Elemi reakciók vizsgálata oxidokon hordozott ródiumon és inverz katalitikus rendszerekben

Ph.D. ÉRTEKEZÉS

SZENTI IMRE

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED

2020

TÉMAVEZETŐ

PROF. DR. KÓNYA ZOLTÁN

DR. DEÁK LÁSZLÓ†

Tartalomjegyzék

1 Bevezetés ... 6
2 Irodalmi áttekintés ... 8
2.1 Modell katalizátor rendszerek. ... 8
2.2 A TiO_2 felület kémiája ... 9
2.2.1 Titán-dioxid ... 9
2.2.2 A TiO_2 reakciója molekuláris hidrogénnel, szénmonoxiddal és vízzel ... 11
2.2.3 Inverz katalizátor a TiO_2 és a Rh kapcsolata ... 12
2.2.4 TiO_2-on hordozott Rh részecskék reakciója CO-dal ... 13
2.2.5 TiO_2-on hordozott platina fémek reakciója H_2-nel ... 14
2.2.6 A folytonos TiO_x réteg, mint hordozó; szendvicsszerkezet ... 15
2.3 TiO_2 tulajdonságainak módosítása adalékanyagokkal (Mo, MoO_x) ... 15
2.4 Mo és MoOx-ok platina fémekre gyakorolt hatása ... 16
3 Kísérleti körülmények, vizsgálati módszerek ... 18
3.1 A mérési körülmények. ... 18
3.2 TiO_2 (110) egykristály és annak kezelése ... 18
3.3 Rh és Mo részecskék előállítása ... 18
3.4 Auger elektron spektroszkópia ... 18
3.5 Hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) ... 19
3.6 Kilépési munka meghatározása ... 19
4 Eredmények és értékelésük ... 20
4.1 A TiO_2 (110) egykristályon létrehozott ródium katalitikus aktivitásának vizsgálata különböző TiO_x réteg borítottságnál ... 20
4.1.1 TiO_x promotáló hatása Rh nanorészecskéken ... 20
4.1.2 TiO_x promotáló hatása Ar^+ ionnal bombázott ródium filmen ... 22
4.2 Mély hőmérsékleten kialakított szendvics szerkezet, folyamatos ultra-vékony TiO_x film, mint hordozó ... 27
4.2.1 Rh-TiO_x-Rh Szendvics szerkezet jellemzése ... 27
4.2.2 Szendvics szerkezet katalitikus aktivitása ... 28
4.3 Molibdén filmen és molibdénnel módosított TiO_2 hordozón létrehozott ródium részecskék diszperzitásának és katalitikus aktivitásának vizsgálata. ... 32
4.3.1 A közel sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristályon létrehozott molibdén részecskék jellemzése ... 32

4.3.2 Molibdénoxid filmek előállítása ... 35
4.3.3 A vegyes oxidra leválasztott Rh részecskék jellemzése ... 37
4.3.4 A $Ti_{1-x}Mo_xO_2$-on létrehozott Rh részecskék CO adszorpciós tulajdonságainak vizsgáltat ... 39
4.3.5 MoO_x filmen hordozott Rh részecskék jellemzése ... 43
4.3.6 MoO_2 és MoO_3-on létrehozott Rh-részecskék CO adszorpciós vizsgálata ... 48
4.3.7 TiO_2-on létrehozott Rh részecskékre adagolt Mo és MoO_x hatása. ... 51
4.3.8 Rh film MoOx ... 54
4.4 Különböző mértékben redukált TiO_2 (110) egykristályok és felületükön létrehozott ródium részecskék reakciója H_2, CO és H_2O molekulákkal ... 57
4.4.1 Redukált TiO_2 reakciója H_2O-val ... 57
4.4.2 A redukált TiO_2 egykristályon létrehozott Rh részecskék H_2 adszorpciós tulajdonságának vizsgálata szobahőmérsékleten. ... 62
4.4.3 A H oldódása erősen redukált TiO_2-ba ... 69
5 Összefoglalás ... 73
6 Summary ... 75
7 Köszönetnyilvánítás ... 77
8 Irodalomjegyzék ... 78

Alkalmazott rövidítések és jelölések

- AES – Auger Electron Spectroscopy, Auger Elektron Spektroszkópia
- Borítottság (θ) – az adszorpciót követően a felületen elfoglalt és az összes kötőhely számának aránya adja
- Dekonvolúció – csúcsfelbontás
- Expozíció – felületre felvitt anyagmennyiséget jellemzi, használatos mértékegység a Langmuir, 1 L megfelel 10^{-6} Torr (~mbar) gáz egy másodperces dózisának
- Háttér adszorpció – az alkalmazott nagyvákuum ellenére a kamrában jelenlévő molekulák felületi adszorpciója (főleg H_2 és H_2O)
- Kilépési munka (WF) – a vákuumszint és a Fermi-szint távolsága (többnyire eV-ban), vagyis a legkisebb energia, amit be kell fektetnünk, ha egy elektront az adott fémből ki akarunk szakítani.
- Migráció – egy adott közegen belüli-nem véletlenszerű-mozgás
- MR (Monoréteg) – monorétegről beszélünk, amikor egy adott adszorbeátum a lehetséges felületi kötőhelyek mindegyikét elfoglalja
- On-top pozíció – az a pozíció, melyben egy felületi atom a másik felületi atom tetején helyezkedik el
- Subsurface – a legfelső felületi réteg alatti pár réteget foglalja magában
- STM – Scanning Tunneling Microscopy, Pásztázó Alagútmikroszkóp
- Tp – desorption peak position, deszorpciós csúcs hőmérséklet
- TPD – Temperature Programmed Desorption, Hőmérséklet Programozott Deszorpció
- UHV – Ultra High Vacuum, Ultra Nagy Vákuum
- XPS – X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgen Fotoelektron Spektroszkópia

1 Bevezetés és célkitűzés

A vékony oxid filmekre a sajátos és példátlan tulajdonságaik miatt az utóbbi években jelentős figyelem fordult mind kísérleti, mind elméleti szempontból. Ezt bizonyítja, hogy az erről a témáról keletkezett publikációk száma exponenciálisan nőt az elmúlt évtizedben. A megnövekedett érdeklődés egyik oka, hogy a kétdimenziós anyagok sokkal rugalmasabbak és szerkezetileg könnyebben változtathatók a tömbi oxidokhoz képest.

A heterogén katalízisben a kétdimenziós redukálható oxidok vizsgálatát tipikusan modellrendszereken, vagyis egykristályos létrehozott ultravékony filmeken hajtják végre, nagy vagy ultranagy vákuum körülmények között. A kutatások célja az egyszerű rendszerek érdekes aspektusainak azonosítása, amelyeket felület vizsgálati módszerekkel lehet vizsgálni és az elméleti leírások segítségével megérteni. A vizsgált rendszerek megfelelő modellezése legtöbb esetben nélkülözhetetlen az anyag katalitikus tulajdonságainak teljes atomszintű megértéséhez. Csak az egyszerű rendszerekben felmerülő új tulajdonságok alapvető betekintésén keresztül lehet megérteni és optimalizálni az ugyanazon anyagokon alapuló, sokkal összetettebb valós rendszereket. Különböző felületeket, eltérő szerkezetű és morfológiai tulajdonságokkal bíró ultravékony oxidrétegek modellező rendszerek formájában elkészíthetők, ezáltal meghatározható, a figyelembe vett reakció szempontjából, a legaktívabb spécieszek. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményei felhasználhatók az optimalizált aktivitással és szelektivitással rendelkező katalizátorok megtervezéséhez, megfelelő szintetikus útvonalak megtalálásával, a kívánt aktív helyek sűrűségének maximalizálása érdekében.

A heterogén katalízisben az egyik legtöbbet tanulmányozott és alkalmazott reakció a hidrogénezési reakció, mely a vegyipar alap pillérei közé tartozik. Becslések szerint az összes kémiai folyamat körülbelül 25 %-a tartalmaz legalább egy katalitikus hidrogénezési lépést, mely így közvetve a világ GDP termelésének 8 %-hoz „járul” hozzá. Sabatier úttörő munkája[1] lehetővé tette a CO és CO_2 gázok hasznos termékekké történő átalakítását és a megfigyeléseikből származó elméleti tudást már az ipari is sikeresen alkalmazza. Bár az alap reakciók „ránézésre egyszerűek” az alkalmazott katalizátortól és a reakciókörülményektől függően, különböző termékek képződhetnek, mint például metán[2-7], különféle alkoholok[8-12] és többatomos szénhidrogének[13-17].

A fent említett folyamatok során az alkalmazott katalizátorok többsége nemesfémeket is tartalmaznak, melyek bár nagymértékben fokozzák a katalizátorok aktivitását, de meg is növelik azok előállítási költségét. A platinafémek ára és a véges mennyisége miatt a tudományos közösségben rengeteg kutatás folyik ezek leváltására illetve az alkalmazásuk hatékonyabbá és gazdaságosabbá tételére.

A nemesfémek katalitikus teljesítőképessége egyrészt jelentősen növelhető egyéb, gazdaságosabb fémek adagolásával, mint például Mo, K stb[18-20]. Másrészt ultravékony TiO_x, CeO_x, FeO_x és MoO_x fémoxid rétegek segítségével is, úgynevezett inverz katalizátorok kialakítása révén[21-25]. Az oxidok jelenlétében még a rendkívül inert Au(111) felület is aktívvá tehető a vízgázreakcióban[26]. Az adalékanyagok alkalmazásának egy speciális esete az, amikor két fém úgy kerül elektromos kölcsönhatásba, hogy azokat atomi vastagságú szigetelőréteg választja el, amelyen keresztül az elektronok átalagutaztatásával a fémek Fermi-nívói kiegyenlítődnek és megváltoznak a nanorészecskék strukturális, elektronszerkezetei és katalitikus tulajdonságai[27].

A kutatásom során célul tűztem ki a platinafémek és egyéb fémkatalizátorok tulajdonságainak atomi vastagságú rétegek segítségével való javítását illetve a mechanizmus részletes megismerését. A platina fémek sorában a Rh a preferált, mivel a tiszta energiatermelés szempontjából jelentős reakciókban kiemelkedő katalitikus aktivitással bír, ugyanakkor meglehetősen drága fém[28]. Az atomi vastagságú rétegek közül a titándioxidokat és a molibdénoxidokat vizsgáltam, melyek kiváló promotáló hatással rendelkeznek és előállítsuk UHV körülmények között is könnyen megoldható. A katalizátorok katalitikus aktivitását CO adszorpciós kísérletekkel teszteltem.

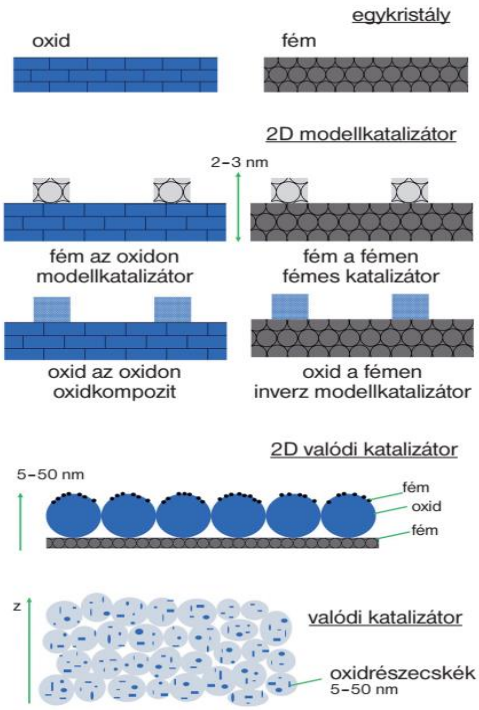
A Rh nanorészecskékkel borított, redukált TiO_2(110) felületen további adszorpciós kísérleteket is végeztem, melyek a CO katalitikus hidrogénezése elemi lépéseinek mélyebb megismerésére irányultak. Mivel a CO hidrogénezése víz keletkezéséhez vezet, a CO és H_2O Rh klasztereken kialakított TiO_x réteggel való kölcsönhatását is tanulmányoztam.

Kutatásaimat UHV körülmények között végeztem melynek előnye, hogy többféle változót képesek kiküszöbölni, amelyek a valódi katalízisben jelen vannak, ezáltal lehetővé téve a katalizátor aktivitását és stabilitását befolyásoló fontos tényezők azonosítását. Disszertációmban először bemutatom a téma megértéséhez szükséges irodalmi hátteret, majd a kísérleti eszközök és módszerek bemutatása után részletezem saját eredményeimet.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Modell katalizátor rendszerek.

Napjaink kémiai kutatásainak jelentős hányadát alkotják a heterogén katalitikus reakciók mechanizmusait feltérképező vizsgálatok. Szilárdtest felületeken végzett kísérletek segítségével új reakcióutakat fedezhetünk fel, ezáltal kedvezőbb és költséghatékonyabb katalizátor-rendszereket fejleszthetünk ki. A felületi reakciók tanulmányozásának közel fél évszázados története jól mutatja, hogy az anyagi jelenségek megismerése a legegyszerűbb rendszerektől fokozatosan a bonyolultabb, a valóságot egyre jobban megközelítő folyamatok tanulmányozása és megértése irányába halad. A modellrendszerek vizsgálatánál először oxid vagy fém egykristály felületek szerkezetét jellemezzük, illetve ezeken tanulmányozzuk az adszorpciós folyamatokat, és a reális katalízis alatt kimutatott vagy feltételezett köztitermékek sajátságait próbáljuk megismerni (1. ábra). Ezek után rátérünk a 2D modellkatalizátorok vizsgálatára, majd a 2D reális katalizátorok felületi sajátságait vizsgáljuk. Végül eljutunk a 3D reális katalizátorokig, melynek során jól definiált oxidokra nanométerű fémkomponenseket párologtatunk.



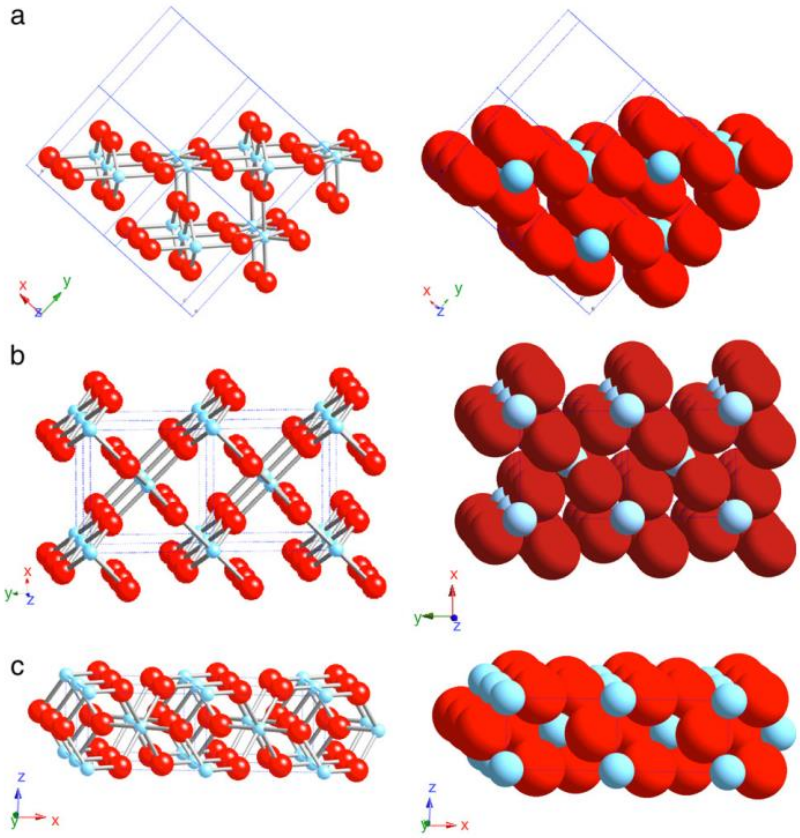
1. ábra Kutatócsoportunk kutatási stratégiája

A felületanalízis a technika jellege miatt az esetek többségében ultravákuum (UHV, $p<10^{-8}$ mbar) körülményekre szorítkozik, így olykor távolabb kerülünk a reális katalizátorok működési körülményeitől, de lehetőségünk van megvizsgálni a reakciók elemi lépéseit. Egyik példa erre a CO hidrogénezése, ahol a termékképződéshez legalább mbar vagy magasabb nyomást kell alkalmazni, azonban ha csak a CO disszociációját követjük nyomon, mely egyben a reakció sebesség meghatározó lépése is[29], fontos következtetéseket tudunk levonni a reakcióról az UHV körülmények ellenére is.

2.2 A TiO_2 felület kémiája

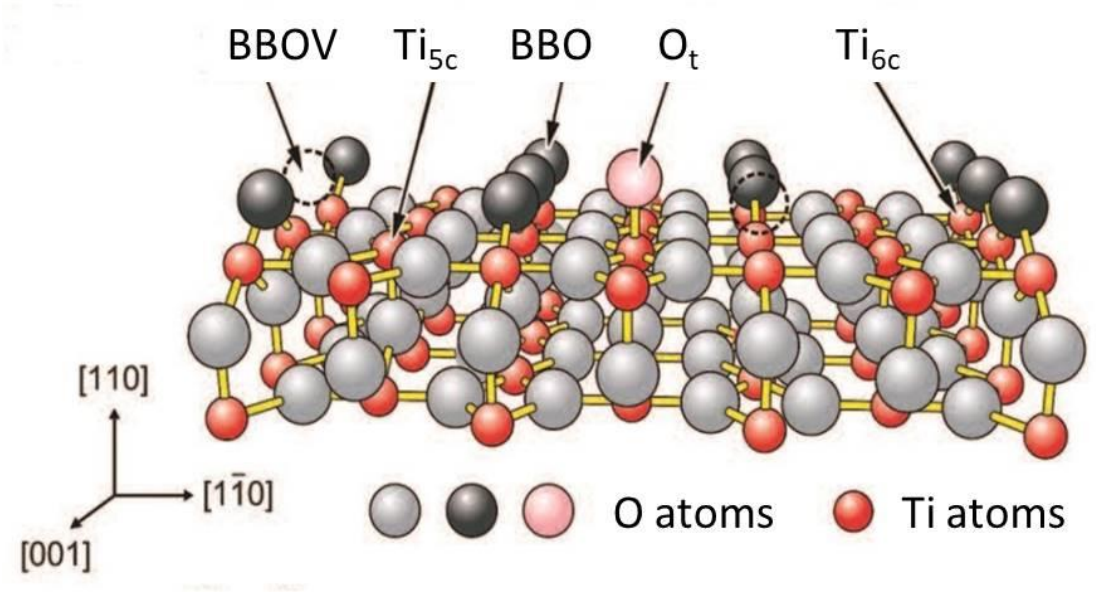
2.2.1 Titán-dioxid

A TiO_2 szobahőmérsékleten három módosulatban található meg a természetben: rutil, anatáz és a brookit. Leggyakoribb forma a rutil mind a természetben mind a kereskedelmi termékek között. Megfelelő hőkezelés hatására a többi módosulat is rutillá alakul. Mindegyik módosulat hatos-koordinációjú titánt tartalmaz (TiO_6 oktaéderek), de szerkezetükben nem teljesen azonosak. A rutilra inkább az enyhén torzult szoros illeszkedésű hexagonális, míg az anatázra és a brookitra a köbös kristályszerkezet a jellemző. A Ti-ionok változó oxidációs állapota lehetővé teszi a TiO_2-ok elektronikus tulajdonságainak (például az elektromos vezetőképesség és a kilépési munka) könnyű szabályozását, így a rajta hordozott fémrészecskék katalitikus tulajdonságai behangolhatók[30]. A TiO_2 kilépési munkája 4.4-5.5 eV-os tartományban változtatható szimplán a sztöchiometria módosításával[31]. A TiO_2 egykristályok jól rendezett struktúrájuk, viszonylag magas hőstabilitásuk és a könnyű redukálhatóságuk miatt igen népszerűek a modellkatalizátorok vizsgálatában. A kristály rutilnak három alacsony indexű felülete van (110), (100) és (001). Ezen felületek diagramját a 2. ábra szemlélteti, melyek közül a (110) leginkább termikusan stabil felület, emiatt a legtöbbet tanulmányozott[32].



2. ábra Sematikus ábra az alacsony indexű felületeknek: (a) (110); (b) (100); (c) (001)[32]

A rutil TiO_2 (110)-(1×1) felület néhány ismert ponthibája látható a 3. ábrán. A felület a hídhoz kötött oxigén (BBO) atomok sorát tartalmazza, amelyek a síkfelület felett helyezkednek el. A hídhoz kötött oxigén hibahelyek (BBOV) általában porlasztással és hőkezeléssel állítható elő[33]. A BBO sorok a hatszorosan koordinált Ti (Ti_{6c}) sorok tetején helyezkednek el, melyek ugyanabban a síkban vannak, mint az ötszörösen koordinált (Ti_{5c}) sorok. A síkban lévő oxigénatomok sorai elválasztják a Ti_{5c} és a Ti_{6c} sorokat.



3. ábra A rutil TiO_2 (110)-(1x1) felület „golyó és pálcika” modellje néhány hibahellyel[34]

2.2.2 A TiO_2 reakciója molekuláris hidrogénnel, szénmonoxiddal és vízzel

Egy korai tanulmányban Göpel és munkatársai azt mutatták be, hogy az oxigén hibahelyek speciális adszorpciós helyekké válnak és képesek megkötni a H_2 és CO-ot[35, 36]. A TiO_2 és a H_2 között kialakult kötés erőssége igen gyenge és már mély hőmérsékleten deszorbeálódik[33, 37]. A CO esetén Yates és munkatársai azt találták, hogy sztöchiometrikus TiO_2-ról, 105 K-es CO telítést után egy 135-170 K-es deszorpciós csúcs jelenik meg a TPD mérések során. Azonban ha az oxidon hibahelyeket hozunk létre (pl. hőkezeléssel), akkor egy magasabb deszorpciós állapot is megfigyelhető Tp=350 K körül[38]. CO_2 képződését nem figyeltek meg.

A fentiektől eltérően a TiO_2-víz reakciója már nagy gyakorlati jelentőséggel bír, például víz-gáz reakcióban (WGS)[26] és a hidrogén termelésben a fotokatalitikus vízbontás révén[39]. Henderson és munkatársai[40] kimutatták, hogy egy ideális, hibahely mentes TiO_2 (110) egykristály csak molekulárisan képes megkötni a vizet, azonban O hibahelyek jelenlétében már a víz disszociációja is lejátszódik. A folyamat során, a hibahelyeken felületi hidroxil csoportok keletkeznek[41], melyek a felfűtés hatására újra vízzé rekombinálódnak és visszamarad egy O hibahely, ez az úgynevezett reverzibilis vízbontás. A víz adszorpció csak bizonyos esetekben reverzibilis, a legtöbb esetben a H_2 deszorpciót is megfigyelhető

ugyanabban a hőmérsékleti tartományban[42]. Hang és munkatársai azt találták, hogy a deszorbeálódó H_2 és H_2O mennyiségek aránya összefügg a TiO_2 redukáltságával; ha növeljük a TiO_2 redukáltságát, akkor nő deszorbeálódó H_2 mennyisége is[43]. Számos kísérleti és számolási eredmények ellenére, továbbra is vannak ellentmondásos kérdések, például az OH csoportok képződése szerkezetileg jól definiált, sztöchiometrikus TiO_2 (110) felületen, valamint a hidrogénatomok oldódásának észlelése a tömbi fázisban erősen hidroxilált, sztöchiometrikus TiO_2 (110) felületeken. Yin és társai erősen hidroxilezett sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristály felületéről nem tapasztaltak számottevő H_2 és H_2O deszorpciót, amelyből a H atomok beoldódására következtettek[44]. Azonban Henderson és munkatársai azt találták, hogy az adszorbeált és deszorbeált H_2O mennyisége közel megegyezik egy sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristályon végzett víz adszorpciós kísérlet során[45].

A WGS reakcióban nem csak a fém, hanem az oxid hordozó is fontos szerepet játszik. Biztosítja a fém diszpergálását nanoméretben és részt vehet a redoxireakcióban (SMSI). A redoxireakció során oxigén hibahelyek keletkeznek[46], melyek a fent említett víz bontási reakciókban szerepet játszanak[47]. Az enkapszuláció során kialakuló vékony TiO_x réteg aktivitását Farstad és munkatársai Au (111) felszínen tanulmányozták. A kísérletei eredményeik azt mutatják, hogy a „pinwheel” szerkezetű TiO_x réteg jön létre, mely a Rh dekoráció során is képződik, ennek ellenére képes a kis mértékben a víz bontására, noha szinte hibahelymentes részekből épül fel. Az STM képek egyértelmű kontrasztot mutatnak a szerkezetben lévő Ti-ionok között, melyek aránya jól korrelál a felszínen kialakuló hidroxilcsoportok mennyiségével[48]. Fontos megjegyezni, hogy az enkapszuláció során új aktív helyek is kialakulnak a fém-oxid határfelületek mentén, melyek egyedi katalitikus tulajdonsággal rendelkeznek, amint ezt a CO adszorpciós kísérletek már bizonyították.

2.2.3 Inverz katalizátor a TiO_2 és a Rh kapcsolata

A titán és más redukálható oxidok igen elterjedt katalizátorhordozók mivel nagy a felületük és képesek elektrontranszferrel módosítani a fém tulajdonságait[49]. Az elektronok vándorlásának iránya függ a fémek és a hordozók közötti elektronegativitási (kilépési munka) különbségétől. A fém és az oxid közötti elektronikus kölcsönhatás jelentősen hozzájárul a katalizátorok aktivitásához[50, 51].

Jelenleg nagy érdeklődés mutatkozik a TiO_2 hordozóként való alkalmazása iránt. Ez főként annak az érdekes megfigyelésének köszönhető, hogy a magas hőmérsékleten történő redukciós kezelés után erősen megváltozik a TiO_2-on hordozott 8. csoportba tartozó fémek

CO és H_2 kemiszorpciós tulajdonsága[52, 53]. Az erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI) kifejezést általában Tauster és munkatársainak eredeti megfigyelésével társítják. A szerzők kezdetben csak a töltésátvitellel magyarázták a jelenséget és elvetették az enkapszulációt, mint lehetséges magyarázatot, amelyet ma már a legújabb fejlett elektronspektroszkópiás tanulmányok alapján, az SMSI fő manifesztációjának tekintenek[54]. A dekorálás közvetlen megjelenítésére tett hatalmas erőfeszítések ellenére a folyamat pontos mechanizmusa még nem teljesen ismert. A termodinamikai megfontolások alapján inkább az oxid diffúziója történik fémfelületre, mint a fémrészecskén keresztüli vándorlása és az azt követő szegregációja a felületen.

Kutatócsoportunk nemrégiben széleskörű felületkémiai kutatássorozatot végzett a TiO_2 (110) egykristályon növesztett platinafémekről[55,56]. Berkó és munkatársai AES-sel és STM-el tanulmányozták a Rh növekedési mechanizmusát a TiO_2 (110)-(1x2) egykristály felületén. Kutatásuk során alacsony Rh borítottságnál 2D-os, szigetes, míg θ_{Rh}>0,4 MR már 3D- növekedést figyeltek meg (Volmer-Weber), melynek oka, hogy a Rh adatomok közötti kölcsönhatás erősebb, mint a hordozó és a fém közötti. A leválasztás során képződő Rh klaszterek preferáltan az ötös koordinációs Ti atomokon helyezkednek el. A TiO_2 (110) egykristályon létrehozott klaszterek méretét és geometriai szerkezetét szobahőmérsékleten stabilnak találták, azonban fűtés hatására, a Rh atomok felületi diffúziója megnövekszik és a fémek aggregálódását figyelték meg. Szintén Berkó és munkatársai STM és XPS mérésekkel bizonyították, hogy a felszín redukáltsága hatással van az enkapszuláció folyamatára[57]. Sztöchiometrikus, jól rendezett TiO_2 (110)-(1x1) egykristályra felvitt 3MR Rh-nál nem tapasztaltak dekorációt egy 1000 K-es felfűtés során, azonban pár perces reduktív közeges 750 K-es hőkezelés hatására már igen. Az enkapszuláció akkor is végbement, ha a TiO_2 egykristály felszínét, a Rh leválasztása előtt, enyhe Ar^+ ion bombázásnak tették ki[58]. A fentiekből megállapítható, hogy a felszínen és a felszínhez közel található hibahelyek fontosak az enkapszuláció létrejöttéhez. A dekoráció hajtóereje a felületi szabadenergia (λ) csökkenése. Caesanjen és munkatársai kimutatták, hogy ha fém felületi szabadenergiája nagyobb, mint 2 J/m^2, akkor az enkapszuláció nagyobb valószínűséggel megy végbe[59].

2.2.4 TiO_2-on hordozott Rh részecskék reakciója CO-dal

A TiO_2-on hordozott Rh kölcsönhatása CO-dal jól dokumentált[33, 60]. A Rh részecskék enkapszulációja, ezáltal a katalizátor CO-adszorpciós tulajdonsága hőkezeléssel könnyen szabályozható[61]. A TiO_2 egykristályra leválasztott Rh részecskéről a molekuláris CO ~450-

550 K (α-CO állapot), míg a rekombinatív CO 780-880 K (γ-CO állapot)[62-64] között deszorbeálódik. Fontos megemlíteni, hogy egyéb Rh felületeken még megfigyelhető egy 650-710 K (β-CO állapot)[64-66] közötti rekombinatív állapot is. Az utóbbi valószínűleg a felszínen lévő szén és oxigén atomok, míg az előbbi feltehetőleg a kristály rácsban lévő C és O atomok rekombinációjából származik, melyhez nagyobb aktivációs energia szükséges. A deszorpciós állapotok kvantitatív értékelése információt nyújt a CO adszorpciójáról és a disszociáció mértékéről.

Fontos megemlíteni, hogy bár a redukálható oxidokkal borított fémek adszorpciós kapacitása lecsökken az enkapszuláció során[53], a katalitikus aktivitásuk, például a CO metanálási reakcióban, fokozódik. Az előbbi oka, hogy a vékony oxidréteg fizikailag blokkolja a fém aktív helyeit. Az utóbbi a fentebb említett erős fém oxid kölcsönhatáshoz rendelhető, mely során az elektrosztatikus kölcsönhatáson túl új aktív helyek alakulnak ki a fém-oxid határfelületén. M.E. Levin és munkatársai atmoszférikus nyomáson figyelték meg, hogy a Rh fólián létrehozott ~0.2 MR-es TiO_x (inverz katalizátor) réteg háromszorosára növeli a metánképződési sebességét a tiszta Rh filmhez képest a CO hidrogénezési reakcióban[29]. Belton és munkatársai atmoszférikus és UHV körülmények között is vizsgálta a Rh filmen és Rh (111) egykristályon létrehozott TiO_x réteg promotáló hatását a CO metanáció és a CO disszociáció reakcióknál, de a TiO_x borítottságának mértéke és a CO disszociáció közötti összefüggést nem vizsgálták modellkatalizátorokon[65].

2.2.5 TiO_2-on hordozott platina fémek reakciója H_2-nel

Heterogén katalízisben számos reakció víz és hidrogén jelenlétében megy végbe. Ezt figyelembe véve a katalizátor teljes jellemzéséhez elengedhetetlen e két alap molekula kölcsönhatásának vizsgálata a tiszta és a Rh-mal borított TiO_2-dal. Khoobier és munkatársai megfigyelték, hogy a WO_3 hordozó színe kék lett a H_2-es redukciót követően abban az esetben, ha az oxidon Pt részecske is volt. A kék színt, vagyis a W oxidációs számának csökkenését, a Pt-ról átdiffundált hidrogénatomok okozzák, melyek a Pt felületén disszociált H_2-ból származnak[67]. A “spillover” szót először Boudart vezette be, mely a H-atomok migrációját jelenti a fém részecskékről a hordozóra[68]. A hidrogén spillover fontos szerepet játszik a heterogén katalízisben, szenzorikában és a hidrogén tároló anyagok gyártásában. A kutatások során megállapítást nyert, hogy ez a folyamat redukálható oxid hordozókon könnyedén, míg nem redukálható oxidokon csak a hibahelyek közelében játszódik le[69]. Az irodalomból szintén ismert, hogy a H-ionnal telített tiszta TiO_2 (110) egykristályról a H_2

deszorpciós csúcs maximumai 380 és 510-580 K-nél találhatók[70]. Salmi T és munkatársai a Pd-mal borított TiO_2 (110) egykristály esetében, egy extra deszorpciós állapotot figyeltek meg 460 K-nél a tiszta Pd-os esethez képest. Ezt az állapotot, a kontroll kísérletek alapján, a Pd által megkötött, szétbontott és hordozóra átdiffundált hidrogén deszorpciójához rendelték[71]. Chen és munkatársai Ru kalsztereket hoztak létre TiO_2 egykristály felszínén és azt tapasztalták, hogy alacsony hidrogén borítottságnál a H atomok fém részecskéken halmozódnak fel, míg magas borítottságnál már a spillover is kedvezményezett[72]. Jansen MMM és munkatársai H_2-nel telített Rh egykristályon azt tapasztalták, hogy az utólagos CO adszorpció ~100 K-nel csökkenti (330-ról 230 K-re) a molekuláris H_2 deszorpciós maximum hőmérsékletét[73]. Egy Rh-mal borított TiO_2 poron végzet infravörös spektroszkópiás vizsgálatok adatai ezzel szemben azt mutatták, hogy CO ko-adszorpció esetén is megfigyelhető a reverzibilis H spillover[74]. Annak ellenére, hogy sok tanulmány készült már a fém-hordozó között lejátszódó H spillover folyamatról, még mindig maradtak nyitott kérdések.

2.2.6 A folytonos TiO_x réteg, mint hordozó; szendvicsszerkezet

A grafén népszerűségének köszönhetően, megnövekedett az érdeklődés az egyéb atomi vastagságú 2D-os nanoanyagok iránt is. Példaként említhetjük az ultravékony oxidokat (UTO), amelyeket oxid által hordozott fém nanorészecskéken hőkezeléssel is elő lehet állítani (enkapszuláció)[57]. Az UTO szerkezetének és elektronikus tulajdonságának vizsgálata nagyon fontos a nanotechnológia különböző területein, mint például a nanoelektronika, szenzorika és a nanokatalízis. Meghatározott szerkezetű, 1-3 MR vastag fém-oxid rétegek lehetővé teszik a fém-oxid-fém (MOM) szendvicsszerkezetek előállítását. Ez esetben a TiO_x nem csak dekoráló rétegként, hanem hordozóként is funkcionál. A szerkezet sajátossága, hogy a felületi fém katalitikus tulajdonságait nem csak a vékony oxid réteg képes befolyásolni[65], hanem az oxid réteg alatti fém is anélkül, hogy fizikai kontaktus lenne közöttük[75].

2.3 TiO_2 tulajdonságainak módosítása adalékanyagokkal (Mo, MoO_x)

Az ipari alkalmazásokban rendkívül fontosak azok a vegyes TiO_2 katalizátorok, melyek monoréteg alatti mennyiségben tartalmaznak egyéb oxidokat (vanádium-, cérium-, volfrám- vagy molibdén-oxidok)[76]. Ennek magyarázata, hogy a TiO_2 elektrosztatikus tulajdonsága adalékanyagokkal könnyen változtatható. Például a fémes Mo csökkenti, míg oxidos formában növeli a TiO_2 kilépési munkáját, ezáltal módosítja az oxid tulajdonságait. A Mo-nek különféle fém, fémes vezető vagy szigetelő tulajdonságú oxidja van, amelyek között

a MoO_2 fémes vezető[77] és a MoO_3 egy szigetelő[78]. Domenichini és munkatársai kimutatták, hogy TiO_2 egykristályon a Mo kiépülése rétegről rétegre (Frank-van der Merwe) történik[79]. Ennek oka, hogy a molibdénnek igen nagy az oxigén iránti affinitása és már szobahőmérsékleten redoxireakcióba lép a TiO_2 oxigénjével. A hordozóval létrejött reakció során MoO_x ($x \leq 2$) összetételű oxid keletkezik[80], mely egy 1000 K-es hőkezeléssel teljessé tehető[79]. A Mo oxidációs száma oxidatív közegben történő hőkezeléssel tovább növelhető és elérheti az Mo^{6+} oxidációs állapotot, azonban egy 1000 K-es hőkezelés után ismét csak MoO_2 marad a felszínen[81]. Ennek oka, hogy a MoO_3 ilyen magas hőmérsékleten már szublimál vagy diszproporcionál[80]. A MoO_x oxidációs számának változtatásával szabályozhatjuk a TiO_2 tulajdonságait elektrontranszfer által[82] és növelhetjük a rápárologtatott fémek diszperzitását és a katalitikus aktivitását. X. Shao és munkatársai megfigyelték, hogy meglehetősen kis mennyiségű Mo már megváltoztatta a CaO-n hordozott fémrészecskék alakját[83].

2.4 Mo és MoO_x-ok platina fémekre gyakorolt hatása

Régóta felismerték, hogy a fontos, de meglehetősen drága platina fémek katalitikus teljesítményét különböző adalékanyagok, köztük a Mo és oxidjai képesek növelni. Az előbbi a Rh nanorészecskék katalitikus aktivitását növeli az etilén és a propilén hidroformilezési reakciójában[84], míg az utóbbi nagymértékben elősegíti a CO hidrogénezését a CO disszociációjának fokozása révén[85]. Igaz, számos publikáció készült a MoO_x promóciós mechanizmusának magyarázatára[85, 86], de a jól kontrollált rendszereken végzett modell vizsgálatok száma kevés. A.M. Robinson és munkatársai azt találták, hogy a Pt (111) egykristály felszínén létrehozott MoO_x egyrészt blokkolja a Pt aktív helyeit, másrészt nem befolyásolja MoO_x mentes Pt részecskék CO iránti adszorpciós viselkedését[87]. Azonban Prince és munkatársai nagy nyomáson végzett kísérletsorozat során azt tapasztalták, hogy a Rh-MoO_x határfelületen a CO úgy adszorbeálódik, hogy a Rh-on a C és a MoO_x-on az O kötődik meg, ezáltal elősegítve a CO disszociációját[85]. Nyilvánvalónak tűnik, hogy minél jobban redukált a MoO_x, annál nagyobb az aktivitása a CO és az O felé. Akár extrém eset is előfordulhat, mint például a fém Mo-nel módosított Pt (110) egykristály rendszernél, melynek aktivitása nagyobb, mint a tiszta vagy a MoO_x-dal borított Pt egykristály[88, 89]. A tiszta Mo hatás vizsgálatát tovább nehezíti, hogy a legtöbb esetben reagál a reakció keverékekkel is. A Mo reakciója oxidáló reaktánsokkal még akkor is végbemegy, ha a felszíne teljesen borított Pt-val (1MR)[90]. Mivel a MoO_x képződése felületi szabadenergia csökkenéssel jár, emiatt oxidatív körülmények között, egy Pt-Mo kétfémes rendszernél a kapott termék mindig a MoO_x-dal bevont Pt, függetlenül a fémek felvitelének sorrendjétől. D.A. Strom és

munkatársai kimutatták, hogy MoO_x adalékanyagként történő alkalmazása során vagy a Rh-Mo kétfémes rendszernél a felületi összetételt nagyban befolyásolja, hogy oxidatív vagy reduktív gázelegyet alkalmazunk[91]. A korábban említett promotáló hatás nem minden esetben jelenik meg. H. Kato és munkatársai arról számoltak be[92], hogy a tiszta MoO_3 nem növeli a Rh-on adszorbeált CO disszociációját. Egy másik tanulmányban azt állapították meg, hogy a szilícium-dioxidon hordozott Rh katalizátor esetén egynél nagyobb Mo:Rh aránynál a katalizátor adszorpciós kapacitása szinte teljesen lecsökken[85]. Hasonlót figyeltek meg a Mo-nel módosított szilícium-dioxidon és alumínium-oxidon hordozott Pt-részecskék (2 tömeg%) WGS-reakciójánál. A Mo tartalomnak kisebbnek kell lennie, mint 1,4 tömeg%, mert efelett jelentősen elnyomja a felületaktív helyek számát[93]. Összességében indokolt egy olyan modell tanulmány, ami a jól meghatározott Mo és a MoO_x a Rh aktivitására gyakorolt hatását mutatja be.

3 Kísérleti körülmények, vizsgálati módszerek

3.1 A mérési körülmények.

A disszertációban szereplő összes kísérletet ugyanazon a rendszeren és ultranagy vákuum (alapnyomás $<5\times10^{-9}$ Pa) körülmények között végeztem. A kamra Auger elektron spektroszkóppal (AES), tömegspektrométerrel, kilépési munka mérésére alkalmas Kelvin szondával, Ar^+-ion ágyúval és EGN4 elektronsugaras párologtatóval volt felszerelve. A mintát manipulátorokkal mozgattam a megfelelő pozícióba.

3.2 TiO_2 (110) egykristály és annak kezelése

A TiO_2 (110) egykristály a PI-KEM cégtől származik. A minta oxidragasztóval (Aremco, Ceramabond 571) egy tantál lemezhez van rögzítve; a tantál lemez mögött egy volfrámszál található, mely a minta fűtését biztosítja. A minta hűtését a tantál lemezzel kapcsolatban álló folyékony nitrogénnel hűthető réztömb biztosítja. Az egykristály aktuális hőmérsékletét egy kromel-alumínium termoelemmel mértem, melyek a mintaoldalához oxidragasztóval vannak rögzítve. A TiO_2 egykristály törésének elkerülése érdekében a fűtési és hűtési sebesség mindig 2 K/s-nál kisebb volt, számítógépes vezérlésű áramkörrel szabályozva. A minta hőmérsékletét 180 és 1100 K között lehet szabályozni. A lépcsőzetes befűtések során legfeljebb 1 percig tartottam a kívánt hőmérsékleten. Egy tipikus felület tisztítási eljárás során az egykristályt 30 percig Ar^+-ionnal bombáztam (1,5 keV, $1x10^{-5}$ Acm^{-2}, 300 K) és ezt követően 30 percig 1000 K-en hőkezeltem a rendezett felszín előállításához. A felület összetételt és tisztaságát AES segítségével határoztam meg.

3.3 Rh és Mo részecskék előállítása

Az Oxford Applied Research EGN4 típusú elektronsugaras párologtatóval állítottam elő a Rh (Rh rúd: Goodfellow, 99,9% tisztaságú) és Mo (Mo rúd, Goodfellow, 99,9% tisztaságú) fém részecskéket fizikai gőzleválasztással.

3.4 Auger elektron spektroszkópia (AES)

A TiO_2 egykristály és rá párologtatott fémek tisztaságát illetve a fém felületek folytonosságát és azok növekedési mechanizmusát Auger elektron spektroszkópiával (3 keV primer energia, 3 V moduláció és 1-2 µA mintaáram) ellenőriztem. A minta felületéről kilépő Auger elektronok intenzitás-energia eloszlását egy Physical Electronics gyártmányú előfékezéses hengertükör analizátor (CMA) regisztrálta, melynek relatív energiafelbontása

1%. Az AES adatok ábrázolása során vagy a fő csúcsok (Mo: 186, Rh: 302, Ti: 387, O: 503, C: 272 eV) abszolút csúcsmagasságait, vagy ezekből a számított Auger-arányokat használtam. Az Auger-elektron részletes spektroszkópia elvéről és széleskörű alkalmazhatóságáról kiváló összefoglaló tanulmányok jelentek már meg[94].

3.5 Hőmérséklet programozott deszorpció (TPD)

A hőmérséklet emelésével az adszorbeált molekulák és felületi komplexek energiája elérheti a deszorpció aktiválási energiáját, és az aktivált állapoton túljutott részecskék kilépnek a gáztérbe. A gáztérbe kijutott részecskéket tömegspektrométerrel vizsgálva információt kaphatunk a felületet borító anyagok minőségéről, mennyiségéről és a deszorpció kinetikájáról. A hőmérséklet programozott deszorpciós spektrumot (TPD, TDS) akkor kapjuk, ha az egyes m/e (atomi tömegegység) értékeket a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk. Egy tipikus CO-TPD mérés során a felületet ~20 L CO gázzal telítettem és ezt követően 1000 K ig fűtöttem fel. Az tömegszámok változását Balzers QMS 200 kvadrupól tömeg spektrométerrel ~1000 K-ig követtem. A nyers spektrumokon alapvonal korrekciót végeztem ügyelve arra, hogy ne befolyásoljam a kapott eredményeket. Az adszorpcióhoz használt desztillált vizet fagyasztási és szivattyúzási ciklusokkal tisztítottuk meg. A H_2, D_2 és CO-gázok a Linde termékei voltak és tisztaságuk 5,0, 3,0 és 3,7.

3.6 Kilépési munka (WF) meghatározása

A felület kilépési munkáját két módszerrel határoztam meg. (1) AES-nál használt sugár által gerjesztett rugalmatlan szekunder elektronok levágási energiájának felvételével. A mintára -19 V feszültséget kapcsoltam, és a kilépési munka értékek változásait az áram és a feszültség görbék inflexiós pontjainak eltolása alapján határoztam meg körülbelül 0,1 eV pontossággal. (2) Besocke típusú Kelvin szondával, ~10 meV pontossággal. Az utóbbi módszernél lehetőségem volt a mintát fűteni is mérés közben.

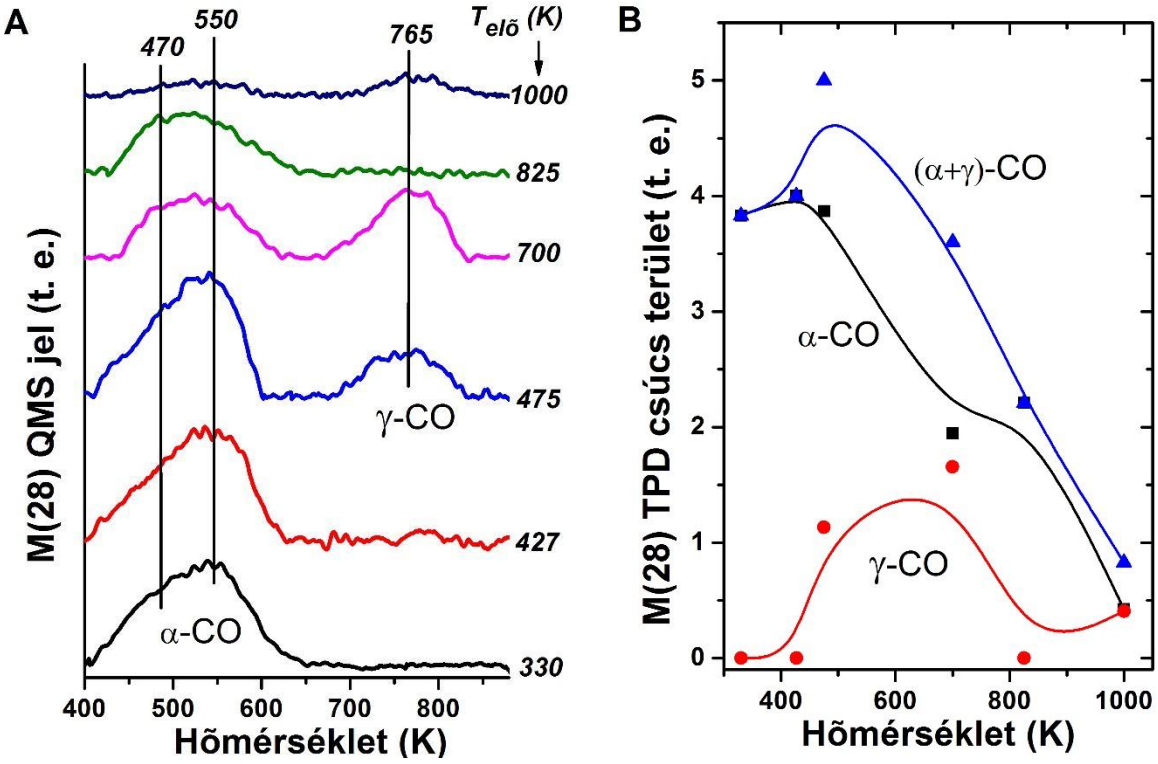
4 Eredmények és értékelésük

4.1 A TiO_2 (110) egykristályon létrehozott ródium katalitikus aktivitásának vizsgálata különböző TiO_x réteg borítottságnál

Kutatócsoportunk nemrégiben széleskörű felületkémiai kutatássorozatot végzett a TiO_2 (110) egykristályon hordozott Rh nanorészecskék szerkezeti felépítéséről és a Rh felületén képződő TiO_x réteg promotáló hatásáról[31]. Az előzetes megfigyelések alapján megállapítható, hogy egyrészt a közel sztöchiometrikus titándioxidon létrehozott ródium szemcsék felületén kialakuló TiO_x réteg koncentrációja termikusan könnyen szabályozható. Másrészt a vékony oxidréteg képes növelni a Rh katalitikus aktivitását már szobahőmérsékleten is.

4.1.1 TiO_x promotáló hatása Rh nanorészecskéken

Jelen fejezetben a TiO_x borítottság és a disszociált CO mennyisége közti összefüggést vizsgáltam meg részletesen UHV körülmények között. A kísérlet során TiO_2 (110) egykristályon 0,4 MR Rh réteget állítottam elő fizikai gőzleválasztással és szisztematikusan növeltem az előkezelési hőmérsékletet, ezáltal az enkapszuláció mértékét is. A hőkezelések után a mintát 20 L CO gázzal szobahőmérsékleten telítettem és TPD méréssel követtem az m/z=28-as tömegszám változását (4. ábra). A kiindulási esetben (330 K) egy széles, alacsony hőmérsékletű állapot jelenik meg, mely Gauss görbékkel végzett dekonvolúcióval két állapotra bontható fel, melyek csúcshőmérsékletei 470 K és 550 K hőmérsékleten találhatóak. Mindkettő deszorpciós csúcs a Rh által molekulárisan megkötött CO-hoz (α-állapot) rendelhető, csak az előbbi az on-top, míg az utóbbi a híd (kétfogas szimmetriájú) geometriában adszorbeált CO-tól származik[62]. Növelve az előkezelési hőmérsékletet (475 K) már egy magas hőmérsékleti állapot is megjelenik Tp=765 K hőmérsékletnél, ami a felületen disszociált CO (γ-állapot) rekombinációjához rendelhető.



4. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai 0,4 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristály felületről 330 K hőmérsékleten végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő előkezelési hőmérsékletek mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO és γ-CO állapotok mennyiségének változása az előkezelési hőmérsékletek függvényében.

Meg kell említenem, hogy a jelen kísérleti körülmények között a γ-állapot szobahőmérsékleten nem jelenik meg, ami eltér a korábban tapasztaltaktól[62]. Ennek oka, hogy az általam használt TiO_2 már enyhén redukáltabb, és ismert, hogy az oxid redukáltsága befolyásolja a hordozó-fém kapcsolatát, ezáltal módosítja a fémek CO adszorpciós kapacitását[95].

Növelve az előkezelési hőmérsékletet az α-CO mennyisége folyamatosan csökken, ami megegyezik a mások által is tapasztaltakkal[61]. A mennyiségi analízis során a deszorpciós spektrumokat Gauss-görbék segítségével felbontottam és a megfelelő állapotok csúcs alatti területeit ábrázoltam az előkezelési hőmérséklet függvényében, amelynek eredményei a 4./B ábrán találhatóak. Látható, hogy az előkezelési hőmérséklet emelésével, azaz a TiO_x borítottság növelésével, az α-állapot mennyisége kezdeti növekedés után folyamatosan csökken, a γ-állapot mennyiségi változása pedig egy maximum értéken megy át. A minta CO felvétele még 1000 K-es előkezelés után sem blokkolt teljesen. Ennek oka, hogy az

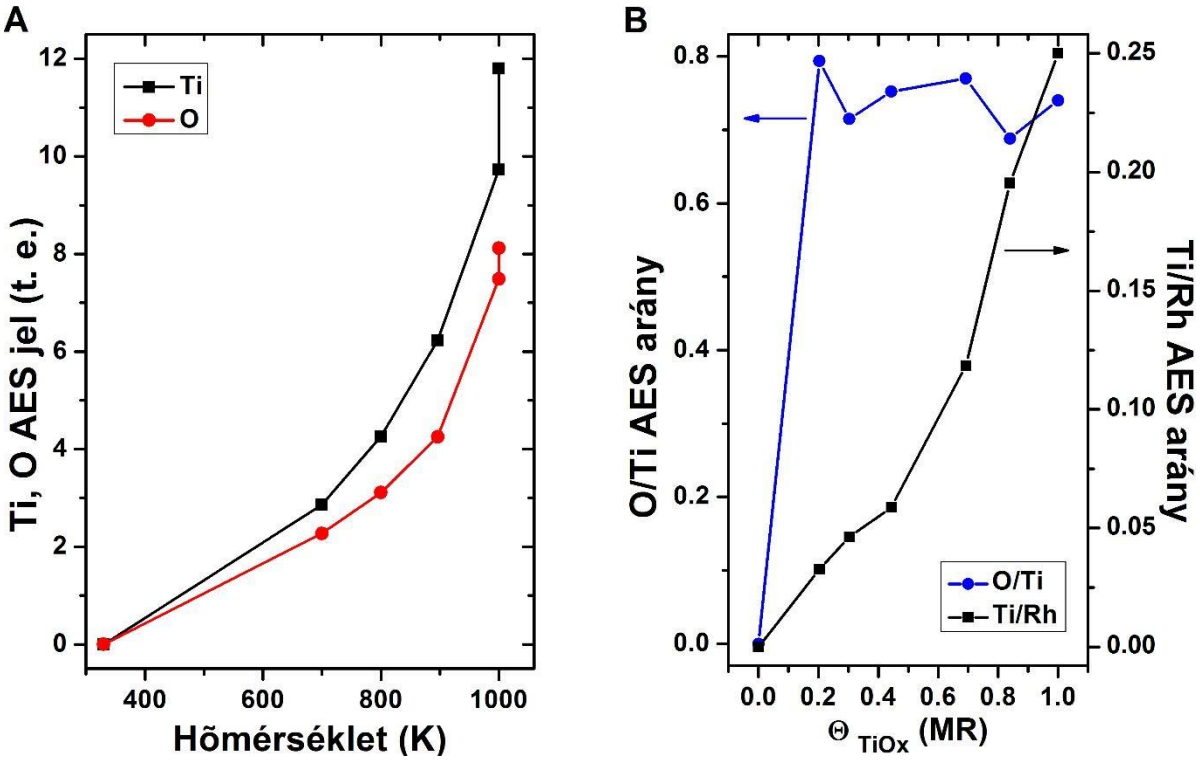
alkalmazott rövid fűtési ciklusok (<1 perc) nem tudják biztosítani a zárt és jól rendezett TiO_x réteg kialakulását. A pontos felületi koncentrációt jelen esetben nem tudtam meghatározni a rendelkezésünkre álló mérési eszközökkel, mivel a felületi TiO_x mennyiségét nem lehet az egykristálytól elkülöníteni. Az adatpontok szórása ellenére jól látható, hogy a gamma-állapot arányos a CO-disszociáció mértékével, és bizonyos TiO_x borítottságnál egy maximális értéket ér el.

4.1.2 TiO_x promotáló hatása Ar^+ ionnal bombázott ródium filmen

Az irodalomból ismert, hogy TiO_2 egykristályból származó TiO_x réteg akár 30-40 MR platina fémet is képes enkapszulálni a szemcsehatárok mentén. A kutatócsoport által végzett korábbi AES-es és alacsony energiájú ionszóródási spektroszkópiás (LEIS) méréseknek köszönhetően szintén ismert[55, 96], hogy a felületi TiO_x borítottság folyamatosan növekszik a hőmérséklettel. Ezeket a megfigyeléseket kihasználva a fenti kísérletsorozatot megismételve egy vastag Rh rétegen, ahol már a TiO_2 egykristályból származó AES jelek nem detektálhatók, meg lehet határozni a maximum γ-állapothoz tartozó TiO_x koncentrációt.

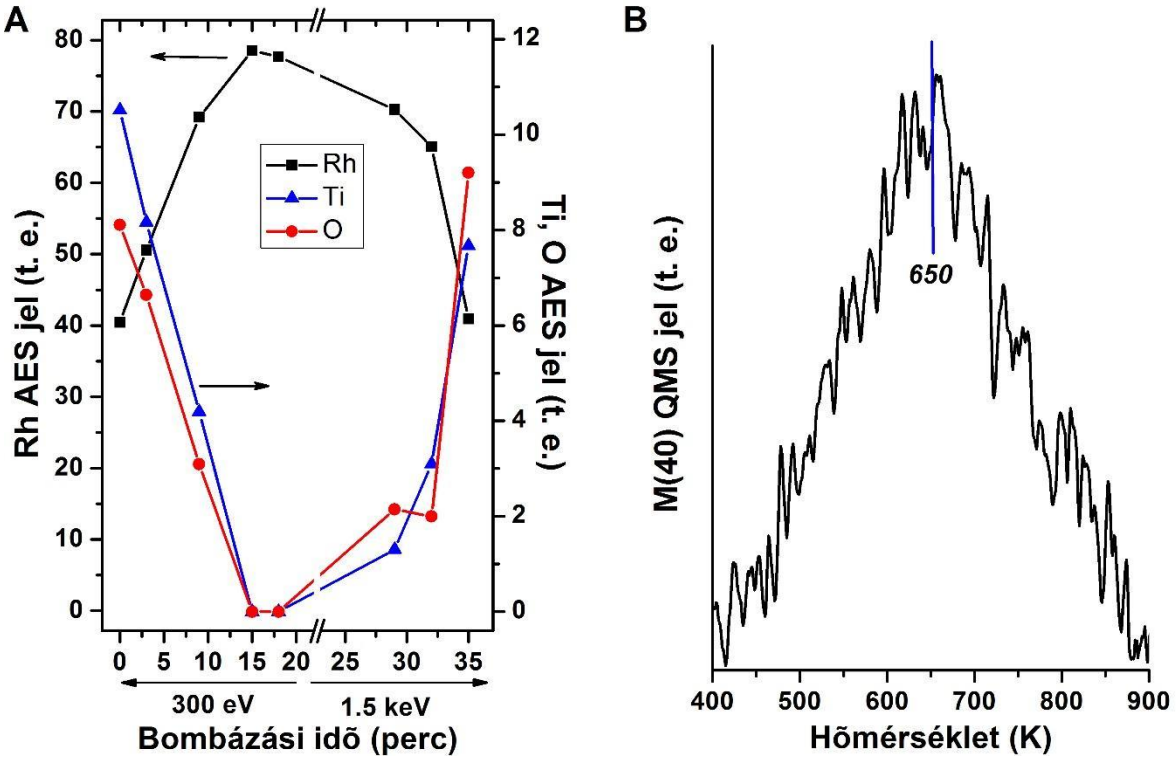
4.1.2.1 Tiszta Rh réteg előállítása és a TiO_x borítottság meghatározása

Első lépésként az egykristályon létrehozott 20 MR Rh enkapszulációját követtem nyomon AES-sel. Az 5./A ábrán látható, hogy a Ti és O jelek intenzitása folyamatosan nő a lépcsőzetes befűtések hatására és a 30 perces 1000 K hőmérsékleten végzett fűtést követően kialakul egy maximum Ti koncentrációs érték.



5. ábra (A) Lépcsőzetes fűtés hatására bekövetkező Rh és Ti AES jelek intenzitásának változása egy 20 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristályon. (B) Az O/Ti és Rh/Ti AES arányok változása a θ_{TiOx} függvényében.

A kutatócsoportban végzett STM mérésekből tudjuk, hogy a kialakuló felületi TiO_x réteg minden hőmérsékleten nagy valószínűséggel atomi vastagságú, amit az AES mérésekből számított közel állandó O/Ti arány (0,73±0,06) is alátámaszt. A TiO_x koncentrációjának meghatározásához a 30 perces 1000 K-es fűtésnél létrejövő borítottságot vettem 1 MR borítottságnak. A hőkezelések hatására kialakuló aktuális borítottságot Ti jelek intenzitásából határoztam meg (5./B ábra), feltételezve, hogy a fémréteg folytonos és elég vastag ahhoz, hogy a TiO_2 egykristályból származó Ti AES jelet eltakarja. Ezt a felvetést két megfigyelés is alátámasztja. Az első, hogy a maximális Ti/Rh hányados a 30 perces hőkezelést követően elért egy maximális 0,25-es értéket, mely közel azonos egy Rh filmen kialakított folyamatos TiO_x rétegen mérthez[31]. A második, hogy egy 16 perces enyhe (300 eV) Ar^+ ion bombázással a Ti jel teljesen eltüntethető (6./A ábra), majd folytatva a porlasztást (1,5 keV) a Rh réteg elvékonyodik és a Ti jel újra megjelenik, ami már a hordozóhoz rendelhető.



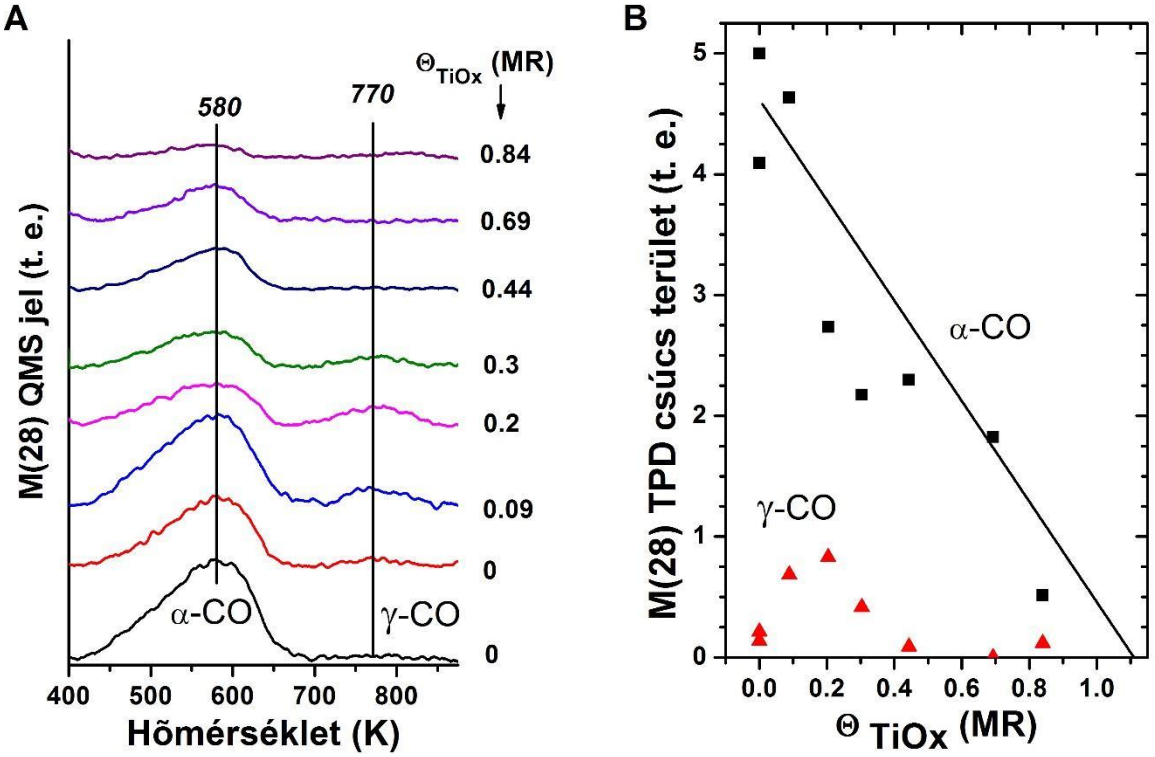
6. ábra (A) Rh, Ti és O AES jelek intenzitásának változása a porlasztási idő függvényében egy folytonos TiO_x réteggel borított Rh film felületen. (B) Az Ar (M40) deszorpciós spektruma egy enyhén bombázott Rh film felületéről.

Az AES és a kontroll TPD mérések kimutatták, hogy a frissen kialakított 20 MR Rh, az UHV körülmények ellenére is, már tartalmaz szénszennyeződéseket, amelyek befolyásolnák a CO titrálási eredményeket. A Rh filmet először egy 20 perces, O_2 áramban történő, 500 K hőmérsékleten végzett hőkezeléssel próbáltam megtisztítani, de a kontrol TPD mérések még mutattak CO deszorpciót. Az egyetlen hatásos módszer az volt, ha a friss réteget először 30 percig hőkezeltem 1000 K hőmérsékleten, mely a fém teljes enkapszulációját eredményezte. Ennek lényege, hogy a dekoráció során a TiO_x réteg oxigénje reakcióba lép a felszínen és a szemcsehatárok mentén található szénszennyeződésekkel és CO esetleg CO_2 formájában deszorbeálódik a felszínről. Ezt követően, a kialakult felületi TiO_x réteget enyhe Ar^+ ion bombázással eltávolítottam így a tisztítási folyamat végén egy tiszta, szén, titán és oxigénmentes aktív réteget kaptam. Az Ar^+ ionok, melyek a bombázás során beékelődtek a Rh rétegbe, a minta fűtésével eltávolíthatók és a TPD vizsgálat során egy széles deszorpciós csúcsot adnak (6./B ábra). Bár a deszorbeálódó Ar^+ ionok csökkentik a hibahelyek számát a

felszíni rétegben, a jól rendezett Rh struktúra csak egy huzamosabb idejű 1000 K-es fűtéssel állítható vissza.

4.1.2.2 A TiO_x-dal borított Rh film aktivitásának vizsgálata

A TiO_x réteg promotáló hatásának vizsgálatához a megtisztított Rh rétegen változtattam a felületi TiO_x borítottságát és vizsgáltam a rétegek aktivitását CO titrálással, melynek eredményei a 7. ábrán láthatók. A θ_{TiOx}=0 borítottságnál egy alacsony hőmérsékletű széles és egy kis intenzitású, magas hőmérsékletű állapot alakul ki. Az előbbi a molekuláris, míg az utóbbi a rekombinatív CO deszorpcióhoz rendelhető, hasonlóan a 4.1.1. fejezetben tapasztaltakkal.



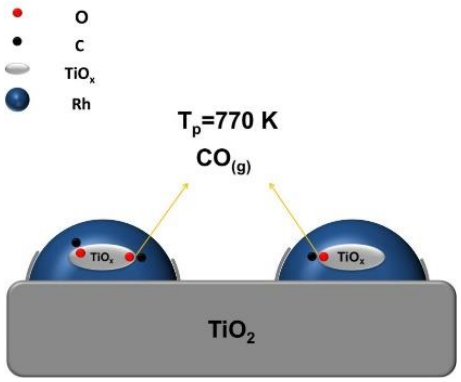
7. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai egy Ar^+-ionnal enyhén bombázott 20 MR Rh filmről 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő TiO_x borítottság mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO és γ-CO állapotok mennyiségének változása a TiO_x borítottság függvényében.

A gamma-állapot megjelenése kissé ellentmondásos elsőre, de figyelembe véve, hogy az AES módszer érzékenysége ~0,1 atomszázalék, logikusnak tűnik feltételezni, hogy az ionbombázás után a szemcsehatárok mentén maradt még TiO_x melynek mennyisége már nem

detektálható, de a Rh katalitikus aktivitását még befolyásolja. Meg kell említeni, hogy a magas hőmérsékletű CO deszorpció származhatna az Ar^+ ionnal bombázott felszínről is[64, 66], azonban, esetünkben a borítottság növelésével a gamma-állapot csúcs pozíciója nem változik, így ennek a lehetősége szinte kizárható.

A TiO_x borítottság növelésével az α-állapot pozíciója is változatlan marad. Összehasonlítva TiO_2-on létrehozott 0,4 MR Rh-os esettel, a molekuláris CO deszorpciós csúcs hőmérséklete 30 K-nel eltolódott a magasabb hőmérséklet felé. Ennek oka, hogy a CO enyhén stabilizálódott az Ar^+ ionok által okozott extra hibahelyek miatt. A mennyiségi analízisből (7./B ábra)) tisztán látszik, hogy a TiO_x koncentrációjának növelésével az α-állapot lineárisan csökken, míg a γ-állapot θ_{TiOx}=~0,2 MR-nél elér egy maximum értéket, majd folyamatosan csökkeni kezd.

A kapott eredményeket összefoglalva (8. ábra) elmondható, hogy a Rh részecskékkel borított sztöchiometrikus TiO_2 (110) hordozón és az Ar^+ ion porlasztással előállított Rh filmen kialakított TiO_x réteg CO adszorpcióra gyakorolt hatása kettős. Egyrészt csökkenti a molekuláris CO felvételt a TiO_x borítottság növelésével. A Rh filmes esetben ez a változás közel lineáris, jelezve a TiO_x felületblokkoló hatását. Másrészt a kialakuló Rh-TiO_x határfelületek elősegítik/fokozzák a CO bomlását. A maximális CO disszociációt a θ_{TiOx}=~0,2 MR értéknél találtam, ahol is a CO metanációs reakciója szintén maximális sebességét ér el[29], ezáltal igazolva, hogy a CO bomlása a sebességmeghatározó lépés ebben a folyamatban.



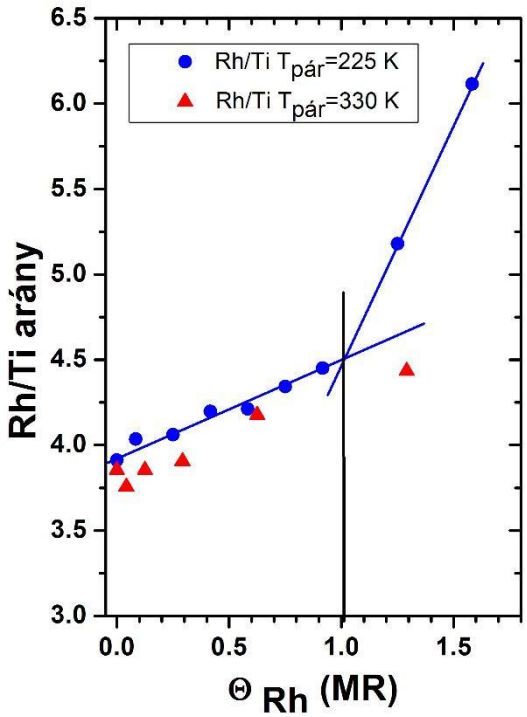
8.ábra A TiO_x réteg promotáló hatása

4.2 Mély hőmérsékleten kialakított szendvicsszerkezet; folyamatos ultra-vékony TiO_x film, mint hordozó alkalmazása

Az irodalomból ismert és az előző fejezetben is láthattuk, hogy a TiO_2 (110) egykristályon létrehozott ródium réteg felületén kialakul egy folytonos TiO_x réteg egy 30 perces 1000 K hőmérsékleten végzett hőkezelést követően. A fedőréteg folytonosságát STM mérések és a Rh részecskék inaktívvá válása is alátámasztja. Fontos megemlíteni, hogy nemes fémek katalitikus tulajdonságát nem csak a felszíni TiO_x réteg, hanem a fémmel kapcsolatban lévő alsó réteg is befolyásolja. A következő fejezetben az ultravékony TiO_x fedőréteget alkalmaztam hordozóként és vizsgáltam a rajta mély hőmérsékleten (T_{ads}=230 K) létrehozott Rh részecskékre gyakorolt hatását. Kutatócsoportunkban végzett korábbi kísérletekből tudjuk, hogy ha a Rh réteget szobahőmérsékleten hozzuk létre, akkor az atomok nagy része már azonnal beágyazódik a TiO_x film alá, de a teljes eltűnésük csak 650 K felett figyelhető meg[31].

4.2.1 Rh-TiO_x-Rh szendvicsszerkezet jellemzése

Első lépésként a Rh növekedési mechanizmusát tanulmányoztam AES-sel, a párologtatási hőmérséklet 230 K és 330 K volt, mely értékek a minta hőmérsékletére utalnak. A kísérlethez szükséges folytonos TiO_x réteget egy ~30 MR Rh filmen állítottam elő 30 perces 1000 K hőmérsékleten végzett hőkezeléssel. A 9. ábrán látható, hogy alacsony Rh borítottságnál a Rh/Ti arány mindkét esetben közel lineárisan nő, de 230 K hőmérsékleten létrehozott réteg abszolút értéke nagyobb. Az utóbbi megfigyelés arra enged következtetni, hogy alacsony leválasztási hőmérsékleten több Rh atom marad a legkülső felületi rétegben. Szintén látható, hogy az alacsony hőmérsékletes esetben a Rh/Ti arány 1 MR-ig lineárisan nő, ami arra utal, hogy a képződött Rh részecskék eddig a borítottságig azonos magasságúak. Valószínűleg ezek a részecskék majdnem atomi diszperzióval rendelkeznek és az 1 MR ródium kiépülése után kezdődik a második réteg kialakulása.



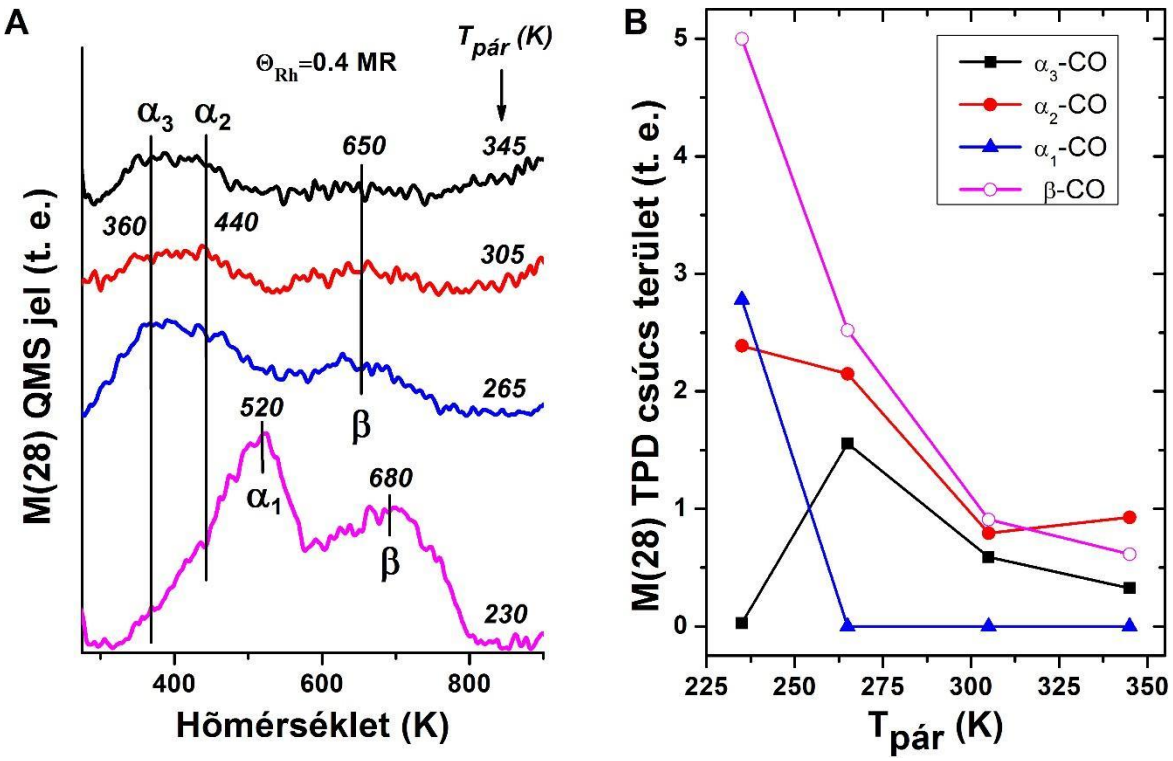
9. ábra A Rh/Ti AES arány változása a Rh borítottság függvényében, 230 K (●) és 330 K (▲) párologtatási hőmérsékleten.

4.2.2 Rh-TiOx-Rh szendvicsszerkezet katalitikus aktivitása

A katalitikus vizsgálatok során folytonos TiO_x filmre különböző párologtatási hőmérsékleteken 0,4 MR ródiumot vittem fel és vizsgáltam a reaktivitásukat 20 L CO adszorpciót követő TPD-és mérésekkel (10. ábra). A gázadszorpció mindig 230 K hőmérsékleten történt. A legalacsonyabb leválasztási hőmérsékletnél (230 K) a deszorpciós spektrumon két széles csúcs jelent meg, mely csúcsok ~520 K és ~680 K hőmérsékletnél találhatóak. Az első csúcs a Rh által megkötött molekuláris CO, míg a második az asszociatív CO deszorpcióhoz (β-állapot) rendelhető. A deszorpciós csúcsok mennyiségi analíziséből láthatjuk (10./B ábra), hogy ebben az esetben a rekombinatív és molekuláris CO mennyisége közel azonos, ami jelzi, hogy a Rh-TiO_x-Rh rendszer aktivitása igen nagy a CO felé.

Felmerült a kérdés, hogy mennyire marad folytonos a TiO_x réteg a 0,4 MR Rh kialakítása után. Ismert, hogy a Rh-TiO_x szerkezet termodinamikai egyensúlyának eléréséhez magas aktiválási energia szükséges, melyet részben már a 650 K, de teljesen csak az 1000 K-en végzett hőkezelés biztosít. Az enkapszuláció folyamat hajtóereje az erős Rh-Rh kötés

kialakulása és a felületi szabadenergia csökkenés. Igaz, hogy a Rh párologtatása során alkalmazott 230 K jóval alacsonyabb, mint ami teljes enkapszulációhoz szükséges, azért a Rh-Rh kötés kialakulása nem zárható ki a Rh film és a 0,4 MR Rh réteg között. Az STM mérésekből tudjuk, hogy a jól rendezett TiO_x rétegben is előfordulhatnak olyan hibahelyek, úgynevezett „pico-holes”, amelyek közvetlen érintkezést tesznek lehetővé a két Rh réteg között vannak[97]. A 230 K-en létrehozott szendvics szerkezet reaktivitásából és az 9. ábrán bemutatott 2D-os növekedési módból mégis arra következtethetünk, hogy csak kevés ródiumot borított be a TiO_x vékonyréteg ezen a hőmérsékleten. Ezt a CO-TPD spektrumon 325 K-nél megjelenő csúcs “hiánya” is alátámasztja, mely a TiO_x-dal módosított Rh felülethez rendelhető[65].



10. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai egy 0,4 MR Rh-mal borított TiO_x-Rh filmről 230 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő fém párologtatási (0,4 MR) hőmérsékletek mellett. (B) A különböző CO állapotokhoz tartozó csúcs alatti területek változása a fém párologtatási hőmérsékletének függvényében.

Meglepő módon, a párologtatási hőmérséklet enyhe emelésével már jelentősen változik a CO deszorpciós spektruma. 265 K-es esetben a Tp=520 és 680 K-es csúcsok intenzitása erősen lecsökken, miközben a 360 K-es állapot intenzívebb lesz, mely szintén a

megnövekedett TiO_x réteg jelenlétre utal. A fentiekből megállapítható, hogy a Rh-TiO_x-Rh szendvicsszerkezet már csak részben áll fenn. Az eredmények arra utalnak, hogy a TiO_x réteg felszíni vándorlásának aktiválási gátja még ezen az alacsony hőmérsékleten is már biztosított. A Rh és a TiO_x rétegek közötti helycsere folyamatának hajtóereje az erős Rh–Rh kötések kialakulása. Magasabb párologtatási hőmérsékleteken (305 K és 345 K) a deszorpciós spektrumok lefutása nem változik, csak az intenzitásuk csökken, ami szintén a Rh és a TiO_x réteg közötti helycsere folyamatának tulajdonítható.

A Rh-TiO_x felületre 330 K-en leválasztott 0,4 MR Rh-ról, 20 L CO-os telítés (T_{ads}=330 K) után, nem lehetett CO deszorpciót kimutatni. Ennek kicsit ellentmondanak a korábbi LEIS[31] mérések, melyekből tudjuk, hogy található még Rh a legfelső felületi rétegben is egészen 650 K-ig. Ez azt jelzi, hogy magasabb hőmérsékleten vannak olyan felszíni szerkezetek[98], amelyeknél a Rh és a TiO_x közötti helycsere sokkal nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a 230 és 265 K között megfigyelt folyamatnál.

A CO titrálásos kísérletek alapján kijelenthető, hogy a Rh-TiO_x-Rh szendvicszerkezet 230-330 K között egy alacsony energiával járó szerkezeti átalakuláson megy keresztül, melynek végén egy Rh-TiO_x rendszer keletkezik. Ez a folyamat azonban a CO-dal telített 230 K-es esetnél hiányzik/nem megy végbe. Ezt egyrészt az alig detektálható λ3-állapot is jelzi. Másrészt a CO deszorpciós spektrum lefutása és teljes deszorbeálódott CO mennyisége közel megegyezik a TiO_2 (110) egykristályon létrehozott azonos borítottságú Rh-nál tapasztaltakkal. Fontos megemlíteni, hogy a hőmérséklet programozott deszorpciós mérés alatt a TiO_x nem dekorálja a Rh részecskéket, miközben a 10./A ábrán bemutatott mérésekből látszik, hogy már a 265 K-es esetben is csökkent a felületi Rh atomok mennyisége. Ennek oka, hogy a felszíni Rh atomok és a CO molekulák között kialakult kémiai kötés meggátolja az enkapszulációt és a Rh-Rh kötések kialakulását. Ez a jelenség felhívja a figyelmet arra, hogy az adszorbátumok jelenléte erősen befolyásolja a vékonyrétegek szerkezeti átrendeződését az elemi lépések módosításával.

Összefoglalva elmondható, hogy 230 K-en létrehozott Rh-TiO_x-Rh MOM szerkezet stabil és nagy aktivitást mutat a CO adszorpció irányába 230 K adszorpciós hőmérsékleten. Enyhén növelve a párologtatási hőmérsékletet (35 K) a teljes CO felvétel közel a felére csökken, mely az utólag ráadott Rh részecskék enkapszulációjára utal. Ezt a folyamatot szintén jelzi még a Tp=360 K-nél megjelenő CO-deszorpciós állapot, mely a CO-TiO_x kölcsönhatásnak tulajdonítható. Érdekesség, hogy a CO-dal telített Rh réteg 230 K-en stabil a

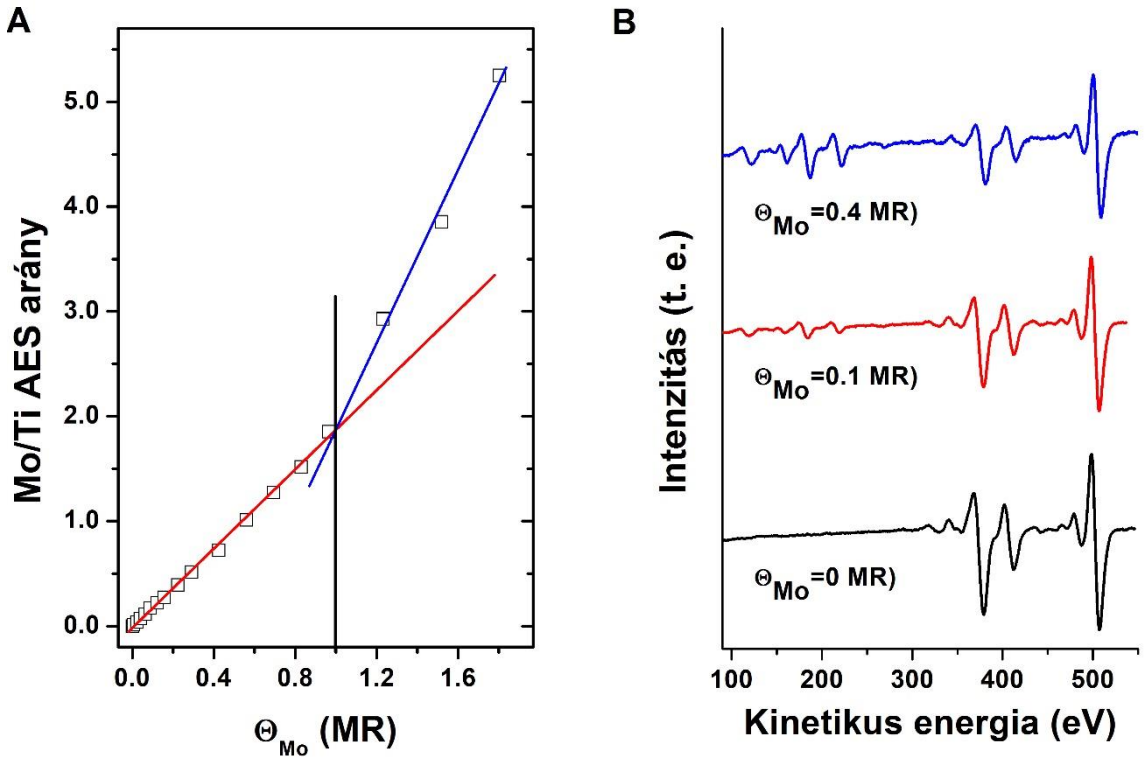
molekuláris CO deszorpciós hőmérsékletéig, ami arra utal, hogy a MOM-szerkezet stabilitása erősen függ az adszorbátumok jelenlététől.

4.3 Molibdén filmen és molibdénnel módosított TiO_2 hordozón létrehozott ródium részecskék diszperzitásának és katalitikus aktivitásának vizsgálata.

Az előző fejezetben láthattuk, hogy az ultravékony TiO_x réteg befolyásolja a Rh katalitikus tulajdonságát. Az irodalomból ismert, hogy a TiO_x-on kívül erre más adalékok és oxidok is képesek. Ilyen például a Mo és MoO_x-ok, melyek promotáló hatásáról már számos tanulmány készült[85, 86], azonban a jól kontrolált rendszereken végzett modelltanulmányok ritkák. Ebben a fejezetben a Mo, MoO_x és a MoO_x-TiO_x vegyes oxidok katalitikus aktivitásnövelő hatását tanulmányoztam. A kísérletek során a Mo és Rh párologtatása legtöbb esetben szobahőmérsékleten történt, ahol ettől eltér, ott feltüntettem a pontos hőmérsékletet.

4.3.1 A közel sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristályon létrehozott molibdén részecskék jellemzése

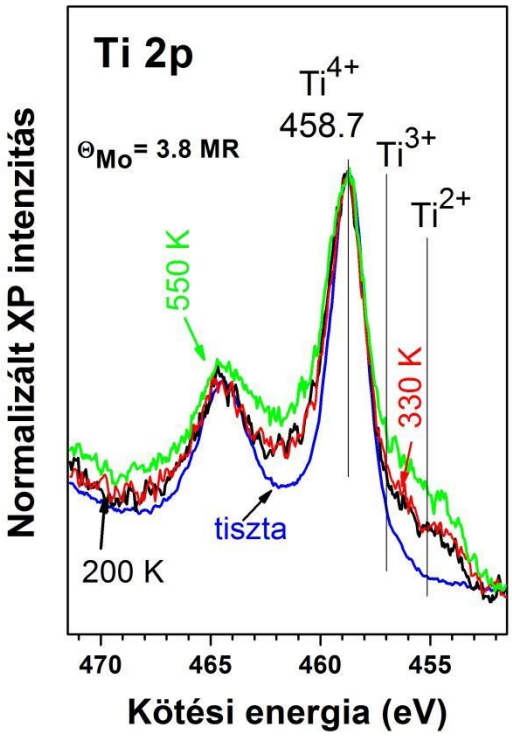
A modellkatalizátorok tanulmányozásánál itt is a „bottom up” stratégiát követtem, vagyis először a TiO_2 (110) egykristály Mo felvételét, növekedési mechanizmusát és a köztük kialakuló kölcsönhatást vizsgáltam meg.



11. ábra (A) A Mo/Ti AES arány változása a Mo borítottságának függvényében TiO_2 egykristály felületén. (B) AES spektrum első deriváltja eltérő Mo borítottságoknál.

A kísérlet során szisztematikusan növeltem a Mo borítottságát és nyomon követtem a Mo és Ti AES jelek intenzitásának változását. A 11./A. ábrán jól látható, hogy 1 MR borítottságnál egy éles törés figyelhető meg, ami arra utal, hogy a Mo film képződése során először az első réteg épül ki és csak ezután kezdődik a következő réteg kialakulása.

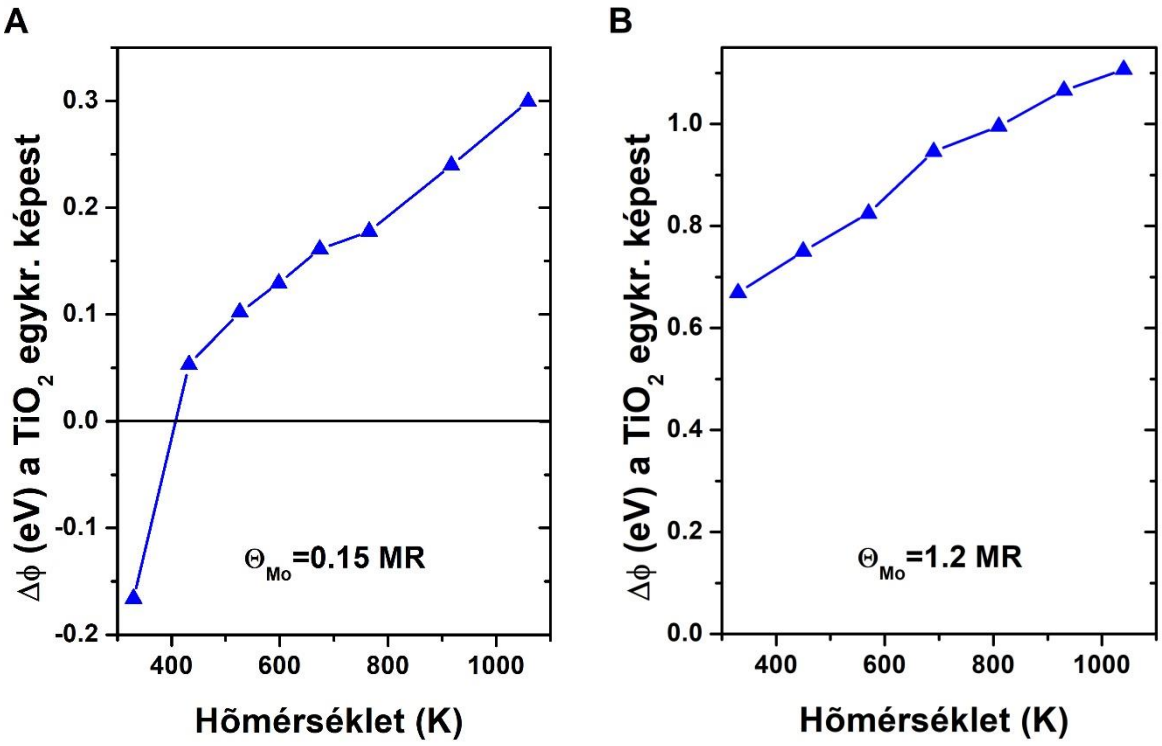
Ismert, hogy a Mo már szobahőmérsékleten reakcióba lép a TiO_2 oxigénjével. Erre utalnak a kutatócsoportunkban végzett XPS eredmények is[96], melyek azt mutatják, hogy a Mo felvitele után a Ti oxidációs száma csökken és a Mo oxidációs száma pedig nő (12. ábra).



12.ábra A 3,8 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály Ti 2p XPS spektruma eltérő hőmérséklet mellett. A Mo párologtatási hőmérséklete 200 K és 330 K[96].

A rendelkezésemre álló mérési módszerek közül az AES-sel is lehetne a Mo oxidációs szám változását követni[99], azonban hiába módosítottam a mérési paramétereket, nem sikerült a szükséges felbontást elérnem, emiatt a lejátszódó redoxi reakciót a kilépési munka változással tanulmányoztam. A vizsgálatához először 0,15 MR Mo-t párologtattam a TiO_2 (110) egykristály felületére és vizsgáltam a lépcsőzetes befűtések hatására bekövetkező WF változásokat. A 13./A ábrán, látható hogy a kezdeti -0,17 eV-os érték a hőmérséklet növelésével folyamatosan nő és 1000 K-nél eléri a 0,3 eV-os maximális értéket. Növelve a

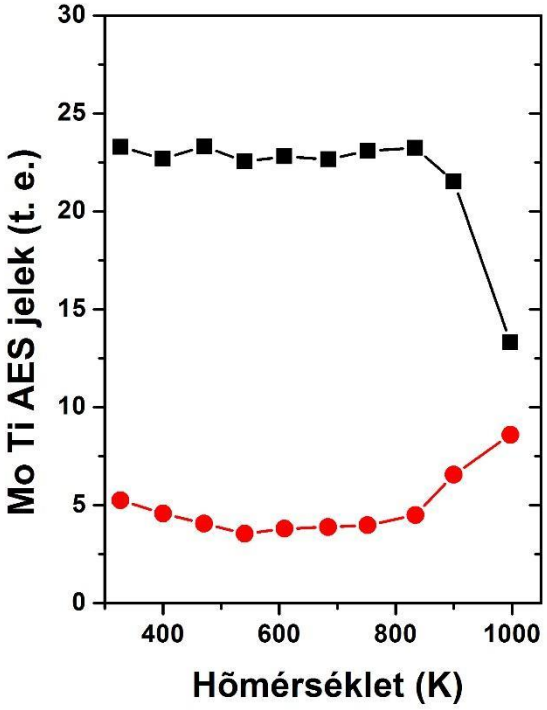
Mo borítottságát 1,2 MR-re a kezdeti ~0,7 eV-os érték az 1000 K-es hőkezelés hatására 1,1 eV-ra nőtt, miközben az O/Mo AES arány 1,7-re módosult. Összehasonlításképpen a közel sztöchiometrikus TiO_2-ban ez az arány 1,5. A kilépés munka és a felületen lévő O atomok mennyiségének növekedése egyértelműen jelzi a Mo film oxidációját. Az oxidációhoz szükséges O atomok nagy valószínűséggel a TiO_2-ból származnak. Szembetűnő, hogy szobahőmérsékleten a WF értéke alacsony Mo borítottságnál csökken, míg Θ_{Mo}=1,2 MR-nél nő a TiO_2-hoz képest. Finomítva a Mo borítottságát azt tapasztaltam, hogy létezik egy küszöbérték, esetemben Θ_{Mo}=~0,2 MR, mely alatt a Mo oxidációja nem figyelhető meg szobahőmérsékleten.



13.ábra (A) A 0,15 MR és az (B) 1,2 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felület relatív kilépési munka változása a hőmérséklet függvényében.

Az irodalomból ismert, hogy a $Mo(CO)_6$ lebontását követő 853 K-es levegőn történő hőkezelés hatására egy sztöchiometrikus $Ti_{1-x}Mo_xO_2$ (x<0,1) felület alakult ki[100], ami Mo^{4+}-ionok jelenlétére utal. Noha a Ti^{4+}-ionok és Mo^{4+}-ionok közötti helycseréhez hőkezelésre van szükség[101], a Mo-nel borított TiO_2 (110) minta WF változása azt mutatja, hogy ez bizonyos mértékig már 420 K-en is megtörténik. Ennek megfelelően a hordozó felületi összetétele lépcsőzetes hevítés közben (13./A ábra) $Ti_{1-x}Mo_xO_2$-ként összegképlettel írható le azzal a

megjegyzéssel, hogy az x növekszik a fűtési folyamat során. Ezt az elképzelést az AES méréseim is alátámasztják melynek eredményei a 14. ábrán láthatóak. A kezdeti Mo jel intenzitása 1000 K-es fűtés hatására lecsökken, mely szintén a Mo diffundálásával magyarázható. Figyelembe véve a WF növekedését és az AES eredményeket ésszerű feltételezni, hogy sztöchiometrikus $Ti_{1-x}Mo_xO_2$ alakul ki a felszínhez közel az esetemben is.

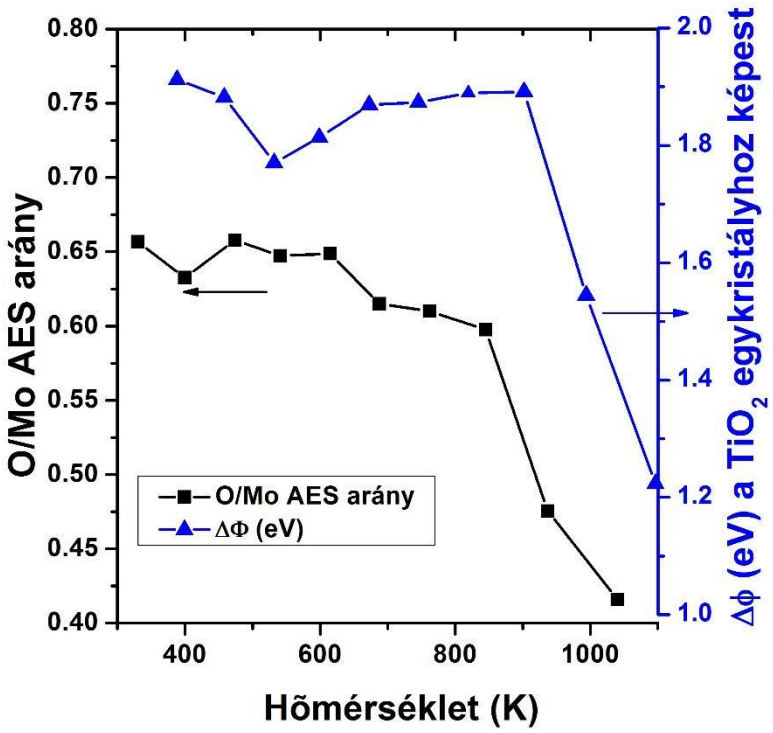


14. ábra Mo és Ti AES jelek intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében 1 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felületen.

4.3.2 Molibdénoxid filmek előállítása

Ahhoz, hogy elkerüljem a vegyes oxid képződését a felületen, egy ~20 MR vastag molibdén réteget hoztam létre a közel sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristály felületén. Nyilvánvaló, hogy a fém és a hordozó határfelületén az oxidáció ismét végbemegy, de a réteg vastagságának köszönhetően a Mo film felső rétegére már nincs hatása az egykristálynak. A rendszer előnye, hogy az alkalmazott oxidációs kezelésektől függően különböző összetételű molibdén oxidokat tudok előállítani. A Mo filmeket 20 percen át, folytonos $1x10^{-6}$ mbar O_2 áramban, 650, illetve 1000 K-en tartottam/oxidáltam, melynek végén 1,9 illetve 1,2 eV-os WF növekedést tapasztaltam a közel sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristályhoz képest. Az első

esetben ez növekmény egy 6,3-6,8 eV abszolút értéknek felel meg, mely közel azonos a MoO_3 kilépési munkájával, ami 6,85 eV[102] és 7,0 eV[103]. Az 1000 K-es esetnél ez az értéke 5,6-6,1 eV körüli, mely a MoO_2-nak felel meg[81, 104].



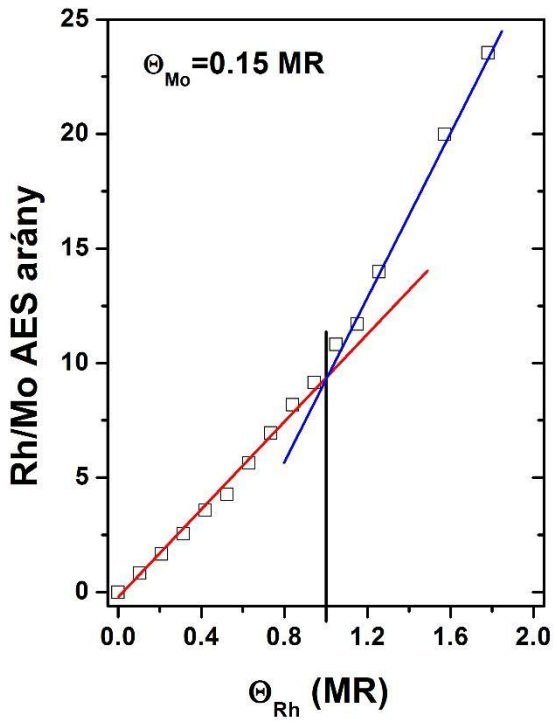
15. ábra (A) Az O/Mo arány és a (B) a relatív kilépési munka változása a hőmérséklet függvényében.

A CO-TPD mérések során a kapott eredmények pontos kiértékeléséhez fontos ismerni a hordozó hőstabilitását. Ennek kivizsgáláshoz az oxidokat 1000 K-ig fűtöttem és követtem a réteg változását AES és WF méréssel. Az 1000 K-en előállított oxid a várakozásnak megfelelően stabilnak bizonyult, azonban a 650 K-es esetben jelentős szerkezeti változásokat tapasztaltam. A 15. ábrán látható, hogy a lépcsőzetes fűtés hatására először egy enyhe csökkenés, majd egy ezt követően hasonló mértékű emelkedés figyelhető meg a WF változásában. A csökkenés a háttérből felvett gáz deszorpciójával, míg a 480 K feletti növekedés a vákuumkamrában jelenlévő víz által okozott felületi oxidációval magyarázható. A csökkenést alátámasztja a kontroll TPD vizsgálat is, mely Tp=500 K-nél kis mennyiségű víz deszorpciót mutatott, egy 30 perces háttér gáz adszorpciót követően. Az enyhén csökkenő O/Mo AES arány arra utal, hogy az oxid összetétele alig változik 850 K-ig, azonban efelett az AES arány és a WF értéke is erősen lecsökken, jelezve az oxigénatomok eltűnését a felszíni

és a felszínhez közeli a rétegből. A nagymértékű változást okozhatja egyrészt a MoO_3 szublimációja[80], amit próbáltam TPD mérésekkel is igazolni, de az m/z=128 jelnél nem tapasztaltam deszorpciót, ennek ellenére nem lehet kizárni. Másrészt a MoO_3 széteshet Mo-fémre és MoO_2-ra[105], ezáltal az oxigénatomok képesek a felszínről a tömbi fázisba vándorolni.

4.3.3 A vegyes oxidra leválasztott Rh részecskék jellemzése

A hordozókra felvitt fém részecskék diszperzitása kiemelkedően fontos a katalízisben. Az általam használt tiszta TiO_2 egykristály felületén a Rh réteg ~0,35 MR borítottságig 2D szerint nő, majd e felett 3D szigetek képződnek (Volmer-Weber folyamat). A kutatócsoport által végzett korábbi kísérletekből már ismert, hogy a 2,3 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felületén a Rh film kialakulása rétegről-rétegre (Frank-van der Merwe) történik 300 K-en[62].

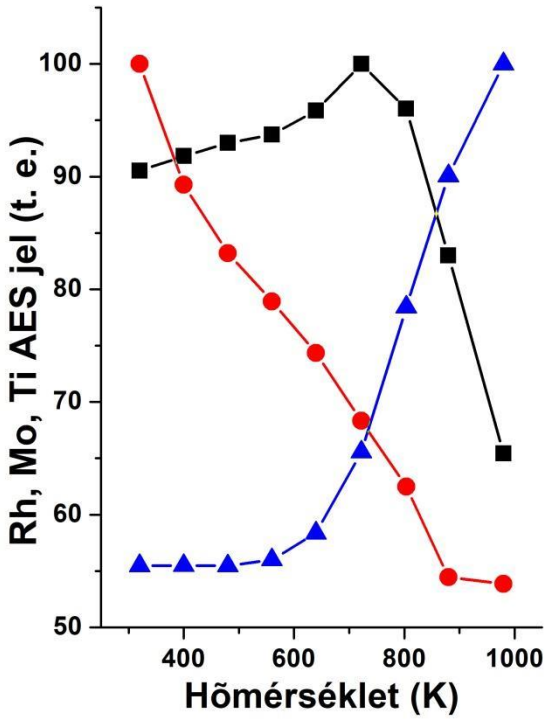


16. ábra A Rh/Mo arány változása a Rh borítottság függvényében az 1000 K-en hőkezelt 0,15 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felületén.

Figyelembe véve, hogy a Mo részecskék ezen a hőmérsékleten csak részben oxidálódnak el a hordozó által, felmerült a kérdés, hogy a hőkezelés hatására kialakult vegyes oxid ($Ti_{1-x}Mo_xO_2$) felületén is hasonló növekedési mechanizmus figyelhető e meg.

Ennek kivizsgálásához az 4.3.1. fejezetben létrehozott 0,15 MR Mo-t tartalmazó vegyes oxid felületén szisztematikusan növeltem a Rh borítottságot és AES-sel követtem a Rh és Mo jelek intenzitásának változását. A 16. ábrán látható, hogy ebben az esetben is, 1 MR Rh lefedettségnél egy éles törés figyelhető meg, mely arra utal, hogy az első réteg teljes kiépülése után kezdődik meg a második rétegé. Növelve a Mo borítottságát 0,4, 1,2, 2,7 MR-re a növekedési mód nem változott.

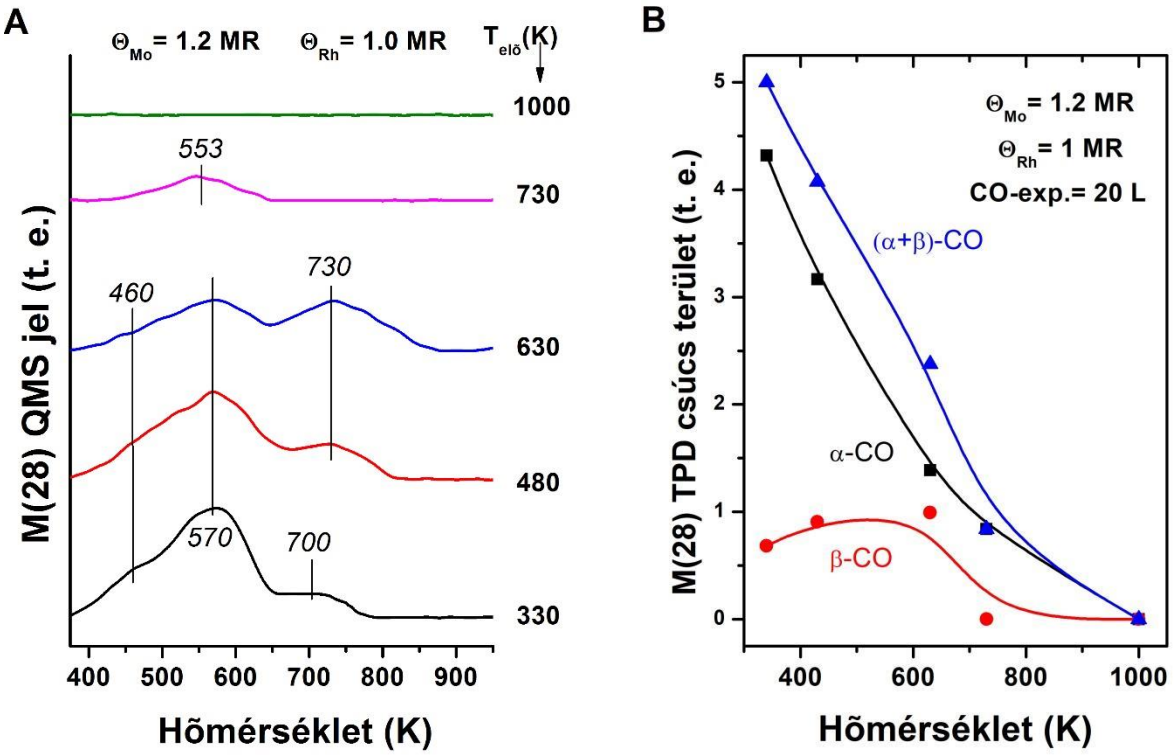
Szintén a kutatócsoport által végzett korábbi LEIS-es mérésekből már ismert, hogy az 1,2 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felületén létrehozott 1 MR Rh hőkezelés hatására teljesen enkapszulálódik már 650 K-en[96], azonban az irodalomból ismert, hogy a dekoráció mértéke függ az oxid redukáltságától. Mivel az általam használt TiO_2 eltérő redukáltsággal rendelkezik, megismételtem az enkapszulációs kísérletet, annyi változtatással, hogy a folyamatot AES-sel követtem (17. ábra). Igaz, ez a módszer a felső ~3 atomi rétegről ad információt, szemben a LEIS-sel, mely csak a legfelső rétegről, de az enkapszuláció jellemzéséhez pont ez a mélységi analízis adhat plusz információt. A 17. ábrán látható, hogy 720 K-ig a Rh jel körülbelül 30%-kal csökkent, míg a Mo- és Ti-jelek enyhén növekedtek, ami a Rh részecskék enkapszulációjával magyarázható a MoO_x és TiO_x spécieszek által. A hőmérséklet emelésével a Rh jel további csökkenése figyelhető meg, amit az enkapszuláció mellett már a Rh részecskék aggregációja is okozhatja. 720 K-től a Mo jel változásában egy erőteljesen csökkenés figyelhető meg, melynek lehetséges okai megegyezik a Rh-mentes résznél említettel. A fenti csökkenésekből következik, hogy a Ti AES jele nő. Fontos kiemelni, hogy a Mo jel a fűtés hatására egyből növekszik, míg a Ti jel 500 K-ig stabil, ami arra utal, hogy az oxidálás során képződött MoO_x spécieszek mozgékonyabbak a TiO_x-nál.



17. ábra Mo, Rh és Ti AES jelek intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében, az előzetesen 1,2 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristályra párologtatott 1 MR Rh felületen (■) Mo, (▲) Ti, (●) Rh.

4.3.4 A $Ti_{1-x}Mo_xO_2$-on létrehozott Rh részecskék CO adszorpciós tulajdonságainak vizsgáltata

A 4.1 fejezetből már ismert, hogy a Rh részecskék által megkötött CO disszociációját a TiO_x réteg elősegíti. Az előzetes mérésekből is ismert, hogy Mo eloxidálódik a TiO_2 által és fűtés hatására enkapszulálja a Rh-ot. A CO adszorpciós vizsgálatok során, a 300 K-en létrehozott 1,2 MR Mo tartalmazó $Ti_{1-x}Mo_xO_2$-ra 1 MR Rh-t párologtattam és lépcsőzetes befűtésekkel növeltem a MoO_x-TiO_x borítottságát (18. ábra). A Rh mentes hordozóról, előkezelési hőmérséklettől függetlenül, nem tapasztaltam CO deszorpciót a vizsgált hőmérsékleti tartományban. A Rh-os esetekben az alacsony hőmérsékletű CO deszorpció mellett már szobahőmérsékleten megjelenik egy magas hőmérsékletű állapot is. A Tp=460 és 570 K-nél található csúcsok itt is a Rh által megkötött molekuláris CO deszorpcióhoz rendelhetők, melyek intenzitása az előzetes befűtési hőmérséklet növelésével monoton csökken és 1000 K-nél már a mennyiségük leesik a detektálható szint alá. Ez a folyamat megegyezik a TiO_2-Rh rendszernél tapasztaltakkal.



18. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai előzetesen 1,2 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristályra felvitt 1 MR Rh felületről 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő előkezelési hőmérsékletek mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO és β-CO állapotok mennyiségének változása az előkezelési hőmérsékletek függvényében.

A magasabb állapotú csúcs Tp=700 K-nél egy rekombinatív CO deszorpcióhoz (β-állapot) rendelhető, melynek csúcshőmérséklete a 430 K-es befűtés hatására 730 K-re tolódik el. Az AES mérésekből ismert, hogy a MoO_x mozgékonyabb és hamarabb enkapszulálja a Rh filmet, mint a TiO_x. Ebből kiindulva a szobahőmérsékletű rekombinatív állapot feltehetőleg a MoO_x-Rh határfelület kialakulásának köszönhető. Növelve az előzetes befűtés hőmérsékletétet 630 K-re ez a csúcs kiszélesedik, asszimetrikussá válik, és „váll” formájában egy új állapot jelenik meg Tp=770 K-nél. A 4.1. fejezetben kapott eredményekkel összehasonlítva látható, hogy ez az állapot megegyezik a TiO_x-Rh határfelülethez rendelhető γ-CO állapottal. A 730 K-es előzetes befűtés során a 650 K feletti deszorpciós állapotok teljesen megszűnnek. A CO deszorpció kvantitatív értékelését a 18./B ábra mutatja. Jól látható, hogy a teljes CO felvétel a hőmérséklet emelésével folyamatosan csökken és a β-CO állapot már 330 K hőmérsékleten kialakul és mennyisége közel változatlan marad 630 K-es előkezelési hőmérsékletig.

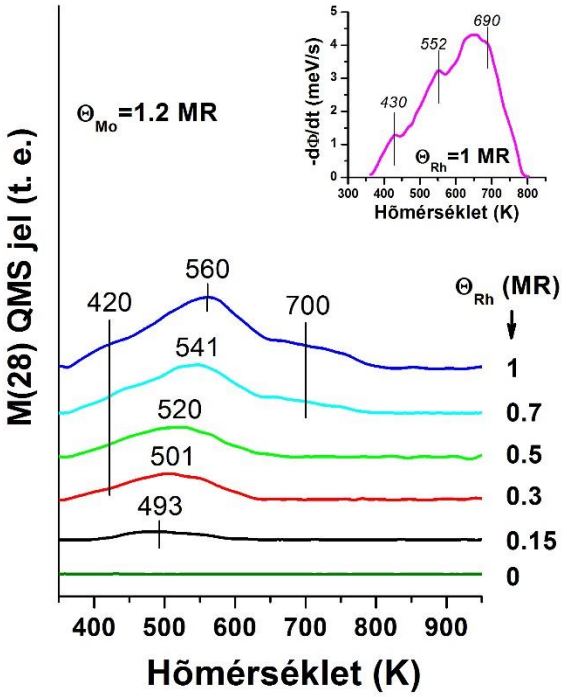
Figyelembe véve a 18. ábrán bemutatott rekombinatív CO állapotok deszorpciós csúcshőmérsékleteit, ésszerű feltételezni, hogy az 500 K befűtési hőmérséklet alatt a $Ti_{1-x}Mo_xO_2$ vegyes oxidból többnyire a MoO_x vándorol az Rh-ra. Fontos szempont, hogy a rekombinatív CO deszorpció alacsonyabb deszorpciós csúcshőmérsékleten történik MoO_x jelenlétében (700 K, 18./A ábra), mint TiO_x (765 K, 4./A ábra) hatására, vagyis katalitikus reakcióban az O és C atomok rekombinációjához alacsonyabb aktiválási energia szükséges, lehetővé téve a nagyobb reakciósebességet.

A kísérletet megismételtem ugyanilyen összetétellel úgy is, hogy a Rh felvitele előtt a $Ti_{1-x}Mo_xO_2$-ot egy 1000 K-es hőkezelésnek tettem ki. A kapott deszorpciós spektrumok lefutása és a csúcsok pozíciója változatlan maradt, csak az intenzitásuk csökkent ~15%-kal az előző esetben tapasztaltakhoz képest. Érdemes megemlíteni, hogy az 1000 K-es felfűtés hatására a Rh-mentes vegyes oxid kilépési munkája a +0,7 eV-ról 1,1 eV-ra módosult. A fenti két megfigyelésből következik, hogy Mo oxidációs számának növelésével ($x \leq 2$) az enkapszuláció mértéke nő, de réteg promotáló hatása nem változik ilyen borítottság mellett.

Ahhoz, hogy megbizonyosodjak arról, hogy nem elég a MoO_x jelenléte a rekombinatív állapot kialakulásához, hanem a Rh részleges enkapszulációja is szükséges, csökkentettem a katalizátor előállítási hőmérsékletét 300 K-ről 200 K-re. XPS mérésekből ismert[96], hogy az 1,2 MR Mo és a TiO_2 egykristály között lezajló redoxireakció eredménye megegyezik mély- illetve szobahőmérsékleten, azonban a rekombinatív állapot a 200 K-es esetben nem jelenik meg. Fontos megemlíteni, hogy a deszorbeálódott CO mennyisége megegyezik a tiszta TiO_2 (110) egykristályra felvitt 1 MR Rh-nál mérttel, ami arra utal, hogy a Rh minden adszorpciós centruma szabad, vagyis a MoO_x spécieszek nem vándoroltak a Rh felszínére. A kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy nem elég a MoO_x jelenléte, hanem Rh részleges enkapszulációja is szükséges CO disszociációjához.

Ismert, hogy az oxidhordozón létrehozott Rh felületén adszorbeált CO disszociációja csak egy bizonyos fém borítottság felett megy végbe. A jelenség összefügg a fém részecskéken található adszorpciós helyek elérhetőségével, amelyek a nanorészecskék alakjától és méretétől függnek[106]. A CO bomlása olyan klaszteren megy végbe, mely elegendő Rh atomot tartalmaz a molekuláris CO és a képződött C atom megkötéséhez. A geometriai tulajdonság mellett a fémrétegek kémiai reaktivitását meghatározó elektronikus sávszerkezet is függ a részecskéket alkotó atomok számától[107], ami szintén befolyásolja a CO

disszociációját. A klaszterek alakját és méretét elsősorban a párologtatott Rh mennyisége és a fém-hordozó közti kölcsönhatás határozza meg.



19. ábra CO (M28) deszorpciós spektrumai 1,2 MR Mo-nel előzetesen borított TiO_2 egykristály felületről 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő Rh borítottság mellett. Kis ábra: a kilépési munka negatív deriváltja a hőmérséklet függvényében ugyanolyan fűtési sebességgel és fémborítással, mint a legfelső CO deszorpciós spektrum.

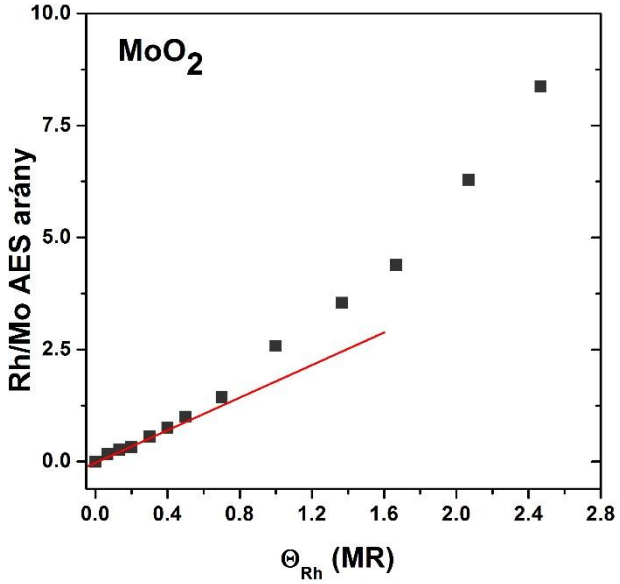
A küszöbérték meghatározásához szisztematikusan növeltem a Rh borítottságát az előzetesen 1,2 MR Mo-nel borított TiO_2 egykristály felületén és CO-dal titráltam az elérhető aktív helyeket, melynek összesített eredménye az 19. ábrán látható. Alacsony Rh borítottságnál két molekuláris állapot jelenik meg Tp=~420 és 490 K-nél és csak 0,5-0,7 MR Rh borítottság között jelenik a meg a β-CO állapot. Összehasonlításként a tiszta TiO_2 egykristályra adagolt Rh-nál ez az érték 0,4-0,5 MR. Az eltérést a Rh növekedési mechanizmusa okozza, hisz ez magában foglalja a fentebb említett kritériumokat. A tiszta TiO_2-on a Rh növekedése ~0,3 MR-ig 2D-s majd e felett 3D-s (Volmer–Weber) míg a Mo-nel adagolt TiO_2-on már rétegről rétegre (Frank–van der Merwe) történik. Megfigyelhető még, hogy a borítottság növelésével az α-állapot csúcs pozíciója a magasabb irányba tolódik el. A

jelenség oka, hogy a klaszterek növekedésével a molekuláris CO-kötés stabilizálódik, emellett 0,5 MR borítottság felett a széles β-CO állapot átlapolódik.

A CO adszorpciót követő felfűtés során lejátszódó felszíni folyamatokat Kelvin szondás méréssel is nyomon követtem. A módszer előnye, hogy az információt csak egy 7x7 mm nagyságú részről kapjuk, ezzel tökéletesen kizárva az esetleges zavaró hatásokat, melyek a TPD mérések során felmerülhetnek. A 19. ábrán, a kis ábrán a WF idő szerinti deriváltja látható a hőmérséklet függvényében az egy 1 MR Rh-os esetben. Fontos hangsúlyoznom, hogy a Kelvin szondás mérések során egy burkoló görbét kapunk, mely tartalmazza a felszínen lejátszódó folyamatokat, mint például a gázok adszorpcióját/deszorpcióját és a minta strukturális változását is. A kapott eredményt a megfelelő TPD spektrummal összevetve (1 MR Mo) látható, hogy a molekuláris és rekombinatív CO deszorpciós csúcsok pozíciói közel megegyeznek, csak intenzitásukban térnek el. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy C és O adatomok nagyobb dipólus momentummal rendelkezik, mint a molekuláris CO.

4.3.5 MoO_x filmen hordozott Rh részecskék jellemzése

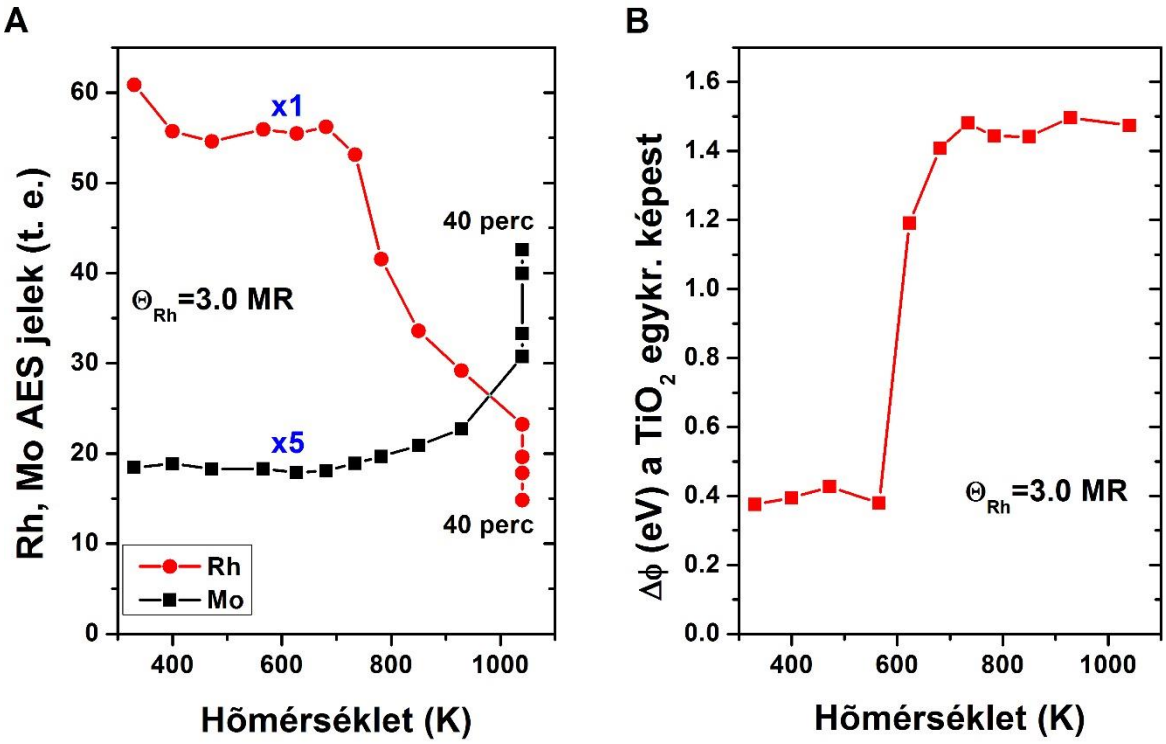
A fenti kísérletekben mindig vegyes oxidokból indultam ki és bár a MoO_x promotáló hatása egyértelmű, de a tiszta MoO_3 és a MoO_2 szerepe még nem tisztázott.



20. ábra A Rh/Mo arány változása a Rh borítottság függvényében a MoO_2 felületén.

Ennek kivizsgálására 20 MR vastag MoO_3 és MoO_2 filmet állítottam elő a 4.3.2. fejezetben bemutatott módon és először megvizsgáltam az oxidok Rh felvételét (20. ábra). A MoO_2-nál, a 16. ábrától eltérően, a 2D-s növekedés csak θ_{Rh}=~0,7 MR-ig figyelhető meg. A MoO_3-os esetben már a kezdeti szakaszban sem tapasztaltam lineáris növekedést.

A következő kísérletben a hordozó és a Rh részecskék között a hőkezelés hatására lejátszódó folyamatokat vizsgáltam. Először a tiszta MoO_2-on létrehozott 3 MR Rh „film" enkapszulációját követtem AES-sel és kilépési munka méréssel.

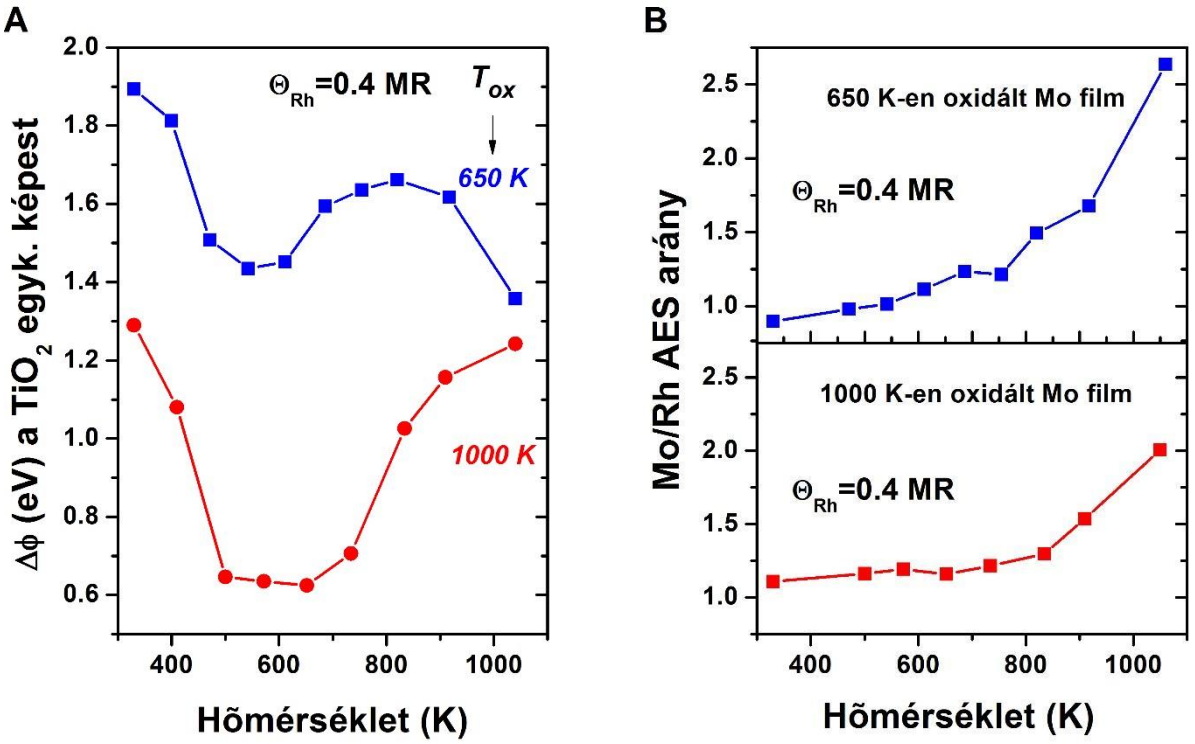


21. ábra (A) Mo, Rh és Ti AES jelek intenzitásának és (B) a relatív kilépési munka változása a hőmérséklet függvényében, 3 MR Rh-mal borított 1000 K-en oxidált Mo film felületen.

A 21./A ábrán látható, hogy a Rh és Mo jelek intenzitása 700 K-ig stabil, azonban efelett a Rh jel erőteljesen csökkenni, míg a Mo jel növekedni kezd. Az AES jelek 700 K feletti egyidejű, de ellentétes irányú változása, azt tükrözi, hogy a molibdén közelebb kerül a felszíni régióhoz. Hasonló éles változás figyelhető meg a WF változásában is (21./B ábra), igaz kicsivel alacsonyabb hőmérsékleten (550-700 K). A kezdeti 0,4 eV-os érték 700 K-re már 1,1 eV-tal növekszik elérve egy maximális abszolút értéket, 5,9-6,4 eV-ot. Az irodalomból ismert, hogy 700 K körül a Mo és a Rh nanorészecskék ötvöződése is

lejátszódhat, azonban figyelembe véve, hogy a Rh-nak és a Mo-nek a kilépési munkája közel azonos (1. táblázat) a fűtés során tapasztalt növekedés csak a Rh MoO_x-dal való enkapszulációjával magyarázható.

A hőmérsékleti tartományokban tapasztalt eltérés, a mérési módszerek felületérzékenységéből adódik. A WF mérés során a legkülső atomirétegről (fém, oxid, adszorbeátum) kapunk információkat, míg az AES mérésekkel a felső 3 atomi rétegről. Ezt figyelembe véve a Rh/Mo AES arány nagy csökkenése 700–1040 K hőmérsékleten (21./A. ábra) jelzi a MoO_x réteg megvastagodását a Rh réteg felett és/vagy a Rh részecskék aggregálódását. Ugyanebben a tartományban a WF értéke viszont változatlan marad, ami állandó felületi összetételre utal.



22. ábra (A) Relatív kilépési munka és (B) a Mo/Rh AES arány változása a hőmérséklet függvényében a CO-dal telített 650 K-en (felső) és 1000 K-en (alsó) oxidált Mo filmen hordozott 0,4 MR Rh felületen.

Alacsonyabb Rh borítottságnál is megvizsgáltam ezt a folyamatot mindkét oxid esetében. A kísérlet során 0,4 MR Rh-ot vittem fel az oxidok felszínére és CO-dal telítettem. A CO telítésre technikai okok miatt volt szükség. Ki kellett cserélni a párologtatóban lévő Rh

forrást és a hosszú tisztítási folyamatok ellenére minimális CO szennyezés mindig került a Rh rétegre, még ilyen kis borítottságnál is. A kontrol TPD mérésekből alapján ismert, hogy a „tiszta” Rh rétegről csak molekuláris CO deszorbeálódik, melynek mennyisége <5%-a a CO-dal telítetthez képest. Ez a mennyiség a CO-TPD méréseket még nem, de a WF méréseket már befolyásolja.

A CO telítést követően a MoO_3-Rh-os esetben a relatív WF csak kis mértékben változott Rh-mentes MoO_3-hoz képest 1,85eV-1,9 eV-ra (22./A. ábra). Figyelembe véve az összetevők WF értekeit ($WF_{Rh+CO} < WF_{MoO3}$) a CO-dal telített Rh-os esetben inkább WF csökkenése volt várható:

Elem	***WF***	***WF átlag***
redukált sztöchiometrikus TiO_2	***4,4-4,9***	***4,65***
Mo	***4,4-5,0***	***4,7***
MoO_2 (mért)	***5,6-6,1***	***5,85***
MoO_3 (mért)	***6,3-6,8***	***6,6***
Rh	***4,9-5,0***	***4,95***
Rh+CO	***6,1-6,3***	***6,2***

1. táblázat: Fémek és oxidok kilépési munkája.

A közel változatlan érték arra utal, hogy már szobahőmérsékleten részben enkapszulálódik a Rh réteg. A hőmérséklet 600 K-ig történő emelésével, jelen esetben is egy WF csökkenés figyelhető meg, mely a háttérből felvett gázok és a Rh által megkötött molekuláris CO deszorpciójához rendelhető. Tovább növelve a hőmérsékletet 820 K-ig 0,2 eV-os WF növekedés figyelhető meg, ami a Rh, magas kilépési munkával rendelkező MoO_x részek általi, enkapszulációjának és a Rh részecskék esetleges aggregálódásának tudható be. Ez összhangban áll a 22./B. ábrával, amely azt mutatja, hogy 540 K felett a Mo/Rh arány növekszik. 820 K felett a WF csökken, ami a fentebb már említett MoO_3 elpárolgásának és diszproporciójának a következménye. A felszíni Mo oxidációs számának csökkenését az O/Mo AES arány csökkenése is alátámasztja, melynek lefutása meglehetősen hasonló a 15. ábrán bemutatotthoz. A 820 K feletti Mo/Rh arány éles növekedése a következő folyamatokat

foglalhatja magába: a Mo és Rh ötvöződése, a Rh részecskék fokozott dekorálása, a Rh részecskék a MoO_x rétegbe történő diffúziója és a Rh részecskék aggregálódása.

A MoO_2-os esetben a telítést követően az ~1,3 eV-os relatív WF növekedést mértem, mely jól korrelál az elvárt értékkel, mivel $WF_{Rh+CO}>WF_{MoO2}$. Az 500 K-es hevítést követően ez az érték 0,65 eV-tal csökkent mely a CO deszorpciójának tudható be. 700 K-től a WF monoton nő és 1040 K-nél eléri +1,2 eV-os maximum értéket. A 650 K és 1000 K hőmérsékleten előállított oxidhordozók viselkedésének különbsége összefüggésben lehet azzal, hogy az utóbbi esetben az 1000 K-es oxidálás követően nincs MoO_3 az oxidrétegben (elpárolgott vagy nem is képződik ezen a hőmérsékleten). A kontrollkísérletek igazolták, hogy az 1000 K hőmérsékleten előállított tiszta oxidréteg, amely felszíni régióban valószínűleg csak MoO_2-t tartalmaz, legalább 1040 K-ig stabil. Emiatt a 22. ábrán 700–1040 K közötti hőmérsékleten megfigyelt WF növekedése a Rh részecskék a MoO_2-ból származó MoO_x részekkel történő enkapszulációjának tulajdonítható be. A fentieket a Mo/Rh arány változása is megerősíti mely a 22./B ábrán látható.

A 4.2.2. fejezetben a kísérletek bizonyították, hogy az adszorbeátum képes meggátolni a Rh dekorálódását a TiO_x által. Ezt a tapasztalatot felhasználva az 550 K-es befűtést követő WF értékekből is lehetséges következtetni az enkapszuláció mértékére. A MoO_3-os esetben a mért értékkel számolva és feltételezve, hogy nincs enkapszuláció a Rh kilépési munkája 3,35±0,25 eV (1), míg a MoO_2-os esetben 4,48±0,25 eV lett (2). A számított értékek igen eltérnek a Rh tényleges WF értékétől (4,95 eV), mely arra utal, hogy a Rh részecskék részlegesen már enkapszulálódnak szobahőmérsékleten, különösen a MoO_3-os esetében.

550 K-en: $$WF_{Rh}=(WF_{TiO2}+0,65-WF_{MoO3}x\theta_{Mo})/\theta_{Rh}\rightarrow(4,65+1,43-6,6x0,6)/0,4$$

$$WF_{Rh}=3,35\pm0,25\ eV \qquad (1)$$

550 K-en: $$WF_{Rh}=(WF_{TiO2}+0,65-WF_{MoO2}x\theta_{Mo})/\theta_{Rh}\rightarrow(4,65+0,65-5,85x0,6)/0,4$$

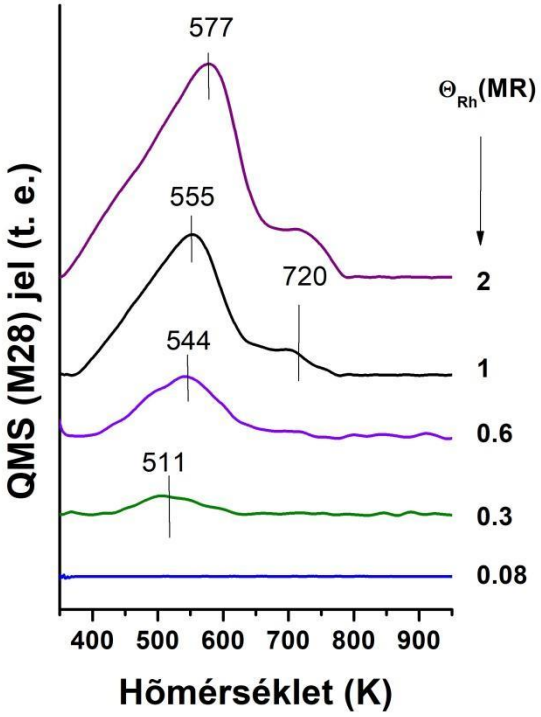
$$WF_{Rh}=4,48\pm0,25\ eV \qquad (2)$$

Érdemes megjegyezni, hogy a két Rh-mal borított oxidréteg között jelentős WF különbség figyelhető meg (~1 eV) ~700 K-ig, ami főleg a MoO_3 és MoO_2 közti WF különbségnek tudható be. Tovább növelve a hőmérséklet ez a különbség fokozatosan csökken és 1040 K-es fűtés hatására e két érték közel azonos lesz (1,3 és 1,2 eV), valamint nagyon

hasonló értéket kaptunk a Rh-mentes MoO_3 film esetén is (1,2 eV 1040 K hőmérsékleten 15. ábra. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a felületi összetétel mindhárom esetben hasonló és közel áll a MoO_2-hoz.

4.3.6 MoO_2 és MoO_3-on létrehozott Rh-részecskék CO adszorpciós vizsgálata

A MoO_2 és MoO_3-okon létrehozott Rh részecskék felületkémiai tulajdonságát CO titrálással vizsgáltam meg. A szobahőmérsékleten képződő β-CO állapothoz szükséges Rh mennyiséget a vegyes oxidnál bemutatott módon határoztam meg. A MoO_2-os vizsgálatok eredményei a 23. ábrán láthatók.



23. ábra CO (M28) deszorpciós spektrumai az 1000 K-en oxidált Mo filmről 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő Rh borítottság mellett.

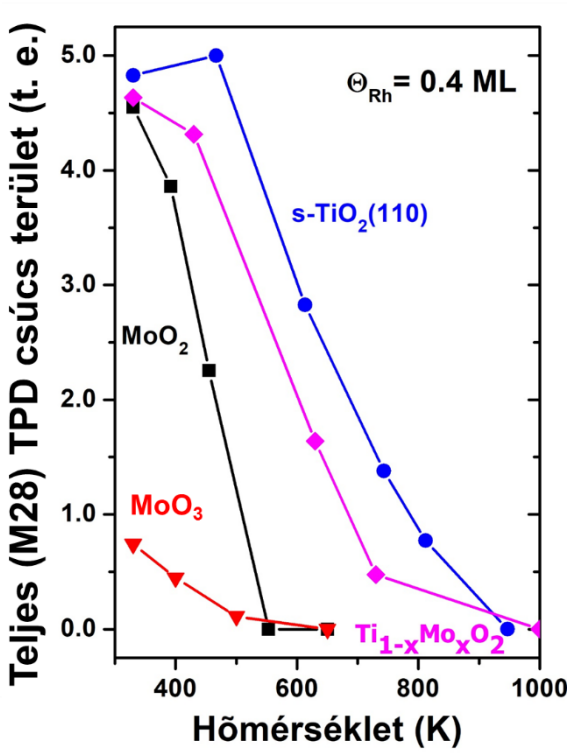
A molekuláris állapot 0,08-0,3 MR borítottság között jelenik meg. A Rh növelésével nő az α-állapot mennyisége és a csúcshőmérséklet a magasabb hőmérséklet felé tolódik el, stabilizálódik a kötés. Θ_{Rh}=0,3 MR felett a csúcs kiszélesedik és megjelenik a 470 K-es állapot is. A β-állapot, a vegyes oxidtól eltérően, 0,7-1 MR között jelenik meg. A MoO_3-os esetben is próbáltam meghatározni ezt az értéket, azonban még 2 MR Rh borítottságnál is csak molekuláris CO deszorpciót figyeltem meg. Ez arra utal, hogy a 650 K-en előállítatott

MoO_x filmek az erőteljes enkapszuláció miatt gátolják a CO disszociációját alacsony Rh borítottságnál. Ez az állítás összecseng a korábbi eredményekkel, miszerint csak korlátozott mennyiségű MoO_x alkalmas a platinafémek által katalizált szénmonoxid hidrogénezési reakciók elősegítésére, mivel bizonyos mennyiség felett erősen elnyomja a CO adszorpcióját[85, 93].

Fentebb láthattuk, hogy a TiO_2, $Ti_{1-x}Mo_xO_2$, MoO_3 és MoO_2 eltérő mértékben enkapszulálják a Rh részecskéket egy adott hőmérsékleten. Az AES és a WF méréseken túl a dekorációs folyamat könnyen vizsgálható CO titrálással is, mellyel egyszerűen kimutatható a szabad adszorpciós centrumok mennyisége. A kísérlet során alacsony Rh borítottságot (0,4 MR) alkalmaztam, hogy a fém növekedése 2D-s legyen még a TiO_2 esetében is és hogy elkerüljem a CO disszociációját szobahőmérsékleten. A 24. ábra összegezi a kapott eredményeket, ahol a CO deszorpciós spektrumok területeit ábrázoltam az előkezelési hőmérséklet függvényében. Az eredményekből megállapítható, hogy a Mo oxidációs számának növelésével csökken a deszorbeálódó CO mennyisége, vagyis csökken a Rh-on elérhető aktív helyek száma, azaz növekszik a felületen mérhető oxid koncentrációja. Továbbá kijelenthető, hogy MoO_x filmek esetében az enkapszuláció már 650 K-ig befejeződik, mely elsőre ellentmond a WF mérési eredményeivel (21./B ábra). Bár a MoO_2 által hordozott 3 MR vastag Rh réteg WF értéke 560 K-ig alig változik, azonban az alacsony felületi dipólusmomentummal rendelkező MoO_x részek diffúziója a fém felületére nem zárható ki még ebben az esetben sem. Ezt részben alátámasztja az M.T. Greiner és munkatársai által közölt eredmények, miszerint a WF értéke függ a MoO_x réteg vastagságától, minél vékonyabb annál alacsonyabb a WF[102] értéke. A 22./A. ábra alsó görbéjén a 600 K-ig történő WF csökkenést a CO és egyéb háttérgázok (H_2, H_2O) deszorpciójával indokoltam, de az alacsony felületi dipólusmomentumú MoO_x részek diffúziója a Rh részecskékre is elképzelhető, mint kísérő folyamat. Igaz a 22./B ábrán bemutatott Mo/Rh arány enyhe növekedése 600 K-ig alátámasztaná a fenti feltételezést, de változás mértéke a mérési módszer hibahatárán belül van. A WF és a Mo/Rh AES arányok 600 K feletti változása jelentős szerkezeti változásokra utal, melyeknek nincs további hatása az enkapszulált Rh részecskék CO-dal szembeni reakcióképességére. Valószínűleg 600 K felett már csak a meglévő réteg vastagodik és rendezettebbé válik.

Szembetűnő, hogy a 650 K-en előállított hordozó esetén a szobahőmérsékleten deszorbeálódott CO mennyisége ~1/5-e a másik három katalizátorhoz képest, ami jelentős

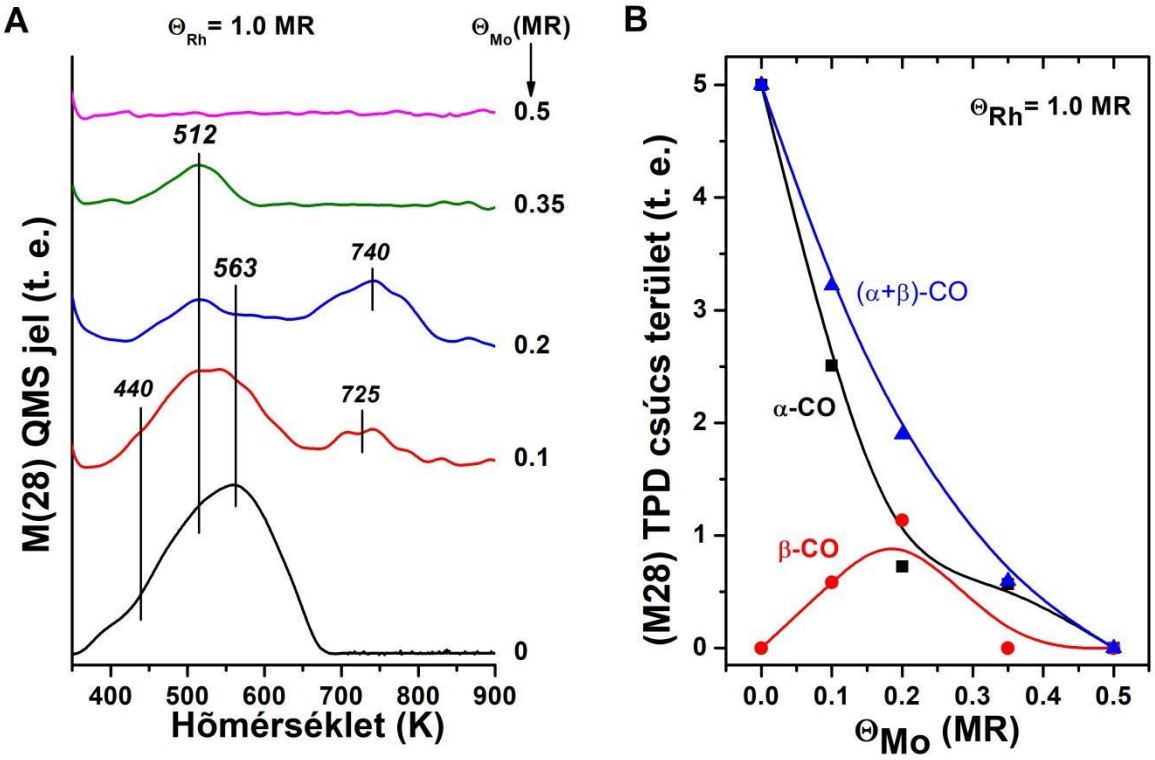
enkapszulációra utal már szobahőmérsékleten, mely egybeesik a kilépési munka mérésnél tett következtetéssel. Az enkapszuláció egyik hajtóereje a rendszer felületi szabadenergiájának a csökkenése. A nagy felületi energiájú fémek felületén jellemzően alacsony felületi energiájú oxidokból felépülő rétegek alakulnak ki. A Rh felületi szabad energiája 2,83 J/m^2, míg a MoO_2-é 1,28 J/m^2, mely nagyságrenddel nagyobb, mint a MoO_3-é (0,05–0,07 J/m^2)[108]. Ezek az adatok harmonizálnak azzal a megfigyeléssel, hogy a MoO_3-on hordozott Rh részecskék jóval nagyobb mértékben enkapszulálódnak (24. ábra). A termodinamikai hajtóerőn kívül a fém- és az oxigénionok felületi diffúziója szintén szerepet játszik, és befolyásolja az enkapszuláció mértékét egy adott hőmérsékleten. Esetünkben az enkapszuláció során az oxigén- és a molibdén ionok egyidejűleg vándorolnak a felszínre. Ezt bizonyítja, hogy a CO-dal telített, részlegesen dekorált Rh felületről nem tapasztaltunk CO_2 deszorpciót.



24. ábra A deszorbeálódó CO mennyisége az előkezelési hőmérséklet függvényében a 0,4 MR Rh-mal borított TiO_2, $Ti_{1-x}Mo_xO_2$, MoO_3 és MoO_2 felületeken.

4.3.7 TiO_2-on létrehozott Rh részecskékre adagolt Mo és MoO_x hatása

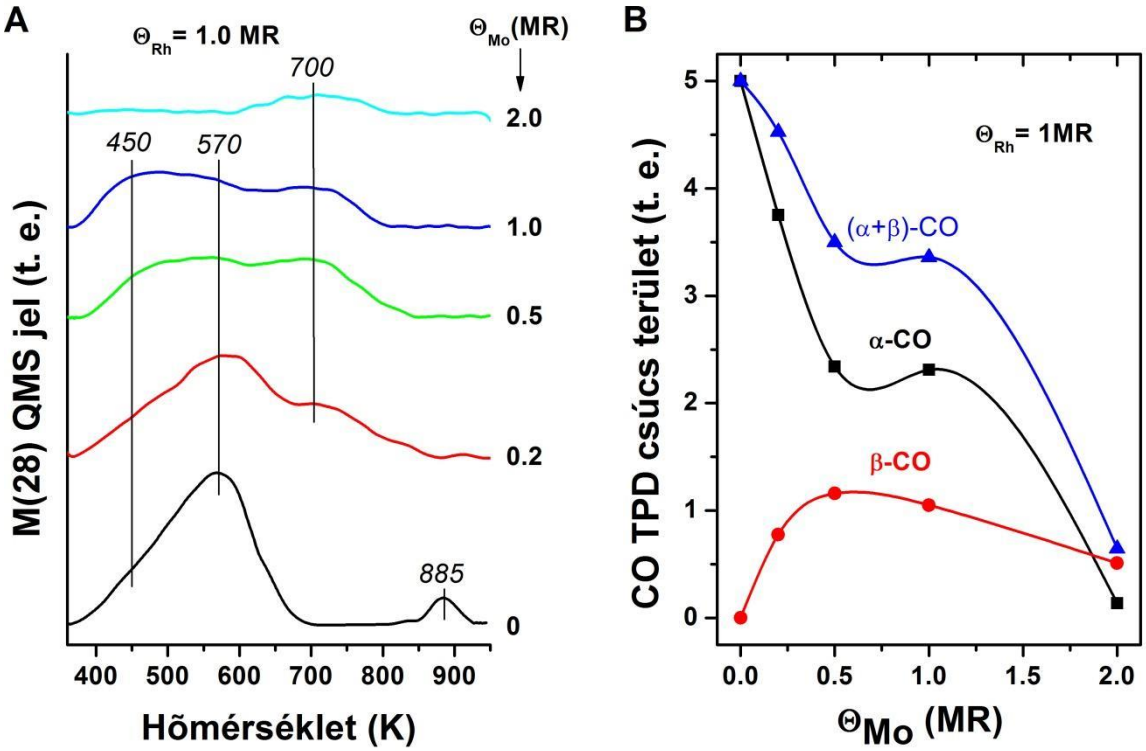
Az előző kísérletekben a Rh-MoO_x határfelületet mindig enkapszulációval állítottam elő. Az alábbi fejezetben azt ismertetem, hogy az utólag felvitt Mo és MoO_x-ok hogyan befolyásolják a Rh CO adszorpciós tulajdonságát. A kísérlet során különböző Mo borítottságot állítottam elő az 1 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristály felületén és a CO adszorpció előtt a Mo réteget O_2 áramban 650 és 1000 K-en eloxidáltam. Sajnos az 1000 K-es esetben, az O_2 jelenléte ellenére, a TiO_2 enkapszulálta a Rh részecskéket, így ennek a MoO_2 promotáló tulajdonságát nem tudtam megvizsgálni. A 650 K-es esetben a Ti AES jel intenzitása nem változott az oxidáció során. A 25. ábra a CO telítést követő deszorpciós spektrumokat mutatja be. Látható, hogy a 0,1 MR Mo borítottságnál az α-CO állapot lecsökken és egy új állapot jelenik meg Tp=725 K-nél a Mo-mentes esethez képest. 0,2 MR Mo borítottságnál az α-állapot tovább csökken, a β-állapot erősödik és csúcs hőmérséklete 740 K-re tolódott.



25. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai az 1 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristályról 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő MoOx (650 K-es oxidáció) borítottság mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO és β-CO állapotok mennyiségének változása a Mo borítottság függvényében.

Tovább növelve a Mo lefedettséget a β-állapot eltűnik, ám az α-állapot még 512 K-nél is detektálható; 0,5 MR borítottságnál azonban már az is a detektálási szint alá csökken. STM mérések igazolták, hogy a TiO_2 egykristályon lévő Rh részecskék mérete és alakja nem változik 700 K-ig[109], azonban ezt a Mo-es esetben nem lehet kizárni. A CO-deszorpciós kísérletekben a részecskeméret változásának meghatározása nem egyszerű, mivel különböző CO adszorpciós állapotok alakulnak ki, amelyek felületigényei eltérőek a Rh-on. Az 25./B alapján a Mo lefedettség függvényében az összes deszorbeálódott CO közel lineárisan változik. Ez arra enged következtetni, hogy a Rh klaszterek mérete nem változik lényegesen a felületi MoO_x jelenlétében. A 25. ábrán szintén látható, hogy a disszociatív β-állapot mennyisége a MoO_x lefedettség növelésével egy maximum értéken halad át, mely összhangban van Rh-MoO_x határfelületek mennyiségi változásával. A Mo borítottság növelésével a MoO_x részecskék nagyobb szigetekké olvadnak/állnak össze, ezáltal jelentősen csökken az aktív Rh-MoO_x határfelületek száma. Θ_{Mo}=0,35 MR-nél a β-CO koncentrációja a TDS kimutatási határérték alá esik, azonban ez az állapot nem egyezik meg a teljes enkapszulációval, és még maradnak szabad Rh felületek melyeken a CO molekulárisan megkötődik.

A kísérletet megismételtem az oxidációs lépés kihagyásával. A 26./A ábrán látható, hogy a Mo mennyiségének növelésével a T_p=570 K-es állapot erősen lecsökken, míg a Tp=450 K-nél lévő szinte érintetlen maradt. Érdekesség, hogy a Mo-mentes esetben megjelent egy magas hőmérsékletű állapot (γ-CO) Tp=885 K-nél, mely a Rh-TiO_2 interfészhez rendelhető[62] és aminek a mennyisége 0,2 MR Mo lefedettségnél erősen lecsökken. Figyelemre méltó, hogy a β-CO állapot Tp=700 K-nél, a Mo-nel borított Rh részecskéken is megjelenik, és még Θ_{Mo}=2,0 MR-nél is kimutatható. A borítottság növelésével a deszorbeálódott rekombinatív CO mennyiség egy maximum értéket ér el Θ_{Mo}=0,5 MR-nél (26./B. ábra), ami arra utal, hogy a C és O atomok rekombinációja a molibdén-ródium felületén megy végbe.

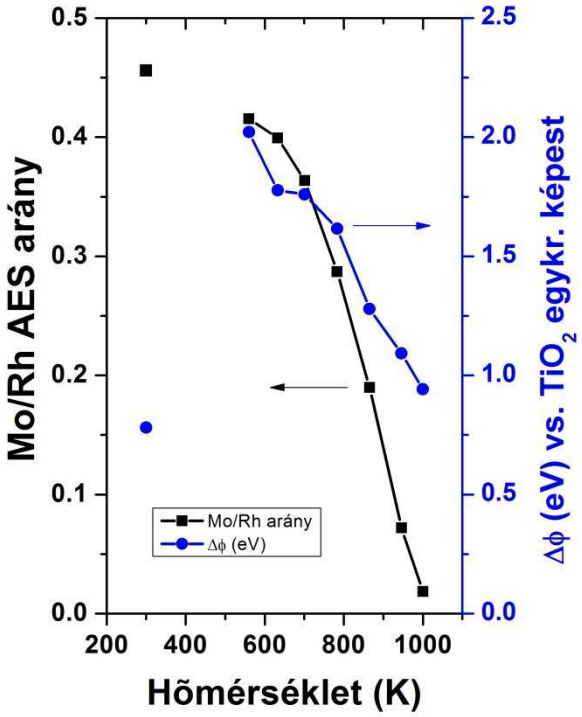


26. ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai az 1 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristályról 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő Mo borítottság mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO és β-CO állapotok mennyiségének változása a Mo borítottság függvényében

Figyelembe véve a β-állapot változatlan és alacsony 700 K-es deszorpciós hőmérsékletét a 0,2–2,0 MR Mo borítottság tartományban, ésszerű feltételezni, hogy ez az állapot nem a Mo szigetek belső részéből származik, ahol az O és C atomok jobban koordinálódnak a Mo atomokhoz, hanem a Mo-Rh határfelületről, ahol a kötés gyengébb. A Θ_{Mo}=2 MR-nél a molekuláris CO hiánya és a magas hőmérsékleti állapot megléte meglepő. Egy lehetséges magyarázata ennek az, hogy a CO deszorpció során egy molibdén-oxi-karbid struktúra alakul ki, mely felfűtés során 3D struktúrát képez és kialakul egy MoO_zC_y-Rh határfelület, ahol a rekombinációból származó CO felhalmozódhat. Ezt az elméletet néhány tanulmány alátámasztja, de a további vizsgálatot igényel a pontos mechanizmus felderítése.

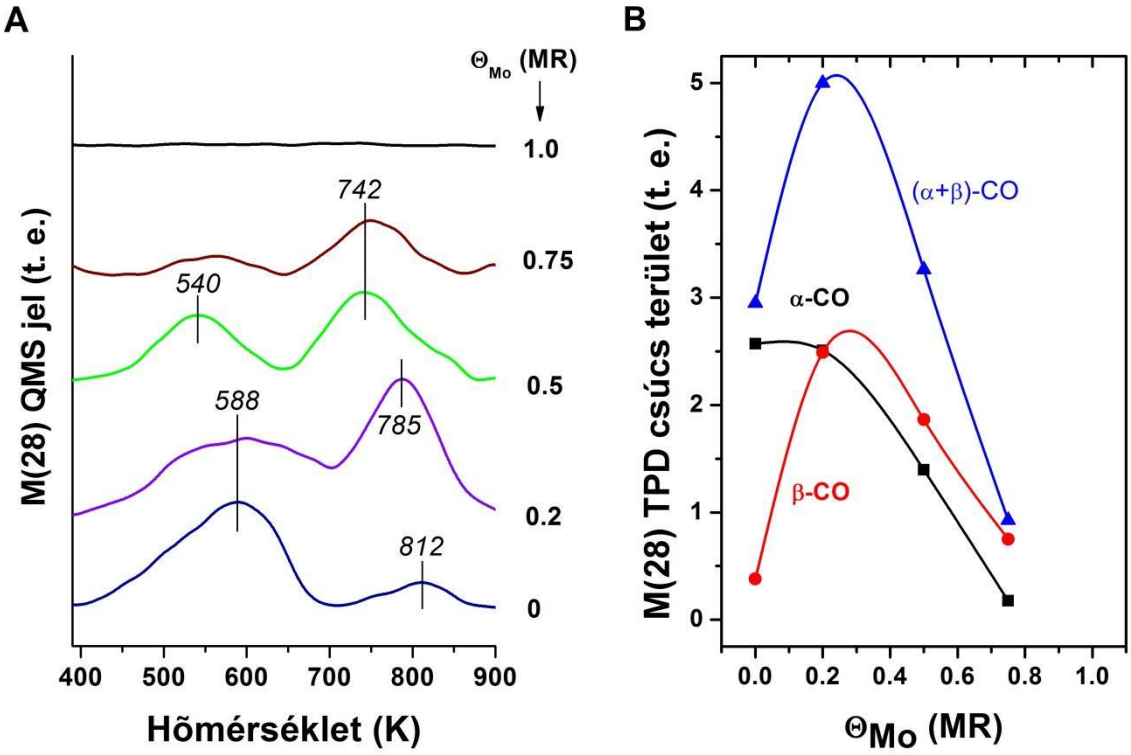
4.3.8 Rh filmen létrehozott MoO_x hatása

Annak érdekében, hogy ebben az esetben is teljesen megszüntessük a TiO_2 (110) hordozó hatását, a 4.1.2.1. fejezetben ismertetett módon egy 20 MR vastag Rh filmet állítottam elő és vizsgáltam az 560 K-en előállított MoO_x rétegek promotáló hatását. Első lépésként itt is katalizátor hőstabilitását vizsgáltam meg AES-sel és Kelvin szondás méréssel (27. ábra). Az 560 K-es oxidáció után a Mo/Rh AES arány kis mértékben csökkent, míg a kilépési munka jelentősen, 1,3 eV-tal megnőtt. A sztöchiometrikus TiO_2-hoz képest a 2 eV-os növekedés abszolút értékben ~7 eV-nak felel meg, mely közel megegyezik a tömbi MoO_3-ra jellemző értékkel. A lépcsőzetes fűtések hatására a Mo/Rh AES arány és a WF is monoton csökkent. Fontos megemlíteni, hogy az 1000 K-es fűtés hatására a Mo szinte teljesen eltűnt a felszínről. Ez a jelenség összhangban van a MoO_3 korábban bemutatott szublimációjával. A Mo/Rh arány erős változása mellett a WF is 1,1 eV-tal csökkent, ami szintén a Mo eltűnésére utal.



27. ábra Mo/Rh AES arány (bal oldali tengely) és a relatív kilépési munka (jobb oldali tengely) változása a hőmérséklet függvényében az 560 K-en oxidált 1MR Mo-nel borított Rh film felületen.

A MoO_x-dal borított Rh aktivitását most is CO-titrálással határoztam meg. A 28./A ábrán látható, hogy a tiszta Rh-os esetnél egy széles molekuláris CO és egy magas csúcshőmérsékletű rekombinációs állapot alakul ki. A MoO_x borítottság növelésével a kezdetben a rekombinatív állapot intenzitása megnő, majd lecsökken és közben a csúcshőmérséklete 812 K-ről 742 K-re csökken. Eközben az α-állapot mennyisége is és csúcshőmérséklete is folyamatosan csökken. Θ_{Mo}=1 MR-nél már nem detektálható CO deszorpció.

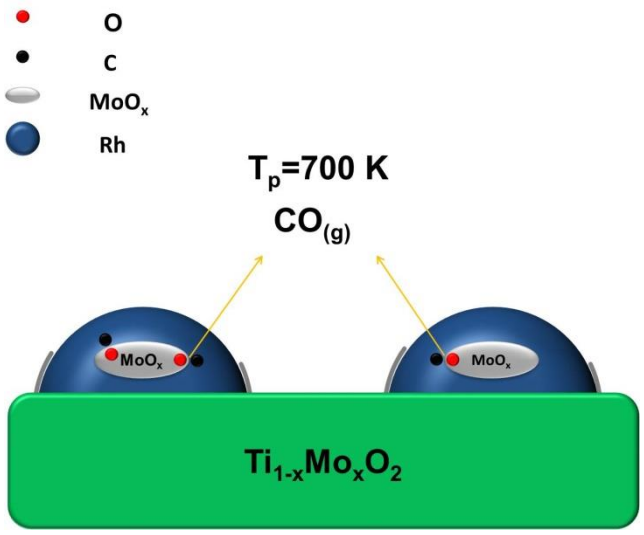


28.ábra (A) CO (M28) deszorpciós spektrumai az enyhén Ar^+-ionnal bombázott Rh filmen, 330 K-en végzett 20 L CO adszorpció után, eltérő Mo borítottság mellett. (B) A deszorbeálódó α-CO, β-CO és γ-CO állapotok mennyiségének változása a Mo borítottság függvényében.

A keletkezett rekombinatív CO-deszorpciós csúcs hőmérséklete a Mo-mentes felületen magasabb a korábban megfigyelteknél. Ennek oka, hogy az Ar^+ ionok által a Rh felülete nem rendezett, hibahelyeket tartalmaz. A teljes CO deszorpció a 0,75-1 MR MoO_x lefedettség között csökkent le a detektálási határ alá, mely tartomány közel kétszerese a 25. ábránál megfigyeltnél. Ez a 3D MoO_x részecskék preferált növekedésével magyarázható,

miszerint a bombázott felület atomi méretű völgyei meggátolják a MoO_x részecskék aggregációját.

Összefoglalva kijelenthető, hogy az UHV körülmények között végzett kísérletek megerősítették, hogy a MoO_x réteg képes fokozni a CO disszociációját a Rh nanorészecskéken és az Ar^+-ionnal porlasztott Rh filmeken, valamint a TiO_2-Rh rendszerhez képest egy új rekombinatív állapot jelenik meg (29. ábra). Bemutattam, hogy a CO disszociációhoz szükséges egy minimum Rh borítottság, mely jelen esetben 0,5-0,7 MR között van a vegyes oxidnál és 0,7-1 MR között a MoO_2-nál. A nagynyomáson végzett CO hidrogénezési kísérletekkel[22, 23] összhangban kimutattam, hogy a disszociációhoz szükséges a Rh részleges enkapszulációja és van egy optimális MoO_x borítottság tartomány (0,2-0,3 MR), ahol a disszociált CO mennyisége maximum értéket ér el; ez is alátámasztja, hogy az aktív centrumok az Rh-MoO_x határfelületen helyezkednek el. A rekombinatív CO csúcshőmérséklete 65-100 K-nel alacsonyabban, mint a TiO_x-Rh rendszernél, mely arra utal, hogy a CO disszociáció során keletkező C és O atomok kevésbé erősen kötődnek a felszínhez a MoO_x jelenlétében. A tiszta MoO_2 és MoO_3 hordozók, az alacsony felületi szabad energiájuk és a nagy felületi mozgékonyságuk miatt, már 600 K-es hőkezelés követően teljesen blokkolják a Rh részecskék CO felvételét. Hasonló figyelhető meg Rh részecskéken (Θ_{Mo}=0,5 MR) és a Rh filmen (Θ_{Mo}=1 MR) létrehozott MoO_x esetén is, mely alátámasztja, hogy fontos tartani az optimális Mo/Rh tömegarányt.



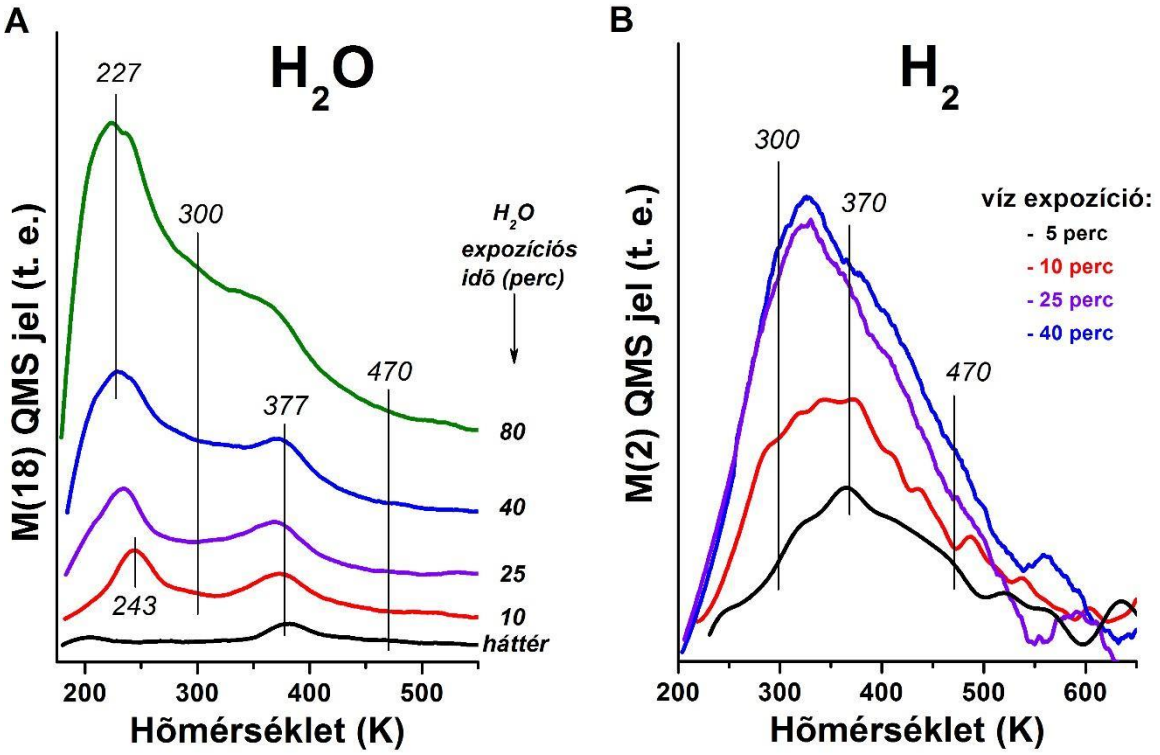
29.ábra A TiO_x réteg promotáló hatása.

4.4 Különböző mértékben redukált TiO_2 (110) egykristályok és felületükön létrehozott ródium részecskék reakciója H_2, CO és H_2O molekulákkal

Az előző fejezetekben bemutattam, hogy a TiO_2 egykristály miképp befolyásolja a rajta leválasztott Rh részecskék CO adszorpciós tulajdonságát. Tekintettel arra, hogy számos katalitikus reakció víz és hidrogén jelenlétében megy végbe, a következő fejezetben megvizsgáltan e vegyületek adszorpcióját a tiszta és az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületén. A kísérletek során az előző fejezetekhez képest egy jóval redukáltabb TiO_2 egykristályt használtam (O/Ti=~0,9), melynek tulajdonságai már megközelíti a "black-titania"-t, ami igen nagy katalitikus aktivitással bír a keskeny sávszélességének köszönhetően[110, 111] Összehasonlításképpen egy enyhén redukált TiO_2-nál ez az arány 1,5 és az enkapszuláció során kialakuló TiO_x rétegnél 0,75.

4.4.1 Redukált TiO_2 reakciója vízzel

Első lépésként a tiszta redukált TiO_2 és víz közti reakciót tanulmányoztam. A vizsgálat során, 200 K-es adszorpciós hőmérsékleten, szisztematikusan növeltem a víz expozíciós idejét és TPD mérésekkel nyomon követtem az m/z=2 és m/z=18 tömegszámok változását (30. ábra). Meg kell említenem, hogy a 10^{-9} mbar kamrai nyomás és a mély hőmérséklet ellenére a háttérből származó H_2O és H_2 adszorpciója elkerülhetetlen. A 30./A ábrán látható, hogy a legkisebb víz adszorpciónál, mely gyakorlatilag egy 10 perces „háttérgáz" expozíció, egy jól kivehető aszimmetrikus csúcs jelenik meg, melynek fő csúcs pozíciója 377 K-nél található és váll formájában megjelenik egy magasabb állapot 470 K-nél. Növelve a H_2O mennyiségét, megjelenik két alacsonyabb hőmérsékletű állapot (Tp=227 K és Tp=300 K) is melyek a víz mennyiségének további növelésével egyre intenzívebbek és szélesebbek lesznek.



30. ábra (A) H_2O (M18) és a (B) H_2 (M2) deszorpciós spektrumai redukált TiO_2 egykristályról 200 K-en végzett H_2O adszorpció után, eltérő expozíciós idők mellett.

A 30./A ábrán látható deszorpciós spektrumokat, a háttér kivételével, 4 állapotra lehetséges felbontani, melyek csúcshőmérsékletei 227-243, ~300, ~377 és 470 K-nél találhatóak. Ezek az állapotok jó egyezést mutatnak a Campbell és társai által tapasztaltakkal[112], akik a 300 K alatti csúcsokat a molekuláris, míg a felettieket rekombinatív víz (H + OH és OH + OH) deszorpciójához rendelték. Ennek megfelelően a 377 és a 470 K-es állapotok a hidroxilcsoportok rekombinációjából ered, míg a 227-243 K-es csúcs a molekuláris víz deszorpciójából származik. A 300 K-es állapot eredete már nem ilyen egyszerű; egy XPS tanulmány szerint a 300 K-es állapot az OH szennyeződésekhez kötött molekuláris vízből[113] , míg egy izotópos vizsgálat szerint a felszíni hidroxilcsoportok rekombinációjából származik[42]. A fentiekből kiindulva esetemben a 30./A ábrán lévő 300 K-es állapot valószínűleg részben a molekuláris és részben a rekombinatív deszorpciókból tevődik össze.

A víz adszorpciója során kialakuló OH csoportok tanulmányozásához a m/z=2 tömegszámot is követtem a TPD mérés során, melynek spektrumai a 30./B ábrán láthatóak. Az adszorbeált víz mennyiségének növelésével egy széles deszorpciós csúcs fejlődött ki, mely

3 állapotból (300, 370 és 470 K) tevődik össze a legnagyobb víz borítottság esetében. Ezek az állapotok jó egyezést mutatnak a víz adszorpciójánál kapott eredményekkel, ami arra utal, hogy a hidrogén azonos felületi folyamatokból származik, nevezetesen a hidroxilcsoportok bomlásából és azok asszociációjából.

Ismert, hogy a deszorbeálódó H_2 és H_2O mennyiségek aránya összefügg a TiO_2 redukáltságával[70]. Az 1.5 O/Ti aránnyal rendelkező erősen redukált TiO_2-nál a H_2/H_2O maximálisan 0,4. Az általam használt redukált TiO_2-on a víz telítését követően a H_2/H_2O arány 0,8 a teljes deszorpciós tartományban, de ha figyelmen kívül hagyom a 300 K alatti deszorpciókat, akkor már 1,5. A fenti adatokat összevetve az irodalomban találtakkal[42] arra következtethetünk, hogy az általunk használt TiO_2 erősen redukált, azaz nagy mennyiségben tartalmaz Ti^{2+} és Ti^{3+} ionokat a Ti^{4+} ionok mellett, amit a minta színe és az alacsony O/Ti arány is megerősít. A 300 K-es és e feletti H_2 állapotok jelzik a felületi OH csoportok szétesését, mely bizonyítja, hogy a redukált TiO_2-nak nagy az aktivitása az oxigén iránt. Az ehhez tartozó felületi reakció a Ti^{3+} és Ti^{2+} ionok oxidációja Ti^{4+} és Ti^{3+} ionokká a következő egyenlet szemlélteti (3):

$$\mathbf{Ti^{z+} + OH^{-} = Ti^{(z+1)} + O^{2-} + \tfrac{1}{2}\, H_{2(g)} \quad z=2,3} \qquad \textit{(3)}$$

A széles deszorpciós hőmérsékleti tartományból arra utal, hogy a Ti^{x+} ionok eloszlása inhomogén és ez okozza a különböző típusú hidroxilcsoportok képződését.

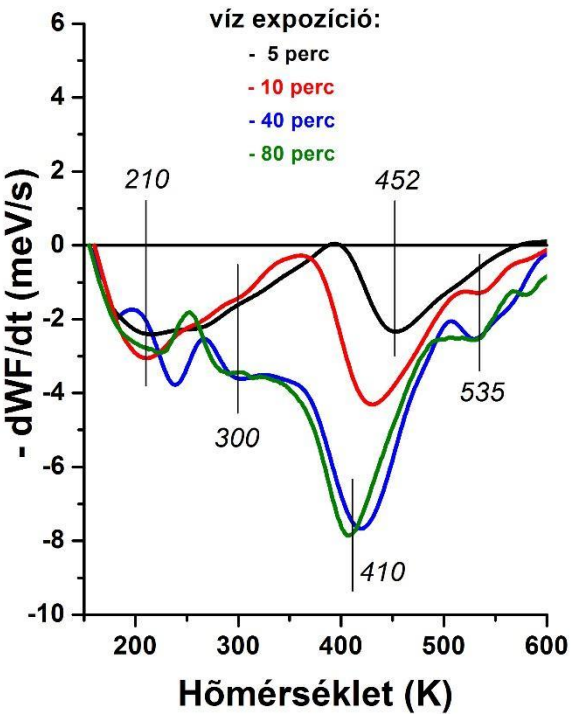
H_2O képződését, mely az oxidáltabb felszíni régiókban lévő OH csoportok rekombinációjából származik, az alábbi egyenlet szemlélteti (4):

$$\mathbf{2\ OH(a) = O(a) + H_2O(a)} \qquad \textit{(4)}$$

Korábban említettem, hogy a deszorbeálódó H_2/H_2O arányát a minta redukáltsága határozza meg, amit az elvégzett kísérletek is alátámasztanak. Alacsony víz expozíciónál, ahol a minta csak enyhén oxidálódott a felfűtés során, a H_2/H_2O arány 3. Növelve a víz borítottságát, a felszín jobban oxidálódik és a H_2/H_2O arány 1,5-re módosul.

A TiO_2 egykristály és a víz között lejátszódó kölcsönhatást Kelvin szondával is tanulmányoztam. Hasonlóan a fenti kísérlethez, itt is folyamatosan növeltem a víz expozíciós idejét és követtem fűtés hatásra bekövetkező kilépési munka változásokat (31. ábra). Az 5 perces víz expozíciónál két széles, aszimmetrikus csúcs jelenik meg Tp=210 K és Tp=452 K-nél, és két kisebb intenzitású is megfigyelhető Tp=300 és 535 K-nél. Növelve a víz

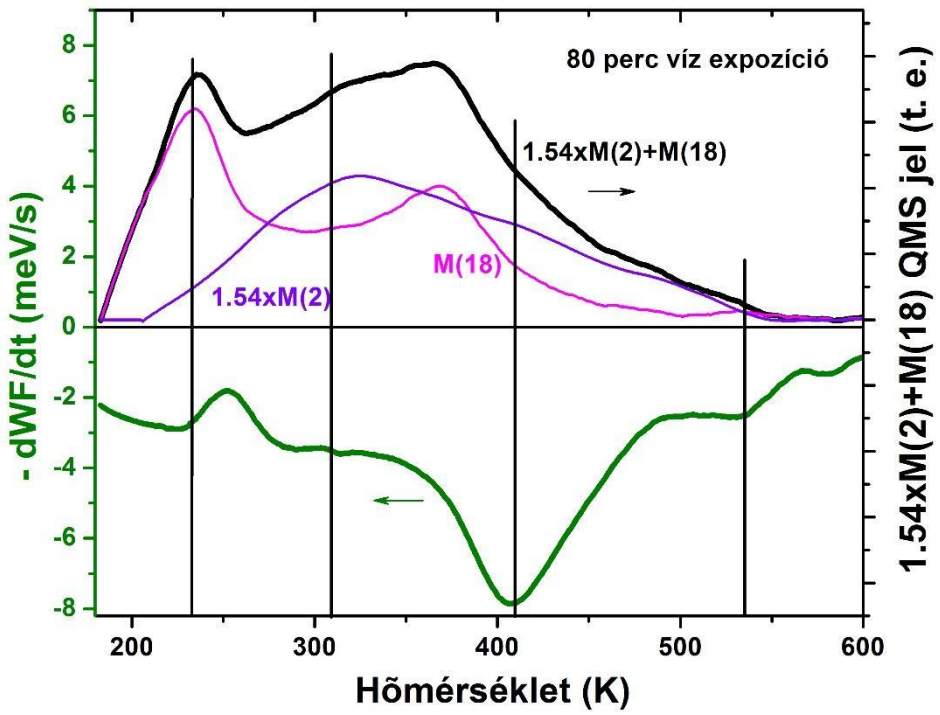
borítottságát, a csúcsok intenzitásai erősödtek és a 452 K-es állapot csúcspozíciója 410 K-re tolódott. A Gauss-görbék segítségével meghatároztam a csúcs alatti területek mennyiségét. A 40 perces expozíciós esetnél 300 K-ig a változás 350 meV, mely nagyrészt a molekuláris víz deszorpcióhoz rendelhető, az e feletti deszorpciók pedig 1300 meV kilépési munka növekedést eredményeznek, amely főleg a felszíni hidroxilcsoportok reakcióival magyarázható. Ez a növekedés jó egyezést mutat az 1,15 eV-os csökkenéssel amit Marques és munkatársai figyeltek meg TiO_2-on egy 4 L H_2O expozíciót követően[114].



31. ábra Redukált TiO_2 egykristályról a kilépési munka időszerinti negatív deriváltja a hőmérséklet függvényében eltérő expozíciós idők mellett.

A TPD és Kelvin szondás mérések egyaránt mutattak alacsony és magas hőmérsékletű állapotokat. A pontos összehasonlítás céljából együtt ábrázoltam a H_2O és a H_2 deszorpciós jelek összegét (az ionizációs értékkel korrigálva, pozitív tartomány) és az idő szerinti kilépési munka változást (negatív tartomány) a hőmérséklet függvényében (32. ábra). A molekuláris víz deszorpciója a kilépési munka változásában 250 K-nél és kisebb intenzitással jelenik meg, kicsit később, mint a TPD spektrumon. Ennek oka, hogy a molekuláris víz deszorpciója csak kis mértékben változtatja meg a kilépési munkát[114]. A 280-360 K-es tartományban a deszorbeálódott H_2 és H_2O mennyisége közel megegyező, és az

ehhez tartozó dWF/dt változása szignifikáns, ~276 meV. A kilépési munka változásban 360 K felett egy intenzív csúcs jelenik meg (410 K), ami a TPD spektrumon viszont nem látszik. Ezen a hőmérsékleten a H_2O és H_2 a deszorpció sebessége kisebb, mint 300 K-en, miközben a felületi részek, melyek eltűnnek, a felszínről 410 K-en nagyobb dipólmomentummal rendelkeznek, mint 300 K-en. Ez összefüggésben lehet a molekuláris vízmolekulák deszorpciójával 300 K közelében, melyek dipólmomentuma alacsonyabb a felszíni OH csoportokhoz képest.

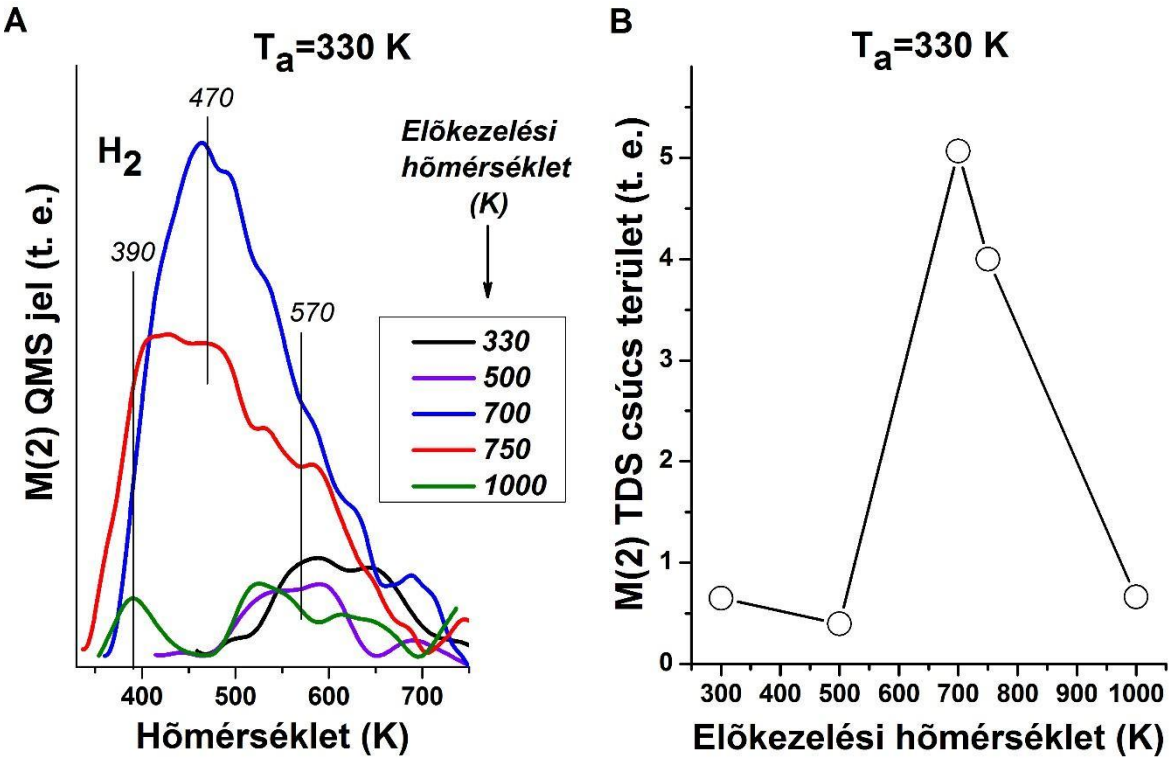


32.ábra Redukált TiO_2 egykristályról a H_2O (M18), H_2 (M2) deszorpciós spektruma (pozitív tartomány) és a kilépési munka időszerinti negatív deriváltja (negatív tartomány) a hőmérséklet függvényében 200 K-en végzett 80 perces H_2O expozíció után.

Az eredményeket összegezve megállapítható, hogy az általunk használt erősen redukált TiO_2 egykristály jelentősen megváltozott reaktivitást mutat a víz felé, szemben a kevésbé redukált[40] és a sztöchiometrikus TiO_2 (110) felületekkel[45], melyeknél a felszíni OH csoportokból származó hidrogén képződését egyáltalán nem észlelték.

4.4.2 A redukált TiO_2 egykristályon létrehozott Rh részecskék H_2 adszorpciós tulajdonságának vizsgálata szobahőmérsékleten.

A 4.1 fejezetben bemutattam, hogy az enkapszuláció során kialakuló Rh-TiO_x határfelület komoly szerepet játszik a CO disszociációjában, ahol C atom a Rh-hoz míg az O atom a TiO_x réteghez kötődik. Az előző fejezetben azt is láthattuk, hogy a redukált TiO_2 egykristály képes a vizet elbontani az oxigén-hibahelyeken. A két megállapítást összegezve feltételezhető, hogy a Rh-TiO_x határfelület is képes a víz disszociációjára.



33. ábra (A) H_2 (M2) deszorpciós spektrumai az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületről, 330 K-en végzett 10 perces H_2O adszorpció után (H_2 háttérgáz), eltérő előkezelési hőmérsékletek mellett. (B) A deszorbeálódott H_2 mennyiségének változása az előkezelési hőmérséklet függvényében.

Ennek igazolása céljából 1 MR Rh réteggel borított redukált TiO_2 egykristály felületén különböző TiO_x borítottságot hoztam létre és 300 K-es, 10 perces H_2O expozíciót követően TPD-és méréseket végeztem. A kísérlet során csak H_2 deszorpciót tapasztaltam, melynek TPD spektrumai a 33./A ábrán láthatóak. A 330 K-es esetben egy magas hőmérsékletű deszorpciós állapot képződött Tp=615 K-nél. Növelve a TiO_x borítottságot (T=500 K) a csúcs szélessége csökken és a középpontja ~30 K-el lejjebb tolódott. Tovább

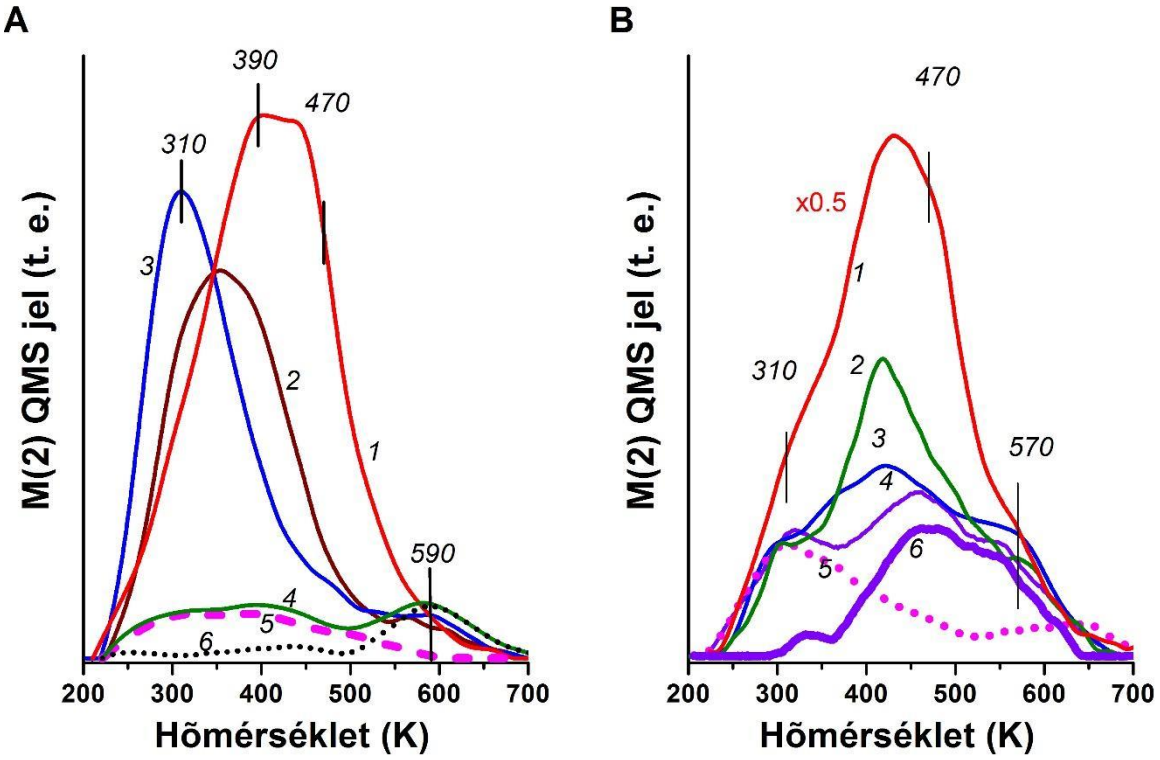
növelve a felületi TiO_x koncentrációt a H_2 deszorpciós csúcs kiszélesedik és 2 új állapot jelenik meg Tp=390, Tp=470 K-nél és a kezdeti 615 K-es csúcs Tp=570 K-re módosult. Az 1000 K-es előzetes fűtés hatására a H_2 deszorpció erősen lecsökken. Összehasonlítva a 30./A ábrával kiderül, hogy az 570 K-es állapot az OH csoportok szétesésből származik és csak Rh jelenlétében jelenik meg. A kvantitatív értékelésből tisztán látszik (33./B ábra), hogy a deszorbeálódott H_2 mennyisége az előzetes befűtések függvényében egy maximum érteken halad át, hasonlóan az 570 K-es állapothoz.

Az eredmények értékelése során a széles H_2 deszorpciós állapot nehezen értelmezhető csak tisztán víz adszorpcióhoz rendelhető deszorpcióval. A felületi folyamatok részletesebb megértéséhez, H_2 gázt adszorbeáltattam alacsony hőmérsékleten (T_a=200K) 1 MR Rh-mal borított TiO_2 egykristályra (34. ábra). Az irodalomból ismert, hogy a Rh részecskék az oxigén hibahelyekhez szeretnek "bekötni", ezáltal elfoglalják a redukált TiO_2 aktív helyeinek nagy részét[96]. A bevezetőben már említettem, hogy a H_2 megkötődése alig, míg szétesése egyáltalán nem megy végbe a redukált TiO_2 felületén[42], azonban a Rh részecskék felületén már igen kicsi aktiválási energia is elegendő a gáz megkötődéséhez és szétesésére[115]. A 34./A ábrán látható, hogy Rh-os felületről kapott deszorpciós spektrum intenzitása (1. görbe) sokkal nagyobb, mint a tiszta redukált hordozóé (5. görbe), mely a fentebb említettekkel összhangban van. A széles deszorpciós spektrumot 3 állapotra lehet felbontani melyek csúcshőmérsékletei 390, 470, 590 K-nél találhatóak. A 390 K-es deszorpciós állapot valószínűleg a Rh-hoz kötött molekuláris H_2 deszorpciójából származik[116], azonban a másik két állapot eredete nem egyértelmű. A bevezetőben szintén említettem, hogy a H-ionnal telített tiszta sztöchiometrikus TiO_2 (110) egykristályról a H_2 Tp=380 és 510-580 K körül deszorbeálódik[43], míg a Pd-mal borított TiO_2 (110) egykristályról Tp=460 K-nél tapasztaltak H_2 deszorpciót. Az utóbbi a Pd által megkötött, szétbontott és hordozóra átdiffundált hidrogének rekombinációjából származik[71].

Ahhoz, hogy az említett megfigyeléseket összhangba hozzuk az általunk tapasztaltakkal, CO gázt vezettünk a hidrogénnel telített felszínre. A 10 perces (2. görbe) és 30 perces (3. görbe) gáz expozíciót követően a 390 K-es állapot eltolódott 360, majd 310 K-re és a deszorbeálódott H_2 mennyisége ~15%-kal lecsökkent. Mivel a TiO_2 csak gyengén köti meg a CO-t 200 K-en és az utólagos CO adszorpció csökkenti a H_2 kötési energiáját, ezért a fentiekből arra következtethetünk, hogy a CO és hidrogén együttes adszorpciójának a következménye a H_2 deszorpciós maximumának csökkenése. Fontos megjegyezni, hogy a CO

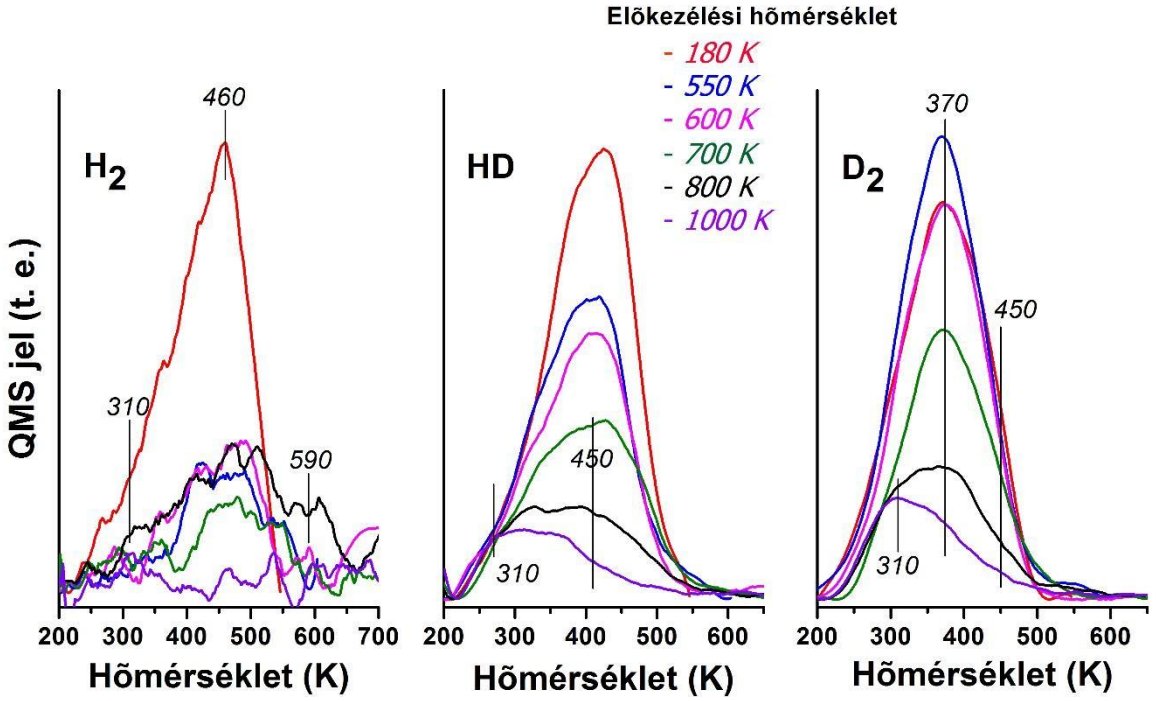
adszorpció a ~470 és 590 K-es csúcshőmérsékletet nem változtatja meg, vagyis ezek az állapotok a redukált TiO_2 egykristályhoz rendelhetők.

A Rh hidrogén felvételét az előzetes CO adszorpció képes blokkolni. Ezt kihasználva a mintát először 300 K-en 20 L CO-dal, majd 200 K-en 20 L H_2-nel telítettem, melynek TD spektrumát a 4. görbe szemlélteti. A 34. ábrán látható, hogy a 4. és 5. görbéknek azonos a lefutása 500 K-ig. Ez azt jelzi, hogy mindkét esetben 500 K-ig a deszorpció forrása a TiO_2 hordozó. A Tp=590 K-es állapot meg jobban kiemelkedik, ha a két spektrumot kivonjuk egymásból (6 görbe).



34. ábra H_2 (M2) deszorpciós spektrumai az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületen eltérő gáz adszorpciók mellett. (A) 1. görbe: 20 L H_2 expozíció majd ezt követő 10 perc (2. görbe) és 30 perc (3. görbe) CO expozíció 200 K-en. 4. görbe: a felület telítése CO-dal (330 K) majd H_2-nel (200 K). 5. görbe redukált TiO_2 felület telítése H_2-nel (200 K). 6. görbe: a 4. és 5. görbe különbsége. (B) minden expozíció 270 K-en történt. 1. görbe: 20 L H_2 expozíció ezt követően 10 perc (2. görbe) 20 perc (3. görbe) 30 perc (4. görbe) CO expozíció. 5. görbe: redukált TiO_2 felület telítése H_2-nel. 6. görbe: az 4. és 5. görbe különbsége.

Az állapotok még pontosabb azonosításához további ko-adszorpciós kísérleteket hajtottam végre 270 K-es adszorpciós hőmérsékleten (34./B ábra). Az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2-ot 20 L H_2-nel (1. görbe) telítettem, majd 10, 20 és 30 perces CO expozíciónak tettem ki (2-4. görbék). A 4-es és a H_2-nel telített Rh mentes TiO_2 egykristály (5. görbe) TPD spektrumai közti különbség (6. görbe) szintén megerősíti, hogy a két magasabb deszorpciós állapot nem a Rh-tól származik.

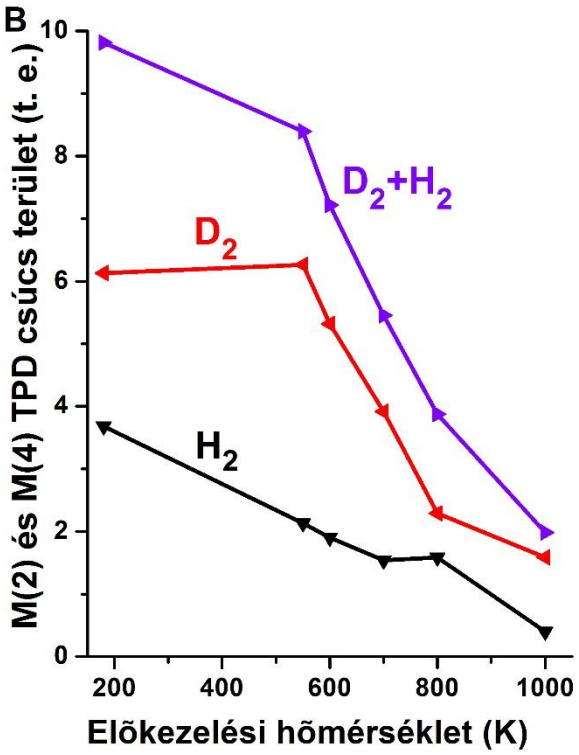


35. ábra H_2 (M2), HD (M3) és D_2 (M4) deszorpciós spektrumai az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületről, 200 K-en végzett 20 L D_2 adszorpció után (H_2 és H_2O háttérgáz), eltérő előkezelési hőmérsékletek mellett.

Az első részben már említettem, hogy a vákuum körülmények ellenére a háttérből történő H_2O és H_2 adszorpciókat soha sem lehet kizárni. Annak érdekében, hogy megkülönböztessem, mely állapotok rendelhetők a H_2O, és melyek a H_2 adszorpcióhoz, deutériummal telítettük az 1 MR Rh-ot tartalmazó TiO_2 egykristályt 200 K-en. A 35. ábra mutatja az m/z=2, 3 és 4 (H, HD, D_2) tömegekhez tartozó TPD spektrumokat. Az M3 és M4 tömegeknél a széles deszorpciós spektrumok 3 állapotra bonthatók fel, melyek csúcs pozíciói ~310, ~370 és ~450 K-nél találhatók. Növelve az TiO_x borítottságát, a 370 K-es állapot intenzitása lecsökken, mely a Rh-hoz kötött D_2 deszorpciójához rendelhető. A csökkenés oka,

hogy a képződött TiO_x réteg blokkolja a Rh részecskék adszorpciós centrumait. Fontos kiemelni, hogy a HD és a D_2 esetében látható legnagyobb csúcshőmérséklet 450 K körül van. Ugyanakkor a H_2 deszorpciós spektrumán egy új állapot jelent meg 590 K-nél a 800 K-es esetben.

A teljes H_2 és D_2 felvételt az 36. ábra mutatja be. Jól látható, hogy kezdetben a H_2 mennyisége ~60%-a D_2-nak, mely jelzi a H_2 felvételt a háttérgázból (H_2, H_2O). Emelve az előkezelési hőmérsékletet (550 K), a preadszorbeált H_2 deszorbeálódik, emiatt D_2 mennyisége enyhén nő, de a teljes deszorbeálódott mennyiség 15%-kal csökkent az enkapszuláció miatt. Növelve a TiO_x borítottságát a csökkenés még erőteljesebb, de még 1000 K-es hőkezelést követően is figyelhető meg deszorpció.



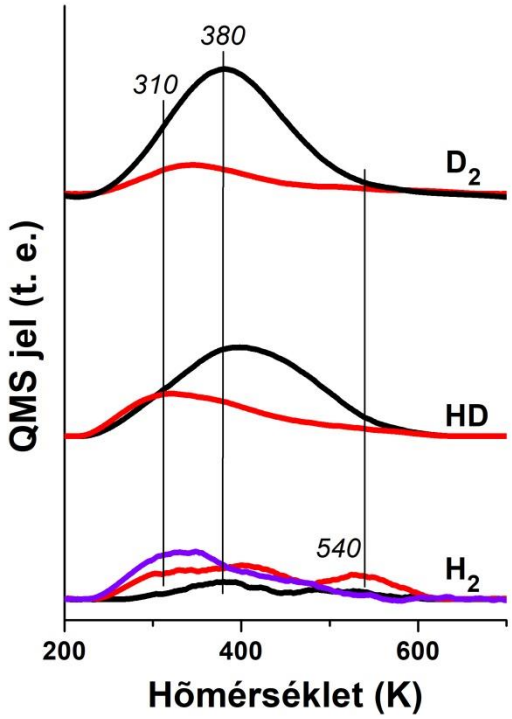
36. ábra A deszorbeálódott H_2 és D_2 mennyiségének változása az előkezelési hőmérséklet függvényében.

A kapott eredményekből szintén arra következtethetünk, hogy a 370 K-es állapot a Rh-hoz kötött D_2 és H_2, míg 450 K-es a hordozón található OD és OH csoportok reakciójából származik. Ezek a hidroxilcsoportok egyrészt a víz adszorpciójából, másrészt a Rh által disszociált,D és H atomok hordozóra történő "vándorlásából" származnak. Mivel az 590 K-es

állapot csak az m/z=2 esetben látható és 800 K-es felfűtés után jelenik meg, kizárhatjuk, hogy a D_2 adszorpció előtt képződött, illetve azt is, hogy ez a D_2-ból származik. Ezek az eredmények szintén alátámasztják azt, hogy az 590 K-es állapot a víz adszorpciójából származik.

A feltételezés végleges bizonyításához az alábbi ko-adszorpciós kísérletsorozatot végeztem el. Az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristályt egy 700 K-es felfűtést követően állandó deutérium áramlás mellett 500 K-ról 270 K-re hűtöttem le. A mintáról kapott H_2, HD és D_2 TD spektrumok a 37. ábrán láthatók (fekete görbe). Ezek a spektrumok hasonlítanak a 34. ábrán bemutatottakhoz, annak ellenére, hogy az adszorpciós hőmérsékletek eltérnek. A kísérletet megismételtem annyi módosítással, hogy a felfűtést követően a mintát 400 K-en CO-dal telítettem és innen hűtöttem le D_2-ban 270 K-ra, ahol további 10 percen keresztül 20 L D_2-mal, majd újabb 10 percen keresztül H_2O-val telítettem (piros görbe). Az m/z=2 esetben a lila görbe egy Rh mentes TiO_2 egykristályról, 10 perces H_2O adszorpciót követően felvett deszorpciós spektrumát jelöli. Az eredményekből tisztán látszik, hogy az 540 K-es állapot csak a H_2 deszorpciós spektrumán jelenik meg abban az esetben, ha vizet is adszorbeáltattunk a Rh-mal borított TiO_2 egykristályra. Ez a kísérletsorozat egyértelműen bizonyítja, hogy az 540-570 K-es állapot megjelenéséhez szükséges a Rh, a TiO_2 és a H_2O együttes jelenléte.

A $CO+H_2/CO+D_2$ és $CO+D_2+H_2O$ adszorpciós kísérleteknél molekuláris (Tp=560 K) CO deszorpciót figyeltünk meg mindkét esetben. A γ-állapot a CO és H_2 ko-adszorpciója esetén is megjelenik Tp=800 K-nél az adszorpció sorrendjétől függetlenül. A CO és H_2O együttes adszorpciója során azonban a preadszorbeált víz visszaszorítja a CO disszociációját. A magas hőmérsékletű H-állapot (540-570 K) és a γ-CO állapot együttes megjelenésének hiánya arra utal, hogy a víz és a CO bomlása azonos aktív helyeken/felületeken játszódnak le. Bár a körülmények lehetővé tennék a metán (m/z=16), esetleg formaldehid (m/z=29) képződését, az ezekhez tartozó tömegszámoknál nem tapasztaltam deszorpciót.

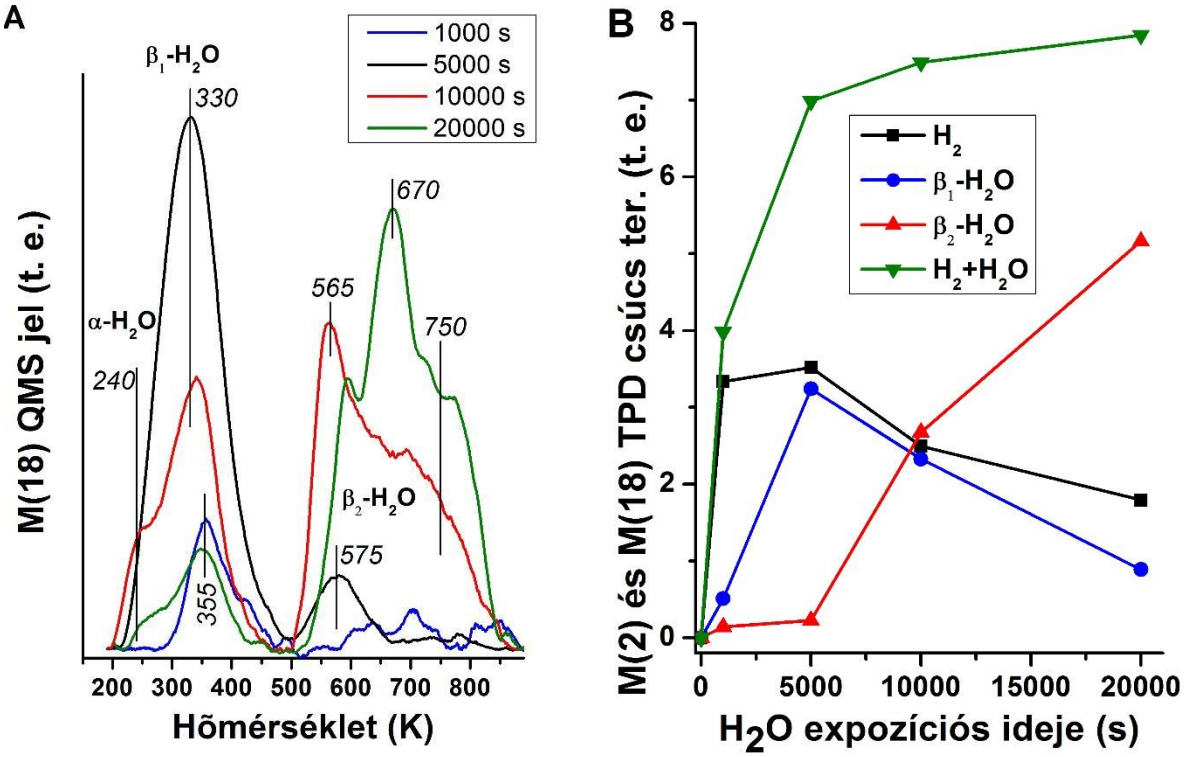


37. ábra H_2 (M2), HD (M3) és D_2 (M4) deszorpciós spektrumai a 700 K-en hőkezelt 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületről eltérő gáz adszorpciók mellett. Fekete görbe: 500-270 K-en végzett 20 L D_2 adszorpció. Piros görbe: 400 K-en 20 L CO adszorpció, 400-270 K között 20 L D_2 adszorpció és 270 K-en 10 perc H_2O expozíció. Lila görbe: 10 perc víz expozíció a redukált TiO_2 egykristály felületéről.

A víz és TiO_x között lejátszódó reverzibilis reakció a CO jelenlétében szintén figyelmet érdemel. Többszöri 700 K-es befűtést követő 300 K-es víz adszorpció során nem tapasztaltam intenzitás csökkenést az 570-590 K-es H_2-állapotban, amely arra utal, hogy ugyanakkora a TiO_x felületi borítottság alakul ki újra és újra. Feltehetően a H_2 deszorpciót követően a felületen maradt oxigénatom képes regenerálni a hibahelyeket[41], ezáltal bár H_2 deszorpciót követően csökken a TiO_x borítottsága, a további ~100 K-es hőkezelés hatására ez az érték újra visszaáll. STM-mel végzett tanulmányból ismert, hogy a CO disszociációjából származó C atom képes bediffundálni a TiO_2 egykristályba a Rh-TiO_x határfelület mentén még 500 K-en is[117], ezáltal felszabadítva a helyet a TiO_x réteg regenerálásához.

4.4.3 A H oldódása erősen redukált TiO_2-ba

Az irodalomban találhatunk olyan elméleti számításokat és kísérleti eredményeket, amelyek arra engednek következtetni, hogy a H atom képes a felületről a tömbi fázisba diffundálni. A fenti kísérletek során nem tudtam egyértelmű kimutatni a H oldódását, azonban ha megnöveltem a TiO_2 redukáltságát (O/Ti<0,8), érdekes jelenség figyelhető meg. A H-oldódási kísérletek során a H_2O "forrásaként" most végig a háttérgázt használtam igen hosszú expozíciós időkkel. A 38. ábra mutatja be az expozíciókat követő TPD spektrumokat.



38. ábra H_2 (M2), HD (M3) és D_2 (M4) deszorpciós spektrumai a 700 K-en hőkezelt 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 egykristály felületről eltérő gáz adszorpciók mellett. Vékony görbe: 500-270 K-en végzett 20 L D_2 adszorpció. Vastag görbe: 400 K-en 20 L CO adszorpció, 400-270 K között 20 L D_2 adszorpció és 270 K-en 10 perc H_2O expozíció. Szaggatott görbe: 10 perc víz expozíció a redukált TiO_2 egykristály felületéről.

Az 1000 s-os expozíciónál egy deszorpciós csúcs jelent meg Tp=355 K-nél (β_1), ami a felszíni OH csoportok rekombinációjából származik. Növelve a víz borítottságát a csúcs intenzívebb lesz és egy új állapot jelenik meg Tp=575 K-nél (β_2). A 10000 s-os víz expozíciónál a β_2-állapot intenzívebb és szélesebb lesz, csúcshőmérséklete pedig 565 K-re tolódik. Érdekesség, hogy a β_1-állapot szintén eltolódik az alacsonyabb hőmérséklet felé és az

intenzitása is lecsökken. Tovább növelve a víz expozícióját a β_1-állapot csökkenése még jelentősebb és eléri a kezdeti az 1000 s-os expozíciónál mért intenzitást. Eközben β_2 állapotnál egy újabb csúcs is megjelent Tp=670 K-nél. Ehhez az expozícióhoz tartozó H_2 TPD spektrumot 3 állapotra lehet felbontani: Tp=330, 390 és 470 K. A mennyiségi analízisből látszik (38./B ábra), hogy a deszorbeálódott H_2 és β_1-H_2O mennyisége az 5000 s-os expozíciónál maximumot ér el, pont ahol a β_2 állapot megjelent. Ezek a megfigyelések azt sugallják, hogy a 200 K-es víz expozíció során keletkező hidroxilcsoportok H atomja háromféleképpen alakulhat át:

(1) reagálhat a felszíni OH csoportokkal és β1 vízként deszorbeálódik a mintáról Tp=330-355 K között,
(2) bediffundálhat a TiO_2-ba,
(3) a beoldott H a fűtés hatására újra a felszínre kerülhet és víz formájában deszorbeálódhat 500 K felett.

Figyelembe véve, hogy a teljes deszorbeált H-tartalmú molekulák mennyisége telítettségi görbét mutat, arra következtethetünk, hogy ezeknek a termékeknek a kialakulását korlátozza a felszíni és/vagy felszínközeli oxigénhibahelyek mennyisége, amelyek reakcióba lépnek H_2O molekulákkal. A hidrogén beoldódását a tömbi TiO_2 (011)-(2x1) síkban mások is tapasztalták[118], de magasabb hőmérsékleten, 300 és 500 K között. A hőmérsékletbeli eltérés a két minta közötti szerkezeti különbségből eredhet. Elektronsűrűség elméleti (DFT) számítások szerint a hidrogén diffúziójának aktivációs energiája a rutil (001) esetén, ahol a csatornák Ti_4O_4 négyzetegységekből épülnek fel, 0,29-0,50 eV. A TiO_2 (011)-2x1 felületben ezek a járatok téglalap alakúak és H atomok képesek bennük diffundálni a hőmérséklet emelésével[118]. A sztöchiometrikus TiO_2 (110) síkban a csatornák merőlegesek a (001) irányra és a felszínen jelenlévő OH-bridge „szennyezések” miatt a H atomok diffúziója nem kedvezményezett a felszín alatti régióban, ezért inkább vízképződéssel távoznak a mintáról.

Az erősen redukált TiO_2 egykristályban az O hibahelyek a csatornák megnyílására utalnak ezáltal lehetővé téve a H-atomok 340 K alatti diffúzióját, amit a Tp=340 K-es állapot csökkenése is sugall. Az oldott H atomok 500 K-ig a felszínen maradnak, esetleg vándorolnak a (001) csatorna mentén és 500 K felett vizet képeznek a felszíni O atomokkal.

Az 38./B ábrán látható, hogy az 500 K alatt deszorbeálódott H_2O és H_2 mennyisége az 5000 s-os expozíciónál maximumot ér el. Ez azzal magyarázható, hogy alacsonyabb H_2O

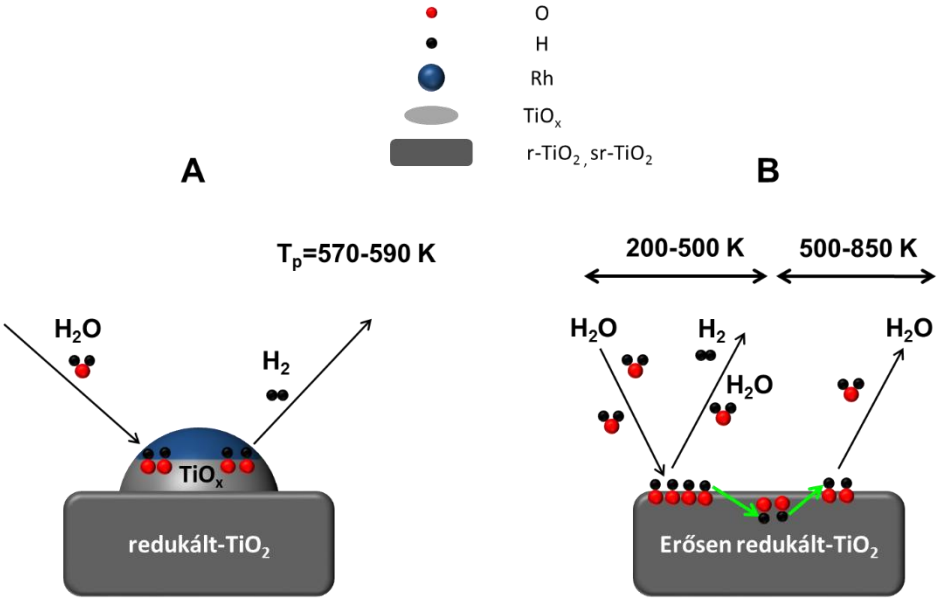
expozíciónál, amely az OH csoportok alacsonyabb felületi koncentrációját eredményezik, a H-atomok inkább a felületi reakciókat részesítik előnyben. E feletti expozíciónál magasabb hidroxil borítottság alakul ki, ami elősegíti a hidrogénatomok oldódását. Ezt az elméletet az is alátámasztja, hogy az erősen redukált TiO_2-ról a 330 K-es víz adszorpció során nem tapasztaltunk víz deszorpciót 500 K felett, mivel a legtöbb OH csoport szétesik ezen a hőmérsékleten és H_2 deszorbeálódik a felszínről.

Összegzésként elmondható, hogy a 0,9-es O/Ti aránnyal rendelkező redukált TiO_2-on 200 K-es víz adszorpciót követően olyan felületi OH csoportok keletkeznek, melyek egy része újra vízzé rekombinálódik (Tp=300, 370 és 470 K-nél), a másik része pedig elbomlik, és H_2 formájában deszorbeálódik (Tp=300, 370 és 470 K-nél), továbbá az oxigén eltünteti a hibahelyeket.

Az 1 MR Rh-mal borított redukált TiO_2 és a H_2O reakciója során egy Tp=570-590 K-es H_2-állapot alakul ki, melynek eredete a Rh-TiO_x határfelülethez rendelhető (39./A ábra). Annak ellenére, hogy a CO is a Rh-TiO_x határfelületen bomlik, ez az állapot még egy CO-dal telített felszínt követő víz adszorpció során is képződik. Ugyanerről a felületről egy 270 K-en történő D_2 telítés után a TPD mérések során két deszorpciós állapotot figyeltünk meg Tp=300 és Tp=450 K-nél. Az első a fémhez kötött, míg a második a fémről a hordozóra átdiffundált hidrogénhez rendelhető. Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy a CO az adszorpciós hőmérsékletétől függően eltérő hatást gyakorol a hidrogén felszíni reakciójára:

1. a 330 K-es telítés blokkolta a Rh H_2 felvételét, ezáltal meggátolta a H-spillover-t.
2. 270 K-nél a CO utólagos adszorpciója során lecserélte a fémhez kötött hidrogének nagy részét, de a hordozóra átdiffundált hidrogénekre már nem volt hatással.
3. 200 K hőmérsékleten a CO eltávolította az elő-adszorbeált hidrogén egy részét az Rh részecskékről és csökkentette a megmaradt hidrogén kötési energiáját, de a hordozóra átdiffundált hidrogénekre szintén nem volt hatással.

A nagyon erősen redukált TiO_2 esetén a víz disszociációjából származó felszíni hidroxilcsoportokból származó H-atomok beoldódását figyeltem meg, melyek fűtés hatására újra a felszínre diffundálnak és H_2O formában deszorbeálódnak Tp=570, 670 és 750 K-nél (39./B ábra).



39. ábra (A) Rh-TiO_x réteg reakciója vízzel. (B) a H oldódása.

5 Összefoglalás

Doktori munkám során atomi vastagságú MoO_x és TiO_x spécieszek Rh részecskékre kifejtett katalitikus aktivitásnövelő hatását tanulmányoztam UHV körülmények között. A katalitikus aktivitást a MoO_x esetében CO adszorpcióval, míg a TiO_x esetben CO, H_2O és H_2 adszorpcióval tanulmányoztam.

A TiO_2 (110) egykristályon létrehozott, Rh részecskéken és Rh filmeken enkapszuláció során kialakuló TiO_x felületi réteg hatása kettős volt. Egyrészt akadályozták a CO felvételét az adszorpciós helyek elfoglalása révén, másrészt promotálták a CO disszociációját, amit az is alátámasztott, hogy a rekombinatív CO deszorpciós állapot mennyisége alacsony TiO_x borítottságnál maximumon ment át mindkét felületen. Ezek az észlelések összhangban vannak korábbi nagynyomású vizsgálatok eredményeivel, melyek szerint a CO hidrogénezésének sebessége maximumot mutat a közepes TiO_x koncentráció-tartományban.

A TiO_x filmnek a Rh felületi kémiájára kifejtett hatását is vizsgáltam. A Rh-TiO_x-Rh szerkezetet a Rh leválasztásával hoztam létre 230 K-en egy 20 MR vastag Rh-rétegen kialakított összefüggő TiO_x filmen. A CO deszorpciós görbék azt mutatták, hogy a 230 K-en létrehozott Rh réteg nagymértékben reakcióképes és 230-265 K között számottevő szerkezeti átalakulás történik. Az átrendeződést a TiO_x rétegnek a Rh részecskék felületére való diffúziója kíséri, amire egy 360 K csúcshőmérsékletnél megjelenő CO deszorpciós állapot is utal. A folyamat hajtóereje az erős Rh-Rh kötés kialakulása és a rendszer felületi szabadenergiájának csökkenése. Érdekesség, hogy a CO-dal telített Rh réteg 230 K-en stabil a molekuláris CO deszorpciós hőmérsékletéig, ami arra utal, hogy a MOM-szerkezet stabilitása erősen függ az adszorbátumok jelenlététől.

A TiO_x-hoz hasonlóan a Mo és a MoO_x promotáló hatása is ismert nagynyomású reakcióknál. Doktori munkám során $Ti_{1-x}Mo_xO_2$, MoO_2 és a MoO_3 hordozók Rh részecskék katalitikus aktivitására gyakorolt hatását vizsgáltam meg UHV körülmények között. A TiO_2 egykristályon létrehozott Mo (0,15-2,7 MR) már szobahőmérsékleten egy $Ti_{1-x}Mo_xO_2$ összetételű vegyes oxidot képez, melyben a Mo oxidációs száma maximum 2 lehet. A Rh növekedése rétegről rétegre történik ezen a felületen. A CO-TPD mérések során egy magas hőmérsékletű rekombinatív állapot figyelhető meg TP=700 K-nél. Igazoltam, hogy a β-CO kialakulása csak bizonyos Rh borítottság felett (0,5-0,7 MR Rh) figyelhető meg, ami a

részecskeméret hatásnak és a CO-adszorpciót irányító geometriai tényezőknek tudható be. A MoO_2-on létrehozott Rh részecskéken ez az állapot kicsit magasabb hőmérsékleten (TP=720 K) detektálható, míg a MoO_3-nál még 2 MR Rh borítottságnál sem jelenik meg; ennek oka, hogy már szobahőmérsékleten jelentős része enkapszulálódik a fémnek a MoO_x spécieszek által. Ezt a megfigyelést támasztja alá a 0,4 MR Rh borítottságnál végzett CO titrálásos kísérletsorozat is. A MoO_xC_y-dal és MoO_x-dal borított Rh részecskéken és Rh filmen is szintén megfigyelhető ez az állapot (TP=700 K). Mindkét esetben a β-állapot mennyisége ~0,2 MR Mo borítottságnál egy maximum értéken halad át, mely jól korrelál a nagy nyomáson végzett kísérletek eredményeivel. Összességében elmondható, hogy a MoO_x spécieszek hatása itt is kettős, ami arra utal, hogy az oxidok felületi koncentrációja kritikus tényező a katalitikus reakciókban.

További adszorpciós kísérleteim a CO katalitikus hidrogénezés elemi lépéseinek, a H_2O és H_2 Rh nanorészecskékkel borított, redukált TiO_2(110) felületen végbemenő adszorpciójának, valamint ezek CO-dal végbemenő ko-adszorpciójának mélyebb megismerésére irányultak. A Rh-TiO_x határfelület nagy reaktivitást mutatott mindkét molekulával szemben, ami azok disszociációjában nyilvánult meg. A disszociált CO rekombinatív deszorpcióját (TP=780 K) a ko-adszorbeált hidrogén nem befolyásolta, míg az előadszorbeált víz csökkentette. Azt találtam, hogy a Rh-TiO_x határfelületen megkötött OH csoportok bomlásából származó, TP=540-570 K deszorpciós csúcshőmérséklettel jellemzett hidrogén deszorpciós állapot kialakulását a preadszorbeált CO nem akadályozta meg. A kísérletek alátámasztották, hogy a CO és hidrogén közötti reakció aktív centrumai a Rh-TiO_x határfelületen találhatók. Továbbá igazoltam, hogy a hidrogén spillover, mely folyamat fontos a hidrogén tárolásában és detektálásában, mindaddig nem szűnik meg, amíg a fém felülete nincs teljesen beborítva CO-dal, vagy hőkezelés hatására előálló TiOx réteggel. A hidrogén spillover optimalizálására ezeknek az adszorbeátumoknak a jelenlétét minimalizálni kell.

Tovább növelve a TiO_2 redukáltságát a víz disszociációja során keletkezett hidroxilcsoport H-atomjainak a beoldódását is megfigyeltem. A beoldódott H a fűtés hatására újra a felszínre diffundálhat és H_2O formájában deszorbeálódhat TP=570, 670 és 750 K-nél.

6 Summary

During my PhD work I investigated the catalytic activity enhancing effect of atomic layer thick MoOx and TiOx species evaporated on Rh particles under UHV conditions. The catalytic activity of MoOx and TiOx was studied by CO adsorption and CO, H2O and H2 adsorption, respectively.

The effect of TiO_x surface layer formed on Rh particles and Rh films supported by TiO_2 (110) single crystal was twofold. On the one hand, they prevented the uptake of CO by occupying the adsorption sites, and on the other hand, promoted the dissociation of CO, which was also supported by the fact that at low coverage of TiO_x the amount of recombinant CO desorption reached a maximum value in both cases. These findings are consistent with results from previous high-pressure studies which show that the rate of hydrogenation of CO is maximum in the small TiO_x concentration range.

The effect of TiO_x film on Rh surface chemistry was also investigated. The Rh-TiO_x-Rh structure was created by depositing Rh at 230 K on a continuous TiO_x film formed on a 20 ML thick Rh layer. The CO desorption curves showed that the Rh layer formed at 230 K is highly reactive and undergoes significant structural transformation between 230-265 K. The rearrangement is accompanied by the diffusion of the TiO_x layer to the Rh particles, as indicated by a CO desorption state at a peak temperature of 360 K. The process is driven by the formation of strong Rh-Rh bonds and the reduction of the free surface energy of the system. Interestingly, the CO-saturated Rh layer is stable at 230 K up to the temperature of molecular CO desorption, indicating that the stability of the MOM structure is strongly dependent on the presence of adsorbates.

Like in the case of TiO_x, the promoter effect of Mo and MoO_x is also known for high-pressure reactions. In my Ph.D work, I investigated the catalytic activity of Rh particles on $Ti_{1-x}Mo_xO_2$, MoO_2 and MoO_3 supports under UHV conditions. The Mo layer supported by TiO_2 (110) single crystal forms a $Ti_{1-x}Mo_xO_2$ mixed oxide at room temperature in which the highest oxidation number for Mo is 2. On this surface, the Rh grows in a layer-by-layer fashion. During the CO-TPD measurements, a high-temperature recombinant state was observed at Tp=700 K. I proved that the formation of β-CO can only be observed above a certain Rh coverage (0.5-0.7 ML Rh), which can be attributed to the effect of particel size and the geometric factors controlling CO adsorption. On MoO_2 supported Rh particles, β-CO can

be detected at a slightly higher temperature (Tp = 720 K), while on MoO_3 support, β-CO is entirely abscent, even at 2 ML Rh coverage; the reason for this is that at room temperature a significant part of the metal is encapsulated by MoO_x species. This observation is also supported by the CO titration series performed at 0.4 ML Rh coverage. On the Rh particles and Rh films covered by MoO_xC_y and MoO_x the β-CO desorption state can also be observed at Tp=700 K. In both cases, the amount of β-state at 0.2 ML coverage of Mo reached a maximum value, which correlates well with the results of high-pressure experiments. All in all, the effect of MoO_x species is twofold, suggesting that the surface concentration of oxides is a critical factor in catalytic reactions.

My further adsorption experiments focused on a deeper understanding of the basic steps of CO catalytic hydrogenation, such as the adsorption of H_2O and H_2 on reduced TiO_2 (110) single crystal supported Rh nanoparticles and their co-adsorption with CO. The Rh-TiO_x interface showed high reactivity to both molecules, which was manifested in their dissociation. The recombinant desorption of dissociated CO (Tp=780 K) was not affected by the co-adsorbed hydrogen, whereas the pre-adsorbed water reduced it. I found that the hydrogen desorption state, characterized by a peak desorption temperature of Tp=540-570 K, resulting from the decomposition of the OH groups bound at the Rh-TiO_x interface, was not prevented by the preadsorbed CO. Experiments have confirmed that the active centers for the reaction between CO and hydrogen are located at the Rh-TiO_x interface. Furthermore, I proved that the hydrogen spillover, which is an important process in the hydrogen storage and detection, does not disappear until the surface of the metal is not covered completely with CO molecules or TiOx layer produced by heat treatment. In order to optimize the hydrogen spillover, the presence of these adsorbates must be minimized.

Further increasing the reduction of TiO_2, I observed the dissolution of the H-atoms of the hydroxyl group formed during the dissociation of water. During heat treatment the dissolved H may diffuse onto the surface and desorb as H_2O at Tp = 570, 670 and 750 K

7 Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, *Prof. Dr. Kónya Zoltán* egyetemi tanárnak és *Dr. Deák László* tudományos főmunkatársnak a munkám során az eredményeim értelmezésében és publikálásában nyújtott végtelen segítségéért. Köszönöm *Prof. Dr. Kiss Jánosnak* a dolgozat megírása közben nyújtott szakmai véleményezésért. Köszönöm *Prof. Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken kezdhettem tudományos pályafutásom, illetve hogy a mai napig is ugyanitt dolgozhatok.

Köszönöm az MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport dolgozóinak és természetesen köszönöm a tanszék összes volt és jelenlegi dolgozójának a legkülönfélébb segítséget, amelyet munkám során nyújtottak.

Külön szeretném megköszönni *Dr. Ábel Mariettának, Dr. Kozma Gábornak, Dr. Sebők Dánielnek és Vásárhelyi Líviának* is a folyamatos érdeklődést és lelkesítést, és főként azt a légkört, ami a dolgozat írása közben körülvett.

Köszönettel tartozom családomnak a tanulmányaim során nyújtott segítségért és, hogy végig támogattak ezen a hosszú úton.

8 Irodalomjegyzék

1. Sabatier PSJ-B. Hydrogénation directe des oxydes du carbone en présence de divers méltaux divisés. *Comptes Rendus.* 1902;134:689-691.
2. Ackermann M, Robach O, Walker C, Quiros C, Isern H, Ferrer S. Hydrogenation of carbon monoxide on Ni(111) investigated with surface X-ray diffraction at atmospheric pressure. *Surface Science.* May 2004;557(1-3):21-30.
3. Andersson MP, Abild-Pedersen F, Remediakis IN, et al. Structure sensitivity of the methanation reaction: H2-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis.* 2008/04/01/ 2008;255(1):6-19.
4. Bundhoo A, Schweicher J, Frennet A, Kruse N. Chemical Transient Kinetics Applied to CO Hydrogenation over a Pure Nickel Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2009/06/18 2009;113(24):10731-10739.
5. Kapur N, Hyun J, Shan B, Nicholas JB, Cho K. Ab Initio Study of CO Hydrogenation to Oxygenates on Reduced Rh Terraces and Stepped Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2010/06/10 2010;114(22):10171-10182.
6. Choi Y, Liu P. Mechanism of Ethanol Synthesis from Syngas on Rh(111). *Journal of the American Chemical Society.* 2009/09/16 2009;131(36):13054-13061.
7. Gao J, Mo X, Goodwin JG. Relationships between oxygenate and hydrocarbon formation during CO hydrogenation on Rh/SiO_2: Use of multiproduct SSITKA. *Journal of Catalysis.* 2010/10/22/ 2010;275(2):211-217.
8. Behrens M, Studt F, Kasatkin I, et al. The Active Site of Methanol Synthesis over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Industrial Catalysts. *Science.* 2012;336(6083):893.
9. Grabow LC, Mavrikakis M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO_2 and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis.* 2011/04/01 2011;1(4):365-384.
10. Xiao K, Qi X, Bao Z, et al. CuFe, CuCo and CuNi nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a comparative study. *Catalysis Science & Technology.* 2013;3(6):1591-1602.
11. Prieto G, Beijer S, Smith ML, et al. Design and synthesis of copper–cobalt catalysts for the selective conversion of synthesis gas to ethanol and higher alcohols. *Angewandte Chemie International Edition.* 2014;53(25):6397-6401.
12. Medford AJ, Lausche AC, Abild-Pedersen F, et al. Activity and selectivity trends in synthesis gas conversion to higher alcohols. *Topics in catalysis.* 2014;57(1-4):135-142.
13. Ojeda M, Nabar R, Nilekar AU, Ishikawa A, Mavrikakis M, Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis.* 2010;272(2):287-297.
14. Cook KM, Perez HD, Bartholomew CH, Hecker WC. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 2014/07/22/ 2014;482:275-286.
15. Xiong H, Moyo M, Motchelaho MA, et al. Fischer–Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches. *Journal of catalysis.* 2014;311:80-87.
16. Filot I, van Santen R, Hensen E. Quantum chemistry of the Fischer–Tropsch reaction catalysed by a stepped ruthenium surface. *Catalysis Science & Technology.* 2014;4(9):3129-3140.

17. Yang J, Ma W, Chen D, Holmen A, Davis BH. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. *Applied Catalysis A: General.* 2014;470:250-260.
18. Tomishige K, Furikado I, Yamagishi T, Ito S-i, Kunimori K. Promoting Effect of Mo on Alcohol Formation in Hydroformylation of Propylene and Ethylene on Mo-Rh/SiO_2. *Catalysis letters.* 2005;103(1-2):15-21.
19. Farkas AP, Solymosi F. Activation and Reactions of CO_2 on a K-promoted Au (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2009;113(46):19930-19936.
20. Farkas AP, Solymosi F. Photolysis of the CO_2+ K/Au (111) system. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2010;114(40):16979-16982.
21. Hayek K, Kramer R, Paál Z. Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Catalysis A: General.* 1997;162(1-2):1-15.
22. Boffa A, Lin C, Bell A, Somorjai GA. Promotion of CO and CO_2 hydrogenation over Rh by metal oxides: the influence of oxide Lewis acidity and reducibility. *Journal of Catalysis.* 1994;149(1):149-158.
23. Hayek K, Fuchs M, Klötzer B, Reichl W, Rupprechter G. Studies of metal–support interactions with “real” and “inverted” model systems: reactions of CO and small hydrocarbons with hydrogen on noble metals in contact with oxides. *Topics in Catalysis.* 2000;13(1-2):55-66.
24. Lewandowski M, Sun YN, Qin ZH, Shaikhutdinov S, Freund HJ. Promotional effect of metal encapsulation on reactivity of iron oxide supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 2011/01/04/ 2011;391(1):407-410.
25. Baranova EA, Fóti G, Comninellis C. Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO_2. *Electrochemistry Communications.* 2004/02/01/ 2004;6(2):170-175.
26. Rodriguez J, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Perez M. Activity of CeOx and TiOx nanoparticles grown on Au (111) in the water-gas shift reaction. *Science.* 2007;318(5857):1757-1760.
27. Freund H-J, Pacchioni G. Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts. *Chemical Society Reviews.* 2008;37(10):2224-2242.
28. Younas M, Loong Kong L, Bashir MJ, Nadeem H, Shehzad A, Sethupathi S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO2. *Energy & Fuels.* 2016;30(11):8815-8831.
29. Levin M. THE ENHANCEMENT OF CO HYDROGENATION ON RHODIUM BY TiO OVERLAYERS. 1987.
30. Liu L, Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews.* 2018;118(10):4981-5079.
31. Bugyi L, Óvári L, Kónya Z. The formation and stability of Rh nanostructures on TiO_2 (1 1 0) surface and TiO_x encapsulation layers. *Applied surface science.* 2013;280:60-66.
32. Fujishima A, Zhang X, Tryk D. Direct observation of surface-mediated electron-hole pair recombination in TiO_2 (110). *Surf Sci Rep.* 2008;63(12):515-582.
33. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports.* 2003;48(5-8):53-229.
34. Zhang Z, Lee J, Yates Jr JT, et al. Unraveling the diffusion of bulk Ti interstitials in rutile TiO2 (110) by monitoring their reaction with O adatoms. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2010;114(7):3059-3062.
35. Göpel W, Rocker G, Feierabend R. Intrinsic defects of TiO_2 (110): Interaction with chemisorbed O_2, H_2, CO, and CO_2. *Physical Review B.* 1983;28(6):3427.

36. Rocker G, Göpel W. Chemisorption of H2 and CO on stoichiometric and defective TiO2(110). *Surface Science.* 1986/09/01/ 1986;175(1):L675-L680.
37. Pan JM, Maschhoff B, Diebold U, Madey T. Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO2 (110) surfaces having different defect densities. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1992;10(4):2470-2476.
38. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews.* 1995/05/01 1995;95(3):735-758.
39. Liu T, Chen K, Hu Q, Zhu R, Gong Q. Inverted perovskite solar cells: progresses and perspectives. *Advanced Energy Materials.* 2016;6(17):1600457.
40. Henderson MA. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO_2 single-crystal surfaces. *Langmuir.* 1996;12(21):5093-5098.
41. Schaub R, Thostrup P, Lopez N, et al. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO 2 (110). *Physical Review Letters.* 2001;87(26):266104.
42. Raupp G, Dumesic J. Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states. *The Journal of Physical Chemistry.* 1985;89(24):5240-5246.
43. Yang Y, Sushchikh M, Mills G, Metiu H, McFarland E. Reactivity of TiO2 with hydrogen and deuterium. *Applied surface science.* 2004;229(1-4):346-351.
44. Yin XL, Calatayud M, Qiu H, et al. Diffusion versus desorption: complex behavior of H Atoms on an oxide surface. *ChemPhysChem.* 2008;9(2):253-256.
45. Du Y, Petrik NG, Deskins NA, et al. Hydrogen reactivity on highly-hydroxylated TiO_2 (110) surfaces prepared via carboxylic acid adsorption and photolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2012;14(9):3066-3074.
46. Azzam K, Babich I, Seshan K, Lefferts L. A bifunctional catalyst for the single-stage water–gas shift reaction in fuel cell applications. Part 2. Roles of the support and promoter on catalyst activity and stability. *Journal of catalysis.* 2007;251(1):163-171.
47. Azzam KG, Babich IV, Seshan K, Lefferts L. Bifunctional catalysts for single-stage water–gas shift reaction in fuel cell applications.: Part 1. Effect of the support on the reaction sequence. *Journal of Catalysis.* 2007/10/01/ 2007;251(1):153-162.
48. Farstad MH, Ragazzon D, Walle LE, Schaefer A, Sandell A, Borg A. Water Adsorption on TiOx Thin Films Grown on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry C.* 2015/03/26 2015;119(12):6660-6669.
49. Tauster SJ, Fung SC, Garten RL. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society.* 1978/01/01 1978;100(1):170-175.
50. Solymosi F. Importance of the Electric Properties of Supports in the Carrier Effect. *Catalysis Reviews.* 1968/01/01 1968;1(1):233-255.
51. James TE, Hemmingson SL, Campbell CT. Energy of Supported Metal Catalysts: From Single Atoms to Large Metal Nanoparticles. *ACS Catalysis.* 2015/10/02 2015;5(10):5673-5678.
52. Kiss J, Sápi A, Tóth M, Kukovecz Á, Kónya Z. Rh-Induced Support Transformation and Rh Incorporation in Titanate Structures and Their Influence on Catalytic Activity. *Catalysts.* 2020;10(2):212.
53. Tauster SJ. Strong metal-support interactions. *Accounts of Chemical Research.* 1987/11/01 1987;20(11):389-394.
54. Qin ZH, Lewandowski M, Sun YN, Shaikhutdinov S, Freund HJ. Encapsulation of Pt Nanoparticles as a Result of Strong Metal−Support Interaction with Fe3O4 (111). *The Journal of Physical Chemistry C.* 2008/07/01 2008;112(27):10209-10213.

55. Óvári L, Kiss J. Growth of Rh nanoclusters on TiO2(110): XPS and LEIS studies. *Applied Surface Science.* 2006/10/15/ 2006;252(24):8624-8629.
56. Berkó A, Szökő J, Solymosi F. Preparation and reactivity of Rh nanoparticles on TiO_2(110)-(1×2) surface. *Solid State Ionics.* 2001/05/01/ 2001;141-142:197-202.
57. Majzik Z, Balázs N, Berkó A. Ordered SMSI Decoration Layer on Rh Nanoparticles Grown on TiO_2(110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2011/05/19 2011;115(19):9535-9544.
58. Berkó A, Ulrych I, Prince KC. Encapsulation of Rh Nanoparticles Supported on TiO_2(110)-(1 × 1) Surface: XPS and STM Studies. *The Journal of Physical Chemistry B.* 1998/04/01 1998;102(18):3379-3386.
59. Fu Q, Wagner T, Olliges S, Carstanjen H-D. Metal−Oxide Interfacial Reactions: Encapsulation of Pd on TiO_2 (110). *The Journal of Physical Chemistry B.* 2005/01/01 2005;109(2):944-951.
60. Pang CL, Lindsay R, Thornton G. Structure of Clean and Adsorbate-Covered Single-Crystal Rutile TiO2 Surfaces. *Chemical Reviews.* 2013/06/12 2013;113(6):3887-3948.
61. Labich S, Taglauer E, Knözinger H. Metal–support interactions on rhodium model catalysts. *Topics in Catalysis.* 2000/12/01 2000;14(1):153-161.
62. Bugyi L, Németh R. Characterization of Rh, Mo and Rh–Mo particles formed on TiO_2(110) surface: A TDS, AES and RAIRS study. *Surface Science.* 2011/04/01/ 2011;605(7):808-817.
63. Park JB, Ratliff JS, Ma S, Chen DA. Understanding the Reactivity of Oxide-Supported Bimetallic Clusters: Reaction of NO with CO on TiO2(110)-Supported Pt−Rh Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007/02/01 2007;111(5):2165-2176.
64. Kiss J, Klivényi G, Révész K, Solymosi F. Photoelectron spectroscopic studies on the dissociation of CO on potassium-dosed Rh(111) surface. *Surface Science.* 1989/12/02/ 1989;223(3):551-568.
65. Belton DN, Sun YM, White JM. Chemisorption of CO, NO, and H_2 on transition metal-titania thin film model catalysts. *Journal of Catalysis.* 1986/12/01/ 1986;102(2):338-347.
66. Nehasil V, Stará I, Matolín V. Study of CO desorption and dissociation on Rh surfaces. *Surface Science.* 1995/07/01/ 1995;331-333:105-109.
67. Khoobiar S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *The Journal of Physical Chemistry.* 1964/02/01 1964;68(2):411-412.
68. Boudart M, Vannice MA, Benson JE. Adlineation, Portholes and Spillover. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* Vol 64; 1969: 171.
69. Prins R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chemical Reviews.* 2012/05/09 2012;112(5):2714-2738.
70. Yang Y, Sushchikh M, Mills G, Metiu H, McFarland E. Reactivity of TiO2 with hydrogen and deuterium. *Applied Surface Science.* 2004/05/15/ 2004;229(1):346-351.
71. Sterchele S, Bortolus M, Biasi P, Boström D, Mikkola J-P, Salmi T. Is selective hydrogenation of molecular oxygen to H2O2 affected by strong metal–support interactions on Pd/TiO2 catalysts? A case study using commercially available TiO2. *Comptes Rendus Chimie.* 2016/08/01/ 2016;19(8):1011-1020.
72. Chen H-YT, Tosoni S, Pacchioni G. Hydrogen Adsorption, Dissociation, and Spillover on Ru_{10} Clusters Supported on Anatase TiO2 and Tetragonal ZrO_2 (101) Surfaces. *ACS Catalysis.* 2015/09/04 2015;5(9):5486-5495.

73. Jansen MMM, Gracia J, Nieuwenhuys BE, Niemantsverdriet JW. Interactions between co-adsorbed CO and H on a Rh(100) single crystal surface. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2009;11(43):10009-10016.
74. Panayotov D, Ivanova E, Mihaylov M, Chakarova K, Spassov T, Hadjiivanov K. Hydrogen spillover on Rh/TiO2: the FTIR study of donated electrons, co-adsorbed CO and H/D exchange. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2015;17(32):20563-20573.
75. Pacchioni G, Giordano L, Baistrocchi M. Charging of Metal Atoms on Ultrathin $\mathrm{MgO}/\mathrm{Mo}(100)$ Films. *Physical Review Letters.* 06/10/ 2005;94(22):226104.
76. Stacchiola DJ, Senanayake SD, Liu P, Rodriguez JA. Fundamental Studies of Well-Defined Surfaces of Mixed-Metal Oxides: Special Properties of $MO_x/TiO_2(110)$ {M = V, Ru, Ce, or W}. *Chemical Reviews.* 2013/06/12 2013;113(6):4373-4390.
77. Marin Flores OG, Ha S. Activity and stability studies of MoO_2 catalyst for the partial oxidation of gasoline. *Applied Catalysis A: General.* 2009/01/15/ 2009;352(1):124-132.
78. Azad A-M. Fine-tuning of ceramic-based chemical sensors via novel microstructural modification: Part II: Low level CO sensing by molybdenum oxide, MoO_3. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2006/12/14/ 2006;120(1):25-34.
79. Domenichini B, Andrea Rizzi G, Krüger P, et al. Experimental and theoretical evidence for substitutional molybdenum atoms in the $TiO_2(110)$ subsurface. *Physical Review B.* 06/28/ 2006;73(24):245433.
80. Blondeau-Patissier V, Domenichini B, Steinbrunn A, Bourgeois S. MoOx ($x \leq 2$) ultrathin film growth from reactions between metallic molybdenum and TiO_2 surfaces. *Applied Surface Science.* 2001/05/15/ 2001;175-176:674-677.
81. Schroeder T, Zegenhagen J, Magg N, Immaraporn B, Freund HJ. Formation of a faceted MoO_2 epilayer on Mo(112) studied by XPS, UPS and STM. *Surface Science.* 2004/03/10/ 2004;552(1):85-97.
82. Haber J, Lalik E. Catalytic properties of MoO_3 revisited. *Catalysis Today.* 1997/01/17/ 1997;33(1):119-137.
83. Shao X, Prada S, Giordano L, Pacchioni G, Nilius N, Freund H-J. Tailoring the Shape of Metal Ad-Particles by Doping the Oxide Support. *Angewandte Chemie International Edition.* 2011;50(48):11525-11527.
84. Tomishige K, Furikado I, Yamagishi T, Ito S-i, Kunimori K. Promoting Effect of Mo on Alcohol Formation in Hydroformylation of Propylene and Ethylene on Mo-Rh/SiO_2. *Catalysis Letters.* 2005/09/01 2005;103(1):15-21.
85. Kip BJ, Hermans EGF, Van Wolput JHMC, Hermans NMA, Van Grondelle J, Prins R. Hydrogenation of carbon monoxide over rhodium/silica catalysts promoted with molybdenum oxide and thorium oxide. *Applied Catalysis.* 1987/11/16/ 1987;35(1):109-139.
86. Lowenthal EE, Allard LF, Te M, Foley HC. Evidence for kinetic and oxidative stabilization of Rh on Mo-promoted $RhAl_2O_3$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 1995/11/23/ 1995;100(1):129-145.
87. Robinson AM, Montemore MM, Tenney SA, Sutter P, Medlin JW. Interactions of Hydrogen, CO, Oxygen, and Water with Molybdenum-Modified Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C.* 2013/12/19 2013;117(50):26716-26724.
88. Jiang Z, Xu L, Huang W. Adsorption and reaction of $Mo(CO)_6$ on chemically modified Pt(110) model surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2009/05/01/ 2009;304(1):16-21.

89. Jiang Z, Huang W, Zhao H, Zhang Z, Tan D, Bao X. Dispersion and site-blocking effect of molybdenum oxide for CO chemisorption on the Pt(110) substrate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2007/05/01/ 2007;268(1):213-220.
90. Tang W, Henkelman G. Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. *The Journal of Chemical Physics.* 2009;130(19):194504.
91. Storm DA, Mertens FP, Cataldo MC, Decanio EC. The Rhodium-Molybdenum Interaction in Rh/Mo/Alumina. *Journal of Catalysis.* 1993/06/01/ 1993;141(2):478-485.
92. Kato H, Nakashima M, Mori Y, Mori T, Hattori T, Murakami Y. Promotion effect of metal oxides on C-O bond dissociation in CO hydrogenation over Rh/SiO_2 Catalyst — possible role of partially reduced state cations. *Research on Chemical Intermediates.* 1995/01/01 1995;21(2):115.
93. Williams WD, Bollmann L, Miller JT, Delgass WN, Ribeiro FH. Effect of molybdenum addition on supported platinum catalysts for the water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2012/08/21/ 2012;125:206-214.
94. Menyhard M, Konkol A, Gergely G, Barna A. Development in Auger depth profiling technique. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 1994/05/06/ 1994;68:653-657.
95. Gan S, Liang Y, Baer DR, Sievers MR, Herman GS, Peden CHF. Effect of Platinum Nanocluster Size and Titania Surface Structure upon CO Surface Chemistry on Platinum-Supported TiO_2 (110). *The Journal of Physical Chemistry B.* 2001/03/01 2001;105(12):2412-2416.
96. Bugyi L, Óvári L, Kiss J. Formation and characterization of Rh–Mo bimetallic layers on the TiO_2(110) surface. *Surface Science.* 2009/10/01/ 2009;603(19):2958-2963.
97. Gavioli L, Cavaliere E, Agnoli S, Barcaro G, Fortunelli A, Granozzi G. Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films. *Progress in Surface Science.* 2011/03/01/ 2011;86(3):59-81.
98. Berkó A, Gubó R, Óvári L, Bugyi L, Szenti I, Kónya Z. Interaction of Rh with Rh Nanoparticles Encapsulated by Ordered Ultrathin TiO_{1+x} Film on TiO_2(110) Surface. *Langmuir.* 2013/12/23 2013;29(51):15868-15877.
99. Lin TT, Lichtman D. AES studies of chemical shift and beam effect on molybdenum oxides. *Journal of Vacuum Science and Technology.* 1978;15(5):1689-1694.
100. Rizzi GA, Reeder AE, Agnoli S, Granozzi G. Epitaxial MoOx nanostructures on TiO_2(110) obtained using thermal decomposition of $Mo(CO)_6$. *Surface Science.* 2006/08/15/ 2006;600(16):3345-3351.
101. Karslıoğlu O, Song X, Kuhlenbeck H, Freund HJ. Mo+TiO_2(110) Mixed Oxide Layer: Structure and Reactivity. *Topics in Catalysis.* 2013/11/01 2013;56(15):1389-1403.
102. Greiner MT, Chai L, Helander MG, Tang W-M, Lu Z-H. Metal/Metal-Oxide Interfaces: How Metal Contacts Affect the Work Function and Band Structure of MoO_3. *Advanced Functional Materials.* 2013;23(2):215-226.
103. Knizhnik AA, Iskandarova IM, Bagatur'yants AA, Potapkin BV, Fonseca LRC. Impact of oxygen on the work functions of Mo in vacuum and on ZrO_2. *Journal of Applied Physics.* 2005;97(6):064911.
104. Jirsak T, Rodriguez JA, Hrbek J. Chemistry of SO_2 on Mo(110), MoO_2/Mo(110) and Cs/Mo(110) surfaces: effects of O and Cs on the formation of SO_3 and SO_4 species. *Surface Science.* 1999/05/20/ 1999;426(3):319-335.
105. Kennett HM, Lee AE. The initial oxidation of molybdenum: IV. Epitaxial growth of oxide on molybdenum. *Surface Science.* 1975/03/02/ 1975;48(2):624-632.

106. Andersson S, Frank M, Sandell A, et al. CO dissociation characteristics on size-distributed rhodium islands on alumina model substrates. *The Journal of Chemical Physics.* 1998;108(7):2967-2974.
107. Bäumer M, Freund H-J. Metal deposits on well-ordered oxide films. *Progress in Surface Science.* 1999/08/01/ 1999;61(7):127-198.
108. Quek SY, Biener MM, Biener J, Friend CM, Kaxiras E. Tuning electronic properties of novel metal oxide nanocrystals using interface interactions: MoO_3 monolayers on Au(111). *Surface Science.* 2005/03/01/ 2005;577(2):L71-L77.
109. Berkó A, Ménesi G, Solymosi F. STM study of rhodium deposition on the TiO_2(110)-(1 × 2) surface. *Surface Science.* 1997/02/10/ 1997;372(1):202-210.
110. Chen X, Liu L, Yu PY, Mao SS. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science.* 2011;331(6018):746.
111. Fujiwara K, Deligiannakis Y, Skoutelis CG, Pratsinis SE. Visible-light active black TiO_2-Ag/TiOx particles. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014/07/01/ 2014;154-155:9-15.
112. Hugenschmidt MB, Gamble L, Campbell CT. The interaction of H_2O with a TiO_2 (110) surface. *Surface Science.* 1994;302(3):329-340.
113. Ketteler G, Yamamoto S, Bluhm H, et al. The nature of water nucleation sites on TiO_2 (110) surfaces revealed by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007;111(23):8278-8282.
114. Marques HP, Canário AR, Moutinho AMC, Teodoro OMND. Tracking hydroxyl adsorption on TiO_2 (110) through secondary emission changes. *Applied Surface Science.* 2009/05/30/ 2009;255(16):7389-7393.
115. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces. *Surface Science Reports.* 1988/07/01/ 1988;9(1):1-163.
116. Schennach R, Krenn G, Klötzer B, Rendulic KD. Adsorption of hydrogen and carbon monoxide on Rh(111)/V surface alloys. *Surface Science.* 2003/08/20/ 2003;540(2):237-245.
117. Berkó A, Bíró T, Solymosi F. Formation and Migration of Carbon Produced in the Dissociation of CO on Rh/TiO_2(110)−(1 × 2) Model Catalyst: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2000/03/01 2000;104(11):2506-2510.
118. Tao J, Cuan Q, Gong X-Q, Batzill M. Diffusion and Reaction of Hydrogen on Rutile TiO2(011)-2×1: The Role of Surface Structure. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2012/09/27 2012;116(38):20438-20446.