

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

WŁASNOŚCI KATALITYCZNE
NAPYLONYCH WARSTW STOPÓW Ni-Cu

Praca mgr inż. Zbigniewa Karpińskiego
przedstawiona jako rozprawa doktorska
wykonana w latach 1968-1972
pod kierunkiem
Prof. dr Wacławy Palczewskiej
w Zakładzie Katalizy na Metalach
IChF PAN

W A R S Z A W A 1 9 7 2

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.95/72



8000000080138



B 95/72

S p i s t r e ś c i

	str.
I. WPROWADZENIE.....	1
II. PRZEGLĄD NIEKTÓRYCH ZAGADNIENÍ ZWIĄZANYCH Z TEMATEM PRACY.....	3
1. Własności fizykochemiczne układu Ni-Cu.....	3
1.1. Własności termodynamiczne, struktura fazowa.....	3
1.2. Własności elektronowe układu Ni-Cu.....	9
1.3. Oddziaływanie stopów Ni-Cu z wodorem.....	15
1.3.1. Adsorpcja wodoru na powierzchniach Ni-Cu i Ni, Cu.....	15
1.3.2. Otrzymywanie i własności faz objętościowych β -Ni-H i β -Ni-Cu-H.....	23
1.4. Własności katalityczne stopów Ni-Cu.....	25
2. Heterogeniczna rekombinacja atomowego wodoru.....	34
2.1. Wybór rekombinacji atomowego wodoru jako reakcji testowej.....	34
2.2. Kinetyka i mechanizm heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru.....	35
3. Otrzymywanie i własności cienkich warstw/filmów/. Zastosowanie cienkich warstw w badaniach katalitycz- nych i adsorpcyjnych.....	39
III. CEL PRACY.....	43
IV. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA.....	44
1. Przygotowanie cienkich warstw /filmów/ stopów Ni-Cu..	44
1.1. Ustalenie optymalnych warunków preparowania.....	44
1.2. Opis aparatury do przygotowania cienkich warstw i pomiaru powierzchni właściwej.....	47
1.3. Stosowane materiały.....	49
1.4. Opis procedury przygotowania filmów i pomiaru powierzchni właściwej.....	51
1.4.1. Napylenie.....	51
1.4.2. Pomiar powierzchni właściwej.....	52
1.5. Uzyskane wyniki i wnioski dotyczące przygotowa- nia filmów.....	53
2. Wyznaczanie aktywności katalitycznej filmów Ni-Cu w heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru.....	56

2.1. Opis metody Smitha-Linnetta.....	56
2.2. Opis aparatury do pomiaru współczynników. χ	60
2.3. Stosowane materiały.....	62
2.4. Opis pomiaru współczynników rekombinacji atomowego wodoru na filmach niklu, miedzi i stopów Ni-Cu.....	62
2.5. Wyniki badań współczynników rekombinacji ato- mowego wodoru na powierzchniach naporowanych filmów Ni, Cu i stopów Ni-Cu.....	65
2.5.1. Nikiel.....	65
2.5.2. Stop Ni ₉₇ Cu ₃	65
2.5.3. Stop Ni ₇₇ Cu ₂₃	66
2.5.4. Stop Ni ₅₇ Cu ₄₃	66
2.5.5. Stop Ni ₂₀ Cu ₈₀	66
2.5.6. Miedź.....	67
3. Pomiary zmian wielkości powierzchni właściwej filmów Ni-Cu.....	80
3.1. Cel pomiaru.....	80
3.2. Przygotowanie próbek do analizy rentgenowskiej..	80
3.3. Rentgenograficzne wyznaczanie wielkości kryształitów.....	81
3.4. Bezpośrednie badanie metodą BET zmian wiel- kości powierzchni właściwej filmów na skutek reakcji z atomowym wodorem.....	82
3.5. Otrzymanie fazowego β -wodorku stopu Ni ₉₇ Cu ₃	84
4. Błąd pomiaru. Powtarzalność wyników.....	84
5. Dyskusja wyników.....	88
5.1. Temperaturowa zależność współczynnika rekom- binacji w przypadku filmów Ni, Cu i stopów Ni-Cu.....	88
5.1.1. Rekombinacja wodoru atomowego na powierzch- niach filmów niklu, miedzi i stopu Ni ₂₀ Cu ₈₀	88
5.1.2. Rekombinacja wodoru atomowego na powierzch- niach stopów bogatych w nikiel.....	91
5.1.2.1. Rekombinacja wodoru atomowego w obszarze niskotemperaturowym.....	91

5.1.2.2. Mechanizm rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów Ni-Cu bogatych w nikiel.....	96
5.2. Aktywność katalityczna filmów stopów Ni-Cu jako funkcja składu stopu.....	101
5.2.1. Aktywność stopów w temperaturach 20, 90 i 200°C.....	101
5.2.2. Aktywność filmów stopów w temperaturach -26° i -60°C.....	107
6. Wnioski.....	107
7. Wykaz cytowanego piśmiennictwa.....	110

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- x_{Cu} - ułamek molowy miedzi w stopie $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$,
- ΔG - potencjał termodynamiczny reakcji,
- ΔH - entalpia reakcji,
- ΔS - entropia reakcji,
- E - siła elektromotoryczna /SEM/ lub termoelektryczna /STE/,
- a - aktywność,
- f - współczynnik aktywności ale też funkcja podziału,
- ϕ - praca wyjścia elektronu z metalu,
- Θ_{H} - stopień pokrycia powierzchni atomowego wodoru,
- Q_{diff} - różniczkowe ciepło adsorpcji,
- p - ciśnienie,
- V_z - objętość zaadsorbowana,
- a - parametr sieciowy,
- A - czynnik przedwykładniczy w wyrażeniu na stałą szybkość reakcji,
- E_A - energia aktywacji reakcji,
- k - stała szybkości reakcji,
- $N(E)$ - gęstość stanów elektronowych,
- E_F - energia Fermiego,
- I - potencjał jonizacyjny adsorbentu,
- γ - współczynnik rekombinacji atomów wodoru,
- n - rząd reakcji,
- v - szybkość reakcji,
- α - współczynnik transmisji,
- c_s - stężenie atomów w warstwie zaadsorbowanej,
- T - temperatura bezwzględna,
- F - przepływ liniowy gazu,
- R - promień bocznego ramienia,
- λ - średnia droga swobodna,

- \bar{v} - średnia prędkość atomów,
- n - stężenie atomów,
- D - współczynnik dyfuzji w mieszaninie atomów i cząsteczek,
- r - współczynnik korelacji.

I. WPROWADZENIE

Siedemdziesiąt lat, jakie minęły od chwili wprowadzenia przez Sabatiera katalitycznego uwodorniania jako procesu technologicznego pozwoliły wykazać, że nikiel, miedź i stopy Ni-Cu są efektywnymi katalizatorami wielu reakcji chemicznych.

Kontakty miedziane są bardzo aktywne w reakcjach utleniania /np. propylenu do akroleiny czy izobutylenu do metakroleiny/. Największe zastosowanie mają jednak katalizatory Ni, Cu i Ni-Cu w reakcjach uwodorniania. Kontakty niklowe sprzyjają szczególnie uwodornieniu podwójnych i potrójnych wiązań między węglami /np. w procesach utwardzania tłuszczów/, uwodornieniu związków aromatycznych i heterocyklicznych, tworzeniu alkilamin z aldehydu i amoniaku, otrzymywaniu metanu z tlenku węgla i wodoru. Katalizatory miedziane służą do uwodornienia grup hydroksylowych i karbonylowych, a więc aldehydów, ketonów, kwasów /estrów/ organicznych do alkoholi oraz redukcji grup aromatycznych. Stopy Ni-Cu stosowane są również jako bardzo efektywne katalizatory wyżej wymienionych typów reakcji, szczególnie zaś w uwodornianiu butandiolu-1,4 do butandiolu-1,4, fenolu do cykloheksanolu, benzenu do cykloheksanu, naftalenu do tetraliny lub dekaliny, a także w utwardzaniu olejów tłuszczowych.

Zainteresowanie stopami Ni-Cu w katalizie wyniknęło również z faktu, że wysoka temperatura redukcji katalizatora niklowego /300 - 350°C/ może być obniżona dzięki dodaniu miedzi do 200 - 250°C. Powyższy fakt ma poważne znaczenie w przygotowaniu katalizatora do pracy; obniżenie temperatury redukcji zmniejsza możliwość rekrytalizacji kontaktu połączonej ze wzrostem wymiarów jego krystalitów i zmniejszeniem się liczby miejsc aktywnych.

Do chwili obecnej ukazało się wiele prac, w których próbowano wyjaśnić zależność aktywności katalitycznej stopu Ni-Cu od jego składu. Poświęcono i dalej poświęca się temu problemowi wiele uwagi, ponieważ panuje wśród badaczy zgodna opinia, że podstawowe wnioski związane z fundamentalnymi aspektami katalizy na metalach winny być oparte o wiarygodne dane doświadczalne dotyczące aktywności stopu metalu przejściowego z pierwiastkiem grupy IB

/np.Pd-Ag lub Ni-Cu/ - teoria elektronowa katalizy [1] upatruje w stopniu niewypełnienia pasma d metali przejściowych ich aktywność katalityczną.

Zagadnienie to nie zostało jeszcze jednoznacznie rozwiązane; niniejsza praca jest kolejną próbą określenia i interpretacji własności katalitycznych stopów Ni-Cu w oparciu o własne badania eksperymentalne i istniejące dane literaturowe.

Ponieważ należy liczyć się z rozbieżnościami wyników aktywności dla różnych postaci katalizatora o tym samym składzie /blacha, drut, proszek, napyłona warstwa/, zajęto się, tu tylko jedną z nich, wybrano napyłony film. Forma ta ma pewną przewagę nad pozostałymi: filmy otrzymane w dobrych warunkach próżniowych są czyste, co pozwala na uzyskiwanie odtwarzalnych wyników. Przez kontrolowanie warunków napyłania tj. ciśnienia i jakości atmosfery gazowej, temperatury i rodzaju podłoża, szybkości i czasu napyłania, można uzyskać zbliżone do siebie próbki o podobnej topografii powierzchni. Naparowane filmy mają bardzo duże powierzchnie właściwe rzędu kilku metrów kwadratowych na gram.

II. PRZEGLĄD NIEKTÓRYCH ZAGADNIENIŃ ZWIĄZANYCH Z TYTUŁEM PRACY

1. Własności fizykochemiczne układu Ni-Cu.

1.1. Własności termodynamiczne, struktura fazowa

Ni-Cu tworzy system stopów substytucyjnych krystalizujących w układzie kubicznym płasko centrowanym z parametrem sieciowym zmieniającym się prawie liniowo od około 3.52 Å dla Ni do około 3.61 Å dla Cu; odchylenia od prawa Vegarda są stosunkowo nieznaczne [2,3].

Do niedawna uważano [4], że poniżej solidusu /rys.3/ istnieje nieograniczona mieszalność składników w fazie stałej. W ciągu ostatnich dziesięciu lat ukazało się jednak wiele prac, z których wynika, że stop ten może się segregować dając dwie fazy.

Wykrycie luki mieszalności wynika z czysto termodynamicznego podejścia do równowagi tworzenia stopu Ni-Cu [5]



Potencjał termodynamiczny reakcji w danej temperaturze T wynosi z definicji $\Delta G(x) = \Delta H(x) - T\Delta S(x)$. Jeżeli stop jest doskonałym roztworem stałym to

$$\Delta H_{id} = 0$$

$$i \Delta S_{id}(x) = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)].$$

Odchylenia od doskonałości wygodnie opisuje się przy pomocy funkcji nadmiarowych:

$$\Delta H^e(x) = \Delta H_r(x)$$

$$i \Delta S^e(x) = \Delta S_r(x) - \Delta S_{id}(x).$$

Do obliczenia funkcji $\Delta G(x)$ Sachtler i Jongepier [5] posłużyli się danymi $\Delta H^e(x)$ i $\Delta S^e(x)$ Weczera i Gerasimowa [6], którzy określili powyższe funkcje nadmiarowe za pomocą pomiarów SEM i współczynnika temperaturowego SEM ogniwa złożonego z odpowiedniego stopu Ni-Cu zanurzonego do elektrolitu - soli stopionej /NaJ, KJ/ zawierającej małą ilość CuJ oraz elektrody odniesienia.

Wykorzystano następujące zależności z termodynamiki ogniw odwracalnych :

$$\lg a_{Cu} = -\frac{5040E}{T} \quad (\ln a = -\frac{nFE}{RT})$$

$$f_{Cu} = \frac{a_{Cu}}{x_{Cu}}$$

$$\Delta \bar{H}_{Cu} = -23060(E - T \frac{dE}{dT})$$

$$\Delta \bar{S}_{Cu} = 23060 \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta \bar{S}_{Cu}^e = \Delta \bar{S}_{Cu} + 4.576 \lg x_{Cu}$$

$$\lg f_{Ni} = -\int_0^{x_{Cu}} \frac{x_{Cu}}{1-x_{Cu}} d \lg f_{Cu}$$

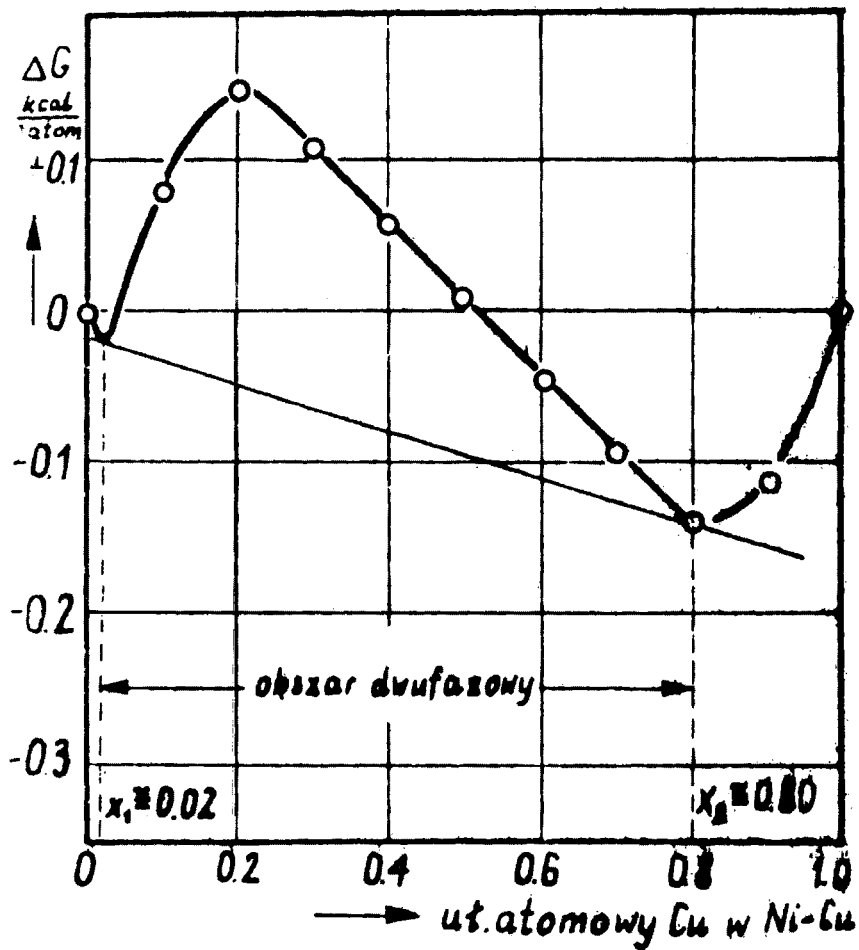
Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Entalpia i entropia tworzenia stopów Ni-Cu w 1000°K [5].

x uł. atomo- wy Ni	$\Delta H_r(x)$ [kcal/gatom]	$\Delta S_r(x)$ [cal/°Kgatom]	$\Delta S_{id}(x)$ [cal/°Kgatom]	$\Delta S^e(x)$ [cal/Kgatom]
0.0	-	-	0.0	-
0.1	0.31	0.46	0.6462	-0.19
0.2	0.50	0.75	0.9943	-0.24
0.3	0.52	0.86	1.2142	-0.35
0.4	0.48	0.90	1.3373	-0.44
0.5	0.45	0.90	1.3711	-0.47
0.6	0.38	0.89	1.3373	-0.45
0.7	0.26	0.75	1.2142	-0.46
0.8	0.13	0.57	0.9943	-0.42
0.9	0.03	0.30	0.6462	-0.35
1.0	-	-	0.0	-

Z danych tych obliczono [5] $\Delta G_{200^\circ C}(x)$ przy założeniu, że ani $\Delta H_r(x)$ ani $\Delta S_r(x)$ nie są zależne od temperatury. Uwzględnienie temperaturowej zależności ΔH i ΔS wprowadziłoby bardzo niewielkie poprawki przy znacznym skomplikowaniu rachunku. Wyniki przedstawione są na rysunku 1.



Rys. 1
 $G_{200^\circ}(x)$ dla Ni-Cu
 wg [5]

Z rysunku 1 wynika, że w temperaturze 200°C istnieje luka mieszalności w układzie Ni-Cu od 2 do 82 % Cu.

Elford, Müller i Kubaschowski [7] oszacowali lukę mieszalności w stopach Ni-Cu wykorzystując pomiary funkcji termodynamicznych $\Delta H(x)$ i $\Delta S(x)$ Rappa i Neaka [8], którzy mierzyli SEM i współczynnik temperaturowy SEM ogniwa

elektrolit
stały

stop

Wyniki przedstawia tabela 2.

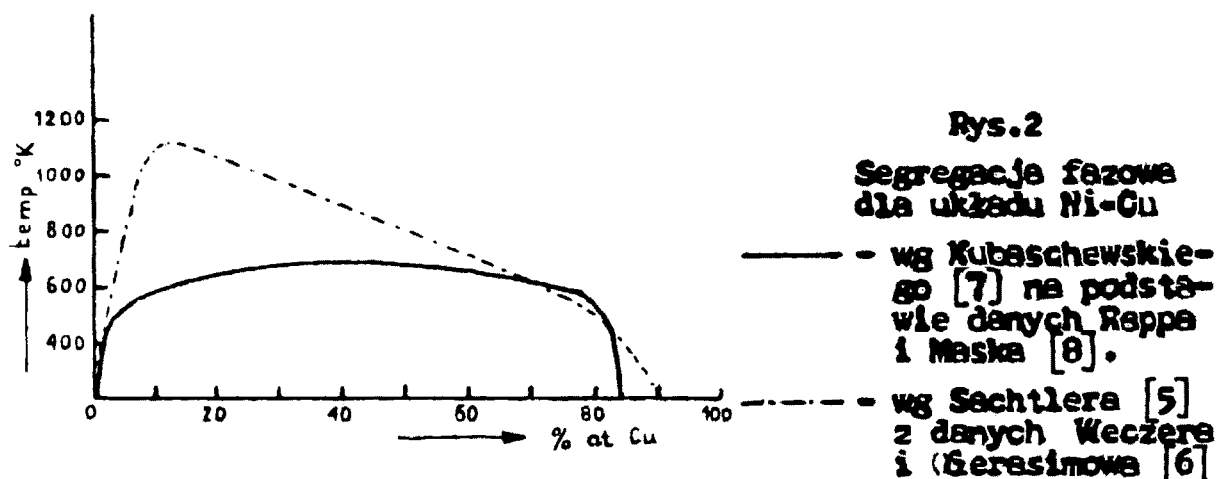
Tabela 2.

$\Delta H_r(x)$ i $\Delta S_r(x)$ dla stopów Ni-Cu wg [7]
 $T = 973^{\circ}\text{K}$

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔH_r [cal/gat]	130	250	340	405	445	470	465	420	285
ΔS_r [cal/°Kgat]	0.561	0.848	1.023	1.116	1.146	1.129	1.060	0.918	0.636

Tu również przy obliczeniu $\Delta G(x, T)$ zaniedbano temperaturowe zależności $\Delta H(x)$ i $\Delta S(x)$.

Wyniki Sechtlera [5] oraz Elforda, Mullera i Kubaschewskiego [7] mogą być wspólnie przedstawione na rys. 2.



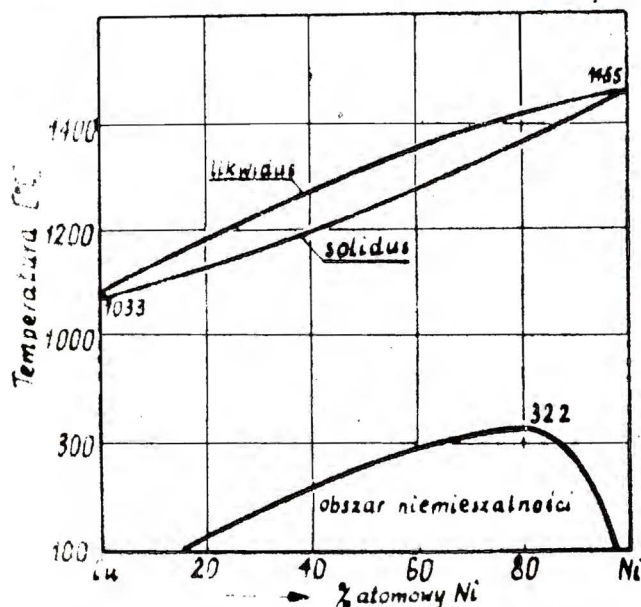
Jak widać z rys.2 nie ulega wątpliwości istnienie luki mieszalności w układzie Ni-Cu, jednakże istnieją poważne różnice co do wartości górnej krytycznej temperatury mieszalności /wg danych Rappa, Maska - 320°C , wg Weczera i Gerasimowa - ok. 800°C /. Nie ma natomiast dużych różnic dotyczących składu faz istniejących w równowadze do ok. 300°C .

Wydaje się, że wyniki Kubaschewskiego i współpr. [7] lepiej odzwierciedlają rzeczywistość. Analiza rentgenograficzna filmów Ni-Cu napylonych i wygrzanych w 500°C wykazała obecność tylko jednej fazy [9]. Wg Kubaschewskiego [7] We-

czar i Gerasimow [6] nieodpowiednio wybrali elektrolit do pomiarów SEM, ponieważ entalpie tworzenia CuJ i $1/2\text{NiJ}_2$ różnią się tylko o 6 kcal/mol.

Przy badaniu stopionych soli jako elektrolitów położenie metali w szeregu napięciowym można szacunkowo określić w oparciu o znajomość entalpii tworzenia odpowiedniej soli [6]. Aby eksperyment był udany entalpie tworzenia odpowiednich soli niklu i miedzi muszą się znacznie różnić od siebie. Inaczej jest duże prawdopodobieństwo, że podczas pomiaru zaobserwuje się zmniejszenie się SEM wywołane pokrywaniem się elektrody odniesienia drugim metalem. Według Kubaschewskiego [7] mogło to zafałszować wyniki Weczera i Gerasimowa [6].

Wykres fazowy układu Ni-Cu wg [7] przedstawiony jest na rys.3. Udowodnienie segregacji stopu Ni-Cu na drodze eksperymentalnej nie było proste. Stopy homogeniczne uzyskane przez stopienie i wymieszanie obu metali w wysokich temperaturach podczas chłodzenia zachowują swą metastabilną strukturę dzięki bardzo niskim wartościom współczynników dyfuzji w stanie stałym. Jednakże dyfuzja powierzchniowa, szczególnie w warunkach katalitycznych, gdy tworzą się i pękają wiązania katalizator-reagent, jest dużo szybsza. W jej następstwie powierzchnia homogenicznego stopu może segregować się na jedną fazę bogatą w miedź i drugą - zawierającą prawie czysty nikiel, podczas gdy skład fazy objętościowej pozostaje niezmienny.



Rys.3
Wykres fazowy
układu Ni-Cu
wg [7].







Dyskusję wzajemnego rozmieszczania się obu faz w o-
parciu o prawdopodobny mechanizm dyfuzji miedzi w stopach
Ni-Cu [10] przeprowadzili Sachtler i Jongepier [5].
Wg tych autorów faza bogata w miedź dąży do otoczenia kry-
stalitów prawie czystego niklu /tabela 3/.

Dowody doświadczelne na segregację w układzie Ni-Cu
podali Sachtler i współpr. [5,11-13], którzy wykazali, że
w obrębie luki mieszalności :

- praca wyjścia elektronu z naporowanego filmu /wy-
grzewanego w 200°C/ stopu wykazuje stałą wartość
/wartość $\Delta\phi$ po chemisorpcji CO sugeruje, że war-
stwą powierzchniową jest stop bogaty w miedź/,
- ilość chemisorbowanego wodoru na jednostkę powierz-
chni jest taka sama dla różnych stopów Ni-Cu /mia-
reczkowanie niklu wodorem - rozdz.II.1.3.1./,
- na dyfraktogramach rentgenowskich występują piki
charakterystyczne dla obu faz równowagowych,
- stałe szybkości i energie aktywacji reakcji uwo-
dorniania benzenu w obecności filmów Ni-Cu są
niezmiennie w dużym zakresie stężenia stopu.

Tabela 3.

Lokowanie się faz w Ni-Cu wg [5]

Stężenie Cu w stopie (x) NiCu	Liczba faz	Faza	Stężenie Cu w warstwie powierz- chniowej stopu Ni-Cu (x)
$x_2 < x < 1$	1		$x \gg x_2$
$x_1 < x < x_2$	2		x_2
$x_1 < x < x_1 + x$ $x_1 + \Delta x \ll x_2$	2		x_1 i x_2
$0 < x < x_1$	1		$x \gg x_1$
$x_1 \cong 1 - 2 \% \text{ Cu}$			Faza bogata w miedź
$x_2 \cong 82 \% \text{ Cu}$			Faza bogata w nikiel

Ryan i współprac. [14] wykazali, że stopy o zawartości od 53 % do 80 % Cu stają się superparamagnetyczne po bombardowaniu neutronami w 80°C. Ponieważ bombardowanie powoduje olbrzymi wzrost współczynników dyfuzji, stopy takie /a raczej ich warstwy powierzchniowe/ mogą być rozpatrywane jako równowagowe. Superparamagnetyzm jest więc spowodowany istnieniem fazy bogatej w nikiel.

Dalszy dowód istnienia segregacji w tym układzie dostarczyli Palczewska i współprac. [15]. Wykazali oni na dyfraktogramach rentgenowskich istnienie dwóch faz "sachtlerowskich" w foliach stopów bogatych w nikiel po wielokrotnym cyklu sorpcja /nasywanie elektrolityczne/ - desorpcja wodoru /15 - 25 razy/. Takie "trenowanie" próbek wodorem powoduje szybsze ich dojście do stanu równowagi termodynamicznej. Niewątpliwie takie sztucznie przyspieszone dojście do stanu równowagi termodynamicznej jest wywołane cyklem kolejnych przemian niklu w wodorek niklu i odwrotnie, polegających na dezintegracji kryształitów oraz na spękaniu wzdłuż granic ziaren.

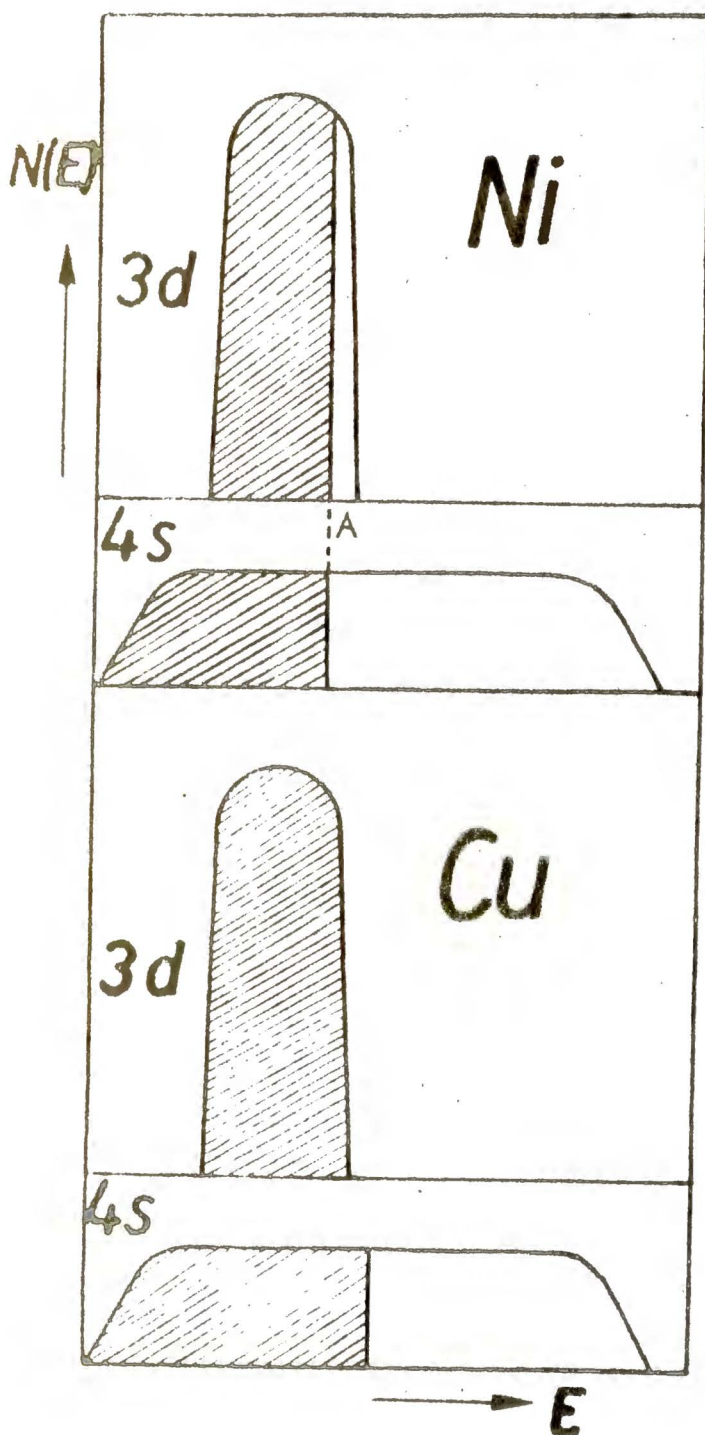
W niniejszym ustępie nie przytoczono innych danych termodynamicznych dla układu Ni-Cu. Znaleźć je można w pracach [16, 17]. Zależność elektronowego ciepła właściwego od składu stopu zostanie rozważona przy omawianiu własności elektronowych układu Ni-Cu.

1.2. Własności elektronowe układu Ni-Cu.

Nikiel i miedź posiadają podobną strukturę pasmową, różniąc się natomiast wypełnieniem pokrywających się częściowo pasm 3d i 4s /rys.4/.

W niklu pasma te są częściowo wypełnione; pasmo 3d zawiera 9,4 elektronów na atom, pasmo 4s - 0,6 elektron na atom. W miedzi pasmo 3d jest całkowicie wypełnione, zaś pasmo 4s w połowie t.zn. zawiera 1 elektron na atom.

Własności elektronowe stopów mogą być interpretowane w oparciu o model sztywnych pasm Motta [19]. Model ten polega na założeniu, że metale np. Ni i Cu mają taki sam układ pasm 3d i 4s, a różnią się jedynie ich wypełnieniem, zaś ich stopy mają strukturę pasmową nie zmienioną w stosunku do czystych składników. Wypełnienie pasm zależy od liczby elektro-



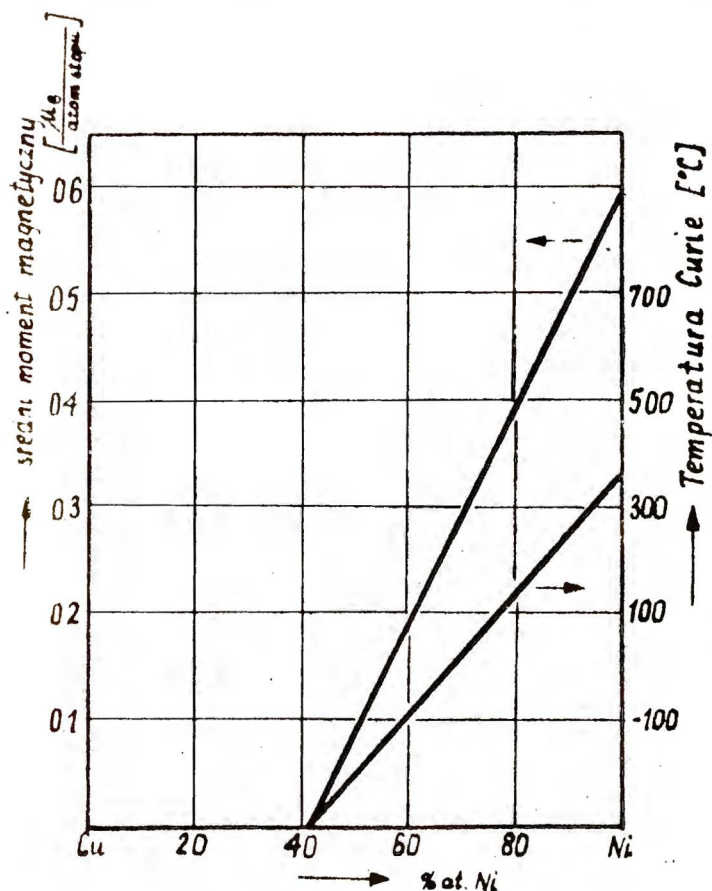
Rys.4
Struktura pasmowa
Ni i Cu wg [18]

nów wnoszonych przez nikiel i miedź. Atom Cu $Z=29$ zawiera o 1 elektron więcej od atomu niklu $Z=28$ i dlatego, jeśli zastępujemy 1 atom niklu jednym atomem miedzi, to struktura elektronowa stopu zostanie zachowana, zwiększy się tylko o 1 liczba elektronów. Dodatek elektronów do sieci Ni będzie powodować wzrost energii Fermiego, punkt A

na rys.4 zostanie przesunięty nieco w prawo. Z rysunku wynika, że gęstość stanów w paśmie 3d jest dużo większa niż w paśmie 4s, w związku z czym wszystkie dodatkowe elektrony będą przechodzić do pasma 3d stopu, aż do jego wypełnienia. Liczba dziur /czyli niesparowanych elektronów/ w paśmie 3d na 1 atom Ni wynosi 0,6 - stąd wnosi się, że stop o zawartości 60 % at.Cu będzie miał pasmo 3d wypełnione całkowicie. Z modelu Motta wynika liczba dziur w paśmie d na 1 atom stopu:

czysty Ni	-	0,6	dziur/atom
x 60 % at.Cu	-	$0.6-x/100$	dziur/atom stopu
x 60 % at.Cu	-	0	dziur/atom stopu

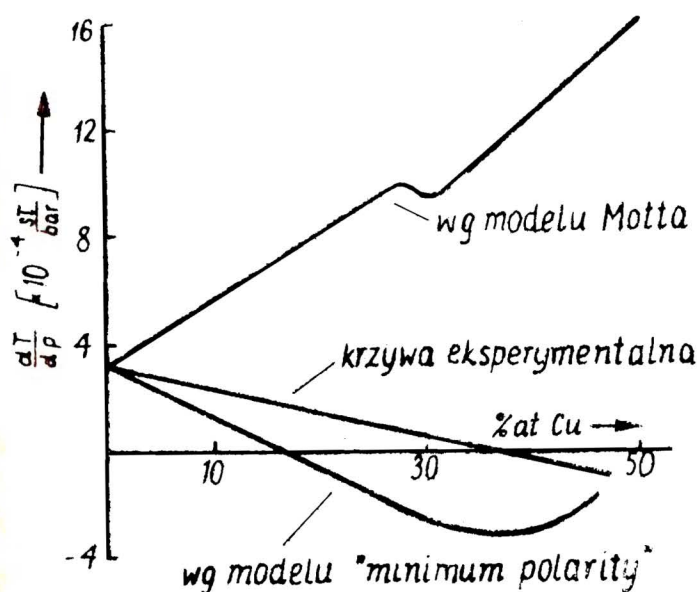
Własności magnetyczne Ni-Cu dają się dość dobrze opisać w oparciu o model sztywnych pasm. Nikiel jest ferromagnetykiem / $T_{Curie} = 641^{\circ}K$ /, miedź - diamagnetykiem. Rys.5 przedstawia zależność T_{Curie} od składu stopu.



Rys.5
Zależność temperatury Curie oraz średniego momentu magnetycznego od składu stopu [20].

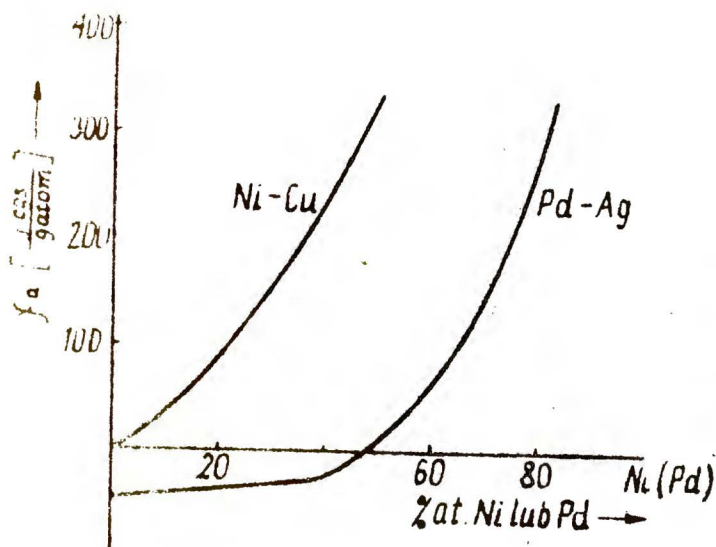
Sredni moment magnetyczny niklu wynosi $0.6 \mu_B/\text{atom}$. Z modelu Motta można się spodziewać, że moment nasycenia stopów Ni-Cu będzie wynosić $(0.6-x) \mu_B/\text{atom}$ stopu, gdzie x oznacza ułamek atomowy Cu. Fakt zanikania T_{Curie} , jak i średniego momentu magnetycznego przy ok. 60 % at. Cu sugerował stosowanie się układu Ni-Cu do modelu sztywnych pasm.

Jednakże inne własności elektronowe tego stopu nie dadzą się dobrze interpretować w świetle modelu Motta /w przeciwieństwie do "idealnego" pod tym względem układu Pd-Ag/. Eksperymentalna krzywa /rys.6/ciśnieniowego współczynnika temperatury Curie dT_{Curie}/dp , jako funkcja składu stopu wykazuje charakter inny niż ten jakiego można się spodziewać z modelu Motta.



Rys.6
Zależność dT_{Curie}/dp od składu stopu [21].
Omówienie modelu "minimum polarity" w tekście.

Również nie można w ten sposób wytłumaczyć paramagnetycznych własności stopów bogatych w Cu. Rys.7 pokazuje wysoką podatność atomową stopów Ni-Cu w porównaniu z podatnością stopu Pd-Ag, spełniającego model sztywnych pasm.



Rys.7
Podatność atomowa
dla Ni-Cu i Pd-Ag
wg [20] .

Siła termoelektryczna /STE/ stopów Ni-Cu wykazuje tylko jakościową zgodność z modelem Motta. Gdy do stopu bogatego w Ni dodajemy miedzi, STE jest bardziej njemna niż wynika to z modelu sztywnych pasm, a po przejściu przez rozmyte minimum /winno być ostre dla ok.60% at.Cu/ zaczyna rosnać i dochodzi do wartości charakterystycznej dla Cu.

Duża gęstość stanów w częściowo wypełnionym paśmie d powoduje wysoką wartość elektronowego ciepła właściwego $\gamma \cdot T$ niklu a aktualna wartość γ dla stopów o składzie $x_{Cu} > 0.6$ wskazuje na obecność dziur w paśmie d [22, 23] - rys.8.

Badanie efektu Mössbauera [24] z ^{61}Ni w Ni-Cu i pomiary NMR dla stopów Ni-Cu [25] mogą również sugerować, że w stopach nawet bardzo bogatych w miedź istnieją niesparowane elektrony w paśmie d.

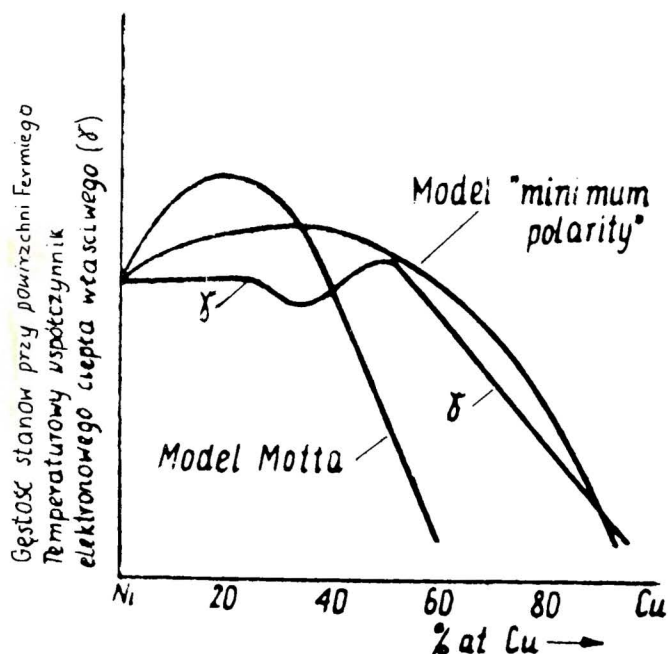
W związku z powyższymi faktami doświadczalnymi Lang i Ehrenreich [21] zaproponowali inny model, w oparciu o który próbowali interpretować własności elektronowe układu Ni-Cu

/model "minimum polarity"/. Autorzy ci założyli, że w stopie oba składniki utrzymują swoje konfiguracje elektronowe, w konsekwencji czego każde miejsce pozostaje obojętne i stężenie elektronów przewodnictwa utrzymuje się w przybliżeniu stałe. Jest to niewątpliwie uproszczenie, gdyż istnieje zapewne choćby nieznaczne przemieszczenie ładunku między miedzią a niklem. Model Motta, w którym każde miejsce w stopie ma charakter jonowy, jest zupełnym przeciwieństwem teorii "minimum polarity". Ilościowo różnicę między modelami można przedstawić następująco:

Cu wg "minimum polarity" nie oddaje elektronów 4s do pasma 3d niklu, w związku z tym liczba dziur w paśmie 3d na 1 atom stopu wynosi: $1 - \frac{x}{100}$ /x - procent atomowy Cu/ podczas gdy w modelu Motta, jak wspomniano wyżej, liczba dziur wynosi $0.6 - x$ /dla $x \leq 0.6$ / i 0 dla $x > 0.6$.

"Minimum polarity" lepiej opisuje własności elektronowe Ni-Cu np. $\frac{dT_{Curie}}{dp} f/x_{Ni}$ - rys.6.

Również porównanie temperaturowego współczynnika elektronowego ciepła właściwego dla Ni-Cu z gęstościami stanów przy powierzchni Fermiego w $T=0^{\circ}K$ obliczonymi przy użyciu modelu Motta i "minimum polarity" - przemawia za drugim modelem /rys.8/.



Rys.8

Porównanie elektronowego ciepła właściwego γ dla Ni-Cu wg pracy [23] z gęstościami stanów przy powierzchni Fermiego w $0^{\circ}K$ dla obu modeli.

/Wszystkie krzywe znormalizowane przy stężeniu $Cu=0\%$ wg [21]/.

Ehrenreich i współpr. [26] wykazali ostatnio, że nawet własności magnetyczne tych stopów, które przemawiały za modelem sztywnych pasm, lepiej są przedstawione przez model "minimum polaryty". Istnieją jeszcze inne mniej lub bardziej sztuczne modele proponowane dla wyjaśnienia nietypowego zachowania się układu Ni-Cu. Wymienić należy pracę Smoluchowskiego i Goldmana [27], którzy w celu wyjaśnienia paramagnetyzmu stopów bogatych w Cu wysunęli hipotezę grupowania się atomów Ni w duże skupiska /clustering/.

Przedstawiając własności elektronowe stopów Ni-Cu trzeba wspomnieć o możliwości wpływu na wyniki eksperymentalne omówionej poprzednio segregacji fazowej, która jest uzasadniona termodynamicznie.

1.3. Oddziaływanie stopów Ni-Cu z wodorem.

1.3.1. Adsorpcja wodoru na powierzchniach Ni,Cu i Ni-Cu

Przed omówieniem własności katalitycznych stopów Ni-Cu w świetle istniejących teorii i danych doświadczalnych, wydaje się celowe krótkie przedstawienie własności adsorpcyjnych układu Ni-Cu. Interesujące będzie rozpatrzenie adsorpcji takich gazów, z którymi można się spotkać jako reagentami odpowiednich heterogenicznych reakcji testowych, a więc przede wszystkim wodoru oraz trucizn katalitycznych.

Informacje na ten temat są jednak bardzo skąpe i niepełne. Dość dokładnie zbadano własności adsorpcyjne różnych postaci niklu i miedzi /proszek, blacha, drut, napyłony film/, natomiast brakuje odpowiednich danych dla stopów Ni-Cu.

Z istniejących danych literaturowych przytoczone zostaną jedynie te, z których można wyciągać wnioski związane ze statyką adsorpcji. Sprawy kinetyki, mechanizmu chemisorpcji i rodzajów stanów wodoru chemisorbowanego stanowią odrębny problem i nie będą tu szczegółowo rozpatrywane. Należy dodać, że autorzy prac adsorpcyjnych nie uwzględniali w należyty sposób obfitej sorpcji wodoru prowadzącej do powstania fazy wodorowej.

Nikiel. Kawtaradze [28] badając układ Ni-H₂ stwierdził, że początkowa część izotermy adsorpcji spełniała równanie tiomkina, a druga równanie Freundlicha.

Występowanie minimów i maksimów na izobarach adsorpcji

wodoru na niklu wskazuje na istnienie różnych stanów adsorpcyjnych wodoru. Ma to potwierdzenie w wynikach badań nad zmianą oporu [29] i pracy wyjścia elektronu z metalu w czasie adsorpcji H_2 [30].

Według interpretacji Kawtaradze [28] chemisorpcję wodoru można opisać następująco :



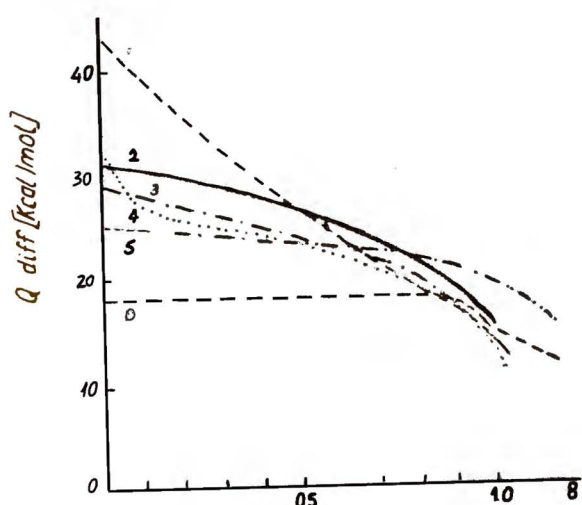
Proces prowadzi więc do utworzenia adatomów, możliwe jest też istnienie admolekuł wodoru /wiązanie kowalentne spolaryzowane/.

Wartości liczbowe ciepła adsorpcji H_2 na Ni /wyznaczone kalorymetrycznie lub z izoterm adsorpcji/ są bardzo rozbieżne. Dotyczy to szczególnie zależności ciepła adsorpcji od stopnia pokrycia powierzchni wodorem /rys.9/. Uważa się, że rozbieżności te przypisać można różnemu stopniowi zanieczyszczenia powierzchni próbek.

Z podanego wykresu wynika jedynie dobra zgodność co do wartości ciepła adsorpcji dla pełnego pokrycia powierzchni. Wynosi ona około 20 kcal/mol. Obszerne omówienie zagadnienia adsorpcji H_2 na Ni znajduje się w pracy Szymerskiej [31].

Bardzo interesującym zagadnieniem jest problem oddziaływania wodoru atomowego z niklem. Hayward, Herley i Tompkins [32] stwierdzili, że jeśli film niklowy nasyci się wodorem /przez kontakt z wodorem cząsteczkowym/ i następnie podda działaniu wodoru atomowego to nastąpi bardzo niewielka konsumpcja atomów powyżej 148°K lub pełne utworzenie ruchliwej drugiej warstwy poniżej 148°K. Przez podwyższenie temperatury do 148°K desorbuje więcej niż połowa atomów, przy czym energia aktywacji desorpcji zmienia się od 0.8 do 2.4 kcal/mol, zależnie od stopnia pokrycia.

Na podstawie istniejących danych sądzi się, że nikiel bardzo chętnie adsorbuje wodór zarówno atomowy jak i cząsteczkowy w dużym zakresie temperatury.



Rys.9

Zależność ciepła chemisorpcji wodoru na naporowanych filmach niklowych od stopnia pokrycia powierzchni θ_H .

- 1 - Klemperer i Stone [33]
- 2 - Beeck, Cole i Wheeler [34]
- 3 - Wahba i Kembell [35]
- 4 - Rideal i Sweett [36]
- 5 - Brennan i Hayes [37]
- 6 - Bröcker i Wedler [38]

Miedź. Problem adsorpcji wodoru na miedzi nie został dotychczas jednoznacznie wyjaśniony. Wiadomo jedynie, że miedź w porównaniu z niklem adsorbuje bardzo niewielkie ilości wodoru. Z pracy Warda [39] dotyczącej adsorpcji H_2 na proszku Cu wynika spełnianie równania izotermy Langmuira w układzie $p/v - p$. Sugeruje to występowanie adsorpcji cząsteczkowej, a nie dysocjacyjnej /wobec nieliniowości w układzie $p/v - p/$. Wartość ciepła adsorpcji $Q = 9$ kcal/mol sugeruje chemisorpcję.

Beeck [40] wykazał, że czyste filmy miedziane nie adsorbują wodoru w temperaturze $-183^\circ C$ mimo bardzo dużych powierzchni właściwych i są nieaktywne w reakcjach uwodorniania etylenu i benzenu w temperaturze pokojowej $/10^6$ razy mniej aktywne od Ni/.

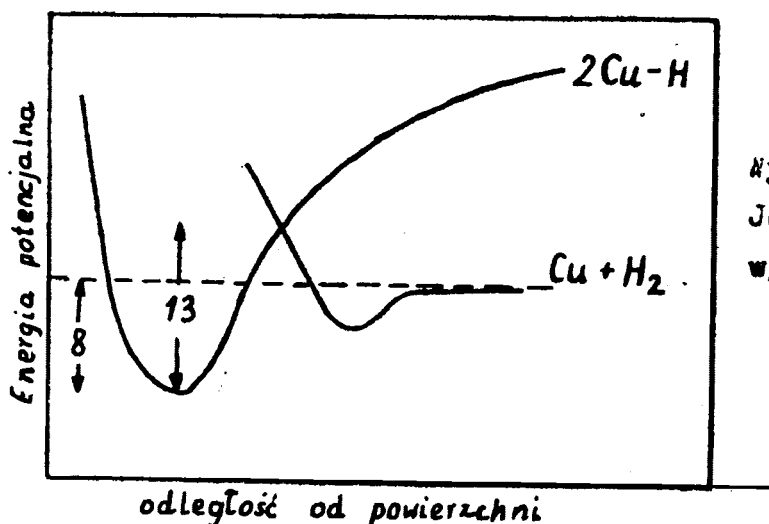
Z wielu prac wynika natomiast dość znaczna aktywność miedzi preparowanej z zredukowanych tlenków w reakcjach uwodorniania. Fakt ten niełatwo jest wyjaśnić w oparciu o teorię elektronową katalizy^{*} [1], przyjmując, że pasmo 3d miedzi jest całkowicie wypełnione. Mimo, iż Weiss i de Marco [41] na podstawie bezpośrednich badań liczby dziur w paśmie 3d

^{*} Teoria zostanie omówiona w rozdz.II.1.4.

podali liczbę 9.8 ± 0.3 elektronów na atom miedzi w tym paśmie, to jednak częściej wysuwany wyjaśnieniem jest podawanie niskiej wartości energii przeniesienia elektronu z pasma 3d do 4s /t.zw. the d-s promotion energy/ powodującego powstawanie wakansów w paśmie d. Wartość ta wg [42] wynosi ok. 3.0 eV w porównaniu z 4.0 eV dla nieaktywnego srebra [43]. Uważa się również, że ta względnie wysoka aktywność miedzi preparowanej przez redukcję tlenku, może wynikać z obecności zanieczyszczeń. Może to być segregacja aktywnych zanieczyszczeń na powierzchni lub wg Taylora [44] powstawanie mieszanej struktury $Cu^+ - Cu^{2+}$ wynikającej z promotorującego charakteru centrów zanieczyszczeń np. tlenu.

Kington i Holmes [45] badając izotermy adsorpcji H_2 na filmach miedzianych stwierdzili niewielką adsorpcję gazu / $\theta_H = 1\%$ przy ciśnieniu równowagowym 1.5 Tr, $T = 78^\circ K$ / i przyjęli wnderwaalsowski charakter adsorpcji.

Eley i Rossington [46] badając szybkość konwersji ortopara wodoru na filmach, foliach i drutach miedzianych w zakresie temperatury od 20 do $300^\circ C$ stwierdzili, że biegnie ona wg mechanizmu Bonhoeffera-Farkasa tzn. jest związana z dysocjacyjną adsorpcją wodoru. Z danych doświadczalnych autorzy oszacowali ciepło adsorpcji wodoru na miedzi i przedstawili następujący wykres energii potencjalnej dla układu Cu-H /rys.10/.



rys.10
Wykres typu Lennarda-Jonesa dla układu Cu-H wg [46].

Bardzo interesujący wkład w poznanie zjawiska wniosła praca Pritcharda i Tompkinsa [47] dotycząca badania zmiany pracy wyjścia elektronu z filmu Cu wywołanej wprowadzeniem do układu wodoru. Autorzy wykazali brak lub bardzo nieznaczny adsorpcję H_2 w temperaturach -183° i $-78^\circ C$.

Gdy w otoczeniu filmu znajdowały się atomy wodoru /dysocjacja dzięki rozżarzeniu włókna wolframowego/ - praca wyjścia raptownie się zmieniła /s.p._{max} = 0.36 ± 0.02 V/ sugerując adsorpcję wodoru atomowego: $Cu + H \rightleftharpoons CuH$.

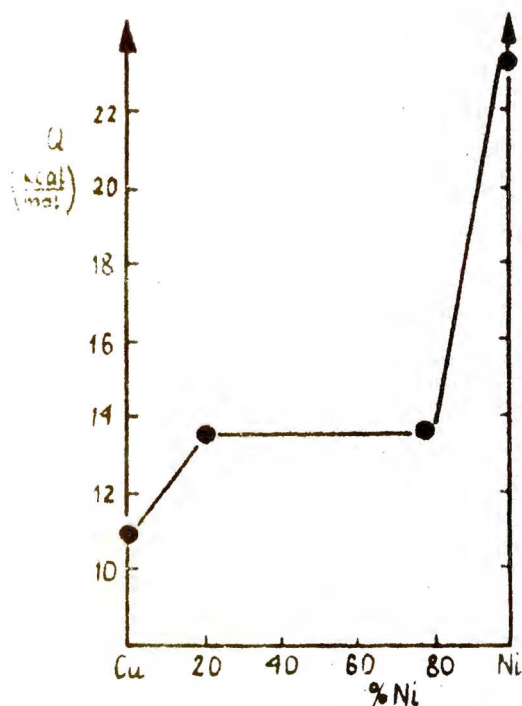
Pritchard i Tompkins podali dwa możliwe wyjaśnienia problemu:

- a/ Potencjał termodynamiczny ΔG dla reakcji $H_{2/g} + 2Cu = 2CuH$ jest ujemny, więc proces jest termodynamicznie możliwy, ale potencjał termodynamiczny aktywacji dla procesu adsorpcji ΔG^\ddagger jest wystarczająco wysoki, aby uczynić szybkość niemierzalnie małą,
- b/ $\Delta G > 0$ i wobec tego adsorpcja dysocjacyjna jest nierealna ale ponieważ ΔG procesu $H_2 = 2H$ jest dodatnia i duża, ΔG procesu $Cu+H = CuH$ może być ujemna, tj. adsorpcja atomów jest termodynamicznie możliwa .

Druga możliwość wydaje się, zdaniem autorów, prawdziwa powyżej temperatury pokojowej. Dysocjacyjna adsorpcja H_2 może zachodzić zaś w niskich temperaturach z energią aktywacji 4 - 5 kcal/mol.

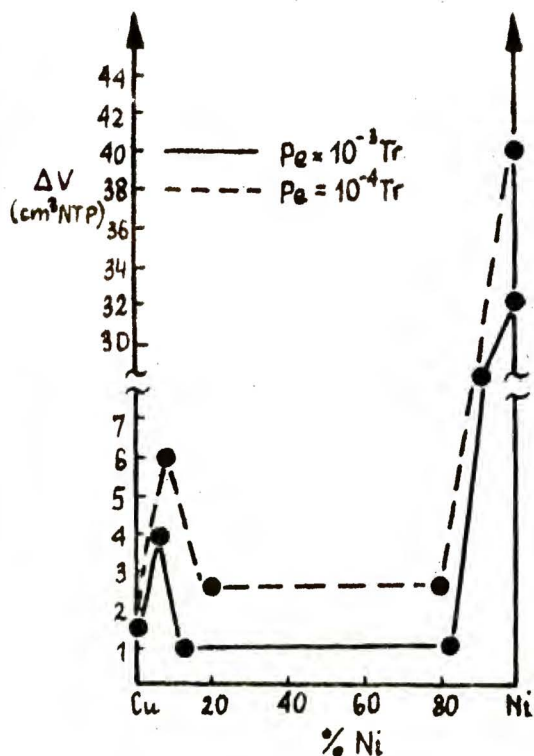
Reasumując, bardzo czysta miedź adsorbuje wodór atomowy, ale nie należy liczyć się z dysocjacyjną adsorpcją wodoru cząsteczkowego. Pewne niewielkie ilości chemisorbowanego wodoru mogą być wywołane obecnością zanieczyszczeń.

Stopy Ni-Cu. Prace Takeuchiego i współpr. [48] dotyczą adsorpcji wodoru na granulowanych stopach Ni-Cu w zakresie temperatury od 100 do $140^\circ C$. Za pomocą prostej aparatury wolumetrycznej wyznaczono izotermy adsorpcji wodoru a z danych tych obliczono ciepło adsorpcji /stopień pokrycia powierzchni, Θ_H , niskie, dokładna wartość nieznana/, zwykłą metodą stosując równanie Clausiusa-Clapeyrona, dla różnych składów stopu.



Rys.11

Ciepło adsorpcji H_2 na granulowanych stopach Ni-Cu wg [48]



rys.12

Ilość zaadsorbowanego H_2 na granulowanych stopach Ni-Cu / $t=120^\circ C$ / wg [48]

Ciepło adsorpcji oraz ilość zaadsorbowanego H_2 utrzymują się, jak widać, stałe w dużym obszarze sugerując stałość stężenia powierzchniowego niklu. Stanowi to potwierdzenie segregacji fazowej przedstawionej w rozdz.II 1.1.

Podobny wynik zależności ciepła adsorpcji H_2 na tak samo przygotowanych sorbentach uzyskali nieco wcześniej Shield i Russell [49]. W badaniach kalorymetrycznych wykazali, że ciepło adsorpcji zmienia się następująco:

dla Ni od 24 kcal/mol ($\Theta_H=0$) do 8 kcal/mol ($\Theta_H = 0.6$),
 dla stopów o zawartości od 5 do 62 % Cu od 15 kcal/mol ($\Theta_H = 0$) do 7 kcal/mol ($\Theta_H = 0.3$),
 natomiast dla Cu ciepło adsorpcji jest stałe i wynosi ok.10 kcal/mol bez względu na stopień pokrycia.

Charakter zależności ciepła adsorpcji /dla $\Theta_H = 0.15$ / od składu stopu jak i wartości bezwzględne ciepła potwierdzają wyniki

Takeuchiego /rys.11/ oraz model przemieszczania się segregowanych faz wg Sachtlera [5] .

Ciekawe wyniki uzyskali Hall i współpracownicy [50, 51]. Wykazali oni, że stopy Ni-Cu sorbuje odwracalnie w temperaturze 250°C ilość wodoru równoważną ok.50 warstwom monomolekularnym, podczas gdy czysta miedź sorbuje tylko dwie warstwy jednocząsteczkowe, a nikiel mniej niż jedną. Autorzy wykazali ponadto, że sorpcja wodoru w wysokich temperaturach /150 - 350°C/ na stopach Ni-Cu otrzymanych przez redukcję współstrąconych tlenków powoduje tworzenie się wody wewnątrz katalizatora, prawdopodobnie dzięki redukcji resztkowego NiO.

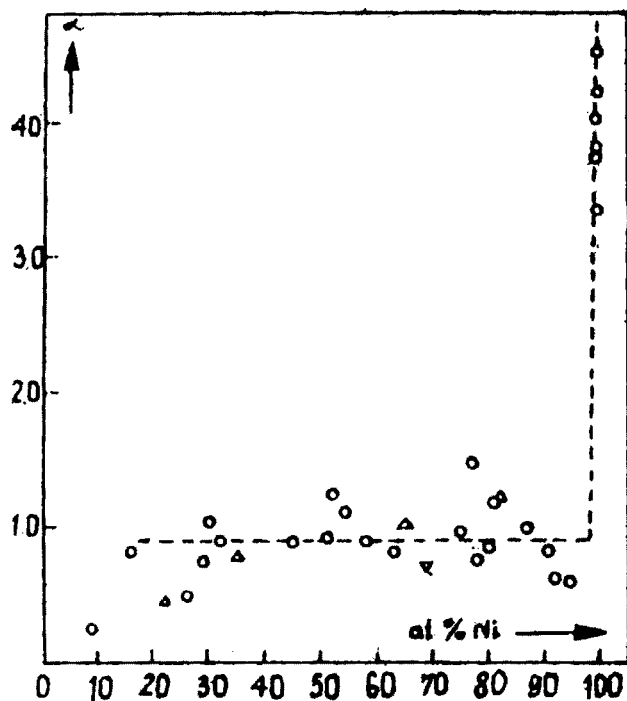
Van der Planck i Sachtler [13] wykorzystali chemisorpcję wodoru do oznaczenia Ni na powierzchni naporowanych filmów. W oparciu o założenie, że nikiel chemisorbuje wodór /1 atom H na 1 atom Ni/, a miedź nie adsorbuje wogóle - widać, że współczynnik

$$\alpha = \frac{\text{liczba at. H zaads./nasycenie, t.pokojowa/}}{\text{liczba at.Xe zaads.fizycznie /t = 196°C, punkt E/}}$$

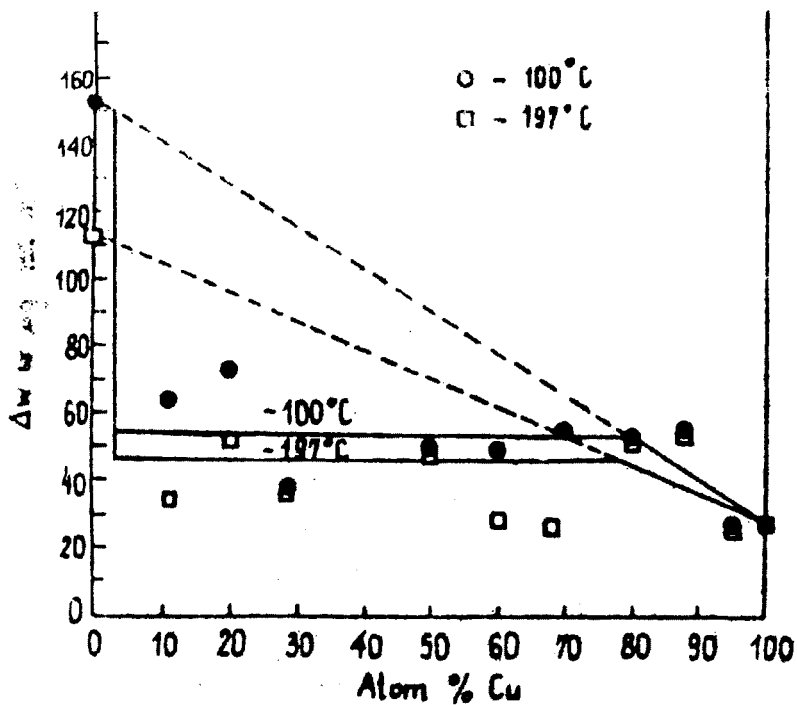
jest miarą stężenia powierzchniowego niklu. W oparciu o znajomość współczynnika α autorzy [13] udowodnili słuszność hipotezy segregacji fazowej i wzajemnego lokowania się faz /rys.13/. Niestety w publikacji [13] brak jest pokazania przebiegów izoterm adsorpcji H₂ na filmach Ni-Cu.

Niskotemperaturową adsorpcję H₂ na granulowanych stopach Ni-Cu badali Cadenhead i Wagner [52] metodą grawimetryczną. Na rys.14 przedstawione są ich wyniki, które potwierdzają hipotezę Sachtlera.

Reasumując, stopy Ni-Cu wykazują własności adsorpcyjne pośrednie między własnościami niklu i miedzi. Zależność zaadsorbowanej ilości wodoru od składu stopu jest skomplikowana występowaniem segregacji fazowej.



Rys. 13
Zależność współczynnika α od składu stopu Ni-Cu wg [12]



Rys. 14
Całkowita ilość zaadsorbowanego wodoru na stopach Ni-Cu wg [52] Porównanie z hipotezą Siechtlera.

1.3.2. Otrzymywanie i własności faz objętościowych

β -Ni-H i β -Ni-Cu-H

Oddziaływanie niklu lub stopu Ni-Cu z wodorem może prowadzić do powstania niestechiometrycznych faz objętościowych. Przy niskich i umiarkowanych ciśnieniach gazowego wodoru w temperaturze 25°C mamy do czynienia ze zwykłym rozpuszczaniem się wodoru, tj. powstawaniem fazy α , podczas gdy w obszarze wysokich ciśnień /ok. 6000 atm./ tworzy się faza β -wodorku /dla niklu i stopów Ni-Cu bogatych w nikiel/. Jeśli $H/Ni < 0.03$ wówczas mamy do czynienia wyłącznie z fazą α , zaś gdy $0.03 < H/Ni$, to wtedy mamy obszar współistnienia obu faz..

Fazę β [Ni-H lub $Ni_{1-x}Cu_xH$, gdzie $x \leq 0.6$] otrzymać można również metodą Baranowskiego i Smiałowskiego [151], która polega na nasycaniu katodowym próbki wodorem w roztworze H_2SO_4 z dodatkiem takich katalizatorów wnikania wodoru jak ujemne jony selenu, siarki i fosforu.

β -wodorek niklu otrzymała również Palczewska [152] bombardując folię niklu strumieniem protonów w obecności H_2S . Protony były otrzymane metodą bezelektrodowych wyładowań w polu elektrycznym o częstotściach radiowych i przyspieszane dodatkowym napięciem 2000 V /natężenie protonów $\approx 10 \mu A$, $p_H = 10^{-2} Tr$ /.

Podobnie Ratajczykowa [112] bombardując folię Ni wodorem atomowym w obecności H_2S / $p_{H_2S} = 5 \times 10^{-4} Tr$ / otrzymywała fazę β .

W pracach Ingersola i współpr. [153] stwierdzono powstawanie połączeń niklu z wodorem w czasie rozpylania niklu w atmosferze wodoru. Zauważono wzrost parametru sieciowego o 6% i zanik własności ferromagnetycznych charakterystycznych dla przemiany $\alpha \rightarrow \beta$. Wygrzanie warstw w 400°C spowodowało powrót własności ferromagnetycznych i stałej sieciowej czystego niklu.

Sheridan i Campbell [154] mierzyli ilość wodoru sorbowanego na filmie niklowym, naparowując film w obecności wodoru w 77° i 298°K. Przez porównanie ilości wodoru pochłoniętej przez film naporowany w próżni i ilości pochłoniętej w trakcie naporowania w 77°K stwierdzono, że podczas produkcji

film pochłania duże ilości wodoru, tak że stosunek H : Ni wynosi około 0.8 : 1. Stwierdzono, że nie jest to adsorpcja fizyczna i sądzono, że otrzymano wodorek niklu. Ze wzrostem temperatury następowało oddawanie wodoru przez film / $T = 120 - 140^{\circ}\text{K}$ /. Badania przeprowadzone w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN [155] potwierdziły obfitą sorpcję wodoru podczas rozpylania niklu, jednakże brak linii charakterystycznych dla wodorku na dyfraktogramach rentgenowskich takich filmów nie przemawia za koncepcją powstawania fazy β w takich warunkach.

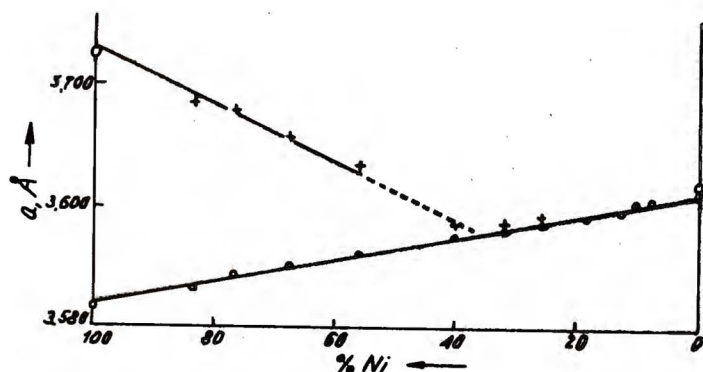
Palczewska i Janko [155] otrzymali fazę β -wodorku niklu i β -Ni-CuH bombardując napyłone filmy tych metali wodorem atomowym w temperaturze -80°C . Linie charakterystyczne dla fazy β stwierdzono na dyfraktogramach rentgenowskich.

Własności fizykochemiczne β -Ni-H i β -Ni-Cu-H nie zostały jeszcze w pełni określone. Badali je między innymi Janko [156] /własności strukturalne Ni-H oraz kinetyka desorpcji H_2 / oraz Baranowski i współpr.[157,158]/własności termodynamiczne i elektronowe Ni-H, własności strukturalne i elektronowe Ni-Cu-H/.

Parametry sieciowe w układzie Ni-Cu-H przedstawia rys.15, gdzie krzyżykami oznaczono wartości dla fazy β , a kółkami wartości dla stopów.

Baranowski i współpr.[159], a także Bauer[160] wykazali, że własności elektronowe Ni-H i Ni-Cu-H nie mogą być interpretowane w oparciu o model sztywnych pasm Motta, chociaż średni moment magnetyczny układu Ni-H maleje liniowo ze wzrostem stężenia wodoru i osiąga zero dla stosunku H/Ni=0.6-0.8 [podobieństwo z rezultatami dla Ni-Cu].

Badania oporu elektrycznego niklu nasycanego wodorem pod wysokimi ciśnieniami[161] wykazały wzrost oporu w obszarze fazy α i spadek w obszarze fazy β . Zależność oporu od temperatury dla Ni-H i Ni-Cu-H wykazuje minimum w temperaturze ok. 20°K [159]. Anomalia ta dla stopów paramagnetycznych, tzw. efekt Kondo, jest spowodowana niskotemperaturowym rozpraszaniem elektronów przewodnictwa na zlokalizowanych momentach magnetycznych domieszek.



Rys.15
Parametr sieciowy
w układzie Ni-Cu-H
wg pracy Majchrzaka [158].

Badania zależności temperatury Curie Ni-H od stopnia wypełnienia pasma 3d, pomiary elektronowego ciepła właściwego oraz siły termoelektrycznej układów Ni-H i Ni-Cu-H wykazały nieprzydatność modelu Motta w dyskusji wyników [159]. Trzeba tutaj jeszcze wspomnieć o możliwości wpływu na wyniki eksperymentalne omówionej wcześniej segregacji fazowej.

1.4. Własności katalityczne stopów Ni-Cu

Mimo, iż badania nad aktywnością katalityczną stopów Ni-Cu prowadzone są od wielu lat, problem ten nie został dotychczas jednoznacznie rozwiązany. Najwybitniejsi badacze między innymi Schwab, Rienacker, Eley, Emmett, Hall, Bond, Boreksov otrzymali różniące się między sobą wyniki zależności aktywności katalitycznej od składu stopu. Przy interpretowaniu tych danych powoływano się na nieliczne podobne rezultaty poprzedników starając się potwierdzić lub obalić słuszność podstawowych koncepcji w dziedzinie katalizy na metalach. Nawet wyniki autorów z tej samej szkoły dla tej samej reakcji testowej i tej samej postaci katalizatora podane w różnych okresach czasu różniły się znacznie między sobą [53, 54].

Jest rzeczą raczej pewną, że bardzo czysta miedź jest nieaktywna w reakcjach uwodorniania wiązań C=C i C≡C, nato-

miast czysty nikiel jest efektywnym katalizatorem tego typu reakcji. Z teoretycznego punktu widzenia bardzo istotną sprawą jest charakter zależności aktywności katalitycznej stopu Ni-Cu od jego składu, należy jednak pamiętać również o innych bardzo ważnych czynnikach, ponżej wymienionych, wpływających na własności katalizatorów. Dlatego też aby móc porównywać ze sobą istniejące dane eksperymentalne, trzeba zwrócić uwagę na to, czy właśnie te mniej interesujące czynniki nie fałszują zależności aktywność-stężenie stopu. Nie ma pewności, czy autorzy niektórych prac /szczególnie wcześniejszych/ mierząc kinetykę swojej reakcji testowej nie znaleźli się w obszarze dyfuzyjnym. W niektórych pracach bardzo skromnie opisano procedurę doświadczalną. Należy liczyć się również z rozbieżnościami wyników aktywności dla różnych postaci katalizatora /blacha, drut, film, proszek/ [46]. Skądinąd wiadomo, że nawet podobne próbki Ni-Cu /np. blachy/ różnią się stanem powierzchni. Topografia katalizatora /defekty, dyslokacje itp./ zależy bowiem od warunków jego preparowania. Warunki te mają zapewne również wpływ na skład powierzchniowy stopu /istnienie lub brak segregacji fazowej/.

Możliwym powodem rozbieżności wyników doświadczalnych jest fakt, że autorzy badali aktywność katalityczną stopu w różnych reakcjach testowych /różne reagenty, różne i często skomplikowane mechanizmy np. mechanizm katalitycznego uwodorniania metyloacetyleny jest skomplikowany przez tworzenie się polimerów [55], w uwodornianiu etyleny może występować samozatrucie się kontaktem węglem [56] /. Interpretując charakter funkcji aktywność-skład stopu należy pamiętać, że jest to korelacja "drugiego rzędu". W pewnych przypadkach może istnieć prosty związek między energetyką chemisorpcji reagentów a aktywnością katalityczną danej reakcji testowej. Z drugiej strony własności fizykochemiczne próbuje się wiązać z własnościami fizycznymi, a więc pośrednio ze składem stopu. Wyczerpująca dyskusja problemu wraz z wytknięciem niebezpieczeństw płynących z tego typu korelacji omówiona została przez Bonda [57].

W końcu trzeba wyraźnie stwierdzić, że różni autorzy przyjmują za aktywność katalityczną różne wielkości; stałą szybkość reakcji k , energię aktywacji E_A , czynnik przedwykładniczy A , stopień konwersji w danej temperaturze /i stałych warunkach przepływu reagentów/ x_T czy temperaturę T_X dla określonego stopnia konwersji danej reakcji testowej. Porównywanie ze sobą tych wielkości połączone często z przeliczaniem na inne warunki może być źródłem niepewności. Należy wspomnieć również o bardzo częstym, w przypadku katalizy na stopach, zjawisku występowania efektu kompensacyjnego.

Teoria geometryczna katalizy [58, 59], której główny sukces polegał na dość trafnej interpretacji wyników aktywności w reakcji odwodorniania cykleparafin, łączyła parametr sieciowy metali z ich własnościami katalitycznymi. Według tej teorii miedź i Ni-Cu winny być bardzo aktywne w reakcji uwodorniania benzenu czy etylenu, jednak już wczesne prace Ipatieffa [60] oraz Emmetta i Skaua [61] wykazały, że tak nie jest. Wynika stąd, że choć niewątpliwie geometria centrow aktywnych ma pewien wpływ na aktywność metali [59, 62], to jednak nie jest ona w stanie generalnie rozwiązać problemu.

W roku 1950 Dowden [1] sformułował podstawowe tezy elektronowej teorii katalizy, która niewątpliwie odegrała /i odgrywa nadal/dużo większą rolę w interpretowaniu danych doświadczalnych. Katalizowanie reakcji jest możliwe dzięki utworzeniu kompleksu katalizator-reagent przez akt chemisorpcji. Utworzenie wiązania jonowego czy kowalentnego będzie zależę od możliwości odpowiedniego przemieszczenia elektronów w układzie metal-adatom. Dowden rozpatrzył czynniki faworyzujące powstanie poszczególnego typu wiązania i wykazał, że

a/ utworzeniu jonu dodatniego sprzyjać będą

- duża praca wyjścia elektronu ϕ ,

- duża dodatnia wartość gradientu $\left[\frac{d \ln N(E)}{dE} \right]_{E_F}$, gdzie

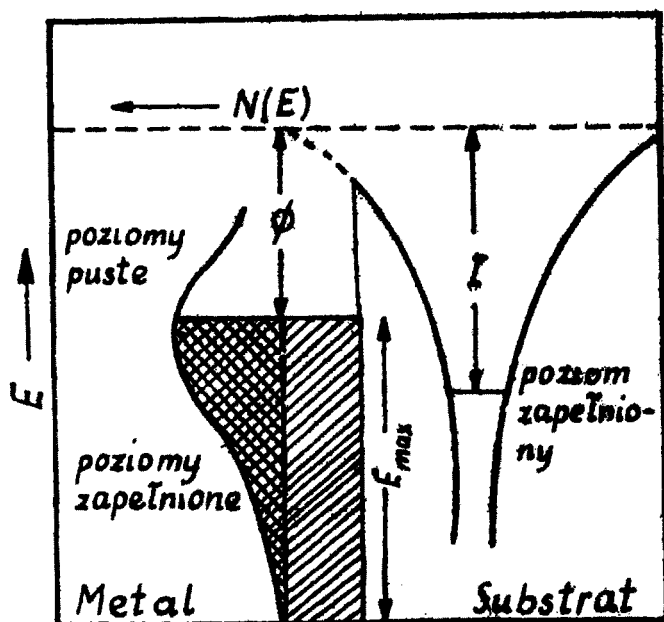
$N(E)$ - gęstość stanów elektronowych,

E_F - energia Fermiego.

Wynika to z wyrażenia na stosunek stężenia substancji zjonizowanej do nie zjonizowanej /rys.16/

$$\frac{C_{A^+}}{C_A} = \frac{f(A^+)}{f(A)} \exp\left[-(I' + \mu_E^M)/kT\right]$$

gdzie $I' = I + \Delta U^+$, I - potencjał jonizacyjny adsorbentu,
 ΔU^+ - zmiana energii swobodnej adsorpcji kationu,
 $f(A^+)$, $f(A)$ - funkcje podziału dla cząsteczek zjonizowa-
 nych i niezjonizowanych,
 μ_E^M - potencjał termodynamiczny na 1 elektron metalu i
 1 cm³,



Rys. 16
 Wykres energii elektronu
 w polu potencjalnym meta-
 lu i jonu dodatniego sub-
 stratu wg Dowdena [1].

b/ utworzeniu jonu ujemnego na powierzchni, gdzie

$$\frac{C_{B^-}}{C_B} = \frac{f(B^-)}{f(B)} \exp\left[-(E' - \mu_E^M)/kT\right],$$

$$E' = E + \Delta U^-,$$

E - powinowactwo elektronowe izolowanego atomu,
 ΔU^- - energia swobodna adsorpcji anionu.

faworyzowane będzie przez:

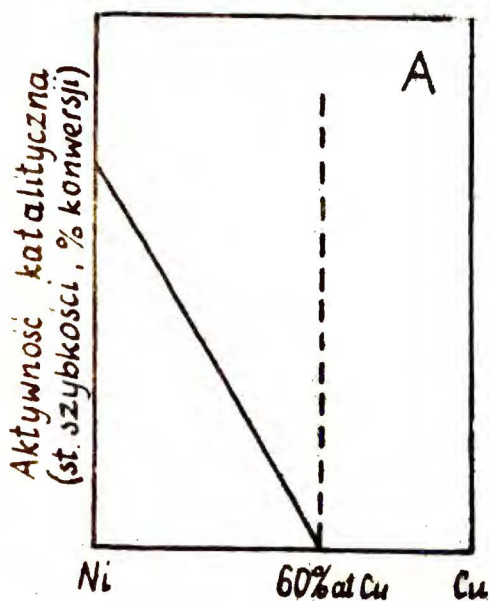
- niską pracę wyjścia elektronu,
- dużą i ujemną wartość $\left[\frac{d \ln N(E)}{dE} \right]_{E_F}$.

c/ wiązanie kowalentne występuje wtedy, gdy istnieją :

- duże wartości pracy wyjścia elektronu,
- duże dodatnie wartości $\left[\frac{d \ln N(E)}{dE} \right]_{E_F}$,
- niezapełnione orbitale d.

Wiązanie takie jest podobne do wiązania metal-metal, w którym uczestniczą niezaangażowane orbitale dsp, a więc gdy gęstość stanów pasma d metalu jest najwyższa w porównaniu z pasmami s i p /np. metale przejściowe/.

Z powyższej teorii wynika zależność aktywności katalitycznej metali od stopnia zapełnienia pasma d. Wg teorii sztywnych pasm Motta liczba dziur w paśmie 3 d obniża się liniowo od 0.6 na 1 atom stopu Ni-Cu /dla czystego nikiel/ do 0 dla stopu o zawartości ok. 60 % Cu. Z teorii Dowdena można się spodziewać podobnej zależności aktywności katalitycznej od składu stopu, jeśli reakcja zachodzi dzięki utworzeniu się kationu lub wiązania kowalentnego na granicy faz /rys.17/.

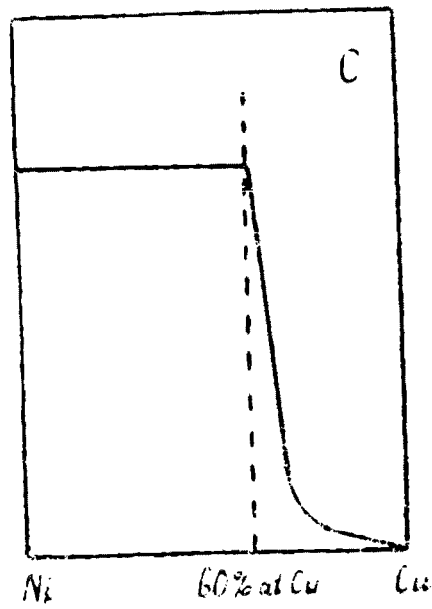
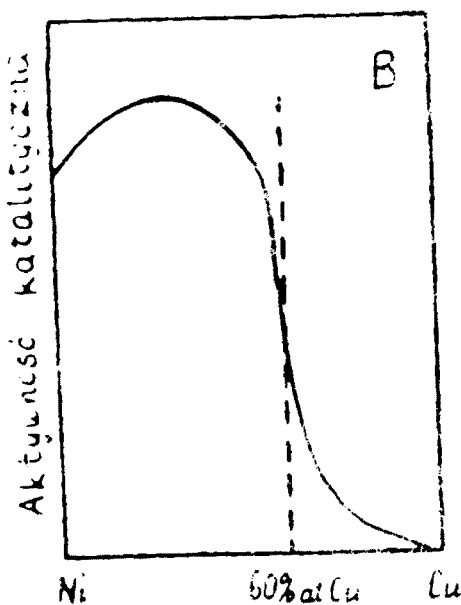


rys. 17

Zależność aktywności katalitycznej od składu wg hipotezy Dowdena [1] /dalej w tekście określonej jako typ A korelacji aktywność-skład, wg Bonda/.

Hipotezę Dewdona potwierdzają wyniki Kleya i współpracowników [63-67] dla układu Pd-In, jak również kilka prac dla stopów Ni-Cu [48, 86, 87, 92]. W ogromnej większości prac uzyskano jednak wyniki, których nie można zaliczyć do wyżej nakreślonego schematu. Jednym z głównych powodów tego był fakt istnienia względnie wysokiej aktywności stopów bogatych w miedź $x_{Cu} \geq 0.6$. Dewdon sainterpretował tę rozbieżność w oparciu o wyniki Wolfartha [68], który wykazał, że brak dziur w pasmie d dla stopu o zawartości 60 % Cu występuje jedynie w 0°K. W temperaturach powyżej 0°K następuje przeniesienie elektronów z pasma d do pasma s, w związku z czym stężenie krytyczne przesunęło się w kierunku stopów bogatszych w miedź.

Aby wyjaśnić kontrowersyjne wyniki zależności aktywności od składu, Bond [69] zaproponował istnienie trzech możliwych teoretycznych form korelacji aktywność-skład. Przypadek A - to spadek aktywności przewidziany przez Dewdona, a więc taki jak pokazano na rys.17. W zależności typu B, pokazanej na rys.18 widać maksimum w zakresie składu od 0 do 60 % at.Cu i spadek aktywności do 0 przy ok.60 % at.Cu.



Rys. 18

Typ B korelacji aktywności skład wg Bonda [69]

Rys. 19

Typ C korelacji aktywność-skład wg Bonda [69]

Kształt krzywej ilustrującej przypadek B uwarunkowany jest faktem zmniejszania się siły wiązania adsorpcyjnego metal-reagent ze spadkiem liczby dziur w paśmie d, co z jednej strony powoduje łatwą desorpcję produktu reakcji, a z drugiej strony powoduje znaczny spadek stopnia pokrycia zaadsorbowanym reagentem.

Przypadek C pokazany na rys.19 spodziewany jest wówczas, gdy gęstość stanów elektronowych $N(E)$ determinuje aktywność lub jeśli aktywność jest niezależna od stężenia dziur tak długo, dopóki istnieją dziury w paśmie d.

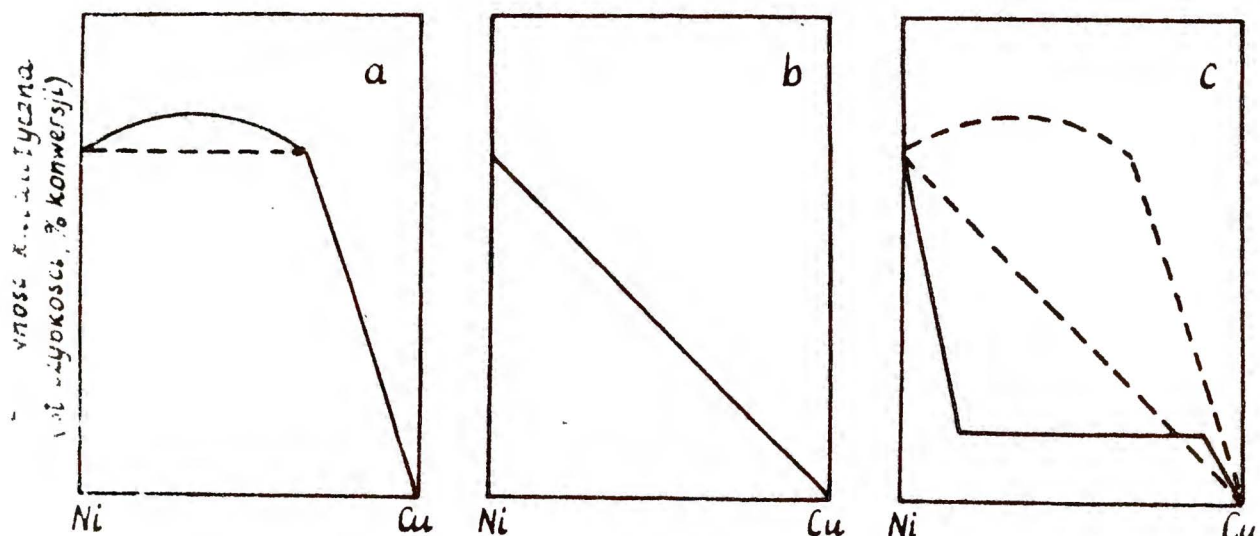
W tabeli 4 przedstawiono najważniejsze wyniki prac nad aktywnością katalityczną stopów Ni-Cu. Wydaje się, że wyniki te można podzielić na następujące trzy grupy:

- a/ charakter zależności katalitycznej od składu stopu jak na rys.20 uzyskany w pracach [61, 84, 88-91, 93, 96, 98, 101, 105, 108],
- b/ dość regularna zależność aktywności od składu Ni-Cu /rys.21/ - prace [76, 81, 86, 101, 103, 105],
- c/ zależność typu plateau /rys.22/, której rzecznikami są autorzy prac [12, 13, 48, 78, 79, 80, 85, 109].

Wydaje się, że zaobserwowane typy zależności aktywności katalitycznej od składu stopu /a, b, c/, choć sprzeczne z rys. 17 można wytłumaczyć w oparciu o hipotezę Dowdena pamiętając o "odchyleniach" tego stopu od "doskonałości" /w porównaniu z układami Pd-Au czy Pd-Ag/. Przez "odchylenia" rozumiana jest możliwość segregacji fazowej oraz obecność dziur w paśmie 3d stopów bogatych w miedź. Kształt krzywej ilustrującej przypadek a uwarunkowany jest, podobnie jak przypadek B Bonda, faktem zmniejszania się siły wiązania adsorpcyjnego metal-reagent ze spadkiem liczby dziur w paśmie d. Zależność bez maksimum, narysowana linią przerywaną, jest bardzo prawdopodobna ze względu na jednoczesne działanie dwóch przeciwstawnych sobie efektów. Płaskie, rozmyte maksimum może być również nie wykryte ze względu na duży błąd doświadczalny. Znaczna aktywność stopów bogatych w miedź /różnica w porównaniu z przypadkiem A wg Bonda/ może być wytłumaczona obecnością dziur w paśmie d stopów o stężeniu powyżej 60 % miedzi.

Kształt krzywej b /rys.21/ wynika również ze stosowalności hipotezy Dowdena. Jednakże liczba niesparowanych elektronów w paśmie 3d, która decyduje o aktywności katalitycznej, nie

zmienia się zgodnie z modelem estywnych pasm /t.zn. nie zanika dla stopów o $x_{Cu} > 60 \%$, ale spada w sposób bardziej płynny osiągając 0 dla czystej miedzi. Innymi słowy przypadek b może być interpretowany jako przypadek szczególny korelacji typu a, tzn. stanowi prawą gałąź krzywej a, jeśli zaniejście siły wiązania powoduje już od razu znaczny spadek stopnia pokrycia powierzchni reagentami.



Rys.20

Typ a korelacji
aktywność-skład
/omówiony w tekście/

rys.21

Typ b korelacji
aktywność-skład

Rys.22

Typ c korelacji
aktywność-skład

Charakter krzywej c /rys.22/ można wytłumaczyć przez nałożenie warunku segregacji fazowej i lokowania się fazy bogatej w miedź na powierzchni stopu na krzywą a lub b. Stopy równowagowe /t = 200°C/ o składzie sumarycznym od ok. 10 do 80 % Cu mają wg Sachtlera [5] na swej powierzchni fazę 80 % Cu i konsekwentnie aktywność katalityczną odpowiadającą temu składowi. Wg hipotezy Dowdena i modelu Motta stopy te i reszta miedzi winny mieć zbliżone do siebie aktywności katalityczne, jednakże Sachtlar i współpr. [12, 13] wykazali, że stopy o zawartości od 10 do 80 % Cu są znacznie aktywniejsze

od miedzi. Wydaje się, że i tutaj odgrywa rolę obecność dziur w paśmie 3d powierzchniowego stopu bogatego w miedź. Linie przerywane na rys.22 sugerują, że gdyby na osi odciętych był skład powierzchniowy stopu, to zależność aktywności od składu mogłaby pasować do schematu a lub b.

Przypadki b i c mogą być również wyjaśnione w oparciu o nową, zyskującą coraz większą popularność teorię chemiczną katalizy [70-73]. Wg tej teorii własności chemisorpcyjnej i katalityczne nie są określone przez kolektywne własności metali /np. stopień zapełnienia pasma d/, ale przez własności chemiczne indywidualnych atomów na powierzchni. W związku z tym aktywność chemisorpcyjna i katalityczna stopu b, dzie wg Sachtlera [12] wprost proporcjonalna do stężenia niklu na powierzchni. Z drugiej strony proporcjonalność ta wydaje się niewyjaśniona w świetle konieczności istnienia odpowiedniego ustawienia geometrycznego centrów aktywnych dla dysocjacyjnej chemisorpcji wodoru lub reakcji typu Langmuira-Hinshelwoda. Wydaje się poza tym, że chemiczna teoria katalizy, oparta na teorii pola ligandów, może odnieść duże sukcesy na polu interpretowania aktywności metali atomowo zdyspregowanych /jak np. metale wbudowane w komory zeolitów/. Jeśli bowiem mamy rozproszenie metalu w skali atomowej, trudno mówić o fazie metalicznej w ogóle, a więc i o strukturze pasmowej; własności katalityczne jak inne własności chemiczne są wtedy dość ściśle określone położeniem w układzie Mendelejewa /tj. wypełnieniem powłok elektronowych/. Z drugiej strony, w przypadku litych metali, przemieszczenie elektronu w układzie katalizator-atom jest zależne niewątpliwie od kolektywnych własności elektronowych metali.

Zaproponowanie powyżej trzech modeli /a, b, c/ przebiegu zależności aktywności katalitycznej od składu stopu Ni-Cu wynikało z opracowania większości istniejących danych doświadczalnych. Pewna znikoma część wyników literaturowych nie pasuje do tego schematu. Chodzi tu, przede wszystkim, o występowanie zależności typu A wg Bonda przedstawionej na rys.17 sugerującej brak dziur w paśmie 3d stopów o zawartości miedzi większej niż 60 % oraz zależności z dwoma maksimami, której przebieg nie był jasno wytłumaczony [54].

W rozważanych tu reakcjach testowych głównym reagentem był wodór. Bardzo istotne jest rozważenie wpływu /ad/sorbowanego wodoru na aktywność metali. Stwierdzono, że w przypadku palladu, kiedy mamy do czynienia z istnieniem β -fazy wodoru palladu w dość wysokich temperaturach i pod niezbyt wysokim ciśnieniem wodoru, wodór zatrzuwał katalizator [74]. Podobny efekt występuje dla stopów Pd-Au [75]. Dla Ni i stopów Ni-Cu obraz wpływu sorbowanego wodoru na aktywność katalityczną nie jest tak jednoznaczny. Szczególnie dla stopów uzyskano wyniki kontrowersyjne. W pewnych przypadkach wodór zatrzuwał [78-80], a w niektórych przypadkach aktywował katalizator [76, 77]. Ustosunkowanie się do tych rezultatów jest w obecnej chwili trudne. Nadal przyjmuje się, że zatrucie spowodowane jest, wg teorii elektronowej, zapełnianiem dziur w paśmie 3d niklu i stopów bogatych w nikiel przez elektrony 1s wodoru.

W załączeniu do niniejszego rozdziału, w tabeli 4, przedstawiono w porządku chronologicznym najważniejsze wyniki dotyczące zagadnienia aktywności katalitycznej stopów Ni-Cu.

2. Heterogeniczna rekombinacja atomowego wodoru

2.1. Wybór rekombinacji atomowego wodoru jako reakcji testowej.

Jak pokazano w rozdziale II.1.4. dotychczas wykonano bardzo dużo prac na temat aktywności katalitycznej stopów Ni-Cu. Najczęściej badano katalizatory w reakcjach uwodorniania etylenu lub benzenu. Studiowano przyspieszenie rozkładu kwasu mrówkowego i metanolu, uwodorniania kwasu cynamonowego, metyloacetyleny, styrenu itp. Wybierano reakcje, które nie są użyteczne z technologicznego punktu widzenia, ale których mechanizm wydawał się prosty. Aby wyjść z zależności aktywności katalitycznej od składu kontaktu, w celu sprawdzenia założeń teoretycznych, należy testować katalizatory w takiej reakcji, której szybkość determinuje znany etap elementarny, jednakowy w przypadku rozpatrywania metali. Niestety, do dziś nie ma zgodności wśród autorów co do wyboru odpowiedniego mechanizmu nawet tak prostej reakcji jak uwodornianie etylenu,

Tabela 4.

Aktywność katalityczna stopów Ni-Cu według danych literaturowych / lata 1933 - 1971.

reakcja testowa	postać skład katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki reakcji/ciśnienie, temperatura, przepływ/.	metoda pomiaru aktywności, warunki reakcji/ciśnienie, temperatura, przepływ/.	wyniki kinetyczne		energia aktywacji	kwalifikacja autorów	kwalifikacja	zródło
				reakcja	szybkość reakcji				
uwodnienie estru etylowego, cynamono wego	proszek Ni-Cu 1 kilku stopów /oo ok. 20 %/				Ni aktywny, Cu nie, zgodny spadek aktywności od Ni do Cu.		Zawartość Cu wpływa na aktywność stopów Ni-Cu	typ b /powierzchnia?/	Schwab G.M Brennecke W. /1933/ [81]
uwodnienie benzenu	proszek 28, 54 1 79.	wsp. strącanie wodorotlenków redukcja 400 w wodorem	reaktor przepływowy, faza gazowa, t = 90°-150°C Σ p. = 1 atm. PH : Pbenzenu = 9:1		$t_{0.5} = 1.5 \times 10^4$ s Ni72Cu28 119 148 161 Ni46Cu54 91 115 126 Ni21Cu79 90 111 120		Stopy bogate w Cu aktywniejsze od Ni	raczej schemat a, ale nie znane są wielkości powierzchni wvch.	Long J.H., Fraker J.C.W., Ott R., /1934/ [82]
uwodnienie etylenu	folia, 10 katalizatorów, od Cu do Ni	redukcja 24 50- w wodorem w 700°C	reaktor przepływowy różniokierowy, t=400-600°C P _{H₂O} +P _{H₂O} = 760 Tr		Aktywność wysoka i stała dla zakresu 20%Ni-100%Ni, przy 20%Ni - obniżenie reaktowne - niska aktywność w obszarze 0-15 % Ni	$E_{AM} = 5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ $E_{ACu} = 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ max EA 50%Ni = 25 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	efekt kompensacyjny	raczej schemat a	Kienacker G., Bomnier R.A., /1939/ [83]
uwodnienie benzenu	proszek Cu i stopy b. bogate w miedź.	suszenie i praszenie/roskład/azotanów	met. statyczna, czas zetknięcia 12 sek Σ p = 1 atm, t = 225°C		zawartość konwersji Ni 0,002% - 0 0,005% - 0.5 0,5 % - 42 1 % - 79 czysta miedź - nie aktywna		stapianie miedzi z małymi ilościami niklu daje b. dobre rezultaty /Co sąsiaduje z Ni-niel, truciizny Bi, Cd, Hg, Sn, NaCl, Na ₂ SO ₄	raczej schemat a /tylko stopy bogate w miedź były badane/ /powierzchnia?/	Corson RR, Ipatieff V.M./1941/ [60]
uwodnienie kwasu cynamono wego	proszek s nośnikiem SiO ₂ lub bez/	przepis: 20 cm ³ 2 m Na ₂ CO ₃ + 80 cm ³ H ₂ O + 5,3 g SiO ₂ + 5 cm ³ 1m NiCO ₃ + 5 cm ³ 1m CuCO ₃ - filtra	oś, suszenie ośsadu /130°C/, rozcieranie proszku, redukcja w wodorem w 300°C.		kontakt, który zawiera 60% Ni był najaktywniejszy w przypadku bez nośnika, z nośnikiem Ni był najaktywniejszy, ze wzrostem stężenia Cu aktywność malała do 0 przy 60% Cu.		katalizatory redukowane w temperaturach wyższych niż 300°C były mniej aktywne. Wpływ nośnika na aktywność	z nośnikiem typ A bez nośnika typ a /powierzchnia?/	Hienacker G., Burmann R. /1941/ [84]

Tabela 4 c.d.

reakcja testowa	postać i skład katalizatorów	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji /pretraktowania/	metoda pomiaru aktywności /oilenienie, temperatura, przepływ/	dłuki kinetyczne		energja aktywności	wnioski autorów	zakresowanie i typ o	autor
				rzęd reakcji	szybkosc reakcji				
rozkład kwasu azotowego	blacha podobnie jak [83]		met. statyczna t=120°C +200°C Σ p = 40 Tr	rzęd reakcji	szybkosc reakcji	energja aktywności E _{AM} = 12 kcal/mol E _{AW} = 22 kcal/mol E _{A20-80%} = 16 kcal/mol	typ o	Ullacker G., Bade H. /1941/ [85]	
wodorowanie benzenu	proszek Cu, 12% Ni.	podobnie jak Long, Fraser, OH [82] ze współzatrzymanych wodorotlenków redukcja H ₂ w 150 + 380°C, w 10 g/min	podobnie jak Long, Fraser, OH t=140°C -220°C		Stop z 1% Ni jest tak aktywny jak nikiel, ale gdy x < 1% Ni /tan. prawie oksy- ta Cu/-nieaktywny		Celem było sprawdzenie teorii Benzandina; stwierdzono, że metale Feo są aktywne, ale nieladnie, nie-przypadkowo teoretyczna Benzandina	Benett P.H., Skau N. /1943/ [61]	
wodorowanie benzenu, nianie styrenu	Katalizatory: tony eskiele-towe/benzeno- typu Haney, zotany -węziany - tlenki /kolejność 4 hr 400°C /redukcja 4 hr w 500°C.	Wspierające: Ni-Cu-Al /pry pomocy NaOH zotany -węziany - tlenki /kolejność 4 hr 400°C /redukcja 4 hr w 500°C.	benzen - staty- emie, faz 0-225°C; styren - prze- ptywno, fasa oleiki t= 25°C, p. 225 atm	działanie = 1 /2w _{pr}	benzen-nikiel b. aktywny spadek do 0 przy 40% at Cu, styren - podobnie		Zgodność z hipotezą Lowena, w oparciu o teorie Kotta	Reynolds B. /1990/ [86]	
rozkład azotanu wodoru, nianie styrenu, rozkład kwasu azotowego, rozkład metanolu	rozkład azotanu wodoru, nianie styrenu, rozkład kwasu azotowego, rozkład metanolu	J.H. Co.Ltd. wlosonene, b. opy- pow. geometry- usna-pow. wiad- owej, redukcja w H ₂ 500°C, odgę- szenie 500, redukcja wodoru z wyl. w. os.	H ₂ O i styren- statyczne /faza oleika/ t=20 + 520°C		styren podobnie jak H ₂ O, Cu w poprzedniej publi- kacji [84]. H ₂ O - ogólnie maleje i styren se spadkiem Cu do 0 przy 40% Ni, MeOH - podobnie jak styren, HCOOH - ten /ale male max. /		typ A /generalnie/ choć uwodora. benzenu z 225°C razowej typ b	Dowden D.A., Reynolds P.W. /1950/ [87]	

reakcja testowa	postać katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji /pretraktowanie	metoda pomiaru aktywności, warunki redukcji /ciśnienie, temperatura, przepływ/.	W y n i k i k i n e t y c z n e		zaszerzanie wg klasyfikacji Londa lub C/ lub klasyfikacji gerowanej w tekście /a, b, c/	źródło
				szybkość reakcji	energia aktywacji		
uwodornianie benzenu	proszek podobnie jak [83]	wyparowanie azotów, suszenie, prężenie w 700°C, redukcja 4 w 350°C	aparatura przepływowa z wyrażeniem cykloheksenu t=60-300°C =1 atm PH ₂ :PC ₆ H ₆ =7:1	nikiel aktywny, ale max. dla 30% Cu, dalej łagodny spadek do 0 dla Cu		teoria elektrowna nie jest w stanie przewidzieć zależności aktywności od składu	Rienacker G., Unger S. /1953/ [88]
uwodornianie etylenu	proszek Ni, Cu oraz 63 i 90	podobnie jak Long, Frazer, Off przez strącanie i prażenie węglanów/ redukcja czystym H ₂ w 500°C	reaktor przepływowy, różniczkowy 12 cm ³ /min wodoru 10 cm ³ /min etylenu =760 mm t = -70° ÷ +100°C	maksimum aktywności dla 63% Cu, nikiel mniej aktywny, miedź zupełnie nieaktywna.	E _A = 9,3 kcal /90%Cu/, E _A = 9,7 kcal /63%Cu/, /prawie stała w całym zakresie składu/	wzrost katalityczne zmniejsza się podobnie jak wierność elektronowa /opór, S _{TE} -max dla 60% Cu/	Best R.J. Russell #.w. /1954/ [89]
konwersja parawodoru	blacha podobnie jak [83]	wytrawiona HNO ₃ , płukana, suszona, redukcja wodorem w 800°C.	metoda klasyczna stałozna z osynnikiem oporowym po. kinet. p=235 Tr/42, 56 t = 350°C	dość wysoka aktywność nikiel i stopów Ni-Cu od 0 do 60% Cu, dalej powolny spadek w kierunku 0 dla Cu	E _A = 12 kcal /90%Ni/, dla stopów od 30 do 100% Ni = 5 kcal /mol/	efekt kompensacyjny, obecność luk w paśmie d jest ważna ale nie jedynym czynnikiem istotnym	Rienacker G., Vorraum. /1956/ [90]
uwodornianie benzenu	proszek, 11 katalizatorów od miedzi do nikielu	podobnie jak Best i Russell redukcja wodorem przepływ H ₂ = 5000 cm ³ /h ₂ cm ³ kataliz. godz t=150°C przez pierwsze 1/2 godz., później 350°C 16-18 godz.	przepływowa PH ₂ :PC ₆ H ₆ = 9:1 V _{H₂} = 50 cm ³ /8 kataliz. min t=135° i 162°C analiza refraktometryczna	maksimum aktywności dla ok. 30% Cu, Ni - aktywny, Cu - nie.	E _A = 13 kcal /mol/ E _A 40-30%Ni = 10 kcal /mol/ dla Cu E _A ≤ 10 kcal /mol/	efekt kompensacyjny /szybkość E _A = f(x) = ?	Hall W.L., Hammett P.H. /1958/ [91]
uwodornianie dwutlenku węgla	proszek	met. Besta i Russella	met. przepływowa PH ₂ :PCO ₂ = 2:1 przepływ 3÷17 l/godz t=200-500°C	różne selektywności w zależności od składu stopu i temp. reakcji /w kierunku CH ₄ i CO/ dla 420°C aktywność w kierunku CH ₄ - dla Ni duża, ale raptowny spadek do 0 już dla ok. 1% Cu; dla CO odwrotnie		zależność aktywności /w kier. CH ₄ / od składu podobna jak zależność podstępności magnetycznej od składu	Cratty L. E. JM 1958/ Cratty Jr L.E., Russell W. /1958/ [92]

tabela 4 c.d.

reakcja testowa	postać katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji /pretraktowania/	metoda pomiaru aktywności, warunki reakcji /ciśnienie, temperatura, przepływ/	W y n i k i k i n e t y c z n e		wnioski autorów	zaszeregowanie wg klasyfikacji Bondi lub C/lub klasyf. zas. Wger. w tekście /a,b,c/	Zródło
				szybkość reakcji	energia aktywacji			
uwodnienie etylenu	proszek Cu; 8%, 15% Ni 20%, 33,45, 52, 72% Ni oraz Ni	Met. Besta i Russella [89] redukcja jak Hall i Emmett [91] ale część katalizatorów była pretraktowana na helem /350/, a część niej na zimno H ₂	technika mikrokatalizacyjna, reaktor izotermiczny, gaz dodawany porcjami /impulsami/ porcje po 8 ml /60% H ₂ 40% C ₂ H ₄ / w nośniku He -500 ml/min, T=200°K	dla katalizatorów pretrakt. helem aktywność maleje liniowo od Ni do Cu, dla kataliz. z pretrakt. H ₂ - 2 maksima, Ni dość aktywny Cu - nie	E _A ~ 5 kJ/mol od 0 do 50% Cu prawie stała = 4 kJ/mol dla Cu ok. 7, 5 kJ/mol	zatrutowanie niklu wodorem, a promotowanie stopów /Cu-Ni/ /1959/ korelacja aktywności - skład dla He zgodnie ze zmianą charakteru dla	typ b /dla pretrakt. He/ [76]	Hall W.A. Emmett I.H. /1959/ [76]
'konwersja para-wodoru, konwersja ortowodoru	proszek Ni, 5% Cu, 24, 8 % Cu 62, 1 % Cu 78, 6 % Cu, 91, 7 % Cu, Cu	met. Besta i Russella, [89], ale bez suszenia w powietrzu - odrazu redukcja najpierw 130°C, następnie 25 godz. w 400°C i 8 godz. w 500°C	met. przepływowa, analiza czynnikiem w t = -196°C lub -20°C, zmiana przepływu od 1 do 200 ml/min	dla -196°C i -20°C dość wysoka dla Ni dalej niższa dla 5-90% Cu i znikoma dla Cu	Ni E _A = 6 kJ/mol 5+90% Cu = 8, 5 kJ/mol Cu = 15 kJ/mol	Zatrutowanie niklu preadsorbowanym wodorem w -196°C /typ o kinetyka micronska w -20°C, kadł promotowanie stopów	typ o [78]	Shall-cross B.S., Russell W.K. /1959/ [78]
rozkład tlenku węgla	lita kula 0, 9, 7, 70, 3, oraz 84, 3% Cu	otrzymane przez stopienie i uformowanie	t = 550°C, stały przepływ CO - 160 godz. badanie grupowości zioła przy pomocy mikroskopu elektronowego i optycznego	aktywność maleje ze wzrostem stężenia miedzi, dla każdego stopu /100/ i /110/ nieaktywne w całym obszarze składu /111/ - aktywna		dopatrywanie się wpływu geometrii centrów aktywnych na własności katalityczne	raczej typ b [62]	Cox J., Lawless K.R., Gwathmey A.T. 1966 [62]
uwodnienie etylenu	plytka Ni, 21% Cu, 42% Cu, 80% Cu, Cu,	polerowane MgO, elektropolerowane w HNO ₃ + H ₂ O (translucy) płukanie H ₂ O	statyczna, t = 35°C, 55°C, 85°C P _{1,0} = 0, 02 - 2, 1 7 Tr P _{1,0} > P _{2,0}	przed bombardowaniem wszystkie próbki nicaktywne nawet po wygrzaniu w 900°C, po bomb. Ni 179Cu21 - 1 /względna Ni 58Cu42 - 3 Ni 20Cu80 - 2 Cu -0, 03 po wygrzaniu, po bomb. -aktywność	E _A ~ 11 kJ/mol korał dla stopów dla stopów	wg autorów bombardowanie usuwa miedź z powierzchni Cu po ogrzewaniu do powierzchni	typ a [93]	Tull J., Farnsworth H.E. /1961/ [93]

Tabela 4 c.d.

reakcja testowa	reaktor katalizator	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji /pretraktowania/	warunki podania aktywnej substancji /ciężar, temperatura przepływ/	wyniki kinetyczne		zaszeregowanie wg klasyfikacji Bondi /typ A, B, C/ lub klasyf. zasugerow. w tekście /a, b, o/	autor
				szybkość reakcji	energia aktywacji		
uwodornienie etylenu	nasyłony film Ni, 12.6%Cu, 25.8% Cu, 33% Cu, 81.7% Cu, Cu	nasyłenie z dwóch źródeł Cu i Ni /z podłoża w wodorce 5 cm Hg. t = 6 A, wygrzewanie 300°C całą noc w 5 cm Hg wodoru	statyczna, V _{akt} = 500 cm ³ /z t = -15°, +15° i 0°C powrót do 0°C dawaj aktywność początkową dzięki wygrzewaniu w 300°C w 5 cm Hg wodoru przez 40 min	$\frac{\partial \ln W}{\partial W} = 0$ $\frac{\partial \ln W}{\partial W} = 0.4$	wysoka aktywność niklu, dalej dla 90%Ni - małe maksimum i dalej spadek do zerowej aktywności Cu/ewentualnie dwa maksimuma/	raczej typ a	Ghar-pucey, A.K., Emmett, K.H. /1961/ [53]
wytwarzanie etylenu	blacha i proszek, proszek; 7 próbek od 0 do 100% Cu	proszek: szotany odpalony, palono w 500°C /piec/, redukcja 200°C 3 tygodnie w wodorze, pompowanie 200°C do 40-5 Tr. blacha: wtopienie w piecu, walcowanie/25-0.1 mm/redukcja 200°C wodorze	etylen - statycznie p ₁ , p ₂ = 1:1, p ₃ = 20 Tr t = 100-160°C benzen - przepływowo t = 190°C, przepływ = 100 ml/min, p ₁ , p ₂ = 8:1	$\frac{\partial W}{\partial W} = 1$ $\frac{\partial W}{\partial W} = 1$	etylen: blachy spadek aktywności do 50% skłony od Ni do Cu ale w zakresie 2-7%Ni-const. benzen - prawie stała aktywność od 1-100%Ni przepływ spadek od 1% do 5% Ni	typ A /etylen- blachy/ typ a - /etylen- proszek/ typ a /benzen- proszek/	Takou-ohi T. Sakaguchi M. Miyoshi I. Tabatake T. /1962/ [48]
uwodornienie etylenu	plytki Ni i kilka stopów Ni-Cu /bogactwo w niklu/ do 60%Cu/	powietrznie 3-4 cm ² elektropolerowane w 2:1 /odpomownie do 2x10 ⁻³ , grzane 900°C bombardowane Ar ⁺ 70-100 kV/	statyczna, t = 40°C Z ₂ = 1,5 Tr	$\frac{\partial W}{\partial W} = 1$ $\frac{\partial W}{\partial W} = 1$	dla czystego Ni brak wpływu wielkości przodu na aktywność dla stopów max. 120-200 kV /max. wpływ dla stopu 60% Cu/	? w esencie bombardowania tworzą się defekty, poza tym uwadnia Cu s powierzechni	Zemshina T., Farnsworth H.E. /1963/ [55]
uwodornienie etylenu, kataliza pła para wodoru.	proszek Ni, 15.2%Cu, 27.8% Cu, 46.2% Cu, 79.4% Cu, 88.3% Cu	met. Bosta i Russell pretraktowanie w helu lub wodorze jak Hall i Emmett.	technika mikrokatalityczna, podobnie jak Hall i Emmett, wodor w nosniku helowym, t = 200°C	$\frac{\partial W}{\partial W} = 1$ $\frac{\partial W}{\partial W} = 1$	Dość nagły spadek aktywności ze wzrostem stężenia Cu/próbki w He/ wzrost stężenia Cu powoduje wzrost szybkości /próbki chłodzone w wodrze/Nikiel zakrywa się przez działanie H ₂ nad stopy, aktywność się.	typ a /dla etylenu/ typ a /dla etylenu/ typ a /dla etylenu/	Hall H.K., Heston J.A. /1961/ [96]
przebieg na grafitu w diament	stopy ciekłe 98%Cu, 95%Cu, 90%Cu 85. Cu	stopienie Ni i Cu /spektr. czystych/ w próżni	technika wysokociężniowa	$\frac{\partial W}{\partial W} = 1$ $\frac{\partial W}{\partial W} = 1$	wzrost aktywności katalitycznej ze wzrostem stężenia Ni	zależność aktywność-temperatura-reakcja- przy- większej rozpuszczalności węgla w stopie	Sarobe H.H. /1963/ [87]

Tabela 4 c.i.

reakcja testowa	postac katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji /pretraktowania/	metoda pomiaru aktywności, warunki reakcji /ciężnienie, temperatura, przepływ/	rząd reakcji	właściwości kinetyczne		energia aktywacji	wnioski autorów	literatura
					szybkość reakcji	szybkość reakcji			
uwodnienie benzenu	proszek	szotany - węglany, suszenie, wybranie frakcji 0,25 - 0,5 mm redukcja "in situ" 200-350 / 2 + 6% ₂ /	aparatura przepływowo-cyrkulacyjna benz. = 2,5 l/godz. V _{H2} = 5 l/godz. t = 110-170°C	$\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 0$	najwyższa aktywność dla 10-40% Cu, ostry spadek przy 80% Cu	od 0-80% Cu E _A = const.	potwierdzenie hipotezy Dowdena, zastruwa nie CS ₂ .	Lubarski D. G., Jewierchin E. I., Sliu. kin A.A. /1964/ [98]	
konwersja ortowodoru, wyizolacja deuteru/wodór	proszek Ni i Ni72Cu28	podobnie jak Best 1 Russell, redukcja jak Hall i Emmett,	cyrkulacja mieszaniny reakcyjnej, pomiar czynnikiem oporowym t = -140°C - -60°C p = 100 Tr objętość gazu 90cm ³ (MP), szybkość przepływu 50 ml/min	$\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 1$	badano tylko Ni i stop Ni72Cu28		działa mecha-nizm chemiczny, zgodnie z Eleyem i Shooterem	Hall W, K., Lutinski, Hassell J.A. /1964/ [99]	
rozkład kwasu mrówkowego, rozkład metanolu	proszek Ni, 1% Cu, 20, 1% Cu, 29, 3; 43, 6 63, 8; 69, 2 82, 2; 92, 6 % Cu, Cu	met. Besta i Russella redukcja "in situ" 24% ₂ 500°C	stacjonarne, S _{PO} = 10-25 Tr (HCOOH) P = 80 - 200 (HCOOH) i 140 + 330 (MCOH)	$\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 0$ $\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 0$ $\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 0$ $\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = 0$ <i>opisane powyżej w tabeli B</i>	aktywność prawie stała od Ni do ok. 20% Ni, potem nagły skok do 0 dla Cu	E _A dla Ni = 24 kcal/mol dla stopów 26 kcal/mol dla Cu = 20, 3 kcal/mol	E _A dla Ni = efekt kompen-sacyjny wg autorów podobnie jak Hienicker, Bader [85], typ korelacji między stopami A i B wg Bonda	Quinn D.P., Taylor D. /1965/ [100]	
uwodnienie etylenu	naparowany film tylko Ni i Ni45Cu55	napylanie z kulki stopu/indukcyjnie/ P = 1x10 ⁻⁶ Tr, odparowanie w 450°C apiekarnie filmu w 400°C przez 40 minut redukcja 350, H ₂ , i, 5%	metoda statyczna reaktor 400 cm ³ P ₂ O = 10-300 Tr P ₄ P = 10-300 Tr t = 28, 5 - 70°C	$\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = -0,3$ $\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_{H_2}} = -0,9$ (0°C)	$\frac{r}{r_{Ni}}$ dla stopu = 1, 04 / 10 ⁶ / $\frac{r}{r_{Ni}}$ dla stopu/H = 1, 23 $\frac{r}{r_{Ni}}$ dla stopu/H = 8, 8	8, 9 kcal/mol Ni-Cu 7, 0 kcal/mol Ni	promotujący wpływ wodoru przedsorbowanego na aktywność stopa	Alexander Russell W.W. /1965/ [77]	
uwodnienie benzenu	proszek 12 stopów: od 0 do 100% Cu	met. Besta i Russella redukcja "in situ" 1 godz.-150°C i oaza noc - 350°C	technika mikrotalantyczna, hel jako nośnik t = 82 + 182°C	niktel aktywny - miedź zupełnie nie, ale jest maksimum dla 80% Cu/dla wysokich temperatur/ maksimum to w miarę obniżania temp. reakcji rozmywa się	E _A Ni = 19, 0 kcal/mol E _A Cu = 14, 0 kcal/mol dla mieszaniny 7, 0 kcal/mol	Fedobnie jak Hall i Emmett korelacja aktyw.-skład trumasona jest dość ogólnikowo, zmiana mecha-nizmu reakcji	Cadenhead D.A. Masse /1966/ [101]		

Tabela 4 c.d.

reakcja testowa	postać katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki reakcji /pretraktowanie/	metoda pomiaru aktywności, warunki reakcji /ciśnienie, temperatura, przepływ/	Wyniku kinetyczne		Wnioski autorów	zaszeregowanie korelacji aktywności wg klasyfik. Bonda /typ A, B lub C/ lub klasyfikacji zasugerow. w tekście/abc/	źródło
				rzęd reakcji	szybkość reakcji			
rekombinacja stopniowa wodoru	blachy Ni 1 stopniowa od 40 do 100% Ni	odtlenzone w benzynie, wyrażone w wysokości próżni 2 godz. 500°C, 4 godz. 750°C, 17 godz. w 500°C. i schłodzone w płou. trenowane przez nasycanie elektrolitycznie wodorem i desorpcję /15-45 okli/ i adukcja atomowym H "in situ"	met. Smitha-Linnetta /omówiona w niniejszej pracy/ $2H_2 = 10^{-1} Tr,$ $PH \approx 10 \%$ $PH_2 t = -80^\circ C, +25^\circ C$	$\frac{\partial k_{pr}}{\partial k_{pr}} = 1$	aktywność Ni wysoka, dalej spadek i stopniowość aktywności od kibi do 60% Cu	zgodność z Sachlerem, faza bogata w Cu na powierzchni, ale pokrycie nie może być niekompletne. Zatrucie Ni/sorbowanym wodorem w -80°C	Izabela wska w Fiao-Kiewicz: A., harpin. ski Z. /1968/ /1969/ [110] [79]	
wodorowanie kwasu maleinowego, benzenu, wodorowania i katalizacji ilowego, wodorowanie acetonu	proszek bez lub z nośnikiem /nieznany/ pełny zakres stopniowo od 0 do 100% Cu	prążenie 400°C azotany - tlenki redukcja wodoru 2 godz. 15-30 ml/min /t=280°C dla Ni, 180°C dla Cu/ nośnik /?/ dodawano do szostnow i dalej postępowano podobnie	kw. maleinowy - wysoka aktywność Ni, spada raptownie dla 60% Cu, podobnie alkohol alilowy, aceton - kataliz. skomplik. 2 maksima /70 i 30% Cu/ benzen podobnie jak kwas maleinowy	$\frac{\partial k_{pr}}{\partial k_{pr}} = 0$ $\frac{\partial k_{pr}}{\partial k_{pr}} = 1$	EA prawie const. = 4,5 kcal/mol /aceton/ dla ob- szaru stopniowo/	mechanizm wodorowania acetonu interpretowano w oparciu o teorię zespołów aktywnych Koboziewa	Takal K. /1968/ [104]	
wodorowanie metyloacetyleny	proszek Ni, Cu oraz 2Ni 10, 25, 40, 50, 65, 80 i 90.	met. Festa i Russella kalorycja w 600°C redukcja w przepływie wodoru 24 godz. 400°C	statycznie t = 25 - 100°C mierzono pod ciśnieniem redukcji H ₂ PH = 15-180 Tr, EA = 30 Tr	dla Cu i Ni 10 Cu 90 $\frac{\partial k_{pr}}{\partial k_{pr}} = 0,5$ dla ilowych stopniowo od 0 do 100% /dla wszystkich/	EA Ni = 12 kcal/mol EA Cu = 21 kcal/mol dla stopniowo w minimum dla 60% Cu ok. 9,5 kcal/mol	podważanie hipotezy segregacji fazowej wysuniętej przez Sachlera Rozpatrywanie aktywności w świetle klasyfikacji Bonda	Mann R.S., Khalbe K.C. /1968/ [55]	

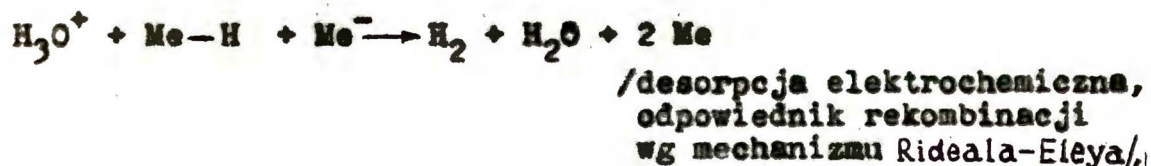
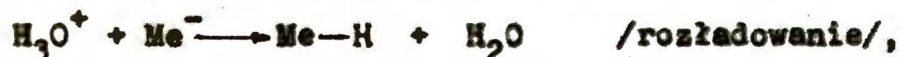
Tabela 4 c.d.

reakcja testowa	postać katalizatora	warunki przygotowania katalizatora, warunki redukcji/pretraktowania	metoda pomiaru aktywności, warunki reakcji /ciśnienie, temperatura, przepływ/	wyniki kinetyczne		wnioski autorów	zaszczytowanie korylacji aktywno-skład	źródło
				reakcja	energie aktywacji			
wodorowanie etylenu	napiłony film Ni, 20%Cu, 50%Cu, 70%Cu, 90%Cu, Cu,	napiłanie w p=10 ⁻⁶ Tr naporowanie sukcesywne, t=483°C, spłokowanie, nie 300°C lub 250°C /24 godz./ P _H : P _e = 1:1 t=10, 20 i 30°C	met. statyczna, manometr z olejem apiezometrycznym, ΣP _e = 2kTr P _H : P _e = 1:1 t=10, 20 i 30°C	reakcja	energia aktywacji	efekt kompensacyjny, aktywność dyskutowana w świetle istniejącej specyjalnie metastabilnych defektów sieciorównoległych pomiaru oporu elektrycznego/	wg klasyf. Bonda/typ A, B lub C/ lub klasyfik. zasugerow. w tekście/a, b, c/	Takashi T. Tezuka i. Takasasu /1969/ [105]
wodorowanie butynu-2	proszek podobny jak [5]	mieszane zasadowe węglany, strącone węglanem amonu z roztworów do tlenków /500°C/ redukcja w strumieniu wodoru 240°C/400°C/	statyczna, faza gazowa, t = 30 - 250°C szeroki zakres stężenia reagentów, ΣP _e = 70 - 250 Tr analiza chromatograf.	$\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_A} = 1$ $\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_B} = 0$ $\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_C} = 1$	dla Ni E _A = 10 kcal/mol dla Cu E _A = 35 kcal/mol min. dla 10%Cu E _A = 8 kcal/mol	efekt kompensacyjny - brak segregacji fazowej, typ B wg Bonda	Mann A.S., Kuhlbe G.P. /1970/ [106]	
wodorowanie allenu	proszek podobny jak [5]	met. Bosta i Kussella redukcja jak Mann i Kuhlbe	statycznie spadki ciśnienia gazu t=26°-131°	$\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_A} = 0$ $\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_B} = 1$	E _A dla Cu = 12 kcal/mol E _A dla Ni = 10 kcal/mol minimum dla 50%Cu = 9 kcal/mol	rospatrzanie korelacji wg klasyfikacji Bonda typ B	Mann R S., Shah A M. /1970/ [107]	
reakcja binarna at.H	biała masa Ni.Cu 10,20,40, 60,80,90	wykonanie folii przez rozwalowanie, 8r.0,18 mm, kondensowane wygrzewanie 600°C w próżni	met. Smitha-Idnnetta ΣP _e = 0,1 Tr t = t _{pokoju}	$\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_A} = 1$	aktywność Ni dość wysoka, ale, niskie max. dla 60%Cu i spadek do niskiej aktywności Cu	skład powierzone, równy skądowemu, mechanizm typu idealnego-Blaya, sila wiązania spada ze wzrostem stęż. Cu	Hardy W.A., Linnet J.W. /1970/ [108]	
rozkład kwasu mrówkowego	napiłony film	napiłanie w wys. próżni z dwóch źródeł, spłokowanie 200°C (1 46 3 gdc)	aparatura statyczna, manometr rtęciowy, ΣP _e = 36 Tr t=180 - 220°C		E _A = 16-22 kcal/mol dla wszystkich katalizatorów	każde od war. reakcji spiek, powierzone, stopień jest mniejszy lub więcej pokryta fazą bogatą w Cu analizę rtg-2 fazy spiek.	Volter J., Ais-gor E /1971/ [109]	

w związku z czym wiele sugestii opartych na jej badaniu leży jeszcze w sferze nie sprawdzonych hipotez.

Do najprestszych, a więc i najlepiej poznanych reakcji testowych, w których reagentem jest wodór, należą konwersja orto para wodoru i rekombinacja atomowego wodoru. Ponieważ istnieje już nieco danych na temat konwersji orto para wodoru na stopach Ni-Cu [78, 90, 94, 96, 99], wydawało się celowe zbadanie rekombinacji atomowego wodoru w tym układzie. Do pracy przystąpiono znając jedynie wyniki badań nad aktywnością blach Ni-Cu /o zawartości niklu 40 do 100 % [79, 110] / w temperaturze -78 i 25°C , przygotowanych przez rozkład β -wodoru niklu lub stopu Ni-Cu. W trakcie wykonywania niniejszej pracy ukazała się publikacja Hardy'ego i Linnetta [108], przedstawiająca aktywność blach Ni-Cu w rekombinacji H w temperaturze pokojowej.

Pewną zaletą studiowania tej reakcji wydaje się możliwość przeniesienia wyników na grunt reakcji bardziej złożonych, których etapem determinującym szybkość jest rekombinacja atomów lub rodników. Przykładem służy katodowe wydzielanie wodoru związane z następującymi etapami:



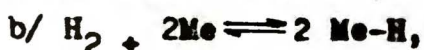
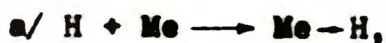
gdzie dla większości metali najwolniejszym etapem jest rekombinacja atomów lub desorpcja elektrochemiczna.

2.2. Kinetyka i mechanizm heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru.

Kinetyczne opracowanie heterogenicznej rekombinacji atomów zostało podane po raz pierwszy przez Ehrlicha [111], a rozszerzone przez Dickensa, Linnetta i Palczewską [75]. Przytoczone poniżej krótkie zestawienie oparte głównie na opracowaniu Ratajczykowej [112].

Należy rozpatrzyć trzy następujące reakcje na granicy

faz metal /katalizator/ - gaz /H + H₂/ :



Szybkość chemisorpcji atomów /a/ jest wprost proporcjonalna do ciśnienia wodoru atomowego oraz stężenia nie zajętych miejsc aktywnych; desorpcję atomów pomija się ze względu na bardzo wysoką energię aktywacji równą energii wiązania Me-H [≈ 60 kcal/mol]. Ponieważ w fazie gazowej jest wodór cząsteczkowy należy liczyć się z reakcją b /—/, która przedstawia chemisorpcję dysocjacyjną H₂. Reakcją odwrotną /—/ jest rekombinacja H przebiegająca wg mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda. W końcu trzeba rozważyć możliwość rekombinacji drogą zderzenia atomu z fazy gazowej z atomem zaadsorbowanym /c/.

Miarą aktywności katalizatora jest przyjęty współczynnik rekombinacji γ , który wyraża ułamek zderzeń atomów prowadzących do rekombinacji. γ jak i stopień pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem Θ_H w stanie stacjonarnym, winny być ogólnie funkcjami ciśnień H i H₂ oraz stałych szybkości procesów elementarnych.

Szczegółowa dyskusja polega na rozpatrzeniu dwóch skrajnych przypadków dotyczących istnienia silnej lub zupełnego braku chemisorpcji dysocjacyjnej H₂. Wyniki dyskusji można przedstawić w tabeli 5 :

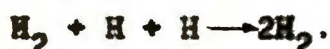
Tabela 5.

Brak chemisorpcji dysocjacyjnej.		Silna chemisorpcja dysocjacyjna.	
Mechanizm Langmuira-Hinshelwooda	Mechanizm Rideala-Eleya	Mechanizm Langmuira-Hinshelwooda	Mechanizm Rideala-Eleya
wolna reakcja $n = 0$ $\Theta_H \rightarrow 1$ $\gamma \rightarrow 0$	zawsze $n = 1$	pomija się ze względu na to, że reakcja odwrotna/chemisorpcja dysocjacyjna/jest bardzo szybka	$n = 1$ $\Theta_H \rightarrow 1$
szybka reakcja $n = 1$ Θ_H małe $\gamma \rightarrow 1$			

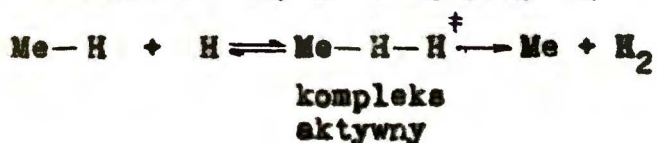
rzęd reakcji $n = \partial \ln v / \partial \ln p_H$

Jeśli założy się możliwość desorpcji atomów wodoru z powierzchni metalu lub założy współczynnik kondensacji < 1 , wówczas $\theta_H < 1$ i winno obserwować się kinetykę drugiego rzędu względem stężenia atomów w fazie gazowej, niezależnie od postulowanego mechanizmu.

Podobnie uzyskuje się drugi rząd, jeśli reakcja zachodzi w fazie gazowej dzięki potrójnym zderzeniom:



Z większości danych eksperymentalnych wynika, że heterogeniczna rekombinacja jest reakcją pierwszego rzędu względem stężenia atomów w fazie gazowej i w myśl przeprowadzonej dyskusji najprawdopodobniej przebiega między atomem zaadsorbowanym i atomem z fazy gazowej przy $\theta_H \rightarrow 1$:



Konwencjonalne ujęcie równania kinetycznego w oparciu o teorię bezwzględnej szybkości reakcji daje wyrażenie

$$\gamma = \frac{\alpha c_s h^2 f^{\ddagger}}{2\pi m k T f_s} e^{-E/RT}, \quad / * /$$

gdzie c_s - stężenie zaadsorbowanych atomów na 1 cm^2 ,
 T - temperatura absolutna,
 E - energia aktywacji,
 h - stała Plancka,
 k - stała Boltzmannna,
 m - masa atomu wodoru,
 R - stała gazowa,
 - współczynnik transmisji,
 f - funkcja podziału kompleksu aktywnego po wyłączeniu wibracji prowadzącej do oderwania się produktu,
 f_s - funkcja podziału adatomów.

Dla reakcji heterogenicznej rekombinacji wolnych rodników lub atomów współczynnik transmisji jest zbliżony do jedności. Jeśli założy się, że atom adsorbowany i kompleks aktywny mają tę samą liczbę stopni swobody i dalej, że $f^{\ddagger}/f_s = 1$, wówczas² wyrażenia / * / otrzymuje się wzór Laidlera [113]:

$$\gamma = \frac{c_s h^2}{2\pi m k T} e^{-E/RT} \quad / ** /$$

Zależność ta pozwala na oszacowanie c_s przy znajomości γ i E ; stosowana będzie przy interpretowaniu uzyskanych wyników.

Z większości danych doświadczalnych wynika, że pozorna energia aktywacji rekombinacji wodoru na czystych powierzchniach metali waha się od 0 do ok. 2 kcal/mol, zaś dla zatrutych osiąga wartości dużo wyższe np. 4.8 kcal/mol dla żelaza zatrutego siarkowodorem [112] lub 6.5 kcal/mol dla zatrutego parą wodną [114].

Silna egzotermiczność rekombinacji atomowego wodoru / $\Delta H = -103$ kcal/mol/ wykorzystywana jest w pomiarze kinetyki reakcji. Badaną substancję np. umieszcza się na jednej ze spoin termopary, formuje się w postać termometru oporowego lub po prostu nakłada na bańkę zwykłego termometru. Po wystawieniu na działanie atomowego wodoru obserwuje się wzrost temperatury będący miarą szybkości reakcji. Krytykę tej bardzo jakościowej metody przedstawili Kin Tsu i Boudart [115] oraz Ratajczykowa [112].

Inna metoda pomiaru kinetyki rekombinacji atomowego wodoru w układzie przepływowym polega na oznaczeniu gradientu stężenia wzdłuż katalizatora. Stężenie to można określić bezwzględnie metodą szczelin Wredego^{*} [116] lub względnie za pomocą sondy termoparowej, której spoina pokryta jest metalem o dużym współczynniku γ [117].

Tuże rozbieżności obserwowanej aktywności katalizatorów w reakcji rekombinacji atomowego wodoru przypisuje się, między innymi, stosowaniu różnych metod pomiaru.

^{*}/Zasada wykorzystuje fakt spadku ciśnienia wskutek zmniejszenia się liczby cząstek w wyniku rekombinacji atomów na wacie srebrnej.

3. Otrzymywanie i własności cienkich warstw /filmów/.
Zastosowanie cienkich warstw w badaniach katalitycznych
i adsorpcyjnych.

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie stroną teoretyczną i doświadczalną fizyki cienkich warstw. Jest to wynikiem odmienności wielu fizycznych własności ciała w postaci filmu w porównaniu z własnościami tego ciała w stanie litym. Ta odmienność własności cienkich warstw - zmieniających się w sposób ciągły, nieraz o kilka rzędów wielkości - stała się przedmiotem wielu badań, tak doświadczalnych, jak i teoretycznych, oraz polem do rozlicznych zastosowań praktycznych w wielu działach współczesnej techniki.

Należy tutaj podkreślić znaczenie nadawania bardzo dużych stosunkowo powierzchni właściwych rzędu m^2/g ciałom w tej formie, co powoduje, że cienkie warstwy szczególnie dobrze nadają się do badań katalitycznych i adsorpcyjnych. Inne bardzo ważne zalety filmów - to możliwość wytwarzania bardzo czystych obiektów, nie zanieczyszczonych gazami reszkowymi, o ile otrzymujemy film w warunkach odpowiedniej próżni. Wykazał to m.in. Wheeler [118], wskazując, że istnieje dobra powtarzalność wyników badań w różnych laboratoriach. Gdyby filmy były zanieczyszczone, nie obserwowaliby prawdopodobnie liniowego wzrostu ilości chemisorbowanego gazu z grubością filmu. Na czystość filmów wskazuje również zgodność wyników dotyczących wielkości powierzchni właściwej mierzonych za pomocą adsorpcji fizycznej, raczej niespecyficzej, oraz za pomocą wyraźnie specyficzej chemisorpcji. Ostatnio uważa się [119] za celowe badanie własności katalitycznych ultracienkich warstw. Filmy takie o grubości od kilku do kilkunastu warstw atomowych wydają się być, wśród wielu form katalizatorów stosowanych w badaniach podstawowych, najlepszą aproksymacją rzeczywistego katalizatora - metalu zdyspergowanego na nośniku.

Istnieje szereg metod otrzymywania cienkich warstw jak np. wytrącanie chemiczne, rozkład termiczny związków metalicznych, tworzenie tlenków metali przez działanie pary wodnej na ich halogenki, rozpylanie katodowe, odparowywanie termiczne w próżni czy osadzanie elektrolityczne. Z metod tych, omówionych dokładnie w monografii Hollanda [120] do

celów badania adsorpcji gazów stosuje się odparowywanie w próżni ze względu na warunki otrzymania najczystszych i najbardziej jednorodnych obiektów. Metody preparowania filmów metali przedstawił Allen [121]. Wiele metali /W, Mo, Ni, Co, Ag, Fe, Pd, Nb, Ta/ może być napylnych wprost z rozgarzanego elektrycznie drutu wytworzonego z odparowywanego metalu. Inne metale, jak np. Cu czy Au, stapiają się przed odparowaniem i dlatego trzeba je umieścić na grzejniku /takim jak np. folia molibdenowa czy tantalowa albo drut wolframowy/. Przepuszczenie dostatecznie silnego prądu przez grzejniki pozwala na osiągnięcie temperatury, w której szybkość odparowania jest znaczna.

Wiele własności cienkich warstw wiąże się ściśle z ich strukturą krystaliczną, dlatego należy rozważyć wszystkie czynniki, które mają wpływ na tę strukturę. Są to:

- a/ ciśnienie i jakość atmosfery gazowej /wysokość próżni, rodzaj i ciśnienie gazu obojętnego/,
- b/ rodzaj i struktura podłoża,
- c/ temperatura podłoża podczas napyłania,
- d/ szybkość napyłania,
- e/ temperatura i czas wygrzewania filmu po napyleniu /rekrytalizacja/,
- f/ grubość filmu.

Najważniejszym warunkiem, który trzeba zachować podczas rozpylania metali jest wysoka próżnia, ze względu na własności gęsterujące świeżo utworzonych powierzchni metalicznych. Zmiana środowiska gazowego wpływać może na zmianę orientacji krystalograficznej.

Znaczną rolę odgrywa podłoże filmu. Orientacja cienkich warstw zależy od tego, czy podłoże jest amorficzne czy krystaliczne. Oczywiście amorficzność podłoża nie determinuje amorficzności cienkiej warstwy, tak samo jak struktura krystaliczna podłoża nie jest wyłącznie odpowiedzialna za orientację filmu, zależy bowiem ona też od grubości filmu i temperatury podłoża. Jednakże, jak wykazał m.in. Rhodin [122], stopień orientacji filmów metalicznych na podłożu krystalicznym jest tym większy im mniejsza jest grubość filmu.

Wzrost temperatury podłoża, zarówno podczas napyłania jak i wygrzewania, oraz wydłużanie czasu napyłowania i wygrzewania powodują wzrost szybkości migracji powierzchniowej,

dyfuzji i zapewniają bardziej prawidłowy wzrost kryształu /rekrytalizacja/ i tym samym zmniejszanie powierzchni właściwej.

Należy liczyć się z istnieniem bardzo dużych /ok. 5 razy większych niż w materiale litym/ naprężeń sprężystych, szczególnie dla warstw o grubości mniejszej niż 1000 Å wywołanych między innymi różnicą wartości współczynników rozszerzalności warstwy i podłoża. Najważniejsze jednak z tych sił są wg Murbacha i Willmana [123] naprężenia wewnętrzne wynikające stąd, że temperatura powierzchni warstwy w czasie napyłania jest bardzo wysoka - i to zarówno na skutek energii padających atomów, jak i promieniowania grzejnika. Znaczne różnice temperatury powierzchni i podłoża powodują powstanie tych naprężeń. Wg Hoffmanna [124] naprężenia te są wynikiem defektów punktowych, które przy wygrzewaniu wędrują do powierzchni.

Ważnym parametrem jest szybkość napyłania. Abstrahując od problemu geterowania należy podkreślić, że wiele defektów powstaje wskutek tego, że przy szybkim napyłaniu tworzy się białą warstwę zanim nie zostanie jeszcze osiągnięta równowaga termiczna z otoczeniem.

Wiele charakterystycznych własności cienkich warstw wynika z przewagi zjawisk powierzchniowych, które nie tylko istnieją na samej powierzchni ale dominująco wpływają na własności już w ciągu samego procesu narastania filmu. Zmniejszenie grubości warstwy staje się przyczyną występowania zjawisk odmiennych lub nie ujawniających się w warstwach grubych jak np. zmiany współczynników optycznych lub zmniejszenie się średniej drogi swobodnej elektronów, co w następstwie wpływa na zmniejszenie się przewodnictwa właściwego.

W niniejszej pracy zajmowano się napyłaniem cienkich warstw stopów Ni-Cu. Preparatyka filmów zostanie omówiona w części doświadczalnej. W tym miejscu należy jednak podkreślić zalety takiego przygotowania stopów. Michel [125] i Belser [126] wykazali, że można wytworzyć cienkie warstwy stopów metodą kolejnego napylenia dwóch warstw metali i następnie drogą wygrzewania w temperaturze równej 0.4 temperatury topnienia /w °K/. Sposób ten wydaje się szczególnie obiecujący, jeśli chodzi o wytworzenie stopów metali trudno-topliwych - dzięki obniżeniu o prawie 1000°C w pewnych przy-

padkach temperatury twierzenia się stopu.

W niniejszym rozdziale nie stawiano sobie za cel wyczerpującego przedstawienia poglądów na temat cienkich warstw, ograniczono się jedynie do podania pewnych podstaw związanych z preparatyką filmów. Wyczerpujące informacje na temat własności, metod przygotowania i zastosowania filmów można znaleźć w obszernych monografiach [120, 127, 128]. Ze względu na fakt badania filmów jako katalizatorów, głównie interesowano się wpływem wymienionych wyżej czynników /a - f/ na wielkość powierzchni właściwej /wielkość kryształitów/ oraz na orientację krystalograficzną filmów. Powierzchnia filmów może zmieniać się w bardzo szerokich granicach, zależnych od wyżej wymienionych parametrów napylania. Przykładowo zmiana temperatury spiekania od 0° do 480°C zmienia współczynnik szorstkości platyny od 7.9 do 1.2 [129].

Na końcu rozdziału podano w tabeli 6 zebrane z literatury informacje dotyczące wpływu parametrów napylania na własności filmów niklu i miedzi. Prac na temat struktury i własności filmów stopów Ni-Cu jest bardzo niewiele [9, 130]. Zacytowano tutaj tylko jedną [9]. Wartości wielkości powierzchni właściwych filmów Ni-Cu z prac katalitycznych nie będą tu przytaczane, ponieważ w oparciu o dane z tych prac nie można obliczyć współczynnika szorstkości filmów bez znajomości ich powierzchni geometrycznej; na ogół podawana jest wartość powierzchni właściwej wyrażona w m²/g filmu .

napylny metal	Atmosfera gazowa	Podłoża	Temperatura podłoża	Szybkość naparowania	Warunki spiekania	Grubość filmu	Struktura krystalograficzna	masa filmu /mg/	Powierzchnia właściwa /m ² /g; współcz. szorstkości/ lub wielkość krystalitów.	Wnioski	Źródło
nikiel	Ar lub N ₂ , Tr lub wysocka próżnia	szkło	-183°C lub pokojowa	od 23° do 400°C	1000 ÷ 3000 Å	Orientacja (110) do podłoża przy naparowyw. w Ar lub N ₂ , brak orientacji /szczególnie dla cieńszych warstw/ po naparowaniu w próżni.	5-65 mg	rzad od kilku do kilku dziesiątciu m ² /g, zależy od T spiekania i masy filmu. Wp. dla ciężaru filmu 50 mg - współczynniki szorstkości 10000 = 330 /l/ bez spiekania.	Frosta linowa zależność powierzchni własności od masy filmu, orientacja (110) przy naparow. w atmosferze gazu obojętnej. Spiekanie od 78°A do 333°A daje 15-krotny spadek stosunku powierzchni do objętości	Beeco G., Smith A.E., Wheeler A., Wheeler A., Crocroy, Soc. 177A 62 /1940/ [131] Beeco, Wheeler A., Smith A.E., Phys. Rev. 55, 601 /1939/ [132]	
nikiel	wysoka próżnia	szkło, metale	-196°C ÷ -180°C	0.005 ÷ 0,15 mg/godz	ok. 1,5 μ	(110) /szkło/	(110) do podłoża			Stożki orientacji zależą od temperatury kondensacji, szybkości filmu i rodzaju podłoża	Saechtler W.M.H., Dorgelo G., van der Knaap M., J. Chim. Phys. 51 491 /1954/ [133]
nikiel	próżnia lub argon /0,5-6 Tr/	szkło	t. pokojowa ÷ 350°C		100 ÷ 2900 Å	temp. podłoża 100°C - orientacja (110) stopień orientacji rośnie ze wzrostem grubości, dla 350°C przy grubościach od 2000-2500 Å także (111) i (200) w obecności argonu p = 0.5-1 Tr (110) p = 1 ÷ 6 Tr też /111/ (200) i (211)				Ono K., Oda Z., Oyo Butsuri 25, 164 /1956/ [134]	
nikiel	wys. próżnia	Thüringer Glas	90°X	100 ÷ 350°C	100 ÷ 2000 Å	orientacja (111) do podłoża, ale stopień orientacji zależy od temperatury spiekania /zależność stałej siłowej od grubości filmu					R. Suhrmann, G. Wedler, H.-G. Wilke, G. Reussmann, Z. Physik. Chem. N.F. 26, 85 /1960/ [135]
nikiel	10 Tr czasem spiekanie w wodrze	szkło	273°X	3x10 ¹⁶ ÷ 2,7 x 10 ¹⁵ atomów /om ² min	100 ÷ 1000 Å	bez orientacji					Anderson J.R., Baker B.G., J. Phys. Chem. 66, 482 /1962/ [136] Anderson J.R., Baker B.G., Sanders J., Phys. Chem. 66, 443 /1962/ [137]

Tabela 6 c.d.

napiła- ny metal	atmosfera gazowa	podło- że i il- mu	tempe- ratura podło- ża	szyb- kość napa- rowa- nia	warunki spieka- nia	gru- bosc filmu /Å /	Struk- tura krys- talo- graf.	Masa filmu /mg/	Powierzchnia właściwa /m ² /g, współczynnik szorst- kości/ lub wielkość krysz- talitów.	W n i o s k i	źródło	
nikiel	10 ⁻⁹ +10 ⁻¹⁰ iF	szkło wuran myte miesz- nina cukrom- wa	77°K lub 0°K 293°K	0.6 ±2 x10 ¹⁶ atomów próż- nia cm ² /min	od 293°K do 673°K 1,5 3μ.	100 300	(111)		Jedynia wielkość kryształitów zależy od temper. spieka- nia i zmienna się w sposób wykładniczy od 0,2 do 3μ gdy temperatura spiekania rośnie od 273° do 673°K przy grubości filmu 2 +3μ /		Suhrmann K., Verdes K., Wiedler G., Z. Naturforsch. 19a, 1208 /1963/ oraz 18a 1211 /1963/ [138]	
nikiel	wysoka próżnia P4x10 ⁻⁶ iF	pyreks	77°K	25-50 mg godz przy powierzchn. 2 geom. 100cm ²	25°K 400 pró- bnie			3-110 mg	grubość /μ/ temperat. naparow./ok./ 293°K 77°K 77°K 293°K	temperat. spiekania bez spiek. 673°K 673°K 673°K bez spiek.	współczynnik szorstkości 2,69 2,92 2,07 3,73 1,30 1,12 1,32 1,37 1,37	Crawford K., Roberts M.S., Ambell C., Transfaraday Soc. 58, 1761 /1962/ [140]
nikiel	wysoka próżnia	pyreks	-196°K	25-50 mg godz przy powierzchn. 2 geom. 100cm ²	kilsekrot- na smiana temp. niższy -196°C a +37°			50 mg	współczynnik szorstkości $\frac{4000}{200} = 20$		Hayward Herley Temp. Soc. 2, 156/1964, [32]	
nikiel	ultra- wysoka próżnia	szkło	77°K	10 Å/min 1 godz. 10000Å w różnych temp. /od 200±700°K/	100 ± 1 godz. 10000Å w różnych temp. /od 200±700°K/				korelacja wielkości krysz- talitów z temperaturą spie- kania i grubością filmu	Wielkość kryształitów rośnie ze wzrostem grubości i temp. spie- kania. Wlk. kryształitów staże się różna zubo- si filmów tylko dla temperatur powyżej 650°K	Wiesmann P., Thin. Solid. Film S. 267/1970/ [141]	

Tabela 6 c.d.

napylony metal	gazowa	podłoże filmu	temperatura podłoża	szybkość napawania	warunki spiekania	grubość filmu	struktura	krystalograficzna	masa filmu	powierzchnia właściwa	wnioski	źródło	
międź	wysoka lub próżnia event. gaz obój lub wodór	szkło Pyrex	-183°C pokojowa		bez spiekania na temp. pokojowa	1000-3000 Å	(111)		od kilku nastu do kilkadziesiąt mg	wielkość powierzchni zależy od masy filmu niespiekanych / podłoża jak dla Ni /, współczynnik szorstkości Cu niespiekanej w temp. pokojowej. Współcz. szorstk. dla Cu w temp. pokoj. = 1 - prawgopodobnie 60 w -72°C		Beck, With A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc. 177A 62/1940/Allen J. A., Mitchell J. W., Disc. Faraday Soc. 8, 309 /1950/ [139]	
międź	próżnia 10 ⁻⁷ Torr	szkło Pyrex	-183°C t. wrzenia = 2200 °C		-183°C					współczynnik szorstkości $\frac{6000}{70} = 86$ / / / bez splekania		Pritchard W., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc. 56, 540 /1960/ [87]	
międź	próżnia 5x10 ⁻⁸ Torr	szkło Pyrex	-196°C		-195°C lub 25°C				27-212 mg	masa pow. 71.6 mg 212.2 27.1	współ. szorstk. (ok.) 6.5 9.3 130 / 11 /	Kington G. L., Holmes J. A., Trans. Faraday Soc. 49, 417 /1953/ [45]	
Ni-Cu 1 Cu	wysoka próżnia 10 ⁻⁶ Torr	Pyrex	500°C		500°C, próżnia, od 2+6 godz.	2000 Å	Set Ni-względna intensywność refleksów		ok. 100 mg		"applanie w 500°C i wygranie w 500°C przez okres 2+6 godzin zapewnia pełną homogenizację stopu.	Dyrne J. J., Clarke J. K. A., J. Catalysis 2, 166 /1967/ [9]	
								% Ni	111	200	220	311	
								100	100	42	21	8	
								100	100	35	9	10	
								81	100	24	4	10	
								69	100	24	-	6	
								42	100	22	2	4	
								24	100	20	4	5	
								6	100	20	4	2	
								0	100	10	1	2	

III. CEL PRACY

W niniejszej pracy postawiono sobie następujące cele :

- /a/ - opracowanie istniejących danych literaturowych dotyczących aktywności katalitycznej stopów Ni-Cu /rozdz.II.1.4./,
- /b/ - uzyskanie możliwie szerokiego, ale i przekonującego zarazem materiału doświadczalnego, który pozwoliłby zweryfikować istniejące poglądy w dziedzinie aktywności katalitycznej stopów Ni-Cu; dlatego wybrano rekombinację atomowego wodoru jako reakcję testową bardzo rzadko badaną, ale zachodzącą według prostego, znanego mechanizmu,
- /c/ - sprawdzenie wpływu sorbowanego wodoru na aktywność katalityczną stopów Ni-Cu w rekombinacji atomowego wodoru.

Praca ta miała być kontynuacją badań prowadzonych od kilku lat przez Zakład Katalizy na Metalach Instytutu Chemii Fizycznej PAN dotyczących zatrufania się stopów Ni-Cu wodorem w trakcie niskotemperaturowej ekspozycji stopów na działanie atomowego wodoru oraz szukania korelacji aktywności ze składem i strukturą katalizatorów.

IV. CZĘŚĆ DOSWIEDCZALNA

1. Przygotowanie cienkich warstw /filmów/ stopów Ni-Cu

2.1. Ustalenie optymalnych warunków preparowania

Obrano metodę termicznego napylenia metalu.

Próżnia. Ze względu na konieczność preparowania filmu w odrębnej aparaturze szklanej, co wymagało następnie przeniesienia filmu, po jego uprzednim zetknięciu z powietrzem, do aparatury rekombinacyjnej, nie stosowano podczas napylenia ultrawysokiej próżni. Zdawano sobie sprawę z możliwości zanieczyszczenia próbek, ponieważ jednak z pracy Ratajczykowej [112] nad zatrutowaniem powierzchni blach żelaznych w rekombinacji atomowego wodoru wynikała możliwość oczyszczenia i reaktywowania powierzchni katalizatorów poprzez prowadzenie rekombinacji przez 30-40 godzin w podwyższonej temperaturze, zdecydowano się na preparowanie cienkich warstw w warunkach wysokiej próżni / 10^{-5} - 10^{-6} Tr/ i na przenoszenie, po zapowietrzeniu aparatury, tak przygotowanych próbek do aparatury służącej do pomiaru współczynników rekombinacji atomowego wodoru.

Napylenie i wygrzewanie filmu. Kontrola składu. W celu uzyskania dobrze zhomogenizowanych jednofazowych filmów należało je wygrzewać odpowiednio długo w temperaturze powyżej 320°C górna krytyczna temperatura mieszalności stopów Ni-Cu/.

Wygrzewanie filmów niklu powyżej temperatury 250°C [162] i stopów Ni-Cu powyżej 300°C [130] powoduje szybką stabilizację oporu elektrycznego warstw. Aby cała procedura przygotowania filmów nie trwała dłużej niż 40 godzin, zdecydowano się na przyjęcie 450°C jako temperatury wygrzewania warstw. Oszacowanie czasu homogenizacji, na podstawie znajomości wartości współczynników dyfuzji w układzie Ni-Cu wg [142], dało wartość ponad 100 godzin dla filmu o grubości ok. 2000 Å. Jednakże wyższe temperatury były niemożliwe z powodu mięknięcia pyreksu, a rur kwarcowych nie można było zastosować ze względu na trudności w późniejszym dopasowaniu ich do bocznego ramienia aparatury rekombinacyjnej. Skrócenie czasu homogenizacji uzyskano przez napylenie filmu bezpośrednio z drutu sporządzonego ze stopu /a nie osobno z drutów Ni-Cu/ na podłożu grzane do 450°C . Już wówczas w czasie napylenia następo-

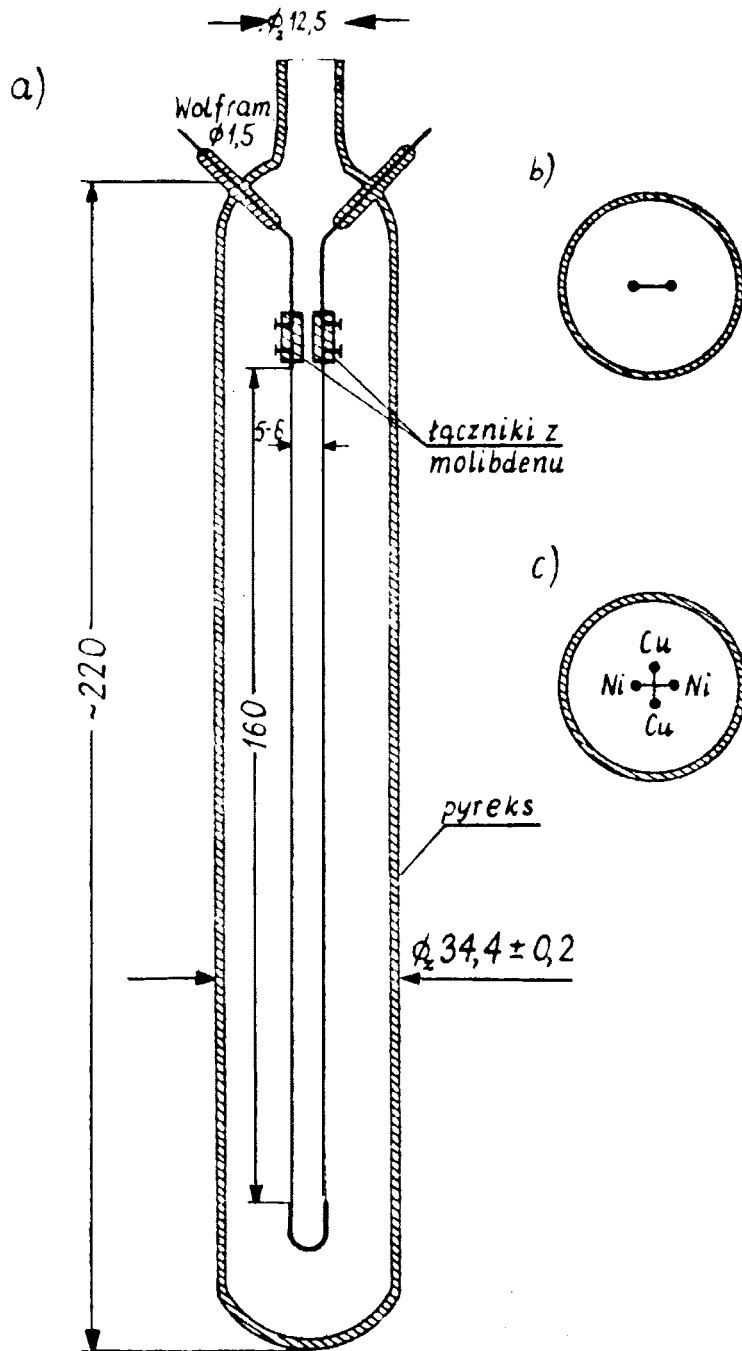
wało ujednorodnianie składu warstwy.

Metodę preparowania filmów stopów Ni-Cu drogą rozpylenia drutu stopu przyjęto z pracy Zaworonkowej i współpr. [80]. Cytowani autorzy uzyskali filmy o składzie wyjściowego drutu. Ponieważ rezultat ten wydał się raczej nieoczekiwany^{*/}, sprawdzono skład całych filmów, a później poszczególnych sekcji filmów ze względu również na występowanie dużego gradientu temperatury wzdłuż rozpylanego drutu.

Wybór tak wysokiej /w porównaniu do analogicznych prac/ temperatury spiekania filmu wynikał również z intencji uzyskania katalizatorów cechujących się jednakowymi współczynnikami szorstkości powierzchni niezależnymi od grubości filmu. W takich warunkach spodziewano się uzyskać filmy prawie "płaskie", tzn. o współczynniku szorstkości równym 1, niezależnie od składu i grubości warstwy. O ile dla niskich temperatur spiekania należy spodziewać się wyraźnego wpływu grubości filmu niklowego na jego powierzchnię właściwą - to dla temperatur powyżej 400°C zależność taka praktycznie nie istnieje [140].

Naczynie do napyłania warstw. Rys.23 przedstawia schemat naczynia, z zaznaczeniem jego najistotniejszych wymiarów, służącego do przygotowania filmów. Ważnym warunkiem, szczególnie w przypadku napyłania filmów stopów, było zapewnienie osłówości źródła naporowania, co osiągnęto montując dwa równoległe kawałki drutu w bardzo małej odległości od siebie /ok. 5 mm/. Cylinder szklany, na którego wewnętrzną ściankę napyłano film, był dokładnie dopasowany do średnicy wewnętrznej bocznego ramienia aparatury rekombinacyjnej.

^{*/} Ze wzoru Langmuira [120] $E = kP\sqrt{M/T}$, gdzie E - szybkość odparowania metalu z 1 cm² powierzchni emitera, P - ciśnienie pary metalu w temperaturze emitera T/°K/, M - ciężar molowy odparowywanego metalu, k - stała, wynika przybliżony wzór na stosunek szybkości odparowywania dwóch metali ze stopu A-B $\frac{E_A}{E_B} = \frac{W_A P_A}{W_B P_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$, gdzie W_A i W_B są ułamekami wagowymi składników A i B w wyjściowym stopie. Ze względu na występowanie we wzorze stosunku P_A/P_B /prężności par nasyconych czystych metali w temperaturze emitera/, który dla układu miedź-nikiel w temp. 1500°C wynosi ok.10, rezultat Zaworonkowej i współpr. [80] wydaje się nieoczekiwany zwłaszcza, że autorzy ci rozpylali tylko bardzo nieznaczną część drutu /<1%/.



Rys.23

Schemat naczynia do naporowania cienkich warstw

a/ widok z boku przedstawiający geometrię źródła napylenia,

b/ przekrój naczynia przedstawiający geometrię źródła napylenia filmu niklu lub miedzi,

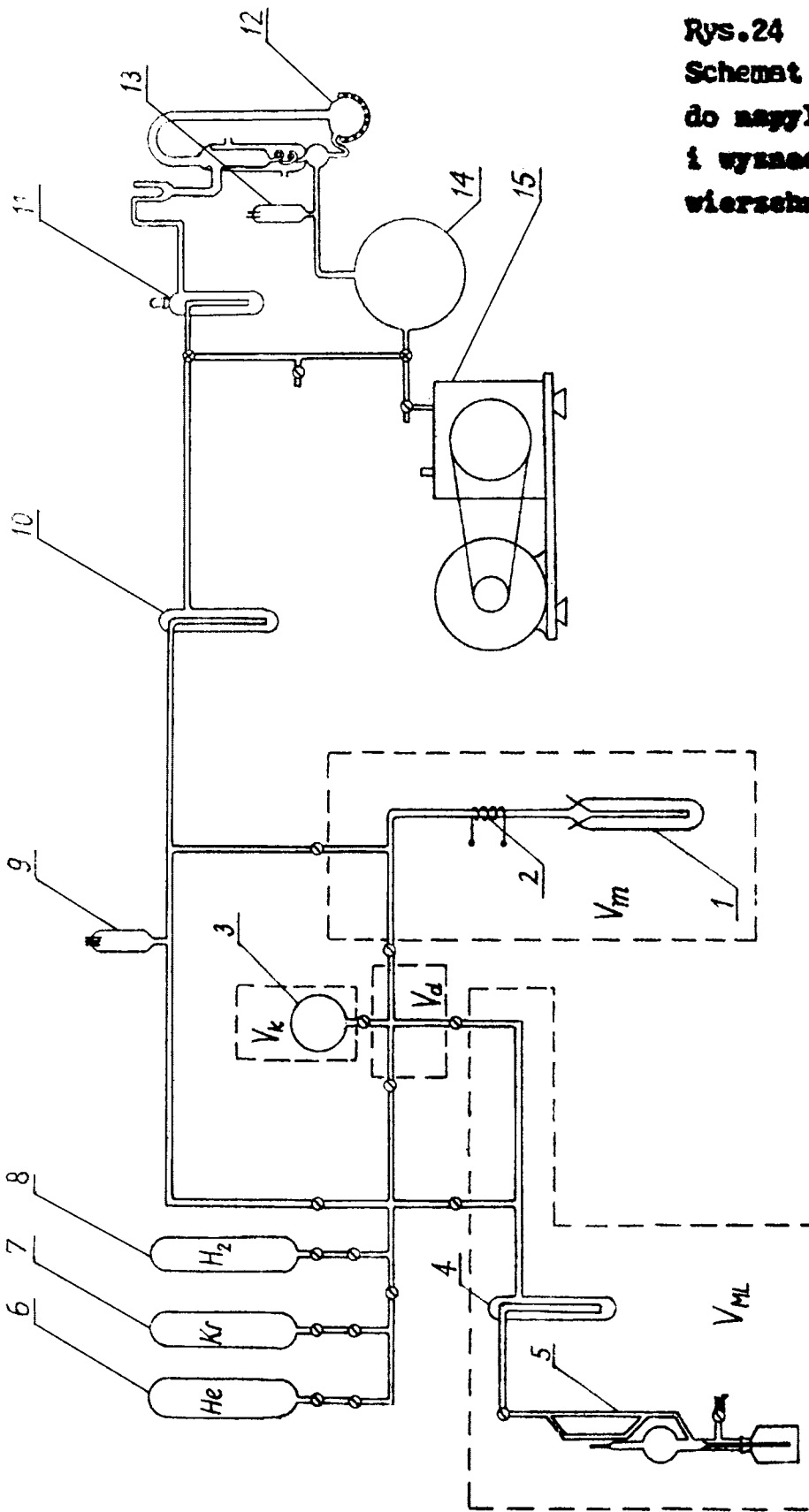
c/ przekrój naczynia przedstawiający geometrię źródła napylenia filmu stopu Ni-Cu.

Warstwę niklu przygotowano przez rozpylenie drutu niklowego o średnicy 0.5 mm. Podobnie otrzymano filmy stopów Ni-Cu. Warstwę o zawartości 3 % wag. miedzi uzyskano przez rozpylenie drutu o zawartości 1 % miedzi, film o zawartości 23 % miedzi z dwóch źródeł: drutu o zawartości 1 % miedzi i drutu o zawartości 20 % miedzi, film o zawartości 43 % miedzi z drutu o zawartości 20 % miedzi, film o zawartości 80 % miedzi z drutu o zawartości 40 % miedzi /wszystkie druty o średnicy 0.5 mm/. Do rozpylenia miedzi przygotowano grzejnik wolframowy z drutu o średnicy 0.35 mm, na który nawinięty był drut wolframowy o średnicy 0.111 mm, a następnie cienki drut miedziany /średnica 0.1 mm/.

1.2. Opis aparatury do przygotowywania cienkich warstw i pomiaru powierzchni właściwej.

Rys.24 przedstawia schemat aparatury do przygotowywania cienkich warstw i pomiaru ich powierzchni właściwej. Najistotniejszą część stanowi naczynie do napyłania warstw 1, omówione powyżej, które jest połączone z układem wytwarzającym wysoką próżnię. W skład systemu próżniowego wchodzi pompa rotacyjna olejowa 15, zbiornik próżni wstępnej 14, głowica próżniomierza oporowego 13, pompa dyfuzyjna rtęciowa 12, dwie wymrażarki chłodzone ciekłym azotem 10 i 11 oraz głowica próżniomierza jonizacyjnego typu Bayarda-Alperta 9 mierzącego ciśnienie od 1×10^{-3} do 5×10^{-8} Tr /typ ZOPAP O-3-63 produkcji Katedry Wysokiej Próżni Politechniki Warszawskiej/. Do linii próżniowej dołączone są elementy aparatury do pomiaru powierzchni metodą BET, a więc zbiornik kalibrowany 3, wymrażarka 4 chłodzona suchym lodem, próżniomierz typu Mc Leoda 5 mierzący ciśnienie od 1×10^{-5} do 2 Tr oraz trzy zbiorniki gazów zawierające: hel 6, krypton 7, wodór 8, Na rurkę kwarcową łączącą naczynko 1 z resztą aparatury nałożono cewkę generatora fal elektromagnetycznych o częstotliwości radiowej 2 w celu wytworzenia wyładowań w wodorze /dysocjacji/ w eksperymentach mających na celu zbadanie wpływu atomowego wodoru na zmianę powierzchni filmu.

Do pomiaru stosunkowo niewielkich /rzędu 200 cm^2 / powierzchni filmów stosowano krypton jako adsorbat. Objętość zbiornika kalibrowanego V_k na rys.24/ została określona przez kilkunastokrotne ważenie wypełniającej go wody des-



Rys.24
Schemat aparatury
do napylenia filmów
i wyznaczania po-
wierzchni właściwej.

tylowanej z błędem rzędu 0.1 % i wynosiła 568.9 cm³. Pozostałe istotne objętości aparatury BET oznaczone na rys.24 jako V_d i V_{ML} /w V_{ML} mieści się objętość płuczki chro- niącej próżniomierz, chłodzonej mieszaniną suchego lodu z acetonem/ wycechowane w oparciu o znajomość V_k przy po- mocy izotermicznego rozprężania helu. Wynosiły one odpowied- nio 63.7 cm³ i 545 cm³ /błąd rzędu 2-3 %/. Przestrzeń martwą V_m wyznaczano w każdym kolejnym eksperymencie przy pomocy rozprężania helu zachowując stały poziom ciekłego azotu w naczyniu Dewara podłożonym pod naczynko 1. Objętość ta wynosiła zazwyczaj ok.600 cm³.

1.3. Stosowane materiały.

Do kranów i szlifów aparatury przedstawionej na rys.24 stosowano smar apieson M o niemierzalnej prężności par włas- nych w temperaturze pokojowej.

Próżniomierz Mc Leoda i pompa dyfuzyjna wypełnione były rtęcią o czystości cz.d.a. po dodatkowym dwukrotnym filtrowaniu przez sącsek z bibuły z kilkoma otworami o średnicy rzędu 0.5 mm.

Do napyłania filmów użyto drutów metali o następującej czystości:

Nikiel. Drut o średnicy 0.1 mm firmy Johnson-Matthey spektral- nie czysty. Główne zanieczyszczenia wg atestu firmy:

pierwiastek	Fe	Si	Mg	Ag	Ca	Cu	Al
zawartość w ppm	5	3	1	1	1	1	1

Miedź. Drut o średnicy 0.1 mm firmy Johnson-Matthey spektral- nie czysty. Główne zanieczyszczenia wg atestu firmy:

pierwiastek	Ag	Fe	Bi	Si	Cd	Cr	Al
zawartość w ppm	5	3	3	1	1	1	1

Wolfram./grzejnik do rozpylenia miedzi/ - drut o średnicy 0.5 mm wyprostowany i oczyszczony powierzchniowo przez nacią-gnięcie przy rozgrzaniu oporowym do białości w atmo- sferze argonu. Drut ten był owinięty drutem wolframo-

wym o średnicy 0.111 mm. Analiza spektralna obu drutów wykonana przez Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych na Żeraniu wykazała następującą zawartość zanieczyszczeń:

pierwiastek	Mn	Al	Sb	Fe	Pb	Mg	Cu	Cr	Sn
zawartość w ppm w drucie 0.35 mm	«1	<1	<1	28	«1	«1	<1	4	<1
zawartość w ppm w drucie 0.111mm	«1	«1	<1	54	«1	<1	<1	5	<1

Si	Ni	Bi	Ti	Ca	V	Cd	Zn	Co	A, O ₂ , C, S
1	1	1	10	1	1	<1	<3	<1	nie wykryto
1	1	1	5	1	1	<1	<1	<1	nie wykryto

Stopy Ni-Cu. Druty o średnicy 0.5 mm wykonane i analizowane przez Przemysłowy Instytut Elektroniki w Warszawie.

pierwiastek	Cu	Si	Mg	C	S	As	Fe
zawartość w % wag. w stopie Ni99Cu1	1.37	<0.005	<0.005	<0.01	<0.001	<0.001	0.037
zawartość w % wag. w stopie Ni80Cu20	19.95	<0.005	<0.005	<0.01	<0.001	<0.001	0.088
zawartość w % wag. w stopie Ni60Cu40	39.85	<0.005	<0.005	<0.01	<0.001	<0.001	0.06

Co	Al
0.09	nie wykryto
0.065	nie wykryto
0.05	nie wykryto

Gazy.

Hel. Stosowano hel spektralnej czystości firmy VEB Technische Gase-Werke, Berlin, otrzymywany w szklanych ampulkach o pojemności 2 l.

Krypton. Jako adsorbat stosowano krypton o czystości 99-100% dostarczony przez firmę British Oxygen Co.Ltd w szklanych ampulkach o pojemności 2 l.

Wodór. Do pomiaru wpływu adsorbowanego wodoru na wielkość powierzchni właściwej stosowano wodór spektralnej czystości firmy VEB Technische Gase-Werke, Berlin, otrzymywany w szklanych ampulkach o pojemności 1 l.

1.4. Opis procedury przygotowania filmów i pomiaru ich powierzchni.

1.4.1. Napylenie.

Przed każdym eksperymentem konstruowano nowe źródło naporowania, t.zn. formowano odpowiednio /rys.23/ drut niklowy lub odpowiedniego stopu Ni-Cu, ewentualnie konstruowano grzejnik wolframowy owinięty miedzią. Druty niklu, stopu Ni-Cu i wolframu były uprzednio odtłuszczone i wygrzane przez 2 godziny w piecu próżniowym w 800°C w celu zlikwidowania istniejących w nich naprężeń. Po skonstruowaniu ważono drut do napylenia na wadze analitycznej i dołączano za pomocą dwóch molibdenowych łączników do elektrod wolframowych /średnica 1.5 mm/ wtopionych w ściankę naczynka do napylenia.

Następnie starannie dobrany cylinder pyreksowy /średnica zewnętrzna 34.4 ± 0.2 mm/ po umyciu 5 % kwasem fluorowodorowym i przepłukaniu wodą destylowaną, dolutowano do aparatury tworząc gotowe naczynko do napylenia. Po uruchomieniu układu pompującego /rys.24/ wytwarzano próżnię w aparaturze. Po osiągnięciu ciśnienia $p = 1 \times 10^{-5}$ Tr nakładano na cylinder piecyk i ustalano temperaturę ścianek naczynka na 450°C. Następował wówczas okres desorpcji gazów ze szkła i jednocześnie, przez przepuszczenie prądu 4.4 A, odgazowanie drutu - źródła napylenia. Odgazowywanie trwało zazwyczaj ok. 5 godzin, aż ciśnienie osiągało wartość $5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ Tr. Wtedy celem rozpylenia drutu zwiększano prąd płynący przezeń do 6 A. Napylenie prowadzono ok. 1 - 1.5 godziny, do takie-

go momentu, aby film metalu osiągnął wystarczającą grubość /co najmniej 2000 Å/ nie pozwalającą już na obserwowanie tarzącego się drutu. W piecyku zrobiony był mały otwór w celu obserwowania biegu napyłania - otwór ten zatykano azbestem podczas wygrzewania warstwy/. Ciśnienie podczas początkowej fazy napyłania rosło do ok. 5×10^{-5} Tr/, po kwadransie spadało do $p \leq 1 \times 10^{-5}$ Tr /końcowa faza - 5×10^{-6} Tr/.

Po napyleniu następował ok. 16-godzinny okres wygrzewania filmu w temperaturze 450°C / $p = 2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ Tr/, po czym studzono film do temperatury pokojowej.

1.4.2. Pomiar powierzchni właściwej.

Przed właściwym eksperymentem mierzono objętość przestrzeni warstwy / V_m - rys.24/. Cylinder z filmem zanurzony był w naczyniu Dewara z ciekłym azotem, podczas określania V_m przez rozprężanie helu zapewniano stały poziom azotu. Po dokładnym wypompowaniu helu / $p \leq 1 \times 10^{-6}$ Tr/ wprowadzano do aparatury krypton i wyznaczano izotermę adsorpcji na filmie w temperaturze -196°C . Z uzyskanej izotermy konstruowano wykres w układzie współrzędnych BET, mianowicie

$$\frac{p_r}{V_g/p_0 - p_r} = \frac{p_r}{p_0},$$

gdzie p_r - ciśnienie równowagowe, p_0 - prężność pary nasyconej kryptonu w $t = 196^{\circ}\text{C}$ /1.753 Tr/ i V_g - objętość zaadsorbowana odpowiadająca ciśnieniu równowagowemu p_r . Z prostej BET wyznaczano wielkość powierzchni filmu w oparciu o przyjętą wartość powierzchni zajmowanej przez atom kryptonu równą 19.5 \AA^2 [140]. Pomiarów powierzchni nie prowadzono systematycznie dla wszystkich próbek, wykonano je wyłącznie w celu zorientowania się co do wartości współczynnika szorstkości tak przygotowanych filmów oraz w końcowym fragmencie pracy dla ustalenia wpływu działania wodoru na zmianę wielkości powierzchni właściwej warstw metali.

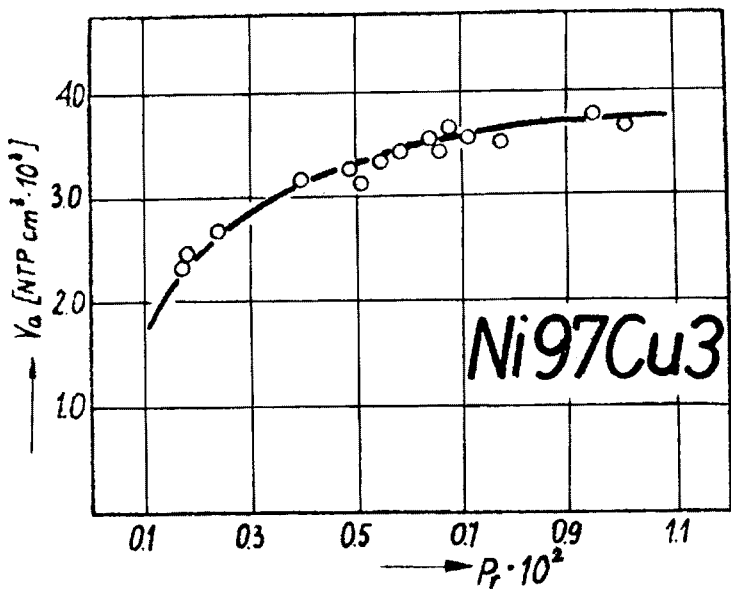
Ponieważ film zajmował ok. 80 % powierzchni adsorbującej krypton - należało również wykonać pomiary mające na celu oznaczenie współczynnika szorstkości szkła. Wyniósł on 1.05.

1.5. Uzyskane wyniki i wnioski dotyczące przygotowania filmów.

Skład fazowy filmów: Warstwy stopów przygotowane w sposób opisany szczegółowo w rozdz. IV.1.4. poddawano rentgenograficznej kontroli. Dyfraktogramy warstw stopów w ten sposób otrzymanych nie wykazywały refleksów innych niż te, które należały do stopów o danym składzie, t.zn. rentgenograficznie były jednorodne.

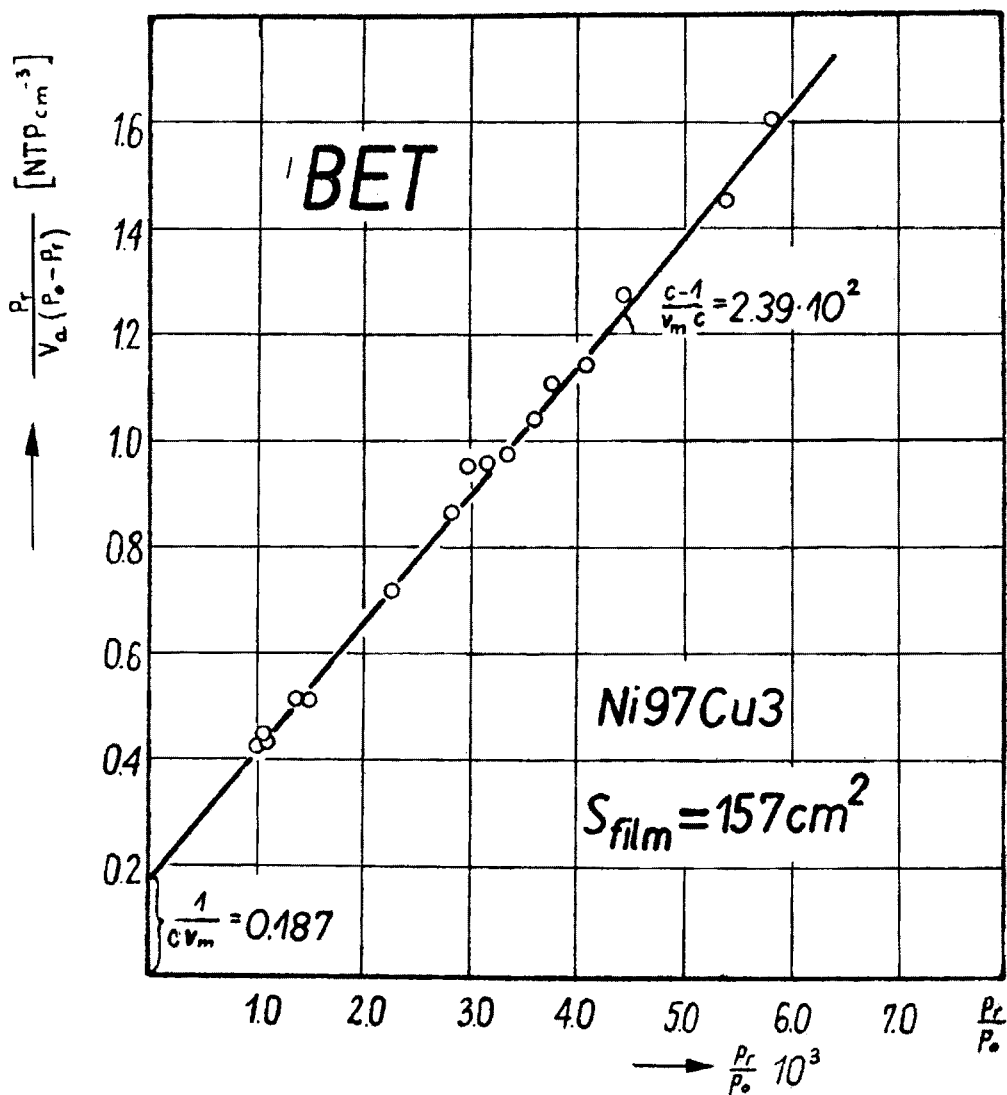
Skład chemiczny filmów. Do pomiaru zależności aktywności katalitycznej od składu próbek konieczna była znajomość stężenia miedzi w poszczególnych sekcjach filmu wzdłuż osi próbki. Do oznaczenia miedzi zastosowano metodę spektrofotometryczną stosując dwuetyledwutiekarbominian sodowy jako czynnik kompleksotwórczy po wstępnym maskowaniu niklu za pomocą EDTA. Po pocięciu 9 - 10 centymetrowej próbki na trzy części /sekcje cylindryczne po 3 cm/ analizy wykonał Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych na Żeraniu. Oznaczenia wykazały dobrą powtarzalność składu filmu uzyskanego z rozpylenia danego rodzaju drutu /rozdz. IV.1.1./ . Składy skrajnych części filmu nie różniły się znacznie od składu środkowej sekcji i tak np. film z drutu o zawartości 1 % miedzi *miał 3% Cu* w swej środkowej sekcji i ok. 4 % miedzi w skrajnych a w przypadku rozpylenia drutu o zawartości 40 % miedzi otrzymywano film o składach 86 %, 82 %, 86 % w poszczególnych sekcjach. Różnice te uznano za niezbyt istotne, ponieważ do ustalenia korelacji aktywność katalityczna - skład wybrano cztery stopy /oprócz niklu i miedzi/ różniące się znacznie składem od siebie /różnica ok. 20 %/.

Wielkość powierzchni właściwej filmów Ni-Cu. Na rys. 25 przedstawiono izotermę adsorpcji kryptonu na wybranym filmie stopu Ni₉₇Cu₃ /t.zn. o zawartości 3 % wag. miedzi/. Wynika stąd, że do wyznaczenia wielkości powierzchni należy wybrać zakres ciśnienia równowagowego od $1 \times 10^{-3} \text{ Tr}$ do ok. $1.5 \times 10^{-2} \text{ Tr}$ /a więc $p_r/p_0 = 6 \times 10^{-4} \div 9 \times 10^{-3}$ /. Następny rysunek, rys. 26, przedstawia prostą w układzie współrzędnych BET i wyznaczenie powierzchni właściwej tego stopu.



Rys. 25

Izoterma adsorpcji kryptonu na filmie Ni97Cu3, $t = -196^{\circ}\text{C}$



Rys. 26

Wyznaczenie powierzchni właściwej filmu Ni97Cu3

W każdym przypadku rzecz biorąc, wyznaczone współczynniki szorstkości powierzchni filmów zawierały się w zakresie 1.0 - 1.3. Po zapowietrzeniu filmów w temperaturze pokojowej i ich redukcji wodorem w temperaturze 200°C /odtworzenie warunków w jakich znajdować się będzie film w bocznym ramieniu aparatury rekombinacyjnej/ wielkość ta zmniejszała się do 1.0 - 1.1.

Próbowano zorientować się co do wpływu grubości warstwy /masy filmu/ na wielkość współczynnika szorstkości powierzchni. Wyniki przedstawia tabela 7. Widać z niej, że nie ma wyraźnego wpływu grubości filmu na wielkość współczynnika szorstkości, szczególnie po dodatkowym zabiegu z zapowietrzaniem i redukcją filmu wodorem, kiedy uzyskuje się filmy prawie płaskie. Zasadniczą przyczyną tego zjawiska jest wysoka temperatura spiekania filmu /450°C/.

Tabela 7.

Wielkość powierzchni właściwej filmu Ni97Cu3.

Nr porządkowy	Masa filmu /mg/	Sposób traktowania filmu	Powierzchnia geometryczna na filmie /cm /	Powierzchnia właściwa filmu z pomiaru BET	Grubość filmu /Å/	Współczynnik szorstkości filmu
1	12.5	świeży film, po napyleniu i wygrzaniu /450°C/	156	197	900	1.26
		po zapowietrzeniu /20°C/ i redukcji H ₂ /200°C/	156	157	900	1.01
2	26.1	świeży film, po napyleniu i wygrzaniu /450°C/	167	222	1760	1.33
		po zapowietrzeniu /20°C/ i redukcji H ₂ /200°C/	167	167	1760	1.00
3	18.2	po napyleniu, zapowietrzeniu /20°C/ i redukcji H ₂ /200°C/	150	155	1360	1.03
4	22.7	po zapowietrzeniu /20°C/ i redukcji H ₂ /200°C/	151	157	1680	1.04

Wyniki te są zgodne z uzyskanymi w pracach [129, 138, 143], w których stwierdzono bardzo małe rozwinięcie powierzchni filmów spiekanych w wyższych temperaturach. Dla miedzi wynik taki wydaje się oczywisty ze względu na bardzo niską temperaturę rekrytalizacji, dlatego też nie oznaczano tu współczynnika szorstkości miedzi przyjmując go za równy 1. Wnioski z badań nad stopem Ni₉₇Cu₃ uogólniono na cały obszar stopów NiCu przyjmując współczynnik szorstkości równy i niezależnie od grubości warstwy. Badania rentgenograficzne pośrednio zdają się potwierdzać to założenie. *- jak?*

2. Wyznaczanie aktywności katalitycznej filmów Ni-Cu w heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru.

2.1. Opis metody Smitha-Linnetta.

Do wyznaczenia współczynników rekombinacji, γ , tj. ułamka liczby zderzeń atomów prowadzących do rekombinacji, wybrano w niniejszej pracy metodę Smitha-Linnetta [117, 144, 145], która polega na zastosowaniu takiej geometrii układu reakcyjnego aby w przestrzeni zawierającej katalizator ruch gazu miał charakter czysto dyfuzyjny. Zagadnienie zostaje więc sprowadzone do problemu dyfuzji w układzie z reakcją chemiczną. Na rys.27 przedstawiono całość aparatury z najważniejszymi elementami - rurą do wyładowań elektrycznych 8 w polu elektromagnetycznym o częstotliwości radiowej, w której otrzymuje się około 10 % atomów w strumieniu wodoru oraz boczne ramię 9, do którego dyfunduje strumień gazu. Wymiary bocznego ramienia i ciśnienie gazu muszą być tak dobrane, aby homogeniczna rekombinacja atomów w fazie gazowej była zanedbywalnie małą w porównaniu z szybkością heterogenicznej rekombinacji i jednocześnie, aby można było stosować do układu teorię przepływu dyfuzyjnego. Z powyższych rozważań wynika warunek określający promień bocznego ramienia R^{*/}:

$$\frac{\lambda}{2} \ll R \ll \frac{2\lambda}{3\gamma}$$

gdzie λ - średnia droga swobodna atomów wodoru,
 γ - współczynnik rekombinacji.

^{*}/ Przy wyprowadzeniu wzoru roboczego metody założono brak radialnego gradientu stężenia atomowego wodoru.

W warunkach stanu stacjonarnego szybkość rekombinacji jest równa gradientowi przepływu osiowego atomów, czyli

$$\frac{n\bar{v}}{4} S \gamma = -V \frac{d/nF/}{dx},$$

gdzie: - n - stężenie atomów w danym miejscu, odległym o x cm od źródła wyładowań,
- \bar{v} - średnia prędkość atomów,
- S - powierzchnia, w którą uderzają atomy,
- V - objętość walca ograniczonego powierzchnią boczną S ,
- F - przepływ objętościowy gazu,
- D - współczynnik dyfuzji H w mieszaninie H + H₂.

Podstawiając nF z pierwszego prawa Ficka

$$nF = -D \frac{dn}{dx}$$

uzyskuje się

$$\frac{d^2n}{dx^2} = \frac{n\bar{v}\gamma S}{4VD}$$

Rozwiązanie równania różniczkowego przy założeniu, że $\gamma \neq \gamma [n(x)]$ /tzn. reakcja jest I rzędu względem stężenia atomów w fazie gazowej, co ma oparcie w większości danych eksperymentalnych i rozważań teoretycznych [111] wygląda następująco:

$$n = A \exp \left[\left(\frac{\bar{v}\gamma}{2RD} \right)^{1/2} x \right] + B \exp \left[- \left(\frac{\bar{v}\gamma}{2RD} \right)^{1/2} x \right],$$

po wprowadzeniu warunków brzegowych $n = n_0$ dla $x = 0$
i $n = 0$ dla $x = \infty$
/brak atomów odbitych przy dostatecznie długim cylindrze/

otrzymuje się

$$n_x = n_0 \exp \left[- \left(\frac{\bar{v}\gamma}{2RD} \right)^{1/2} x \right].$$

Po prostych przekształceniach uzyskuje się już wzór roboczy opisujący współczynnik rekombinacji

$$\gamma = \left[\frac{\Delta \ln \frac{n_x}{n_0}}{\Delta x} \right]^2 \cdot \beta, \text{ gdzie } \beta = \frac{2RD}{\bar{v}}$$

Aby wyznaczyć współczynnik γ należy znać gradient stężenia atomów wzdłuż osi bocznego ramienia oraz współczynnik dyfuzji D. W niniejszej pracy nie wyliczano współczynnika D, jak w większości prac, za pomocą półempirycznego równania Amdura [146]

$$D = \frac{374.9 T^{3/2} (1.0364 - 0.0303\alpha)}{p \left(1 + \frac{31.9}{T} \right)},$$

gdzie p - ciśnienie [dyn/cm²],
 α - stopień dysocjacji,

lecz opierając się na opracowaniu Ratajczykowej [112] obliczono ten współczynnik z teoretycznego wyrażenia [147] po przyjęciu rzeczywistej postaci potencjału opisującego oddziaływanie między występującymi w układzie cząsteczkami

$$D = \frac{0.002628 T^{3/2}}{p \sigma_{12}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \left[\frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} \right]^{1/2}$$

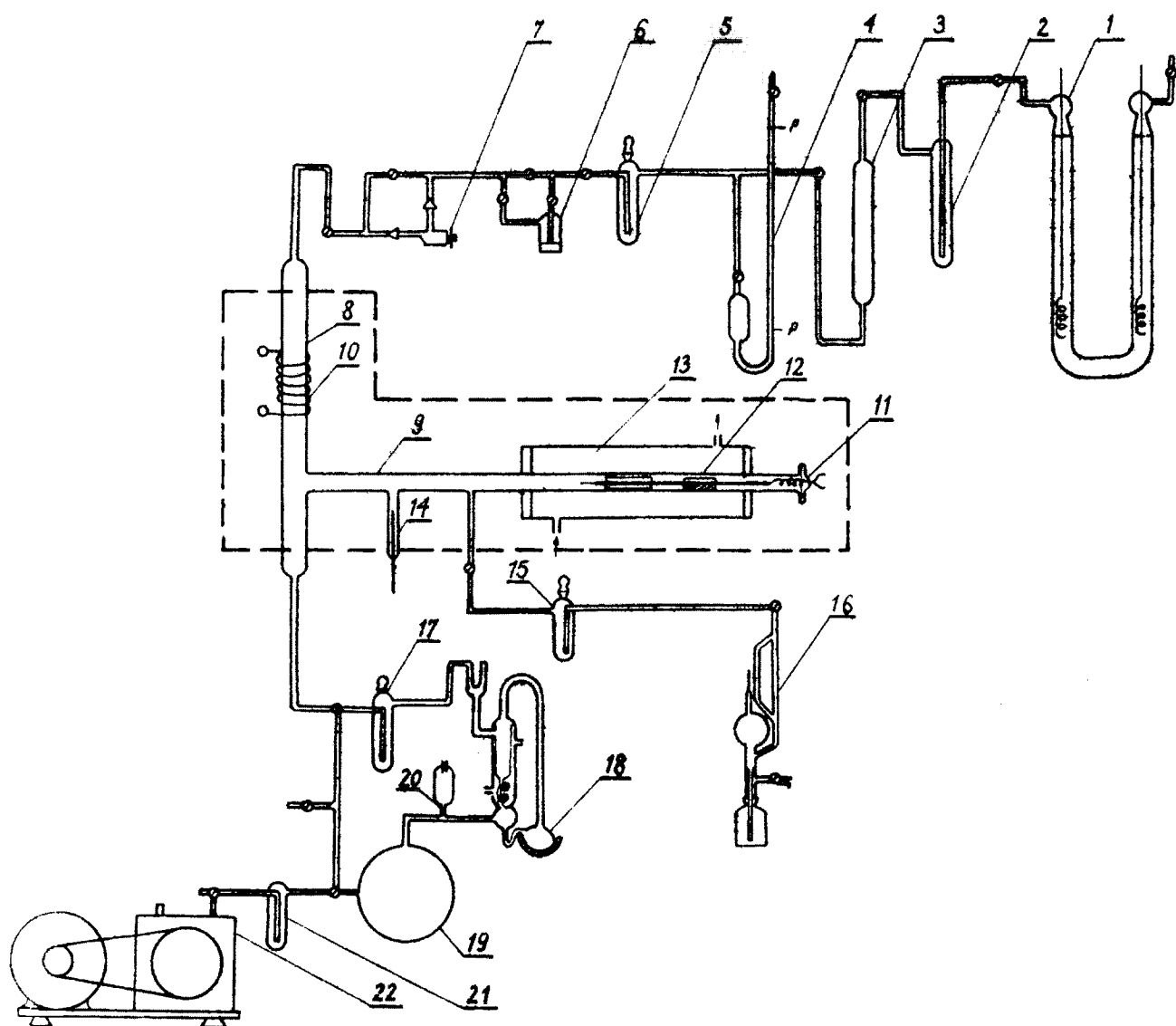
gdzie p - ciśnienie w atm,

$T_{12}^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}}$ temperatura zredukowana,

$\sigma_{12}, \epsilon_{12}/k$ - parametry energii potencjalnej charakteryzujące oddziaływanie /Å/ i /K/,

$\Omega^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ - całka zderzeniowa.

Dla oddziaływania H-H₂ przyjęto [112] potencjał exp-6 jako najlepiej opisujący układ (oparcie w pracach Weissmana i Masona [148, 149]) i wyliczono współczynnik D dla temperatur 250, 200, 170, 90, 45, 22, 20, -26 i -60°C.



Rys.27

Schemat aparatury do badania szybkości rekombinacji wodoru atomowego.

2.2. Opis aparatury do pomiaru współczynników χ

Srednica bocznego ramienia wynosiła $35 \text{ mm} / \frac{\lambda}{2} \ll 17.5 \text{ mm} \ll \frac{2\lambda}{3}$,
długość 1150 mm.

Pomiar stężenia atomów przeprowadzano za pomocą dwóch sond katalitycznych; jedna umieszczona w pobliżu źródła atomów pełniła rolę analizatora monitorującego, druga zaś mogła być poruszana magnetycznie wzdłuż osi bocznego ramienia i służyła do pomiaru osiowego gradientu stężenia atomowego wodoru. Sondę stanowiła termopara miedź-konstantan, której spoina pomiarowa owinięta była cienkim drutem srebrnym, jako katalizatorem rekombinacji atomowego wodoru, druga spoina termopary odizolowana była od wpływu atomów, ale znajdowała się blisko /2 cm/ od spoiny pomiarowej dla uniknięcia wpływu gradientu pieca na wartość wskazań sondy. Greaves i Linnett [117] wykazali, że wartość siły termoelektrycznej takiej sondy, wynikająca z ciepła wydzielonego w procesie rekombinacji atomów wodoru na drucie srebrnym, jest proporcjonalna do bezwzględnego stężenia atomów, stąd stosunek $\frac{x}{n_0}$ we wzorze mógł być zastąpiony stosunkiem siły termoelektrycznej /STE/ termopary ruchomej / E_x / do STE termopary monitorującej / E_0 /. Rys.27 przedstawia schemat aparatury użytej do pomiaru współczynnika rekombinacji. Wodór otrzymywany w elektrolizerze i podczas elektrolizy 20 % roztworu wodnego KOH na elektrodach z drutu niklowego o średnicy 3 mm przechodził przez łapacz kropeł 2 i piecyk z azbestem palladowym o temperaturze 450°C w celu oczyszczenia od śladów tlenu. Regulację ciśnienia na linii wodorowej zapewniał manostat rtęciowy 4 sprzężony przez automatyczny przełącznik z elektrolizerem. Wymrażarka 5 zanurzona w mieszaninie stałego CO₂ i acetonu służyła do usunięcia par rtęci. Następnie wodór nasycał się parą wodną do zawartości ok. 2 % w saturatorze 6 z wodą destylowaną. Znany jest bowiem fakt, że obecność śladów pary wodnej w wodorze podwyższy stopień jego dysocjacji. Regulację dozowania gazu do przestrzeni reakcyjnej umożliwiało zastosowanie zaworu iglicowego /typ Edwards OS1D/. Główną część aparatury stanowiła rura kwarcowa do wyładowań 8 i prostopadłe do niej cylindryczne boczne ramię 9 wykonane ze szkła pyreks. Na rurę do wyładowań nasunię-

to 7 - zwojową cewkę 10 z drutu miedzianego o średnicy 4 mm /średnica zwoju 55 mm/. Cewkę sprzęgano z generatorem fal radiowych o częstotliwości ok. 13 MHz i mocy 300 W, wykonanym przez inż. A. Kosierskiego w Zakładzie Elektroniki Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Między cewką a rurą umieszczano pionowo 6 pasków miedzianych zwartych różnymi dodatkowymi pierścieniami i uziemionych w celu skoncentrowania obszaru wyładowań.

Koniec bocznego ramienia ze szlifowanym kołnierzem zamknięto kołpakiem 11. Przewody termopary ruchomej 12 połączone były z wtopami wolframowymi kołpaka. Na zewnątrz wyprowadzenia termopary dochodziły do mostka kompensacyjnego typu KM-76 a /producent - Zakład Optyki i Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Śląskiej/, za pomocą którego dokonywano pomiaru STE z dokładnością do 0.01 mV. Na początku bocznego ramienia /w odległości 10 cm od rury do wyładowań/ znajdowało się krótkie odgałęzienie z termoparą monitorującą 14 połączoną również z mostkiem KM-76a. Pomiar ciśnienia odbywał się za pomocą próżniomierza typu Mc Leoda chronionego wymrażarką samurzoną w mieszaninie suchego lodu z acetonem. Ciśnienie fazy gazowej podczas reakcji wynosiło ok. 0.1 Tr.

Środkowa część bocznego ramienia o długości 50 cm otoczona była płaszczem pyreksowym 13 termostatującym obszar reakcji /w środku tej części rury znajdował się cylinder szklany z napylnym filmem/. Utrzymywanie zadanej temperatury odbywało się przez przepływ cieczy termostatującej /obieg ultratermostat-płaszcz-ultratermostat/. Reakcję prowadzono w dwóch zakresach temperatur: pierwszym wysokotemperaturowym $20 \pm 200^{\circ}\text{C}$, kiedy cieczą termostatującą był olej silikonowy typu F 111/50/ produkowany przez firmę Imperial Chemical Industries Ltd, Stevenson, Ayrshire /przesłany z ultratermostatu U10 produkcji VEB Prüfgeräte-Werk Neddingen Sitz Freital /NRD/ oraz drugim niskotemperaturowym $-60 \pm 20^{\circ}\text{C}$ /, gdzie alkohol metylowy cyrkulował w obiegu ultratermostat-płaszcz-zasobnik zimna ze stałym CO_2 -ultratermostat. Przeprowadzone próby wykazały brak gradientu temperatury wzdłuż osi płaszcza, stąd zmniejszanie się wskazań termopary ruchomej przy wycofaniu jej od strefy wyładowań mogło być warunkowane wyłącznie spadkiem stężenia atomowego wodoru,

a więc jego rekombinacją na ściankach filmu i szkła.

Odpompowanie aparatury do $p \leq 1 \times 10^{-5}$ Tr oraz przepływ wodoru uzyskano za pomocą pompy dyfuzyjnej rtęciowej 18, pompy rotacyjnej olejowej 22, zbiornika próżni wstępnej 19 oraz wymrażarki 17 zanurzonej w mieszaninie suchego lodu i acetonu. Próżniomierz oporowy 20 pełnił rolę wskaźnika próżni wstępnej.

2.3. Stosowane materiały.

Do szlifów i kranów stosowano smar silikonowy /MS Silicone High Vacuum Grease - firmy Midland Silicones Ltd Barry Glamorgan/ o niskich współczynnikach temperaturowych lepkości i prężności pary, odporny na działanie atomowego wodoru. Wyjście przewodu termopary nieruchomej oraz połączenia metal-szkło /zawór iglicowy/ uszczelniano smarem twardym Apiezon W. Badania przeprowadzono na filmach Ni, Cu i Ni-Cu napyłonych na wewnętrzne ścianki rurek pyreksowych, przy czym metodę preparowania warstw i stosowane materiały omówiono w rozdz. IV.1.1., IV.1.2., IV.1.3.

2.4. Opis pomiaru współczynników rekombinacji atomowego wodoru na filmach niklu, miedzi i stopów Ni-Cu.

Przygotowaną uprzednio rurkę pyreksową z napyłonym filmem o długości 10-12 cm wsuwano do bocznego ramienia aparatury rekombinacyjnej i po włożeniu termopary ruchomej zamykano wylot bocznego ramienia kołpakiem 11. Po włączeniu pomp opróżniano aparaturę do $p \leq 1 \times 10^{-5}$ Tr. Następnie wprowadzano wodór do rury do wyładowań $p=0.1$ Tr, stały przepływ wodoru/ i przez włączenie generatora w.cz. inicjowano wyładowania w gazie powodujące jego dysocjację. Gaz dyfundował do bocznego ramienia, gdzie wodór atomowy rekombinował na powierzchni szkła i filmu. Mierzone na początku współczynniki dla filmu były bardzo niskie /rzędu $10^{-5} + 10^{-4}$ /, prawdopodobnie ze względu na zatrucie /utlenienie/ powierzchni filmu podczas napyłania i przenoszenia z aparatury służącej do napyłania. Następował wówczas długi, ok. 30-godzinny, okres aktywacji filmu w temperaturze 200°C /czasem 250°C /. Gdy uzyskano dość wysokie i przede wszystkim stałe w czasie wartości γ dla $t=200^{\circ}\text{C}$, wówczas obniżano temperaturę do 90°C

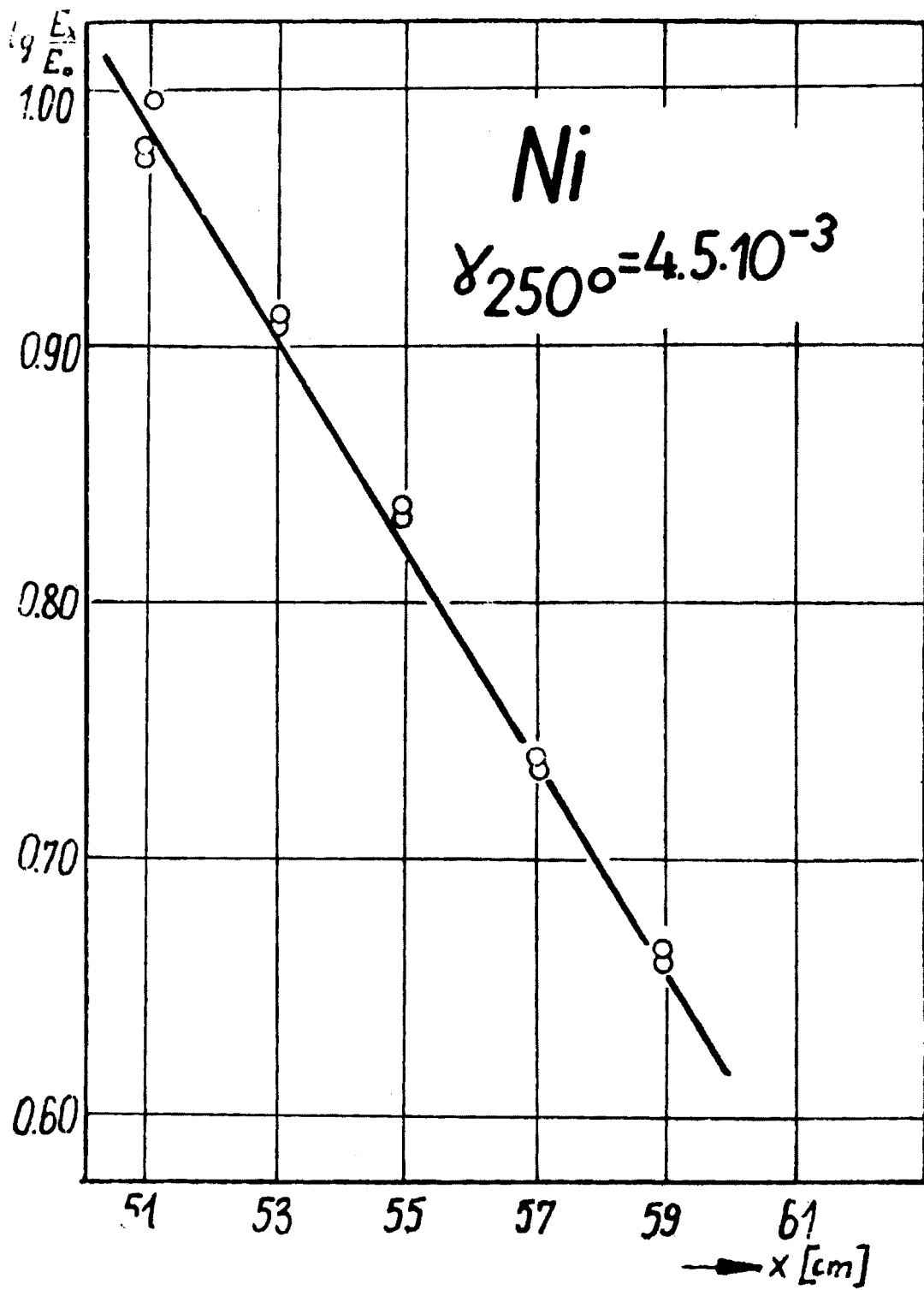
i wyznaczano stacjonarną wartość γ . Później analogicznie obniżano temperaturę do 20, -26 i -60°C mierząc w każdej z nich γ , wracano do 200°C i ponownie mierzono γ . Jeden cykl pomiarowy łącznie z przygotowaniem filmu trwał ponad 100 godzin.

Sam pomiar współczynnika rekombinacji wykonano przez odczytywanie kolejnych położań, x , spoiny termopary ruchomej wzdłuż osi próbki /co ok. 1.5 cm/ i odpowiadającej mu wartości $STE /E_x/$ /dla każdego położenia w odstępach 5 lub 10 minutowych. Jednocześnie odczytywano wskazania termopary nieruchomej $/E_0/$, mierzono ciśnienie wodoru oraz temperaturę medium termostatującego. Dla ilustracji w tabeli 8 podano zapis jednego z pomiarów, a na rys.28 odpowiadający mu przebieg zależności $lg \frac{x}{E_0} = f/x/$.

Tabela 8.

Pomiar współczynników dla filmu niklowego /próbka¹/ w temperaturze 250°K.

godz.	temp. /°C/	ciś- nie- nie /μHg/	x /cm/	E ₀ /mV/	E _x /mV/	lg E ₀ /mantyssa/	lg E _x /mantyssa/	lg E _x /E ₀ /mantyssa/
14.V.1970r.								
142	250	81	0.9	26.75	2.54	4273	4048	9775
147				26.79	2.53 ₅	4280	4036	9756
152	250	80	3.0	26.78	2.18	4278	3385	9107
157				26.77	2.17 ₃	4276	3371	9095
201	250	80	4.9	26.75	1.84	4273	2648	8375
206				26.71	1.82	4267	2601	8334
210	250	80	7.0	26.77	1.47	4276	1673	7397
215				26.81	1.46	4283	1644	7361
218	250	81	8.95	26.88	1.24	4294	0934	6640
223				26.89	1.23	4296	0899	6603
227	250	81	1.05	26.90	2.66 ₅	4298	4257	9959



Rys. 28
Zależność $\lg \frac{E_x}{E_0}$ od x dla filmu niklowego w temperaturze 250°C .

2.5. Wyniki badań współczynników rekombinacji atomowego wodoru na powierzchniach naporowanych filmów Ni, Cu i stopów Ni-Cu.

2.5.1. Nikiel.

Wyniki badań przeprowadzonych na dwóch próbkach w zakresie temperatury od -60° do $200^{\circ}/250^{\circ}\text{C}/$ zestawiono w tabeli 9 a odpowiadający im wykres temperaturowej zależności współczynnika rekombinacji przedstawiono zgodnie z teorią bezwzględnej szybkości reakcji jako relację $\lg/\gamma T/ = f[1/T]$. na rys.29.

W oparciu o powyższą zależność wyznaczono energię aktywacji $E_A = 1.7$ kcal/mol oraz logarytm współczynnika przedeksponencjalnego $\lg A = \lg/\gamma T/_0 = 1.09$. Wylczenie tych wielkości pobeżało na wykreśleniu prostej metodą najmniejszych kwadratów. Współczynnik korelacji, określający stopień ścisłości takiego liniowego przybliżenia, jest równy -0.98 /znak "-" związany jest z ujemną wartością współczynnika kątownego prostej/. Powyższe obliczenia wykonano na amerykańskim kalkulatorze elektronicznym firmy Hewlett-Packard.

W rozdziale niniejszym przedstawiono główną część otrzymanych wyników. Dodatkowe nie wspomniane tu pomiary przytoczono w rozdz. IV 4. poświęconym błędom pomiaru i odtwarzalności wyników. Wartość współczynnika rekombinacji w temperaturze 250°C wynosiła 4.5×10^{-3} , zaś po powrocie z -60°C $\gamma_{250} = 5.3 \times 10^{-3}$.

2.5.2. Stop Ni97Cu3.

Tabela 10 i rys.30 przedstawiają otrzymane wyniki dla dwóch próbek stopu Ni97Cu3 przygotowywane przez rozpylenie drutu o zawartości 1 % Cu. W odpowiednich rubrykach umieszczono dane dotyczące grubości i składu poszczególnych sekcji filmu /film po pomiarze pocięto na cylindryczne sekcje o długości 3-4 cm w celu określenia jego składu - a kinetykę reakcji mierzono zazwyczaj na pierwszych dwóch sekcjach/.

Z wykresu wynikają dwa obszary temperaturowe cechujące się różnymi energiami aktywacji. W wysokotemperaturowym zakresie $E_A = 0.51$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_0 = 0.48$ /współczyn-

nik korelacji $r = -0.88/$, zaś w niskotemperaturowym $E_A = 4.1$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 3.54 /r = -0.94/$. Przeciętna wartość γ_{200} na początku pomiaru wynosiła 4.0×10^{-3} , zaś po powrocie z -60° $\gamma_{200} = 5.8 \times 10^{-3}$.

2.5.3. Stop Ni77Cu23.

Dla tego stopu otrzymano jedną serię wyników. Wykres /rys.31/ i tabela 11 przedstawiają uzyskane wyniki. Z zależności temperaturowej widać, podobnie jak w przypadku stopu Ni97Cu3, zatrucie katalizatora w niskich temperaturach.

Dla obszaru $200-20^{\circ}\text{C}$ $E_A = 0.81$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 0.88 /r = -0.93/$, dla obszaru $20+-60^{\circ}\text{C}$ $E_A = 3.9$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 3.18 /r = -0.998/$.

2.5.4. Stop Ni57Cu43.

Rys.32 i tabela 12 przedstawiają wyniki uzyskane dla dwóch próbek. Jednakże otrzymanych rezultatów nie można przedstawić na wspólnym wykresie. Próbki te były przygotowane w różny sposób. Wyniki przedstawione kółkami odnoszą się do próbki standartowej, trójkąty zaś odzwierciedlają rezultaty uzyskane dla filmu po treningu $200^{\circ} \rightarrow -60^{\circ} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$. Wspólną cechą jest załamanie, podobnie jak na poprzednich dwóch rysunkach.

Obszar wysokotemperaturowy cechuje $E_A = 0.72$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 0.83$, $r = -0.87$ /dla "normalnej" próbki/ i $E_A = 1.41$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 1.81$, $r = 0.99$ /dla próbki trenowanej/.

Obszar niskotemperaturowy cechuje $E_A = 4.1$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 3.31$, $r = -0.99$ /dla "normalnej" próbki/ i $E_A = 3.9$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 3.73$, $r = -0.89$ /dla próbki trenowanej/.

Przeciętna wartość γ_{200} na początku pomiaru wynosiła 6.6×10^{-3} , a po powrocie z -60°C aż 2.7×10^{-2} .

2.5.5. Stop Ni20Cu80.

Wyniki dla trzech próbek przedstawiono w tabeli 13, a zależność $\lg/\gamma T/ = f/1/T/$ na rys.33. Z rysunku wynika, że w całym obszarze temperaturowym $E_A = 1.9$ kcal/mol, $\lg/\gamma T/_{\circ} = 1.30 /r = -0.93/$. W przypadku próbki pierwszej

γ_{200} na początku pomiaru wynosiła 5.0×10^{-3} a po powrocie z -60° aż 9.4×10^{-3} , natomiast w przypadku próbki drugiej wzrost ten był nieznaczny z 4.2×10^{-3} na 4.9×10^{-3} .

2.5.6. Miedź.

Rys.34 i tabela 14 przedstawiają wyniki uzyskane dla trzech próbek miedzi. $E_A = 1.2$ kcal/mol, $\lg/\gamma T_0 = 0.39$, $r = -0.94$ /zakładając odrzucenie jednego wyniku dla temperatury 200°C /. Przeciętna wartość γ_{200} na początku pomiaru i po powrocie z -60°C wynosiła 1.5×10^{-3} .

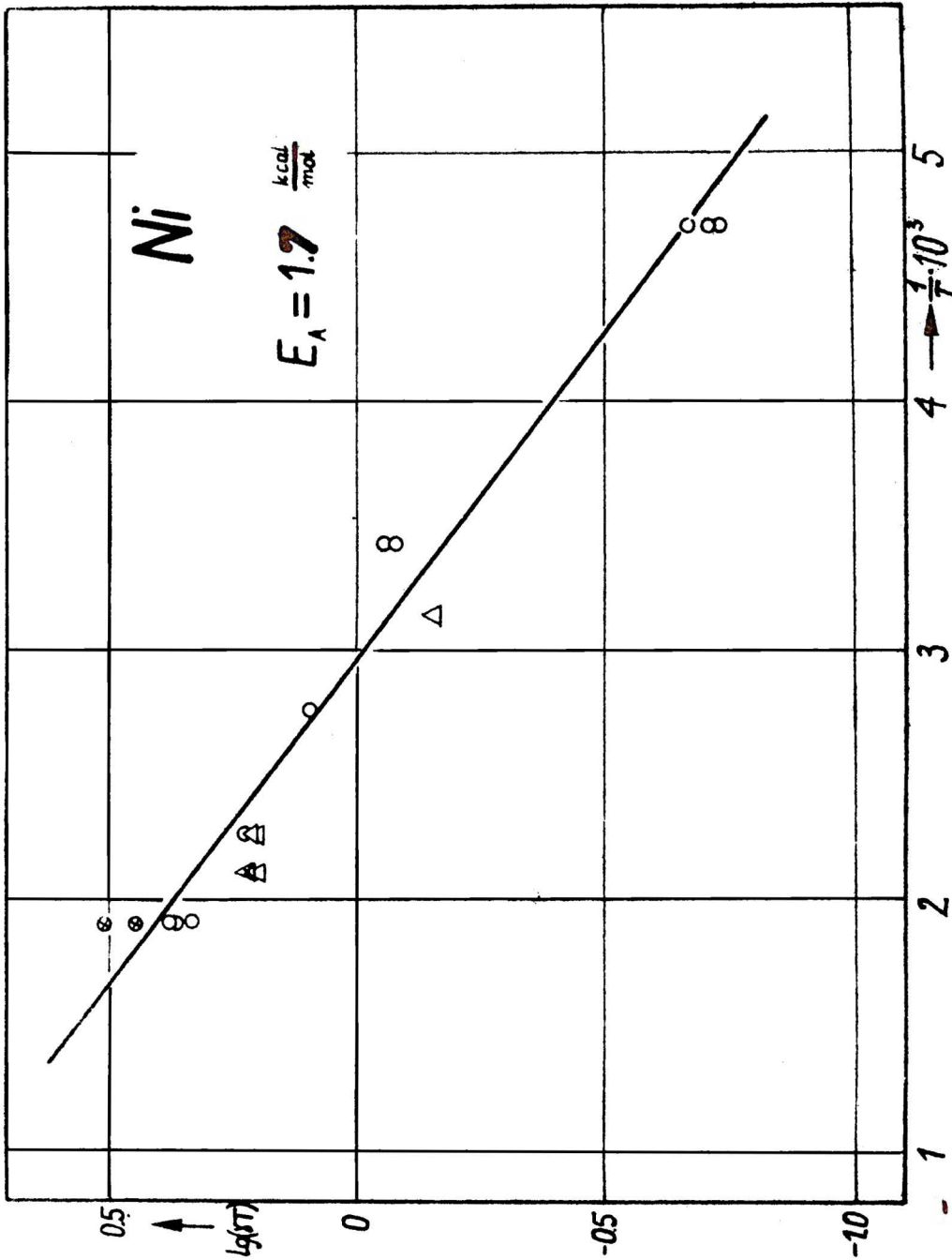
$$\gamma_{Cu} = 1.5 \cdot 10^{-3}$$

Tabela 9

Wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu niklowego

Nr. próbek	Przybliż. grub. filmu /Å/	Okres zyci próbki na działanie H /godz/	Współczynnik rekombinacji γ								
			250°	200°	170°	90°	45°	20°	-60°		
1.	~4000	2,5	$7,1 \times 10^{-4}$								
		9	$2,3 \times 10^{-3}$								
		12	$2,4 \times 10^{-3}$								
		14,5				$1,8 \times 10^{-3}$					
		17,5				$2,0 \times 10^{-3}$					
		21				$2,9 \times 10^{-3}$					
		22,5	○			$4,4 \times 10^{-3}$					
		25				$4,1 \times 10^{-3}$					
		28				$4,5 \times 10^{-3}$					
		30				$3,8 \times 10^{-3}$					
		33									
		36									
		39,5									
		42,5									
		44									
		45,5									
47,5											
61,5	⊗		$6,1 \times 10^{-3}$								
66,5			$5,3 \times 10^{-3}$								
2.	~4000	19									
		22									
		25,5									
		31									
		48	Δ								
		56									
		70									
		73									
		80									
		91									

* pomiar niepewny /utlenił się olej silikonowy w termostacie/.



Rys.29

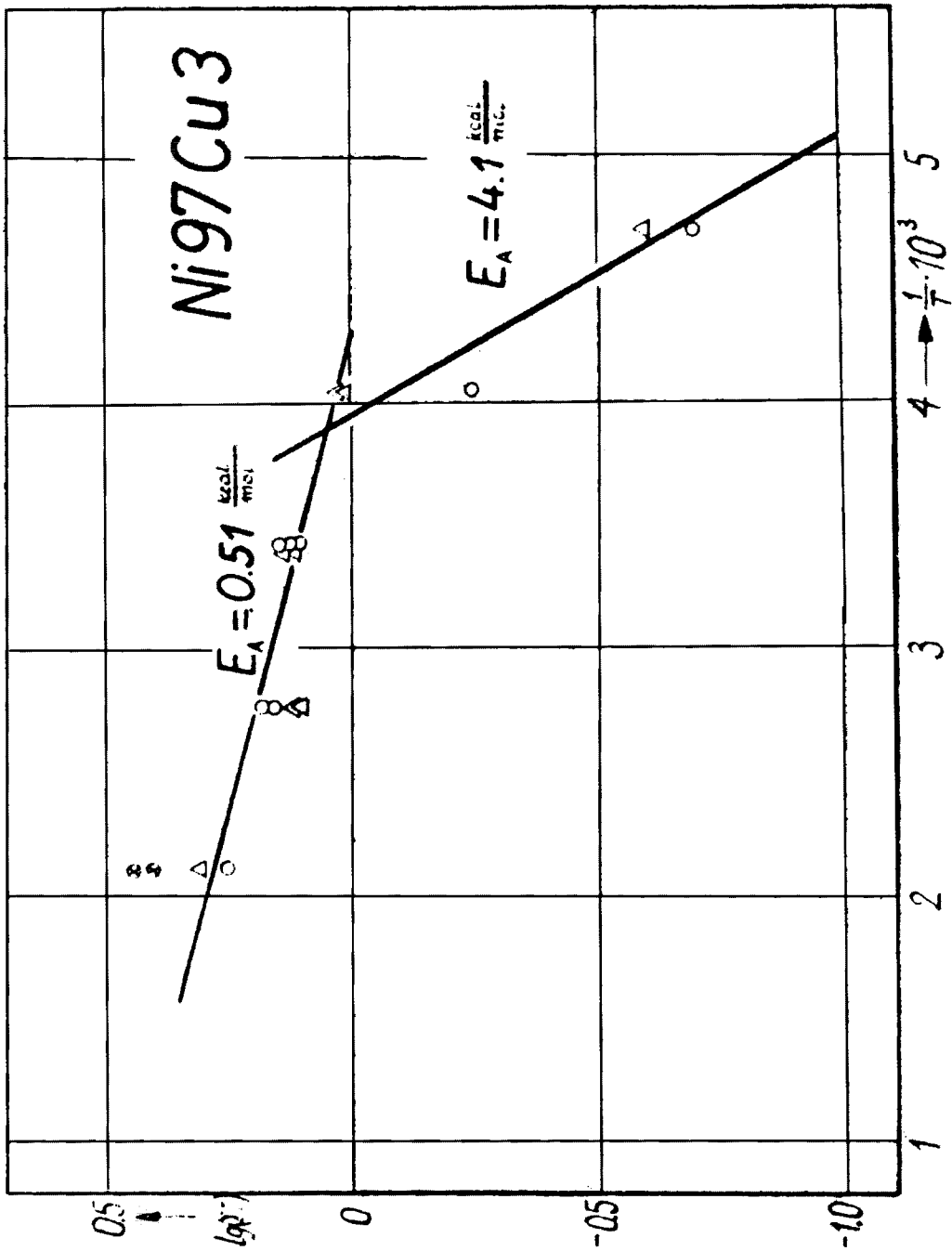
Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu niklowego.

Tabela 10

Wartości współczynników γ dla filmu Ni97Cu3

Nr. próbki	Przybliż. grub. filmu /Å/	Skład poszczególnych sekcji filmu /%Cu/	Okres ekspozycji próbki na działanie H /godz./	γ				
				200°	90°	20°	-26°	-60°
1	<u>sekcje</u>							
	1-2100	1-4,2%	22,5	$3,5 \times 10^{-3}$				
	2-6000	2-2,9%	26	$3,8 \times 10^{-3}$				
	3-2100	3-3,8%	29	$3,8 \times 10^{-3}$				
	○		31,5		$4,0 \times 10^{-3}$			
			34,5		$4,45 \times 10^{-3}$			
			38		$4,2 \times 10^{-3}$			
			40,5			$5,0 \times 10^{-3}$		
			43,5			$4,6 \times 10^{-3}$		
			46,5			$4,4 \times 10^{-3}$		
			48,5				$1,8 \times 10^{-3}$ ^y	
			51,5				$2,3 \times 10^{-3}$	
			53,5					$9,45 \times 10^{-4}$
			56					$9,45 \times 10^{-4}$
	⊗		68,5	$5,3 \times 10^{-3}$				
			73	$5,8 \times 10^{-3}$				
			75			$8,7 \times 10^{-3}$	/70°/	
2	<u>sekcja</u>							
	1-3850	1-3,1%	17	$2,0 \times 10^{-3}$				
	2-3450	2-3,1%	22	$2,2 \times 10^{-3}$				
			28,5				$4,75 \times 10^{-4}$	
			44	$4,3 \times 10^{-3}$				
			48		$3,6 \times 10^{-3}$			
			51		$3,6 \times 10^{-3}$			
	△		53,5			$4,45 \times 10^{-3}$		
			56,5			$4,75 \times 10^{-3}$		
			59,5				$4,2 \times 10^{-3}$	
			62,5				$4,3 \times 10^{-3}$	
			65,5				$1,2 \times 10^{-3}$	

^y pomiar szybki, niepewny.



Rys. 30

Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu Ni97Cu3.

Tabela 11

wartości współczynników γ dla filmu N177Cu23

Przybliżona grubość poszczególnych sekcji filmu	Skład poszczególnych sekcji filmu z wyrażeniem na dziesiętny / % Cu/	γ				wartość ocenia w wy- żad.
		200°	90°	24°	-26°	
1 sekcja - 3100 Å	1 sekcja - 27,8%	7,7x10 ⁻³				
2 sekcja - 2600 Å	2 sekcja - 16,9%	7,0x10 ⁻³				
3 sekcja - 2700 Å	3 sekcja - 19,3%	6,5x10 ⁻³				
			5,9x10 ⁻³			
			3,8x10 ⁻³			
				7,2x10 ⁻³		
				6,55x10 ⁻³		
					1,85x10 ⁻³	
					2,1x10 ⁻³	
						6,95x10 ⁻⁴
						6,95x10 ⁻⁴

Rys.31

Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu Ni77Cu23.

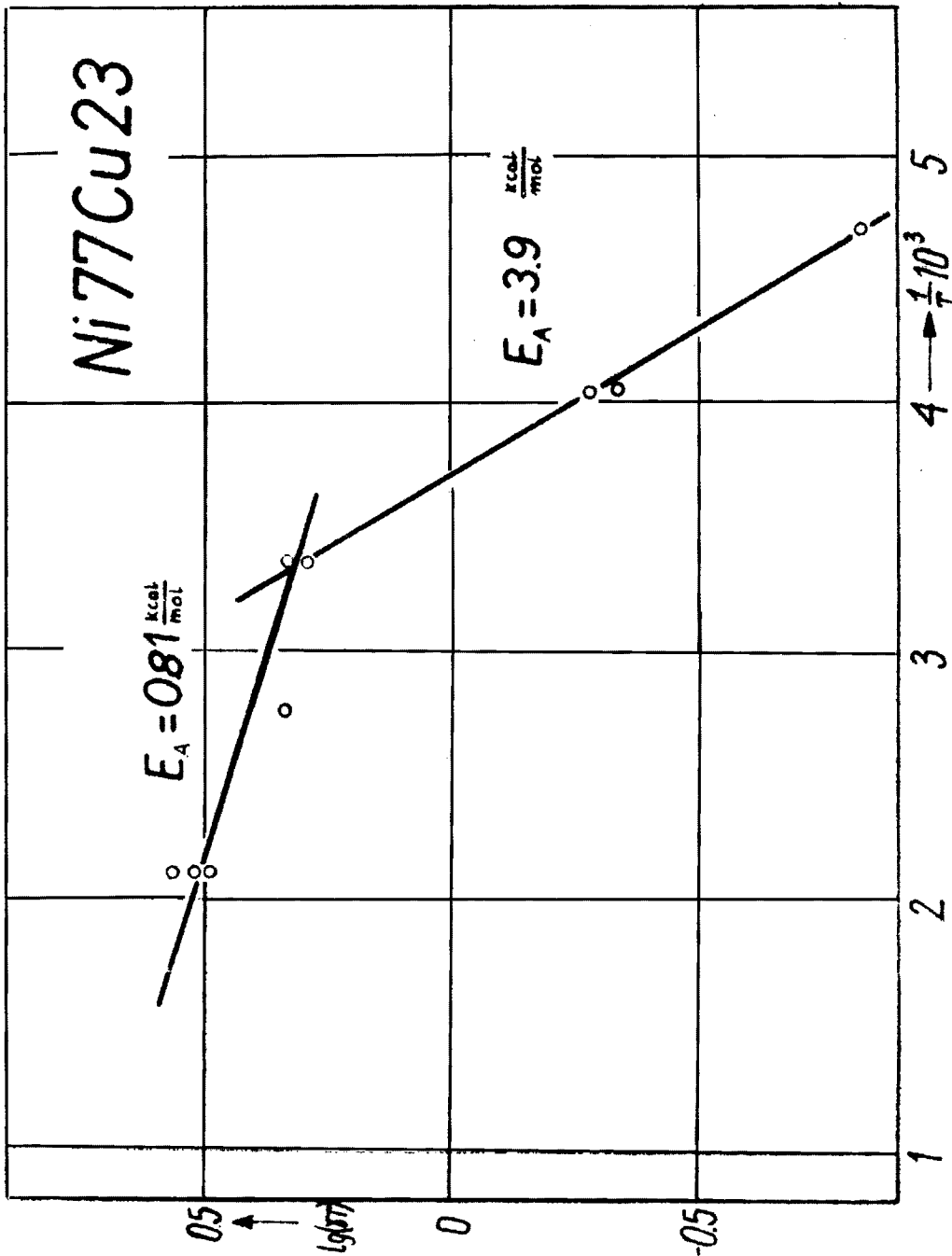
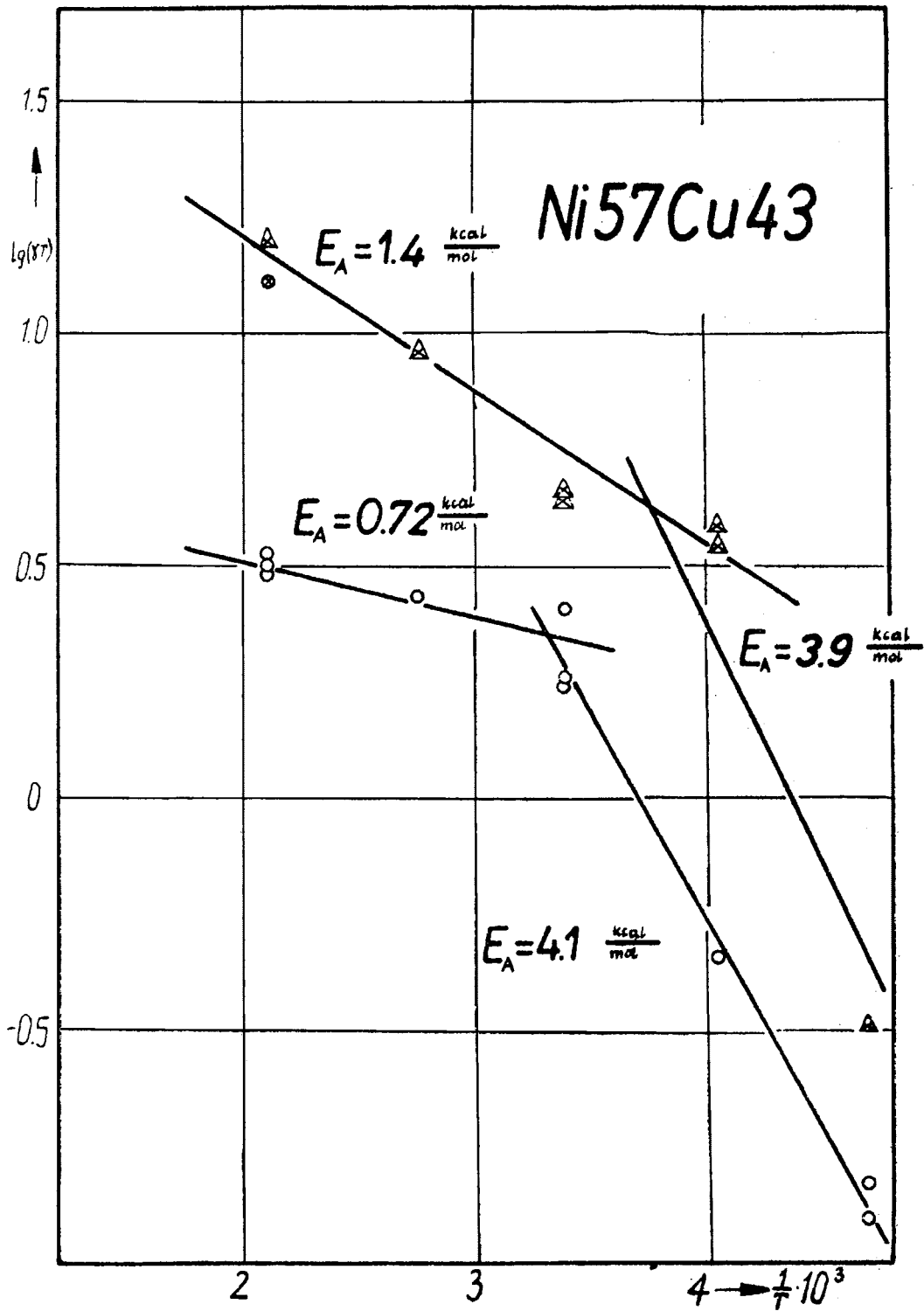


Tabela 12

Wartości współczynników χ dla stopu Ni57Cu43

Nr próbki	Przybliżona grubość powłoki / μ	Skład poszczególnych sekcji / % Cu	H / μm^2	χ					Uwagi	
				200°	90°	22°	-26°	-60°		
1	6000 Å	1 sekcja - 42,7 %	24	$6,5 \times 10^{-3}$						
		2 sekcja - 42,7 %	27	$7,0 \times 10^{-3}$						
		3 sekcja - 54,5 %	30	$6,3 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-3}$					
	O			32,5						
				35,5						
				38			$8,5 \times 10^{-3}$			
				41			$5,95 \times 10^{-3}$			
				44			$5,95 \times 10^{-3}$			
				51,5				$9,9 \times 10^{-4}$		
				53,5				$1,8 \times 10^{-3}$		
O			56					$6,96 \times 10^{-4}$		
			58,5					$5,8 \times 10^{-4}$		
			67,5		$2,7 \times 10^{-2}$					
			71		$2,7 \times 10^{-2}$					
2	1100 Å	1 sekcja - 44,6 %	33							
		2 sekcja - 49,7 %	36							
	A		50	$3,3 \times 10^{-2}$						
			53,5							
			56,5		$2,5 \times 10^{-2}$					
			58,5		$2,5 \times 10^{-2}$					
			60,5			$1,55 \times 10^{-2}$				
			64			$1,45 \times 10^{-2}$				
			66,5				$1,4 \times 10^{-2}$			
			70,5				$1,55 \times 10^{-2}$			
							$1,2 \times 10^{-3}$			
								oszczędność dotychczas aktywności próbki po trenowaniu $200^\circ \rightarrow -60^\circ \rightarrow 200^\circ$		



Rys. 32

Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu Ni57Cu43

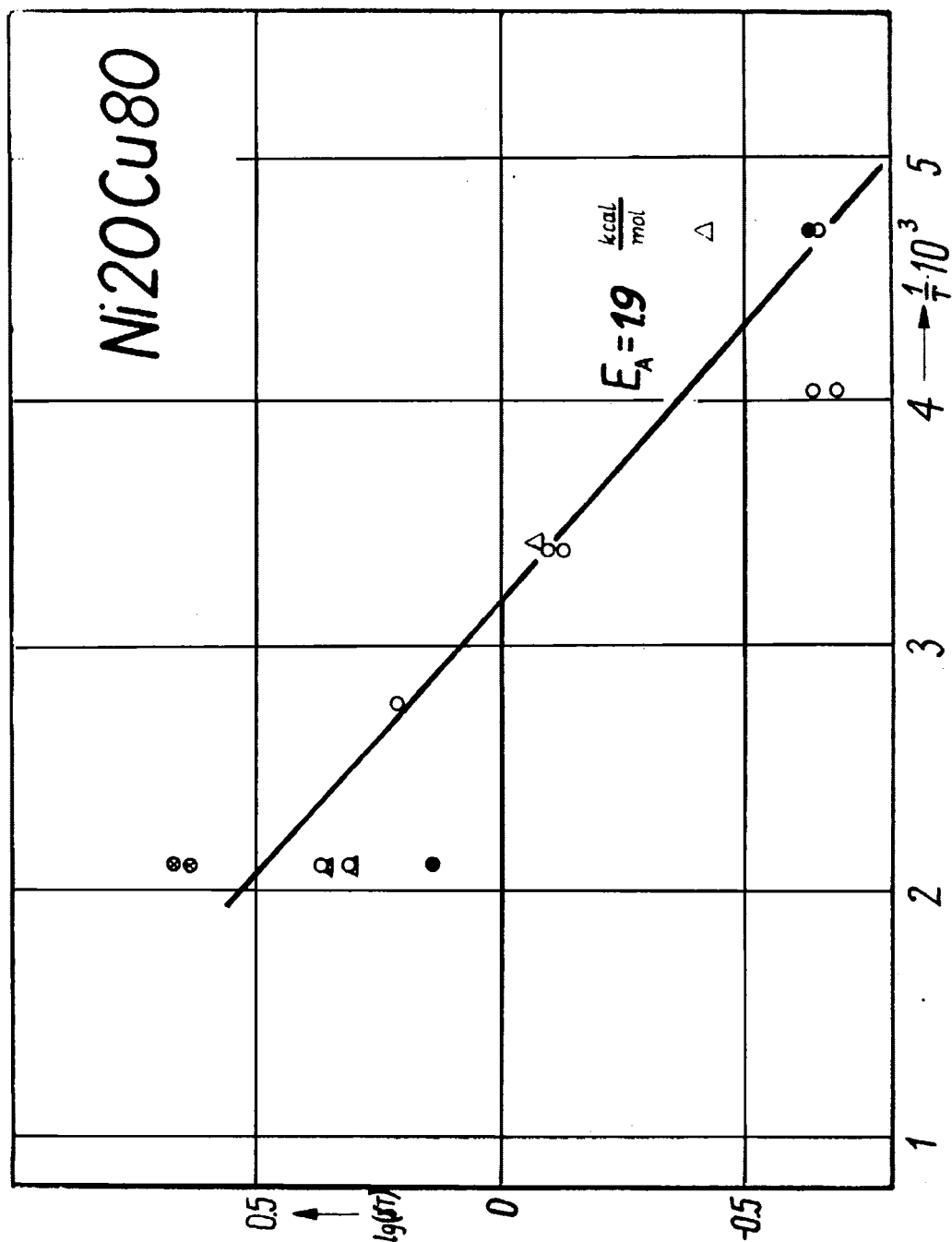
Tabela 13

Wartości współczynników χ dla filmu Ni20Cu80

Nr próbki	Grubość poszczególnych sekcji filmu / Å /	Skład poszczególnych sekcji /Cu/	Czas ekspozycji dla Zmiana H /min/	χ					Uwagi	
				200°	90°	20°	-26°	-60°		
1	1 sekcja - 500Å	1 sekcja - 80,6%	22,5	$5,0 \times 10^{-3}$						
	2 sekcja - 900Å	2 sekcja - 70,7%	25,5	$4,3 \times 10^{-3}$						
	3 sekcja - 500Å	3 sekcja - 61,4%	33	$1,9 \times 10^{-3}$						
			39,5	$4,5 \times 10^{-3}$						
			42	$2,5 \times 10^{-3}$						
			45,5	$2,7 \times 10^{-3}$						
			50	$9,23 \times 10^{-4}$						
			52	$8,23 \times 10^{-4}$						
			53,5	$1,1 \times 10^{-3}$						
2	1 sekcja - 4700Å	1 sekcja - 86,5%	85	$9,7 \times 10^{-3}$						
	2 sekcja - 6500Å	2 sekcja - 81,8%	86,5	$9,1 \times 10^{-3}$						
	3 sekcja - 3400Å	3 sekcja - 86,0%	33	$4,3 \times 10^{-3}$						
			39	$4,3 \times 10^{-3}$						
			49	$2,9 \times 10^{-3}$						
			59	$1,9 \times 10^{-3}$						
			69	$1,9 \times 10^{-3}$						
			79	$1,9 \times 10^{-3}$						
			89	$1,9 \times 10^{-3}$						
3	1 sekcja - 7300Å	1 sekcja - 79,2%	87	$7,9 \times 10^{-3}$						
	2 sekcja - 6500Å	2 sekcja - 79,7%	83,5	$1,9 \times 10^{-3}$						
			83	$2,9 \times 10^{-3}$						

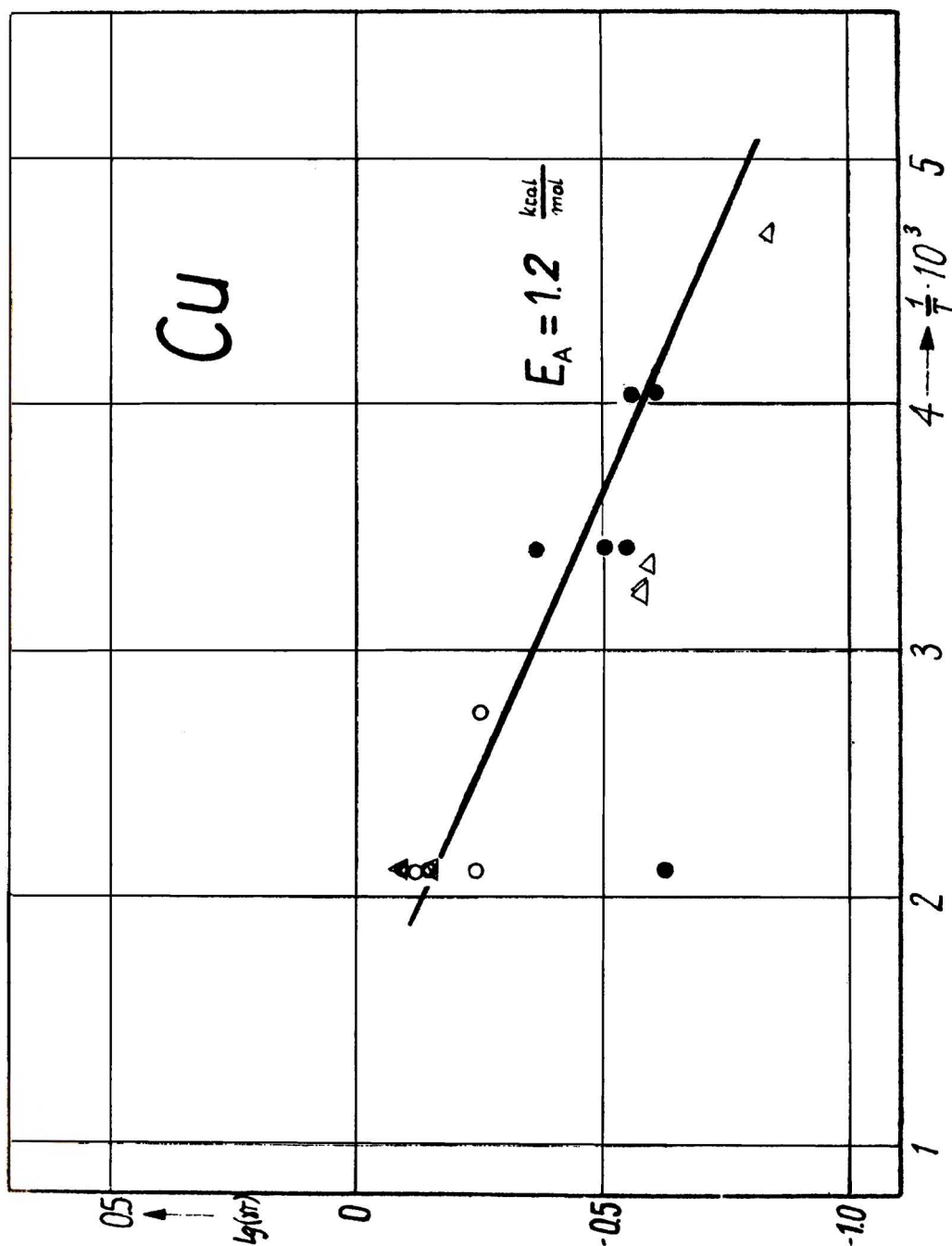
Rys. 33

Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla stopu Ni20Cu80.



Rys. 34

Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu miedzianego.



3. Pomiary zmian wielkości powierzchni właściwej filmów Ni-Cu.

3.1. Cel Pomiaru.

W związku z występowaniem wzrostu aktywności katalitycznej filmów Ni-Cu w temperaturze 200°C po -60°C w porównaniu z wyjściową wartością współczynnika rekombinacji w $t=200^{\circ}\text{C}$ wysunięto hipotezę wzrostu powierzchni właściwej filmów jako spowodowaną dezintegracją krystalitów po rozpadzie β -wodorku stopu, który mógłby tworzyć się w niskiej temperaturze. W związku z tym wykonano kilka specjalnych doświadczeń, których celem było porównanie wielkości powierzchni właściwej filmów przed i po reakcji. Wydawało się również pożyteczne rentgenograficzne potwierdzenie powstawania β -wodorku stopu Ni-Cu w naparowanych warstwach.

3.2. Przygotowanie próbek do analizy rentgenowskiej.

Film napyłony metodą opisaną w rozdz.IV.1.4.1. pocięto na pierścienie o wysokości 1.5 cm. Jeden wybrany pierścień potłuczono na kawałki o wymiarach ok.1.5 x 1.5 cm. Jeden z tych kawałków przekazano do wykonania analizy rentgenowskiej, a dwa pozostałe umieszczono w bocznym ramieniu aparatury rekombinacyjnej. Następnie umieszczono tam specjalną sondę, poruszaną magnetycznie z zewnątrz, służącą do przesuwania włożonych próbek. Po odpompowaniu bocznego ramienia do $p \leq 1 \times 10^{-5} \text{ Tr}$ wpuszczono wodór / $p = 0.1 \text{ Tr}$ / i włączano wyładowania w.cz. Następował wówczas okres redukcji katalizatora w 200°C /ok.30 godzin/, następnie odsuwano jedną z próbek ze strefy termostatowanej w tył bocznego ramienia, obniżano temperaturę do -60°C, prowadzono rekombinację przez 5-6 godzin, a następnie podwyższano znowu temperaturę do 200°C /na 12-15 godzin/. Po ostudzeniu reaktora i odpompowaniu wodoru zapowietrzano układ, wydobywano próbki i przekazywano do analizy rentgenowskiej celem wyznaczenia wielkości krystalitów.

2.3. Rentgenograficzne wyznaczenie wielkości kryształitów.

Wykonano próby zastosowania rentgenograficznej metody do określania wielkości kryształitów w naporowanych warstwach stopów Ni-Cu. Jako wzorców użyto blach ze stopów Ni-Cu o składach zbliżonych do składów warstw badanych. Wzorce ogrzewano 3 godziny w temperaturze 800°C dwukrotnie :

1. przed uformowaniem krzywizny takiej samej jaką posiadały, naporowane warstwy na wewnętrzną stronę o $\phi_w = 32$ mm,
2. po uformowaniu krzywizny wygrzewano próbki ponownie, celem usunięcia naprężeń wprowadzonych przez wyginanie próbek.

Ze względu na sposób otrzymywania naporowanych warstw stopów Cu-Ni /rozdz.IV.1.1./ założono, że warstwy nie posiadają zakłóceń sieciowych, a ewentualne fizyczne poszerzenie linii będzie pochodziło jedynie od wielkości kryształitów. Fizyczne poszerzenie linii dyfrakcyjnych β wyznaczono ze wzoru :

$$\beta^2 = B^2 - b^2,$$

gdzie: B - szerokość linii dyfrakcyjnej w połowie wysokości badanych naporowanych warstw stopów Ni-Cu,

b - szerokość linii dyfrakcyjnej w połowie wysokości wzorcowych stopów Cu-Ni wyżarzonych w temp.800°C.

Tak określone fizyczne poszerzenie linii posłużyło do wyznaczenia wielkości kryształitów ze wzoru Scherrera

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta},$$

gdzie: D - wielkość kryształitów Å,

k - stała sieciowa 0,9,

β - fizyczne poszerzenie linii,

λ - długość fali /ważona/ Co = 1,79021 Å.

Naporowane warstwy stopów nie wykazywały poszerzeń linii w stosunku do wzorców. Wnosić można, że warstwy te posiadają wielkość kryształitów tego samego rzędu co wzorce tzn. są rzędu $10^{-4} - 10^{-3}$ cm.

Pozostawałoby to w zgodności z Wissmannem [141], że wielkość kryształitów w warstwach naporowanych jest rzędu grubości warstwy czyli 10^{-4} cm./10000Å/.

Znaczne zmniejszenie krystalitów zaobserwowano po rekombinacji wodoru na warstwie w temperaturze -60°C . Przykładowo - dla stopu $\text{Ni}_{77}\text{Cu}_{23}$ wynosi ono ok. 30 %. Zmniejszenie wielkości krystalitów po rekombinacji może świadczyć o powstawaniu wodorków. Wiadomo, że powstawaniu wodorku niklu i jego rozkładowi towarzyszy dezintegracja krystalitów [150].

3.4. Bezpośrednie badanie metoda BET zmian wielkości powierzchni właściwej filmu na skutek reakcji z atomowym wodorem.

Wykorzystano układ opisany w rozdz. IV 1.2. i przedstawiony na rys. 24. Po napyleniu i wygrzaniu filmu oraz oziębieniu do $t = 20^{\circ}\text{C}$ zapowietrzano warstwę na okres około 20 minut. Potem odpompowywano układ do $p \leq 1 \times 10^{-6} \text{ Tr}$, wprowadzano wodór /ok. 0.2 Tr/, ogrzewano film do 200°C i inicjowano wyładowania w.cz. przy pomocy generatora fal radiowych z cewką 2 /rys. 24/. W ten sposób próbowano odtworzyć warunki, w jakich przebywał normalnie film używany w badaniach rekombinacyjnych. Po dwugodzinnym okresie redukcji studzono reaktor, odpompowywano wodór i mierzono powierzchnię metoda BET. Następnie znów wpuszczano wodór do aparatury / $p = 0.2 \text{ Tr}$ / podkładano pod film naczynie Dewara ze stałym CO_2 i włączano wyładowania na okres dwóch godzin. Później następował okres ogrzania filmu do 200°C /1 godz/ i ponowny pomiar powierzchni właściwej. Wykonano dwa eksperymenty celem zdobycia informacji potwierdzających badania kinetyczne i rentgenowskie; ze zmniejszeniem ziaren krystalitów wiąże się bowiem wzrost powierzchni.

Przykładowo eksperyment z filmem $\text{Ni}_{97}\text{Cu}_3$ wykazał, bez wątpienia, duży wzrost powierzchni filmu po takim traktowaniu

$$\frac{267 \text{ cm}^2 - 157 \text{ cm}^2}{157 \text{ cm}^2} = \text{ok. } 70 \%$$

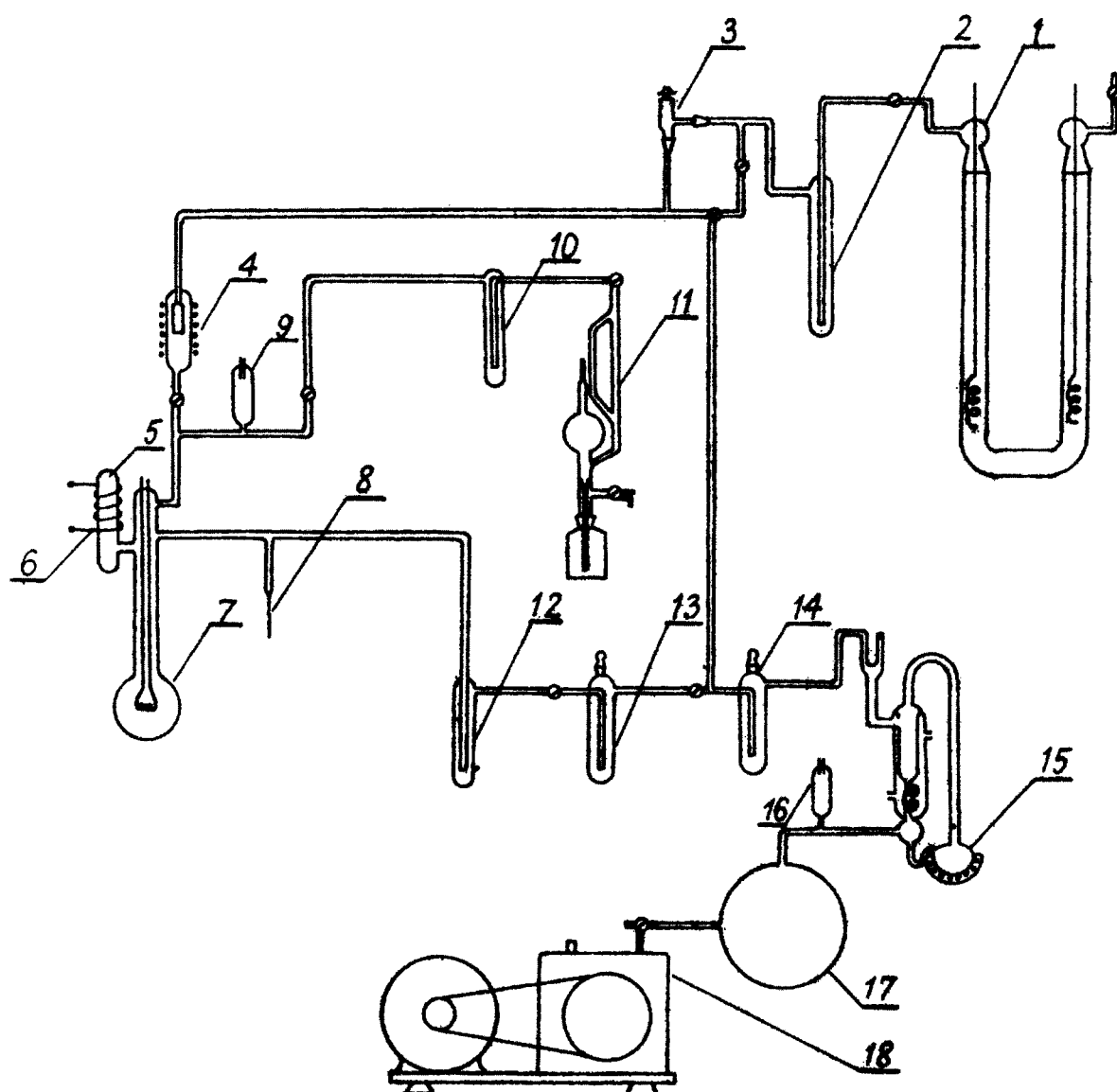


Рис. 35

Schemat aparatury do otrawiania wodorów w napecowanych warstwach stopów Ni-Cu.

3.5. Otrzymanie fazowego β -wodorku stopu Ni₉₇Cu₃.

Podjęto próbę stwierdzenia bezpośrednio, czy możliwe jest otrzymanie fazowego β -wodorku stopu Ni-Cu w reakcji wodoru atomowego z powierzchnią stopu w warunkach stosowanych w niniejszej pracy.

Aparaturę, w której wykonano doświadczenie, pokazano na rys.35. Była ona stosowana przez Palczewską i Janko [155] w próbach otrzymania β -wodorku niklu i stopów Ni-Cu w cienkich filmach bez udziału katalizatorów wnikania wodoru. Składa się ona z dwóch linii: wodorowej i próżniowej, a zasadniczą jej częścią jest kuliste naczynko do napylenia 7, na którego dnie umieszczono płytkę miedzianą jako podłoże dla filmu Ni₉₇Cu₃. Po napyleniu i wygrzaniu filmu, w warunkach podanych w rozdz.IV.1.4.1, zapowietrzano go przez złamanie kapilary 8, a następnie po jej zatopieniu i odpompowaniu filmu do $p \leq 1 \times 10^{-5}$ włączano przepływ czystego wodoru przez odkręcenie zaworu iglicowego 3 i rozgrzanie filtra Pd - 4. Po około 20-godzinny okresie redukcji filmu atomowym wodorem w 200°C obniżano przy zapalonych wyładowaniach temperaturę do -80°C na okres 2.5 godziny. Tak traktowany film przenoszono później w termosie z ciekłym azotem do niskotemperaturowej kamery rentgenowskiej.

Z rys.36 przedstawiającego dwa dyfraktogramy /przed i po ogrzaniu filmu/ wynika, że przez niskotemperaturową ekspozycję filmu Ni₉₇Cu₃ na działanie atomowego wodoru można uzyskać fazę β -wodorkową.

4. Błąd pomiaru. Powtarzalność wyników.

Szczegółowa dyskusja błędów w pomiarze współczynnika rekombinacji atomowego wodoru metodą Smitha-Linnetta została przeprowadzona przez Ratajczyk [112]. Z dyskusji tej wynika, że błędy względne w przypadku próbek o różnych aktywnościach nie przekraczały 10%. Dickens, Linnett i Palczewska [75] podali również wartość 10% - jako prawdopodobnego błędów względnego w oznaczeniu współczynnika rekombinacji metodą Smitha-Linnetta.

W niniejszej pracy nie wykonywano szczegółowej dyskusji błędu pomiarowego. Wydaje się, że na wynikach podanych w rozdz.IV.2.5. ciąży błąd względny ok. 10 %. Natomiast sprawą nie do ominięcia było zbadanie, jak układają się punkty na wykresach typu Arrheniusa $\lg/\gamma T/ - 1/T$. Trzeba było zorientować się, czy prosta jest dobrą aproksymacją zależności $\lg/\gamma T/ = f[1/T]$, czy trzeba cały obszar temperatury podzielić na mniejsze zakresy charakteryzujące się różnymi wartościami energii aktywacji, czy też ewentualnie szukać bardziej skomplikowanej formy zależności $\lg/\gamma T/$ od $1/T$.

Wyliczenie współczynników odpowiedniego równania liniowego polegało na wykreśleniu prostej metodą najmniejszych kwadratów. Miarą ścisłości takiego przybliżenia jest współczynnik korelacji r . Ścisła jego definicja wygląda następująco:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

gdzie $\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}$, $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$, n - liczba pomiarów

[w tym przypadku $Y = \lg/\gamma T/$, $X = 1/T$].

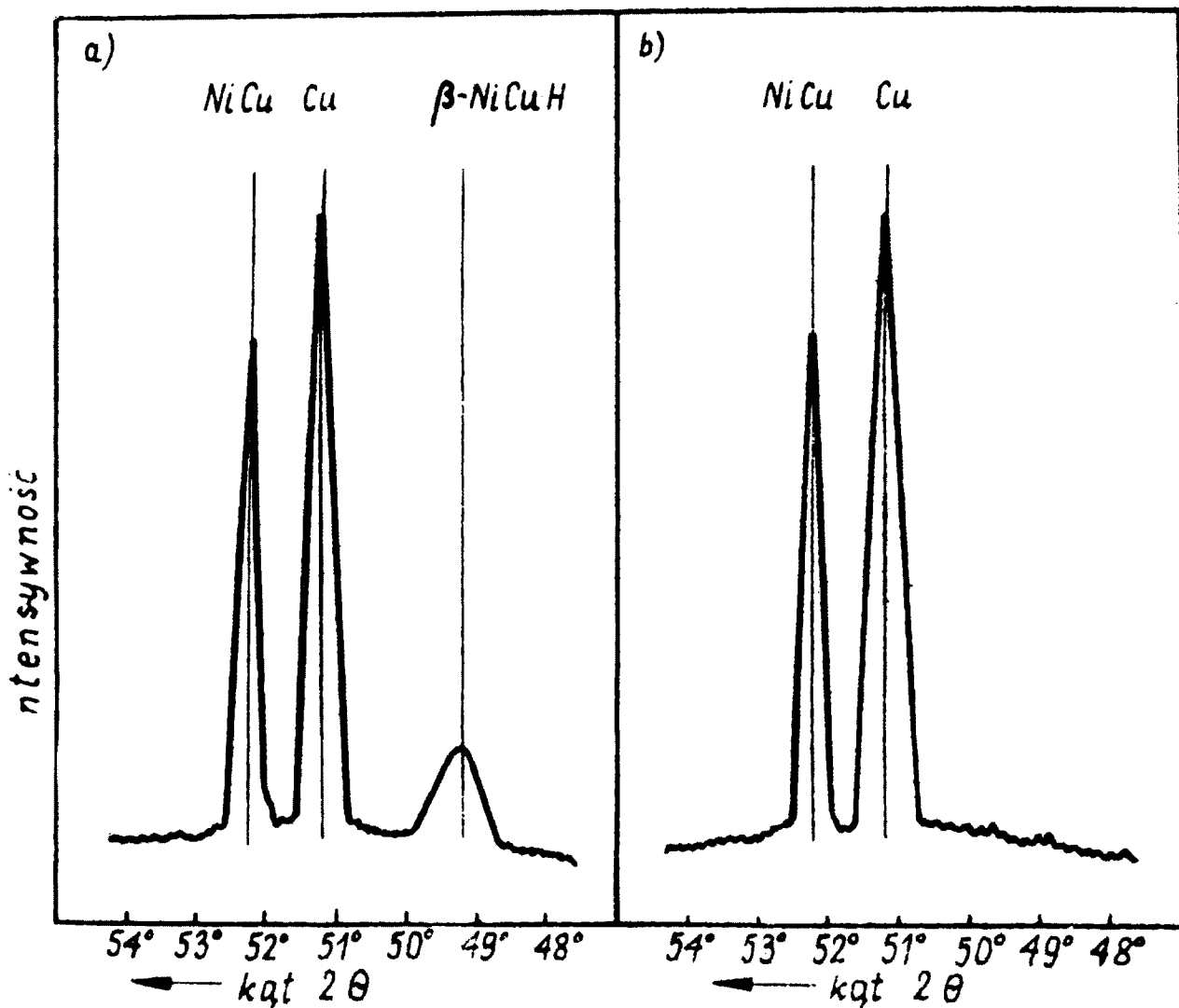
Zakres zmienności współczynnika korelacji wynosi $-1 \leq r \leq +1$, gdzie znak "-" łączy się z ujemnym współczynnikiem prostej /gdy $r = \pm 1$ to istnieje idealna korelacja liniowa, gdy $r = 0$, wtedy jest zupełny brak korelacji/.

W rozdziale IV.2.5. omawiając uzyskane wyniki kinetyczne, podano wartości współczynników korelacji. Dość wysokie wartości r [średnio ok.0.94 - tabela 15 rozdz.IV.5.1] pokazują, że proste o podanych parametrach, E_A i $\lg/\gamma T/$, są dobrymi przybliżeniami zależności $\lg/\gamma T/$ od odwrotności temperatury.

W rozdz.IV.2.5.1. wspomniano o wykonaniu większej liczby pomiarów w porównaniu z liczbą podanych wyników. Pewne pomiary zostały uznane za nieudane, a następnie odrzucone,

ze zrozumiałych powodów. Przyczynami tego stanu rzeczy były głównie: wadliwa praca generatora w.cz., dezaktywacja sond pomiarowych oraz wdzieranie się do aparatury powietrza wskutek powstałych nieszczelności. Jednakże w kilku przypadkach uzyskano bardzo niskie, chociaż stacjonarne, wartości aktywności katalitycznej filmów, mimo bardzo długiego okresu redukcji /ponad 50 godzin/ oraz braku zastrzeżeń do jakości plazmy.^{7/}

^{7/}Przyczyną mogłoby być ewentualnie trwałe zanieczyszczenie powierzchni filmu wskutek reakcji z przypadkowymi składnikami powietrza w laboratorium, pochodzącymi z pobliskich zakładów produkcyjnych.



Rys. 36

Rentgenograficzne potwierdzenie otrzymania fazy β -wodorku stopu Ni970u3

a/ rentgenogram po uzyskaniu wodorku

b/ rentgenogram po desorpcji wodoru

Pik Cu związany jest z podłożem miedziowym, na którym znajdował się napyłony film.

5. Dyskusja wyników.

5.1. Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji w przypadku filmów Ni, Cu i stopów Ni-Cu.

5.1.1. Rekombinacja wodoru atomowego na powierzchniach filmu niklu, miedzi i stopu Ni₂₀Cu₈₀.

W całym obszarze temperatur, od -60°C do $+200^{\circ}\text{C}$, w którym wyznaczono współczynnik rekombinacji, γ , otrzymano prostoliniowe zależności $\lg E_x/E_0 = f/x$. Wskazuje to, że rekombinacja na powierzchniach wszystkich katalizatorów jest reakcją I rzędu względem stężenia atomowego wodoru w fazie gazowej i przebiega wg mechanizmu Rideala-Eleya.

Jak podano w rozdz. IV.2. temperaturową zależność współczynnika rekombinacji wykreślono w układzie $\lg/\gamma T / - 1/T$, opierając się na wzorze Laidlera wyprowadzonym w oparciu o przyjęcie mechanizmu Rideala-Eleya, w konwencji teorii bezwzględnej szybkości reakcji /rozdz. II.2.2/. Wykresy takie dla wszystkich stosowanych katalizatorów, podano w rozdz. IV.2. Z nachylenia prostych arrheniusowskich wyznaczono energie aktywacji E_A , a z ekstrapolowanych wartości $\lg/\gamma T /_0$ obliczono, w oparciu o wzór Laidlera, liczbę atomów wodoru na 1 cm^2 powierzchni katalizatora C_S .

O ile temperaturowy przebieg γ w układzie $\lg/\gamma T / - 1/T$ może być dla niklu, miedzi i stopu Ni₂₀Cu₈₀ przedstawiony jedną linią prostą /rys. 29, 33 i 34/, to dla stopów bogatych w nikiel można rozróżnić dwa odrębne zakresy dla dwóch linii prostych: wysokotemperaturowy, $200^{\circ}/+20^{\circ}/-26^{\circ}/$, cechujący się niską wartością pozornej energii aktywacji oraz niskotemperaturowy, $20^{\circ}/-26^{\circ}/ + -60^{\circ}$ z dużą, jak dla heterogenicznej reakcji rekombinacji swobodnych atomów, E_A .

Ze względu na wyraźną specyfikę obserwowanych zjawisk *odrębnie* zostanie omówione zachowanie się niklu, miedzi i stopu Ni₂₀Cu₈₀. Następna część dyskusji obejmie rekombinację wodoru na stopach bogatych w nikiel.

Tabela 15 zawiera zestawienie zasadniczych parametrów kinetycznych heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru na filmach niklu, miedzi i stopu Ni₂₀Cu₈₀.

Stała wartość energii aktywacji $E_A = 1.7$ kcal/mol w pełnym zakresie temperatury, jak i wartość samych współczynników rekombinacji na powierzchni filmu niklowego są zgodne z wynikami pracy Ratajczykowej^{*/} [112] dotyczącej rekombinacji atomowego wodoru na foliach niklowych w zakresie temperatur od 25° do 300°C, u Ratajczykowej $E_A = 1.9 \pm 0.2$ kcal/mol, $\gamma_{25} = (3 \pm 1) \times 10^{-3}$; w niniejszej pracy $\gamma_{20} = (2.2 + 3.0) \times 10^{-3}$.

Dość wysoka wartość energii aktywacji dla filmu miedzianego $E_A = 1.2$ kcal/mol/ wydaje się przeczyć wynikom pracy Wooda i Wise'a [175], którzy stwierdzili $E_A = 0$ dla czystej miedzi. Jednakże jest to tylko pozorna niezgodność, ponieważ obliczenia Wooda i Wise'a nie brały pod uwagę zależności czynnika przedwykładniczego od $1/T$. Obserwowana niezależność γ od temperatury nie świadczy tu o $E_A = 0$, ale raczej wskazuje na to, że wzrost aktywności w miarę wzrostu temperatury, wywołany odpowiednią zmianą wykładnika potęgi, jest kompensowany występowaniem temperatury w potęgę -1 w czynniku przedwykładniczym.

Tabela 15.

Kinetyczne parametry filmów niklu, miedzi i stopu Ni20Cu80 w heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego.

E_A	- energia aktywacji,	} Wszystkie parametry obliczono w oparciu o wzór Laidlera
$\lg \gamma T^0$	- logarytm dziesiętny współczynnika przedwykładniczego,	
c_s	- liczba atomów wodoru na 1 cm ² powierzchni filmu,	

$$\gamma = \frac{c_s h^2}{2\pi n k T} e^{-E_A/RT}$$

$\theta_H = \frac{c_H}{n_s}$ - stopień pokrycia powierzchni wodorem, gdzie n_s oznacza liczbę atomów metalu/1 cm² powierzchni i wynosi 1.5×10^{15} at/cm² w przypadku niklu oraz 1.4×10^{15} at/cm² w przypadku miedzi /przy założeniu jednakowego prawdopodobieństwa ekspozycji trzech podstawowych płaszczyzn sieci fcc/.

^{*/} Ratajczykowa obliczała energię aktywacji opierając się również na wzorze Laidlera.

r/n/ - współczynnik korelacji, którego definicję podano w rozdz. IV.4./w nawiasie liczba punktów pomiarowych /.

katalizator	E_A kcal/mol	$\lg/\gamma T/^\circ$	c_s at/cm ²	θ_H	r/n/
nikiel	1.7	1.09	4.05×10^{14}	0.27	-0.98/18/
Ni ₂₀ Cu ₈₀	1.9	1.30	6.57×10^{14}	0.47	-0.93/16/
Miedź	1.2	0.39	8.10×10^{13}	0.06	-0.94/16/

Uzyskane temperaturowe zależności współczynników rekombinacji na filmach Ni, Cu i Ni₂₀Cu₈₀ wskazują na stosowalność wzoru Laidlera. Uzyskane energie aktywacji, rzędu 1.5 kcal/mol, są zgodne z ogólnie przyjętymi wartościami E_A dla rekombinacji na czystych powierzchniach metali /rodz. II.2.2./. Pewne wątpliwości jednak nasuwają obliczone w oparciu o wzór Laidlera niskie wartości stopnia pokrycia, θ_H .

Na ogół uważa się [111, 112], że heterogeniczna rekombinacja atomowego wodoru przebiega na całkowicie pokrytej powierzchni metalu, nawet słabo adsorbującego wodoru cząsteczkowego. Wydaje się, że w przypadku niklu mamy do czynienia z całkowicie pokrytą wodorem powierzchnią, w całym badanym zakresie temperatur od -60° do +200°C. Mimo że obliczone wartości θ_H podane w tabeli 15 są kilka razy mniejsze od 1, to jednak uważa się to za wystarczającą zgodność ze wzorem Laidlera, który wyprowadzono zakładając pełne pokrycie powierzchni wodorem. Wprowadzenie zgodnie z teorią bezwzględnej szybkości reakcji współczynnika transmisji do czynnika przedwykładniczego, o wartości zbliżonej do 1 [163]/napewno jednak nie większej od 1/, może nieco osłabić tę rozbieżność.

Porównanie wyników doświadczalnych z obliczonymi w oparciu o teorię bezwzględnej szybkości reakcji wykazuje rozbieżności sięgające nierzadko do jednego, a nawet dwóch, rzędów wielkości [163]. Laidler [164] porównując obliczone i zaobserwowane szybkości desorpcji tlenu węgla z platyny twierdzi, że uzyskał wystarczającą zgodność, mimo, że odpowiednie wartości wynosiły 1.25×10^{28} czast/cm²sek oraz 2.79×10^{29} czast/cm²sek. Podobne przy-

kłady przytoczono w [163].

W przypadku stopu Ni₂₀Cu₈₀, a szczególnie miedzi również uzyskano $\Theta_H < 1$. I w tych przypadkach można uznać to za wystarczającą zgodność z hipotezą przyjętego mechanizmu reakcji na całkowicie pokrytej powierzchni. Gdyby bowiem reakcja biegła na częściowo zapełnionej powierzchni wówczas należałoby oczekiwać drugiego, a nie pierwszego rzędu reakcji, co zaobserwowali Shuler i Laidler [114] w przypadku rekombinacji H na szkle, a czego nie stwierdzono w niniejszej pracy.

Dotychczasowe badania bezpośrednio adsorpcji wodoru atomowego z fazy gazowej na metalach mają charakter jedynie fragmentaryczny. Pritchard i Tompkins [47] a także Ponec, Knar i Černý [165] wykazali, że wodór atomowy pokrywa dość znaczną część powierzchni filmu miedzianego, ale konkretnej wartości Θ_H nie podali. Pritchard w pracy [166] sugerował, że ^{uzyskuje się} maksymalny stopień pokrycia $\Theta_H = 0.5$ w niskich temperaturach.

5.1.2. Rekombinacja wodoru atomowego na powierzchniach stopów bogatych w nikiel.

5.1.2.1. Rekombinacja wodoru atomowego w obzazrze niskotemperaturowym.

Ze względu na podobny charakter temperaturowej zależności współczynnika rekombinacji /rys.30, 31, 32/ stopy bogate w nikiel mogą być omówione łącznie. Wszystkie wykresy wykazują charakterystyczny przebieg, w którym można rozróżnić dwa odrębne zakresy: wysokotemperaturowy, 200° + 20°/-26°, cechujący się niską wartością pozornej energii aktywacji $E_A = 0.7$ kcal/mol oraz niskotemperaturowy, 20°/-26°/÷ -60°C, w którym $E_A = 4$ kcal/mol.

W tabeli 16 przedstawiono charakterystyczne parametry kinetyczne dla stopów, wyznaczone w oparciu o wzór Laidlera. Podobnie jak poprzednio /rozd. IV. 5.1.1./ obliczone wartości stopnia pokrycia powierzchni atomowym wodorem dla obzazru wysokotemperaturowego są niskie. Wydaje się, że również tutaj rozbieżności między wartościami ekspe-

rymentalnymi a obliczonymi nie przekraczają rzędu wielkości. Zatem mechanizm rekombinacji na powierzchniach stopów bogatych w nikiel można traktować jako taki sam jak w przypadku niklu czy miedzi.

Tabela 16.

Kinetyczne parametry filmów stopów Ni-Cu bogatych w nikiel w heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego.

Wszystkie oznaczenia jak w tabeli 15.

katalizator		Obszar wysokotemperaturowy	Obszar niskotemperaturowy
Ni97Cu3	E_A	0.51 kcal/mol	4.1 kcal/mol
	$\lg/\gamma T/^\circ$	0.48	3.54
	c_s	9.93×10^{13} at/cm ²	1.14×10^{17} at/cm ²
	θ_H	0.07	76
	$r/n/$	-0.88/13/	-0.94/5/
Ni77Cu23	E_A	0.81 kcal/mol	3.9 kcal/mol
	$\lg/\gamma T/^\circ$	0.88	3.18
	c_s	2.49×10^{14} at/cm ²	4.97×10^{16} at/cm ²
	θ_H	0.17	33
	$r/n/$	-0.93/6/	-0.998/5/
Ni57Cu43	E_A	0.72 kcal/mol	4.1 kcal/mol
	$\lg/\gamma T/^\circ$	0.83	3.31
	c_s	2.22×10^{14} at/cm ²	6.71×10^{16} at/cm ²
	θ_H	0.15	46
	$r/n/$	-0.87/7/	-0.99/6/

Niskotemperaturowy obszar z energią aktywacji ok. 4 kcal/mol przemawia za hipotezą zatrucia stopów bogatych w nikiel. Porównanie z pracami Palczewskiej i Frąckiewicza [167] oraz Palczewskiej, Frąckiewicza i Karpińskiego [79] nad aktywnością blach niklu i stopów Ni-Cu

bogatych w nikiel oraz ich wodorków sugeruje, że rekombinacja w niskich temperaturach przebiega na β -wodorku stopu. Otrzymaną wysoką energię aktywacji można porównać z wartością $E_A = 4.4$ kcal/mol^{*} jaką uzyskuje się biorąc pod uwagę $\gamma_{Ni24}^0 = 2.8 \times 10^{-2}$ oraz $\gamma_{NiH}^{-75^\circ} = 8.3 \times 10^{-4}$ [167] oraz podobne wartości energii aktywacji dla stopów Ni-Cu /porównanie γ_{NiCu25}^0 z $\gamma_{NiCuH}^{-75^\circ}$ po dłuższej ekspozycji na działanie atomowego wodoru/.

W publikacji [110] pokazano przebieg prostych kinetycznych w układzie $\lg E_x/E_0 - x$ /metoda Smitha-Linnetta/ dla rekombinacji na stopach Ni60Cu40 w temperaturze -78°C /rys.37/.

Proste te dotyczą aktywności próbek po różnych okresach niskotemperaturowej ekspozycji na działanie atomowego wodoru. Wynika z nich wyraźny zatrważający wpływ atomowego wodoru. W miarę działania wodoru, po wystarczająco długiej ekspozycji dochodzi się do aktywności powierzchni niklu przekształconej w wodorek. Przemawia to za hipotezą tworzenia się wodorku w niskich temperaturach.

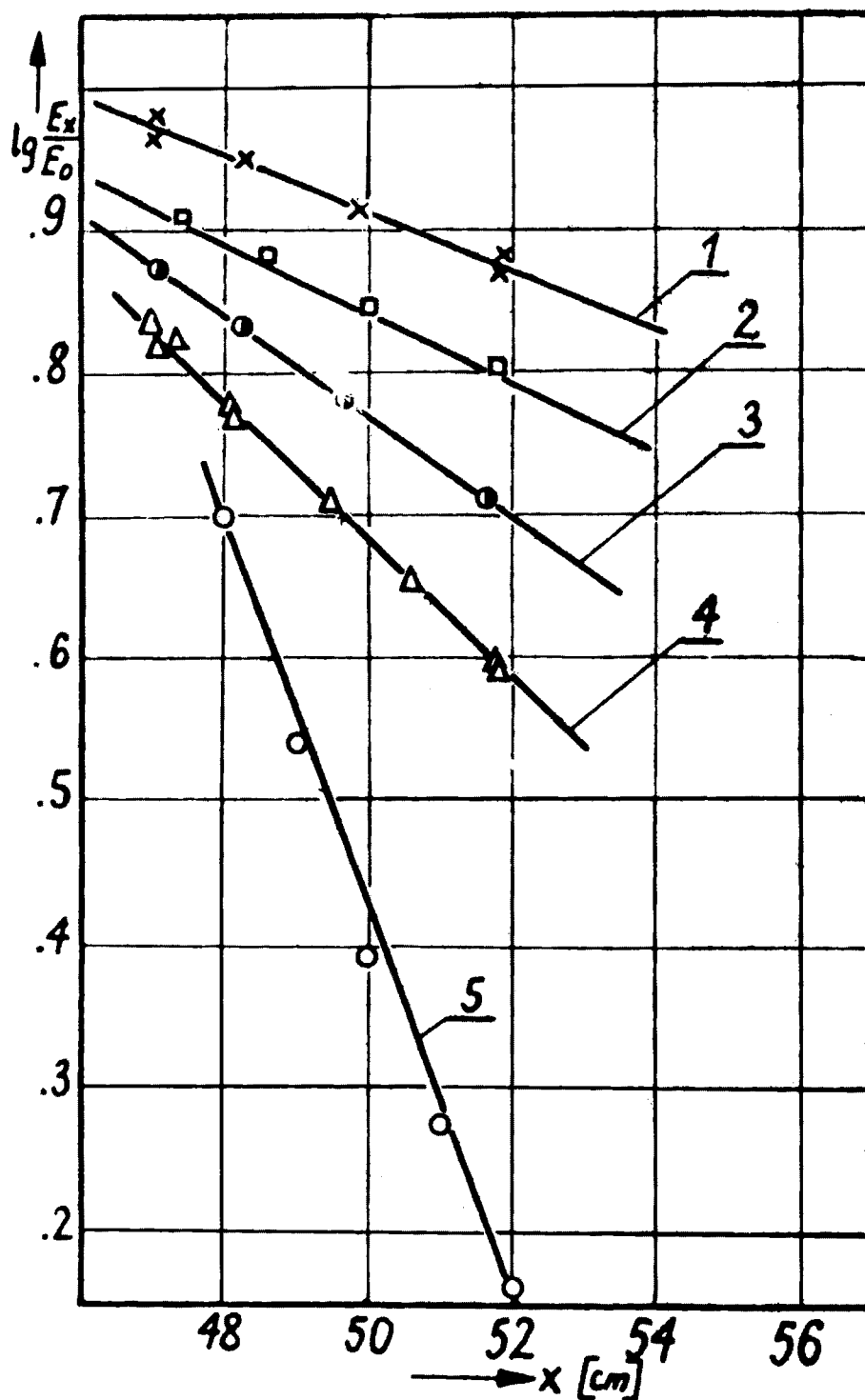
Na podstawie uzyskanych wyników nie można określić kinetyki powstawania wodorku, wydaje się jednak, że okres ekspozycji 4-5 godzin jest wystarczający do utworzenia β -fazy. Trudno również dokładnie sprecyzować punkt dzielący obszar niskotemperaturowy /z β -fazą/ od obszaru wysokotemperaturowego /brak fazy β /. Dla Ni97Cu3 załamanie stwierdzone na wykresie Arrheniusa /rys.30/ występuje przy -26°C , zaś dla stopów o zawartości 23 % i 43 % Cu przy 20°C . Wydaje się raczej, że przejście to winno być łagodne.

W wyniku badań przeprowadzonych w niniejszej pracy stwierdzono fakt bardzo wyraźnego zatrucia katalizatorów w niskich temperaturach. Interpretacja w oparciu o powstawanie wodorku Ni-Cu odpowiedzialnego za tak niską wartość γ ma uzasadnienie w świetle cytowanych już prac [79, 110, 167].

W niniejszej pracy zebrano pewne dodatkowe argumenty na poparcie powyższej hipotezy. Dodatkowym pośrednim potwier-

^{*}Oszacowanie energii aktywacji opiera się na założeniu

$\gamma_{NiH24}^0 \cong \gamma_{Ni24}^0$ /założenie to wynika z uzyskanych w niniejszej pracy załamań na wykresach arrheniusowskich w pobliżu 24°C /.



Rys.37

Zależność $\lg E_x/E_0$ od x dla rekombinacji na stopie Ni60Cu40 /blacha/ według [110]

- 1 próba - 3 - po 5 godzinach, 2 próba - 5 - po 2 godzinach,
2 - po 7 godzinach, 4 - po 6 godzinach
1 - po 12 godzinach

dzeniem tworzenia się wodorku in situ, w pomiarowym ramieniu bocznym aparatury, może być zaobserwowany wzrost aktywności katalitycznej po przejściu z -60°C do $+200^{\circ}\text{C}$, mianowicie aktywność uzyskuje wartość ok. 4 razy większą dla stopu Ni₅₇Cu₄₃ niż pierwotna wartość γ_{200} oraz ok. 1.5 raza większą wartość dla stopu Ni₉₇Cu₃ /rozdz.IV 2.5./. Zaobserwowany wzrost aktywności można wyjaśnić wzrostem powierzchni właściwej filmów. Zwiększenie współczynnika szorstkości było prawdopodobnie spowodowane wpływem działania wodoru atomowego w niskich temperaturach prowadzącego do powstania fazy β -Ni-Cu-H oraz, następnie rozłożenia wodorku przez podgrzanie do 200°C . Dodatkowe badania zmian wielkości krystalitów /rentgenograficzne - rozdz.IV.3.3./ i wzrostu powierzchni właściwej /o 70 % dla stopu Ni₉₇Cu₃ - metodą BET - rozdz.IV.3.4./ zgodne są m.in. z wynikami pracy Janko [150], w której zaobserwowano, że utworzony w niskiej temperaturze w monokryształe niklu wodorek rozkładając się po podgrzaniu powoduje dezintegrację kryształu. Dodatkowym dowodem potwierdzającym możliwość powstawania w warunkach niskotemperaturowych wodorku badanego stopu było otrzymanie fazy wodorkowej układu Ni-Cu-H /rozdz.IV.3.5./ w warunkach zbliżonych do tych, jakim poddawano film w rurze rekombinacyjnej /podobne warunki napyłania i wygrzewania, zapowietrzenie, redukcja wodorem atomowym w 200°C , rekombinacja H w -80°C , analiza rentgenowska/.

Obniżenie aktywności filmów Ni-Cu w niskich temperaturach może występować w układzie Ni-Cu-H jeszcze przed przejściem faza $\alpha \rightarrow$ faza β w głębi metalu. Zauważyli to Scholten i Konvalinka [74] podczas badania szybkości konwersji orto-para wodoru na palladzie. Wynik ten interpretowano przyjmując, że przejścia fazy α w fazę β przy powierzchni rozpoczyna się przed przejściem w głębi fazy dzięki temu, że szybkość chemisorpcji wodoru jest znacznie większa od szybkości rozpuszczania się tego gazu w palladzie. Stąd gwałtownie rośnie stopień trwałego pokrycia powierzchni wodorem i spada liczba miejsc aktywnych, a w konsekwencji i aktywność /samo-

zatrutowanie się wodorem/. Dowód na obecność przejścia faza $\alpha \rightarrow$ faza β na powierzchni metalu można znaleźć w pracy Geusa [168].

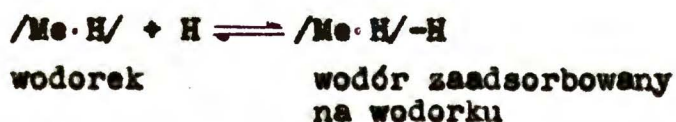
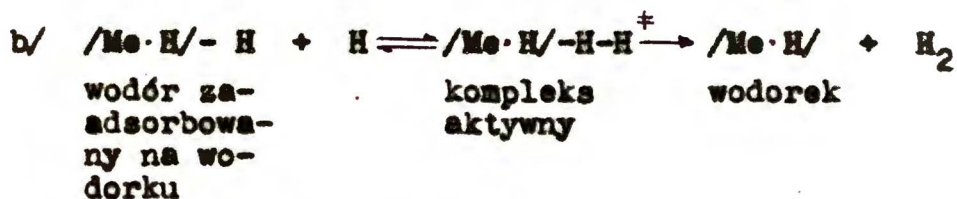
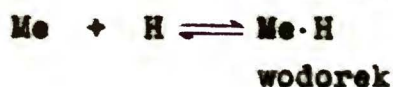
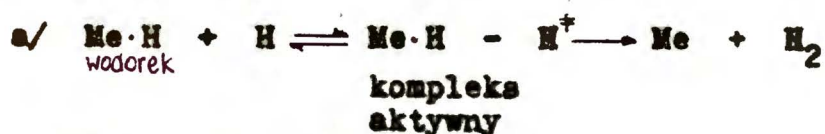
Podstawowym wnioskiem przedstawionych tu badań jest stwierdzenie, że w przypadku stopów Ni-Cu bogatych w nikiel za szybkość rekombinacji H w niskich temperaturach jest odpowiedzialny utworzony w tych warunkach wodorek stopu. Natomiast brak efektu zatrutowania w przypadku miedzi i stopu Ni₂₀Cu₈₀ może być wyjaśniony tym, że nie dają one fazy wodorkowej /rys.15 rozdz.II.1.3.2./.

Również brak wyraźnego efektu zatrutowania filmów niklowych wodorem w temperaturze -60°C /w przeciwieństwie do zachowania się stopów Ni-Cu bogatych w nikiel/ oraz odtwarzalna wartość współczynnika rekombinacji w 200°C przy zmianie temperatury z -60°C na 200°C świadczą, że w całym obszarze temperatury ma się do czynienia z nie zmienionym katalizatorem niklowym. Palczewska i Frąckiewicz [79] wykazali również brak wyraźnego zatrutowania się blach niklowych wodorem. Ma to potwierdzenie w pracy Baranowskiego i Majchrzaka [158], z której wynika, że tworzenie wodorku stopu Ni-Cu jest łatwiejsze niż w przypadku czystego niklu.

5.1.2.2. Mechanizm rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów Ni-Cu bogatych w nikiel.

Jak stwierdzono wcześniej, wyniki kinetyczne pokazały, że rekombinacja wodoru atomowego na wszystkich katalizatorach, badanych w niniejszej pracy, niezależnie od temperatury jest reakcją I rzędu względem stężenia atomów w fazie gazowej i przebiega wg mechanizmu Rideala-Eleya. Zastosowanie teorii bezwzględnej szybkości reakcji w postaci wzoru Laidlera do wyznaczenia kinetycznych parametrów reakcji na stopach bogatych w nikiel dało dla obszaru niskotemperaturowego nieracjonalne wartości stopnia pokrycia wodorem, a mianowicie $\Theta_{\text{H}} \gg 1$ /tabela 16/. Dokładna analiza wzoru Laidlera, który był podstawą do obliczenia parametrów kinetycznych jednak pozwala na interpretację podanych w tabeli 16 wartości Θ_{H} i E_{A} . W rozdz.II.2.2. pokazano, że przejście z ogólnego wzo-

ru określającego współczynnik γ dla wzoru Laidlera jest możliwe dzięki założeniu, że $f^\ddagger/f_g = 1$. Jest to zapewne słuszne w przypadku rekombinacji wodoru na czystych metalach, gdy można przyjąć, że kompleks aktywny ma tę samą liczbę stopni swobody co zaadsorbowany atom. W przypadku reakcji na badanych wodorkach mechanizm typu Rideala-Eleya można przedstawić dwojako nie precyzując geometrycznych warunków na powierzchni i lokalizacji wodorowych atomów aktywnych na powierzchni katalizatora:



Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy trudno przewidzieć, czy w reakcji bierze udział wodór "wodorkowy", czy wodór zaadsorbowany na wodorku. Nie ma, niestety, żadnych danych dotyczących adsorpcji wodoru na wodorku. Niemniej można podjąć próbę wyboru właściwego mechanizmu w oparciu w wyniki tej pracy i porównanie ich z przewidywaniami opartymi na teorii bezwzględnej szybkości reakcji. Uzyskanie dużych wartości współczynników przedwykładniczych, ok. 10^3 razy większych niż w obszarze wysokotemperaturowym, można tłumaczyć tym, że $f^\ddagger/f_g \gg 1$, podczas gdy w obszarze wysokotemperaturowym f^\ddagger byłoby równe f_g . Założenie takie może być słuszne, jeśli kompleks aktywny jest słabiej związany z powierzchnią niż cząsteczka zaadsorbowana i ma w odróżnieniu od niej stopnie swobody translacji. Hayward i Trapnell [169] stwierdzili, że w przypadku ekstremalnym, kiedy kom-

pleks aktywny ma swobodę rotacji i swobodnej translacji, a cząsteczka zaadsorbowana nie ma takiej swobody, f^{\ddagger}/f_g może mieć wartość 10^3 lub 10^4 . Obliczone zatem wartości c_g ze wzoru Laidlera po założeniu $f^{\ddagger}/f_g = 1$, mogą być zatem wielokrotnie większe. W ewentualnym wyborze mechanizmu reakcji należy więc rozpatrzyć wszelkie możliwe przyczyny powodujące niespełnianie założenia Laidlera, a więc możliwości translacji, rotacji i wibracji kompleksu aktywnego.

Obliczenie translacyjnej funkcji podziału, f_T^{\ddagger} , przy założeniu dwóch stopni swobody i $m^{\ddagger} = 2m_H$, daje wartość

$$f_T^{\ddagger} = \frac{2\pi m^{\ddagger} kT}{h^2} \cdot \frac{1}{n_g} = 22,$$

gdzie n_g jest liczbą miejsc na 1 cm^2 powierzchni (czyli, jak przyjęto w niniejszej pracy $1.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$). Takiej wartości f_T^{\ddagger} można oczekiwać zapewne w przypadku mechanizmu b/. Jeśli chodzi o mechanizm a/, to przyjęcie translacji wymagałoby możliwości przemieszczania kompleksu złożonego z wodoru sieciowego /tj. tkwiącego w sieci wodorku stopu Ni-Cu/ i atomu wodoru z fazy gazowej. Kompleks taki musiałby, pokonując barierę energii aktywacji, dzielić dwa najbliższe położenia wodoru sieciowego w wodorku, zając odpowiednie, nowe miejsce międzywęzłowe na powierzchni sieciowej wodorku. Można przypuszczać, że ruch takiego kompleksu jest w efekcie trudniejszy, energetycznie mniej korzystny dla układu - a przyjęcie istnienia stopni swobody translacji w konsekwencji mniej uzasadnione niż w mechanizmie b/.

W dalszym ciągu dyskutując uzyskane wyniki kinetyczne w oparciu o mechanizm b/ można stwierdzić, że uzasadnienie uwzględnienia wkładu rotacji /czyli ruchu precesyjnego atomu H w nieliniowym kompleksie/ czy wibracji /przyjmując, że w kompleksie dochodzi jedno wiązanie w porównaniu z atomem zaadsorbowanym/ nie jest możliwe ze względu na brak odpowiednich danych, takich jak moment bezwładności czy częstości drgań. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, że rząd wielkości liczbowych funkcji podziału w przeliczeniu na jeden stopień swobody wynosi odpowiednio [170]:

dla rotacji $f_R = 10^1 - 10^2$,

dla wibracji $f_V = 10^0 - 10^1$,

można oszacować, że funkcja podziału dla kompleksu w przypadku mechanizmu b/, $f^\ddagger = f_T^\ddagger f_R^\ddagger f_V^\ddagger$, może osiągnąć lub nawet przewyższyć wartości pozornych współczynników Θ_H , równych ok. 40 - 70, obliczonych ze wzoru Laidlera, zgodnie z jego założeniami.

Rozpatrzenie rotacji i wibracji kompleksu preferuje również mechanizm b/ a nie mechanizm a/ ze względu na większą liczbę możliwości stopni swobody związanych z bardziej skomplikowaną budową kompleksu i słabym jego związaniem z fazą stałą katalizatora.

Przyjmując jako bardziej prawdopodobny mechanizm b/ dla opisu elementarnej reakcji podczas heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów Ni-Cu zakładamy, że wobec wypełnienia pasma d tych stopów elektronami 1s wodoru /w wodorkach/ adsorpcja wodoru na takim cieple stałym jest słaba, aktywność katalityczna mniejsza a interpretacja równania kinetycznego taka, jak podano. Nasuwa się wobec tego wątpliwość, czy dla samej miedzi lub stopów bogatych w miedź /bez wodoru sieciowego, gdyż wodorki wtedy się nie tworzą/ nie należałoby również oczekiwać takich samych zjawisk - czemu przeczy materiał doświadczalny zebrany w niniejszej pracy /dyskusja IV.5.1.1./. Wobec tego typ mechanizmu badanej reakcji może jednak być dla stopów bogatych w miedź taki jak dla metali przejściowych.

Przedstawione alternatywne mechanizmy a/ i b/ dyskutowane tu dla przypadku heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego są analogiczne dla mechanizmów heterogenicznych reakcji utleniania na tlenkach, gdzie wciąż otwarte jest pytanie, czy w elementarnym katalitycznym akcie reakcyjnym bierze udział tlen sieciowy, tj. "tlenkowy", czy też tlen chemisorbowany na tlenku [171, 177].

Osobnej dyskusji wymaga podana w tabeli 16, doświadczalnie uzyskana w niniejszej pracy wysoka wartość energii aktywacji rekombinacji na wodorkach wyznaczona jednak ze wzoru Laidlera, którego słuszność dla tych katalizatorów była uprzednio kwestionowana. Jeśli uwzględni się

możliwość posiadania przez kompleks aktywny większej swobody, np. istnienie swobody dwuwymiarowej translacji, to temperaturowa zależność f^+/f_s ma postać następującą :

$$f^+/f_s = \frac{4\pi n_H kT}{h^2} : \frac{1}{n_s}, \text{ gdzie } f_s = 1.$$

Uwzględniając to w równaniu / * / z rozdz.II.2.2. otrzymujemy

$$\gamma = \frac{2 c_s}{n_s} \exp [-E_A/RT] = 2 \theta_H \exp [-E_A/RT].$$

Zatem zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji powinna być prostoliniowa nie w układzie $\lg \gamma T = f [1/T]$ /tzn. w oparciu o wzór Laidlera/ lecz w układzie $\lg \gamma = f [1/T]$. Uzyskane wyniki doświadczalne wykreślono w układzie $\lg \gamma = f [1/T]$ stosując metodę najmniejszych kwadratów. Tabela 17 zawiera zestawienie obliczonych, w oparciu o takie wykresy, parametrów kinetycznych heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów bogatych w nikiel.

Tabela 17.

Kinetyczne parametry heterogenicznej rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów bogatych w nikiel obliczone w oparciu o zależność $\gamma = 2\theta_H \exp [-E_A/RT]$. Wszystkie oznaczenia jak w tabeli 15.

katalizator	E_A kcal/mol	$\lg \gamma_0$	θ_H	r/n/
Ni97Cu3	3.6	0.7316	2.7	-0.931/5/
Ni77Cu23	3.5	0.3728	1.2	-0.997/5/
Ni57Cu43	3.6	0.4784	1.5	-0.99 /6/

Tabela 17 pokazuje, że uwzględnienie możliwości translacji kompleksu aktywnego prowadzi do zupełnie racjonalnych wartości stopnia pokrycia powierzchni adatomami wodoru. Bardziej precyzyjne uwzględnienie innych stopni swobody kompleksu jest bardzo trudne i dlatego też nie przytoczono odpowiednich orientacyjnych obliczeń, ze względu na ich

wątpliwą przydatność. Niemniej jednak z przeprowadzonej interpretacji wynika, że w przypadku rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach kompleks aktywny jest słabiej związany z powierzchnią niż atom zaadsorbowany. Dyskusja skłania również do sformułowania hipotezy dotyczącej mechanizmu reakcji w następujący sposób: heterogenna rekombinacja wodoru atomowego na wodorkach stopów Ni-Cu zachodzi zgodnie z mechanizmem Rideala-Eleya, bierze w niej udział wodór zaadsorbowany na wodorku. Sprawdzenie tej hipotezy wymagałoby przebadania adsorpcji wodoru na wodorkach.

5.2. Aktywność katalityczna filmów stopów Ni-Cu jako funkcja składu stopu.

5.2.1. Aktywność stopów w temperaturach 20, 90 i 200°C.

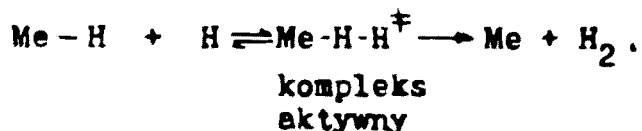
Zależność aktywności filmów stopów od ich składu w temperaturach 20, 90 i 200°C przedstawiono na rysunkach 38, 39, 40. Charakterystyczną ich cechą jest występowanie wyraźnego maksimum przypadającego na obszar 23 - 43 % Cu. Podobny wynik uzyskali Hardy i Linnett [108] badając szybkość heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru na blachach Ni-Cu w temperaturze pokojowej. Rezultat ich pracy przedstawiono, łącznie z uzyskanymi w niniejszych badaniach wynikami, na rys.40. Porównanie rezultatów obu prac wskazuje na jakościową zgodność przebiegu zależności aktywność-skład, a różniące się wartości współczynników przypisać należy użyciu w obu przypadkach różnych postaci katalizatorów.

Z rysunków 38, 39 i 40 widać, że nikiel jest aktywniejszy od miedzi w obszarze temperatury 20 + 200°C, co ma potwierdzenie w istniejących danych literaturowych^{2/}, a mianowicie w pracach Katza, Kistiakowskiego i Steinera [172], Nakady [173] oraz Hardy'ego i Linnetta [108].

T.sw. "wulkaniczny" kształt krzywych zależności aktywności katalitycznej od składu jest częste spotykany w różnych zagadnieniach katalizy heterogennej przy przedstawianiu szerokiego, zbiorczego materiału. Przykładem mogą być prace nad aktywnością układu Ni-Cu w różnych reakcjach testowych, rozpatrzone we wstępie literaturowym /rozdz.II.1.4./.

Podobnie wygląda sprawa dla układu Pd-Au : rekombinacja H [75, 174] , konwersja parawodoru [63].

Występowanie maksimum w charakterze zależności $\lg \gamma - x_{Cu}$ przedstawiony na str. 32 typ korelacji a tłumaczyli Hardy i Linnett [108], w oparciu o sugestię Bonda [69] na podstawie przyjętego mechanizmu reakcji :



Własności katalityczne wg tych autorów są uwarunkowane z jednej strony stężeniem powierzchniowym kompleksów aktywnych, z drugiej zaś ich stabilizacją. Podczas początkowego wzbogacania stopu w miedź /zapełniania luk w paśmie 3d/ siła wiązania Me H zmniejsza się ^{*)} i dlatego aktywność rośnie /dla niklu wiązanie to jest zbyt silne i przez to zmniejsza się możliwość oderwania cząsteczki H₂/.

Z drugiej zaś strony zbyt duży spadek siły wiązania powoduje już znaczne obniżenie stopnia pokrycia powierzchni kompleksami i stąd γ spada.

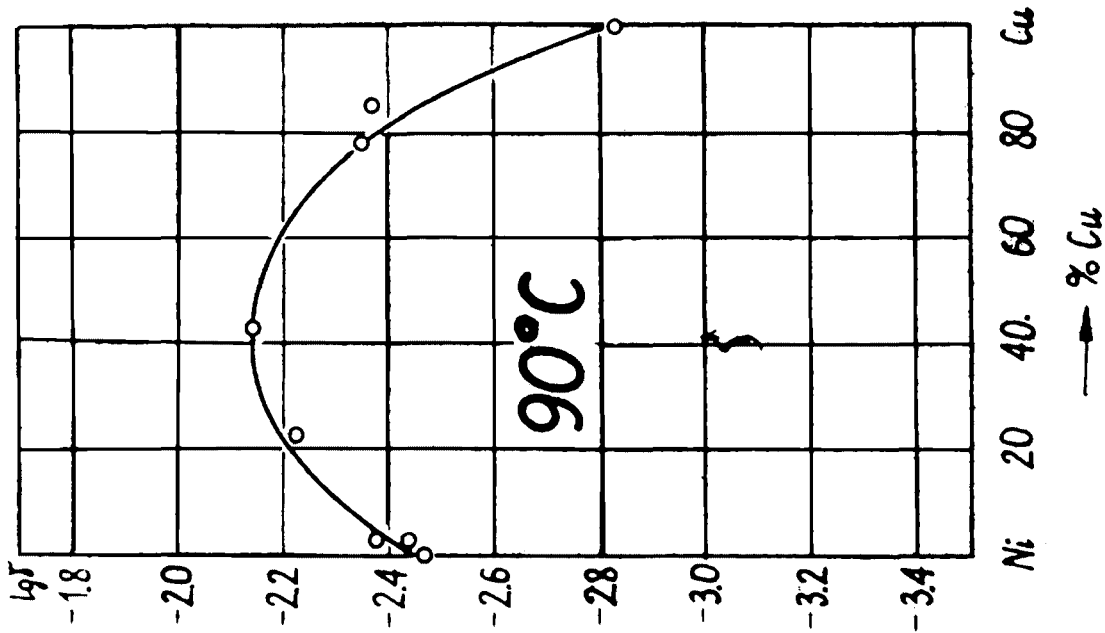
Występowanie maksimum aktywności było również analizowane przez Wise'a [175]. Zgodnie z teorią pola krystalicznego, pięć orbitali d związanych z metalem przejściowym o sieci fcc jest rozszczepiona na dwie grupy: orbitale e_g/d_{x²-y²}, d_{z²}/ przedstawiają dwa orbitale o wyższej energii /położenie przestrzenne - wzdłuż osi układu kartezjańskiego/, podczas gdy trzy orbitale typu t_{2g} /d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}/ przechodzą między odpowiednimi osiami i mają niższą energię. Z modelu Coodenougha [176] wynika, że kolektywne elektrony t_{2g} wypełniają pasmo metaliczne natomiast elektrony e_g zajmują stany zlokalizowane. Własności katalityczne metalu przejściowego /lub stopu z metalem grupy IB/ determinować będzie w zasadzie nie liczba dziur w całym paśmie d, ale stopień zapełnienia każdego z tych obu pasm.

^{*)}Odmienny wynik uzyskali jedynie Wood i Wise [174]. Wg nich miedź jest o 6% aktywniejsza od niklu.

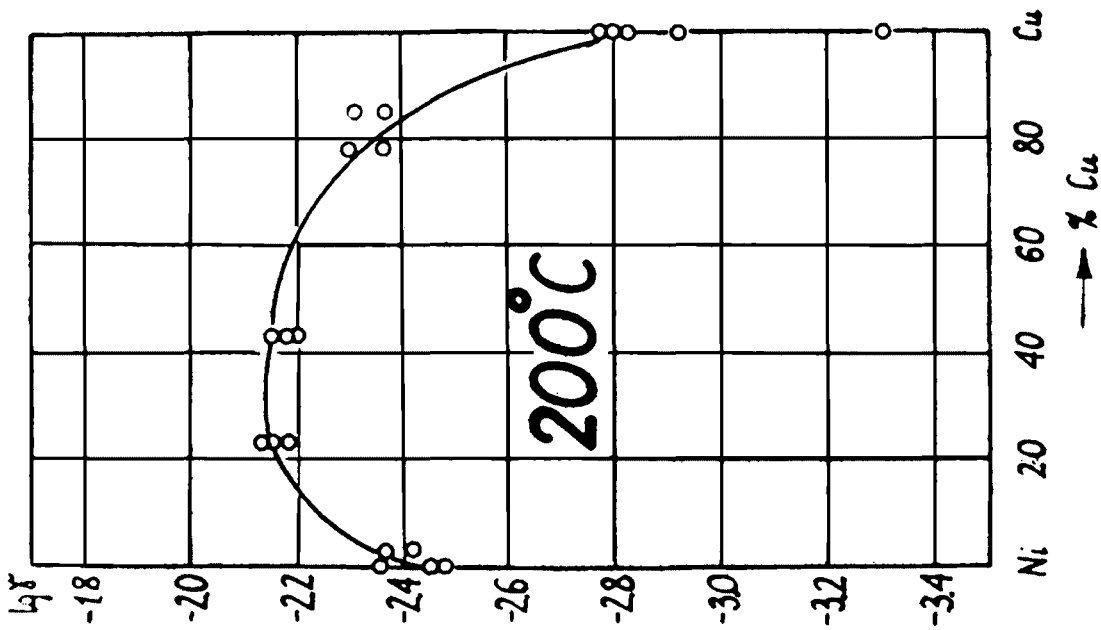
^{**)}energia wiązania Ni-H wynosi ok.62 kcal/mol, H, a energia wiązania Cu-H ok.56 kcal/mol. Dane te wynikają z obliczenia

$$E_{Me-H} = \frac{E/H-H/ + Q_{ads}H_2/Me/}{2}, \text{ gdzie } E/H-H/ = 103,2 \text{ kcal/mol,}$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{ads}H_2/Ni &\cong 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}, \\ Q_{ads}H_2/Cu &\cong 8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}, \end{aligned} \right\} \text{ dla } \theta_H \rightarrow 1$$



Rys.39
Zależność γ od składu stopu Ni-Cu, $t = 90^\circ\text{C}$

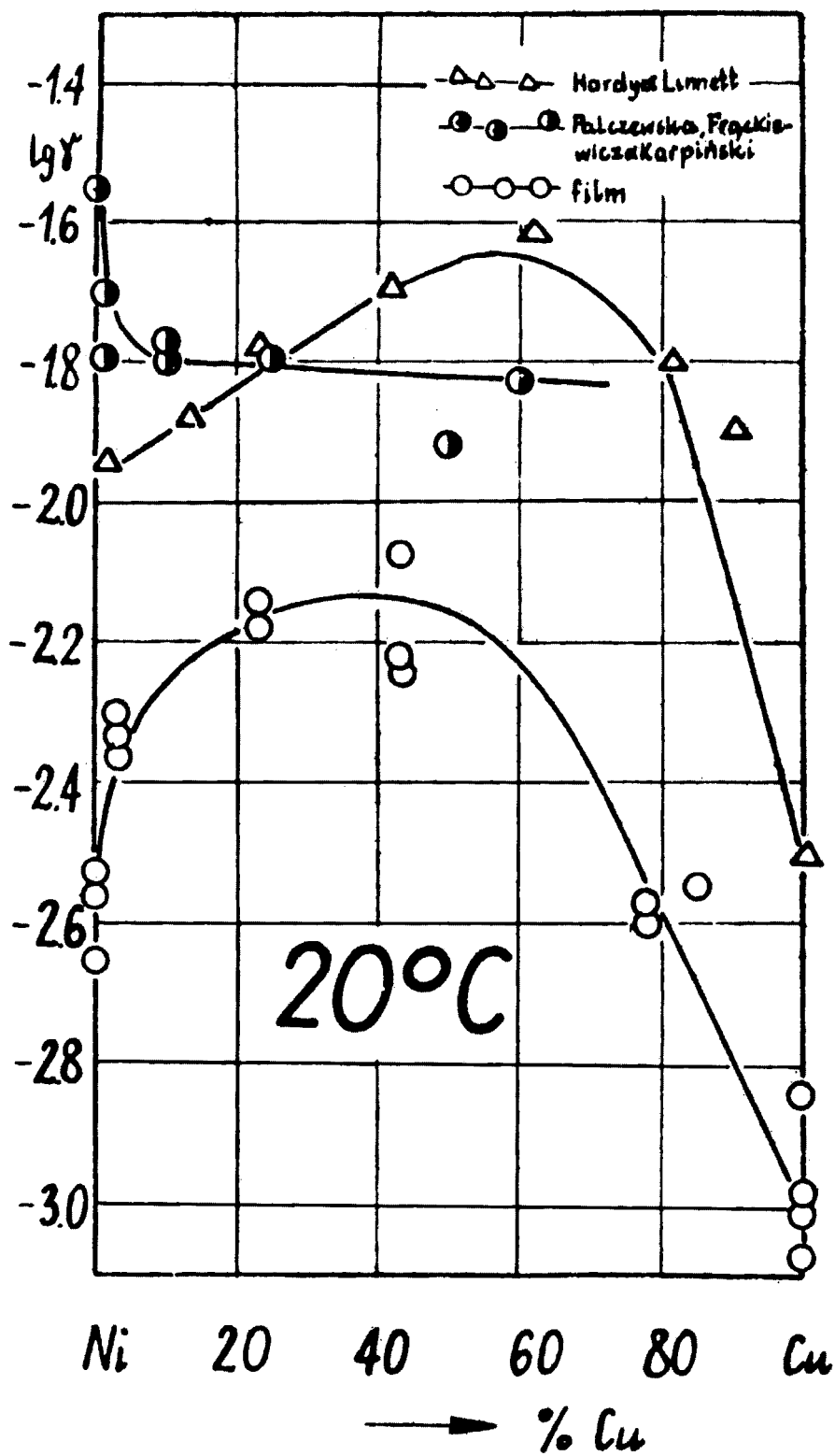


Rys.38
Zależność γ od składu stopu Ni-Cu, $t = 200^\circ\text{C}$

Goodenough obliczył [176] na podstawie półempirycznych krzywych gęstości stanów dla kryształu fcc stosunek 3:1 dla dystrybucji 0.55 dziur na atom w całym paśmie d między oba podpasma t_{2g} i e_g . W przypadku stopienia niklu z miedzią elektrony $4s$ miedzi będą zapełniać przede wszystkim pasmo e_g z dużą gęstością stanów, a nie względnie szerokie pasmo t_{2g} . Pełne zapełnienie jednego z tych podpasem przy określonym składzie stopu powoduje znaczną zmianę dostępnych stanów energii elektronowej i może być odpowiedzialne za aktywność katalityczną powierzchni występującą przy tym składzie. W przypadku maksimum aktywności dla określonego ciała stałego można to zjawisko tłumaczyć występowaniem takiego stanu adsorbowanego kompleksu aktywnego, który jest pod względem energetycznym najkorzystniejszy dla reakcji katalitycznej.

Ważnym wynikiem niniejszej pracy, potwierdzającym rezultaty Hardy'ego i Linnetta [108], jest fakt występowania raptownego spadku aktywności nie przy 60 % at.Cu, ale między 80 % a 100 % Cu, co sugeruje istnienie dziur w paśmie $3d$ stopów nawet bardzo bogatych w miedź. To jeszcze raz przemawia za niemożnością stosowania prostego modelu Motta /rozdz.II.1.2./, według którego powyżej 60 % at.Cu pasmo $3d$ winno być całkowicie wypełnione.

W końcu należy porównać wyniki niniejszej pracy z rezultatami pracy Palczewskiej, Frąckiewicza i Karpińskiego [79] dotyczącymi szybkości rekombinacji atomowego wodoru na foliach stopów Ni-Cu w temperaturze pokojowej. Rezultaty pracy [79] przedstawione również na rys.40, są przykładem omówionej we wstępie literaturowym korelacji typu c. Kształt krzywych jest inny niż w niniejszej pracy, a bezwzględne wartości γ dla blach są znacznie wyższe od wartości dla filmów ze względu na specjalny sposób przygotowania powierzchni blach. Przyczyną uzyskanych rozbieżności w charakterze zależności nie jest różna postać katalizatorów, lecz różne składy powierzchniowe. W przypadku rezultatów dla filmów i blach /Hardy'ego i Linnetta/ skład powierzchniowy nie różnił się znacznie



Rys.40

Zależność γ od składu stopu Ni-Cu, $t = 20^\circ\text{C}$.
Porównanie z wcześniejszymi pracami.

od składu wnętrza fazy ²/₃, zaś w pracy dotyczącej blach "trenowanych" [79] przez wielokrotne powtórzenie cyklu: nasycanie wodorem /do utworzenia fazy β -NiCuH/ → rozkład β -NiCuH → nasycanie → rozkład itd. uzyskano powierzchnie nieróżniące się składem niezależnie od stężenia miedzi w głębi fazy [15] - otrzymywano, zgodnie z Sachtlerem [5], równowagowe lub zbliżone do równowagowych w temperaturze pokojowej. Rezultatem takiego traktowania była spowodowana dezintegracją krystalitów segregacja i odpowiednie wzajemne lokowanie się obu faz równowagowych /rozdz.II.1.1. i II.1.3.2./. Faza bogata w miedź /ok.90 % miedzi/ dążyła do otoczenia krystalitów prawie czystego niklu i determinowała aktywność katalityczną stopu w dużym zakresie składu wnętrza fazy /od 10 do 60 % Cu/.

Ogólnie rzecz biorąc uzyskane wyniki mogą być interpretowane w oparciu o prostą elektronową teorię katalizy opracowaną 20 lat temu przez Dowdena [1], ale w formie, która bierze pod uwagę rzeczywistą strukturę pasmową metalu /a nie prosty model Motta/ oraz uwzględnia warunki stabilizacji kompleksu aktywnego. Należy również przyjąć poprawkę na odpowiednią strukturę stopu, możliwość segregacji. Wydaje się, że wysuwany ostatnio pogląd faworyzujący rolę indywidualnych atomów powierzchniowych, w oparciu o teorię pola ligandów, nie jest w stanie zastąpić teorii elektronowej w interpretowaniu własności katalitycznych litych stopów metali przejściowych z metalami grupy IB. Teoria ta może, jak się wydaje, odegrać dużą rolę w wyjaśnieniu aktywności metali przejściowych silnie zdyspergowanych na nośniku ewentualnie atomów metali przejściowych wybudowanych w struktury zeolitów. Zastosowanie jej do przypadku litych katalizatorów może być bardzo utrudnione ze względu na konieczność uwzględnienia wpływu zarówno bliższych jak i dalszych sąsiadów /efekty kolektywne/.

*/ Hardy i Linnett [108] stwierdzili ten fakt mierząc skład powierzchniowy za pomocą mikrosondy elektronowej. W niniejszej pracy filmy były jednorodne, dobrze zhomogenizowane przez długie wygrzewanie w $t = 450^{\circ}\text{C}$. Górna krytyczna temperatura mieszalności fazy stałej w układzie Ni-Cu wynosi 322°C wg [7] .

5.2.2. Aktywność filmów stopów w temperaturach
- 26° i - 60°C.

Odpowiednie zależności od składu stopu przedstawiono zbiorczo na rys.41. Bardzo nieregularny przebieg funkcji nie pozwala na wyciągnięcie wniosków ilościowych. Porównanie aktywności katalizycznej różnych stopów jest niemożliwe ze względu na różny charakter powierzchni katalizatorów /istnienie lub brak wodorków/, różny stopień blokowania powierzchni wodorkiem/. Dla porównania zachowania się próbek w niskich temperaturach należy raczej rozpatrzeć zależność pozornej energii aktywacji od składu stopu /rys.42/.

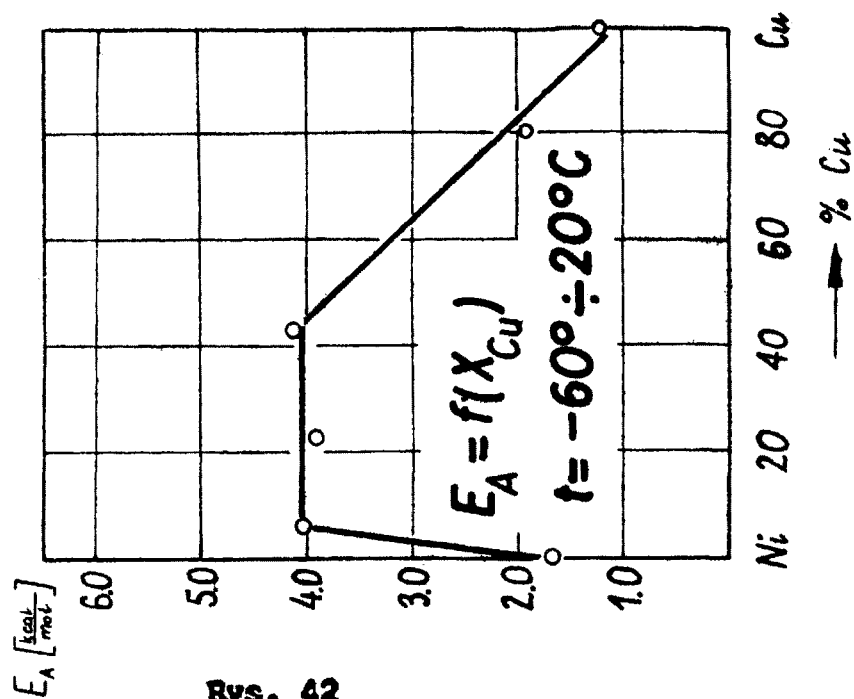
Wysokie wartości pozornej energii aktywacji rzędu 4 kcal/mol, które charakteryzują stopy bogate w nikiel w obszarze niskich temperatur /wyliczone w oparciu o wzór Laidlera/ w porównaniu z "normalnymi" wartościami energii aktywacji dla niklu, Ni₂₀Cu₈₀ i miedzi sugerują, że za niską aktywność filmów stopów bogatych w nikiel odpowiada utworzony wodorek stopu.

6. Wnioski.

- A. Rekombinacja wodoru atomowego na powierzchniach niklu, miedzi i ich stopów oraz wodorków tych stopów jest reakcją I rzędu względem stężenia atomów w fazie gazowej i zachodzi wg mechanizmu Rideala-Eleya przy całkowicie pokrytej powierzchni metalu adatomami wodoru.
- B. Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji na powierzchniach użytych filmów niklu, miedzi i stopów Ni-Cu, w zakresie temperatur 20°÷200°C, może być przedstawiona zgodnie ze wzorem Laidlera wyprowadzonym w oparciu o teorię bezwzględnej szybkości reakcji, przy założeniu $f^{\ddagger}/f_s = 1$ następująco:

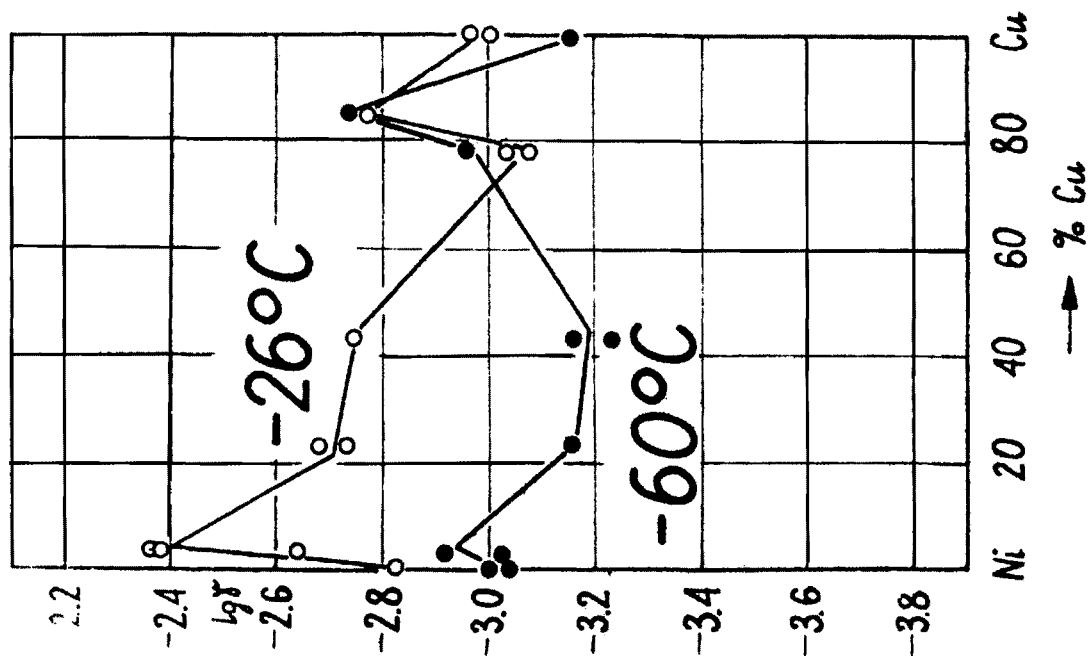
$$\gamma = \frac{c_s h^2}{2 \pi m k T} \exp \left[-E_A / RT \right].$$

Uzyskane z wykresów typu $\lg \gamma T = f [1/T]$ energie aktywacji zbliżone są do 1 kcal/mol, co jest zgodne z wartościami podawanymi w literaturze /IV.5.1.1./.



Rys. 42

Zależność energii aktywacji od składu stopu Ni-Cu dla obszaru niskotemperaturowego.



Rys. 41

Zależność γ od składu stopu Ni-Cu, $t = -26^\circ$ i $-60^\circ C$.

- C. Temperaturowa zależność współczynnika rekombinacji na powierzchniach stopów bogatych w nikiel, w zakresie temperatur $-60^{\circ}+20^{\circ}$ wskazuje, że katalizatory te ulegają zatruciu wodorem /IV.5.1.2.1./.
- D. W przypadku reakcji rekombinacji wodoru atomowego na wodorkach stopów Ni-Cu zależność współczynnika rekombinacji od temperatury wskazuje na słabsze związanie adatomu wodoru z powierzchnią wodorku niż powierzchnią niklu, miedzi i stopów nie tworzących wodorków, w odpowiednich warunkach temperaturowych. Adatomowi wodoru na wodorku można przypisać swobodę dwuwymiarowej translacji i znacznie wyższą energię aktywacji w reakcji ze swobodnym atomem wodoru /IV.5.1.2.2./.
- E. Stwierdzono, że w przebiegu zależności aktywności katalitycznej w rekombinacji wodoru atomowego od składu stopu, wysokich temperaturach /200, 90, 20°C / występuje maksimum dla składu od ok.23 do 43 % miedzi. Zależność ta jest zgodna z typem a korelacji, zaproponowanej w rozdz.II.1.4. w oparciu o własności fizykochemiczne stopów Ni-Cu /zakładając słuszność przyjętego mechanizmu reakcji i jednofazowość stopów / /IV.5.2.1./.

Wykaz cytowanego piśmiennictwa.

1. Dowden D.A., J.Chem.Soc. 242/1950/,
2. Owen E.A., Pickup Z., Z.Krist. 88, 116/1934/,
3. Coles B.R., J.Inst.Metals 84, 346/1956/,
4. Hansen M., "Constitution of binary alloys",
Mc Graw Hill, N.Y. 1958, str.601,
5. Sachtler W.M.H., Jongepier R., J.Catalysis 4, 665/1965/,
6. Wieczer A.A., Gierasimow J.I., Żurn.fis.chim. 37, 490/1963/,
7. Elford L., Muller F., Kubaschewski O., Ber.Bunsenges.
physik.Chem. 73, 601/1969/,
8. Rapp R.A., Maak F., Acta Metallurg. 10, 63/1962/,
9. Byrne J.J., Clarke J.K.A., J.Catalysis 9, 166/1967/,
10. Tronsdal G.O., Sorum H., Phys.Status Solidi 4, 493/1964/,
11. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., J.Catalysis 4, 654/1965/,
12. Van der Plank P., Sachtler W.M.H., Catalysis 7, 300/1967/,
13. Van der Plank P., Sachtler W.M.H., Catalysis 12, 35/1968/,
14. Ryan F.M., Pugh E.W., Smoluchowski R., Phys.Rev. 116,
1106/1959/,
15. Palczewska W., Majchrzak S., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.
sci.chim. 17, 681/1969/,
16. "Selected Values for Thermodynamic Properties of Metals
and Alloys", Mineral Research Laboratory, Univ. of Cali-
fornia, Berkeley,
17. Pawel R.E., Stansbury E.E., J.Phys.Chem.Solids 26, 607
/1965/,
18. Mott N.F., Jones H., "The Theory of Metals and Alloys"
London, Oxford University Press, 1940,
19. Mott N.F., Proc.Phys.Soc. 47, 571/1935/,
20. Coles B.R., Proc.Phys.Soc. 387B, 221/1952/,
21. Lang N.D., Ehrenreich H., Phys.Rev. 168, 605/1968/,
22. Keesom W.H., Kurrelmeyer B., Physica 7, 1003/1940/,
23. Gupta K.P., Cheng C.H., Beck P.A., Phys.Rev. 133A,
203/1964/,
24. Obenshain F.E., Love J.C., Czjzek G., Proceedings of
the XIth International Conference on Low-Temperature
Physics, St.Andrews, Scotland, 1969,

25. Beal-Monod M.T., *Phys.Rev.* 164, 360/1968/,
26. Kirkpatrick S., Velicky B., Lang N.D., Ehrenreich H.,
J.Appl.Phys. 40, 1283/1969/,
27. Goldman J.E., Smoluchowski R., *Phys.Rev.* 75, 140/1946/
*ibid.*80, 302/1950/,
28. Kawtaradze N.N., *J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ.*
13, 196/1965/,
29. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., *Bull.Soc.Chim.Belg.*
67, 465/1958/,
30. Mignolet J.C.P., *Disc.Faraday Soc.* 8, 105/1950/,
31. Szymerska I., *Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej
PAN, Warszawa 1970*,
32. Hayward D.O., Herley P.J., Tompkins F.C., *Surface Sci.*
2, 156/1964/,
33. Klemperer D.F., Stone F.S., *Proc.Roy.Soc.* 243A, 375/1957/,
34. Beeck O., Cole W.A., Wheeler A., *Disc.Faraday Soc.* 8,
314/1950/,
35. Wahba M., Kemball C., *Trans.Faraday Soc.* 49, 1351/1953/,
36. Rideal E., Sweett F., *Proc.Roy.Soc.* 257A, 291/1960/,
37. Brennan O., Hayes F.H., *Trans.Faraday Soc.* 60, 589/1964/,
38. Brocker P.J., Wedler G., *Disc.Faraday Soc.* 41, 87/1966/,
39. Ward A.E.H., *Proc.Roy.Soc.* 133A, 506/1931/,
40. Beeck O., *Disc.Faraday Soc.* 8, 125/1950/,
41. Weiss R.J., de Marco J.J., *Rev.Mod.Phys.* 30, 59/1958/,
42. Krutter H.M., *Phys.Rev.* 48, 664/1935/,
43. Meier W., *Ann.Phys.Lpz.* 31, 1017/1910/,
44. Taylor H.S., *Disc.Faraday Soc.* 8, 14/1950/,
45. Kington G.L., Holmes J.M., *Trans.Faraday Soc.* 49, 417/1953/,
46. Eley D.D., Rossington D.R., "Chemisorption" ed.by Garner W.E,
str.137 Butterworths, London /1957/,
47. Pritchard J., Tompkins F.C., *Trans.Faraday Soc.* 56, 540
/1960/,
48. Takeuchi T., Sakaguchi M., Miyoshi I., Takabatake T.,
Bull.Chem.Soc. Japan 35, 1390/1962/,
49. Shield L.S., Russell W.W., *J.Phys.Chem.*64, 1592/1960/,
50. Scholtus N.A., Hall W.K., *Trans.Faraday Soc.* 59, 969/1963/,
51. Hall W.K., Cheselske F.J., Lutinski F.E., II Międzynarodo-
wy Kongres Katalizy, Paryż /1960/, tom 2 str.2199,

52. Cadenhead D.A., Wagner B.J., J.Phys.Chem. 72, 2775/1968/,
53. Gharpurey M.K., Emmett P.H., J.Phys.Chem. 65, 1182/1961/,
54. Campbell J.S., Emmett P.H., J.Catalysis 7, 252/1967/,
55. Mann R.S., Khulbe K.C., IV Międzynarodowy Kongres Katalizy, Moskwa /1968/, preprint nr.29,
56. Horiuti J., Miyahara K., NSRDS - NBS 13,
57. Bond G.C., "Catalysis by Metals", Academic Press N.Y. 1962, rozdz.21,
58. Balandin A.A., Z.physik.Chem.B2, 289/1929/, ibid.B3, 167 /1929/,
59. Beeck O., Rev.Mod.Phys. 17, 61/1945/,
60. Corson B.B., Ipatieff V.N., J.Phys.Chem. 45, 431/1941/,
61. Emmett P.H., Skau N., J.Am.Chem.Soc. 65, 1029/1943/,
62. Cox E., Lawless K.R., Gwathmey A.T., II Międzynarodowy Kongres Katalizy, Paryż /1960/, tom 2, str.1605,
63. Couper A., Eley D.D., Disc.Faraday Soc. 8, 172/1950/,
64. Eley D.D., Luetie P., Trans.Faraday Soc. 53, 1476/1957/,
65. Daghish A.G., Eley D.D., II Międzynarodowy Kongres Katalizy, Paryż /1960/, 1615,
66. Eley D.D., Knights C.F., Proc.Roy.Soc. 294A, 1/1966/,
67. Eley D.D., J.Res,Inst.Catalysis, Hokkaido Univ. 16, 101/1968/,
68. Wohlfarth E.P., Proc Phys.Soc. 60, 360/1948/,
Proc.Roy.Soc. 195A, 434/1949/,
69. Bond G.C., Mann R.S., J.Chem.Soc. 3566/1959/,
70. Bond G.C., Disc.Faraday Soc. 41, 200/1966/,
71. Sachtler W.M.H., Van der Plank P., Surface Sci. 18, 62/1969/,
72. Dowden D.A., J.Res Inst.Catalysis, Hokkaido Univ. 14, 1/1966/,
73. Knor Z., Müller E.W., Surface Sci.10, 21/1968/,
74. Scholten J.J.F., Konvalinka J.A., Catalysis 5, 1/1966/,
75. Dickens P.G., Linnett J.W., Palczewska W., J.Catalysis 4, 140/1965/,
76. Hall W.K., Emmett P.H., J.Phys.Chem.63, 1102/1959/,
77. Alexander L., Russell W.W., J.Catalysis 4, 184/1965/,
78. Singleton J.H., J.Phys.Chem.60, 1606/1956/,
79. Palczewska W., Frackiewicz A., Karpiński Z., Bull.Acad. Polon.Sci. sér, chim. 17, 687/1969/,

80. Zaworonkova K.N., Borieskow T.K., Nekipelow W.N., DAN SSSR 177, 1124/1967/,
81. Schwab G.M., Brennecke W., Z.physik.Chem. 24B, 393/1933/,
82. Long J.H., Frazer J.C.W., Ott E., J.Am.Chem.Soc. 56, 1101/1934/,
83. Rienacker G., Bommer E.A., Z.anorg.allgem.Chem. 242, 302/1939/,
84. Rienacker G., Burmann R., J.Prakt.Chem. 158, 95/1941/,
85. Rienacker G., Bade H., Z.anorg.allgem.Chem. 248, 45/1941/,
86. Reynolds P.W., J.Chem.Soc. 265/1950/,
87. Dowden D.A., Reynolds P.W., Disc.Faraday Soc. 8, 184/1950/,
88. Rienacker G., Unger S., Z.anorg.allgem.Chem. 274, 47/1953/,
89. Best R.J., Russell W.W., J.Am.Chem.Soc. 76, 838/1954/,
90. Rienacker G., Vormun G., Z.anorg.allgem.Chem 283, 287/1956/,
91. Hall W.K., Emmett P.H., J.Phys.Chem. 62, 816/1958/,
92. Cratty L.E., jr, Dissertation Abstract 18, 411/1958/,
93. Cratty L.E., jr, Russell W.W., J.Am.Chem.Soc. 80, 767/1958/,
93. Tull J., Farnsworth H.E., J.Am.Chem.Soc. 83, 2247/1961/,
94. Kummer J.T., J.Phys.Chem. 66, 1715/1962/,
95. Yamashina T., Farnsworth H.E., Ind.Eng.Chem. 2, 34/1963/,
96. Hall W.K., Hassell J.A., J.Phys.Chem. 67, 626/1963/,
97. Strong H.M., J.Chem.Phys. 39, 2057/1963/,
98. Liubarski O.G., Jewzierichin E.I., Slinkin A.A., Kinietika i Kataliz 5, 311 /1964/,
99. Hall W.K., Lutinski F.E., Hassell J.A., Trans Faraday Soc. 60, 1823/1964/
100. Quinn D.F., Taylor D., J.Chem.Soc. 5248/1965/,
101. Cadenhead D.A., Masse N.G., J.Phys.Chem. 70, 3558/1966/,
102. Clarke J.K.A., Byrne J.J., Nature 214, 1109/1967/,
103. Cadenhead D.A., Wagner N.J., Thorp R.L., IV Międzynarodowy Kongres Katalizy, Moskwa 1968, Preprint Nr.26,
104. Takai E., Sci.Pap.Inst.Phys.Chem.Res. 62, 24/1968/,
105. Takeuchi T., Tezuka Y., Takayama O., J.Catalysis 14, 126/1969/,
106. Mann R.S., Khulbe C.P., Canad.J.Chem. 48, 2075/1970/,
107. Mann R.S., Shah A.M., Canad.J.Chem. 48, 3324/1970/,

108. Hardy W.A., Linnett J.W., Trans. Faraday Soc. 66, 447/1970/,
109. Völter J., Alsdorf E., Z.anorg.allgem.Chem. 380, 303/1971/,
110. Palczewska W., Frąckiewicz A., Karpiński Z., IV Międzynarodowy Kongres Katalizy, Moskwa 1968, Preprint nr.52,
111. Ehrlich G., J.Chem.Phys. 31, 1111/1959/,
112. Ratajczykowa I., Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1967,
113. Laidler K.J., "Catalysis" /Reinhold N.Y.1954/ 1, 119, ²⁰⁶
114. Shuler K.E., Laidler K.J., J.Chem.Phys. 17, 1212/1949/,
115. Kin Tsu, Boudart M., Bull.Chem.Soc.Japan 22, 809/1959/,
116. Wrede E., Z.Physik 54, 53/1929/,
117. Greaves J.C., Linnett J.W., Trans.Faraday Soc. 55, 1355/1959/,
118. Wheeler A. "Structure and Properties of Solid Surfaces", University of Chicago Press, 1952, str.435,
119. Anderson J.R., Macdonald R.J., J.Catalysis 19, 227/1970/,
120. Holland L. "Vacuum Deposition of Thin Films", London 1958,
121. Allen J.A., Rev.pure appl.Chem. 4, 133/1954/,
122. Rhodin T.N., Disc.Paraday Soc. 2, 215/1949/,
123. Murbach H.P., Wallman H., Proc.Phys.Soc. 66B, 905/1953/,
124. Hoffman R.W., J.Appl.Phys. 27, 193/1956/,
125. Michel P., Ann. de Phys. 1, 719/1956/,
126. Belser R.B., J.Appl.Phys. 31, 562/1960/,
127. Anderson J.C. "The Use of Thin Films in Physical Investigation", Academic Press 1966.
128. Berry R.W., Hall P.M., Harris M.T., "Thin Film Technology" Van Nostrand 1968,
129. Masuda M., J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ. 14, 85/1966/,
130. Gouault J., Vanreenterghem J., Richon G., Compt.Rend. Acad.Sci. Paris, 269, 1125/1969/,
131. Beeck O., Smith A.E., Wheeler A., Proc.Roy.Soc. 177A, 62/1940/,
132. Beeck O., Wheeler A., Smith A.E., Phys.Rev. 55, 601/1939/,
133. Sachtler W.M.H., Dorgelo B., Van der Knapp W., J.Chim.Phys. 51, 491/1954/,
134. Ono K., Oda Z., Oyo Butsuri 25, 164/1956/,

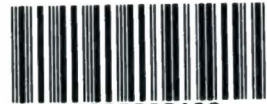
135. Suhrmann R., Wedler G., Wilke H-G., Reusmann G.,
Z.physik.Chem.N.F. 26, 85/1960/,
136. Anderson J.R., Baker B.G., J.Phys.Chem. 66, 482/1962/,
137. Anderson J.R., Baker B.G., Sanders J., J.Catalysis 1,
443/1962/,
138. Suhrmann R., Gerdes R., Wedler G., Z.Naturforsch. 18a,
1208/1963/eraz 18a, 1211/1963/,
139. Allen J.A., Mitchell J.W., Disc.Faraday Soc. 8, 309/1950/,
140. Crawford E., Roberts M.W., Kemball C., Trans Faraday Soc.
58, 1761/1962/,
141. Wissmann P., Thin Solid Films 6, R67/1970/,
142. Pines B.J., Sauszkow I.W., Fiz.Tv.Tieža 1, 858/1959/,
143. Pierrotti R.A., Halsey G.D., jr, J.Phys.Chem. 63, 680/1959/,
144. Smith V.W., J.Chem.Phys. 11, 110/1943/,
145. Linnett J.W., Marsden D.G.H., Proc.Roy.Soc. 234A,
489/1956/,
146. Amdur I., J.ChemPhys. 4, 339/1936/,
147. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., Molecular
Theory of Gases and Liquids" N.Y. 1954,
148. Weissman S., Mason E.A., J.Chem.Phys. 36, 794/1962/,
149. Weissman S., Mason E.A., J.Chem.Phys. 37, 1289/1962/,
150. Janko A., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.Sci.Chim, 10, 613/1962/,
151. Baranowski B., Smiałowski M., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.
Sci.Chim. 7, 633/1959/, J.Phys.Chem.Solids 112, 206/1959/,
152. Palczewska W., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.Sci.Chim.
12, 817/1964/,
153. Ingersoll L.R., J.Am.Chem.Soc. 53, 2008/1931/,
154. Sheridan M.H., Campbell K.C., J.Catalysis 13, 245/1969/,
155. Palczewska W., Janko A., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.Sci.
Chim., praca złożona do druku,
156. Janko A., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.Sci.Chim. 8, 131/1960/,
. Bull.Acad.Polon.Sci.Sér.Sci.Chim. 10, 617/1962/,
157. Baranowski B., Bocheńska K., Roczniki Chem. 38, 1419/1964/,
158. Baranowski B., Majchrzak S., Roczniki Chem. 42, 1137/1968/,
159. Skośkiewicz T., Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycz-
nej PAN, Warszawa 1970,
160. Bauer H.J., Z.Ang.Physik 26, 87/1969/,

161. Baranowski B., Bocheńska K., Majchrzak S., Roczniki Chem. 41, 2071/1967/,
162. Romanowski W., Potoczna-Petru D., Thin Solid Films 8, 35/1971/,
163. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., "Theory of Rate Processes" Mc Graw-Hill, New York and London 1941,
164. Laidler K.J., Catalysis /Reinhold/ 1, 495/1954/, 204
165. Ponc V., Knor Z., Černý S., J.Catalysis 4, 485/1965/,
166. Pritchard J., Trans Faraday Soc. 59, 437/1963/,
167. Palczewska W., Frąckiewicz A., Bull.Acad.Polon.Sci.Sér. Sci.Chim. 14, 67/1966/,
168. Geus J.W., Surface Sci. 2, 48/1964/,
169. Hayward D.O., Trapnell B.M.W., "Chemisorption", Butterworths, London 1964,
170. Walas S.M., "Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików", WNT, Warszawa 1963,
171. Garner W.E., Stone F.S., Tiley P.F., Proc.Roy.Soc. 211A, 472/1952/,
172. Katz S., Kistiakowsky G.B., Steiner R.F., J.Am.Chem.Soc., 71, 2257/1949/,
173. Nakada K., Bull.Chem.Soc.Japan 32, 809/1959/,
174. Wood B.J., Wise H., J.Chem.Phys. 29, 1416/1958/,
J.Phys.Chem.65, 1976/1961/,
175. Wise H., J.Catalysis 10, 69/1968/,
176. Goodenough J.B., "Magnetism and the chemical bond", Interscience, New York 1963,
177. Linnett J.W., Marsden D.G.H., Proc.Roy.Soc. 234A/504/1956/.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.95/72



80000000080138