównej linii O 1s o około 1,5 eV w kierunku wyższych energii, jest przypisana grupom wodorotlenowym (-OH) zaadsorbowanym na powierzchni TiO₂ [103]. Udział składowej pochodzącej od powierzchniowych grup OH nie zależy od ilości żelaza osadzonego na TiO₂(110) i w całym zakresie grubości Fe stanowi około 6% linii O 1s. Jak wynika z oszacowania w rozdziale 6.2 odpowiada to pokryciu powierzchni wynoszącemu 6,4%.



Rys. 8.1.5 Przeglądowe widmo XPS (a) i wysokorozdzielcze widmo regionu O 1s (b) zmierzone dla 0,6 Å Fe naniesionego na powierzchnię TiO₂(110) w temperaturze pokojowej.

Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Fe 2p zamieszczone na rys. 8.1.6 a) potwierdzają oczekiwaną proporcjonalność pomiędzy intensywnością sygnału XPS a ilością żelaza. Widma Fe 2p zostały dopasowane jako złożenie 5 dubletów. Pierwsza składowa dla energii 706,7 eV odpowiada żelazu metalicznemu (Fe⁰), dublety drugi i trzeci występujące odpowiednio dla energii 709,2 eV i 711,2 eV zostały przypisane żelazu na II i III stopniu utlenienia (Fe²⁺, Fe³⁺). Dwie pozostałe składowe są tzw. satelitami typu „shake-up”. Zaobserwowano, że wyznaczone wartości energii wiązania nie zależą od ilości Fe osadzonego na powierzchni rutyłu. Wziąwszy pod uwagę warunki UHV, w jakich nanoszone było metaliczne żelazo i wykonywane pomiary, szczególnej dyskusji wymaga obecność w widmie XPS poza sygnałem od Fe⁰ także sygnału od Fe²⁺, Fe³⁺. Ważne jest przy tym, że udział składowej metalicznej w widmie Fe 2p (rys. 8.1.7) rośnie wraz ze wzrostem ilości żelaza naniesionego na powierzchnię TiO₂(110) (krzywa 1 ■), udział Fe²⁺ maleje (krzywa 2 ●),

natomiast w całym zakresie grubości żelaza, składowa Fe^{3+} utrzymuje się na stałym poziomie 20 - 28% (krzywa 3 ▲). Powierzchnia rutylu wykazuje zdolność łatwego redukowania się, co powoduje, że żelazo z interfejsu tworzy wiązania chemiczne z tlenem znajdującym się w TiO_2 i już w temperaturze pokojowej wykazuje właściwości zbliżone do żelaza utlenionego (FeO_x) [137-139]. Wraz ze wzrostem ilości naparowanego żelaza maleje udział składowej tlenkowej ze względu na to, że klastery wykazują tendencję do zwiększania grubości, przez co wkład interfejsu do widma XPS staje się coraz mniejszy, a rośnie udział żelaza metalicznego.

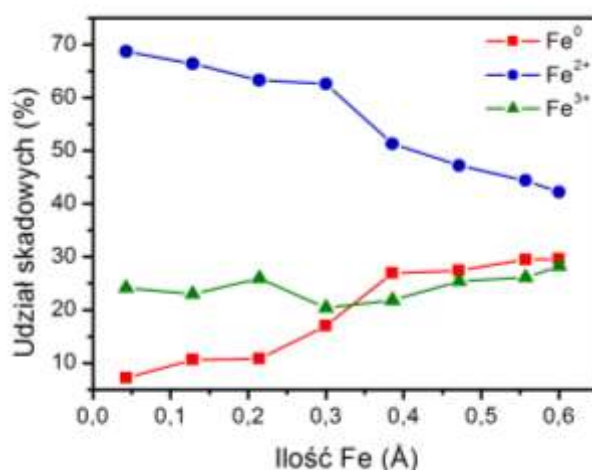


Rys. 8.1.6 Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Fe 2p (a), Ti 2p (b) uzyskane dla układu $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$ po preparatyce w temperaturze pokojowej, w zależności od ilości żelaza naparowanego na powierzchni rutylu.

Do 2000 roku twierdzono, że żelazo na powierzchni TiO_2 występuje tylko w postaci żelaza metalicznego i żelaza na drugim stopniu utlenienia, natomiast nigdy nie obserwuje się żelaza na trzecim stopniu utlenienia [92,93,111]. Jednak publikowane widma XPS nie zawierały dopasowań. Jedno z pierwszych dopasowań widma XPS układu $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$ oraz interpretację uzyskanych wyników zaprezentował Natabi et al. [140]. Prezentowane przez niego widma Fe 2p zostały dopasowane 3 dubletami. Składową dla energii 707,6 eV przypisano żelazu metalicznemu, składową posiadającą maksimum dla energii 710,5 eV przypisano FeO_x i/lub mieszanemu tlenkowi $\text{FeTiO}_{3+\delta}$. Energia wiązania 710,5 eV dla składowej $\text{FeTiO}_{3+\delta}$ jest prawdopodobnie wynikiem uśredniania wartości otrzymanych przez Fujii'ego et al. [141], którzy otrzymali 709 eV dla próbki FeTiO_3 (Fe^{2+}) oraz 711 eV dla

warstwy $\text{FeTiO}_{3,5}$ (Fe^{3+}). Natabi et al. [140] opisuje też układ $\text{Au}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{TiO}_2$, w którym podobną składową Fe 2p występującą dla energii 710,5 eV przypisuje stopowi Au - Fe. Pewne rozbieżności pojawiają się również w przypadku trzeciego dubletu, który w zależności od mierzonego układu jest przypisywany albo satelicie shake-up/shake-off lub też granicy międzyfazowej Fe-TiO₂ w przypadku enkapsulacji Fe w TiO_x [142].

Z pomiarów XPS [143,144] i pomiarów mössbauerowskich [145] wynika, że w układzie, w którym TiO₂ było objętościowo dotowane żelazem, występuje ono na trzecim stopniu utlenienia. Dodatkowo raportowana była dyfuzja żelaza w układzie Fe/TiO_x/Pt(111) przez cienką warstwę tlenku tytanu do monokrystalicznego podłoża [137,146]. Można więc wnioskować, iż składowa widma XPS żelaza odpowiadająca trzeciemu stopniu utlenienia odpowiada atomom, które wdyfundowały do sieci TiO₂.



Rys. 8.1.7 Udział składowy w widmie Fe 2p w zależności od ilości żelaza naniesionego w temperaturze pokojowej na powierzchnię TiO₂(110): żelazo metaliczne (krzywa 1 ■), żelazo na II stopniu utlenienia (krzywa 2 ●), żelazo na III stopniu utlenienia (krzywa 3 ▲).

Na rys. 8.1.6 b) znajdują się widma XPS regionu Ti 2p zmierzone po preparatyce w temperaturze pokojowej dla układu Fe/TiO₂(110), w zależności od ilości żelaza. Tytan w stechiometrycznym TiO₂(110) występuje na czwartym stopniu utlenienia Ti⁴⁺, co w widmie XPS jest widziane, jako pojedynczy dublet z maksimum Ti 2p dla energii 458,7 eV [108]. Naparowanie żelaza w ilości 0 - 0,6 Å powoduje tylko niewielki spadek intensywności linii Ti 2p, natomiast wraz ze wzrostem ilości naparowanego żelaza rośnie intensywność składowej Ti 2p mającej maksimum przy energii 456,6 eV (rys. 8.1.6 b). Składowa ta odpowiada tytanowi na trzecim stopniu utlenienia. Pomiar XPS pokazuje, że żelazo naparowane na powierzchnię rutylu, zostaje utlenione przez tlen znajdujący się w granicy międzyfazowej Fe - TiO₂, natomiast transfer elektronów od żelaza w kierunku podłoża powoduje redukcję kationów tytanu z Ti⁴⁺ do Ti³⁺ [93,111]. Dlatego po preparatyce w

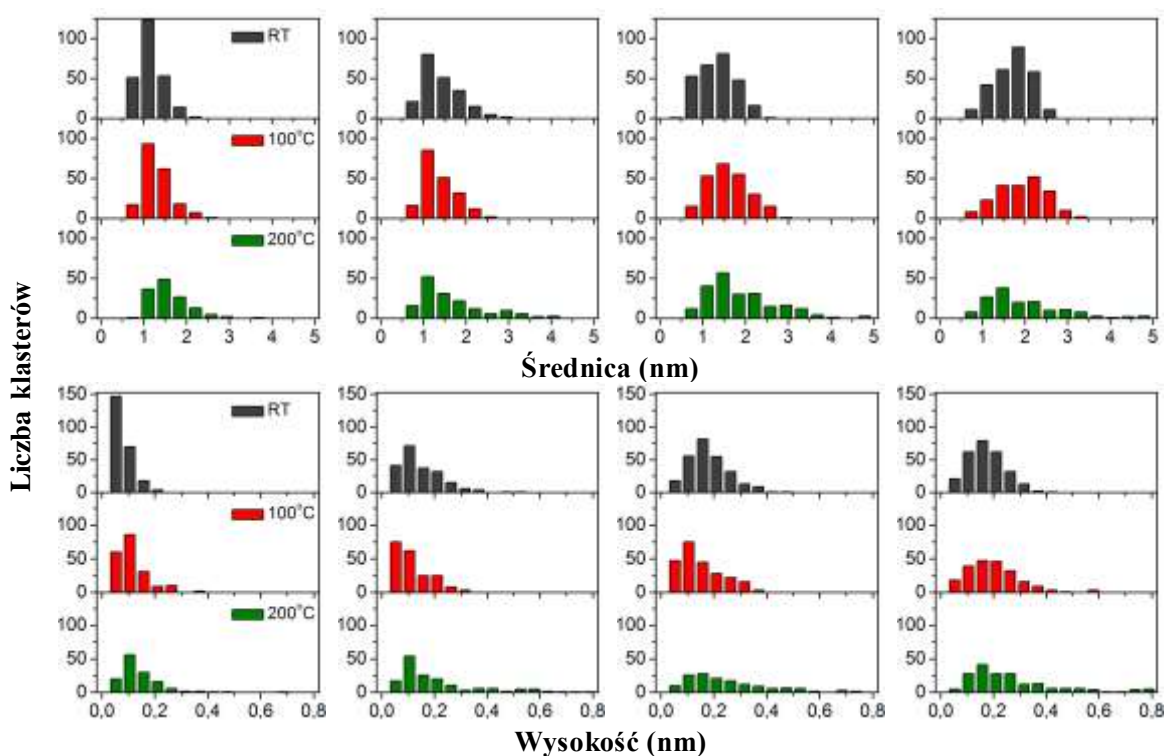
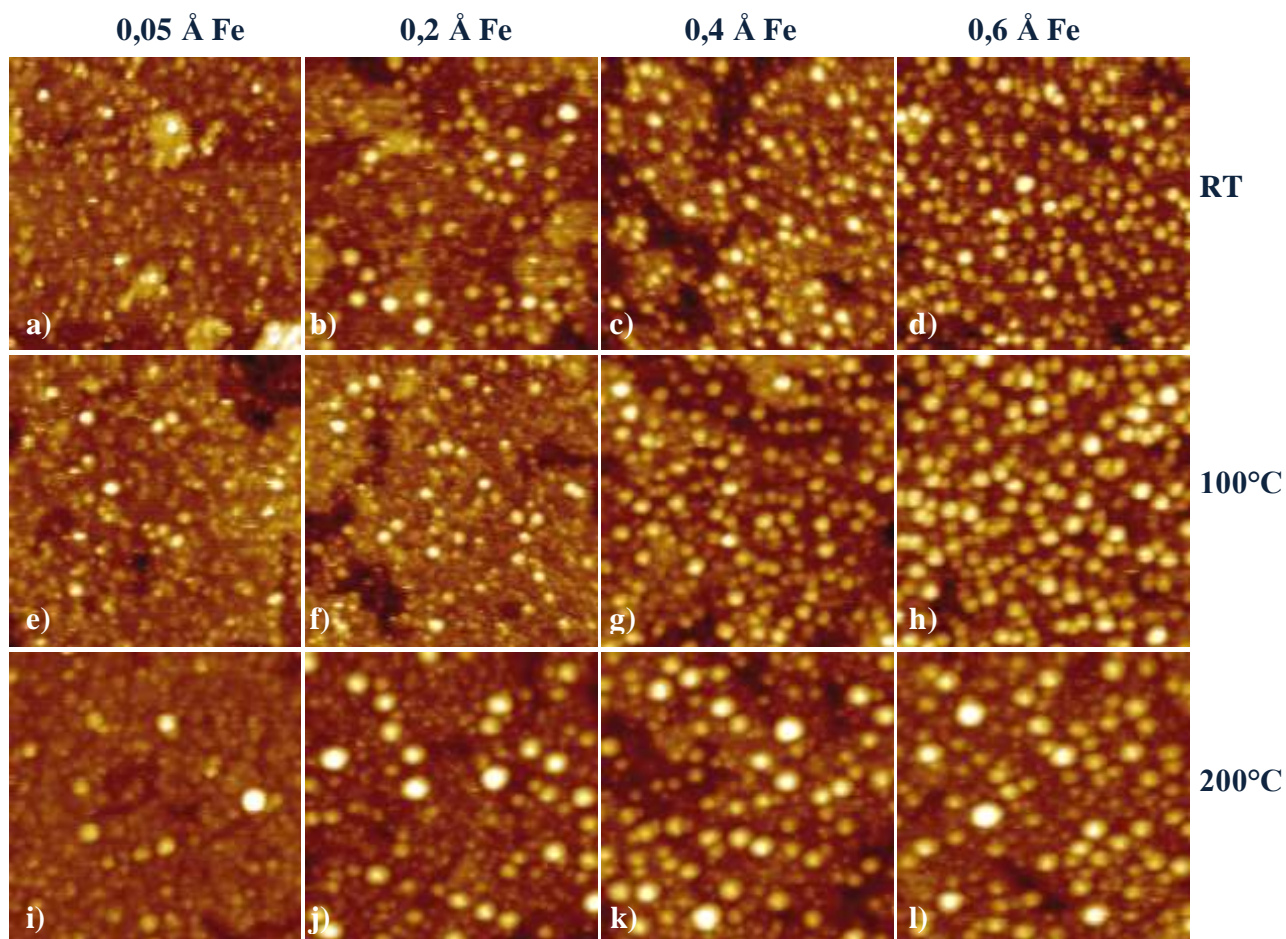
temperaturze pokojowej układu Fe/TiO₂(110) udział procentowy składowej żelaza w sumarycznym widmie XPS jest zbliżony do udziału składowej Ti³⁺ w widmie Ti 2p.

8.2. Stabilność temperaturowa nanocząstek żelaza

Wyniki badań zaprezentowanych w rozdziale 8.1 pokazują, że żelazo może być idealnym promotorem dla wzrostu złota na TiO₂(110). Żelazo na powierzchni TiO₂ jest bardziej zdyspergowane niż złoto. Powstające na powierzchni rutylu w temperaturze pokojowej nanocząstki żelaza są od 1,5 do 2 razy mniejsze niż klasterzy złota powstające w tych samych warunkach. Ponieważ docelowo żelazo ma zapobiegać aglomeracji złota w podwyższonych temperaturach, kolejnym krokiem badań było sprawdzenie stabilności temperaturowej klasterów żelaza. W tym celu klin 0 - 0,6 Å Fe/TiO₂(110) został wygrzany przez 30 min w temperaturach 100°C, 200°C, 400°C i 600°C. Po każdym wygrzewaniu wykonane zostały pomiary XPS, natomiast pomiary STM po wygrzewaniu w 100°C i 200°C. Dodatkowo, dla niskich pokryć powierzchni żelazem (0,03 Å), wykonano pomiary STM po wygrzewaniu w 400°C i 600°C. Różnice w morfologii próbki w zależności od nominalnej ilości żelaza osadzonego na powierzchni TiO₂(110) w temperaturze pokojowej przedstawiają obrazy STM zamieszczone na rys. 8.2.1 (a - d), obrazy (e - h) przedstawiają żelazo wygrzane w temperaturze 100°C, natomiast obrazy (i - l) żelazo wygrzane w 200°C.

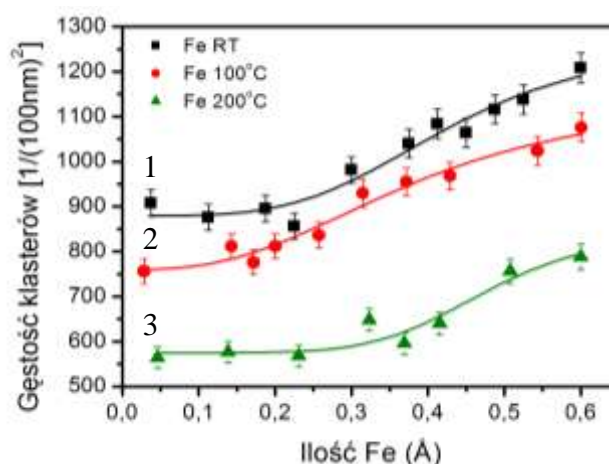
Histogramy zamieszczone na rys. 8.2.1 przedstawiają rozkład średnic i wysokości klasterów Fe powstających na powierzchni TiO₂(110) w zależności od nominalnej ilości naparowanego żelaza oraz temperatury wygrzewania. Kolorem szarym (■) zaznaczone są dane uzyskane dla układu otrzymanego w temperaturze pokojowej, kolorem czerwonym i zielonym (■, ■) odpowiednio wyniki uzyskane dla układu wygrzanego przez 30 min w 100°C i 200°C. W całym badanym zakresie grubości żelaza (od 0 do 0,6 Å Fe), w temperaturze pokojowej powstają klasterzy o średnicach zawartych w przedziale od 0,4 nm do 2,9 nm i wysokościach w przedziale 0,1 nm - 0,5 nm. Dla największego badanego pokrycia 0,6 Å najwyższe powstające klasterzy mają wysokość ok. 2 ML (1 ML Fe = 0,202 nm). Po wygrzaniu w 200°C małe klasterzy żelaza nie zanikają całkowicie, ale ich gęstość maleje znacząco. Dodatkowo pojawiają się większe i wyższe wyspy o średnicy od 3 nm do nawet 4,8 nm i wysokości 0,5 nm - 0,8 nm.

Na podstawie analizy obrazów STM sporządzono wykresy gęstości (rys. 8.2.2) i średniej średnicy (rys. 8.2.3) klasterów w zależności od ilości naparowanego żelaza oraz temperatury wygrzewania. Krzywa 1 (■) znajdująca się na rys. 8.2.2 opisuje powierzchniową

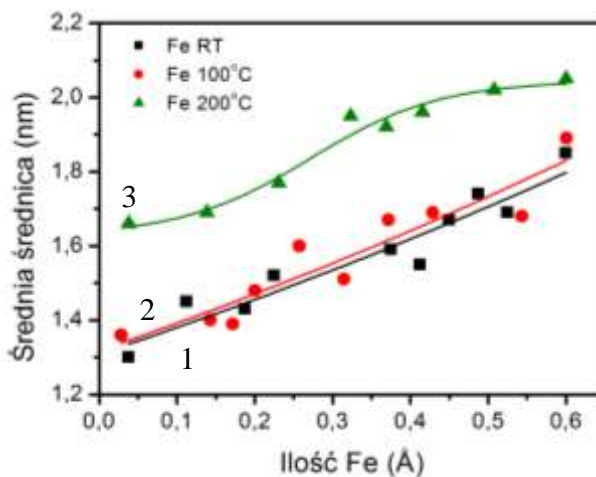


Rys. 8.2.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) dla czterech nominalnych grubości żelaza: a) $0,05 \text{ \AA}$, b) $0,2 \text{ \AA}$, c) $0,4 \text{ \AA}$, d) $0,6 \text{ \AA}$, naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzanego w 100°C (e - h) oraz w 200°C (i - l). Poniżej rozkład średnic i wysokości nanocząstek w zależności od ilości żelaza i temperatury wygrzewania.

gęstość klasterów żelaza powstających w temperaturze pokojowej. W zakresie nominalnej grubości od 0 do 0,25 Å Fe liczba klasterów na powierzchni rutylu jest w przybliżeniu stała i wynosi około $900/(100 \text{ nm})^2$. Wskazuje to na heterogeniczną nukleację żelaza na powierzchni TiO_2 . Po przekroczeniu pokrycia 0,25 Å Fe gęstość klasterów zaczyna powoli rosnąć i osiąga wartość $1200/(100 \text{ nm})^2$ dla 0,6 Å Fe. Natomiast średnia średnica klasterów żelaza (rys. 8.2.3, krzywa 1 - ■) rośnie wraz ze wzrostem ilości żelaza naporowanego na powierzchnię rutylu. Dla niskiego pokrycia 0,03 Å Fe wynosi 1,3 nm, a dla 0,6 Å Fe rośnie do 1,8 nm.



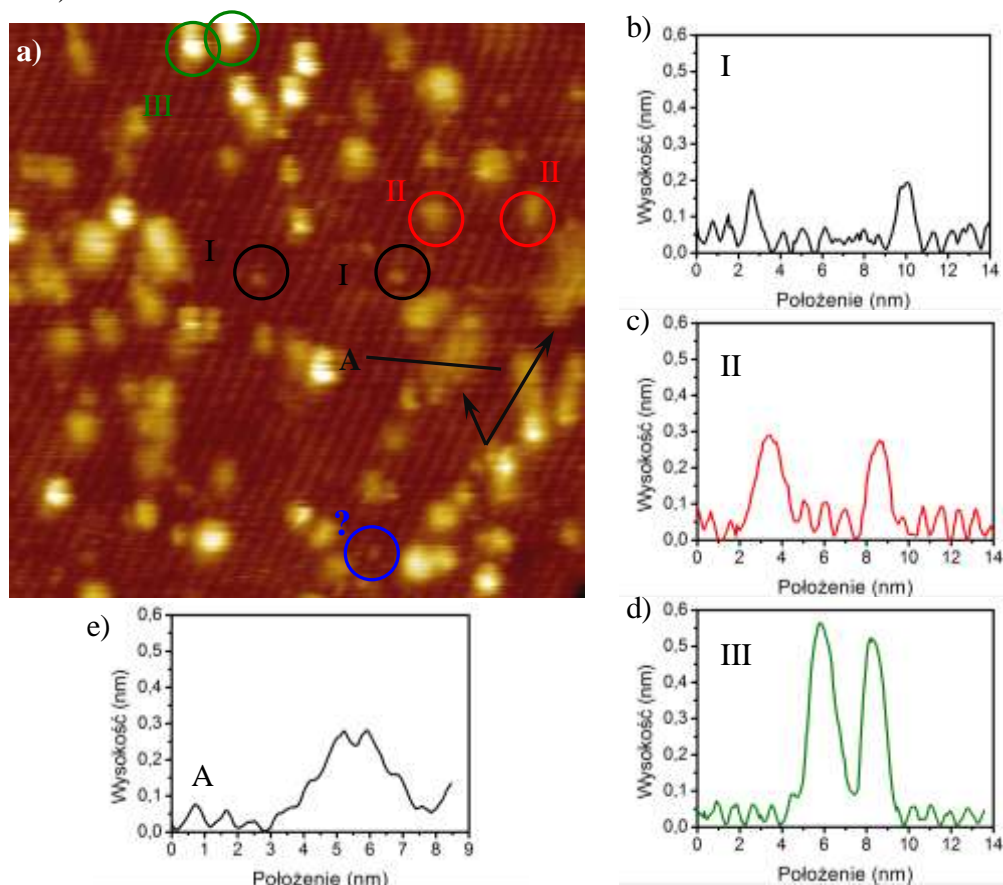
Rys. 8.2.2 Gęstość klasterów Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ w zależności od nominalnej ilości naporowanego żelaza oraz od temperatury wygrzewania: ■ - temperatura pokojowa, ● - 100°C, ▲ - 200°C.



Rys. 8.2.3 Średnica klasterów Fe w zależności od nominalnej ilości żelaza naporowanego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ oraz od temperatury wygrzewania: ■ - temperatura pokojowa, ● - 100°C, ▲ - 200°C.

Krzywa 2 (●) zamieszczona na rys. 8.2.3 opisuje gęstość klasterów po wygrzaniu klina Fe/ TiO_2 w temperaturze 100°C. Niezależnie od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię, jest ona o ponad 10% mniejsza niż przed wygrzewaniem. Wygrzewanie w 200°C prowadzi do

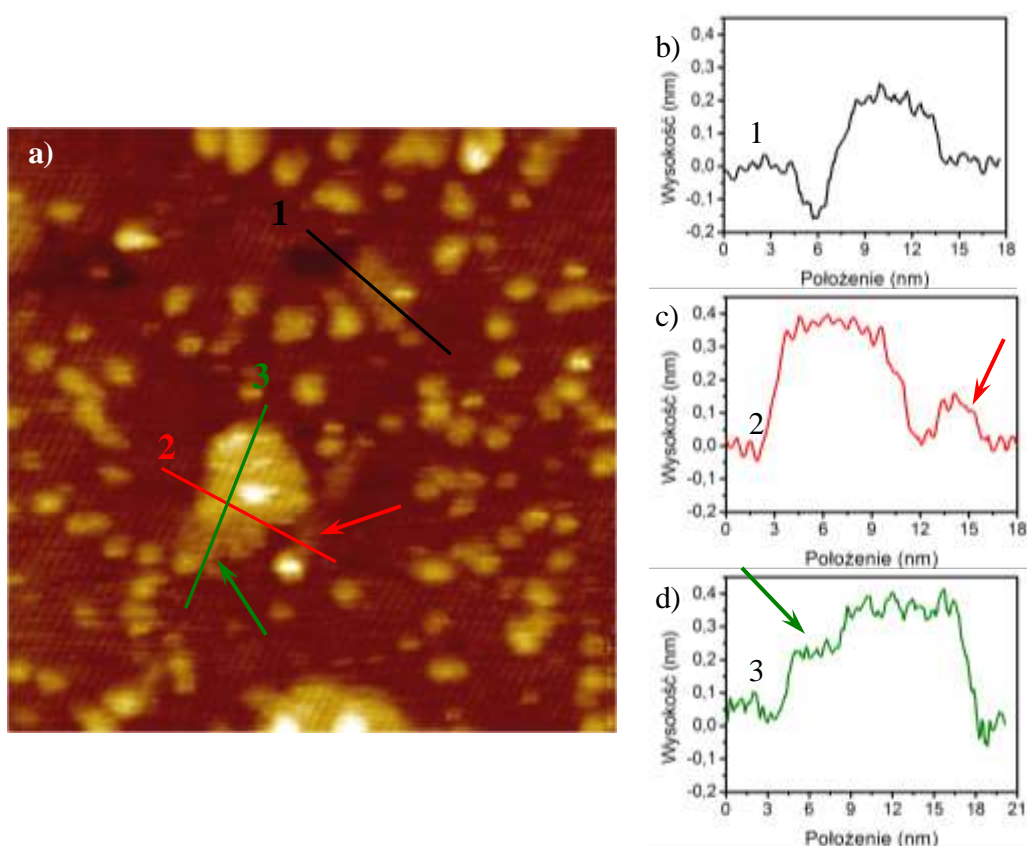
dalszego spadku powierzchniowej gęstości klasterów żelaza, jak to pokazuje krzywa 3 (▲) na rys. 8.2.2. Dla 0,6 Å Fe, gęstość klasterów przed wygrzaniem wynosiła $1200/(100 \text{ nm})^2$, po czym malała do $1080/(100 \text{ nm})^2$ po wygrzaniu w 100°C i do zaledwie $790/(100 \text{ nm})^2$ po wygrzaniu w 200°C. Wygrzanie układu w temperaturze 100°C praktycznie nie wpływa na średnią wielkość klasterów żelaza (rys. 8.2.3 krzywa 2 ●), która zmienia się znacząco dopiero po wygrzaniu w 200°C. Dla najniższego pokrycia (0,03 Å), po wygrzaniu w 200°C średnica klasterów osiąga wartość 1,7 nm i rośnie z pokryciem do ~2 nm dla 0,6 Å Fe (rys. 8.2.3 krzywa 3 ▲).



Rys. 8.2.4 a) Obraz STM $30 \times 30 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ pokrytej 0,03 Å żelaza i wygrzanej przez 30 min w temperaturze 400°C. Obok obrazu STM pokazane są profile wysokościowe przez: b) wakanje tlenowe lub atom żelaza, c), d) przez dwa typy (II, III) nanocząstek Fe zaznaczonych na obrazie STM okręgami (○, ○) oraz e) przekrój wzdłuż linii A pokazanej na obrazie STM.

Obraz STM powierzchni TiO_2 pokrytej 0,03 Å Fe a następnie wygrzanej przez 30 min w temperaturze 400°C przedstawiony jest na rys. 8.2.4 a). Widoczne są na nim jasne rzędy skoordynowanych pięciokrotnie atomów tytanu oraz obiekty związane z adsorpcją żelaza. Na obrazie STM czarnymi okręgami (○) zaznaczono dwa przykładowe obiekty, a ich profil wysokości zamieszczony jest na rys. 8.2.4 b). Istnieją dwie możliwe interpretacje pochodzenia tych obiektów. Biorąc pod uwagę ich wysokość wynoszącą 0,16 nm i średnicę

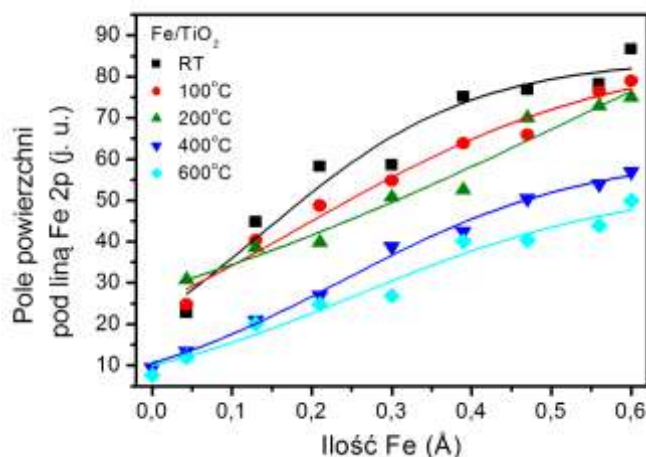
0,5 - 1 nm oraz grubość 1 ML żelaza, można przypuszczać, że są to pojedyncze atomy żelaza zaadsorbowane na powierzchni TiO_2 . Takie nano-objekty Fe były już obserwowane za pomocą pomiarów STM w układzie Fe/ TiO_x /Pt(111) [96]. Dodatkowym argumentem przemawiającym za taką interpretacją są silne oddziaływania między żelazem a tlenem z podłoża, w wyniku których żelazo nukleuje na tlenach mostkowych [146]. Z drugiej strony możliwe jest też, że są to zaadsorbowane na powierzchni grupy OH, które w obrazach STM widziane są jako wzniesienia o podobnej wysokości (0,15 nm) [98], jak to szczegółowo opisano w rozdziałach 2.2.1 i 5. Na rys. 8.2.4 niebieskim okręgiem (\circ) zaznaczony jest jasny obiekt znajdujący się na rzędzie skoordynowanych pięciokrotnie tytanów - może to być zaadsorbowana cząsteczka wody [46] lub tlenu [43].



Rys. 8.2.5 a) Obraz STM $50 \times 50 \text{ nm}^2$ powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ pokrytej $0,03 \text{ \AA}$ żelaza i wygrzanej w temperaturze 600°C przez 30 min; b), c), d) profile wysokości wykonane wzdłuż linii 1, 2, 3 zaznaczonych na obrazie STM.

Na obrazie STM na rys. 8.2.4 zaznaczone są też dwa typy cząstek Fe (oznaczone rzymskimi cyframi II i III), a profile ich wysokości przedstawione są na rys. 8.2.4 c, d). Nanocząstki typu II charakteryzują się wysokością 0,3 - 0,45 nm, co odpowiada grubości 2 ML Fe, a ich średnica zmienia się od 1,3 do 2,2 nm. Nanocząstki Fe typu III mają wysokość 6 ML, natomiast ich średnica jest mniejsza niż dla cząstek typu II i zawiera się w przedziale od 1,1 do 1,7 nm.

Na omawianej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ pokrytej $0,03 \text{ \AA}$ Fe i wygrzanej w 400°C obserwuje się jeszcze innego typu struktury zaznaczone strzałkami. Struktury takie charakteryzują się jasnymi rzędami typowymi dla skoordynowanych pięciokrotnie atomów tytanu. Nie można jednak przypisać tej struktury tarasowi TiO_2 ponieważ jej wysokość wynosi $\sim 0,25 \text{ nm}$ podczas gdy wysokość stopnia TiO_2 jest równa $0,36 \text{ nm}$ (rys. 5.2.1 b). Mamy najprawdopodobniej od czynienia z żelazem, które znalazło się pod powierzchnią TiO_2 w wyniku tzw. migracji podpowierzchniowej (sub-surface migration) [137,147] lub enkapsulacji [138,148]. Wygrzanie układu w 600°C (rys. 8.2.5) powoduje wprowadzenie coraz większej ilości żelaza pod powierzchnię TiO_2 . Enkapsulowane żelazo tworzy trzy rodzaje struktur widocznych na obrazie STM. Są to: (1) - izolowane wyspy (profil wysokości jednej z nich widoczny jest na rys. 8.2.5 b), (2) - rozpoczynające się na klasterze Fe rzędy o łącznej szerokości 2 - 3 nm (profil wysokości tarasu TiO_2 i enkapsulowanego rzędu Fe pokazany jest na rys. 8.2.5 c), oraz (3) - wyspy przylegające do tarasu TiO_2 (rys. 8.2.5 d).



Rys. 8.2.6 Pole powierzchni pod linią Fe 2p dla układu $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$ w zależności od ilości żelaza osadzonego na powierzchni rutyłu oraz temperatury wygrzewania: ■ - temperatura pokojowa, ● - 100°C , ▲ - 200°C , ▼ - 400°C , ◆ - 600°C .

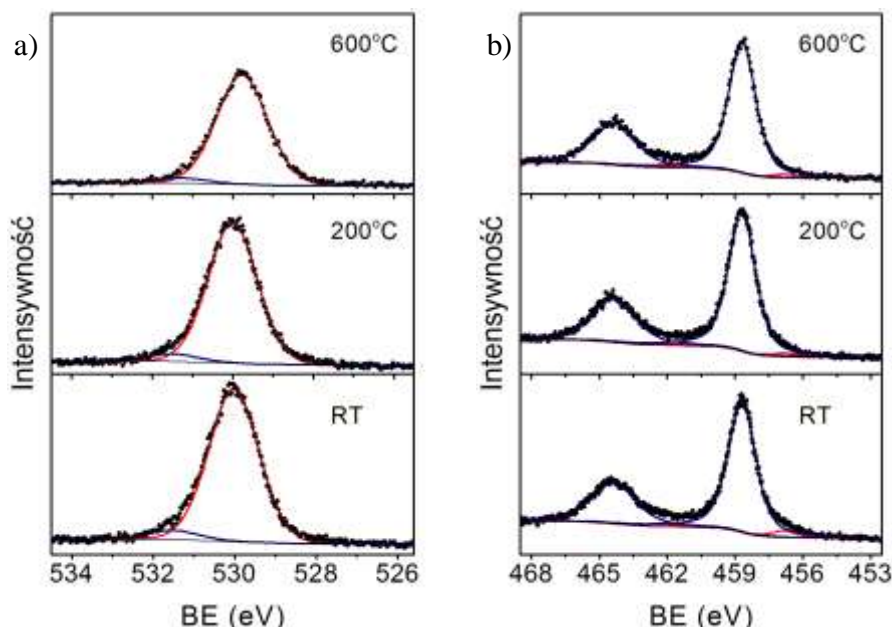
Zmiany zachodzące w układzie 0 - $0,6 \text{ \AA}$ $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$, wywołane wygrzewaniem w temperaturach 100°C , 200°C , 400°C i 600°C zostały zbadane przy pomocy pomiarów XPS. Pola powierzchni pod linią Fe 2p uzyskane z analizy przeglądowych widm XPS w zależności od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię oraz temperatury wygrzewania zostały zebrane w tabeli 8.2.1 i zamieszczone w postaci wykresu na rys. 8.2.6. Wraz ze wzrostem ilości żelaza naniesionego w temperaturze pokojowej na powierzchnię TiO_2 pole powierzchni pod linią Fe 2p rośnie od wartości 22,8 do 86,7 (jednostki umowne). Wygrzewanie układu prowadzi do spadku intensywności żelaza. Dla układu zawierającego $0,6 \text{ \AA}$ Fe wygrzanego przez 30 min w 600°C pole powierzchni pod linią Fe 2p maleje do 51,8. Spadek intensywności linii 2p

żelaza po wygrzaniu w 400°C związany jest z enkapsulacją żelaza przez TiO₂ oraz z dyfuzją żelaza po powierzchni rutylu. Efekt dyfuzji żelaza po powierzchni TiO₂ widoczny jest na obrazach STM, na których ostra granica klina widoczna w temperaturze pokojowej rozmywa się po wygrzewaniu w 400°C. Potwierdzają to też pomiary XPS: po wygrzaniu w 400°C linia Fe 2p zaczyna być widoczna na obszarze gdzie przed wygraniem nie obserwowano żelaza (tabela 8.2.1).

Tabela 8.2.1

Pole powierzchni pod linią Fe 2p dla układu Fe/TiO₂(110) w zależności od ilości żelaza osadzonego na powierzchni rutylu oraz temperatury wygrzewania.

Ilość Fe (Å)	Pole powierzchni pod linią Fe 2p				
	RT	100°C	200°C	400°C	600°C
0	-	-	-	9,5	7,6
0,043	22,8	24,8	30,8	13,4	18,9
0,13	44,8	40,3	38,6	21,0	20,9
0,21	58,2	48,7	39,8	27,0	24,8
0,3	58,6	54,8	50,7	38,8	26,9
0,39	75,1	63,8	52,5	42,5	40,1
0,47	76,8	65,9	71,3	50,4	40,3
0,56	78,2	76,4	72,8	52,6	43,9
0,6	86,7	79,0	77,2	54,3	51,8



Rys. 8.2.7 Wysokorozdzielcze widma XPS regionu a) O 1s, b) Ti 2p uzyskane dla 0,6 Å Fe naniesionego na powierzchnię TiO₂(110) w temperaturze pokojowej a następnie wygrzanego w 200°C i 600°C.

Wysokorozdzielcze widma XPS regionu O 1s oraz Ti 2p uzyskane dla obszaru próbek zawierającego 0,6 Å żelaza osadzonego w temperaturze pokojowej a następnie wygrzanego

w temperaturze 200°C i 600°C przedstawiono na rys. 8.2.7 a i b). Główna składowa występująca przy energii 530 eV, odpowiadająca tlenowi w sieci TiO₂, nie zmienia się w trakcie wygrzewania. Druga składowa, z maksimum przy energii 531,4 eV, została przypisana grupom wodorotlenowym (-OH) zaadsorbowanym na powierzchni TiO₂. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, intensywność składowej pochodzącej od grup OH maleje, czego przyczyną jest zapewne desorpcja grup hydroksylowych. Po preparatyce w temperaturze pokojowej pokrycie powierzchni grupami OH wynosiło 6,4%, natomiast po wygrzaniu w 600°C spadło do 4,2%.

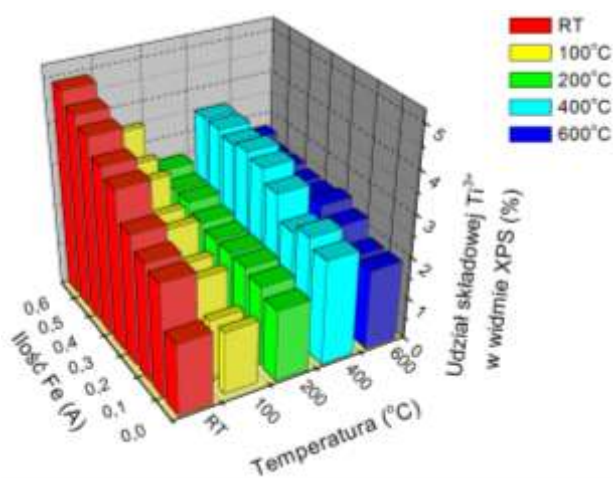
Tabela 8.2.2

Udział składowych w widmie XPS Ti 2p dla Fe/TiO₂(110) w zależności od ilości naniesionego na powierzchnię żelaza oraz temperatury wygrzewania.

Ilość Fe (Å)	RT		100°C		200°C		400°C		600°C	
	Ti ³⁺ (%)	Ti ⁴⁺ (%)	Ti ³⁺ (%)	Ti ⁴⁺ (%)	Ti ³⁺ (%)	Ti ⁴⁺ (%)	Ti ³⁺ (%)	Ti ⁴⁺ (%)	Ti ³⁺ (%)	Ti ⁴⁺ (%)
0	1,7	98,3	1,5	98,5	1,7	98,3	2,0	98,0	1,9	98,1
0,043	2,7	97,3	1,4	98,6	1,9	98,1	2,7	97,3	1,9	98,1
0,13	2,8	97,2	2,0	98,0	2,0	98,0	2,5	97,5	2,3	97,7
0,21	3,1	96,9	2,0	98,0	2,0	98,0	3,1	96,8	2,5	97,6
0,3	3,8	96,1	3,1	96,9	2,0	98,0	3,4	96,5	2,4	97,6
0,39	4,0	96,0	2,5	97,5	2,1	97,9	3,5	96,5	2,4	97,6
0,47	4,4	95,6	3,0	97,0	2,3	97,7	3,4	96,6	2,5	97,5
0,56	4,6	95,4	2,5	97,5	2,3	97,7	3,5	96,5	2,5	97,5
0,6	4,9	95,1	3,6	96,4	2,5	97,5	3,5	96,5	2,7	97,3

Linie 2p tytanu dopasowano dwiema składowymi (rys. 8.2.7 b). Dublet pochodzący od tytanu na czwartym stopniu utlenienia Ti⁴⁺ związanego z tlenem z TiO₂ ma maksimum dla energii 458,7 eV. Natomiast dla energii 456,9 eV występuje tytan na trzecim stopniu utlenienia Ti³⁺. Udziały składowych widma Ti 2p dla układu Fe/TiO₂(110) w zależności od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię oraz temperatury wygrzewania zostały zebrane w tabeli 8.2.2. Wygrzewanie układu Fe/TiO₂ w temperaturze 100°C i 200°C prowadzi do zmniejszenia się udziału składowej pochodzącej od Ti³⁺ w porównaniu do wartości uzyskanych w temperaturze pokojowej (rys. 8.2.8). Spowodowane jest to wzrostem wysokości klasterów po wygrzewaniu i jednoczesnym spadkiem ich gęstości na powierzchni, co powoduje zmniejszenie ilości żelaza będącego w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią TiO₂. Żelazo obecne w interfejsie jest odpowiedzialne za redukcję tytanu z czwartego na trzeci stopień utlenienia. Po wygrzewaniu w 400°C obserwuje się wzrost udziału składowej Ti³⁺ w widmie XPS (rys. 8.2.8 ■). Jak wynika z pomiarów XPS układu Fe/ TiO_x/ Pt(111)

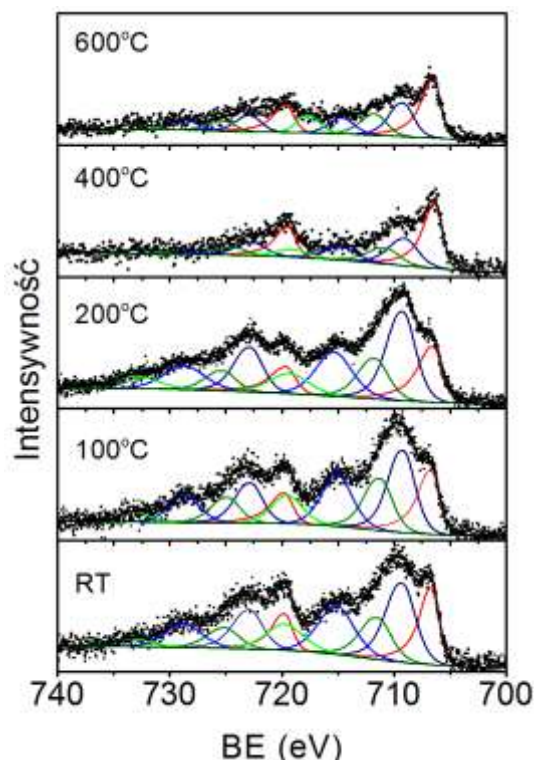
wygrzewanie w temperaturze $\sim 430^\circ\text{C}$ prowadzi do powstania mieszanych tlenków $\text{FeO}_x/\text{TiO}_x$ [137,138], co może tłumaczyć obserwowany wzrost udziału składowej Ti^{3+} po wygrzewaniu w 400°C . Inną możliwą interpretacją tego zjawiska jest wzrost ilości wakancji tlenowych powstających w sieci TiO_2 w wyniku wygrzewania w UHV, co wiąże się z jednoczesnym wzrostem liczby jonów tytanu na trzecim stopniu utlenienia. Widmo $\text{Ti } 2p$ czystego TiO_2 zawiera około 1,5 - 1,7% Ti^{3+} , natomiast po wygrzaniu w 400°C udział składowej Ti^{3+} w widmie XPS rośnie do 2%. Udziały składowej Ti^{3+} w widmie XPS dla czystego TiO_2 w zależności od temperatury wygrzewania są zebrane w pierwszym wierszu tabeli 8.2.2.



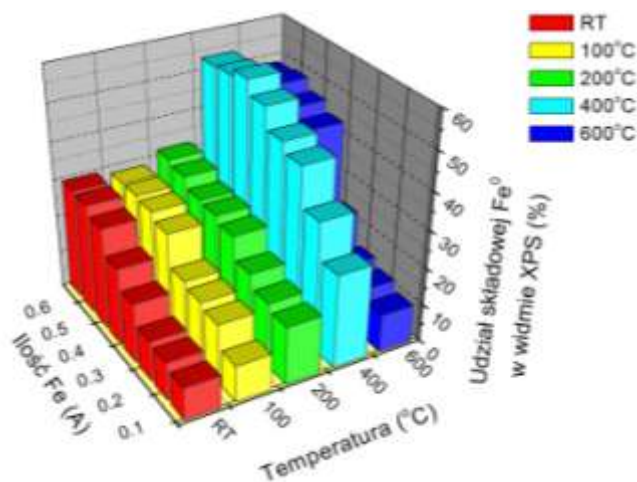
Rys. 8.2.8 Udział składowej Ti^{3+} w widmie $\text{Ti } 2p$ w zależności od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię $\text{TiO}_2(110)$ oraz od temperatury wygrzewania. ■ - temperatura pokojowa, ■ - 100°C , ■ - 200°C , ■ - 400°C i ■ - 600°C .

Widma XPS zaprezentowane na rys. 8.2.9 przedstawiają linię $\text{Fe } 2p$ zmierzoną dla układu zawierającej $0,6 \text{ \AA}$ żelaza po preparatyce w temperaturze pokojowej i wygrzewaniu w temperaturach 100°C , 200°C , 400°C , 600°C . Widma dopasowano jako złożenie 5 dubletów, tak jak zostało to opisane w rozdziale 6.2. Pierwsza składowa występująca dla energii $706,7 \text{ eV}$ odpowiada żelazu metalicznemu (Fe^0), składowe druga i trzecia występujące odpowiednio dla energii $709,2 \text{ eV}$ i $711,2 \text{ eV}$ zostały przypisane żelazu na II i III stopniu utlenienia (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Dwie pozostałe składowe odpowiadają satelitom typu shake-up. Wyznaczone wartości energii wiązania elektronu są stałe i nie zależą od ilości Fe osadzonego na powierzchni rutyłu. Udziały składowych (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) widma $\text{Fe } 2p$ dla układu $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$ w zależności od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię rutyłu oraz w funkcji temperatury wygrzewania zostały zebrane w tabeli 8.2.3. Natomiast na rys. 8.2.10 pokazana jest ewolucja składowej odpowiadającej metalicznemu żelazu (Fe^0). Po preparatyce w temperaturze pokojowej udział składowej metalicznej rośnie wraz ze wzrostem ilości

żelaza naniesionego na powierzchnię TiO₂ od 7% dla najniższego pokrycia wynoszącego 0,043 Å do ~ 30% dla pokrycia 0,6 Å (rys 8.2.10, diagram czerwony ■).



Rys. 8.2.9 Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Fe 2p zmierzone dla układu 0,6 Å Fe/TiO₂ naniesionego w temperaturze pokojowej a następnie wygrzanego w temperaturach 100°C, 200°C, 400°C i 600°C.



Rys. 8.2.10 Udział składowej metalicznej żelaza (Fe⁰) w widmie Fe 2p w zależności od ilości żelaza naniesionego na powierzchnię TiO₂(110) oraz od temperatury wygrzewania: ■ - temperatura pokojowa, ■ - 100°C, ■ - 200°C, ■ - 400°C i ■ - 600°C.

W wyniku wygrzewania w 100°C i 200°C udział składowej metalicznej w całym zakresie grubości żelaza zmienił się w niewielkim stopniu. Na przykład dla nominalnego pokrycia 0,043 Å wzrósł z 7 % (RT) do 15 % (200°C), natomiast dla nominalnego pokrycia 0,6 Å w zakresie temperatur RT - 200°C udział składowej metalicznej utrzymuje się na

poziomie 29 - 31 %. Niewielkie zmiany udziału składowej metalicznej żelaza związane są z niedużymi zmianami w wielkości klasterów Fe po wygrzewaniu (rys. 8.2.1). Maksimum intensywności składowej metalicznej obserwuje się po wygrzewaniu w 400°C (rys 8.2.10, diagram jasno niebieski ■) i wynosi ono około 25% dla żelaza naniesionego na powierzchnię TiO₂ w nominalnej ilości 0,043 Å (najmniejsza osadzana ilość Fe) i ok. 51% dla 0,6 Å Fe (największa osadzona ilość Fe). Wraz z dalszym wzrostem temperatury wygrzewania (600°C) udział składowej Fe⁰ maleje i jest to najlepiej widoczne dla pokryć mniejszych od 0,3 Å (rys. 8.2.10, diagram ciemno niebieski ■). Jednocześnie wyraźnie rośnie udział żelaza na trzecim stopniu utlenienia (energia wiązania 711,2 eV) z około 20% aż do 60%. Wzrost ten spowodowany jest enkapsulacją żelaza przez TiO₂.

Tabela 8.2.3

Udział składowych w widmie Fe 2p dla układu Fe/TiO₂(110) w zależności od ilości żelaza naparowanego na powierzchnię oraz temperatury wygrzewania.

Ilość Fe (Å)	RT			100°C			200°C			400°C			600°C		
	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)
0,043	7,2	68,7	24,1	9,8	62,8	27,4	15,6	55,1	29,3	24,9	57,5	17,6	10,2	29,4	60,4
0,13	10,6	66,4	23,0	17,0	59,5	23,5	17,1	53,6	29,3	34,5	54,2	11,3	12,4	29,7	57,8
0,21	10,8	63,3	25,9	15,9	57,7	26,4	20,5	57,4	22,1	44,7	38,5	16,8	14,3	33,4	52,3
0,3	16,0	65,6	18,4	18,1	63,3	18,6	26,2	49,9	23,9	47,2	36,7	16,1	19,4	33,6	47,0
0,39	26,9	51,3	21,8	28,5	49,6	21,9	27,6	49,9	22,5	52,6	31,3	16,1	40,7	33,2	26,1
0,47	27,4	47,2	25,4	26,3	54,2	19,5	28	47,2	24,8	56,1	32,1	11,8	42,9	27,4	29,7
0,56	29,5	44,4	26,1	28,7	50,9	20,4	30,6	49,0	20,4	52,2	32,9	14,9	41,9	31	27,1
0,6	29,6	42,2	28,2	28,4	48,4	23,2	31,7	43,9	24,4	51,4	29,7	18,9	42,6	35,1	22,3

9. Bimetaliczne cząstki Au - Fe na powierzchni TiO₂(110)

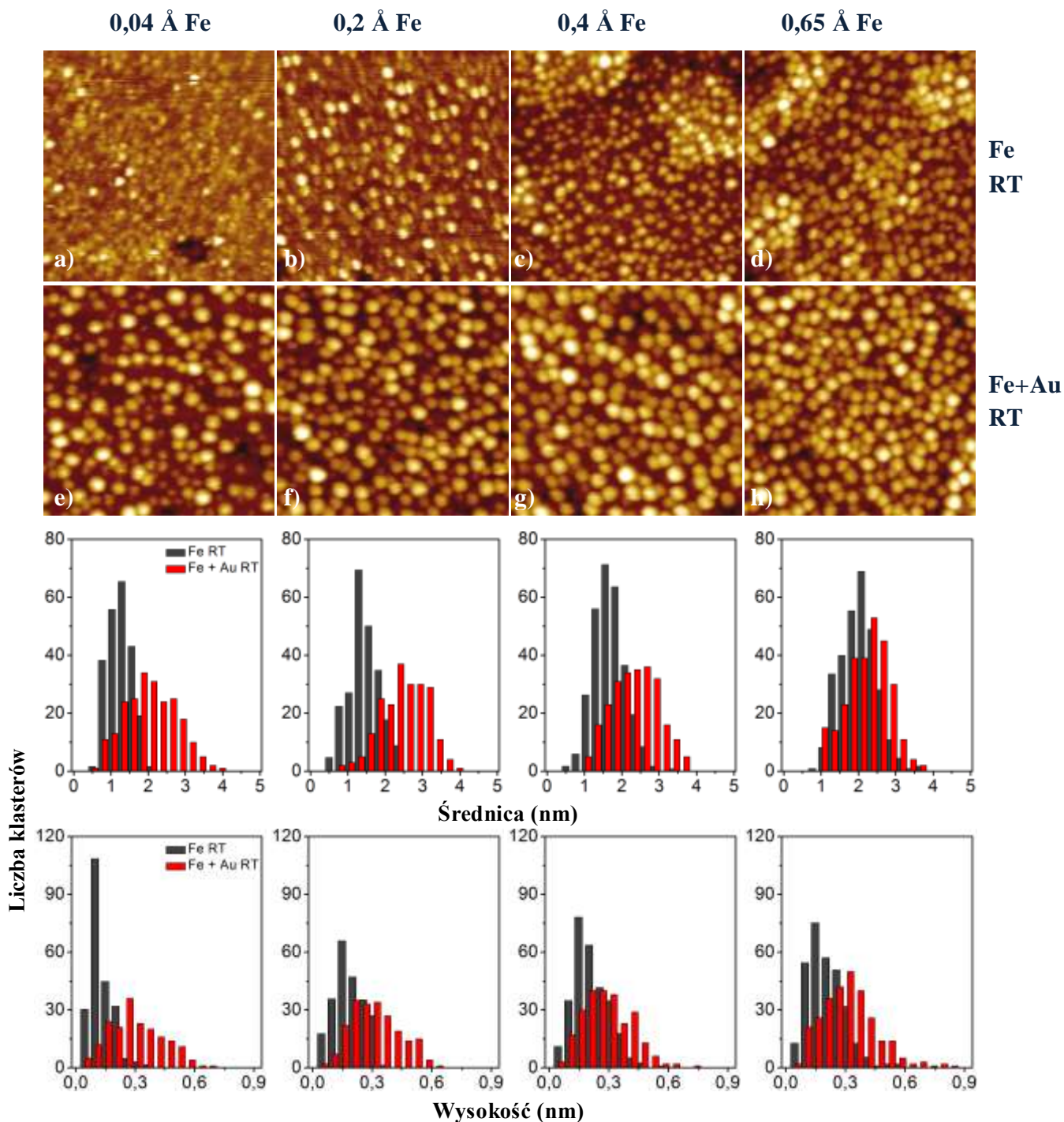
W niniejszym rozdziale opisane zostały wyniki badań bimetalicznego układu Au - Fe wytworzonego na powierzchni TiO₂(110) w warunkach ultra wysokiej próżni. Rozważane są zagadnienie wpływu ilości preadsorbowanego żelaza na wielkość powstających bimetalicznych klasterów Au - Fe oraz na ich stabilność temperaturową. Przedstawiona analiza pozwoliła na wybranie optymalnej ilości żelaza najlepiej stabilizującą złoto na powierzchni TiO₂. Dla tej ilości żelaza wykonane zostały pomiary STM i XPS układu bimetalicznego Au - Fe w zależności od kolejności osadzania metali.

9.1. Wpływ prekursora Fe na adsorpcję złota

Punktem wyjścia dla badań układu Au - Fe było określenie wpływu ilości preadsorbowanego żelaza na nukleację oraz wzrost klasterów złota. W tym celu na czystą powierzchnię TiO₂(110) naniesiono w temperaturze pokojowej żelazo w formie klina o nominalnej grubości od 0 do 0,65 Å. Na tak przygotowaną próbkę, również w temperaturze pokojowej, naporowano 0,2 Å złota. Po każdym z etapów preparatyki morfologia powierzchni była analizowana przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej, natomiast zmiany stanów elektronowych składników powierzchni monitorowano za pomocą pomiarów XPS.

Na rys. 9.1.1 znajdują się obrazy STM powierzchni TiO₂(110) (50 x 50 nm²) pokrytej żelazem w ilościach 0,04 Å (a), 0,2 Å (b), 0,4 Å (c) i 0,65 Å (d). Obrazy 9.1.1 (e - h) przedstawiają odpowiednio morfologię układów po doparowaniu 0,2 Å złota. Poniżej znajdują się rozkłady średnic i wysokości uzyskanych nanocząstek żelaza (■) oraz bimetalicznych klasterów Au - Fe (■) w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza. Badania mikroskopowe STM pokazują, że adsorpcja złota na preadsorbowanym żelazie prowadzi do powstania silnie zdyspergowanego układu bimetalicznych klasterów. Nanocząstki Au - Fe pokrywają równomiernie powierzchnię TiO₂. Tak samo jak w przypadku adsorpcji czystego Fe, dla układu bimetalicznego nie obserwuje się preferencyjnej nukleacji na krawędziach tarasów rutylu.

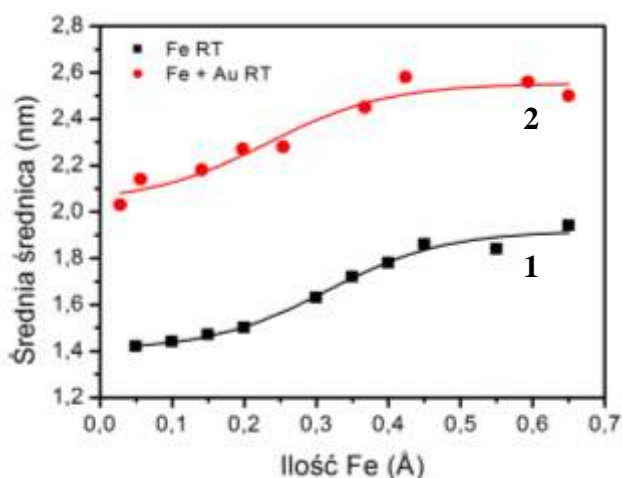
Podobnie jak to opisano w rozdziale 8.1, średnica powstających w temperaturze pokojowej klasterów czystego żelaza rośnie wraz z nominalną ilością Fe osadzonego na powierzchni TiO₂. Dla 0,5 Å żelaza klasterzy charakteryzują się średnicą zawierającą się



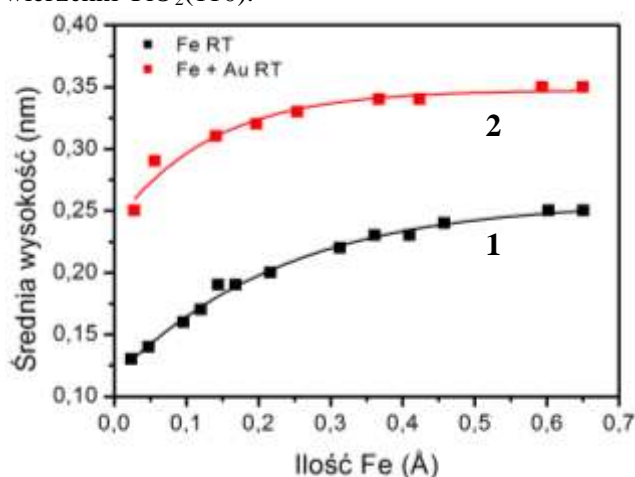
Rys. 9.1.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, na którą naniesiono w temperaturze pokojowej żelazo w ilościach: $0,04 \text{ \AA}$, $0,2 \text{ \AA}$, $0,4 \text{ \AA}$, $0,65 \text{ \AA}$ (odpowiednio a-d), a następnie doparowano $0,2 \text{ \AA}$ Au (odpowiednio e - f). Poniżej odpowiadające obrazom STM rozkłady średnic i wysokości uzyskanych nanocząstek żelaza (■) oraz bimetalicznych klastków Au - Fe (■) w zależności od ilości preadsorbowanego Fe.

w przedziale $0,5 \text{ nm}$ do 2 nm (histogram rys. 9.1.1 ■), przy czym średnia średnica wynosi $1,4 \text{ nm}$ (rys. 9.1.2 krzywa 1 ■). Gdy pokrycie żelazem rośnie do $0,65 \text{ \AA}$, rozkład średnic klastków obejmuje przedział od $0,8 \text{ nm}$ do $3,7 \text{ nm}$, a średnia średnica wzrasta do wartości $1,95 \text{ nm}$. Po doparowaniu $0,2 \text{ \AA}$ złota na klin żelaza o grubości $0 - 0,65 \text{ \AA}$, niezależnie od ilości preadsorbowanego żelaza rozkład średnic bimetalicznych klastków mieści się

w przedziale od 0,8 nm do 3,9 nm (histogram rys. 9.1.1 ■), natomiast średnia średnica obserwowanych klasterów wzrasta średnio o 0,7 nm w porównaniu do średnicy klasterów dla czystego Fe/TiO₂ (rys. 9.1.2 krzywa 2 ●).



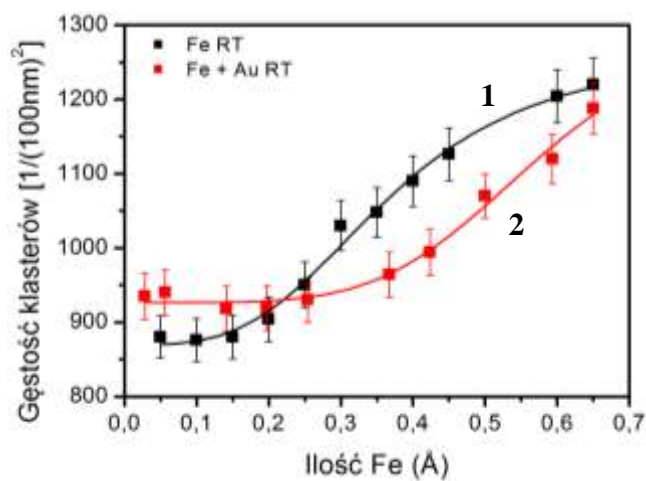
Rys. 9.1.2 Średnica klasterów Fe (krzywa 1 ■) oraz bimetalicznych klasterów Au - Fe (krzywa 2 ●) powstających w temperaturze pokojowej po doparowaniu 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni TiO₂(110).



Rys. 9.1.3 Średnia wysokość klasterów Fe (krzywa 1 ■) oraz bimetalicznych klasterów Au - Fe (krzywa 2 ●) powstających w temperaturze pokojowej po doparowaniu 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni TiO₂(110).

Zmieniają się również wysokości klasterów. Czyste żelazo naparowane na powierzchnię rutyłu w ilości 0 - 0,65 Å charakteryzuje się klasterami o wysokości zawierającej się w zakresie od 0,1 nm do 0,4 nm, a dodatkowo dla 0,65 Å Fe na powierzchni widoczne są pojedyncze klastery o wysokościach osiagających wartość 0,6 Å (histogram rys. 9.1.1 ■). Natomiast średnia wysokość klasterów żelaza zmienia się od 0,14 nm do 0,25 nm wraz z pokryciem Fe rosnącym od 0,05 Å do 0,65 Å (rys. 9.1.3 krzywa 1 ■). Po doparowaniu 0,2 Å złota, średnia wysokości bimetalicznych klasterów Au - Fe rośnie o około 0,12 nm w stosunku do wysokości dla czystego żelaza. Dla układu 0,05 Å Fe + 0,2 Å Au

klastery mają średnią wysokość 0,25 nm, natomiast układ 0,65 Å Fe + 0,2 Å Au charakteryzuje się klasterami o wysokości 0,35 nm (rys. 9.1.3 krzywa 2 ●).

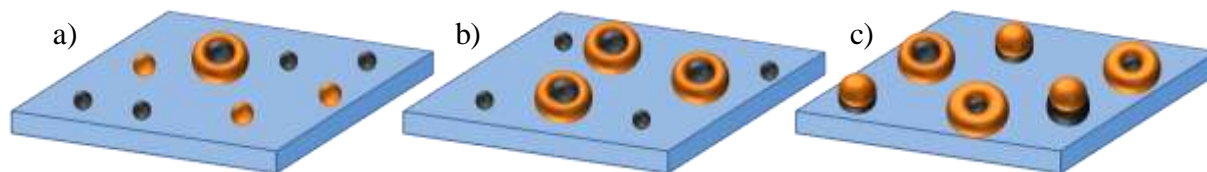


Rys. 9.1.4 Gęstość klasterów Fe (krzywa 1 ■) oraz bimetalicznych klasterów Au - Fe (krzywa 2 ●) na powierzchni 100 x 100 nm² TiO₂(110) po preparatyce w temperaturze pokojowej w zależności od nominalnej ilości żelaza.

Na rys. 9.1.4 znajdują się wykresy gęstości klasterów Fe (krzywa 1 ■) oraz bimetalicznych klasterów Fe + 0,2 Å Au (krzywa 2 ●) w zależności od ilości żelaza naparowanego w temperaturze pokojowej na powierzchnię TiO₂(110). W zakresie nominalnej grubości od 0 do 0,15 Å Fe, gęstość powstających na powierzchni klasterów żelaza jest w przybliżeniu stała i wynosi ~880/(100 nm)². W tym samym zakresie nominalnej ilości preadsorbowanego żelaza, po doparowaniu 0,2 Å Au gęstość bimetalicznych klasterów Au - Fe jest średnio o 60/(100 nm)² większa niż w przypadku czystego Fe. Wzrost gęstości klasterów po doparowaniu Au oznacza, że około 24% złota tworzy na powierzchni TiO₂ osobne klastery, oraz, że złoto i żelazo nukleują na różnych miejscach adsorpcyjnych. Prawdopodobnie najmniejsze, mocno utlenione nanocząstki żelaza nie stanowią centrum nukleacji dla złota. Jeśli klastery promotora są wystarczająco duże lub wysokie to po dodaniu złota tworzą dwuwymiarowe struktury typu „core-shell” złożone z żelaznego rdzenia i złotej otoczki (rys. 9.1.5 a). Pomimo tego, że bimetaliczny układ nie tworzy trójwymiarowych struktur, po dodaniu złota obserwowany jest wzrost wysokości klasterów. Po pierwsze jest to spowodowane tym, że klasterów złota są wyższe niż klastery żelaza, 0,2 Å Au tworzy cząstki o średniej wysokości 0,35 nm czyli o 0,15 nm wyższe niż klastery powstające w wyniku adsorpcji takiej samej ilości żelaza. Ponadto efekty elektronowe spowodowane połączeniem dwóch metali w jednej nanocząstce może wywołać pozorny wzrost jej wysokości.

W przypadku żelaza preadsorbowanego na powierzchni w ilości 0,2 Å - 0,25 Å po doparowaniu złota powierzchniowa gęstość klasterów nie zmienia się (rys. 9.1.4), ponieważ

na powierzchni jest wystarczająco dużo klasterów żelaza o odpowiedniej wielkości, które stanowią centrum nukleacji dla całego doparowanego złota (rys. 9.1.5 b). Jednak na powierzchni nadal widoczne są bardzo małe klasterki prawdopodobnie składające się z samego żelaza (rys. 9.1.1 f).

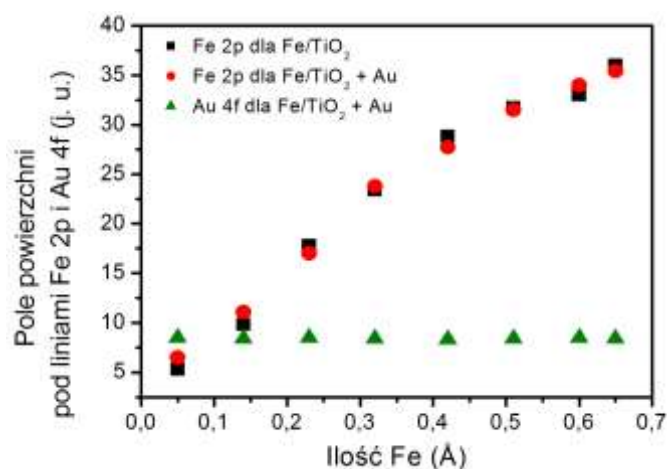


Rys. 9.1.5 Schemat nukleacji złota w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza; 0 - 0,2 Å Fe (a), 0,2 - 0,25 Å Fe (b), 0,25 - 0,65 Å Fe (c).

W zakresie pokrycia żelazem od 0,25 Å do 0,65 Å gęstość klasterów czystego Fe wzrasta z 940 do 1200 klasterów/(100 nm)² (rys. 9.1.4 krzywa 1 ■), po dodaniu 0,2 Å złota gęstość bimetalicznych klasterów Au - Fe (krzywa 2 ●) również rośnie ale jest o kilka procent niższa niż w przypadku czystego żelaza. Sugeruje to, że na powierzchni powstają trójwymiarowe klasterki Au - Fe o zróżnicowanej morfologii. Wzrost odbywa się prawdopodobnie w wyniku procesu koalescencji, w którym złoto odgrywa rolę czynnika łączącego kilka mniejszych klasterów preadsorbowanego żelaza (rys. 9.1.5 c).

Za pomocą pomiarów XPS został zbadany klin 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂ przed i po naparowaniu 0,2 Å Au. Pola powierzchni pod linią Fe 2p dla układu Fe/TiO₂(110) oraz pod liniami Fe 2p i Au 4f dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza zostały zebrane w tabeli 9.1.1 i zilustrowane na wykresie znajdującym się na rys. 9.1.6. Wraz ze wzrostem nominalnej ilości naparowanego Fe rośnie pole powierzchni pod linią Fe 2p. Po doparowaniu do układu złota zaobserwowano niewielkie zmiany intensywności żelaza (rys. 9.1.6 ●) w stosunku do układu zawierającego samo Fe (■). Pole powierzchni pod linią Au 4f (▲) jest stałe w całym badanym zakresie pokrycia żelazem. W ostatniej kolumnie w tabeli 9.1.1 przedstawiony jest stosunek intensywności żelaza po naparowaniu 0,2 Å Au (Fe 2) do intensywności przed naparowaniem złota (Fe 1). Stosunek Fe 2/Fe 1 niesie informację o tym, jak nukleuje złoto. Jeśli złoto adsorbuje się na żelazie stosunek Fe 2/Fe 1 powinien być mniejszy od 1, ponieważ sygnał pochodzący od żelaza jest tłumiony przez złoto. Natomiast w przypadku, gdy złoto tworzy na powierzchni klasterki odseparowane od powstających wcześniej klasterów żelaza, wtedy Fe 2/Fe 1 jest równe 1, ponieważ adsorpcja złota nie ma wpływu na widmo XPS żelaza. Stosunek Fe 2/Fe 1 (tabela 9.1.1 ostatnia kolumna) waha się pomiędzy wartością 0,98 a 1,18. Wskazuje to raczej na tworzenie się rozseparowanych klasterów (Fe 2/Fe 1 = 1). Ponieważ stosunek Fe 2/Fe 1 > 1

czyli wzrost stężenia żelaza po naparowaniu złota nie ma prostego wyjaśnienia zakłada się, że jest on spowodowany ograniczoną czułością detekcji w pomiarach XPS [149].



Rys. 9.1.6 Pole powierzchni pod linią Fe 2p (■) dla układu Fe/TiO₂(110) oraz pod liniami Fe 2p (●) i Au 4f (▲) dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni rutylu.

Tabela 9.1.1

Pole powierzchni pod linią Fe 2p dla układu Fe/TiO₂(110) oraz pod liniami Fe 2p i Au 4f dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni rutylu.

Ilość Fe (Å)	Fe / TiO ₂	Fe / TiO ₂ + 0,2 Å Au		Fe 2 / Fe 1
	Fe 1	Fe 2	Au	
0,05	5,4	6,4	8,5	1,18
0,14	9,8	11,1	8,4	1,13
0,23	17,8	17,0	8,5	0,95
0,32	23,4	23,8	8,4	1,02
0,42	28,8	27,7	8,3	0,96
0,51	31,7	31,5	8,4	0,99
0,6	33,0	32,9	8,5	0,99
0,65	36,0	35,4	8,4	0,98

Znając intensywność sygnału XPS pochodzącego od czystego podłoża B (I_B^0) oraz korzystając ze wzoru (9.1) można obliczyć intensywność sygnału pochodzącego od podłoża (I_B) przykrytego warstwą substancji A [149]:

$$I_B = I_B^0 \left[1 - \theta_A + \theta_A \cdot \exp \left(- \frac{d}{\lambda_{B,A} \cdot \cos \varphi} \right) \right], \quad (9.1)$$

gdzie I_B jest intensywnością sygnału pochodzącego od podłoża B po naparowaniu warstwy A, θ_A to stopień pokrycia powierzchni substancją A, d to grubość warstwy A, $\lambda_{B,A}$ jest średnią drogą swobodną elektronów pierwiastka B w A, a φ to kąt pomiędzy wiązką emitowanych fotoelektronów a normalną do powierzchni (0°).

Korzystając ze wzoru (9.1) można oszacować osłabienie intensywności linii Fe 2p po naparowaniu 0,2 Å złota i porównać je z wynikami uzyskanymi doświadczalnie. Do obliczeń intensywności sygnału 2p żelaza po naparowaniu złota ($I_{Fe}^{Teor.}$) przyjęto, że dla tak małego pokrycia złoto nie tworzy obszarów dwu i więcej warstwowych, w związku z tym grubość adsorbentu Au (d) wynosi 2,35 Å, co odpowiada grubości monowarstwy o najgęstszym upakowaniu. Natomiast średnia droga swobodna elektronów 2p żelaza w złocie ($\lambda_{Fe,Au}$) jest równa 15,47 Å [106]. W tabeli 10.1.3 zebrane są wartości intensywności sygnału XPS linii Fe 2p zmierzonych dla układu 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂ przed (I_{Fe}^0) i po ($I_{Fe}^{Dośw.}$) naparowaniu 0,2 Å złota. Analizując różnice w wartościach pól powierzchni pod pikiem Fe 2p przed i po naparowaniu złota ($I_{Fe}^{Dośw.}/I_{Fe}^0$) nie zauważa się jednoznacznego trendu w zmianach intensywności widma 2p żelaza. Dla nominalnych ilości żelaza wynoszących 0,05 Å, 0,14 Å i 0,32 Å intensywność sygnału Fe 2p po naparowaniu złota rośnie, natomiast dla ilości 0,23 Å, 0,51 Å, 0,6 Å i 0,65 Å, intensywność sygnału Fe 2p maleje.

Tabela 9.1.3

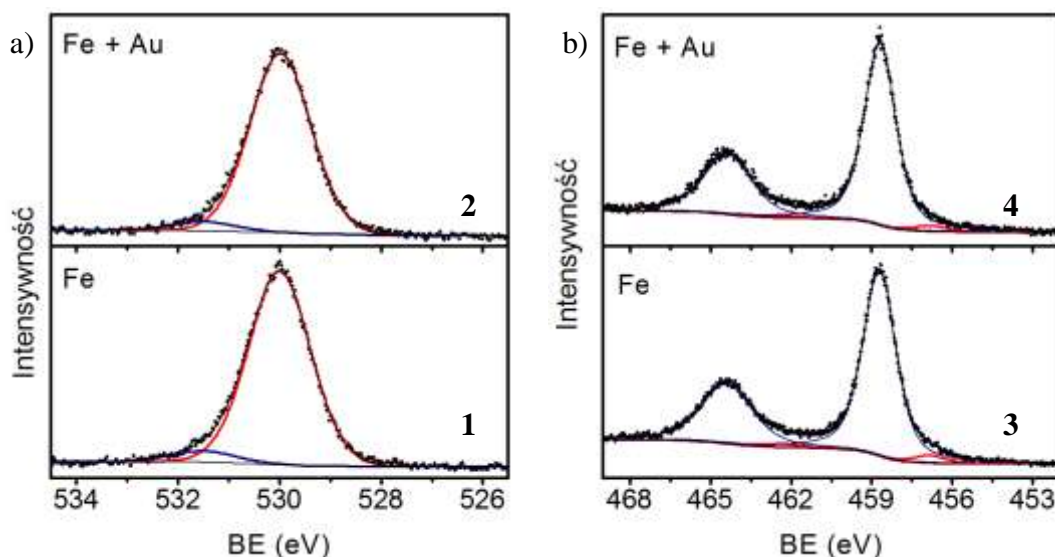
Intensywność sygnału XPS (I_{Fe}^0 - pole powierzchni pod widmem XPS w jednostkach umownych) linii Fe 2p uzyskana dla układu Fe/TiO₂ w zależności nominalnej grubości żelaza. Wartości $I_{Fe}^{Dośw.}$ zostały odczytane z widma XPS zmierzonych dla układu Fe/TiO₂ po naparowaniu 0,2 Å Au. Natomiast wartości $I_{Fe}^{Teor.}$ zostały obliczone ze wzoru (9.1).

Ilość Fe (Å)	Fe / TiO ₂	Fe / TiO ₂ + 0,2 Å Au		$I_{Fe}^{Dośw.}/I_{Fe}^0$	$I_{Fe}^{Teor.}/I_{Fe}^0$
	I_{Fe}^0	$I_{Fe}^{Dośw.}$	$I_{Fe}^{Teor.}$		
0,05	5,4	6,4	5,33	1,18	0,99
0,14	9,8	11,1	9,68	1,13	0,99
0,23	17,8	17,0	17,59	0,95	0,99
0,32	23,4	23,8	23,12	1,02	0,99
0,42	28,8	27,7	28,45	0,96	0,99
0,51	31,7	31,5	31,32	0,99	0,99
0,60	33,0	32,9	32,6	0,99	0,99
0,65	36,0	35,4	35,57	0,98	0,99

Z oszacowania wynika, że osłabienie sygnału żelaza wywołane naparowaniem warstwy złota powinno wynosić ~1% sygnału początkowego. Jeśli połączymy to z faktem, że pole powierzchni pod pikiem Fe 2p wynosi od 5,4 do 36 j.u., czemu odpowiada pokrycie żelaza zmieniające się od 1,53% do 5,39%, to okaże się, że po naparowaniu złota intensywność sygnału żelaza powinna zmienić się o około 1%. Biorąc pod uwagę czułość detekcji w pomiarach XPS [149], okazuje się, że nawet w przypadku bezpośredniej nukleacji złota na preadsorbowanym żelazie, zmiany w intensywności żelaza będą na tyle małe, że mogą nie zostać wykryte w pomiarze XPS. Możliwości nukleacji złota na żelazie nie jest

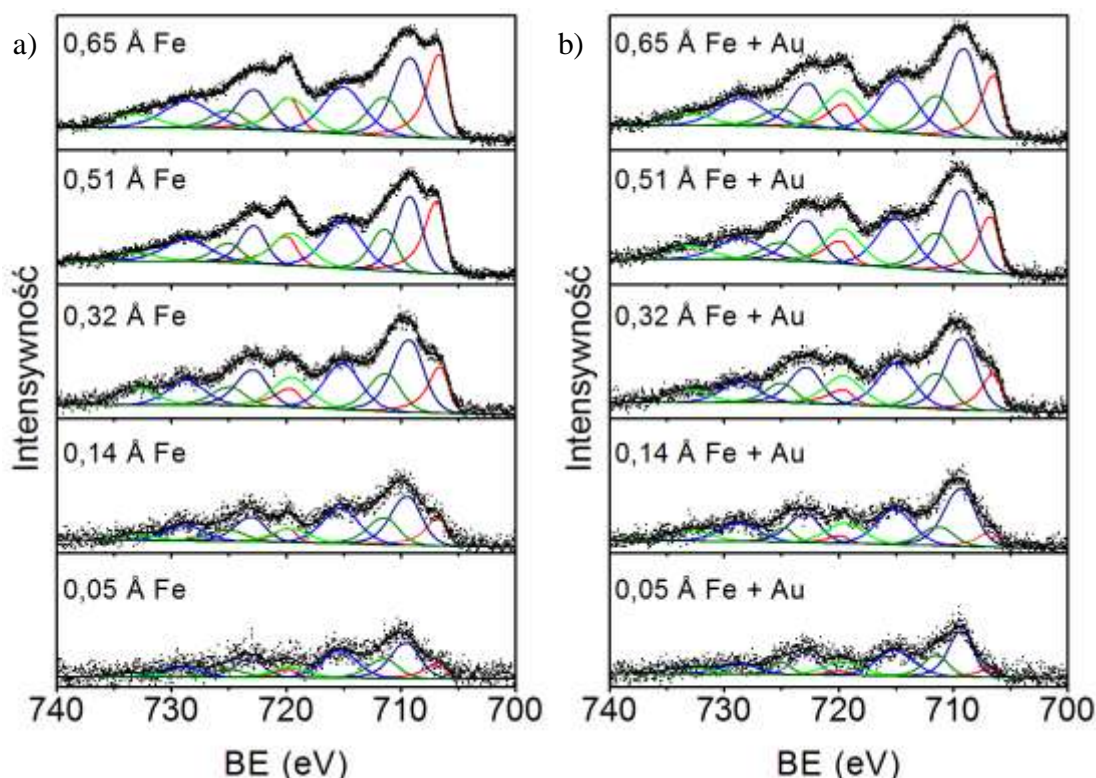
jednak wykluczona, szczególnie, że po adsorpcji złota na żelazie preadsorbowanym w ilościach większych niż 0,42 Å, pole powierzchni pod linią Fe 2p zawsze maleje (tabela 9.1.3).

Na rys. 9.1.7 a) przedstawiono widma XPS linii 1s tlenu zmierzone dla układu 0,65 Å Fe/TiO₂ (krzywa 1) oraz układu 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au (krzywa 2). Jediną zmianą w widmie O 1s po doparowaniu złota jest nieznaczny spadek intensywności linii tlenu. Po dodaniu złota pole powierzchni pod linią O 1s maleje z 79 na 77 (jednostki umowne). W obydwu przypadkach główna składowa odpowiadająca tlenowi sieciowemu w TiO₂ ma maksimum przy energii 530 eV, nie zmienia się również szerokość połówkowa tej składowej wynosząca ~1,4 eV. Widma O 1s, przed i po doparowaniu złota, posiadają też drugą składową o energii wiązania elektronu 531,5 eV odpowiadającą grupom OH. W obu przypadkach pokrycie powierzchni grupami OH wynosi ~6%.



Rys. 9.1.7 Wysokorozdzielcze widma regionu a) O 1s i b) Ti 2p uzyskane dla układu 0,65 Å Fe/TiO₂ krzywa 1 i 3 oraz dla układu 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au krzywa 2 i 4.

Widmo regionu Ti 2p zmierzone dla układu 0,65 Å Fe/TiO₂ (krzywa 3) oraz dla układu 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au (krzywa 4) zostało zamieszczone na rys. 9.1.7 b. W obu przypadkach widma 2p tytanu zostały dopasowane dwiema składowymi. Główna składowa występująca przy energii 458,7 eV jest przypisana Ti⁴⁺ znajdującemu się w sieci TiO₂. Druga składowa, przesunięta względem głównej linii Ti 2p o około 2,1 eV w kierunku niższych energii, odpowiada Ti³⁺ znajdującemu się w interfejsie z żelazem. Po dodaniu złota udział składowej Ti³⁺ w widmie Ti 2p maleje z 4,5% do 2%. Może to być spowodowane transferem elektronów ze podłoża w kierunku złota, przez co stan tytanu zmienia się od Ti³⁺ w kierunku Ti⁴⁺.



Rys. 9.1.8 Wysokorozdzielcze widma regionu Fe 2p uzyskane dla układu Fe/TiO₂(110) (a) oraz układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au (b) po preparatyce w temperaturze pokojowej w zależności od ilości żelaza naporowanego na powierzchnię rutylu.

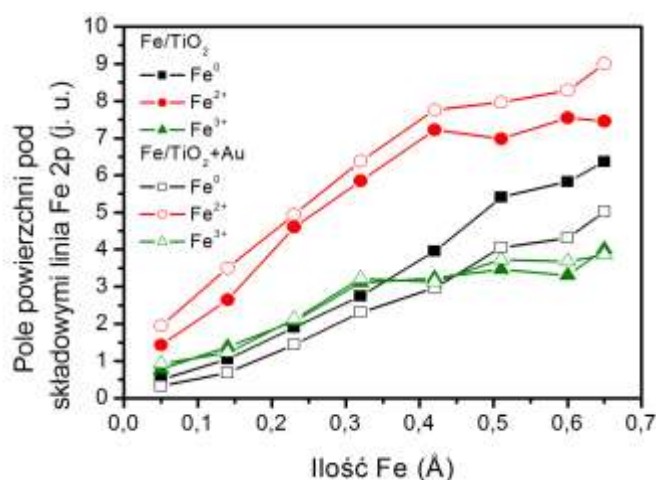
Tabela 9.1.4

Udział składowych w widmie Fe 2p dla układu Fe/TiO₂(110) i Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza.

Ilość Fe (Å)	Fe / TiO ₂			Fe / TiO ₂ + 0,2 Å Au			Fe ⁰ 1 - Fe ⁰ 2 (%)
	Fe ⁰ 1 (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ 2 (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	
0,05	18,3	52,8	28,9	10,3	60,9	28,8	8,05
0,14	21,5	50,3	28,2	12,3	65,6	22,1	9,2
0,23	21,3	55,4	23,3	16,9	58,1	25,0	4,37
0,32	23,4	50,0	26,6	19,4	53,6	27,0	4,06
0,42	27,5	50,1	22,4	21,4	56,0	22,6	6,05
0,51	34,1	44,0	21,9	25,8	50,6	23,6	8,33
0,6	35,3	45,7	19,0	26,2	50,3	23,5	9,11
0,65	35,4	41,4	23,2	28,4	50,8	20,8	7

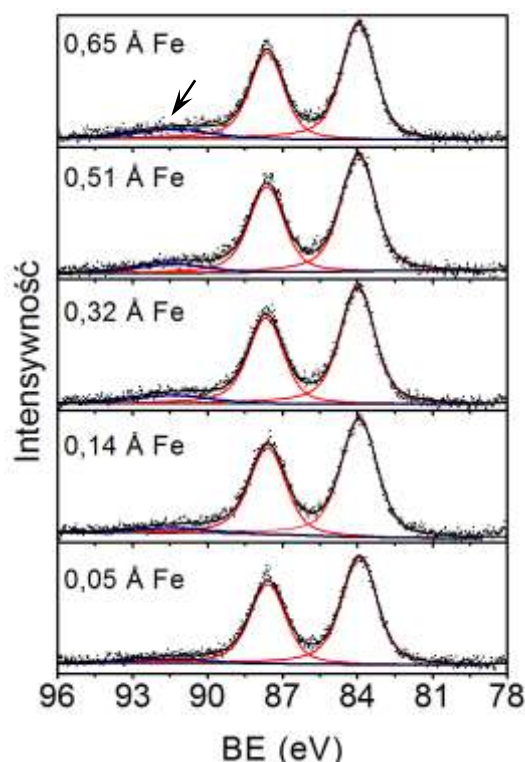
Rys. 9.1.8 a) przedstawia wysokorozdzielcze widma regionu Fe 2p zmierzone dla układu 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂(110). Tak jak zostało to wcześniej opisane w rozdziale 8, żelazo na powierzchni TiO₂(110) występuje w formie metalicznej Fe⁰ (BE = 706,7 eV) oraz utlenionej: Fe²⁺ (BE = 709,2 eV) i Fe³⁺ (BE = 711,2 eV). Udział składowej metalicznej w widmie Fe 2p (tabela 9.1.4) rośnie wraz z wzrostem ilości żelaza naniesionego na powierzchnię TiO₂(110), natomiast udział Fe²⁺ maleje. W całym zakresie grubości żelaza, składowa Fe³⁺ wykazuje

niewielkie wahanie na poziomie 20 - 28%. Adsorpcja złota zmienia nieco zależności intensywności poszczególnych składowych linii Fe 2p (rys. 9.1.9). Naparowanie 0,2 Å Au powoduje zmniejszenie intensywności sygnału pochodzącego od metalicznego Fe (rys. 9.1.9 - □) oraz zwiększenie intensywności składowej pochodzącej od żelaza na drugim stopniu utlenienia (rys. 9.1.9 - ○), natomiast nie wywołuje istotnych zmian w polu powierzchni pod linią odpowiadającą Fe³⁺ (rys. 9.1.9 - △). Spadek intensywności składowej żelaza metalicznego i jednoczesny wzrost żelaza na drugim stopniu utlenienia, podobnie jak w przypadku tytanu, może być spowodowany transferem elektronów w kierunku złota, przez co żelazo metaliczne przesuwa się w kierunku Fe²⁺.



Rys. 9.1.9 Pole powierzchni pod składowymi liniami Fe 2p dla 0,65 Å Fe/TiO₂: ■ - Fe⁰; ● - Fe²⁺; ▲ - Fe³⁺ oraz dla 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au: □ - Fe⁰; ○ - Fe²⁺; △ - Fe³⁺.

Widma XPS pokazane na rys. 9.1.10 przedstawiają region Au 4f zmierzony dla układu 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au, w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza. Widma zostały dopasowane dubletem, którego rozszczepienie spin-orbita jest równe 3,67 eV, tak jak ma to miejsce w przypadku metalicznego złota. Różnice w energii wiązania linii Au 4f w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza są niewielkie i wahają się w zakresie od 84 eV do 83,9 eV. Wynika z tego, że złoto naparowane na klin preadsorbowanego żelaza zachowuje właściwości zbliżone do złota metalicznego. Na widmie XPS, poza dubletem 4f pochodzącym od złota, widoczna jest dodatkowa składowa występująca przy energii 91,4 eV, zaznaczona na rys. 9.1.10 strzałką. Jest to linia Fe 3s, a jej intensywność rośnie wraz ze wzrostem nominalnej ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni TiO₂.

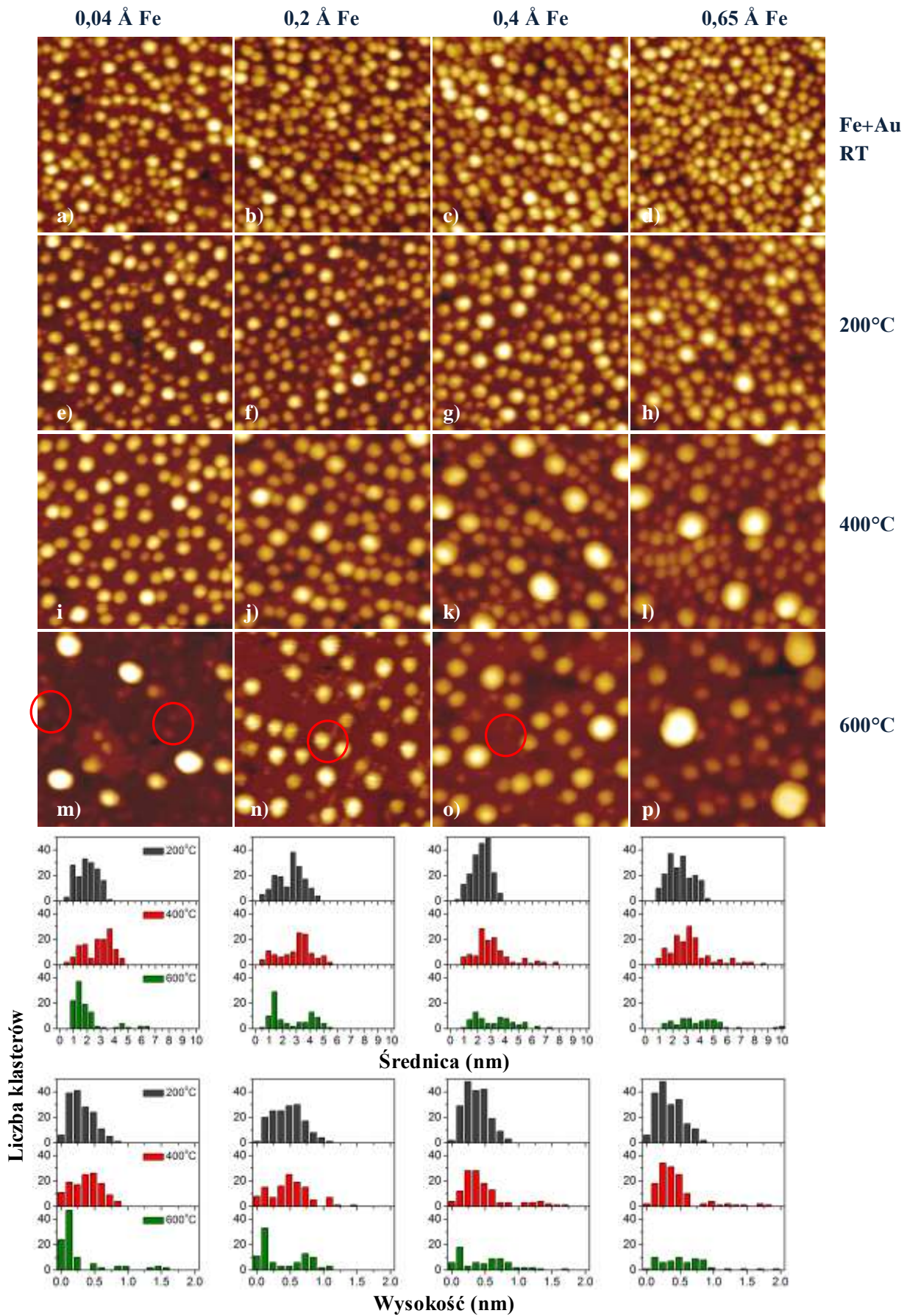


Rys. 9.1.10 Wysokorozdzielcze widma regionu Au 4f dla układu 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au, w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza. Strzałka wskazuje linię Fe 3s.

9.2. Stabilność temperaturowa bimetalicznych klastrów Au - Fe w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza

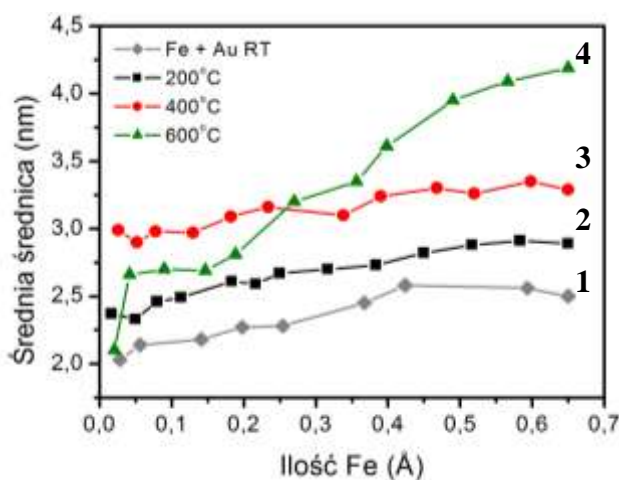
Otrzymany w temperaturze pokojowej układ 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au, został poddany wygrzewaniu przez 30 min w temperaturach 200°C, 400°C i 600°C w celu zbadania wpływu ilości preadsorbowanego żelaza na stabilność termiczną klastrów złota. Po każdym wygrzewaniu morfologia powierzchni była analizowana przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej, natomiast zmiany stanów elektronowych badano przy pomocy pomiarów XPS.

Na rys. 9.2.1 zebrane są obrazy STM (50 x 50 nm²) powierzchni TiO₂(110) pokrytej bimetalicznymi klastrami Au - Fe, w zależności od temperatury wygrzewania. Ilość złota była zawsze równa 0,2 Å, zmieniała się natomiast ilość preadsorbowanego żelaza, która wynosiła: a) 0,04 Å, b) 0,2 Å, c) 0,4 Å oraz d) 0,65 Å. Na kolejnych obrazach STM widoczny jest efekt wygrzewania w temperaturze 200°C (e-h), 400°C (i-l) i 600°C (m-p). Poniżej znajdują się rozkłady średnic i wysokości bimetalicznych klastrów Au - Fe w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza i temperatury wygrzewania: 200°C (■), 400°C (■), 600°C (■).



Rys. 9.2.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) nanocząstek Au - Fe uzyskane po naparowaniu $0,2 \text{ Å}$ Au w temperaturze pokojowej na adsorbat Fe o nominalnej grubości $0,04 \text{ Å}$ (a), $0,2 \text{ Å}$ (b), $0,4 \text{ Å}$ (c) $0,65 \text{ Å}$ (d) i wygrzaniu w 200°C (e-h), 400°C (i-l) oraz 600°C (m-p). Poniżej rozkład średnic i wysokości uzyskanych nanocząstek w zależności od ilości żelaza i temperatury wygrzewania.

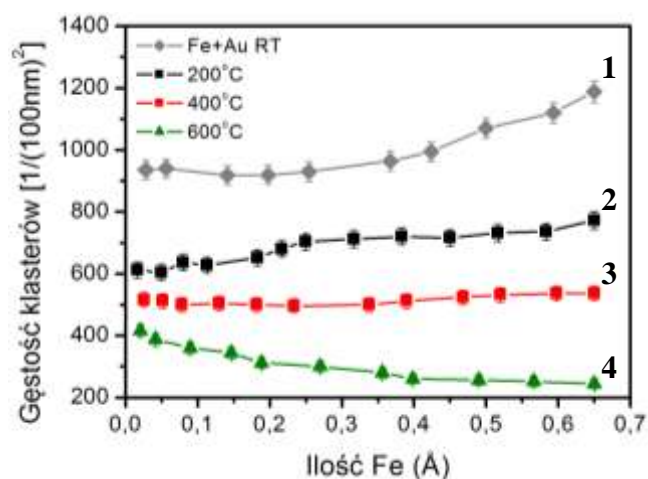
Po preparatyce układu Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au w temperaturze pokojowej powstają bimetaliczne klasterki o średniej średnicy od 2,1 nm dla 0,05 Å Fe + 0,2 Å Au do 2,5 nm dla 0,65 Å Fe + 0,2 Å Au (patrz rozdział 9.1, rys. 9.2.1 a, d). Z analizy obrazów STM (rys. 9.2.1 e-h) wynika, że wygrzewanie układu Fe/TiO₂ + Au w temperaturze 200°C prowadzi do nieznacznego wzrostu średniej średnicy klasterów (rys. 9.2.2 krzywa 2 ■) i spadku ich powierzchniowej gęstości (rys. 9.2.3 krzywa 2 ■). W przypadku najniższych nominalnych grubości preadsorbowanego żelaza (0,02 Å), po wygrzewaniu w temperaturze 200°C średnica bimetalicznych klasterów Fe - Au rośnie do 2,4 nm natomiast dla 0,65 Å Fe + 0,2 Å Au klasterki charakteryzują się średnicą 2,9 nm.



Rys. 9.2.2 Średnia średnica bimetalicznych klasterów Au - Fe w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni TiO₂(110) po preparatyce w temperaturze pokojowej (krzywa 1, ◆) oraz po wygrzewaniu w temperaturach 200°C (krzywa 2, ■), 400°C (krzywa 3, ●) i 600°C (krzywa 4, ▲).

Gęstość klasterów, która po preparatyce w temperaturze pokojowej wynosiła od 920 do 1220 klasterów/(100 nm)² (rys. 9.2.3 krzywa 1, ◆), po wygrzewaniu w 200°C maleje o ~310 klasterów/(100 nm)² (rys. 9.2.3 krzywa 2, ■). W przypadku układu zawierającego 0,05 Å preadsorbowanego Fe po wygrzewaniu w 200°C powierzchniowa gęstość klasterów wynosi 610 klasterów/(100 nm)², a dla 0,65 Å Fe - 780 klasterów/(100 nm)². Wygrzewanie w 400°C wywołuje dalszy spadek powierzchniowej gęstości klasterów Au - Fe, która niezależnie od ilości preadsorbowanego żelaza utrzymuje się na stałym poziomie 500 - 530 klasterów na (100 nm)² (rys. 9.2.3 krzywa 3, ●). Skutkiem wzrostu temperatury wygrzewania do 400°C są jednak znaczące zmiany morfologii widoczne na obrazach STM (rys. 10.2.1 g, h) uzyskanych dla układu zawierającego żelazo preadsorbowane na powierzchni rutyłu w ilościach powyżej 0,4 Å. Klasterki wyraźnie różnicują się na dwa typy: mniejsze, o średnicy ~3 nm i większe charakteryzujące się średnicą 6 - 8 nm. Obrazy STM po najwyższej

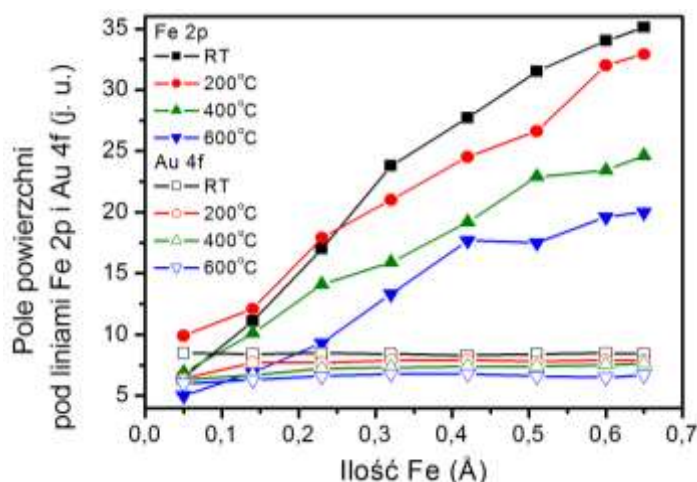
stosowanej temperaturze wygrzewania, 600°C, przedstawione są na rys. 10.2.1 (i - l). Rozmiary klasterów różnicują się jeszcze bardziej. Dla najniższej nominalnej ilości żelaza (0,04 Å) na obrazie STM (rys. 10.2.1 i) widoczna jest bardzo duża ilość małych klasterów, charakteryzujących się średnicą około 1,4 nm (histogramy rys. 10.2.1 ■). W wyniku wygrzewania, w tej temperaturze nastąpiła prawdopodobnie częściowa segregacja złota i żelaza, i przypuszczalnie najmniejsze klasterki zbudowane są z żelaza. Poza małymi klasterkami widoczne są też klasterki o średnicy 5 - 6 nm, zbudowane ze złota lub złota i żelaza. Dodatkowym argumentem przemawiającym za możliwością rozdzielania się żelaza od złota są rzędy enkapsulowanego żelaza widoczne na obrazach STM (zaznaczone okręgami ○ na rys. 10.2.1 i - k). Takie same pary klasterów żelaza połączonych ze sobą rzędami enkapsulowanego żelaza obserwowane były wcześniej dla czystego żelaza osadzonego na powierzchni TiO₂ i wygrzanego powyżej 400 °C, jak to opisano w rozdziale 9.2.



Rys. 9.2.3 Gęstość bimetalicznych klasterów Au - Fe na powierzchni TiO₂(110) (100 x 100 nm²) w zależności od nominalnej ilości preadsorbowanego żelaza, po preparatyce w temperaturze pokojowej (krzywa 1, ◆) oraz po wygrzewaniu w temperaturach 200°C (krzywa 2, ■), 400°C (krzywa 3, ●) i 600°C (krzywa 4, ▲).

W związku z dominacją małych klasterów Fe dla najniższej nominalnej ilości preadsorbowanego żelaza (0,04 Å), średnia średnica klasterów po wygrzaniu w 600°C wynosi zaledwie 2,1 nm (rys. 10.2.2 krzywa 4, ▲), podczas gdy po wygrzaniu w 400°C wynosiła 3 nm (rys. 10.2.2 krzywa 3, ●). W zakresie grubości żelaza od 0,06 Å do 0,25 Å, po wygrzewaniu układu w 600°C, obserwuje się spadek średniej średnicy klasterów Au - Fe o ~0,5 nm w porównaniu do średnicy zmierzonej po wygrzewaniu w 400°C. Przyczyną spadku średniej średnicy klasterów, poza rozdzielaniem się złota i żelaza, może być zjawisko rozpuszczania się żelaza w sieci TiO₂. Po wygrzaniu w 600°C zmienia się też charakter krzywej zależności powierzchniową gęstość klasterów od ilości preadsorbowanego Fe.

Bezpośrednio po preparatyce, wraz ze wzrostem ilości preadsorbowanego żelaza, gęstość bimetalicznych klasterów Au - Fe rośnie z 920 do 1220/(100 nm)² (rys. 10.2.3 krzywa 1, ◆), podczas gdy po wygrzewaniu w 600°C obserwuje się zmniejszenie gęstości klasterów (rys. 10.2.3 krzywa 4, ▲) od 400/(100 nm)² dla 0,04 Å preadsorbowanego żelaza do 240/(100 nm)² dla 0,65 Å Fe. Spadkowi gęstości klasterów towarzyszy wzrost ich średnicy. W zakresie od 0,2 Å do 0,65 Å żelaza średnia średnica klasterów Au - Fe rośnie z 2,7 nm do 4,2 nm, przy czym dla żelaza preadsorbowanego na powierzchni w ilości 0,65 Å (rys. 10.2.1 l) widoczne są dwa typy klasterów: mniejsze, o średnicy ~4 nm i większe, których średnica osiąga wartość nawet 10 nm.



Rys. 9.2.4 Pole powierzchni pod linią Fe 2p (symbole pełne) oraz pod linią Au 4f (symbole puste) dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni rutylu i temperatury wygrzewania: ■, □ - temperatura pokojowa; ●, ○ - 200°C; ▲, △ - 400°C; ▼, ▽ - 600°C.

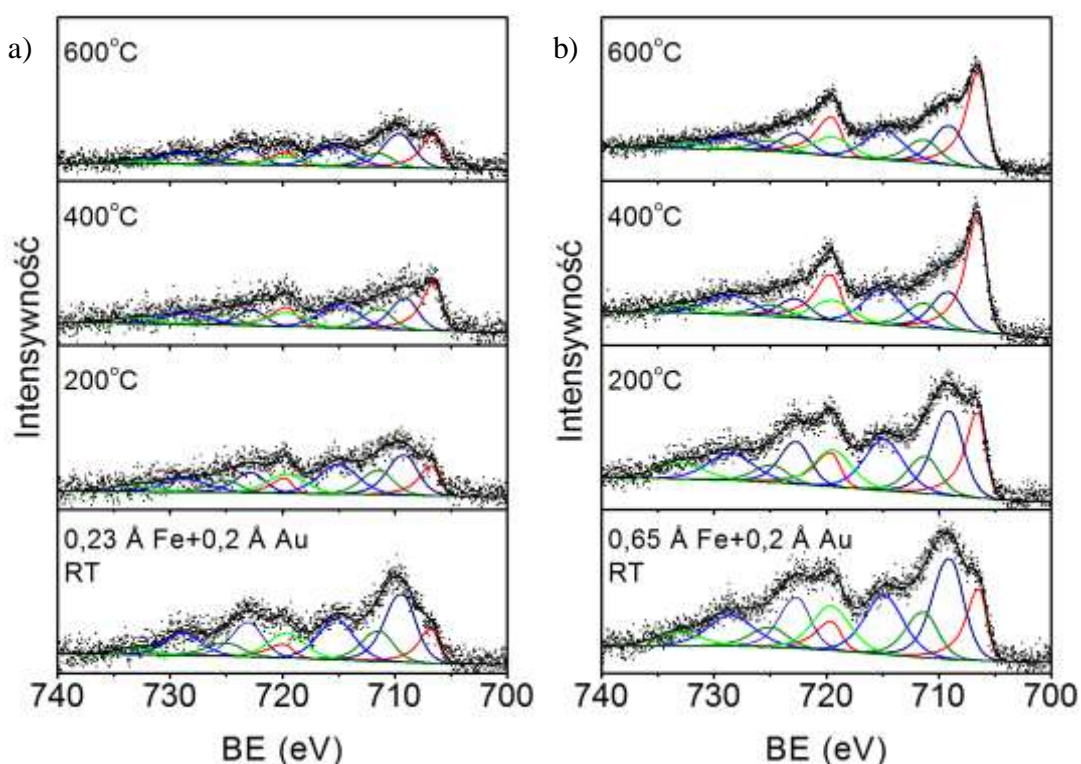
Tabela 9.2.1

Pole powierzchni pod liniami Fe 2p i Au 4f dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni rutylu i temperatury wygrzewania.

Ilość Fe (Å)	RT		200°C		400°C		600°C	
	Fe (%)	Au (%)	Fe (%)	Au (%)	Fe (%)	Au (%)	Fe (%)	Au (%)
0,05	7,8	8,5	7,9	6,4	6,9	6,3	5,0	6,0
0,14	12,1	8,4	11,1	7,7	10,1	6,7	6,9	6,3
0,23	17,9	8,5	17,0	7,7	14,1	7,2	9,3	6,6
0,32	23,8	8,4	21,0	7,9	15,9	7,3	13,3	6,8
0,42	27,7	8,3	24,5	7,9	19,2	7,4	17,7	6,8
0,51	31,5	8,4	26,6	7,8	22,9	7,4	17,5	6,6
0,60	34,0	8,5	32,0	7,9	23,4	7,5	19,6	6,5
0,65	35,1	8,4	32,9	7,9	24,6	7,6	20,0	6,7

Z analizy widm XPS zmierzonych dla układu 0 - 0,65 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza oraz w funkcji temperatury wygrzewania

(200°C, 400°C, 600°C) wynika, że analogicznie jak w przypadku czystego żelaza naparowanego na powierzchnię TiO₂, tak też w przypadku układu bimetalicznego, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania maleje pole powierzchni pod linią 2p żelaza (rys. 9.2.4). Wywołany wygrzewaniem spadek intensywności sygnału pochodzącego od żelaza jest związany z klasteryzacją żelaza znajdującego się na powierzchni rutylu, a w wyższych temperaturach (600°C) z procesem rozpuszczania się żelaza w sieci TiO₂. Ponieważ w trakcie wygrzewania zwiększa się rozmiar bimetalicznych klasterów Au - Fe, maleje również pole powierzchni pod linią 4f złota (rys. 9.2.4). Wartości pola powierzchni pod liniami Fe 2p i Au 4f dla układu Fe/TiO₂(110) + 0,2 Å Au w zależności od ilości żelaza preadsorbowanego na powierzchni rutylu i temperatury wygrzewania zostały zebrane w tabeli 9.2.1.



Rys. 9.2.5 Wysokorozdzielcze widma XPS regionu Fe 2p uzyskane dla układu 0,23 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au (a) oraz układu 0,6 Å Fe/TiO₂ + 0,2 Å Au (b) przygotowanego w temperaturze pokojowej a następnie wygrzanego w temperaturach 200°C, 400°C i 600°C. Na wykresach zaznaczono kolejno od strony niskich energii: na czerwono - dublet pochodzący od żelaza metalicznego Fe⁰, na niebiesko - Fe²⁺ i na zielono Fe³⁺. Dwa pozostałe dublety (jasno niebieski i jasno zielony) to satelity „shake-up” związane z żelazem utlenionym.

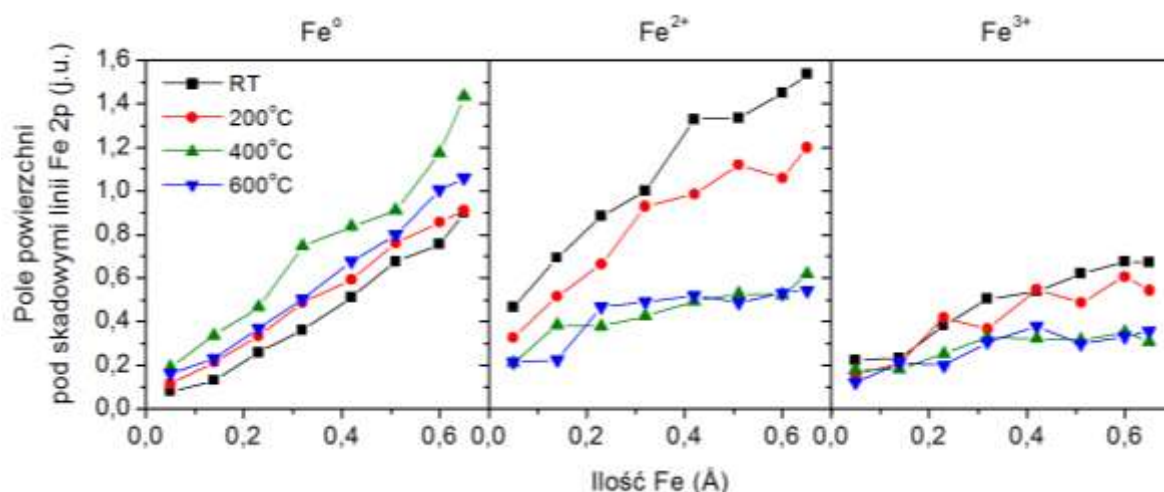
Na rys. 9.2.5 zamieszczone są widma XPS regionu Fe 2p otrzymane dla układu zawierającego 0,23 Å Fe (a) oraz 0,6 Å Fe (b) naparowanego na powierzchnię TiO₂(110) i przykrytego warstwą złota o grubości 0,2 Å a następnie wygrzanego przez 30 min w temperaturach 200°C, 400°C i 600°C. Udziały składowych Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ w widmie Fe 2p w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza oraz w funkcji temperatury wygrzewania

zostały zebrane w tabeli 9.2.2. Natomiast na rys. 9.2.6 znajdują się wykresy pola powierzchni pod poszczególnymi składowymi liniami Fe 2p (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) w zależności od ilości żelaza na powierzchni TiO_2 oraz od temperatury wygrzewania układu.

Tabela 9.2.2

Udział składowych żelaza (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) w widmie Fe 2p zmierzonym dla układu 0 - 0,65 Å $\text{Fe}/\text{TiO}_2(110)$ + 0,2 Å Au w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza oraz temperatury wygrzewania.

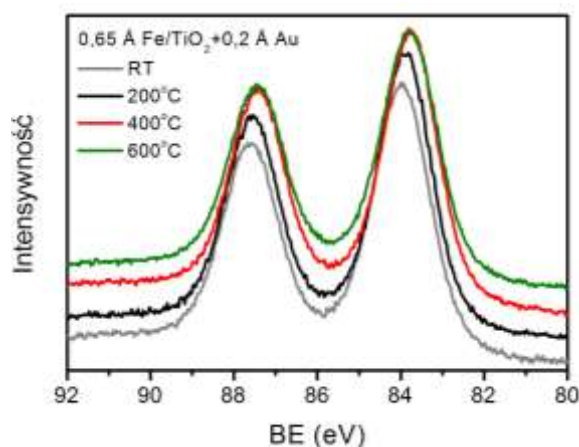
Ilość Fe (Å)	200°C			400°C			600°C		
	Fe^0 (%)	Fe^{2+} (%)	Fe^{3+} (%)	Fe^0 (%)	Fe^{2+} (%)	Fe^{3+} (%)	Fe^0 (%)	Fe^{2+} (%)	Fe^{3+} (%)
0,05	19,4	54,5	26,1	29,6	38,1	32,3	33,2	42,6	24,2
0,14	24,1	54,0	21,9	29,4	48,0	22,6	33,1	34,5	32,4
0,23	25,4	45,8	28,9	42,5	34,4	23,1	33,4	46,8	19,8
0,32	28,0	51,6	20,4	49,8	28,4	21,8	37,8	38,4	23,8
0,42	27,9	46,4	25,7	50,6	29,9	19,5	43,0	33,0	24,0
0,51	32,2	47,3	20,5	51,9	30,1	18,0	50,4	30,9	18,7
0,60	33,0	42,9	24,1	57,3	25,5	17,2	53,8	28,4	17,8
0,65	34,0	45,4	20,6	60,7	26,3	13,0	54,0	27,8	18,2



Rys. 9.2.6 Pole powierzchni pod składowymi liniami Fe 2p (wykres po lewej Fe^0 , w środku Fe^{2+} , po prawej Fe^{3+}) dla układu 0,65 Å Fe/TiO_2 + 0,2 Å Au w zależności od temperatury wygrzewania: ■ - temperatura pokojowa; ● - 200°C; ▲ - 400°C; ▼ - 600°C.

Po preparatyce w temperaturze pokojowej intensywność składowej metalicznej Fe^0 (rys. 9.2.6 ■ wykres po lewej stronie) rośnie wraz ze wzrostem nominalnej ilości żelaza naparowanego na powierzchnię TiO_2 . Intensywność składowej metalicznej rośnie również wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, aż do 400°C, gdzie osiąga maksimum (rys. 9.2.6 ▲). Dalszy wzrost temperatury do 600°C powoduje spadek intensywności składowej metalicznej (rys 9.2.6 ▼). Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku wygrzewania czystego żelaza naparowanego w ilości 0 - 0,6 Å na powierzchnię TiO_2 , gdzie spadek udziału

składowej Fe^0 wynikał z klasteryzacji żelaza, a powyżej temperatury 400°C z rozpuszczania się żelaza w sieci TiO_2 (patrz rozdział 8.2). Obserwacja ta pozostaje w zgodzie z wynikami uzyskanymi z pomiarów STM. Intensywność składowej żelaza na drugim stopniu utlenienia, niezależnie od ilości naporowanego na powierzchnię Fe, jest największa po preparatyce w temperaturze pokojowej (rys. 9.2.6 ■ wykres w środku) i maleje ze wzrostem temperatury. Po wygrzewaniu w temperaturach 400°C i 600°C pola powierzchni pod składowymi Fe^{2+} linii Fe 2p są zbliżone. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku pola powierzchni pod składową Fe^{3+} linii Fe 2p (rys. 9.2.6 wykres po prawej stronie), jednak w tym wygrzewanie ma znacznie mniejszy wpływ, niż miało to miejsce dla Fe^0 i Fe^{2+} .



Rys. 9.2.7 Wysokorozdzielcze widma regionu Au 4f zmierzone dla układu zawierającego $0,65 \text{ \AA}$ Fe/ $\text{TiO}_2(110)$ + $0,2 \text{ \AA}$ Au w zależności od temperaturach wygrzewania: — temperatura pokojowa, — 200°C , — 400°C i — 600°C .

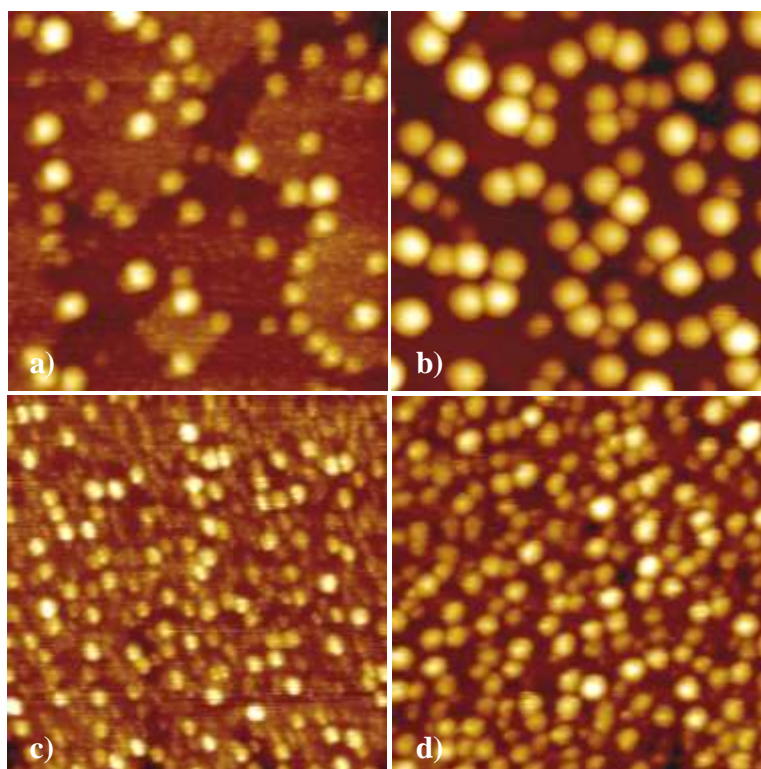
Zbadano również zachowanie linii 4f złota zarówno po preparatyce w temperaturze pokojowej jak i po wygrzewaniu w temperaturach 200°C , 400°C i 600°C . Na rys. 9.2.7 zamieszczone są widma XPS regionu Au 4f zmierzone dla układu zawierającego $0,65 \text{ \AA}$ Fe i $0,2 \text{ \AA}$ Au, w zależności od temperatury wygrzewania. Po preparatyce w temperaturze pokojowej różnice w energii wiązania linii Au 4f w zależności od ilości preadsorbowanego żelaza są niewielkie i wahają się w zakresie od 84 eV do $83,9 \text{ eV}$ (rozdział 9.1). Wygrzewanie układu Fe/ TiO_2 + $0,2 \text{ \AA}$ Au w 200°C (rys. 9.2.7, —) powoduje niewielkie przesunięcie energii wiązania w kierunku niższych energii. Po wygrzewaniu w 400°C i 600°C (rys. 9.2.7, odpowiednio —, —) energia wiązania linii Au 4f przyjmuje wartości $\sim 83,8 \text{ eV}$.

Z powyższej analizy STM i XPS adsorpcji niewielkiej ilości Au na powierzchni z preadsorbowanym żelazem wynika, że tworzone są bimetaliczne klastery Au - Fe, których dyspersja jest większa niż dyspersja czystych klasterów Au. Jak wynika zarówno z pomiarów STM jak i z badań XPS, w przypadku małych ilości preadsorbowanego Fe, złoto i żelazo

tworzą na powierzchni osobne klastery. Gdy ilość Fe rośnie, powstają dwuwymiarowe struktury typu „core-shell” złożone z żelaznego rdzenia i złotej otoczki. W przypadku żelaza preadsorbowanego w ilości większej niż $0,4 \text{ \AA}$ na powierzchni powstają trójwymiarowe bimetaliczne klastery Au - Fe o zróżnicowanej morfologii. Z analizy obrazów STM zmierzonych w funkcji temperatury wygrzewania aż do 600°C wynika, że zarówno największa badana ilość żelaza ($0,65 \text{ \AA}$), jak i najmniejsza ($0,05 \text{ \AA}$), nie powoduje stabilizacji klasterów złota na powierzchni TiO_2 . Najbardziej stabilny układ żelaza ze złotem na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ otrzymuje się dla żelaza preadsorbowanego w ilości $0,2 - 0,3 \text{ \AA}$. Pokrycie Fe z tego zakresu zostało wybrane do dalszych badań.

9.3. Wpływ kolejności osadzania na właściwości bimetalicznych klasterów Au - Fe

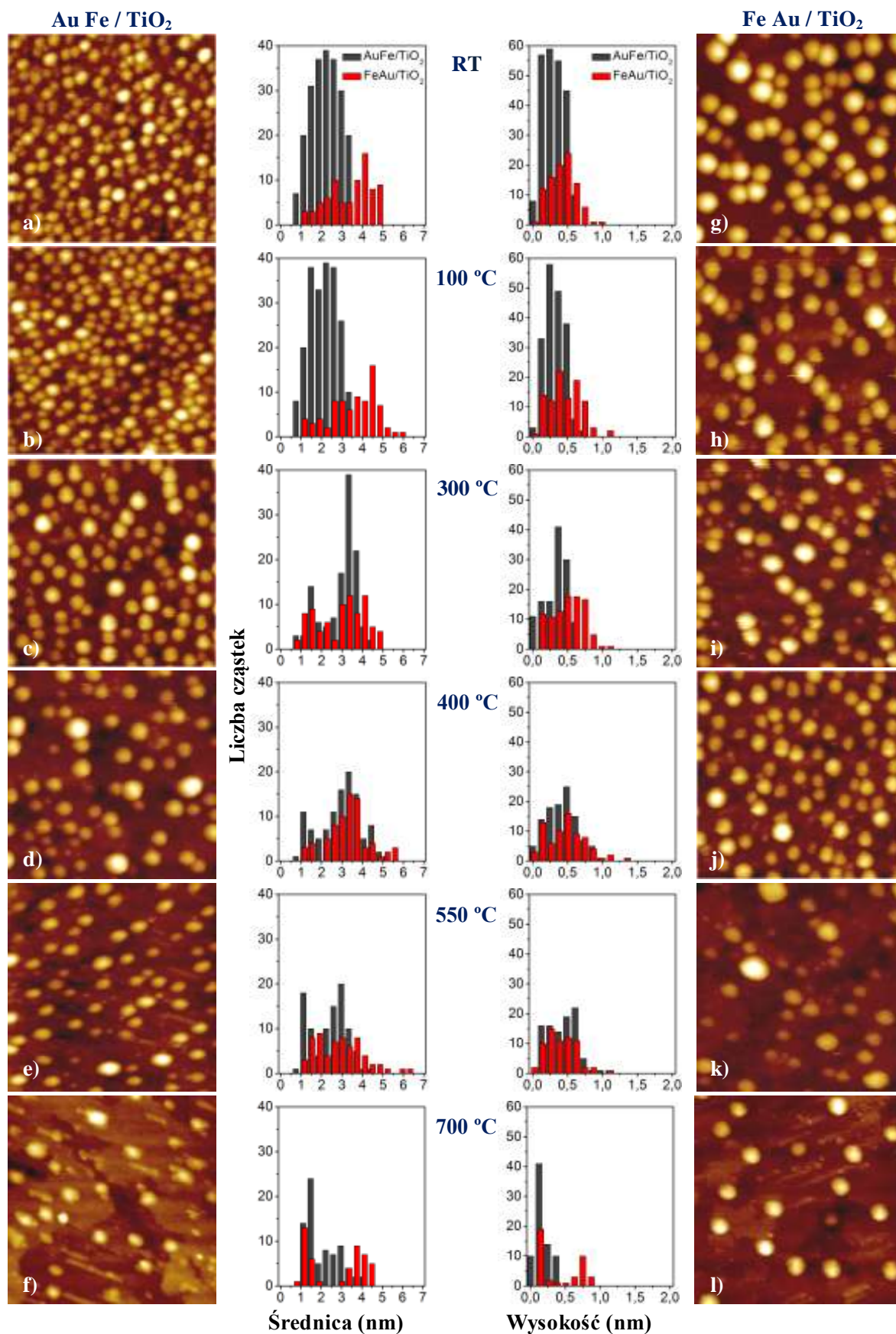
Jak to wynika zarówno z relacji energii powierzchniowych, jak i z kinetyki wzrostu, kolejność nanoszenia żelaza i złota powinno mieć istotne znaczenie dla morfologii klasterów, a tym samym dla właściwości katalitycznych. W niniejszym podrozdziale, dla zoptymalizowanej uprzednio ilości żelaza ($0,2 \text{ \AA}$), omówione zostaną pomiary STM i XPS układu bimetalicznego Au - Fe, w zależności od kolejności osadzania metali.



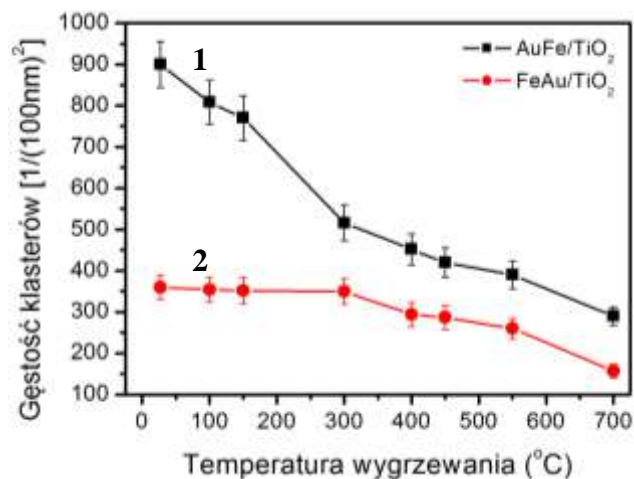
Rys. 9.3.1 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) dla: a) $0,25 \text{ \AA}$ Au na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, b) $0,25 \text{ \AA}$ Au + $0,2 \text{ \AA}$ Fe, c) $0,2 \text{ \AA}$ Fe na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, d) $0,2 \text{ \AA}$ Fe + $0,25 \text{ \AA}$ Au.

Rys. 9.3.1 przedstawia obrazy STM powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ ze złotem i/lub żelazem, w różnej sekwencji nanoszenia: (a) i (b), odpowiednio - $0,25 \text{ \AA}$ Au osadzonego w temperaturze pokojowej z naniesionym następnie $0,2 \text{ \AA}$ Fe (FeAu/TiO_2) i w zmienionej kolejności osadzania metali: (c) i (d), odpowiednio - $0,20 \text{ \AA}$ Fe osadzonego w temperaturze pokojowej, z dodatkowo naporowanym $0,25 \text{ \AA}$ Au (AuFe/TiO_2). Pomimo tego, że obie preparatyki były prowadzone w temperaturze pokojowej i w obu przypadkach mamy taką samą ilość materiału naniesionego na powierzchnię, rozkład uzyskanych bimetalicznych klasterów jest diametralnie różny. W przypadku, gdy prekursorem było żelazo (AuFe/TiO_2), (rys. 9.3.3 ■), osadzanie w temperaturze pokojowej skutkuje trzy razy wyższą gęstością klasterów niż dla układu, gdzie jako pierwsze zostało naporowane złoto (FeAu/TiO_2) (rys. 9.3.3 ●). Różnice widoczne są również w średnicy i wysokości powstających klasterów. Dla układu FeAu/TiO_2 średnia średnica klasterów wynosi $\sim 3,4 \text{ nm}$ (rys. 9.3.4, ●), a wysokość $\sim 0,5 \text{ nm}$ (rys. 9.3.5, ●). Natomiast dla układu AuFe/TiO_2 średnia średnica klasterów wynosi $2,2 \text{ nm}$ (rys. 10.3.4 ■), a ich wysokość $0,4 \text{ nm}$.

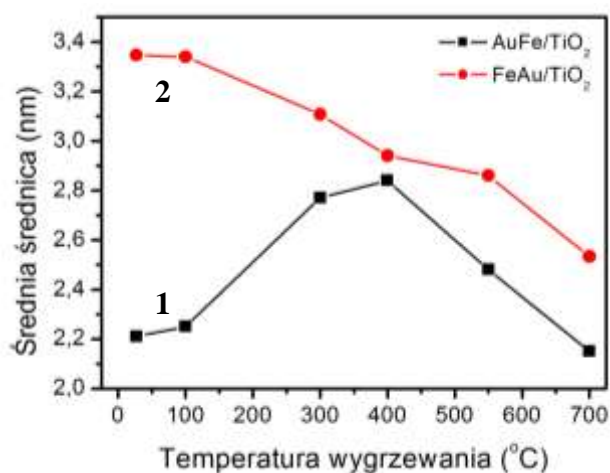
Próbki różniące się między sobą kolejnością nanoszenia złota i żelaza przygotowane w temperaturze pokojowej zostały poddane wygrzewaniu przez 30 min w temperaturach z zakresu 100°C - 700°C . Obrazy STM i odpowiadające im histogramy rozkładów średnic i wysokości klasterów dla układu AuFe/TiO_2 znajdują się na rys. 9.3.2 (a-f), natomiast dla układu FeAu/TiO_2 na rys. 9.3.2 (g-l). Dla obydwu próbek, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania obserwuje się spadek liczby klasterów na powierzchni TiO_2 . Gdy prekursorem było Fe (AuFe/TiO_2), po wygrzewaniu w temperaturze 400°C powierzchniowa gęstość klasterów spada o połowę w porównaniu do wartości po preparatyce i wynosi $450 / (100\text{nm})^2$. Wygrzewanie w 700°C powoduje dalszy spadek gęstości klasterów, aż do wartości $290 / (100\text{nm})^2$. Zmniejszenie liczby klasterów w wyniku wygrzewania tłumaczone jest koalescencją bimetalicznych klasterów, a dla temperatur wyższych niż 400°C , możliwym rozpuszczaniem się Fe w sieci TiO_2 . W przypadku, gdy Fe było nanoszone jako drugi metal, wpływ wygrzewania na liczbę klasterów był mniejszy. Gęstość klasterów zmieniała się z $360 / (100\text{nm})^2$ po preparatyce w temperaturze pokojowej, na $300 / (100\text{nm})^2$ po wygrzewaniu w temperaturze 400°C i ostatecznie na $160 / (100\text{nm})^2$ w wyniku wygrzewania w 600°C . Sugeruje to, że Au przykryte Fe (FeAu/TiO_2) tworzy bardziej stabilny system niż układ AuFe/TiO_2 . Jednak po wygrzewaniu w temperaturze 700°C , w układzie z preadsorbowanym złotem FeAu/TiO_2 (rys. 9.3.2 l), podobnie jak i w układzie gdzie jako pierwsze było adsorbowane żelazo AuFe/TiO_2 (rys. 9.3.2 l), na obrazach STM widać rzędy enkapsulowanego żelaza.



Rys. 9.3.2 Obrazy STM ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) układu AuFe/TiO₂(110) ($0,2 \text{ \AA Fe} + 0,25 \text{ \AA Au}$) (lewa kolumna) i układu FeAu/TiO₂(110) ($0,25 \text{ \AA Au} + 0,2 \text{ \AA Fe}$) (kolumna prawa) po preparatyce w temperaturze pokojowej (a, g), po wygrzewaniu przez 30 min w 100°C (b, h), 300°C (c, i), 400°C (d, j), 550°C (e, k) i 700°C (f, l) oraz odpowiadające im rozkłady średnic i maksymalnych wysokości klasterów ■ - AuFe, ■ - FeAu).



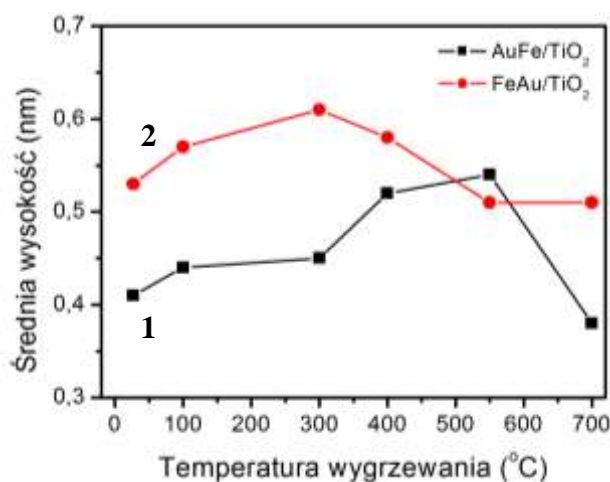
Rys. 9.3.3 Gęstość klasterów Au - Fe na powierzchni TiO₂(110) dla różnej kolejności osadzania metali, w zależności temperatury wygrzewania. Krzywa 1 (■) odpowiada układowi, w którym prekursorem było 0,2 Å Fe, natomiast krzywa 2 (●) opisuje przypadek, w którym prekursorem było 0,25 Å Au.



Rys. 9.3.4 Średnica klasterów Au - Fe dla różnej kolejności osadzania metali, w zależności od temperatury wygrzewania. Krzywa 1 (■) układ, w którym prekursorem było 0,2 Å Fe (AuFe/TiO₂), krzywa 2 (●) układ, w którym prekursorem było 0,25 Å Au (FeAu/TiO₂).

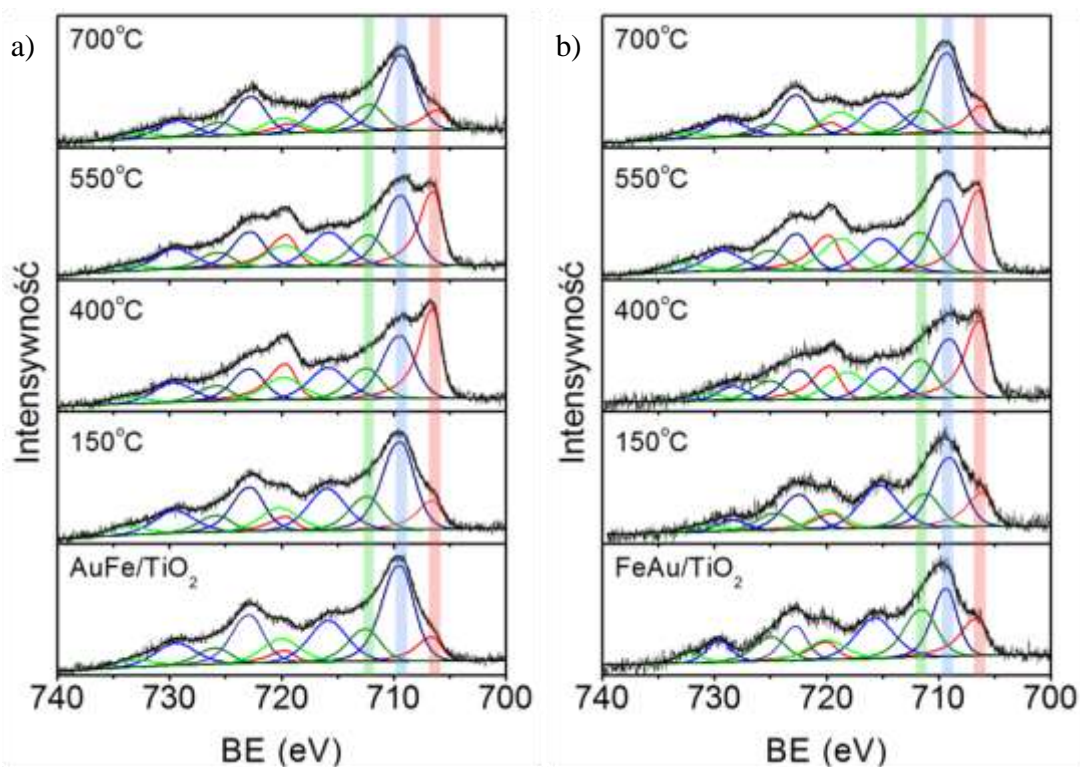
Analiza parametrów rozkładu rozmiarów wskazuje, że wygrzewanie układu FeAu/TiO₂(110) powoduje monotoniczny spadek wielkości powstających klasterów z wartości 3,4 nm po preparatyce w temperaturze pokojowej do 2,5 nm po wygrzewaniu w 700°C (krzywej 2 ●). Inne zachowanie obserwowane jest, jeśli żelazo było nanoszone jako pierwszy metal. W tym przypadku wygrzewanie w temperaturach 300°C i 400°C powoduje wzrost średniej średnicy klasterów do wartości 2,8 nm, a w rezultacie dalszego wzrostu temperatury wygrzewania aż do 700°C średnica klasterów zaczyna maleć i osiąga wartość 2,2 nm. Warto też zauważyć, że dla układu FeAu/TiO₂, w całym zakresie stosowanych temperatur wygrzewania, powstają większe klastery niż dla układu AuFe/TiO₂. Trochę inny przebieg ma natomiast wykres średniej wysokości bimetalicznych klasterów (rys. 9.3.5, ●). Dla układu FeAu/TiO₂, po preparatyce w temperaturze pokojowej klastery charakteryzują się

średnią wysokością 0,53 nm. W trakcie wygrzewania do temperatury 300°C wysokość klasterów rośnie do 0,6 nm, a dalszy wzrost temperatury wygrzewania powoduje spadek średniej wysokości bimetalicznych klasterów do wartości 0,5 nm. Podobny przebieg ma wykres średniej wysokości bimetalicznych klasterów AuFe/TiO₂ w zależności od temperatury wygrzewania (rys. 9.3.5 ■). Jednak w przypadku gdy prekursorem było żelazo, powstające w temperaturze pokojowej klasterki są niższe (0,4 nm), ich wysokość również rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, ale osiąga maksimum w wyższej temperaturze (550°C). Wygrzewanie w 700°C, również w układzie AuFe/TiO₂, prowadzi do spadku średniej wysokości bimetalicznych klasterów.



Rys. 9.3.5 Średnia wysokość klasterów Au - Fe dla różnej kolejności osadzania metali, w zależności od temperatury wygrzewania. Krzywa 1 (■) odpowiada układowi AuFe/TiO₂, natomiast krzywa 2 (●) FeAu/TiO₂.

Pomiary STM zostały uzupełnione pomiarami XPS, które rzucają pewne światło na skład bimetalicznych klasterów. Widma XPS, zamieszczone na rys. 9.3.6, przedstawiają widmo Fe 2p zmierzone dla układu AuFe/TiO₂(110) (a) oraz dla FeAu/TiO₂(110) (b). Widma były zbierane bezpośrednio po preparatyce w temperaturze pokojowej, a następnie po wygrzaniu przez 30 min w temperaturach z zakresu od 150°C do 700°C. Tak jak dla czystego Fe na TiO₂(110) (dokładny opis zawarty jest w rozdziale 8), widma zostały dopasowane pięcioma dubletami, z których trzy pierwsze odpowiadają żelazu metalicznemu (Fe⁰, BE = 706,7 eV), żelazu na drugim stopniu utlenienia (Fe²⁺, BE = 709,2 eV) oraz żelazu na trzecim stopniu utlenienia (Fe³⁺, BE = 711,2 eV). Dwie pozostałe składowe zostały przypisane satelitom „shake-up”, które są zawsze obserwowane są dla żelaza w formie utlenionej. W granicach błędu eksperymentalnego energie wiązania nie zależą od rodzaju układu ani od temperatury wygrzewania, natomiast wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zmienia się dla obu układów udział poszczególnych składowych w widmach.



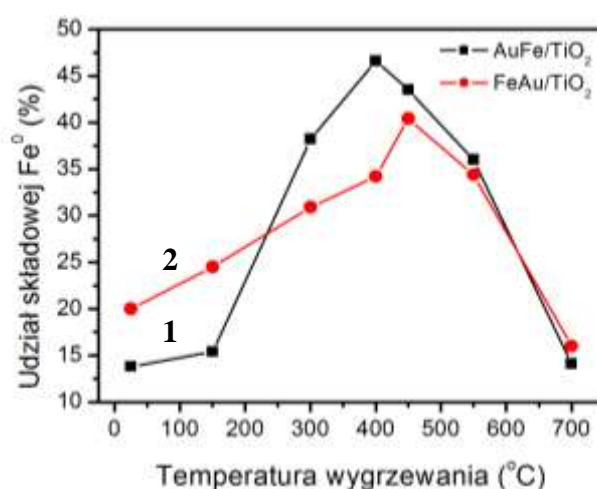
Rys. 9.3.6 Widma XPS regionu Fe 2p uzyskane dla układu AuFe/TiO₂(110) (a) oraz FeAu/TiO₂(110) (b), po preparatyce w temperaturze pokojowej i wygrzewaniu przez 30 min. w temperaturach 150°C, 400°C, 550°C i 700°C. Na wykresach zaznaczono od strony niskich energii: na czerwono dublet pochodzący od żelaza metalicznego Fe⁰, na niebiesko Fe²⁺ i na zielono Fe³⁺. Dwa pozostałe dublety (jasno niebieski i jasno zielony) to satelity „shake-up” związane z żelazem utlenionym.

Udziały poszczególnych składowych w widmach Fe 2p, w zależności od mierzonego układu (FeAu/TiO₂ i AuFe/TiO₂) i temperatury wygrzewania, zostały zebrane w tabeli 9.3.1, a na rys. 9.3.7 pokazane jest zachowanie składowej żelaza typu metalicznego Fe⁰, dla układu AuFe/TiO₂ (krzywa 1 ■) oraz układu FeAu/TiO₂ (krzywa 2 ●), w funkcji temperatury wygrzewania. Bezpośrednio po preparatyce, większy udział składowej metalicznej wykazuje układ FeAu/TiO₂ (20 %), podczas gdy w układzie AuFe/TiO₂ składowa Fe⁰ stanowi 15 %. Prostym wytłumaczeniem takiego zachowania jest preferencyjna nukleacja drugiego osadzanego metalu (w tym przypadku Fe) na metalu preadsorbowanym (na złocie). Ponieważ w układzie AuFe/TiO₂ deponowane żelazo znajduje się w bezpośrednim kontakcie z TiO₂, w widmie XPS dominuje Fe w formie tlenkowej. Układ FeAu/TiO₂ wykazuje wyższy udział składowej Fe⁰, ponieważ część żelaza adsorbuje się na złocie, co ogranicza bezpośredni kontakt z tlenkowym podłożem. W wyniku wygrzewania intensywność składowej metalicznej znacznie rośnie i osiąga maksimum w 400°C dla AuFe/TiO₂ oraz w 450°C dla układu FeAu/TiO₂. Powyżej tych temperatur udział składowej metalicznej maleje, co jest spowodowane rozpuszczaniem Fe w sieci TiO₂, jak to opisano w rozdziale 9.2.

Tabela 9.3.1

Udział składowych w widmie Fe 2p w zależności od temperatury wygrzewania dla układu AuFe/TiO₂(110) oraz FeAu/TiO₂(110).

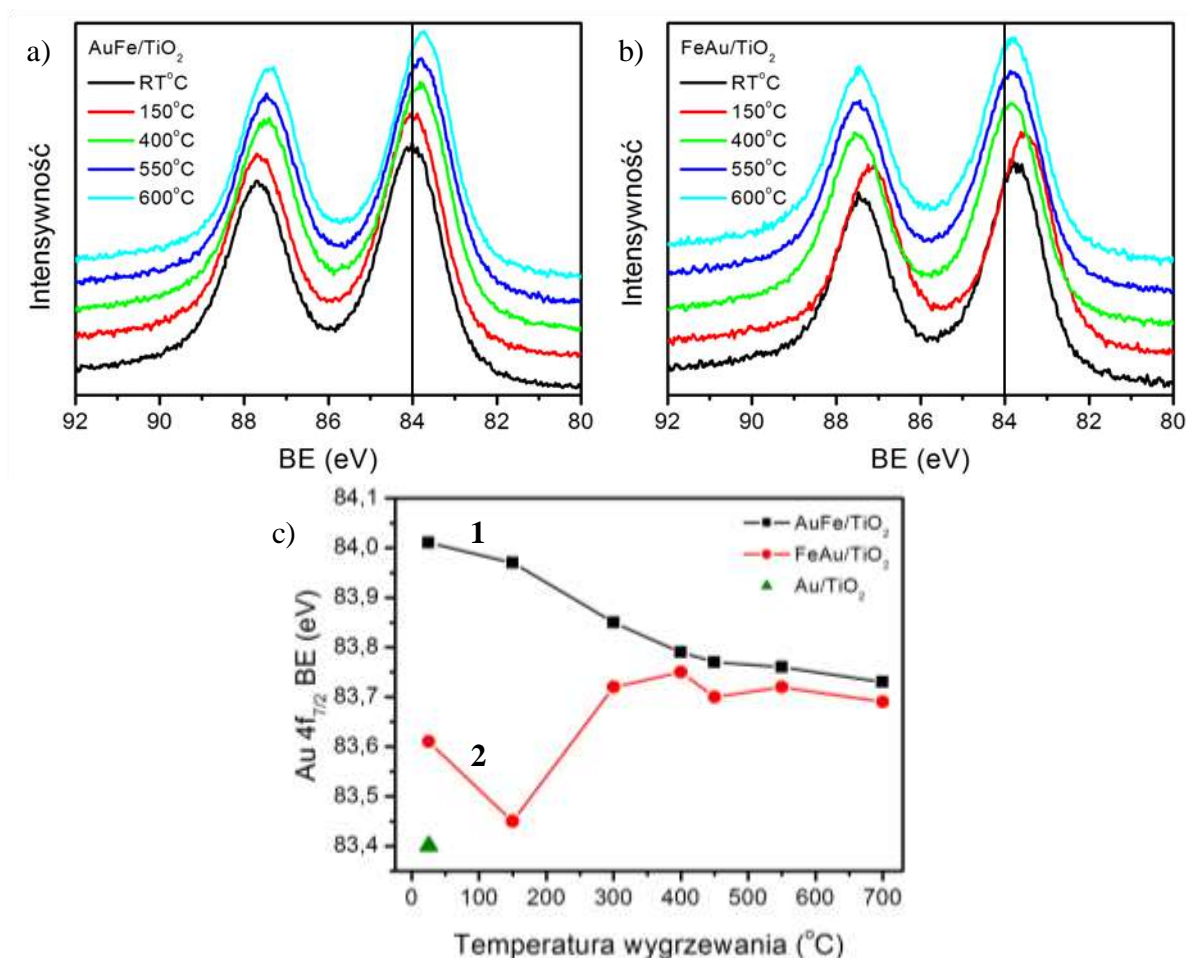
Temperatura wygrzewania (°C)	AuFe/TiO ₂			FeAu/TiO ₂		
	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Fe ⁰ (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)
RT (1 metal)	18,3	18,3	18,3	-	-	-
RT (2 metale)	13,8	13,8	13,8	20,0	56,7	23,3
150	15,4	15,4	15,4	24,5	52,4	23,1
300	38,2	38,2	38,2	30,9	48,8	20,3
400	46,6	46,6	46,6	34,2	43,1	22,7
450	43,5	43,5	43,5	40,4	39,6	20,0
550	36,0	36,0	36,0	34,4	47,6	18,0
700	14,1	14,1	14,1	16,0	63,2	20,8



Rys. 9.3.7 Udział składowej metalicznej żelaza w widmie XPS dla układu AuFe/TiO₂(110) (krzywa 1, ■) oraz FeAu/TiO₂(110) (krzywa 2, ●) w zależności od temperatury wygrzewania.

Dla obu układów zbadano również zachowanie linii 4f złota, bezpośrednio po preparatyce w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury wygrzewania, a widma XPS zebrane są na rys. 9.3.8 a) i b). Wykres zamieszczony na rys. 9.3.8 c) przedstawia zmiany energii wiązania linii Au 4f_{7/2} dla obydwu układów w zależności od temperatury wygrzewania: AuFe/TiO₂(110) - krzywa 1 (■) i FeAu/TiO₂(110) - krzywa 2 (●). Dodatkowo, na zielono (▲), zaznaczona jest energia wiązania dla 0,25 Å złota naparowanego w temperaturze pokojowej na powierzchnię TiO₂. W przypadku czystego złota osadzonego na powierzchni rutyłu energia wiązania wynosi 83,4 eV, a dodanie żelaza powoduje przesunięcie o 0,2 eV w kierunku wyższych energii wiązania. Po wygrzewaniu układu FeAu/TiO₂ w temperaturze 150°C energia wiązania maleje i osiąga wartość zbliżoną do energii wiązania czystego złota. Wygrzewanie w temperaturach 300°C powoduje wzrost energii wiązania do

wartości 83,7 eV, podczas gdy dalszy wzrost temperatury do 700°C nie wywołuje znaczących zmian w energii wiązania linii Au 4f.



Rys. 9.3.8 Widma XPS regionu Au 4f uzyskane dla układu a) AuFe/TiO₂(110) oraz b) FeAu/TiO₂(110) po preparatyce w temperaturze pokojowej i wygrzewaniu przez 30 min w temperaturach 150°C, 400°C, 450°C i 700°C. c) Energia wiązania Au 4f_{7/2} dla układu AuFe/TiO₂(110) (krzywa 1 - ■) i FeAu/TiO₂(110) (krzywa 2 - ●) w zależności od temperatury wygrzewania, oraz dla 0,25 Å Au/TiO₂ (▲).

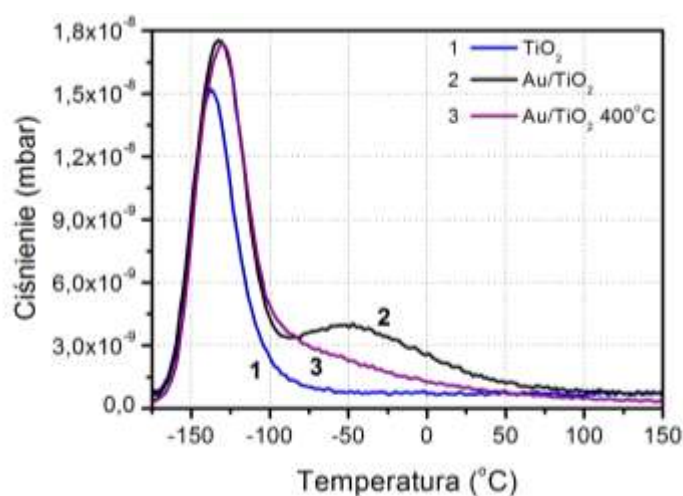
Dla układu AuFe/TiO₂, gdzie złoto było osadzone na preadsorbowanym żelazie, energia wiązania Au 4f wynosi 84 eV, tak samo jak dla złota litego. Wzrost temperatury wygrzewania powoduje spadek energii wiązania złota. W przypadku obu układów energia wiązania złota osiąga zbliżoną wartość powyżej 300°C, co może oznaczać, że powyżej tej temperatury, niezależnie od kolejności nanoszenia, w obu przypadkach klasterzy stają się bardzo podobne. Mało prawdopodobna wydaje się być całkowita separacja złota i żelaza, ponieważ w takim przypadku można by spodziewać się energii wiązania Au 4f zbliżonej do wartości uzyskanej dla czystego złota naporowanego na powierzchnię TiO₂. Innym wytłumaczeniem obserwowanych wartości BE może być tworzenie się stopu złoto-żelazo. Naitabdi et al. [140] raportowali powstawanie stopu w układach Au_xFe_{1-x} osadzonych na

powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, ale dopiero po wygrzaniu w temperaturze $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$. Najbardziej prawdopodobne wydaje się jednak w obu przypadkach tworzenie układu „core-shell” z żelaznym rdzeniem i złotą otoczką, ponieważ w układach zawierających złoto i żelazo w wyniku wygrzewania złoto wykazuje tendencję do segregacji powierzchniowej [150]. Natomiast różnice widoczne w niższych temperaturach mogą być związane z przesunięciem orbitali d , które jak wynika z teorii jest różne dla Fe adsorbowanego na Au oraz dla Au adsorbowanego na Fe [62] (dokładny opis w rozdziale 2.3).

10. Badania temperaturowo programowanej desorpcji (TPD)

W niniejszym rozdziale opisane zostaną badania modelowych katalizatorów przeprowadzone techniką temperaturowo programowanej desorpcji (TPD) z zastosowaniem CO jako sondy. W celu określenia wpływu morfologii badanych układów na zdolność adsorpcji cząsteczek CO, wykonane zostały pomiary na czystym podłożu $\text{TiO}_2(110)$, na monometalicznych klasterach Au/TiO_2 i Fe/TiO_2 oraz na układach bimetalicznych różniących się kolejnością naparowywania metali (FeAu/TiO_2 i AuFe/TiO_2). Analizowano również wpływ wygrzewania w temperaturze 400°C na adsorpcję CO.

We wszystkich opisanych eksperymentach adsorpcja CO prowadzona była przez 100 s w temperaturze -173°C , przy ciśnieniu parcjnym CO $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar, co odpowiada ekspozycji 1 L (1 langmuir - $1 \text{ L} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar·s). Widma TPD pokazują zmiany ciśnienia parcjnego CO nad powierzchnią próbki, w czasie grzania do temperatury 150°C z prędkością $1,5^\circ\text{C/s}$. Na widmach TPD pokazano wyniki pierwszego cyklu desorpcji (o ile nie zaznaczono inaczej) wykonanego na danej próbce po jej syntezie.

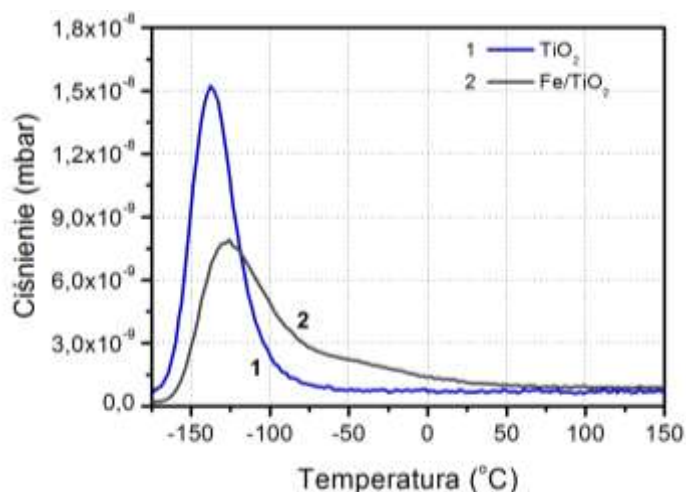


Rys. 10.1 Profil desorpcji CO z czystego $\text{TiO}_2(110)$ (krzywa 1, —), z $0,25 \text{ \AA}$ Au/TiO_2 (krzywa 2, —) oraz z $0,25 \text{ \AA}$ Au/TiO_2 wygrzanego przez 30 min w 400°C (krzywa 3, —).

Rys. 10.1 przedstawia profil desorpcji CO z czystej powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ (krzywa 1, —). Profil ma jedno maksimum w temperaturze -135°C . Dla próbki zawierającej $0,25 \text{ \AA}$ złota osadzonego w temperaturze pokojowej, na profilu desorpcji (rys. 10.1 krzywa 2, —) widoczny jest dodatkowe, szerokie maksimum w temperaturze około -50°C . Odpowiada ono desorpcji CO z nanocząstek Au. Jak wynika z pomiarów STM (por. rys. 7.2.3) desorpcja, zachodzi w tym przypadku z klasterów o średniej średnicy $2,5 \text{ nm}$. Niskotemperaturowe

maksimum w temperaturze około -130°C jest wynikiem desorpcji CO z podłoża. Pomimo tego, że część powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ ($\sim 15\%$) przykryta jest złotem, nie obserwuje się spadku desorpcji CO z podłoża. Fakt ten można tłumaczyć na trzy sposoby. Po pierwsze, może być wynikiem tego, że tlenek węgla zajmuje inne miejsca adsorpcyjne na powierzchni niż te zajęte wcześniej przez klastery/atomy złota. Z pomiarów STM wynika, że złoto nukleuje na wakacjach tlenowych oraz dekoruje krawędzie tarasów TiO_2 (por. rys. 7.2.1), co by sugerowało, że CO adsorbuje się na niezdefektowanej powierzchni TiO_2 . Po drugie, obecność złota na powierzchni może modyfikować TiO_2 w taki sposób, że lokalnie adsorbuje się na nim więcej tlenku węgla. Po trzecie, donoszono, że desorpcja CO ze stosunkowo dużych powierzchni klastery złota, podobnie jak desorpcja z TiO_2 występuje w temperaturach z zakresu od -130°C do -140°C . Fakt ten opisany był szczegółowo przez Zhao et al. [62] dla adsorpcji tlenku węgla w układzie $\text{Au/TiO}_2/\text{Ru}(0001)$. Desorpcja CO w zakresie niskich temperatur raportowana była również przez Lemire'a et al. [151] dla złota osadzonego na $\text{FeO}(111)$ oraz przez Nowitzki'ego et al. [152] dla złota osadzonego na graficie.

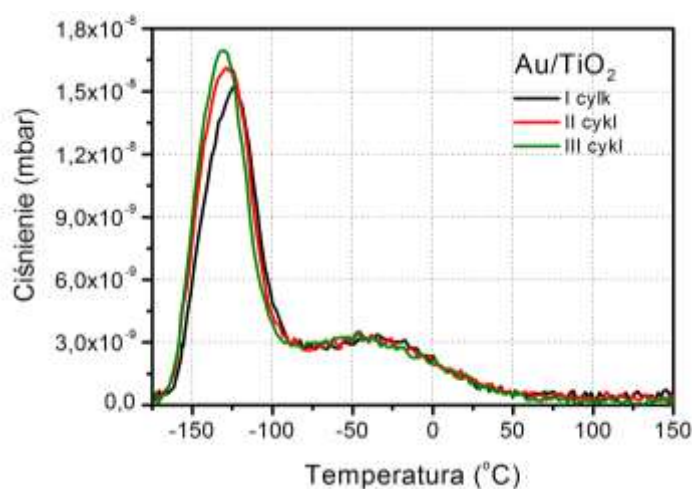
W przypadku, gdy CO adsorbowane było na powierzchni Au/TiO_2 wygrzanej w 400°C przez 30 min, profil desorpcji CO (rys. 10.1 krzywa 3, —) różni się znacząco od profilu uzyskanego przed wygrzewaniem (rys. 10.1 krzywa 2, —). Wygrzewanie prowadzi do spadku intensywności wysokotemperaturowego (-50°C) piku desorpcyjnego, podczas gdy intensywność głównego piku (-130°C) pozostaje niezmienną. W wyniku koalescencji nanocząstek złota po wygrzewaniu, rośnie znacząco średnia średnica klastery złota, co powoduje zmniejszenie udziału desorpcji CO z nanocząstek Au.



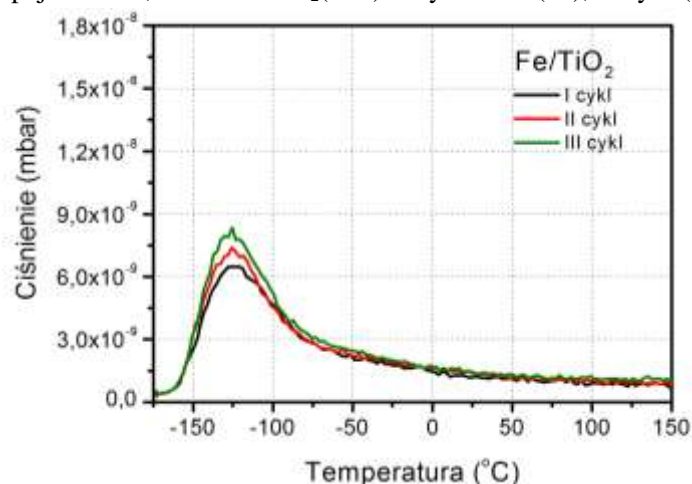
Rys. 10.2 Profil desorpcji CO z czystego $\text{TiO}_2(110)$ (krzywa 1, —), z $0,2 \text{ \AA}$ $\text{Fe/TiO}_2(110)$ (krzywa 2, —).

W przeciwieństwie do złota, żelazo na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ tworzy małe klastery rozproszone na tarasach (rys. 8.1.1). Duża ilość silnie zdyspergowanego żelaza blokuje centra

adsorpcji CO na powierzchni TiO_2 , co wiąże się ze znacznym spadkiem intensywności desorpcji w temperaturze -140°C (rys. 10.2 krzywa, —), ale znacząco zwiększa się sygnał między -100°C a 0°C . W tym zakresie temperatur następuje desorpcja CO z klasterów żelaza.



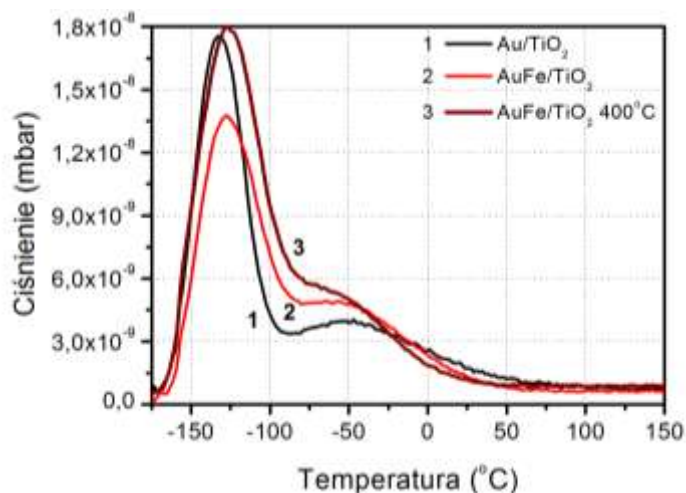
Rys. 10.3 Profile desorpcji CO z $0,25 \text{ \AA}$ $\text{Au/TiO}_2(110)$: I cykl TPD (—), II cykl (—) oraz III cykl (—).



Rys. 10.4 Profile desorpcji CO z $0,2 \text{ \AA}$ $\text{Fe/TiO}_2(110)$: I cykl (—), II cykl (—), III cykl TPD (—).

Na rys. 10.3 zebrane są krzywe kolejnych trzech cykli desorpcji CO z powierzchni $\text{TiO}_2(110)$, na której w temperaturze pokojowej osadzono $0,25 \text{ \AA}$ Au. Krzywa czarna (—) odpowiada pierwszemu profilowi desorpcji CO, uzyskanemu dla danej próbki zaraz po jej przygotowaniu, krzywa czerwona (—) i zielona (—) przedstawiają profile TPD odpowiednio po drugim i trzecim cyklu adsorpcji/desorpcji tlenku węgla. W kolejnych cyklach TPD profil desorpcji CO zmienia się już nieznacznie. Widoczny jest niewielki wzrost maksimum desorpcji CO z podłoża oraz jego przesunięcie o około 5°C w kierunku niższych temperatur. Przymuszczalnie tego przyczyną jest zmniejszenie się liczby pojedynczych atomów złota i najmniejszych klasterów złota słabo związanych z powierzchnią $\text{TiO}_2(110)$, które w wyniku podniesienia temperatury do 150°C dyfundują po powierzchni i łączą się z większymi, bardziej stabilnymi klasterami. Maksimum desorpcji CO z większych klasterów złota

występujące w temperaturze -50°C nie zmienia się w kolejnych cyklach TPD sugerując stabilność istniejących klastrów Au. Podobne wnioski wynikają z analizy profili desorpcji CO z $0,2 \text{ \AA}$ Fe/TiO₂(110) zebranych w trzech kolejnych cyklach TPD przedstawionych na rys. 10.4. W wyniku wygrzania układu do 150°C , słabiej związane klasterki Fe łączą się w większe, odsłaniając powierzchnię TiO₂, w wyniku czego w kolejnych cyklach adsorbuje się na niej więcej CO.

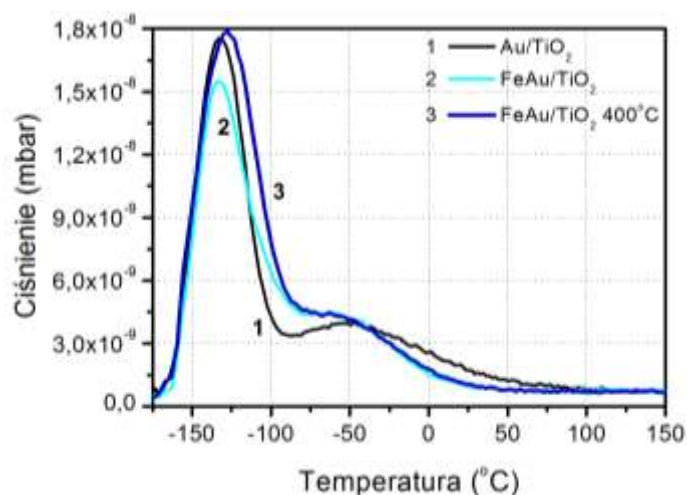


Rys. 10.5 Profil desorpcji CO z $0,25 \text{ \AA}$ Au/TiO₂(110) (krzywa 1, —), z $0,25 \text{ \AA}$ Au na $0,2 \text{ \AA}$ Fe/TiO₂ (krzywa 2, —) oraz z Au na Fe/TiO₂ wygrzanego przez 30 min w 400°C (krzywa 3, —).

Z punktu widzenia celów niniejszej pracy najważniejsze są wyniki eksperymentów TPD uzyskanych dla układów bimetalicznych, w zależności od kolejności osadzania metali. Pokrycie $0,2 \text{ \AA}$ preadsorbowanego żelaza przez $0,25 \text{ \AA}$ złota, prowadzi do powstania silnie rozproszonego układu klastrów na powierzchni TiO₂(110) (obraz STM rys. 9.3.1 d), co powoduje słabszą adsorpcję CO na podłożu w wyniku blokady miejsc adsorpcyjnych (rys. 10.5 krzywa 2, —). Jednocześnie widoczny jest wzrost desorpcji CO w temperaturach z zakresu od -110°C do -50°C . Krzywe desorpcyjne dla Au/TiO₂ i dla AuFe/TiO₂ są do siebie podobne w zakresie wysokich temperatur, ponieważ w obydwu analizowanych przypadkach na badanych powierzchniach znajdują się małe klasterki złota. Wygrzewanie układu AuFe/TiO₂ w temperaturze 400°C przez 30 min prowadzi do koalescencji klastrów, co na widmie TPD przejawia się wzrostem intensywności pików desorpcji CO w temperaturze -140°C (rys. 10.5 krzywa 3, —). Maksimum to można przypisać desorpcji CO z powstających większych klastrów Au oraz desorpcji CO z odsłoniętej powierzchni TiO₂. Dodatkowo widoczny jest wzrost desorpcji CO z nanocząstek żelaza w temperaturach z zakresu od -110°C do 0°C , co może sugerować segregację złota i żelaza w czasie wygrzewania.

W układzie FeAu/TiO₂(110), adsorpcja $0,2 \text{ \AA}$ Fe na preadsorbowanym Au ($0,25 \text{ \AA}$) blokuje miejsca adsorpcyjne na małych klastrach złota. Maksimum desorpcji

wysokotemperaturowej przesuwa się o około 30°C w stronę niższych temperatur (rys. 10.6 krzywa 2, —). W temperaturach z zakresu od -110°C do -50°C widoczny jest wzrost desorpcji CO z żelaza. W przypadku gdy prekursorem jest złoto, powstające klasterki są średnio o 1 nm większe od klasterów gdy prekursorem było żelazo. Z tego względu, większa powierzchnia TiO₂ pozostaje odsłonięta (dostępna do adsorpcji), a w czasie eksperymentu TPD adsorbują się na niej więcej CO, przez co maksimum desorpcji przy -140°C jest wyższe.

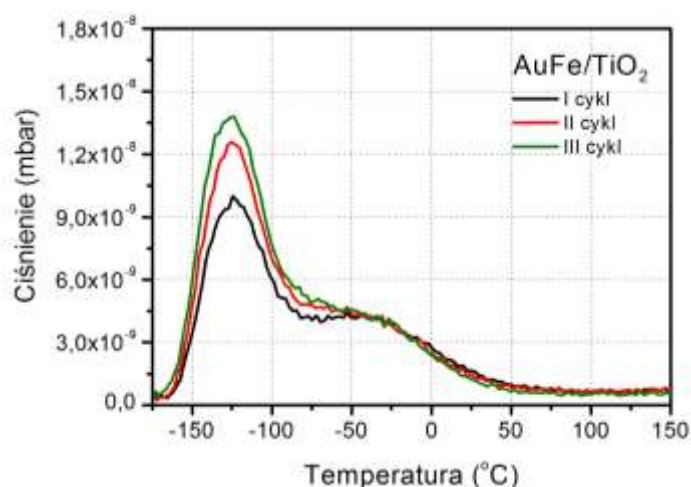


Rys. 10.6 Profil desorpcji CO z 0,25 Å Au/TiO₂(110) (krzywa 1, —), z 0,2 Å Fe na 0,25 Å Au/TiO₂ (krzywa 2, —) oraz z Fe na Au/TiO₂ po wygrzaniu przez 30 min w 400°C (krzywa 3, —).

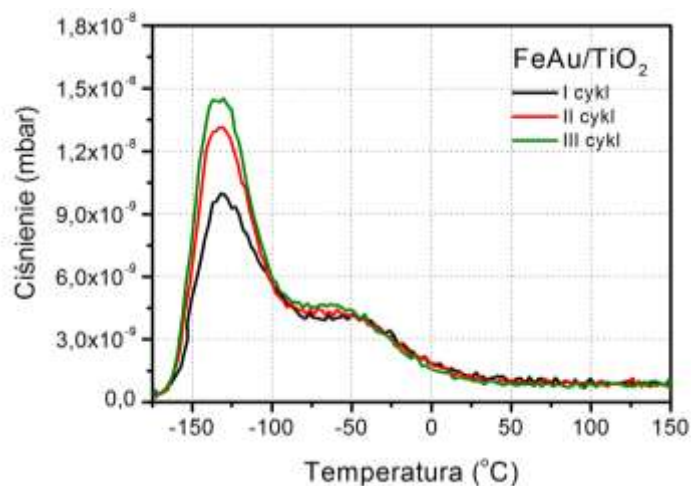
Wygrzewanie układu FeAu/TiO₂(110) (rys. 10.6 krzywa 3, —) przez 30 min w temperaturze 400°C, podobnie jak wygrzewanie układu AuFe/TiO₂(110) (rys. 10.5 krzywa 3, —), prowadzi w analizowanych przypadkach do wzrostu desorpcji CO w temperaturze -140°C. Efekt ten jest wynikiem desorpcji CO z większych klasterów Au oraz desorpcji CO z odsłanianej powierzchni TiO₂(110). Dodatkowo widoczny jest niewielki wzrost desorpcji CO w temperaturach z zakresu od -110°C do -50°C, szczególnie w układzie AuFe/TiO₂(110).

Rys. 10.7 przedstawia trzy kolejne cykle desorpcji CO z powierzchni TiO₂(110), na której w temperaturze pokojowej osadzono 0,2 Å Fe a następnie przykryto je 0,25 Å Au, a na rys. 10.8 znajdują się profile desorpcji CO z układu FeAu/TiO₂(110) dla trzech następujących po sobie cykli TPD. Krzywe czarne (—) to pierwsze profile desorpcji CO uzyskane dla obu układów zaraz po ich przygotowaniu, krzywe czerwona (—) i zielona (—) to profile TPD po drugim i trzecim cyklu adsorpcji tlenku węgla. Dla obu układów, w kolejnych cyklach TPD widoczne są zmiany profilu desorpcji CO polegające na wzroście intensywności z podłoża, czego powodem jest zmniejszenie się liczby pojedynczych atomów złota i żelaza słabo związanych z powierzchnią TiO₂(110), które w wyniku podgrzania do 150°C dyfundują po powierzchni i łączą się z większymi klasterami. W badanych układach stabilne są klasterki,

z których desorpcja zachodzi w temperaturze około -50°C , ponieważ w tym zakresie temperatur profil desorpcji CO nie zmienia się w kolejnych cyklach TPD.



Rys. 10.7 Profil desorpcji CO z $0,25 \text{ \AA}$ Au na $0,2 \text{ \AA}$ Fe/ $\text{TiO}_2(110)$: I cykl TPD (—), II cykl TPD (—), III cykl TPD (—).



Rys. 10.8 Profil desorpcji CO z $0,2 \text{ \AA}$ Fe na $0,25 \text{ \AA}$ Au/ $\text{TiO}_2(110)$: I cykl TPD (—), II cykl TPD (—), III cykl TPD (—).

Niezależnie od kolejności preparatyki, wprowadzenie żelaza do układu Au/TiO_2 powoduje znaczny wzrost ilości zaadsorbowanego CO. Poza tym dodatek Fe stabilizuje adsorpcję tlenku węgla nawet po wygrzewaniu w 400°C , podczas gdy wygrzewanie samego złota na TiO_2 skutkuje niemal całkowitym zanikiem desorpcji CO w temperaturach z zakresu -60°C - 50°C . Należy więc oczekiwać, że dodatek Fe może mieć pozytywny wpływ na właściwości katalityczne katalizatorów rzeczywistych.

11. Podsumowanie

Głównym celem niniejszej pracy było określenie relacji pomiędzy składem i strukturą a potencjalnymi właściwościami katalizatorów metalicznych, w których jako nośniki zastosowana została powierzchnia monokrystalicznego rutylu $\text{TiO}_2(110)$. Jako katalizator zaproponowany zostały układ bimetaliczny zawierający nanocząstki złota i żelaza. W szczególności badane były efekty synergiczne i efekty promotora związane z obecnością w układzie drugiego metalu.

Wstępem do analizy układów bimetalicznych były badania nukleacji i wzrostu czystego złota i żelaza na powierzchni rutylu oraz ich stabilności temperaturowej pod wpływem wygrzewania do temperatury 600°C . Eksperymenty pokazały, że złoto nukleuje preferencyjnie na brzegach stopni TiO_2 oraz na defektach punktowych znajdujących się na tarasach, natomiast nanocząstki żelaza pokrywają równomiernie całą powierzchnię TiO_2 . Powstające klaster Fe są małe i silnie zdyspergowane oraz charakteryzują się małym rozkładem wysokości. Dla nominalnego pokrycia powierzchni złotem mniejszego niż 0,065 ML obserwowany jest wzrost quasi-dwuwymiarowy, w którym klaster charakteryzują się wysokością 1 - 2 ML. Po przekroczeniu pokrycia 0,065 ML, zaczyna się faza wzrostu, charakteryzująca się powstawaniem trójwymiarowych hemisferycznych klasterów. W związku z różnicami w sposobie nukleacji i typie wzrostu obu metali, powstające w temperaturze pokojowej klaster Fe są od 1,5 do 2 razy mniejsze niż klaster Au powstające w tych samych warunkach.

Z pomiarów XPS wynika, że żelazo na powierzchni TiO_2 występuje w formie metalicznej, Fe^0 , i utlenionej: Fe^{2+} , Fe^{3+} . W wyniku silnego oddziaływania Fe-O, tlen z podłoża utlenia żelazo już w temperaturze pokojowej. Na drugim stopniu utlenienia występuje żelazo znajdujące się w granicy międzyfazowej z TiO_2 , natomiast Fe^{3+} to żelazo rozpuszczone w sieci TiO_2 .

Wygrzanie układu Fe/ TiO_2 w temperaturze 100°C nie wpływa na wielkość klasterów żelaza. Natomiast po wygrzaniu w 200°C średnica klasterów Fe rośnie o 12% - 20% w stosunku do średnicy klasterów powstających w temperaturze pokojowej. W czasie wygrzewania do temperatury 400°C obserwowany jest wzrost intensywności składowej Fe^0 i spadek składowej Fe^{2+} . Jest to związane z aglomeracją klasterów żelaza. Wygrzewanie w temperaturze 600°C prowadzi do częściowej enkapsulacji żelaza w TiO_2 .

Istotnym elementem badań było sprawdzenie wpływu ilości preadsorbowanego żelaza na wielkość powstających bimetalicznych klasterów Au - Fe oraz na ich stabilność temperaturową. Naparowanie 0,2 Å Au na klin żelaza o grubości od 0 do 0,65 Å skutkuje systematycznym wzrostem średniej średnicy klasterów o 0,7 nm, w stosunku do średnicy klasterów samego żelaza. W przypadku nominalnych grubości żelaza z zakresu 0 - 0,15 Å, po doparowaniu 0,2 Å Au gęstość powstających klasterów Au - Fe jest większa niż w przypadku czystego Fe. Wzrost gęstości klasterów po doparowaniu Au oznacza, że część złota tworzy na powierzchni TiO₂ osobne klastery. Prawdopodobnie najmniejsze, mocno utlenione nanocząstki żelaza nie stanowią centrum nukleacji dla złota. Dla wystarczająco dużych lub wysokich klasterów promotora, dodanie złota prowadzi do dwuwymiarowych struktur typu „core-shell” złożonych z żelaznego rdzenia i złotej otoczki. Dla żelaza preadsorbowanego w ilości 0,2 Å - 0,25 Å, po doparowaniu złota powierzchniowa gęstość klasterów nie zmienia się, ponieważ na powierzchni jest wystarczająco dużo klasterów żelaza o odpowiedniej wielkości, które stanowią centrum nukleacji dla całego doparowanego złota. Natomiast jeśli żelazo preadsorbowane jest w ilości większej niż 0,25 Å, po doparowaniu złota gęstość bimetalicznych klasterów maleje, co oznacza, że na powierzchni powstają trójwymiarowe klastery Au - Fe o zróżnicowanej morfologii, a część z nich łączy ze sobą. Wzrost odbywa się prawdopodobnie w wyniku procesu koalescencji, w którym złoto odgrywa rolę czynnika łączącego kilka mniejszych klasterów preadsorbowanego żelaza

Z analizy widm XPS wynika, że naparowanie złota na Fe/TiO₂(110) powoduje zmniejszenie intensywności sygnału pochodzącego od metalicznego Fe oraz wzrost sygnału od Fe²⁺. Jest to spowodowane transferem elektronów w kierunku złota, przez co żelazo metaliczne utlenia się do Fe²⁺. Energia wiązania Au 4f słabo zależy od ilości preadsorbowanego żelaza i zmienia się w zakresie od 84 eV do 83,9 eV.

Wygrzewanie układu Fe/TiO₂ + Au w temperaturze 200°C prowadzi do wzrostu średniej średnicy bimetalicznych klasterów o ~13% i zmniejszenia się ich powierzchniowej gęstości. W wyniku wygrzewania w 400°C następuje częściowe rozdzielanie żelaza i złota, natomiast po wygrzewaniu w 600°C na powierzchni TiO₂ widoczne są rzędy enkapsulowanego żelaza. Niezależnie od grubości naniesionego żelaza, wygrzewanie do temperatury 400°C powoduje wzrost intensywności składowej Fe⁰ i spadek Fe²⁺. Jest to związane z aglomeracją bimetalicznych klasterów. Po wygrzewaniu w temperaturze wyższej niż 400°C intensywności składowej Fe⁰ maleje.

Z analizy obrazów STM zmierzonych w funkcji temperatury wygrzewania aż do 600°C wynika, że zarówno najmniejsza badana ilość żelaza (0,05 Å), jak i największa

(0,65 Å), nie powoduje stabilizacji klastrów złota na powierzchni TiO_2 . Najbardziej stabilny układ żelaza ze złotem na powierzchni $\text{TiO}_2(110)$ tworzy żelazo w ilości 0,2 - 0,3 Å. Dla ilości żelaza z tego zakresu wykonane zostały pomiary STM i XPS układu bimetalicznego Au - Fe w zależności od kolejności osadzania metali. W przypadku, gdy Fe było prekursorem, w temperaturze pokojowej uzyskana została trzy razy wyższa gęstość klastrów niż w sytuacji, gdy jako pierwsze nanoszone było złoto. Średnia średnica klastrów wynosiła 2,2 nm dla układu $\text{AuFe/TiO}_2(110)$ oraz 3,4 nm dla układu $\text{FeAu/TiO}_2(110)$. W układzie FeAu/TiO_2 wygrzewanie prowadzi do zmniejszenia ilości klastrów w wyniku aglomeracji złota i rozpuszczania się Fe w sieci TiO_2 , natomiast w układzie AuFe/TiO_2 wpływ wygrzewania na liczbę klastrów jest niewielki i złoto „przykryte” żelazem tworzy stabilny system aż do temperatury 450°C.

Z analizy XPS wynika, że w obu układach Au uzyskuje podobny stan elektronowy po wygrzewaniu powyżej 300°C. Różnice w energii wiązania, widoczne w niższych temperaturach, mogą być związane z przesunięciem orbitali d , które, jak wynika z teorii, jest różne dla Fe adsorbowanego na Au i Au adsorbowanego na Fe.

Pracę wieńczą badania wyselekcjonowanych modelowych katalizatorów przeprowadzone techniką temperaturowo programowanej desorpcji (TPD) z zastosowaniem CO jako sondy. Niezależnie od kolejności preparatyki, wprowadzenie żelaza do układu Au/TiO_2 powoduje znaczny wzrost ilości zaadsorbowanego CO. Dodatek Fe stabilizuje adsorpcję tlenku węgla nawet po wygrzewaniu w 400°C, podczas gdy wygrzewanie samego złota na TiO_2 skutkuje niemal całkowitym zanikiem desorpcji CO w temperaturach z zakresu -60°C - 50°C. Pokazano więc, że dodatek Fe może mieć pozytywny wpływ na właściwości katalityczne bimetalicznych katalizatorów rzeczywistych.

12. Bibliografia

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C, *Chemistry Letters* 2 (1987) 405
- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 301-309
- [3] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, *Catalysis Letters* 44 (1997) 83-87
- [4] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *Journal of Catalysis* 178 (1998) 566-575
- [5] A. Ueda, M. Haruta, Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons over gold catalysts, *Gold Bulletin* 32 (1999) 3-11
- [6] E. Seker, E. Gulari, R. H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, NO reduction by urea under lean conditions over alumina supported catalysts, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 183-192
- [7] M. Haruta, Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, *CATTECH* 6 (2002) 102-115
- [8] J. A. Rodriguez, M. Perez, T. Jirsak, J. Evans, J. Hrbek, L. Gonzalez, Activation of Au nanoparticles on oxide surfaces: reaction of SO₂ with Au/MgO(100), *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 526-532
- [9] Z. Hao, D. Cheng, Y. Liang, Supported gold catalysts used for ozone decomposition and simultaneous elimination of ozone and carbon monoxide at ambient temperature, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 217-222
- [10] W. D. Provine, P. L. Mills, J. J. Lerou, Discovering the role of Au and KOAc in the catalysis of vinyl acetate synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis* 101 (1996) 191-200
- [11] G. J. Hutchings, Catalysis: a gold future, *Gold Bulletin* 29 (1996) 123-130
- [12] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst, *Chemical Communications* 18 (2002) 2058-2059
- [13] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts, *Catalysis Today* 72 (2002) 51-57
- [14] B. A. A. Silberova, G. Mul, M. Makkee, J. A. Moulijn, DRIFTS study of the water-gas shift reaction over Au/Fe₂O₃, *Journal of Catalysis* 243 (2006) 171-182
- [15] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalysts for water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 121-130
- [16] D. Buso, M. Post, C. Cantalini, P. Mulvaney, A. Martucci, Gold nanoparticle-doped TiO₂ semiconductor thin films: gas sensing properties, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 3843-3849
- [17] G. G. Neri, A. Bonavita, C. Milone, S. Galvagno, Role of the Au oxidation state in the CO sensing mechanism of Au/iron oxide-based gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) 402-408
- [18] M. Haruta, M. Date, Advances in the catalysis of Au nanoparticles, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 427-437
- [19] M. Chen, D. W. Goodman, Structure-activity relationships in supported Au catalysts, *Catalysis Today* 111 (2006) 22-33

- [20] S. Laursen, S. Linic, Oxidation catalysis by oxide-supported Au nanostructures: The role of supports and the effect of external conditions, *Physical Review Letters* 97 (2006) 026101 1-4
- [21] J. Guzman, B. C. Gates, Catalysis by supported gold: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of gold, *Journal of American Chemical Society* 126 (2004) 2672-2673
- [22] B. K. Min, A. R. Alemozafar, D. Pinnaduwege, X. Deng, C. M. Friend, Efficient CO oxidation at low temperature on Au(111) *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 19833-19838
- [23] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, Surface electronic and reactivity of transition and noble metals, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (1997) 421-429
- [24] L. Guzzi, Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity, *Catalysis Today* 101 (2005) 53-64
- [25] I. Langmuir, Part II.-"Heterogeneous reactions". Chemical reactions on surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 17 (1922) 607-620
- [26] O. Beeck, Catalysis-a challenge to the physicist (As exemplified by the hydrogenation of ethylene over metal catalysts) *Reviews of Modern Physics* 17 (1945) 61-71
- [27] C. B. Duke, The birth and evolution of surface science: Child of the union of science and technology, *PNAS* 100 (2003) 7 3861
- [28] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, Auger Electron Spectroscopy of fcc metal surfaces, *Journal of Applied Physics* 39 (1968) 2425-2432
- [29] G. A Somorjai, The surface science and heterogeneous catalysis, Lawrence Berkeley National Laboratory (1980)
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence, *Reviews of Modern Physics*, 59 (1987) 615-625
- [31] B. J. McIntyre, M. B. Salmeron, G. A. Somorjai, A scanning tunneling microscope that operates at high pressures and at high temperatures (430 K) and during catalytic reactions, *Catalysis Letters* 14 (1992) 263
- [32] M. Salmeron, R. Schlögl, Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology, *Surface Science Reports* 63 (2008) 169-199
- [33] B. Hammer, J. K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts, *Advances in Catalysis* 45 (2000) 71-129
- [34] B. C. Gates, Models of metal catalysts: beyond single crystals, *Topics in Catalysis* 14 (2001) 173-180
- [35] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 37 (1972) 238
- [36] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582
- [37] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1689-1695
- [38] C. McCullagh, J. M. C. Robertson, D. W. Bahnemann, P. K. J. Robertson, The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review, *Research on Chemical Intermediates*, 33 (2007) 359-375
- [39] J. T. Yates Jr., Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry, *Surface Science* 603 (2009) 1605-1612
- [40] <http://www.pilkingtonselfcleaningglass.co.uk/>
- [41] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229

- [42] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, First-principles calculations of the energetic of stoichiometric TiO₂ surfaces, *Physical Review B* 49 (1994) 16721-16727
- [43] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E. K. Vestergaard, E. Wahlstrom, M. D. Rasmussen, P. Thostrup, L. M. Molina, E. Legsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Oxygen vacancies on TiO₂(110) and their interaction with H₂O and O₂: A combined high-resolution STM and DFT study, *Surface Science* 598 (2005) 226-245
- [44] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, Intrinsic defects on a TiO₂(110) (1×1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study, *Surface Science* 411 (1998) 137-153
- [45] S. C. Li, Z. Zhang, D. Sheppard, B. D. Kay, J. M. White, Y. Du, I. Lyubinetsky, G. Henkelman, Z. Dohnálek, Intrinsic diffusion of hydrogen on rutile TiO₂(110), *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 9080-9088
- [46] G. Teobaldi, W. A. Hofer, O. Bikondoa, C. L. Pang, G. Cabailh, G. Thornton, Modelling STM images of TiO₂(110) from first-principles: Defects, water adsorption and dissociation products, *Chemical Physics Letters* 437 (2007) 73-78
- [47] A. C. Papageorgiou, N. S. Beglitis, C. L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailh, Q. Chen, A. J. Fisher, W. A. Hofer, G. Thornton, Electron traps and their effect on the surface chemistry of TiO₂(110), *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 107 (2010) 2391-2396
- [48] D. Pillay, G. S. Hwang, Growth and structure of small gold particles on rutile TiO₂(110), *Physical Review B* 72 (2005) 205422
- [49] S. C. Parker, A. W. Grant, V. A. Bondzie, C. T. Campbell, Island growth kinetics during the vapor deposition of gold onto TiO₂(110), *Surface Science* 441 (1999) 10-20
- [50] C. T. Campbell, Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties, *Surface Science Reports* 27 (1997) 1-111
- [51] W. T. Wallace, B. K. Min, D. W. Goodman, The nucleation, growth, and stability of oxide-supported metal clusters, *Topics in Catalysis* 34 (2005) 17-30
- [52] A. Kolmakov, D. W. Goodman, In situ scanning tunneling microscopy of individual supported metal clusters at reactive gas pressures from 10⁻⁸ to 10⁴ Pa, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 2444
- [53] A. K. Santra, F. Yang, D. W. Goodman, The growth of Ag-Au bimetallic nanoparticles on TiO₂(110), *Surface Science* 548 (2004) 324-332
- [54] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H. J. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, *Gold Bulletin* 37 (2004) 72-124
- [55] M. Chen, D. W. Goodman, Catalytically active gold on ordered titania supports, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 1860-1870
- [56] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 232-235
- [57] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Science* 281 (1998) 1647-1650
- [58] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
- [59] D. C. Meier, D. W. Goodman, The influence of metal cluster size on adsorption energies: CO adsorbed on Au clusters supported on TiO₂, *Journal of American Chemical Society* 126 (2004) 1892-1899
- [60] Z. P. Liu, P. Hu, A. J. Alavi, Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold, *Journal of American Chemical Society* 124 (2002) 14770-14779

- [61] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Norskov, Making gold less noble, *Catalysis Letters* 64 (2000) 101–106
- [62] Z. Zhao, T. Diemant, D. Rosenthal, K. Christmann, J. Bansmann, H. Rauscher, R. J. Behm, Au/TiO₂/Ru(0001) model catalysts and their interaction with CO, *Surface Science* 600 (2006) 4992-5003
- [63] N. Spiridis, J. Haber, J. Korecki, STM studies of Au nano-clusters on TiO₂(110), *Vacuum* 63 (2001) 99-105
- [64] N. Spiridis, R. P. Socha, B. Handke, J. Haber, M. Szczepanik, J. Korecki, Cluster-support interaction in Au-Fe₃O₄ system, *Catalysis Today* 169 (2011) 24
- [65] B. Grzybowska, M. Ruszel, K. Samson, R. Grabowski, N. Spiridis, K. Freindl, J. Korecki, Au/Fe₃O₄ and Au/Fe₂O₃ catalysts: physicochemical properties and oxidation of CO and propane, *Polish Journal of Chemistry* 83 (2009) 2129
- [66] R. P. Socha, E. Zackiewicz, N. Spiridis, J. Korecki, Au adsorption on defect-rich MgO(100) surfaces, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 536-539
- [67] G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap, *Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 4198-4205
- [68] J. A. Bokhoven, C. Louis, J. T. Miller, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, Activation of oxygen on gold-alumina catalysts: in-situ High Energy Resolution Fluorescence and Time-Resolved X-ray Spectroscopy, *Angewandte Chemie* 118 (2006) 4767-4770
- [69] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Norskov, Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 15-26
- [70] L. M. Liu, B. McAllister, H. Q. Ye, P. Hu, Identifying an O₂ supply pathway in CO oxidation on Au/TiO₂(110): A density functional theory study on the intrinsic role of water, *Journal of American Chemical Society*, 128 (2006) 4017–4022
- [71] J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, Role of cationic gold in supported CO oxidation catalysts, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 103-114
- [72] L. Guzzi, K. Frey, A. Beck, G. Peto, C. S. Daroczi, N. Kruse, S. Chenakin, Iron oxide overlayers on Au/SiO₂/Si(100): Promoting effect of Au on the catalytic activity of iron oxide in CO oxidation, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 116-125
- [73] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Methivier, C. Louis, Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 117-124
- [74] S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez, J. L. Rousset, Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: Direct evidence of support contribution, *Journal of American Chemical Society* 126 (2004) 1199-1205
- [75] J. B. Park, S. F. Conner, D. A. Chen, Bimetallic Pt-Au clusters on TiO₂(110): growth, surface composition, and metal-support interactions, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 5490-5500
- [76] M. Reich, S. Utsunomiya, S. E. Kesler, L. Wang, R. C. Ewing, U. Becker, Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials, *Geological Society of America* 34 (2006) 1033-1036
- [77] L. Zhang, F. Cosandey, R. Persaud, T. E. Madey, Initial growth and morphology of thin Au films on TiO₂(110), *Surface Science* 439 (1999) 73-85
- [78] F. Cosandey, L. Zhang, T. E. Madey, Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO₂(110), *Surface Science* 474 (2001) 1-13

- [79] S. Sivaramakrishnan, J. Wen, M. E. Scarpelli, B. J. Pierce, J-M. Zuo, Equilibrium shapes and triple line energy of epitaxial gold nanocrystals supported on $\text{TiO}_2(110)$, *Physical Review B* 82 (2010) 195421 1-10
- [80] T. Premkumar, K. Lee, K. E Geckeler, Shape-tailoring and catalytic function of anisotropic gold nanostructures, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 547
- [81] C. Evangelisti, E. Schiavi, L. A. Aronica, A. M. Caporusso, G. Vitulli, L. Bertinetti, G. Martra, A. Balerna, S. Mobilio, Bimetallic Gold-Palladium vapour derived catalysts: The role of structural features on their catalytic activity, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 224-236
- [82] J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdöhelyi, Role of the nature of support on the structure of Au-Rh bimetallic nanoparticles, *Vacuum* 86 (2012) 594-598
- [83] L. Buggy, A. Berkó, L. Óvári, A. M. Kiss, J. Kiss, Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on stoichiometric and reduced $\text{TiO}_2(110)$ surface in the presence of molybdenum, *Surface Science* 602 (2008) 1650-1658
- [84] B. J. Auten, H. Lang, B. D. Chandler, Dendrimer templates for heterogeneous catalysts: Bimetallic Pt-Au nanoparticles on oxide supports, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 225-235
- [85] L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Z. Majzik, J. Kiss, Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)$ surface studied by STM and LEIS, *Langmuir* 26 (2010) 2167-2175
- [86] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, The nature of metal-metal bond in bimetallic surface, *Science* 257 (1992) 897-903
- [87] Q. Fu, T. Wagner, Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces, *Surface Science Reports* 62 (2007) 431-498
- [88] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa, Modification of surface electronic structure on $\text{TiO}_2(110)$ and $\text{TiO}_2(441)$ by Na deposition, *Surface Science* 199 (1988) 54
- [89] P. Lagarde, A. M. Flank, R. J. Prado, S. Bourgeois, J. Jupille, The defined adsorption site of sodium on the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface, *Surface Science* 553 (2004) 115
- [90] J. Nerlov, S. V. Christensen, S. Weichel, E. H. Pedersen, P. J. Moller, A photoemission study of the coadsorption of CO_2 and Na on $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ and $-(1 \times 2)$ surfaces: Adsorption geometry and reactivity, *Surface Science* 371 (1997) 321
- [91] U. Diebold, J. M. Pan, T. E. Madey, Ultrathin metal film growth on $\text{TiO}_2(110)$: an overview, *Surface Science* 331-333 (1995) 845-854
- [92] J. M. Pan, U. Diebold, L. Z. Zhang, T. E. Madey, Ultrathin reactive metal films on $\text{TiO}_2(110)$: Growth, interfacial interaction and electronic structure of chromium films, *Surface Science* 295 (1993) 411
- [93] H. Mostefa-Sba, B. Domenichini, S. Bourgeois, Iron deposition on $\text{TiO}_2(110)$: effect of the surface stoichiometry and roughness, *Surface Science* 437 (1999) 107-115
- [94] A. Vijay, G. Mills, H. Metiu, Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile $\text{TiO}_2(110)$ surfaces, *Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 6536-6551
- [95] Z. Yang, R. Q. Wu, D. W. Goodman, Structural and electronic properties of Au on $\text{TiO}_2(110)$, *Physical Review B* 61 (2000) 14066
- [96] E. Cavaliere, I. Kholmanov, L. Gavioli, F. Sedona, S. Agnoli, G. Granozzi, G. Barcaro, A. Fortunelli; Directed assembly of Au and Fe nanoparticles on a $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ ultrathin template: the role of oxygen affinity; *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 11305-11309
- [97] E. Lira, J. O. Hansen, P. Huo, R. Bechstein, P. Galliker, E. Lægsgaard, B. Hammer, S. Wendt, F. Besenbacher, Dissociative and molecular oxygen chemisorption channels on reduced rutile $\text{TiO}_2(110)$: An STM and TPD study, *Surface Science* 604 (2010) 1945-1960

- [98] X. Lai, T. P. St. Clair, M. Valden, D. W. Goodman, Scanning Tunneling Microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂(110): morphology and electronic structure, *Progress in Surface Science*, 59 (1998) 25-52
- [99] <http://www.imagemet.com/>
- [100] <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>
- [101] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range, *Surface Interface Analysis* 43 (2011) 689-713
- [102] www.casaxps.com
- [103] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344 (1979)
- [104] M. Oku, H. Matsuta, K. Wagatsuma, Y. Waseda, S. Kohiki, Removal of inelastic scattering part from Ti 2p XPS spectrum of TiO₂ by deconvolution method using O 1s as response function, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 105 (1999) 211-218
- [105] G. Ertl, J. Kuppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2nd edition 1985
- [106] <http://www.lasmea.univ-bpclermont.fr/Personnel/Bernard.Gruzza/IMFP.html>
- [107] J-H. Yi, C. Bernard, F. Variola, S. F. Zalzal, J. D. Wuest, F. Rosei, A. Nanci, Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium, *Surface Science* 600 (2006) 4613-4621
- [108] G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water, *Surface Science* 458 (2000) 80-90
- [109] Y. Sohn, Interfacial electronic structure and ion beam induced effect of anatase TiO₂ surface modified by Pd nanoparticles, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1692-1697
- [110] D. Kumar, M. S. Chen, D. W. Goodman, Characterization of ultra-thin TiO₂ films grown on Mo(112), *Thin Solid Films* 515 (2006) 1475-1479
- [111] J. M. Pan, T. E. Madey, Ultrathin Fe films on TiO₂(110): Growth and reactivity, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 11, (1993)
- [112] G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan, S. L. Bernasek, Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4322-4329
- [113] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2441-2449
- [114] T-C. Lin, G. Sehadri, J. A. Kelber, A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surface, *Applied Surface Science* 119 (1997) 83
- [115] P. C. J. Greet, M. A. J. Somers, Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra, *Applied Surface Science*, 100/101 (1996) 36-40
- [116] K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs, The interaction of oxygen molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS, *Surface Science* 604 (2010) 906-913
- [117] G. K. Wertheim, P. H. Citrin, Fermi surface excitations in X-Ray photoemission line shapes from metals, *Photoemission in solids I*, Topics in Applied Physics, 26 (1978) 197
- [118] M. Buttner, P. Oelhafen, XPS study on the evaporation of gold submonolayers on carbon surfaces, *Surface Science* 600 (2006) 1170-1177
- [119] S. D. Wolter, B. Brown, C. B. Parker, B. R. Stoner, J. T. Glass, The effect of gold on platinum oxidation in homogeneous Au–Pt electrocatalysts, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1431-1436
- [120] B. Cojocar, S. Neat, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, H. Garcia, Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO₂ catalysts prepared by dc-magnetron sputtering, *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 140-149

- [121] M. G. Mason, Electronic structure of supported small metal clusters, *Physical Review B* 27 (1983) 748-762
- [122] H-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kastle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, M. Buttner, P. Oelhafen, Alloy formation of supported gold nanoparticles at their transition from clusters to solids: Does size matter? *Physical Review Letters* 94 (2005) 016804
- [123] Y. Kitsudo, A. Iwamoto, H. Matsumoto, K. Mitsuhara, T. Nishimura, M. Takizawa, T. Akita, Y. Maeda, Y. Kido, Final state effect for Au 4f line from gold-nano-particles grown on oxides and HOPG supports, *Surface Science* 603 (2009) 2108–2114
- [124] A. Howard, D. N. S. Clark, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdell, V. R. Dhanak, Initial and final state effects in photoemission from Au nanoclusters on TiO₂(110), *Surface Science* 518 (2002) 210-224
- [125] T. Okazawa, M. Kohyama, Y. Kido, Electronic properties of Au nano-particles supported on stoichiometric and reduced TiO₂(110) substrates, *Surface Science* 600 (2006) 4430-4437
- [126] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, Y. Baer, Surface-atom x-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au, *Physical Review B* 27(1983) 3160-3175
- [127] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 172-177
- [128] A. Kolmakov, D. W. Goodman, Imaging gold clusters on TiO₂(110) at elevated pressures and temperatures, *Catalysis Letters* 70 (2000) 93–97
- [129] F. Yang, M. S. Chen, D. W. Goodman, Sintering of Au particles supported on TiO₂(110) during CO oxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 254-260
- [130] S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice, Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts, *Catalysis Letters* 17 (1993) 245-262
- [131] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts, *Catalysis Letters* 56 (1998) 7–10
- [132] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 256–267
- [133] I. Laoufi, M. C. Saint-Lager, R. Lazzari, J. Jupille, O. Robach, S. Garaudee, G. Cabailh, P. Dolle, H. Cruguel, A. Bailly, Size and catalytic activity of supported gold nanoparticles: An in operando study during CO oxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 4673-4679
- [134] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo, M. Grant, Theory and simulation of Ostwald ripening, *Physical Review B* 47 (1993) 14110-14125
- [135] I. Beszeda, E. G. Gontier-Moya, A. W. Imre, Surface Ostwald-ripening and evaporation of gold beaded films on sapphire, *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 81 (2005) 673-677
- [136] J. Deng, D. Wang, X. Wei, R. Zhai, H. Wang, Interactions in the Fe/TiO₂(110) system, *Surface Science* 249 (1991) 213-222
- [137] L. Artiglia, E. Cavaliere, A. Vascon, F. Bondino, G. A. Rizzi, L. Gavioli, G. Granozzi, Reactivity of Fe nanoparticles on TiO_x/Pt(111): a complete surface science investigation, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15812-15821
- [138] L. Artiglia, E. Cavaliere, G. A. Rizzi, L. Gavioli, G. Granozzi, Probing transformations of relevance in catalysis on a single oxide layer: Fe on TiO_x/Pt(111), *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 1660-1665
- [139] E. Cavaliere, L. Artiglia, G. Barcaro, G. A. Rizzi, F. Bondino, A. Fortunelli, L. Gavioli, G. Granozzi, Tracking thermally-activated transformations in a nanostructured metal/oxide/metal system, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 17171-17176

- [140] A. Naitabdi, L. K. Ono, F. Behafarid, B. R. Cuenya; Thermal stability and segregation processes in self-assembled size-selected $\text{Au}_x\text{Fe}_{1-x}$ nanoparticles deposited on $\text{TiO}_2(110)$: Composition effects; *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 1433–1446
- [141] T. Fujii, Y. Takada, M. Nakanishi, J. Takada, M. Kimura, H. Yoshikawa; Electronic structure of stoichiometric and non-stoichiometric epitaxial $\text{FeTiO}_{3+\delta}$ films; *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008) 012043
- [142] B. R. Cuenya, L. K. Ono, J. R. Croy, A. Naitabdi, H. Heinrich, J. Zhao, E. E. Alp, W. Sturhahn, W. Keune; Structure and phonon density of states of supported size-selected $^{57}\text{FeAu}$ nanoclusters: A nuclear resonant inelastic x-ray scattering study; *Applied Physics Letters* 95 (2009) 143103
- [143] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, J. Zhang; Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films; *Applied Surface Science* 256 (2009) 85-89
- [144] C. A. Castro, A. Centeno, S. A. Giraldo; Iron promotion of the TiO_2 photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation; *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 1176-1183
- [145] C. E. Rodriguez-Torres, A. F. Cabrera, L. A. Errico, C. Adan, F. G. Requejo, M. Weissmann, S. J. Stewart; Local structure and magnetic behavior of Fe-doped TiO_2 anatase nanoparticles: experiments and calculations; *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 135210
- [146] G. Barcaro, A. Fortunelli, Adsorption and diffusion of Fe on a titania ultrathin film, *Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 14860-14866
- [147] S. Agnoli, C. Castellarin-Cudia, M. Sambri, M. G. Ramsey, G. Granozzi, F. P. Netzer; Vanadium on $\text{TiO}_2(110)$: adsorption site and sub-surface migration; *Surface Science* 546 (2003) 117-126
- [148] J. M. Pan, T. E. Madey, The encapsulation of Fe on $\text{TiO}_2(110)$, *Catalysis Letters* 20 (1993) 269-274
- [149] D. Briggs, M. P. Seah; Practical surface analysis, volume 1, Auger and X-ray photoelectron; John Wiley and Sons Ltd, Chichester (1990)
- [150] N. Spiridis, J. Korecki, Influence of Au reconstruction on growth of Fe on Au(100), *Applied Surface Science* 141 (1999) 313-318
- [151] C. Lemire, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H. J. Freund, CO adsorption on oxide supported gold: from small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles, *Surface Science* 552 (2004) 27-34
- [152] T. Nowitzki, P. Nickut, C. Deiter, J. Wollschlager, K. Al-Shamery, M. Baumer, Au deposits on graphite: On the nature of high temperature desorption peak in CO thermal desorption spectra, *Surface Science* 600 (2006) 3595-3599

W tej wersji pracy zostały uwzględnione uwagi recenzentów dotyczące np. błędów piśmienniczych.