

# Spis treści

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

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

# 1. Część teoretyczna

## 1.1. Wstęp

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

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

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

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

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

## 1.2. Ropa naftowa jako główny surowiec energetyczny

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