

Katalizátorok felületének jellemzése röntgen-fotoelektron spektroszkópiával

Doktori (PhD) értekezés

Pótári Gábor

Témavezető: Dr. Erdőhelyi András

Kémia Doktori Iskola

SZTE TTIK

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Célkitűzés	4
3. Irodalmi áttekintés	5
3.1. TiO ₂ felület fizikai és kémiai tulajdonságai	5
3.2. TiO ₂ nanocsövek, nanoszálak fizikai és kémiai jellemzése	9
3.3. TiO ₂ felületek vizsgálata XPS módszerrel	12
4. Kísérleti rész	16
4.1. XPS, LEIS módszerek rövid áttekintése	16
4.2. XP spektrumok főbb jellemvonása	20
4.3. XP spektrumok kiértékelésének lépései	22
4.4. XPS és LEIS spektrumok felvétele során alkalmazott mérési paraméterek .	24
5. Eredmények	26
5.1. TiO ₂ nanoszálak és nanocsövek termikus kezelése és XPS vizsgálata	26
5.2. TiO ₂ nanoszálak és nanocsövek módosítása fémekkel	30
5.2.1. Ródiummal módosított TiO ₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata	30
5.2.2. Arannyal módosított TiO ₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata	34
5.2.3. Arany-ródium kétfémes rendszerek XPS és LEIS vizsgálata	36
5.2.4. Kobalttal módosított TiO ₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata	42
5.3. Katalizátorok kémiai reakciók hatására bekövetkező felületmódosulásának vizsgálata	46
5.3.1. Száraz reformálás Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/10% TiO ₂ -Al ₂ O ₃ és Rh/10% V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ katalizátorokon	46
5.3.2. Dimetil karbonát szintézise rézzel adalékolt szén nanocsövön	49
6. Összefoglalás	54

7. Summary	57
Irodalomjegyzék	60
Köszönetnyilvánítás	70

1. fejezet

Bevezetés

Minden szilárd anyag a felületén keresztül érintkezik környezetével. A felületek fizikai és kémiai összetétele meghatározza ennek a kölcsönhatásnak a jellegét. Az említett kémiai összetétel többek között a szilárd anyagok katalitikus aktivitását, adszorpciós tulajdonságát, nedvesedését, kontakt potenciálját befolyásolja. Annak ellenére, hogy a felület döntő szerepet játszik a szilárd testek előbb említett jellemzőinek kialakításában, általában a teljes térfogathoz képest csak kevés atom található ebben a tartományban. Annak érdekében, hogy erről a szűk régióról információt nyerhessünk, megfelelően érzékeny felületvizsgálati technikákat kell igénybe venni.

Bár az Auger elektron spektroszkópia (AES) és a röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) kialakulása különböző történeti utat járt be, ennek ellenére mindkettő az elektron-spektroszkópiák családjába tartozik, hasonló energia tartományról nyújtanak információt és így nagyon sok közös vonással rendelkeznek. Az évek során a két technika egyre inkább közeledett egymáshoz a kivitelezésük nagyfokú hasonlóságának köszönhetően. A modern félgömb analizátorok kifejlesztésével a két spektroszkópia már egy készülékbe integrálva is megvalósíthatóvá vált, melyben egy röntgenágyú és egy elektronágyú biztosította a kétféle mérés elvégzésének lehetőségét.

Az XPS története tekint vissza nagyobb múltra, melynek a kezdete az 1887-es évre tehető, mikor is Heinrich Herz felfedezte, hogy megfelelően nagy frekvenciájú elektromágneses sugárzás elektronemissziót képes kiváltani szilárd anyagokból (fotoelektromos hatás). A jelenséget a későbbiekben Hallwachs, Wolf és Lénárd is vizsgálták, a legfontosabb eredmény Lénárd nevéhez fűződik, aki először írta le a kilépési munka fogalmának bevezetésével a fény indukálta elektron kilépést fémek felületéből. A röntgensugárzás felfedezését Wilhelm Conrad Röntgen nevéhez kötik (1895), amiért fizikai Nobel-díjjal jutalmazták munkásságát 1901-ben. Miután 1905-ben Einstein megadta a kvantumelméleti értelmezését a fényelektromos jelenségnek, világossá vált, hogy a fotoelektron energiája információt hordoz a fém anyagi minőségére vonatkozóan, melyből távozott. Az első XP spektrum Innes nevéhez

köthető, aki 1907-ben egy röntgenszó segítségével kiváltott fotoelektron emisszió sebességeloszlását határozta meg. Rutherford és munkatársai 1914-ben felismerték, hogy a fotoelektron kinetikus energiája a röntgensugárzás és az elektron kötési energiájának különbségével egyenlő. Az első XPS témájú tudományos közlemény Mang-Fuh Hu, a Harvard Egyetem kutatójához köthető, aki röntgensugárzás hatására, fémekből kiváltott fotoelektronok maximális emissziós sebességének meghatározásának lehetőségét vizsgálta. Az ezt követő néhány évtizedben a röntgensugárzás indukálta fotoelektron spektroszkópia fejlődése, kivitelezésének bonyolultsága miatt, kissé megtorpant a röntgen spektroszkópiához képest. Az XPS fejlődésében Harold Roper Robinson és munkatársainak eredménye tekinthető a következő mérföldkönek, akik az 1930-as években elsőként figyelték meg a kémiai kötések különbözőségéből eredő vonaleltolódásokat, amire az analitikai alkalmazhatóság szempontjából igen fontos eredményként kell tekintenünk. Az elektron spektrométerek pontosságának fejlődése az 1950-es években az első, nagyfelbontású XP spektrum rögzítését már lehetővé tette, melyben Ralph Steinhardt-nak és Earl Serfass-nak a Lehigh Egyetem, illetve Kai Siegbahn-nak az uppsala-i egyetem kutatóinak elévülhetetlen érdemei voltak. Az ezt követő években Siegbahn és munkatársai behatóan tanulmányozták, hogy a kémiai kötések miként képesek befolyásolni a törzselektronok kötési energiáját. Az ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) elnevezés is Siegbahn-tól ered, aki az Auger- és a fotoelektronok által szolgáltatott információt egységesen, egymást kiegészítően kezelte. Munkásságáért 1981-ben fizikai Nobel-díjjal jutalmazták. A XPS készülékek az 1960-as években kezdtek elterjedni, a kémikusok között gyorsan, nagy népszerűsége szert téve. Az 1970-es években gondot okozott, hogy az első generációs XPS készülékek, az AES-hoz képest rosszabb jel/zaj viszonytal és alacsony röntgensugárzás intenzitással rendelkeztek. Ezért viszonylag lassú és időigényes módszer volt. Ezen hátrányok leküzdésében a többcsatornás detektálási lehetőséggel ellátott digitális készülékek megjelenése és az analizátorok transzmissziójának javítása jelentette a megoldást. Ez vezetett oda, hogy 1985-től egyre inkább maga mögé tudta utasítani az XPS az AES-t, ami a megjelent publikációk mennyiségével mérhető le.

Az AES történetét a francia fizikus, Pierre Victor Auger kutatásaival kezdhethetjük, aki először írta le a róla elnevezett elektronemisszió jelenségét. 1929-ben ő is a röntgensugárzás által kiváltott elektronbocsajtást elemezte Wilson-féle ködkamra segítségével. Ekkor figyelte meg, hogy a fotoelektronokon kívül vannak olyan elektronok is, melyek kinetikus energiája független a röntgensugárzás energiájától, majd 1926-ban megadta a jelenség pontos mechanizmusát is. A felfedezést követően, a röntgensugárzási spektroszkópiák fejlesztése során, sokáig nemkívánatos velejároként könyvelték el az Auger sugárzást. 1953-ban Lander vetette fel annak lehetőségét, hogy a karakterisztikus Auger-elektron csúcsokat is fel lehet használni elemanalízis céljából. Azonban ekkor még túlságosan kis intenzitású csúcsokat szolgáltatott a szekunder elektronemisszió, ami gátat szabott az analitikai felhasználásnak.

nálhatóságának. A nehézségeket Harris-nek sikerült kiküszöbölnie 1965-ben végzett úttörő munkásságával. Ő úgy oldatta meg a problémát, hogy a rögzített energia eloszlási görbék deriváltját képezte. Ezzel a relatív nagy abszolút értékű, de közel állandó meredekséggel változó háttérelatronok hozzájárulását sikerült elnyomni, míg a relatív kis abszolút értékű, de sokkal gyorsabban változó Auger-elektronok jeleit sikerült felerősíteni a transzformált spektrumokon. A következő, fontos állomás az AES továbbfejlesztésében Weber és Peria felismerése volt 1967-ben, akik észrevették, hogy a LEED eljárásban elterjedten használt optikai megoldások az Auger-spektroszkópiába is átültethetők. Ez a megoldás áttörést hozott az AES felület vizsgálati módszerként való felhasználásában és egyre több laboratóriumban megjelentek a kereskedelmi forgalomban kapható készülékek. Két évvel később Palmberg, Bohn és Tracy bevezette a cilindrikus deflektor analizátort, mely tovább növelte a detektálás határának érzékenységét. A következő évek, évtizedek a lencserendszer és az elektronoptika rohamos fejlődését hozták. A gerjesztő elektronnyaláb fókuszálásáért felelős lencserendszer tökéletesítése egyre finomabb térbeli felbontást tett lehetővé, ami a 70-es években a pásztázó Auger mikroszkópia (SAM) megszületéséhez vezetett.

2. fejezet

Célkitűzés

A kutatócsoport, melynek három éven keresztül tagja voltam, heterogén katalitikus reakciók tanulmányozásával foglalkozik, ahol az összetett munka rám háruló része a szilárd minták röntgen-fotoelektron spektroszkópiai jellemzése volt. Az esetek döntő hányadában a kapott minták felületi összetételének meghatározása, a reakciók hatására bekövetkező változások feltérképezése állt. Mivel az általam használt XPS készülék rendelkezik egy nagynyomású kezelőkamrával, ezért a kinetikai mérésekkel közel azonos paraméterek mellett tudtam ugyanazt a reakciót lejátszatni az aktuálisan vizsgált katalizátorokon. Érdeklődésünk központi témáját a titanát nanocsövek és nanoszálak kutatása képezte. Egyfelől arra kerestük a választ, hogy miként viselkednek ezek a nanostruktúrák felfűtés hatására, meddig képesek megőrizni stabilitásukat. Ezen kívül kíváncsiak voltunk arra is, hogy a felületükre felvitt fémek (arany, ródiium), vagy kobalt-karbonil milyen formában vannak jelen, milyen struktúra jön létre a kétfémes minták esetében, illetve a fém és a hordozó között kimutatható-e valamilyen kölcsönhatás. Célkitűzéseink között szerepelt a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakcióban az adalékolt Al_2O_3 -ra felvitt Rh katalizátorok aktivitása között észlelt különbségek értelmezése és magyarázata. További kutatási témánk volt annak tisztázása, hogy többfalú szén nanocsőre felvitt réz oxidációs állapota változik-e, ha $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ reakció játszódik le rajta, és ez összefüggésbe hozható-e a kutatócsoportunk által kimutatott katalitikus aktivitás változással.

3. fejezet

Irodalmi áttekintés

3.1. TiO_2 felület fizikai és kémiai tulajdonságai

Az anyagtudományban a katalizátorok működésének szempontjából a fém és az oxidhordozó közötti kölcsönhatás kitüntetett jelentőséggel bír. Ha a fémrészecskék mérete a nanométeres tartományba esik, olyan új fizikai és kémiai tulajdonságok jelennek meg, melyekkel a tömbfázisbeli anyag nem rendelkezik. Ezzel párhuzamosan a fém és a hordozó közötti kölcsönhatás egyre fontosabb szerepet játszik a heterogén katalitikus folyamatok értelmezésében [1–3]. Általában igaz, hogy a katalizátorok aktivitása és szelektivitása összefüggésben van a részecskemérettel, a felületi fématomok és a tömbfázisbeliek arányával [4]. Napjainkban is intenzív kutatások folynak a TiO_2 hordozós katalizátorok pontosabb megismerésének érdekében, mivel könnyen redukálhatóak és erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI) kialakítására képesek. A jelenséget Tauster és munkatársai írták le először, mikor magas hőmérsékleten redukált titán-dioxid hordozóra felvitt nemesfémek H_2 és CO kemiszorpció kapacitásának csökkenését tapasztalták, miközben katalitikus aktivitásuk lényegesen kisebb mértékben csökkent [5]. Az erős fém-hordozó kölcsönhatás kialakulásakor az oxidhordozó részlegesen redukált részecskéi vékony réteget képeznek a fém felületén, ezáltal blokkolva annak katalitikus aktivitását [6]. Ezen geometriai tényezőkön túl nagyon fontos szerepet játszik a katalizátorok viselkedésében az elektromos tényező is, mely a fém elektronrendszerének perturbációjából származik a hordozóval való kölcsönhatás következtében létrejövő töltésátviteli folyamatok révén. A hordozó képes polarizálni a vele fizikai kontaktusban álló katalizátor részecskék vegyértékelektron rendszerét, jelentősen módosítva annak elektromos tulajdonságait (carrier effect).

Berkó és munkatársai háromféle $\text{TiO}_2(110)$ felületen vizsgálták a ródium enkapszulációs folyamatát [7]. Jól rendezett $\text{TiO}_2(110)$ felületen nem tapasztaltak dekorációs effektust, még abban az esetben sem, mikor gyenge Ar^+ -ionos bombázásnak kitett titanátokat tanulmányoztak. Azonban ha erős Ar^+ -ionos kezelést alkalmaztak, a ródium klaszterek el-

fedését figyelték meg. Ez azzal magyarázható, hogy az intenzív ionbombázás elektronban gazdag felszínközeli réteget hozott létre, ami hozzájárult az enkapszulációs mechanizmusok megjelenéséhez. Más kutatócsoportok is hasonló megállapításra jutottak más nemesfémeket (Pt, Pd) vizsgálva: a magas hőmérsékleten végrehajtott redukciót követően kimutatható az SMSI, míg sztöchiometrikus kristályokon nem figyelhető meg [8–13]. Az erős fém-hordozó kölcsönhatás kialakulásának szempontjából további fontos tényező a fém felületi energiája (λ). Kimutatták, hogy ha $\lambda > 2 \text{ J/m}^2$, az enkapszuláció nagyobb valószínűséggel következik be [14, 15]. Így a fémrészecskék minimalizálni tudják felületi energiájukat azért, hogy a hordozóval való befedés következtében kisebb energiájú felület jön létre.

A sztöchiometrikus összetételű anatáz titán-dioxidban a vezetési és a vegyérték sáv közti távolság 3,2 eV nagyságú [16, 17]. A vezetési sáv létrejöttében elsősorban a titán karakter (Ti 3d) dominál, míg a vegyértéksáv döntően az oxigén atomok (O 2p) által befolyásolt. A vegyértéksáv kísérleti és elméleti tanulmányozása bizonyította, hogy a sávban az O 2p és Ti 3d pályák között hibridizáció jön létre [18].

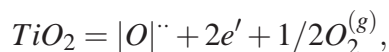
A titán-dioxid felszínén jellemzően két titán- és két oxigén pozíciót lehet megkülönböztetni. A hatfogású Ti atom a koordinációs szférájában elhelyezkedő oxigének által definiált oktaéder közepén foglal helyet. Az oktaéder felület irányába elhelyezkedő kétfogású oxigénjének eltávolításával az ötfogású titán adódik. Ezen kívül a felületben háromfogású oxigén atomok is helyet foglalnak, melyek három titánhoz kapcsolódnak. Több tanulmány is bizonyítja, hogy az a TiO_2 felület stabil, melyben a kisebb koordinációs számú Ti és O atomok egyaránt jelen vannak [27].

A titán-dioxid hordozót napjainkban is széles körben vizsgálják, melyben nagy szerepe van Haruta-nak, aki 5-10 nm átmérőjű aranyklasztereket tartalmazó mintákon tanulmányozta a CO oxidációját alacsony hőmérsékleten (200 K) és megnövekedett aktivitást tapasztalt [19, 20]. Tanulmányában kitüntetett szerepet tulajdonít a fémrészecskék peremrégiójának, amit a reakció lejátszódásának tényleges helyeként jelöl meg.

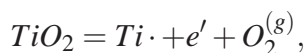
Az arany adszorpciójának vizsgálata $\text{TiO}_2(110)$ felületen szintén gazdag irodalommal büszkélkedhet. Elméleti számítások azt mutatják, hogy az arany az ötös koordinációjú Ti és a kétfogású O atomokhoz kapcsolódnak, melyek közel azonos kötési energiával rendelkeznek [21–23]. Ezt gyakorlati eredmények is alátámasztják, ugyanis STM felvételek segítségével bizonyították, hogy a nanoméretű aranyrészecskék az ötfogású titán atomok alkotta sorokon adszorbeálódnak [24]. Tong és munkatársai $\text{TiO}_2(110)$ felületre felvitt 1-8 atomból álló Au klasztereket tanulmányoztak STM-mel és az előbbi megállapítással azonos következtetésre jutottak [25].

A titán-dioxid felületén viszonylag könnyen lehet oxigén hibahelyeket létrehozni, míg az intersticiális pozícióban található titán atomok kisebb számban vannak jelen. A Schottky-féle szimbólumok felhasználásával az oxigén hibahelyek kialakulására a következő egyenlet

írható fel:



míg az intersticiális titán képződésére:



ahol $|\text{O}|^{\cdot\cdot}$ az oxigénanion vakanciát, e' a szabad elektront, $\text{Ti}\cdot$ az intersticiális pozícióban helyet foglaló titánt jelöli [26]. Az oxigénvakanciák képződésekor, ami végbemehet a felületen és a tömbfázisban is, két elektron marad vissza, melyek a környező Ti atomok betöltetlen 3d pályáin foglalnak helyet, ezáltal Ti^{3+} redukált ionok létrejöttét eredményezik [28]. A 3d pályák részleges betöltése új elektronállapotok kialakulásához vezet a tiltott sáv régiójában, melyre Diebold munkásságának köszönhetően kísérleti és elméleti bizonyítékok is rendelkezésünkre állnak [27]. Az új állapot a Fermi-szint alatt körülbelül 0,8 eV-tal helyezkedik el és jelenléte a nemstöchiometrikus összetételű felület azonosítására nyújt lehetőséget.

A felületi oxigénvakanciák fontos szerepet játszanak a katalitikus viselkedés szempontjából is, mivel a hordozó és fém közötti kölcsönhatást erősen befolyásolják. Kialakításuk többféleképpen történhet, ultranagy vákuumban végrehajtott fűtéssel, argonion bombázással, UV besugárzás révén, melyek megfelelő alkalmazásával szabályozni lehet az oxigénvakanciák felületi koncentrációját [29]. STM képeken a kétfogású oxigén atomok által alkotott sötétebb árnyalatú sorokon centrált világos foltokként jelennek meg, ami bizonyítja, hogy nem a három titán atomhoz kapcsolódó oxigének hiányáról van szó [30]. A hibahelyek könnyen reakcióba lépnek vízzel, mely felületi hidroxil csoportok kialakulását eredményezi [31–33].

A Pauling-féle elektronegativitás (X_M) figyelembe vétele segítségünkre lehet a fémek $\text{TiO}_2(110)$ felületen való adszorpciójának értelmezésekor. Abban az esetben, ha $X_M < 1,9$ a fémek a felületi oxigénekhez kapcsolódnak, erős fém-oxigén kötést létrehozva, míg a lépcsőkkel és oxigénvakanciákkal nem lépnek kölcsönhatásba. Ez a nagy adszorpciós hővel és a kismértékű diffúzióval magyarázható [34–36]. Nemesfémek esetén ($X_M > 1,9$) a felület inhomogenitásai nagyobb szerepet játszanak az adszorpció során. Több esetben megfigyelték, hogy a lépcsők élei preferált adszorpciós helyekként funkcionálnak sztöchiometrikus felületen [37–42]. Mivel gyenge kölcsönhatások jellemzik a folyamatot, ezért az adszorptívum nagyobb mobilitása révén az élekhez diffundál, ahol végül potenciális energiagödörbe kerülve feldúsul [43]. Az $X_M < 1,9$ esettel ellentétben itt a fématomok és az oxigénvakanciák között erős kapcsolat jön létre. Tong és munkatársai Ag klaszterek képződésekor figyelték meg, hogy a részecskenövekedés az oxigén hibahelyeken indul meg, köszönhetően annak, hogy az így kialakuló kötés 0,5 eV energiával nagyobb, mint a felület más pontjain létrejövő [44]. 130 K hőmérsékleten, nagyfelbontású STM-mel végzett kísérletek hasonló eredményre vezettek Au esetén is. Sztöchiometrikus TiO_2 felületen a kialakuló kötés polarizációs

hatások eredménye, míg a hibahelyekkel rendelkező mintákon kovalens kötés kialakulásával kell számolni, ahol negatív töltésű Au^- található [45, 46]. Az arany klaszterek és a felület között létrejövő kötés erősségét a felületi hidroxil csoportok száma is nagyban befolyásolja, ugyanis a hidroxil csoportokban gazdag $\text{TiO}_2(110)$ felület lényegesen gyengébb kötések kialakulását eredményezi az oxigénvakanciákat tartalmazókkal összehasonlítva [47, 48].

A felületen adszorbeálódott fém és a hordozó között kialakuló kölcsönhatások további értelmezéséhez termodinamikai és kinetikai megfontolások segíthetnek közelebb jutni. A termodinamikai potenciálfüggvények lehetőséget biztosítanak annak eldöntésére, hogy egy reakció spontán lejátszódása bekövetkezhet-e, avagy sem. A TiO_2 és a fém között redoxreakciót feltételezve, a következő egyenlet írható fel:

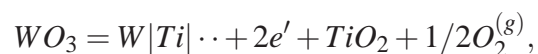


A reakció értelmezéséhez induljunk ki a reakció szabadentalpia definíciójából: $\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$. Mivel szilárd fázisú reakcióról van szó, ezért a folyamatot kísérő entrópiaváltozás nagyságát elhanyagolhatónak vehetjük. Így az entalpiaváltozás nagysága és előjele fogja döntően megszabni a reakció termodinamikáját [49]. Diebold arra az általános következtetésre jutott, hogy a fémoxidok képződése abban az esetben kedvezményezett, ha a reakciót kísérő entalpiaváltozás 1 mol O atomra vonatkoztatott értéke kisebb, mint -250 kJ. Ez az egyszerű megállapítás több fém/ TiO_2 felület esetén is igaznak bizonyult [27]. Kinetikai megfontolások alatt felületi anyagtranszport folyamatokat kell érteni. TiO_2 esetén ebbe a folyamatba tartozik a Ti^{n+} ($n \leq 4$) ionok és a V_O^{x+} ($x = 1$ vagy 2) oxigénvakanciák elmozdulása. A felületi reakciók természetétől függően különböző defekthelyek diffúziójára kell számítani. Ha példaként a fémek oxidációját tekintjük TiO_2 felületén, akkor az oxigén anionok (O^{2-}) kifelé irányuló diffúziója a döntő tényező, ami ezzel egyidejűleg az oxigénvakanciák (V_O^{x+}) befele irányuló vándorlását vonja maga után a felületközeli régiókban. Az O^{2-} ionok diffúzióját Al/ TiO_2 [50], V/ TiO_2 [51], Cr/ TiO_2 [52] és Mo/ TiO_2 [53] rendszerekben is megfigyelték. A Ti^{n+} kationok - a tömbfázis kristályrácsának intersticiális pozícióiból - kifelé irányuló diffúziója az erős fém-hordozó kölcsönhatás kialakulásában gátló tényezőnek bizonyult [14]. Több tanulmányban is megállapították, hogy a hőmérséklet növelése (500-800 K) a Ti^{n+} ionok megnövekedett diffúziivitását vonja maga után és ezen ionok migrációja döntően befolyásolja az oxigén indukálta felületátrendeződéseket és a tömbfázis által befolyásolt TiO_2 felület visszaoxidálódást [12, 54–58]. Az alacsonyabb hőmérséklet tartományban a fém- TiO_2 rendszerek csökkent reaktivitásával kell számolni [59–62].

Valamely fém és a TiO_2 szilárd hordozó között kialakuló kémiai kapcsolat értelmezésében a két partner elektronszerkezetének viszonyát, a Fermi-szintek (E_F) helyzetét is figyelembe kell venni. Titán-dioxid kristályok felületén extranívók jöhetnek létre, idegen anyagok, kristályhibák következtében, melyek pozíciója a tiltott sávba is eshet. A hordozó és a

rajta helyet foglaló fémklaszter között beálló termikus egyensúlyban a - kiindulási állapotban különböző - Fermi-nívók egybeesnek a két rendszer között lejátszódó elektronáramlás következtében. Ha $E_F(\text{fém}) > E_F(\text{TiO}_2)$, a két rendszer érintkezésekor elektronok mennek át a fémről, betöltve az oxid alacsonyabb energiájú nívóit. A töltésvándorlás miatt a félvezető felületi rétegében olyan potenciálgát jön létre, ami megfelelően nagy értéket elérve akadályozza a töltések további migrációját. Ha szemléltetni kívánjuk a kialakuló energiasávokat, akkor a félvezető tömbfázisából indulva, az érintkezési felület irányába egy lefele görbülő sémát kapunk. Szemléletesen úgy is fogalmazhatunk, hogy a kialakuló potenciálgát akadályozza az elektronok további áramlását. Ez az állapot az O^{2-} ionok pozitív töltésű felület irányába mutató diffúziójának, így a fém oxidációjának kedvez. Ha az $E_F(\text{fém}) < E_F(\text{TiO}_2)$ esetet vizsgáljuk, akkor az előzőhöz képest ellentétes viszonyok alakulnak ki, mivel az elektronáramlás most a hordozóból a fém irányába mutat, felfele hajló energiasávokat eredményezve. A félvezető donornívóiról a vezetési sávban kialakuló potenciálgát miatt nem jutnak át elektronok a fémbe, miután elértük a termikus egyensúlyt. Most a Ti^{n+} kationok diffúziója játszódik le a felszínre és az enkapszuláció kedvezményezetté válik.

Különböző vegyértékű ionokkal dópolva a TiO_2 -ot eltérő vezetőképességbeli változásokat tapasztalhatunk. Magasabb vegyértékű ionok, pl. Ta(V), Nb(V), W(VI) rácsba épülése vezetésnövekedést okoz. A WO_3 esetében az alábbi egyenletet írhatjuk fel:



ahol $\text{W}|\text{Ti}| \cdot \cdot$ jelöli a rácspontot, ahol a Ti(IV) helyett W(VI) foglal helyet. Látható, hogy a folyamatot elektron felszabadulás kíséri, ami magyarázza a vezetőképesség növekedését. Ezzel szemben, ha a Ti(IV)-nél kisebb töltésű kationok, pl. Ni(II), Al(III) beépülése következik be, akkor azok csökkenteni fogják a kristályrács szabad elektronjainak számát [26].

3.2. TiO_2 nanocsövek, nanoszálak fizikai és kémiai jellemzése

Iijima 1991-ben megjelent cikke, melyben a szén nanocsövek szintézisének módszerét ismertette, jelentős eredménynek tekinthető az egydimenziós nanostruktúrált anyagok kutatásában [63]. Az érdeklődés az elmúlt évtizedben tovább növekedett, mivel különböző félvezető oxidokból (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5) is sikerült egydimenziós nanoszerkezeteket előállítani [64–67]. A TiO_2 kitüntetett szerepet tölt be a kutatásokban, mivel ígéretes tulajdonságokkal rendelkezik a festékek [68], fogkrémek, fotokatalizátorok [69], napelemek [70], szenzorok [71] fejlesztésében. A titanát nanocsöveket, nanoszálakat, nanorudakat stb. szintén nagy érdeklődés övezi, köszönhetően széles felhasználási lehetőségeiknek és

viszonylag egyszerű előállítási módjuknak. A nanoméretű titanát struktúrák szintézisére az utóbbi években több módszert is kidolgoztak: hidrotermális-, szol-gél-, templát alapú- és elektrokémiai eljárásokat. Ezek közül a hidrotermális módszer bizonyult a leghatékonyabb megoldásnak a nanoméretű titanátok létrehozásában, melyet Kasuga és csoportja [72] alkalmazott először. Horváth és munkatársai továbbfejlesztett szintézismódszert valósítottak meg, melyben a kiülepedés megakadályozása érdekében speciális áramlásterelő elemekkel ellátott forgó autoklávban hajtották végre a reakciót [73]. Különleges sajátágaik nagy fajlagos felületükből és félvezető tulajdonságaikból adódnak, így lehetővé válik felhasználásuk a fotokatalízisben, lítium elemekben, szenzorokban, hidrogén előállításában és tárolásában, napelemekben és gyógyászati eljárásokban.

A nanocsövek kialakulásának egyik lehetséges magyarázata, hogy az alkalmazott körülmények között TiO_2 kristálylapok tekerednek fel, ezáltal többfalú, csőszerű, mindkét végén nyitott struktúrákat hoznak létre. A falban, a TiO_6^{n-} oktaéderek által definiált rétegek közötti térben, kationok foglalnak helyet. A hidrotermális eljárás során több kristályforma előállítására van lehetőség: hidrogén titanát ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$) [74, 75], ortorombos titanát ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) [76] és tetra-titanát ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) [77].

A titanát nanoobjektumokban a tiltott sáv szélessége csak kis mértékben tér el a tömbfázisú TiO_2 -tól, ennek ellenére megnövekedett fotokatalitikus aktivitással rendelkezhetnek, ami a kristályok kedvezőbb töltésvezetési képességével, nagyobb felületi hibahelykoncentrációval magyarázható [78]. Nagy fajlagos felületük döntően befolyásolja heterogén katalitikus reakciókban a reaktánsokkal kialakított kölcsönhatások erősségét [79]. A nanocsövek morfológiáját meghatározó tényező az előállítási körülmény: $130\text{ }^\circ\text{C}$ -on 24 órás szintézis-idő esetén $400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $107\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten 48 órát követően $280\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET felületet mértek [80]. Umek és munkatársai NO_x gázok adszorpcióját vizsgálta nanocsövek felületén és EPR mérésekből megállapították, hogy a NO_2 a titanát oxigénjeinek nemkötő p_y pályáin keresztül kapcsolódik a felülethez, ami a TiO_2 alapú katalizátorok, nitrogén-oxid gázokkal végrehajtott reakciókban való felhasználási lehetőségét támasztja alá [81].

A titanát nanocsövek híg szervesetlen savakban, szobahőmérsékleten néhány hónap alatt átalakulnak rutillá. $175\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett hidrotermális kezelés polikristályos, nanostrukturált anatózit eredményezett [82], hasonlóan ahhoz, mikor savas közegben végezték a kísérletet [83]. Bavykin és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a nanocsövek megőrzik stabilitásukat, illetve csak kismértékű morfológiai változásokon esnek át tiszta vízben és bázikus ($0,1\text{ M NaOH}$) közegben [84]. Az átalakulás sebességét az alkalmazott savak anyagi minősége is befolyásolja. $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ oldatban szuszpendáltatva lassan rutil nanorészecskékké alakulnak, amik később ellipszoidális alakú fázisokká egyesülnek. $0,1\text{ M HCl}$ és HNO_3 oldatokban az átalakulás kisebb sebességgel játszódik le, mint ugyanilyen töménységű H_2SO_4 -ban, továbbá a Ti^{4+} ionok is kisebb koncentrációban találhatóak a folyadék

fázisban.

A titanát nanocsövek fizikai behatásokkal szemben kevésbé ellenállóak és könnyen kisebb darabokra töredeznek, ha mechanikai erők hatnak rájuk. Ultrahangos kezelésnek kitéve őket, rövidebb hosszúságú fragmensekre esnek szét [85]. Hőhatással szemben sem ellenállóak, a $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanocsövek $400\text{ }^\circ\text{C}$ felett rácsoxigént veszítenek és rúd-szerű képződményekké alakulnak át. Az elvégzett kutatások kimutatták, hogy $120\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban vízvesztés következik be, és a kiindulási $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ csövek $\beta\text{-TiO}_2$ struktúrává alakulnak át, miközben a falat alkotó rétegek egymáshoz viszonyított távolsága lecsökken [86, 87]. Ha tovább növeljük a hőmérsékletet $700\text{ }^\circ\text{C}$ -ra, a $\beta\text{-TiO}_2$ nanocsövek anatóz nanorudakká alakulnak, elveszítve csőszerű struktúrájukat, majd $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -on rutilkristályok formálódnak [88]. A nanoszálak, a nanocsövekhez képest nagyobb hőstabilitással rendelkeznek, kristályszerkezetüket és morfológiájukat $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban képesek megőrizni [80].

A nátrium ionok szerepét Suetake és munkatársai eredményéből ismerhetjük meg pontosabban [89]. Kutatásukból az derült ki, hogy a Na^+ ionok egy gyenge és egy erős kötőhelyhez kapcsolódhatnak. Erős kölcsönhatás a nanocsövek falát alkotó rétegek közötti térben jön létre, mely a tubuláris szerkezet stabilitását markánsan befolyásoló tényező. A hőmérséklet hatására bekövetkező szerkezeti átalakulás ezen kationok pozíciójának megváltozásával áll szoros kapcsolatban [90, 91]. A nanocsövek ion-kicserélődési reakciókban is részt vehetnek, ahol a falat alkotó rétegek közötti térbe épülnek be az idegen ionok. Alkálifémek ionjait (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) tartalmazó vizes ammónia oldatokban tanulmányozták a rendszer ezen tulajdonságát [92]. Továbbá átmenetifémek ionjaival (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) kapcsolatos méréseket is találunk az irodalomban [75]. Az idegen ionok nem befolyásolják a rétegek közötti távolságot, vagyis a titanát kristályszerkezetében számottevő módosulást nem váltanak ki. Kim és Cho tanulmányukban kimutatták, hogy nanoszálak és nanocsövek BET felülete növekszik az ioncsere hatására [93]. Nanocsövek esetén $99\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ -ről $243\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ -ra növekedett a felület, mikor kobalttal végrehajtott ioncserét alkalmaztak. A TiO_2 nanoobjektumokhoz komplex mágneses tulajdonságok is rendelkezhetők, ha megfelelő ionokkal végezzük a dópolást. Ni^{2+} ionokkal végrehajtott ion-kicserélődést követően a rendszer mágnesességét a beépített ionok mennyiségével lehet szabályozni [94].

A titanát nanocsövek a széles tiltott sávval rendelkező félvezetők közé sorolhatók. Vizes kolloid fázisban, szobahőmérsékleten mért sávszélességük $3,87\text{ eV}$ [95], ami nagyon közel esik a 2D struktúrájú titanát nanorendszerek $3,84\text{ eV}$ -os értékéhez [96], és távolabb van a tömbfázisú TiO_2 $3,2\text{ eV}$ energiájától. Abszorpciós és lumineszcencia vizsgálatok nem mutattak eltérést a spektrumok sávjainak pozíciójában, mikor a nanocsövek belső átmérője $2,5\text{-}5\text{ nm}$ között változott. Az egydimenziós TiO_2 nanocsövek és a kétdimenziós struktúrák elektronszerkezete nagyban hasonlít egymásra, ami az optikai tulajdonságaik nagyfokú hasonlóságában is visszaköszön [95]. A fotokatalitikus aktivitás növelésének több módja

is ismert, mint például a fajlagos felület növelése [97], a nanostruktúrák kristályosságának növelése [98], fémek hozzáadása [99]. A kristályos tulajdonság növelését Khan és csoportja [98] a NaOH oldatban végrehajtott hidrotermális eljárás útján nyert nanocsövek hidrogén-peroxidos utókezelésével oldotta meg. Az így nyert termék közel kétszer nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkezett a trimetilamin oxidációs reakciójában, mint a hagyományos titán nanocső, vagy a Degussa P25 titanát. A fém hozzáadására megnövekedett aktivitásra példaként Jang és munkatársai közleményét említhetjük [99], akik nikkeltartalmú nanocsöveken figyeltek meg fotokatalitikus aktivitásnövekedést a fémet nem tartalmazó nanocsövekhez képest, miközben metanol/víz elegyből történő hidrogén képződést vizsgáltak UV besugárzás hatására.

3.3. TiO₂ felületek vizsgálata XPS módszerrel

A TiO₂ és a TiO₂ hordozós fémek XPS vizsgálatának irodalma szerteágazó, ebben a fejezetben az általunk is vizsgált minták esetében kapott eredményeket próbálom röviden összefoglalni. Számos közlemény fellelhető a tudományos irodalomban, melyek a fém titán és az oxidban található Ti(IV) kötési energiáját ismertetik. A Ti⁴⁺ 2p elektronjainak XPS-sel meghatározott kötési energiája, a különböző módon előállított és kezelésnek alávetett TiO₂ mintákban, zavarba ejtően széles határok között mozog. A teljesség igénye nélkül néhány adatot megemlítve: 457,9 eV [104], 458,6 eV [105], 459,1 eV [106], 459,3 [107], 459,8 eV [108]. Ennek a változatosságnak egyik oka, hogy a titán-dioxid felületén kialakuló oxigénhibahelyek sáveltartalmát okoznak a vegyértékelektronok potenciálterében, ami a törzselektronok kötési energiáját is módosítja [107]. A szintézismódszertől függően különböző felületi hibahelykoncentráció jellemzi az adott mintát, ami a detektált kötési energiák irodalmi értékeinek szórását is magyarázhatja. Godfroid és munkatársai SnO₂ felületen növesztett fém Ti filmeket vizsgáltak annak érdekében, hogy pontosabb betekintést nyerjenek a néhány tized nanométer vastagságú rétegek képződését kísérő kémiai változások mechanizmusába [100]. Ennek keretében meghatározták a csúcspozíciók pontos helyét és Doniach-Sunjic, aszimmetrikus függvényeket használva végezték el a titán spektrum csúcsfelbontását. Az összetett spektrumban a 2p_{3/2} jele Ti⁰-nál 452,2 eV, a Ti²⁺-nál 455,2 eV, a Ti³⁺-nál 457,2 eV, míg a Ti⁴⁺-nál 458,8 eV kötési energia értéknél található. A folyamatban az ón hordozó felületi redukcióját, ezzel párhuzamosan a titán oxidációját figyelték meg. Pouilleau és munkatársai titán fém hordozón kialakított, különböző vastagságú és összetételű titán-oxid rétegeket tanulmányoztak XPS és más felületvizsgáló módszerekkel [101]. Ebben megállapították, hogy kívülről egy 10-20 nm vastagságú, amorf TiO₂ réteg jön létre, alatta egy TiO_x redukált fázis foglal helyet. A rendszer korrózióval szembeni ellenállóképességét a külső réteg vastagsága szabja meg. Abban az esetben mikor szilikon karbid papírral és Buehler alumina

szuszpenzióval kezelték a tiszta titán lemez felületét, a képződő oxidban a Ti $2p_{3/2}$ pálya kötési energiáját 464,8 eV-nál, míg galvanosztatikussal kezeltét követően 464,5 eV-nál találták. McCafferty és Wightman szintén titán felületen létrejött oxidréteget vizsgáltak, melyben 3 keV energiájú Ar^+ ionos bombázást követően rögzített XP spektrumok segítségével mélységprofilot határoztak meg [102]. Ebből megállapították, hogy a külső réteg TiO_2 összetételű, míg a belső régióban +3 és +2 oxidációs állapotú titán jelenlétére derített fényt az aszimmetrikus Ti 2p spektrumok csúcspontfelbontása. Tanulmányukban az ionsugárzás redukáló hatását is feltételezték. González-Elípe és munkatársai Ni(II)-t tartalmazó TiO_2 minták összetételváltozását elemezték 3,5 keV energiájú Ar^+ ion bombázás hatására [103]. Azt találták, hogy a Ti^{4+} stabilitása növekszik a Ni^{2+} jelenlétében, míg a nikkelt könnyebben redukálódik fém állapotúvá, mint a tiszta NiO-ban.

A TiO_2 rutil (110) felületi oxigénjeinek XPS mérések és DFT számítások útján nyert eredményeit Perron és munkatársai cikke részletezi [109]. Mikor a TiO_2 felületre merőleges irányból vették fel az O 1s spektrumokat, három komponenst találtak: 529,7 eV-nál a tömbfázisra jellemző oxigének jelét, 531,0 eV-nál a kétfogású oxigénekét és 532,2 eV-nál az egyfogású oxigénekét. Utóbbi kettő a felülethez köthető atomoktól származik, melyet a minta 70° -os megdőntése utáni jelintenzitásnövekedés is alátámasztott, mivel ez a változtatás a mérés felületérzékenységét növelte. A röntgensugárzás beesési szögének módosítása egy negyedik komponens megjelenését is maga után vonta 533,5 eV kötési energiánál, ami a felületen nagyon kis mennyiségben jelen lévő víztől származott.

A nemfém hordozóra felvitt kisméretű fémrészecskék elektronszerkezetének vizsgálata fotoemissziós technikákkal nagy múltra tekint vissza. Az XPS segítségével lehetőség nyílik a kis koncentrációban, hordozók felületére felvitt fémrészecskék elektronrendszerének mélyebb megismerésére. Ennek a tulajdonságnak a feltárása rávilágít a fém-hordozó közötti kölcsönhatások természetére is, melynek rendkívül lényeges szerepe van egy adott fém katalitikus tulajdonságainak kialakításában. A fémklaszterek méretének csökkenése a mért kötési energiák növekedését vonja maga után [110]. A részecskeméret csökkenésével párhuzamosan egyre kisebb szerepet játszik a szomszédos atomok vegyértékelektronjai által biztosított extra-atom relaxációs hatás (screening effect), így a mért kötési energia egyre inkább az izolált atomokra vonatkozó érték felé tolódik el [111–113]. Bahl és munkatársai platinát vizsgáltak $SrTiO_3$ egykristály felületen és a Pt 4f pályák kötési energiájának csökkenéséről számoltak be a Pt borítottság növekedésével [114].

A fémklaszterek méretének csökkenése nem csak a kötési energia növekedésében érhető tetten, hanem az XP jel félértékszélességének (FWHM) növekedését is maga után vonja [115, 116]. A méretcsökkenésből adódó jelkiszélesedés okaként a klaszterek méretének inhomogenitását, az elektronlyuk élettartalmának növekedését lehet megemlíteni. A félértékszélesség nagymértékben függ ugyanis a relaxáció mértékétől és fordított arányban

van az árnyékoló (screening) hatással. Elméleti eredmények is alátámasztják ezt a megfigyelést, többek között Ascarelli csoportja foglalkozott a kérdéssel, akik teflon hordozón elhelyezett kisméretű arany klasztereket tanulmányoztak, és 1 eV körüli FWHM kiszélesedést határoztak meg [117].

Wu és munkatársai ultravékony Al_2O_3 film felületen növesztett Cu klasztereket vizsgáltak 80 K és 300 K hőmérsékleten XPS segítségével [115]. A réz oxidációjára, vagy erős Al-Cu kölcsönhatás kialakulására utaló jeleket nem tapasztaltak az XP spektrumok kiértékelésekor. Kis Cu borítottságnál a Cu $2p_{3/2}$ csúcs nagyobb kötési energiánál adódott, míg a röntgensugárzás által generált Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger elektron mozgási energiája kisebb volt a tömbfázisú rézhez viszonyítva. Cikkükben az Auger paramétert használták arra, hogy a final-state (a fotoionizációt követően a törzselektronok szintjén kialakult pozitív töltésű lyukra adott extra-atomi válaszok) és az initial-state hatások (fotoionizációt megelőzően kialakult vegyértékelektron konfiguráció), Cu $2p_{3/2}$ kötési energiához való hozzájárulását elkülönítsék. A kis méretű klasztereken számolt initial-state eltolódás negatív értéket vett fel, ami a fémrészecskéken belüli csökkent Cu koordinációs számmal van összefüggésben. 80 K-en nagyobb eltolódást kaptak, ami igazolja, hogy alacsonyabb hőmérsékleten kisebb méretű klaszterek képződtek. A pozitív előjelű final-state hozzájárulás ugyanolyan borítottság mellett, magasabb hőmérsékleten kisebb volt, amit szintén a részecskeméret változással magyaráztak a szerzők.

Scott Anderson és munkatársai 2005-ben megjelent cikkükben $\text{TiO}_2(110)$ felületre felvitt, néhány atomból álló Au_n^+ klaszterek CO adszorpcióban mutatott viselkedését tárgyalják XPS és LEIS mérésekre támaszkodva [118]. Au_1^+ és Au_2^+ esetén CO oxidációban kisebb aktivitást tapasztaltak, mint magán a TiO_2 hordozón. Az aktivitás csökkenés véleményük szerint az Au_1^+ és az Au_2^+ oxigénvakanciákhoz kötődése miatt következik be, ezáltal blokkolva az aktív centrumokat. Az Au_n^+ ($n>2$) részecskék jelenléte viszont fokozott aktivitást eredményezett, mivel itt már nem az oxigén hibahelyek, hanem az arany nanorészecskék biztosították a reakciócentrumokat. Kisenergiájú ionszórásos spektroszkópiás (LEIS) mérések alapján az arany agglomerizációja nem következik be 450 K alatt, Au^+ esetén aktivitásnövekedés figyelhető meg 400 K felett. 115 K-ről indulva 600 K-re melegített, aranytartalmú hordozók Au 4f spektrumainak eltolódását figyelték meg. 115 K-en atomosan diszpergált Au található a felületen, melynek $4f_{7/2}$ kötési energiája 85,8 eV-nak adódott. Felfűtés hatására ez az érték csökkent, 300 K-től 85,4 eV-ra, 450 K felett 84,5 eV-ra, ami a részecskeméret növekedését igazolja. Ha olyan TiO_2 felületre adszorbeált aranyat analizáltak, melyen nagy volt az oxigén hibahelyek koncentrációja, az Au $4f_{7/2}$ csúcs főkomponensét 85,4 eV energiánál detektálták. Ez azt bizonyítja, hogy 300-450 K hőmérsékleten az arany a felületi vakanciákhoz kötődik.

Fémek CO adszorpció hatására bekövetkező XP jelének eltolódását gyakran a Blyholder

modell [119] segítségével értelmezik. Ebben a modellben a fém-CO kötés kialakulása két részből tevődik össze. Egyfelől egy σ kötés jön létre a CO betöltött 5σ pályája és a fém betöltetlen nívója között lejátszódó elektron átmenet révén, másrészt egy π kötés is létesül a fém d-elektronjai és a CO üres $2\pi^*$ pályái közötti visszadonációnak köszönhetően. Mivel az XPS érzékeny az elektronsűrűség változására, segítségével az elektronok σ és π kötésekhez való hozzájárulásának arányára következtethetünk.

Anderson-ék dolgozatukban [118] az izolált arany atomok 4f pályáinak kötési energia növekedését tapasztalták CO hatására, ami az arany elektronvesztésére utal az Au-CO kötés kialakulása során. Így a Blyholder modell alapján arra következtettek, hogy az arany esetén a π visszadonáció dominánsabb tényező, mint a σ kötés létrejötte. Ezt a feltételezést támasztják alá Meier és munkatársai UPS és IR mérési eredményei is [120].

4. fejezet

Kísérleti rész

4.1. XPS, LEIS módszerek rövid áttekintése

Heterogén katalitikus vizsgálatok során az érdeklődés középpontjában álló kémiai történések a szilárd katalizátor felületén játszódnak le. Az ilyen típusú folyamatokat olyan vizsgálati technikák alkalmazásával lehet közelebbről megismerni, melyek közvetlenül a felületről szolgáltatnak értékes kémiai információkat. Mind a röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) mind pedig a kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS) egy lehetséges módszer az előbb megfogalmazott kívánságra. Az alábbiakban ezen két módszer rövid összefoglalását adom meg, az általunk használt készülék infrastruktúrára helyezve a hangsúlyt.

A vizsgálni kívánt szilárd anyaggal kapcsolatban kezdetben rendelkezésünkre álló információ mennyiségének növelése, a kötési energia, mint valószínűségi változó, által felvett érték váratlanságának várható értékének csökkentése érdekében a röntgen fotoelektron spektroszkópia megfelelő energiájú (1250 - 4000 eV) röntgenfotonokat használ. A röntgensugárzás hatására a mintából távozó fotoelektronok kinetikus energiáját (E_k) megmérve és a kapott értéket a gerjesztő fotonok ismert energiájából ($h\nu$) kivonva, a kérdéses elektronhéj kötési energiájáról (E_b^F) nyerünk felvilágosítást:

$$h\nu = E_b^F + E_k + \phi,$$

ahol E_b^F a Fermi-szintre vonatkoztatott kötési energia, ϕ a spektrométer kilépési munkája, mely utóbbi megegyezik a készülék Fermi-szintjének és a vákuum szint energiakülönbségével. A fizikai kontaktus eredményeként a vizsgált minta és a spektrofotométer Fermi-szintje megegyezik.

A fotoelektron kinetikus energiáját az atom elektronkörnyezete is befolyásolja, ami az anyagi minőség meghatározásán túl a kérdéses elem oxidációs állapotára, kémiai környezetére vonatkozó ismeretekbe is betekintést enged. A röntgentartományból származó foton

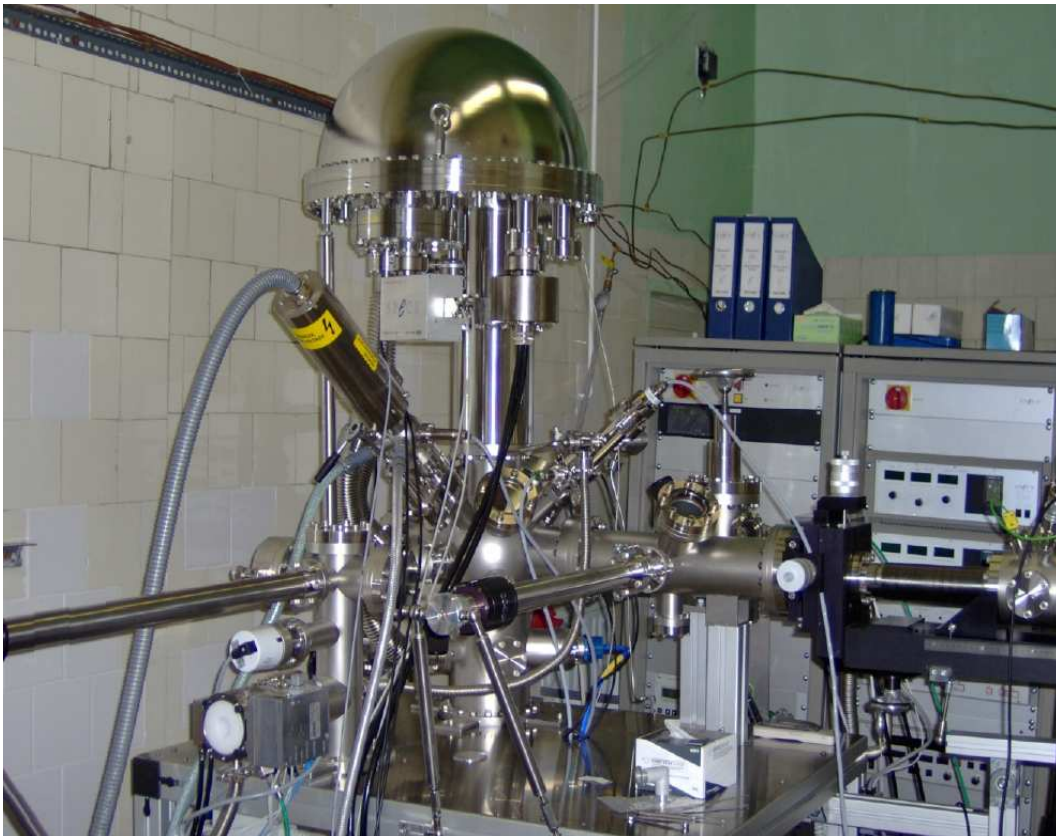
ionizációs hatáskeresztmetszete a lezárt héjak elektronjaira nézve maximális, így a belső ionizáció révén távozó elektronok analízise válik lehetségessé, míg a vegyértékelektronok XP spektruma kevésbé informatív. A fotoelektronok a szilárd fázisból történő távozásuk előtt rugalmatlan ütközések révén energiájuk egy részét elveszítik, szabad úthosszuk megfelelően kis érték ahhoz, hogy a felületérzékeny módszerek kategóriájába sorolhassuk az eljárást. Az elektronok azon hányada, melyek energia veszteség nélkül távoznak a felülettől mért l mélységből, egy valószínűséggel jellemezhető: $e^{-\frac{l}{\lambda}}$, ahol λ a rugalmatlan ütközés szabad úthossza. Bevett szokás XPS-ben a kiértékelés szempontjából értékes jelet az $l = 0-3 \lambda$ mélységből érkező elektronokhoz kötni.

A röntgensugárzást egy anódfém, ami leggyakrabban alumínium vagy magnézium, nagyenergiájú elektronokkal történő besugárzásával állítják elő. Az általunk használt röntgenágyú mindkét lehetőséget tartalmazta, megkönnyítve ezzel a felvett spektrumok átfedő fotoelektron és Auger-elektron csúcsainak elkülönítését. A mintából távozó elektronok egy fókuszáló elektronoptikán áthaladva jutnak a kinetikus energiájuk szerinti szétválogatásra tervezett félgömb analízátorba. Annak érdekében, hogy ezen megtett viszonylag hosszú út során a kinetikus energia formájában hordozott kémiai információra szuperponálódó zaj torzító hatását minimálisra csökkentjük, ultravákuum alkalmazása szükséges. Ennek a 10^{-8} - 10^{-10} mbar nyomásnak az előállítása elővákuum pumpák és turbomolekuláris szivattyúk segítségével valósult meg. Az ultravákuum alkalmazásának további előnye, hogy megakadályozza az elektronágyú fém izzószálának korrózióját, illetve minimalizálja a gáztér komponenseinek felületre történő adszorpcióját.

Az elektronspektroszkópiában használatos analízátorok két jellemző tulajdonságát érdemes megemlíteni: transzmissziójukat és felbontásukat. Az ideális spektrum nagy intenzitású és nagy felbontású, egymástól elkülönülő jelből állna. Ha az analízátor transzmisszióját nagy értéknek választjuk, akkor a jelintenzitás növekszik a felbontás rovására. Ha viszont a transzmissziót csökkentjük le, például az analízátor belépő részének csökkentésével, akkor a felbontás fog javulni, viszont az intenzitás lesz kisebb. Az XPS készülékeknél használatos félgömb analízátorok (HSA) az elektronoptika és az elektronsokszorozó segítségével mindkét kritériumnak magas szinten képesek megfelelni.

A fotoelektronok kinetikus energiáját félgömb analízátorral határoztuk meg, ami felépítését tekintve egy elektrosztatikus elven működő félgömb kondenzátor, melynek fegyverzeteire kapcsolt potenciálkülönbség biztosítja a mozgási energia szerinti szeparációhoz szükséges elektrosztatikus teret. A mozgási energia meghatározása azon az elven alapul, hogy adott potenciálkülönbség mellett a belépő elektronok pályasugara sebességüktől függő mennyiség. Mivel a mintából távozó elektronok kinetikus energiája túlságosan nagy ahhoz, hogy nagyfelbontású spektrumokat vehessünk fel, ezért le kell lassítani azokat. A lefékezést kétféleképpen valósítják meg: FAT (fixed analyser transmission)-, illetve FRR (fixed retarda-

tion ration)-módszer segítségével. FAT üzemmódban az elektronok energiáját egy megadott értékre csökkentik, vagy növelik, mellyel az analizátoron történő áthaladásuk során rendelkezni fognak (pass energy). Kis pass energy mellett nagyobb felbontást érhetünk el, nagyobb pass energy esetén pedig nagyobb transzmissziót, de rosszabb felbontást. Mivel ebben az üzemmódban az analizátor félkörelektrodjai között állandó potenciálkülönbség van, ezért a felbontás sem fog változni a rögzített spektrumokon. FRR üzemmódban az elektronokat eredeti energiájuk konstans szorosára fékezik, ekkor a pass energy a kinetikus energiával arányos érték. Ebben az esetben a felbontás nem állandó érték, a nagyobb kinetikus energiák tartományában egyre rosszabbá válik. Mivel a mozgási energia növekedése a transzmisszió növekedését vonja maga után, ezért a lassú elektronoktól származó spektrális jeleket el lehet nyomni FRR-módban. Mivel az analizátoron átjutott elektronok száma a jelfeldolgozás szempontjából túl alacsony, ezért ez egy elektronsokszorozó (channeltron multiplier) beiktatását is szükségessé teszi, amely folytonos sokszorozást tesz lehetővé. Az adatfeldolgozás további lépése már számítógéppel történik, megfelelő szoftverek segítségével.



4.1. ábra. Az XPS készülék

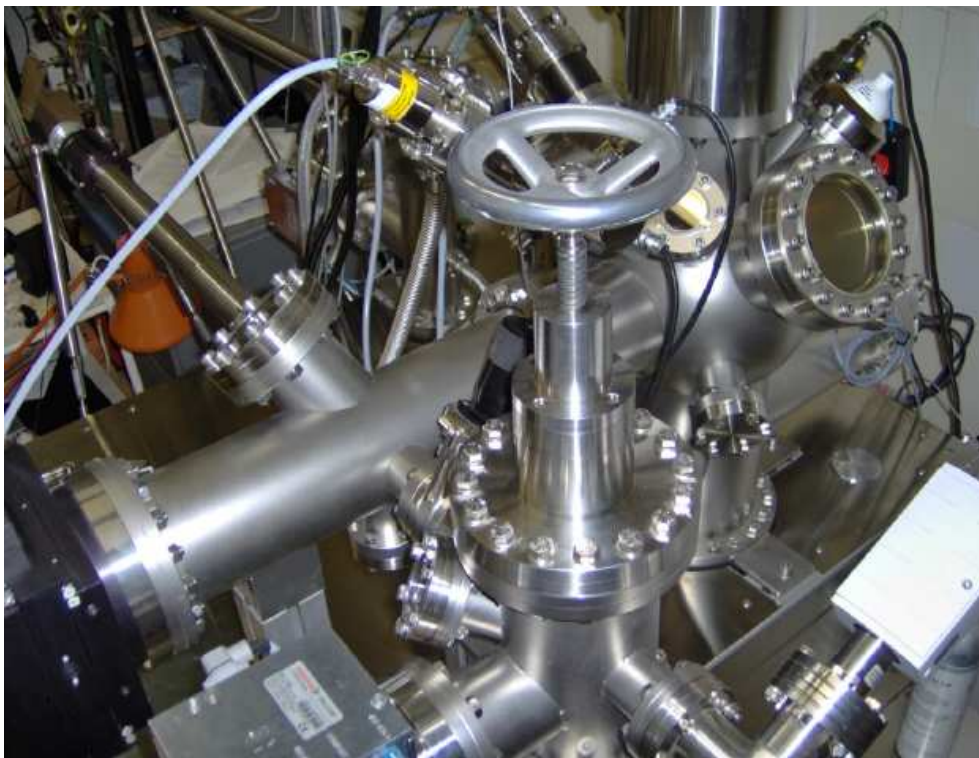
XPS készülékünk (4.1. ábra) ionágyújának segítségével lehetőség volt töltéssel rendelkező gázcsepecskék előállítására, melyeket az alkalmazott gyorsítófeszültség nagyságának függvényében, különböző célokra használhattunk fel. Erre egyfelől akkor lehet szükség, ha

mélységi profilt szeretnénk felvenni, melynek érdekében el kell távolítani a felső néhány atomréteget, vagy ha a minta felületének tisztítását kell elvégezni. Ezt a módszert akkor használhatjuk, ha az ionbombázás hatására nem következik be a minta felületkezelés után visszamaradt részének, az eredetihez képest szerkezetbeli illetve összetételbeli változása. Ilyen esetekben 2-3 kV feszültséggel felgyorsított argont ionokat használtunk. LEIS spektrumok felvételéhez is az ionágyú szolgáltatta a szükséges töltéssel bíró részecskéket. A mintafelület destrukciójának elkerülése fontos szempont, ezekben az esetekben 800 V feszültséggel gyorsított He ionokat alkalmaztunk.

A LEIS spektrumok az XPS-hez viszonyítva csakis a legfelső atomrétegről szolgáltatnak felvilágosítást, melynek az a magyarázata, hogy az alkalmazott gázionok töltésének megmaradása gyakorlatilag nulla valószínűségűnek tekinthető, ha annak alkalma nyílik behatolni a felületet alkotó atomok közé, így semleges részecskéként távozva az analizátorban jelet kiváltani már nem képesek. A módszer lényegében azon alapul, hogy a vizsgálandó mintát adott szögben kis energiájú ionokkal lőjük meg, a felületről visszaszóródó gázionok kinetikus energiáját pedig a félgömbanalizátor segítségével határozzuk meg. Mivel a szóródás rugalmasnak tekinthető, így a beesési szög, a részecske tömegének, az ütközés előtti és utáni mozgási energiájának ismeretében, az impulzus- és energiamegmaradás tételéből levezethető összefüggés birtokában megállapítható, hogy az ütközés milyen tömegű atommal következett be, ami elemanalízist tesz lehetővé.

Az XPS berendezést három nagyobb részre lehet felosztani, mely fizikai egységeket kapszelepek segítségével tudtuk elkülöníteni egymástól, ha valamelyik egységben a mintacsere vagy a minta kezelése miatt a vákuum helyett atmoszféra nyomású gázok alkalmazása vált szükségessé. Ezzel elkerülhettük a teljes készülék leállítását, és csak a kívánt egységet érintette a változtatás, mivel mindegyikben önálló pumparendszer gondoskodott az ultravákuumról. A minta készülékbe helyezése/kivétele a preparáló kamrában (load-lock) történt, az atmoszférikus nyomás eléréséhez nitrogéngázt használtunk. Lezárás és a megfelelő nyomás elérése után a mintát egy manipulátor rendszerrel az analiziskamrába továbbítottuk, ahol az XP és LEIS spektrumokat rögzítettük. Innen helyezhettük a vizsgált anyagot a nagynyomású katalíziskamrába (4.2. ábra), ha erre szükség volt. A mintamozgatást egy összetett manipulátorrendszer biztosította, mellyel vízszintes és függőleges irányú pozicionálást is végezhattünk az analízis- és a katalízis kamra között.

Az elvégzett katalitikus mérések a berendezéshez közvetlenül kapcsolódó nagy nyomású kezelőkamrában történt. Ebben az elrendezésben lehetőség volt a minta programozott felfűtésére, a reakcióhoz szükséges atmoszféra nyomású gázok be- illetve elvezetésére. A gázáramlást a készülékhez csatlakoztatott, külön panelen elhelyezett nyomáscsökkentőkből, golyós áramlásmérőkből illetve tömegáram szabályozókból álló rendszer biztosította. Ez az elrendezés lehetőséget teremtett arra, hogy a kinetikai vizsgálatokkal azonos kísérleti para-



4.2. ábra. A nagynyomású kezelőkamra

méterek mellett végrehajtott reakciót követően a katalizátorok felületén bekövetkező változásokat tanulmányozzuk. A katalízis cella és az XPS készülék összekapcsolásának előnye abban rejlik, hogy a reakciót követően a minta nem érintkezik a levegővel, így annak mérési eredményt meghamisító hatása kiküszöbölhetővé válik. Ennek a szerepe méginkább felértékelődik, ha a kérdéses katalizátort több lépcsős reakció-spektrumfelvétel sémában vizsgáljuk.

4.2. XP spektrumok főbb jellemvonása

A karakterisztikus röntgensugárzás hatására generált fotoelektronok kinetikus energiájából az anyag elektronjainak diszkrét kötési energiáját nyerjük. A kötési energia függvényében ábrázolt beütésszám definiálja magát a röntgenfotoelektron spektrumot, ahol a csúcs helyéből a kvalitatív, míg területéből a kvantitatív jellegű információk nyerhetők ki.

Alapesetben egy XP csúcs vagy szingulett vagy dublettet alkotó pár, ami a spin-pálya csatolás következtében jön létre. Röviden itt arról van szó, hogy az elektron atommag körüli mozgásának eredményeként előálló mágneses tér és a spinhez köthető mágneses tér nem függetlenek egymástól és csatolásuk révén az elektron energiájában is eltérések adódnak, az XP spektrumokon is látható felhasadást eredményezve. Mindez a nullánál nagyobb mellékkvantumszámú pályák esetén áll fenn, így az s pályákról származó fotoelektronok jele általában

nem hasad fel. A dublett tagjainak intenzitásaránya az egyes tagok mágneses kvantumszámai által meghatározott elfajultság arányaként adódik.

A csúcs alatti terület meghatározásával lehetőség nyílik a felületet alkotó atomok százalékos összetételének meghatározására. Így az a megállapítás, hogy a fotoelektron csúcsok intenzitása függ a vizsgált mintától, az előzőek fényében triviálisnak hat. Viszont van két további tényező is, melynek megemlítését fontosnak tartom. Az egyik, összefoglaló néven, a készülék működési paraméterei, ahol gondolhatunk a röntgenágyú teljesítményére, az analízátor beállított működési paramétereire, a minta felületi normálvektorának és az analízátor belépő nyílásának középvonala által bezárt szögére, amik a készülék használata során módosítást igényelhetnek. További tényező a fotoionizációs hatáskeresztmetszet, ami kifejezi, hogy adott energiájú röntgensugárzás különböző valószínűséggel fog fotoelektronokat kiváltani más-más kötési energiájú pályákról. Ezt a paramétert minden elem, minden pályájára meghatározták és a kiértékelő szoftverekbe is beépítették, így mennyiségi analízis elvégzéséhez automatikusan rendelkezésre állnak.

A felvett spektrumokon látható csúcsok ritkán szimmetrikus lefutásúak, aminek több oka is lehet. Ha ugyanazon kémiai minőségű elem különböző oxidációs állapotban vagy különböző kémiai környezetben van jelen, akkor ezek eltérő kötési energiával rendelkeznek, így különböző csúcspozíciójú és intenzitású jelek szuperpozíciója révén szolgáltatják a spektrumot. Mivel ez esetben a készülék felbontóképesége már nem elegendő ahhoz, hogy ezek a csúcsok elkülönüljenek, így utólag dekonvolúció segítségével kell a komponenseket kinyerni, ami nem mindig könnyű és egyértelmű feladat. Sikeres csúcspozíciófelbontás esetén a különböző oxidációs állapotok részaránya is megállapítható.

Mivel egy elektron emissziójával egy gerjesztett, instabil energiaállapotú ion marad vissza, ezért a rendszer relaxációs folyamatok révén igyekszik energetikailag kedvezőbb állapotba kerülni. A többletenergia távozik karakterisztikus röntgensugárzás formájában illetve hozzájárulhat Auger elektronok kilépéséhez is. Ez utóbbi esetben a fotoelektron távozásával visszamaradt vakanciát egy magasabb nívón tartózkodó elektron tölti be, az energiakülönbség pedig egy harmadik elektron eltávolítására fordítódik. Értelemszerűen az analízátor nem tud különbséget tenni Auger- és fotoelektron között, ezért mindkettő megfigyelhető a spektrumban. Ez még önmagában nem jelentene gondot, ha ezek minden esetben jól elkülönülneek egymástól. A valóságban viszont gyakran átfednek, mely problémát a röntgenágyú anódváltásával könnyen megoldhatjuk. Ha a spektrumot kötési energia függvényében rögzítjük, a fotoelektronok csúcspozíciója invariáns az anódváltásra nézve, míg az Auger csúcs a kétféle anód által szolgáltatott röntgensugárzás energiabeli különbségével azonos eltérést mutat, mivel az Auger-rekombinációból származó elektron kinetikus energiája nem függ a gerjesztő röntgenfoton energiájától.

A fotoelektronok kinetikus energiája az említett relaxációs mechanizmusok által is mó-

dosulhat. A gerjesztett állapotú ion energiát vehet fel tőle, ezáltal vegyértékelektronok kerülnek betöltetlen szintekre. Ebben az esetben a mért kinetikus energia kisebb lesz, ami a számított kötési energia növekedését jelenti, a spektrumon pedig a kérdéses fotoelektroncsúcs nagyobb kötési energiájú oldalán megjelenő energia veszteségi vagy más néven shake-up szatellitként figyelhető meg. Ha viszont a fotoelektron energiát vesz fel az iontól, akkor energia nyereségi (shake-down) szatellitről beszélünk. A szatellit vonalak megléte vagy hiánya gyakran hasznos információt szolgáltat a szóban forgó elem oxidációs állapotát illetően. Szintén a nagy kötési energiájú oldalon jelentkeznek a plazmon veszteségi csúcsok, melyek az elektrongáz kollektív mozgásállapotának gerjesztéséből származó veszteségként értelmezendők. Itt megkülönböztethetünk felületre, illetve tömbfázisra jellemző plazmongerjesztéseket, melyek eltérő energiájuknál fogva elkülönülnek egymástól az XP spektrumokon.

Egy spektrummal kapcsolatos további jellegzetesség, hogy a csúcsok egy folytonos háttérben foglalnak helyet. Egy FAT üzemmódban működtetett analizátor esetén a kisebb kinetikus energiák oldalán lényegesen magasabb a háttérszint, mint a kisebb kötési energiák oldalán. A háttérhez a szilárd anyagon belüli rugalmatlan ütközések miatt energiavesztést szenvedett fotoelektronok járulnak, melyek a lefékeződés ellenére még eljutnak a detektorba és ott jelet váltanak ki. A háttérjelet indukáló kölcsönhatások két csoportra oszthatók. Az egyik eset, mikor elektron-fonon kölcsönhatás jön létre, ekkor a kristályrácsot alkotó atomok egységes rezgési frekvenciájának módosítására fordítódó energia (fonon) csökkenti a fotoelektron kinetikus energiáját. Másik esetben elektron-elektron kölcsönhatás felelős az energiadeficitért, mikor a mozgási energia egy vegyértékhéjon helyet foglaló elektron gerjesztésére fordítódik.

4.3. XP spektrumok kiértékelésének lépései

Minden ismeretlen anyag XPS segítségével végrehajtott analízisének első lépése egy áttekintő spektrum felvételével kezdődött. Ez alatt egy viszonylag nagy lépésközzel (0,5 eV) felvett spektrumot kell érteni, mely felöleli a gerjesztő röntgensugárzás által meghatározott energiatartományt (Al K_{α} : 0-1350 eV, Mg K_{α} : 0-1200 eV). Ennek birtokában képet kapunk arról, hogy mely elemek fordulnak elő a vizsgált szilárd anyagban. Ezt követően kiválasztottuk a minket érdeklő komponensek legintenzívebb fotocsúcsát, egy tartományt jelöltünk ki számukra külön-külön, melyeken belül nagyobb felbontású (lépésköz: 0,025 eV) spektrumokat vettünk fel egymás után többször is, ezzel javítva a jel/zaj viszonyt.

Mivel a felvett spektrumon a csúcsok helyét az adott minta töltődése is befolyásolja - ami szigetelők esetén a leginkább számottevő -, ezért ennek hozzájárulásától mentesíteni kell a mért jelet. Ezt kalibrációval érhetjük el, melynek lényege, hogy egy ismert kötési energiájú referenciacsúcs segítségével korrigáljuk az energiaskálát. A szén szennyezésként szinte valamennyi mintában előfordul. A kalibráció céljára gyakran használt referencia a szén C

1s vonala (285,1 eV), ezen kívül használható más elem jele is, melynek pozíciójára nézve megfelelő irodalmi érték birtokában vagyunk. A kalibráció után a nem monokromatikus gerjesztő röntgensugárzás következtében megjelenő szatellit csúcsokat szoftver segítségével el kell távolítani.

A rögzített fotoelektron csúcsok további analízise során egy tartományt kell kijelölni, melyben meg kell adni a használni kívánt háttér típusát is. A szoftver ezt követően a spektrum pontjait felhasználva, választásunknak megfelelő matematikai algoritmus alapján elvégzi a háttér illesztését. Itt is több opció kínálkozik, mi az esetek döntő hányadában Shirley és az egyszerű lineáris háttereket részesítettük előnybe. Utóbbi esetben a kijelölt tartomány kezdő- és végpontjának felhasználásával megrajzolt egyenes írja le a háttérgörbét. A Shirley algoritmus a csúcs alatti területek figyelembe vételén alapuló iteratív háttérintenzitás meghatározás. Adott minta csúcssorozatának kiértékelése során törekedtünk arra, hogy minden esetben ugyanazt a háttérrel használjuk, mert ennek változtatása jelentős eltéréseket eredményezhet már a sorozaton belül is. A tartomány kijelölésekor meg kell adni, hogy melyik elemtől származik a kérdéses csúcs, így a szoftver automatikusan betölti a megfelelő relatív érzékenységi faktort, amely az összetétel meghatározásakor nélkülözhetetlen paraméter.

Az XP spektrumok kiértékelésének egyik leglényegesebb momentuma a csúcselemzés (dekonvolúció), mikor is a mért jelalakot szintetikus, matematikai függvények segítségével igyekszünk reprodukálni. Komplex spektrumok esetén a csúcselemzés elvégzéséhez Gauss és Lorentz szorzat- vagy összegfüggvényeket használtunk, ahol a két típus arányát mi adtuk meg. A csúcs alatti terület meghatározásának szempontjából azért előnyös ezen függvények használata, mivel improprius integráljuk értéke véges. Olyan elemek, melyek esetén az egyelektronos gerjesztések nagyobb valószínűséggel játszódhatnak le a vegyértéksávbán, gyakran produkálnak a nagyobb kötési energiájú oldalon hosszán elnyúló, aszimmetrikus spektrumot. Ilyen csúcsok illesztése aszimmetrikus lefutású (Gauss, Lorentz, illetve ezek kombinációja) függvények segítségével könnyen elvégezhető.

Több komponens illesztésekor azok intenzitás arányának, pozíciójának, félértékszélességének meghatározásához kényelmes megoldást jelent a szoftverbe épített eljárás, mely minimalizálni igyekszik a burkológörbe és az illesztendő csúcs közötti eltérést. A kapott eredmény azonban gyakran irreális eredményre vezet, ezért bizonyos megkötésekkel élve az illesztés optimalizálható. A leggyakrabban alkalmazott restrikciónak, hogy egy csúcson belül a komponensek félértékszélességének meg kellett egyezni. Egy spektrumra rátekintve, annak aszimmetria viszonya alapján sok esetben jól látható volt az egyes összetevők hozzájárulása, így mindegyiknek definiálva egy intervallumot, melyen belül változhatott a csúcspozíciója, a valós képet hűen tükröző eredményt érthetünk el. Dublettek esetén csak az egyik felet illesztettük, leggyakrabban a nagyobb intenzitásút. A másik fél illesztése megkötések révén állt elő, ami az illesztés jószágának ellenőrzését is nagyban szolgálta. Ekkor két szempontot

vettünk alapul: egyfelől a dublettek távolsága irodalomban fellelhető érték, másrészt csúcs alatti területük arányát a pálya mellékkvantumszáma határozza meg. Az illesztés alkalmával feltételeztük, hogy ezek az értékek az egyes komponensek esetén is érvényesek.

4.4. XPS és LEIS spektrumok felvétele során alkalmazott mérési paraméterek

A spektrumok rögzítése egy SPECS gyártmányú röntgen fotoelektron spektrométerrel történt, mely kilenc channeltronnal rendelkező Phoibos 150 MCD9 típusú hemiszférikus analízátorral volt felszerelve. A mintából távozó elektronok belépő résre való fókuszálását speciális elektronlencse rendszer végezte. XP spektrumok felvétele során az analízátort FAT üzemmódban működtettük, a pass energy-t 20 eV-ra állítottuk be. Az elektronsokszorozó egy csatornáján 100 ms-ig gyűjtöttük a beütéseket és a jel/zaj viszony javítása érdekében egy spektrumot 5-10-szeri futtatással vettünk fel.

Az analízis kamrában a mért nyomás minden esetben kisebb volt mint 10^{-8} mbar, melyet egy 500 l/s teljesítményű turbomolekuláris szivattyúval értünk el. A mintafogadó zsilipben és a nagynyomású cellában a vákuumot egy-egy 60 literes, szintén turbomolekuláris pumpa biztosította. Ezeknek a pumpáknak a működéséhez szükséges elővákuum előállításáról bolygóspirál szivattyúk gondoskodtak, melyek működése nem igényelt olajat, ami potenciális szennyezőforrást jelentett volna mintáinkra nézve. A készülék különböző, egymástól szeparált térrészeiben a nyomást egy-egy Bayard-Alpert típusú mérőfejjel mértük.

Röntgenforrásként a SPECS által gyártott XR50 típusú, kétanódos rendszert használtuk, melynek Mg K_{α} ($E=1253,6$ eV) és Al K_{α} ($E=1486,6$ eV), nem monokromatikus sugárzását használtuk. A röntgenágyú teljesítménye 150 Watt (12,5 kV, 12 mA) értékre volt beállítva.

A katalízis kamrában úgynevezett elektronbombázásos fűtést alkalmaztunk, tehát a szükséges hőt körülbelül 1000 V potenciálkülönbséggel felgyorsított elektronoknak a mintatartó lemezbe való becsapódásakor és lefékezésekor hő formájában felszabaduló kinetikus energia adta. A katalízis kamra túlmelegedését és a szerkezeti anyagok szublimálását megelőzendő, a katalízis kamra harang alakú felső része és a mintatartót illetve fűtőszálat magában hordozó alsó része közötti viton tömítés hűtése a turbomolekuláris szivattyúk és a röntgenágyú hőelvezetéséért felelős körhöz volt csatlakoztatva. A fűtés szabályozásához egy Euroterm 2208-as szabályozót használtunk.

A LEIS mérésekhez szükséges kis energiájú ionokat egy SPECS IQE 12/38 típusú ionforrás szolgáltatta, kinetikus energiájuk méréséhez az analízátort FRR módban üzemeltettük. Az alkalmazott He^+ ionok gyorsításához 800 V potenciálkülönbséget alkalmaztunk, ami nem okozott felületmódosulást a vizsgált szilárd mintákon. Az ionok ütközés előtti impulzusvektora és a minta felületi normálisa által bezárt szög 55° volt.

A spektrumok felvételéhez a SpecsLab 2.2-t, kiértékelésükhöz a Casa Software Ltd által fejlesztett CasaXPS szoftvereket használtuk. A mérési eredmények ábrázolása, bemutatása az Origin 8.0 verziójának segítségével történt.

5. fejezet

Eredmények

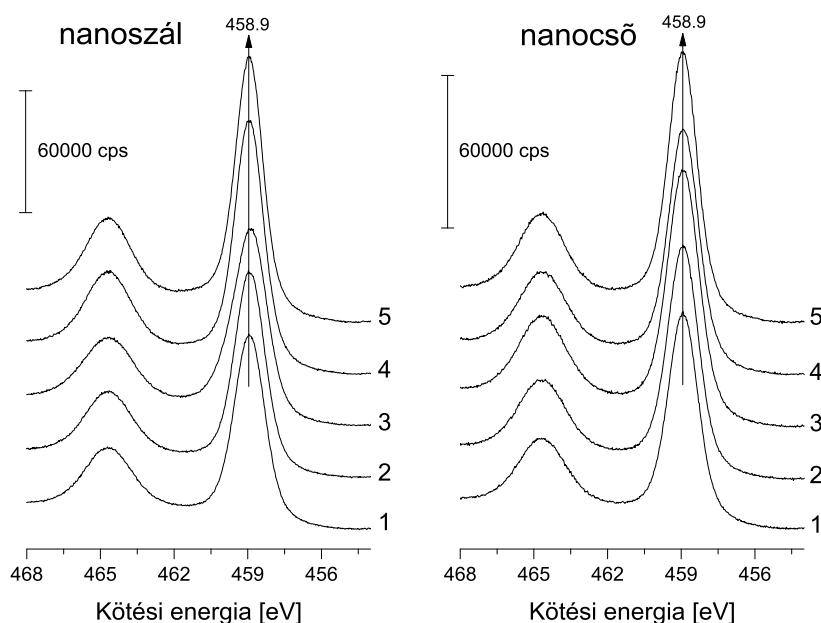
5.1. TiO_2 nanoszálak és nanocsövek termikus kezelése és XPS vizsgálata

A titanát nanoszálak és nanocsövek az egydimenziós nanostruktúrált anyagok csoportjába tartoznak. Nanocsövek esetén olyan belül üreges, mindkét végén nyitott szálakról beszélünk, melyek külső átmérője 7-10 nm, míg belső átmérője 5 nm, szerkezetüket tekintve 4-6 rétegből álló, többfalú, spirális keresztmetszetű struktúrák. Nanoszálaknál már nem marad meg az üreges felépítés, átmérőjük 45-110 nm, hosszuk 1,8 és 5 μm között változik. Az általunk vizsgált anyagokat alkáli hidrotermális módszerrel állították elő anatózából [73, 121]. A szintézis alkalmával 50 g titán(IV)-oxidot (Degussa P25) 1000 ml 10 M koncentrációjú nátrium-hidroxid oldathoz adagoltak és addig kevertették, amíg homogén, fehér színű keveréket nem kaptak. Az így nyert oldatot teflonbéléssel ellátott, forgó autoklávba (a percnkénti fordulatszám nanocső szintézisekor 3-ra, nanoszálnál 28-ra volt állítva) helyezték, ahol azt nanocső esetén 428 K, ha a cél nanoszál előállítás volt, akkor 458 K hőmérsékleten tartották. A szobahőmérsékletre hűtött terméket ezt követően leszűrték, majd desztillált vízzel addig mosták, míg pH-ja 7 körüli értékre csökkent. Ezt követően 0,1 M HCl oldat felhasználásával protonált állapotú titanátot állítottak elő, majd utolsó lépésben 303 K-en levegőn szárították a terméket. XPS méréseink arról tanúskodtak, hogy a rendelkezésünkre bocsátott minták tartalmaztak szennyező elemeket, ezért a nátrium mellett kálium, magnézium, kalcium jelenlétével is számolni kellett. Alapos mosásnak köszönhetően a felületen kimutatható szennyező elemek mennyisége 1 % alá csökkenthető.

A legfontosabb paraméter, ami meghatározza, hogy a reakciótermék összetételében a nanocső vagy a nanoszál mennyisége domináljon, az autoklávban alkalmazott szintézis idő. Csövek esetén ez 20-24 órát vesz igénybe, a szálak képződéséhez pedig 60-70 órát kell várni. Az előbb részletezett reakciókörülmények megvalósulásakor a titanát nanoobjektumok cső-

ves szerkezete egy magasabb ponton elhelyezkedő lokális minimumot jelöl ki a potenciális energia felületen, mint a szálak struktúra. A két forma szerkezetéből fakadóan a nanocsövek fajlagos felülete több mint négyszer nagyobb, melyet N_2 adszorpciós mérések segítségével állapítottak meg [73].

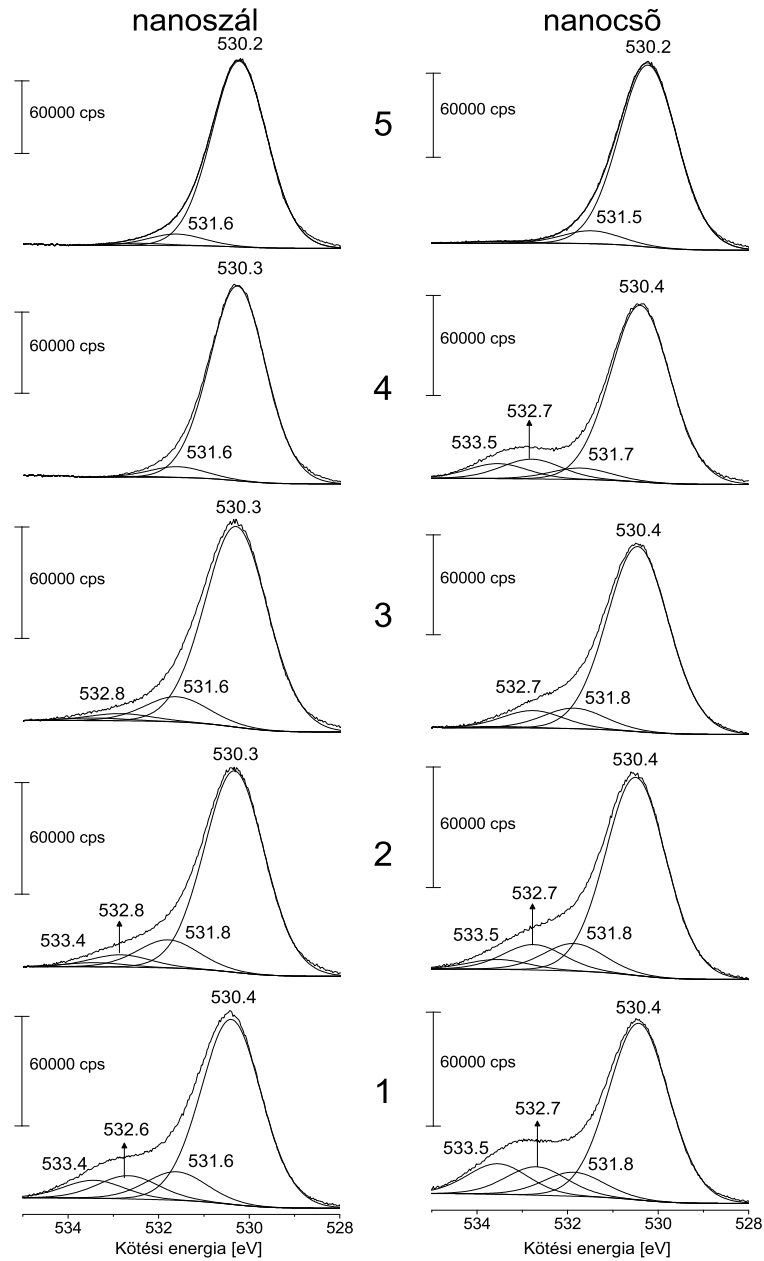
Érdeklődésünk kereszttüzeiben a titanát nanostruktúrákban, a hőmérséklet növelés hatására bekövetkező módosulások feltérképezése állt. Ezeket a méréseket 298-773 K tartományban végeztük, inert atmoszférában. A 60 perces kezeléseket a katalízis kamrában hajtottuk végre, állandó 40 ml/perc nitrogén áramban. XP spektrumot csak a minta lehűtését és evakuálását követően rögzítettünk, a következő hőmérsékletre való felfűtéshez már friss, kezeletlen állapotú preparátumot használva.



5.1. ábra. Ti 2p pálya kötési energiája 298 (1), 473 (2), 573 (3), 673 (4) és 773 (5) K hőmérsékletű hőkezelést követően

Az egyes hőkezelési fázisokban felvett Ti spektrumokat az 5.1. ábrán tüntettem fel. A Ti $2p_{3/2}$ maximumot választottuk referenciának, csúcspozícióját 458,9 eV kötési energiánál rögzítettük. Az így kapott spektrumokon a C 1s csúcs burkológörbéjének legintenzívebb komponense minden esetben 285,1 eV-nak adódott, ami a Ti $2p_{3/2}$ referenciaként való alkalmazhatóságát támasztotta alá. Láthatóan a Ti 2p dublettek minden esetben szimmetrikus alakúak, ami a felületi réteg megfelelő rácspontjaiban található titán-ionok - XPS kimutatási határán belül - egységes fizikai és kémiai tulajdonságából fakad. Ez a megállapítás viszont az oxigénre már nem érvényes, mint az az O 1s aszimmetrikus spektrumokról egyértelműen leolvasható (5.2. ábra). A csúcselemzés irodalomból származó adatok felhasználásával tör-

tént [109]. Ennek során a spektrum lefutásának figyelembe vételével, minimális számú komponens generáltunk, melyek helyét az irodalmi értékeknek megfelelően rögzítettünk úgy, hogy minden esetben csak egy-két tized elektronvolt elmozdulást engedtünk meg. Továbbá egy spektrumon belül minden összetevő félértékszélességét azonosnak vettünk.



5.2. ábra. Csúcsfelbontással kapott O 1s pályák kötési energia értékei 298 (1), 473 (2), 573 (3), 673 (4) és 773 (5) K hőmérsékletű hőkezelést követően

A csúcsfelbontást ezen kikötések figyelembe vételével hajtottuk végre. A TiO_2 minták felületén 298 K-en négyféle oxigén jelenlétét erősítették meg méréseink, melyek kötési energiái 533,4-533,5, 532,6-532,7, 531,5-531,8 és 530,2 eV-nak adódtak. Ezek közül a legnagyobb intenzitású csúcs 530,4 eV kötési energiával jellemezhető, úgynevezett háromfo-

gású oxigén, ami megfelel a TiO_2 felülethez közel helyet foglaló, tömbfázisra jellemző O^{2-} atomoknak. A többi komponens felületre jellemző oxigénféleségek jelenlétéből adódott.

531,5 - 531,8 eV-nál található a kétfogású oxigének jele, melyek két szomszédos titán atom között hoznak létre hídszerű kötést a felületen. Az egyetlen titánhoz kapcsolódó oxigének 532,5 - 532,8 eV csúcsmaximummal rendelkező összetevővel járulnak hozzá a spektrumokhoz. Az 533,4 eV-os jel a felületen adszorbeálódott víztől származik. Ezekből a megfigyelésekből is kitűnik az a tendencia, hogy minél kevesebb titán atom található adott oxigén atom környezetében, annál nagyobb a kötési energiája az illető oxigéneknek.

Nanoszál esetében 473 K felett, a tömbfázisra jellemző oxigén kivételével, mindegyik típus jelintenzitása csökkent, a felületi víz 573 K hőmérsékleten már kimutatható mennyiségben nincs jelen. 673 K felett pedig csak a hídkötésű felületi oxigén jelenléte mutatható ki a főkomponens mellett, ami a felületi struktúra jelentős átalakulásáról ad számot.

A nanocső felületének módosulása, a nanoszállal összevetve, kisebb mértékű változásokat tükröz 298 - 573 K tartományban. Az egyfogású oxigének jele kevésbé csökken, a két oxigénforma aránya közel 1:1 marad, míg az adszorbeált víz jelenlétével itt sem kell számolni 473 K felett. Ha viszont 673 K hőmérsékletre fűtjük fel a mintát, 533,5 eV-nál ismét megjelenik egy komponens. További eltérés a nanoszálhoz képest, hogy ezen termikus fázisban sem tűnik el az egyetlen titánhoz kapcsolódó oxigén jele. Az újra megjelenő csúcst értelmezésére több lehetőség is kínálkozik. Egyfelől köthető a nanocső belső felületén adszorbeálódott vízhez, mely a csövek falának sérülése által válik láthatóvá. További lehetséges magyarázatként jöhet szóba az az elképzelés, mely a nanostruktúrák átkristályosodása alkalmával, a felületi hidroxil-csoportok és hidrogén között lejátszódó reakciót kísérő vízképződést valószínűsíti. Ezt támasztja alá az XP spektrumon tapasztalható 531,7 eV kötési energiájú összetevő intenzitásának csökkenése. Ezen a hőmérsékleten megjelenő új komponens a C 1s spektrumon formiát-csoportok feltűnését is jelezheti, melyre mint újabb megfontolásra érdemes magyarázatként kell tekintenünk. 773 K-en a nanocső és a nanoszál felületi struktúrájában lényeges különbség nem állapítható meg.

A nanostruktúrák termikus kezelése során bekövetkező felületi változások pontos értelmezéséhez az XPS önmagában nem elegendő, ezért további vizsgálati módszerek által szolgáltatott információkra is támaszkodtunk, mint az XRD, a TEM, és a Raman spektroszkópia. Ezek közül az XRD eredményeit említeném meg, mely a fázisátalakulás nyomon követését teszi lehetővé. Erre alapozva kijelenthetjük, hogy a termodinamikailag stabilabb nanoszálak 850 K-ig megőrzik szerkezetüket, míg a nanocsöveknél 600 K körül indulnak el az átkristályosodási folyamatok. A kristályosodás során mindkét esetben azaz fázis jelenik meg [122].

Ezek a mérési eredmények rámutatnak arra, hogy lényeges eltérések vannak a szóban forgó két nanostruktúrált objektum felületi szerkezetét illetően. A különbségek figyelembe

vétele hozzájárulhat a heterogén katalitikus reakcióikban mutatkozó eltérések értelmezéséhez, ahol a lejátszódó reakciók szempontjából a felület savas vagy bázikus karakterére meghatározó szerep hárul.

5.2. TiO₂ nanoszálak és nanocsövek módosítása fémekkel

A heterogén katalízisben gyakran alkalmaznak oxidhordozóra felvitt fémeket. Mára már elfogadott az az álláspont, hogy az oxidoknak a szerepe túlmutat azon, hogy pusztán csak hordozóként tekintsünk rájuk. A felvitt fém vagy fémek és az oxidhordozó között bonyolult kölcsönhatások alakulhatnak ki, melyek döntően befolyásolják az adott rendszer katalitikus sajátosságait. Ezen mélyebb összefüggések pontosabb megismerése kulcsszerepet játszik a szilárd anyagok felületén lejátszódó reakciók kutatásában. A titanátok szerepe ebből a szempontból igen érdekes, mivel könnyen kialakulhatnak hibahelyek a felületükön, melyek különleges szerepet játszanak a fém-hordozó kölcsönhatások tekintetében. A kutatások során további mozgásterünket színesíti ha nem csak egy fémet, hanem kétfémes rendszereket hozunk létre, és/vagy ha sikerül a fémrészecskéket nagy diszperzitású formában előállítani és stabilizálni. A nagy diszperzitásfokú nemesfémek előállításának jelentősége abban rejlik, hogy ilyen formában katalitikus aktivitással rendelkeznek, szemben a tömbfázisú, inert formájukkal. Vizsgálataink az arany, ródium és kobalt tartalmú egy- illetve kétfémes rendszerek pontosabb megismerését szolgálták, ahol a hordozó szerepét a nanostrukturált titanátok játszották.

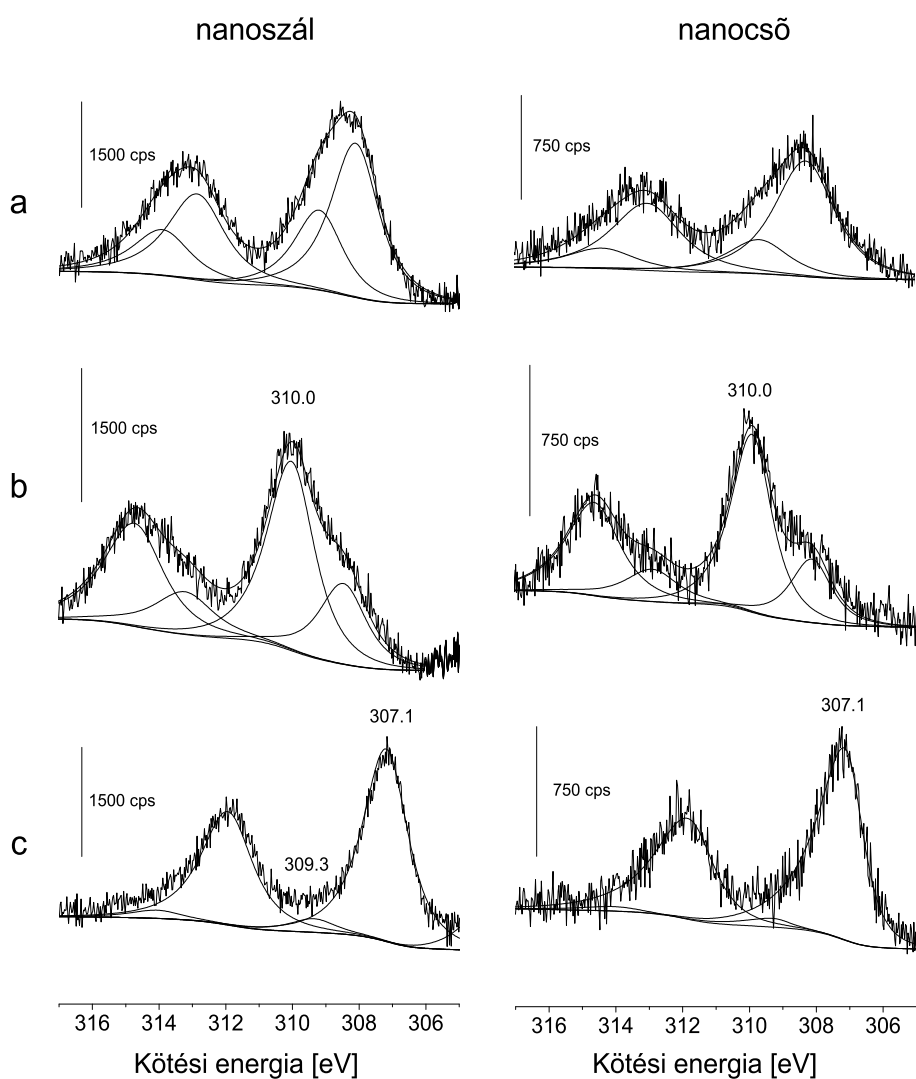
5.2.1. Ródiummal módosított TiO₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata

A ródiumot impregnálással, RhCl₃ oldat felhasználásával vitték fel a hordozók felületére, a hordozó össztömeg 1 %-ának megfelelő mennyiségben. Majd a szuszpenzió 3 órás, 383 K hőmérsékleten végzett szárítását egy 573 K hőmérsékletű hidrogén atmoszférás kezelés követte.

A kiindulási állapotú mintákon 300 °C hőmérsékleten, 30 perces oxigénes, majd 300 °C-on, 60 perces hidrogénes kezelést hajtottunk végre, mindkét esetben XP spektrumokat is felvettünk.

A Rh 3d XP spektrumok illesztésekor figyelembe kell venni, hogy már az egykomponensű csúcsok is aszimmetrikus lefutásúak, ami a a Fermi-szinten lévő elektronok és a fotoelektron kölcsönhatásának következtében jön létre. Ezért a csúcsfelbontás során szintén aszimmetrikus függvényekkel kellett az illesztéseket elvégezni, egyszerű Gauss-Lorenzt

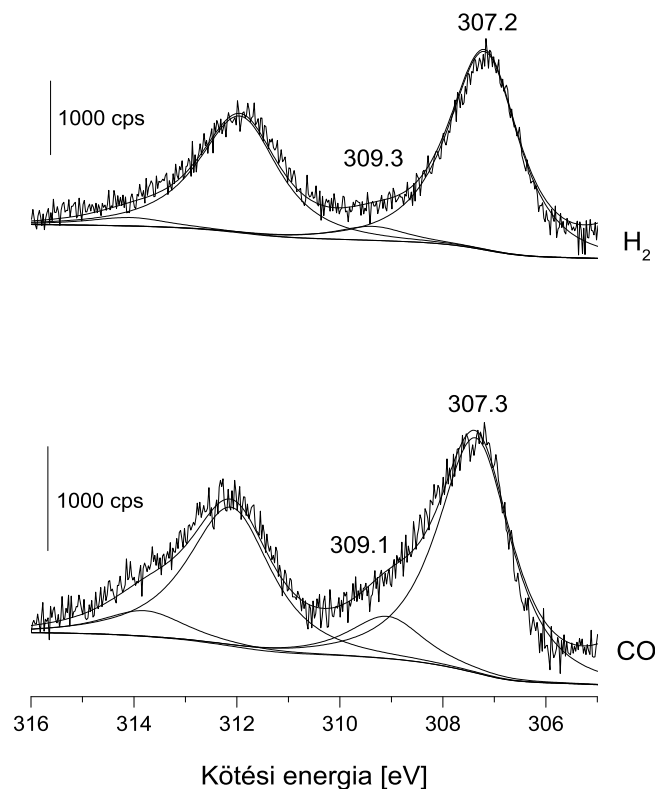
összegfüggvények nem alkalmazhatóak ebben az esetben.



5.3. ábra. Ródiium tartalmú nanostrukturált titanátok Rh 3d XP spektrumai kiindulási állapotban (a), oxidációt (b) és redukciót (c) követően

A ródiiummal módosított nanoszálak és nanocsövek különböző kezelések után felvett XP spektrumait az 5.3. ábrán tüntettem fel. Az oxidációt 573 K hőmérsékleten hajtottuk végre, melynek során hasonló lefutású spektrumokat kaptunk mindkét esetben. Az aszimmetrikus jelalak arról tanúskodik, hogy itt még két különböző vegyértékű ródiium van jelen a felületen. A csúcsponttal nyert legintenzívebb komponens pozíciója 310,0 eV-nál látható, ami megfelel a hármas oxidációs állapotú ródiumnak. Ezt követte a hidrogénnel végrehajtott redukciós lépés szintén 573 K hőmérsékleten. Ennek eredménye a fém állapotú ródiium, a spektrum nagyobb kötési energiájú oldalán vállak nem láthatók, vagyis magasabb oxidációs állapotban nem maradt vissza fém. A Rh 3d_{5/2} csúcsmaximuma 307,1 eV energiánál van

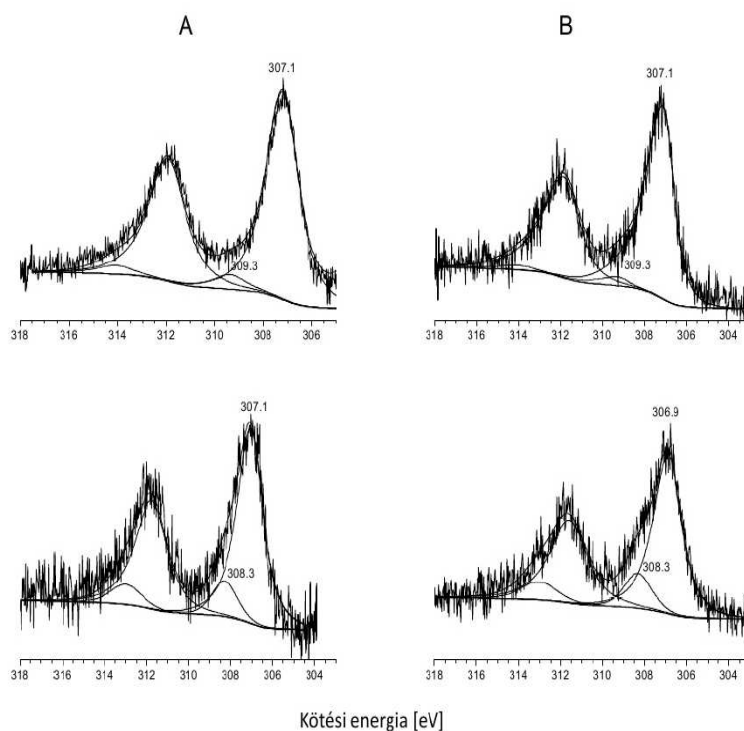
mindkét hordozón. Nanocső esetén az illesztés egy komponenssel is elvégezhető volt, szemben a nanoszállal, ahol pontosabb eredményt kaptunk, ha 309,3 eV-nál is feltételeztünk egy összetevőt. Ez az összetevő nem köthető oxidált ródiumhoz, mivel redukált állapotú mintáról van szó, illetve az oxidált fázisban sem láttunk 309,3 eV-os komponenst. A nagyobb kötési energiájú jelet a nagy diszperzitású, kis részecskeméretű ródiumrészecskék megjelenésével magyarázhatjuk. Ennek értelmezéséhez azt kell szem előtt tartani, hogy a fémklaszterek méretének csökkenése a mért kötési energiák növekedését vonja maga után. Ugyanis a részecskeméret csökkenésével párhuzamosan egyre kisebb szerepet játszik a szomszédos atomok vegyértékelektronjai által biztosított extra-atom relaxációs hatás (screening effect). Így a mért kötési energia egyre inkább az izolált atomokra vonatkozó értékkel egyezik meg. Ilyen kis részecskeméretű ródiumra utaló jelet a nanocsöveken nem tapasztaltunk, ami tovább erősíti azon kijelentésünket, miszerint a kétféle oxidhordozó eltérő felületi struktúráltsággal bír. Ez játszhat szerepet abban, hogy a nanoszál felületén olyan kölcsönhatások alakulhatnak ki, melyek a nagyobb diszperzitású részecskéket stabilizálni képesek még az általunk vizsgált magas hőmérsékleten is, míg a nanocsövek esetén ezzel a hatással nem számolhatunk.



5.4. ábra. Ródium tartalmú nanoszál minták Rh 3d XP spektrumai redukciót (felül) és CO adszorpciót (alul) követően, $P_{CO} = 1$ bar

Mint ismeretes a szén-monoxid és a ródium között a részecskemérettől függő kölcsönha-

tások jönnek létre [124]. Közepes méretű részecskékkel történő kölcsönhatás lineáris illetve híd szerkezetű struktúrák kialakulását okozzák, ahol a szén egy- illetve két ródiumhoz kapcsolódik. Azonban csak megfelelően kis részecskeméret mellett jöhet létre az úgynevezett iker struktúra, mikor egy ródiumhoz két szén-monoxid molekula kötődik egyidejűleg. Ha a szén-monoxid képes a ródium részecskék diszperzításfokát növelni, akkor ennek megfelelően az XP spektrumokon a 309,3 eV energiájú csúcs jelintenzitásának növekedését feltételezhetjük. Ennek érdekében a redukált mintán 60 percen keresztül szén-monoxidot adszorbeáltattunk, majd újra spektrumot vettünk fel. Az 5.4. ábrán látszik, hogy a kisméretű részecskék jelenlétének tulajdonított nagyobb kötési energiájú tag intenzitása növekedett. Az eredmény alátámaszthatja azt a feltételezést, hogy a szén-monoxid elősegíti a ródiumklaszterek szétesését, így a nagyobb kötési energia tartományban detektált csúcs összefüggésben állhat a részecskeméret csökkenésével. Ezen kívül nincs kizárva annak az eshetősége sem, hogy a CO adszorpció hatására parciális pozitív töltésű Rh jelenlétét detektáljuk, miközben részecskeméretbeli változások nem játszódnak le.



5.5. ábra. Rh 3d spektrumok fémmel adalékolt TiO_2 nanoszál (A) és nanocső (B) esetén. Felül: 1%, alul: 2% Rh tartalmú minták

További vizsgálatokat végeztünk különböző nemesfém-tartalmú mintákkal. Az egyik ródiumra nézve 1 %-os, a másik pedig 2 %-os volt. Mindkét mintán az előzőekben már részletezett módon hajtottuk végre a kezeléseket, majd a redukció után spektrumokat vettünk fel, melyeket összefoglalóan az 5.5. ábrán mutatok be. Ennek segítségével összehasonlíthatjuk a korábban már ismertetett csúcsokat a 2 % fémtartalmú esetekkel. Látható, hogy a ródium

mennyiségének növelésével a 309,3 eV kötési energiájú összetevő 308,3 eV-ra csökken mind a nanoszál, mind a nanocső esetén. Ez magyarázható azzal, hogy a fém mennyiségének növelésével csökken a kis méretű klaszterek kialakulásának valószínűsége, ami a spektrumon a kisebb kötési energiák felé tolja el a csúcsmaximumok értékét.

Titanát nanostruktúrák felületén a kisméretű ródiom klaszterek stabilizálása létrejöhet a közöttük kialakuló elektromos kölcsönhatások eredőjeként is. A hordozó előállítási körülményei kedveznek a hibahelyek kialakulásának, melyek nukleációs pontokként funkcionálhatnak a Rh részecskék formálódása során, miközben elektronáramlás is bekövetkezhet a két partner között.

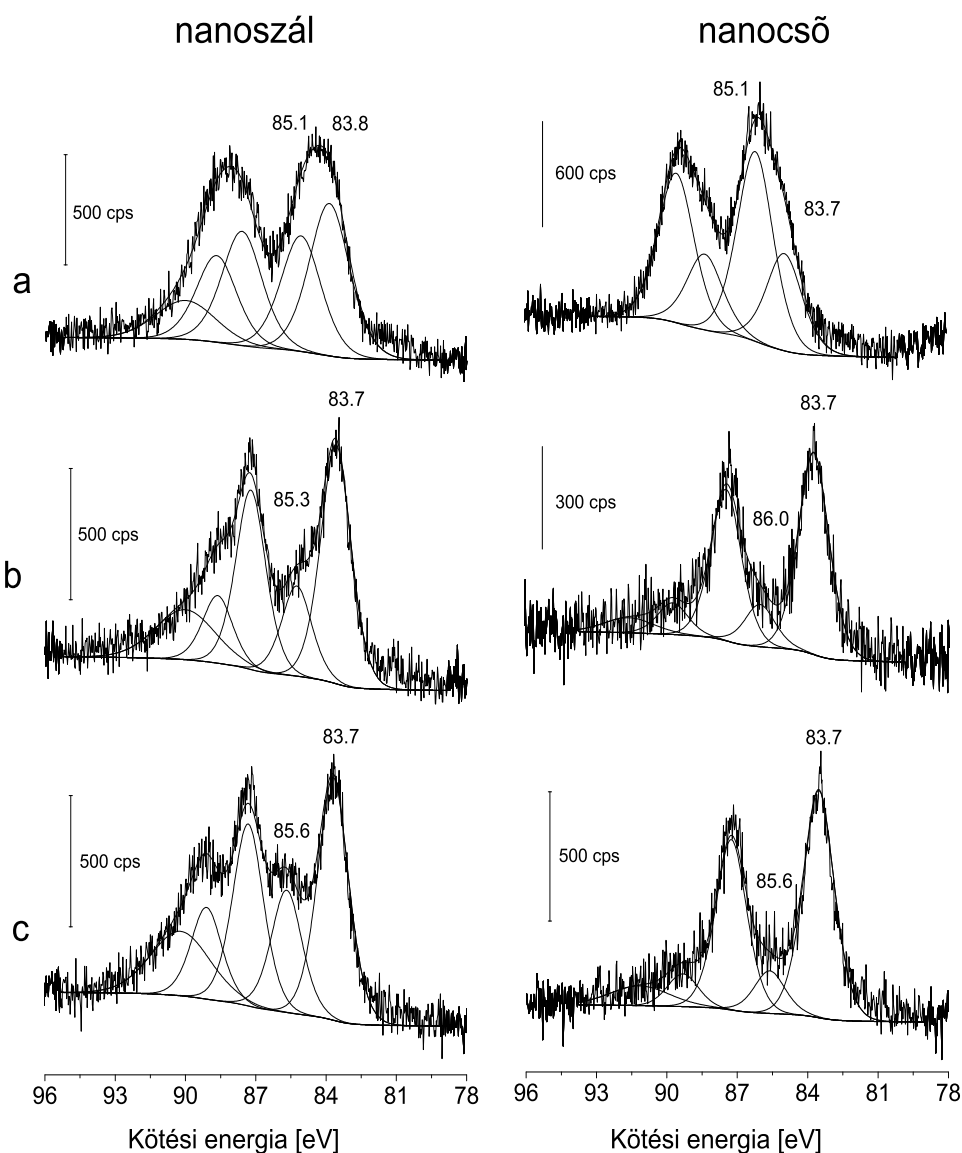
5.2.2. Arannyal módosított TiO₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata

A titanát nanostruktúrák felületére ez esetben is impregnálás útján történt a fém felvitele, számított mennyiségű HAuCl₄ oldat felhasználásával. A kapott terméket 383 K hőmérsékleten szárították 3 órán keresztül, amit egy 573 K-es hidrogén atmoszférában végrehajtott utókezelésnek is alávetettek. Az így előállított minták aranytartalma 1 % volt.

A spektrumfelvételt minden vizsgált mintán egy 30 perces, 300 °C-os oxidációt, majd egy 60 perces 300 °C-os hidrogénes redukciót követően végeztünk. A kezelt minták lehűtése a kezelőkamrában nitrogén atmoszférában történt.

Az 5.6. ábra bal oldali oszlopa mutatja be a nanoszálakon felvett Au 4f spektrumokat, a jobb oldali oszlop pedig a nanocsövekre vonatkozik. A kezeletlen mintákról felvett spektrumok két összetevőt tartalmaztak: egy 85,1 eV és egy 83,8 eV energiájú 4f_{7/2} komponens. Utóbbi érték a fém aranyak felel meg, amely a vákuum hatására elbomlott AuCl₃-ből maradt vissza, utóbbi pedig az aranyóhoz köthető. Oxidáció után a fém állapot arányának növekedése látható, mely lényegesen nagyobb mennyiségben van jelen a nanocsövek felületén, a kisebb intenzitású csúcs pedig az oxidált állapot kialakulásával magyarázható. A redukciót követően azt lehet feltételezni, hogy a titanátok felületén csak fém arany található. Az erősen aszimmetrikus spektrumok felbontását követően mindkét hordozón adódott egy csúcs 85,6 eV-nál, mely a nanoszálak esetén sokkal nagyobb csúcs alatti területtel rendelkezett. Mivel ez a komponens a redukciós fázis után jelent meg, ez kizárja az oxidált állapot létezését. Magyarázatként a nanoméretű klasztereknél megfigyelt jelenséget kell megemlíteni, hasonlóan ahhoz, amit a ródiom tartalmú hordozók esetében is tapasztaltunk. Itt is ugyanarra a következtetésre jutunk, vagyis a nanoszál nemcsak a kialakuló nagy diszperziású ródiom, hanem az arany részecskéket is képes ezen állapotukban stabilizálni felületén. Ilyen hatást nem tapasztaltak korábban TiO₂-on és Al₂O₃-on végzett vizsgálatok alkalmával, ahol az aranyat a mi esetünkkel azonos impregnációs technikával vitték fel [123].

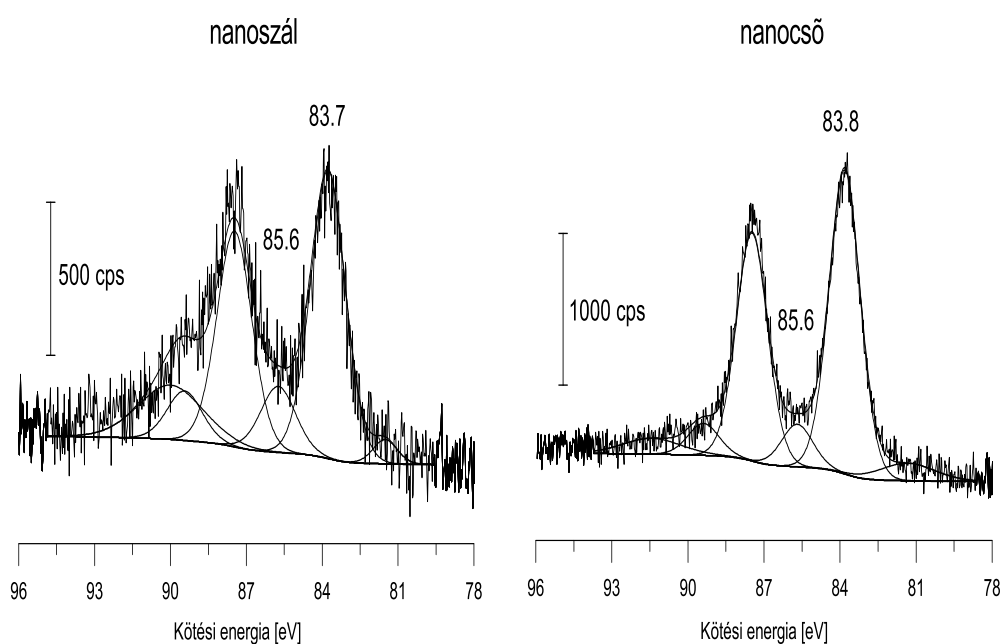
Az arannyal módosított titanát nanostruktúrák vizsgálata is arra az eredményre vezet, melyet a ródium esetén már megállapítottunk: a nanoszálak felülete hatékonyabban képes stabilizálni a nagyszuperzítású fémeket. A felületen megjelenő kisméretű fémrészecskék minden bizonnyal nem tekinthetők monodiszperz eloszlásúnak. A spektrumok csak arról adnak számot, hogy hozzávetőlegesen 1,5 - 5 nm méretű klaszterek is jelen vannak, melyek csúcspozíciójának meghatározása az XPS felbontóképessége miatt nem lehetséges, ebből fakadóan csak az eredő burkológörbe megállapítására nyílik lehetőség.



5.6. ábra. Nanostruktúrált titanát hordozóra felvitt arany 4f pályák XP spektrumai kiindulási állapotban (a), oxidációt (b) és redukciót (c) követően

5.2.3. Arany-ródium kétfémes rendszerek XPS és LEIS vizsgálata

Az előállítás az előző két esetben ismertetett lépésekkel megegyező módon történt, értelem-szerűen HAuCl_4 és RhCl_3 oldatok felhasználásával. A kapott termékben a két fém 50 - 50 atom% arányban volt jelen. A kezelés fázisai sem tértek el az egyfémes rendszereknél alkalmazottaktól, vagyis a 30 perces, 300 °C-os oxidációt egy 60 perces, 300 °C-os hidrogénes redukció követte, a szobahőmérsékletre való hűtés során minden esetben nitrogén atmoszférát használtunk. Az eredmények ismertetése során ez esetben, ha külön nem történik erre utalás, csak a redukált mintákra érvényes megállapításokra fogunk szorítkozni.

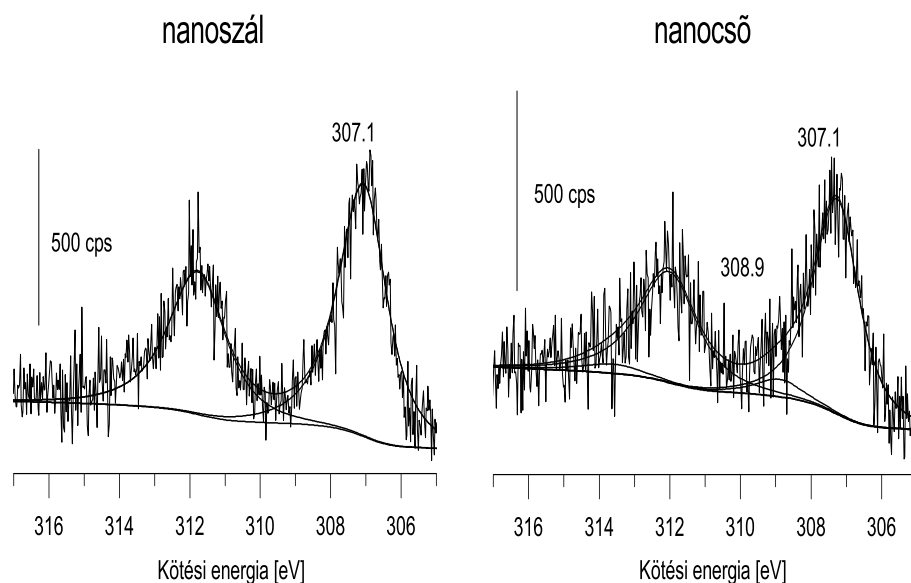


5.7. ábra. A redukált állapotú, arany és ródium tartalmú nanostrukturált TiO_2 felületről felvett Au 4f pályák XP spektrumai

A kétfémes nanoszálakról felvett arany spektrumok szemléltetésében az 5.7. ábra nyújt segítséget. Ha ez alapján összevetjük az egyfémes redukált mintán kapott arany 4f spektrumot (5.6. (c) ábra) a kétfémes rendszer ugyancsak redukció után adódó spektrumával, láthatjuk, hogy ródium jelenlétében a 85,6 eV energiájú komponens intenzitása jelentősen kisebbé válik. Ez viszont azt jelenti, hogy az 1,5-5 nm átmérőjű aranyrészecskék mennyisége lecsökken, de nem tűnik el teljesen. Vagyis az arany és a ródium közötti kölcsönhatás eredményeként a kétfémes klaszter méretnövekedése következik be. A nanocsöveknél is tapasztalható diszperzitásnövekedés, mivel az arany tartalmú egyfémes mintákon a két összetevő (85,6 és 83,7 eV) intenzitásaránya 1/5, míg kétfémes rendszerben ez az érték 1/8-ra módosul.

A ródium 3d spektrumok (5.8. ábra) esetében is hasonló tapasztalatokat szűrhetünk le: a nagy diszperzitású fémrészecskékhez rendelt 309,2 eV-os komponens nélkül is jó illesztést

kapunk, ami az aggregálódás valószínűségét erősíti meg.

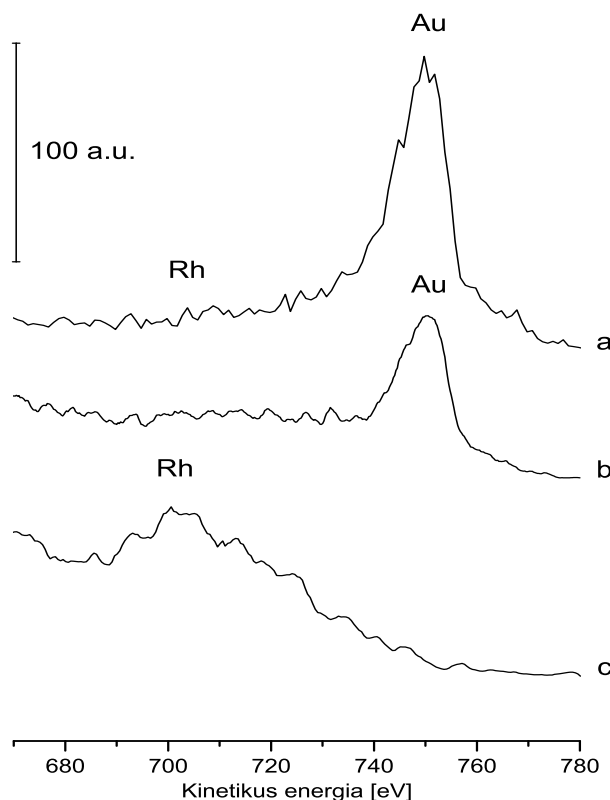


5.8. ábra. A redukált állapotú, arany és ródium tartalmú nanostrukturált TiO_2 felületről felvett Rh 3d pályák XP spektrumai

További megválaszolásra váró kérdés annak tisztázása, hogy milyen a kialakuló arany-ródium klaszter felületi atomösszetétele, ha a fémek közel 1:1 arányban vannak jelen. Korábban kimutatták, hogy az arany felületi diffúzió révén képes beborítani a ródium részecskéket [125]. Mivel itt egy spontán lejátszódó folyamatról van szó, ezért a termodinamikai értelmezéshez a szabadentalpia csökkenéséről kell számot adni. Ismeretes, hogy a felületi szabadentalpia - az a reverzibilis munka, melyet állandó hőmérsékleten, állandó nyomáson, egységnyi felület létrehozásához be kell fektetni - arany esetén $1,626 \text{ J/m}^2$, míg ródiumnál $2,828 \text{ J/m}^2$. Ebből az következik, hogy a felület összetételének kialakulásában az arany atomok fognak dominánsabb szerepet játszani. Ennek a kérdésnek a tisztázására a LEIS módszer kínálkozik a legkézenfekvőbb választásnak, mivel ezzel a legfelső atomréteg összetételéről nyerhetünk információt. A klaszter belső szerkezetét pontosan nem ismerjük, de mivel több fázisban az arany és a ródium nem elegyedik egymással, ezért feltételezhetően mag-héj struktúra jön létre, ahol a belül helyet foglaló ródiumból álló magot borítja be az arany.

A LEIS mérésekhez 800 eV kinetikus energiájú hélium ionokat használtunk. Ilyen működési paraméterek mellett az arany jele 753 eV-nál, a ródiumé 707 eV-nál jelentkezik (5.9. ábra). Az egyfémű titanát nanoszálakon semmi meglepőt nem tapasztaltunk, vagyis csak az adott elemnek megfelelő szórési spektrumokat kaptunk. A kétfémű esetben viszont csak aranyat lehetett kimutatni, az egyfémű rendszerhez képest lényegesen nagyobb jelintenzitással, míg ródiumot nem detektáltunk. Ebből az a következtetés adódik, hogy az arany képes

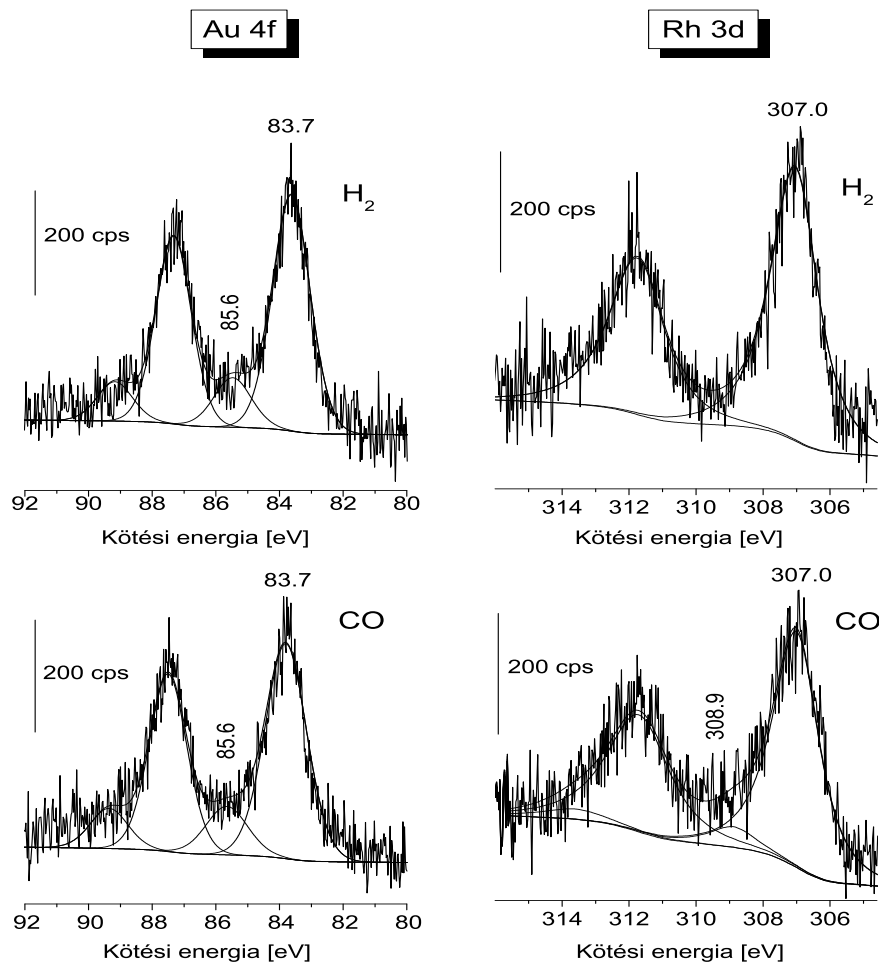
teljesen beborítani a felületen elhelyezkedő ródium részecskéket. Az intenzitásnövekedés pedig a felületi aranyatomok számának növekedése miatt következik be. Ez összhangban van a kétfémes hordozókról felvett XPS eredményekkel és megmagyarázza a 85,6 eV-os csúcs 1 % arany tartalmú mintákhoz viszonyított jelentős intenzitáscsökkenését.



5.9. ábra. LEIS spektrumok a 0,5% Au + 0,5% Rh/TiO₂ (a), az 1% Au/TiO₂ (b) és az 1% Rh/TiO₂ mintákról

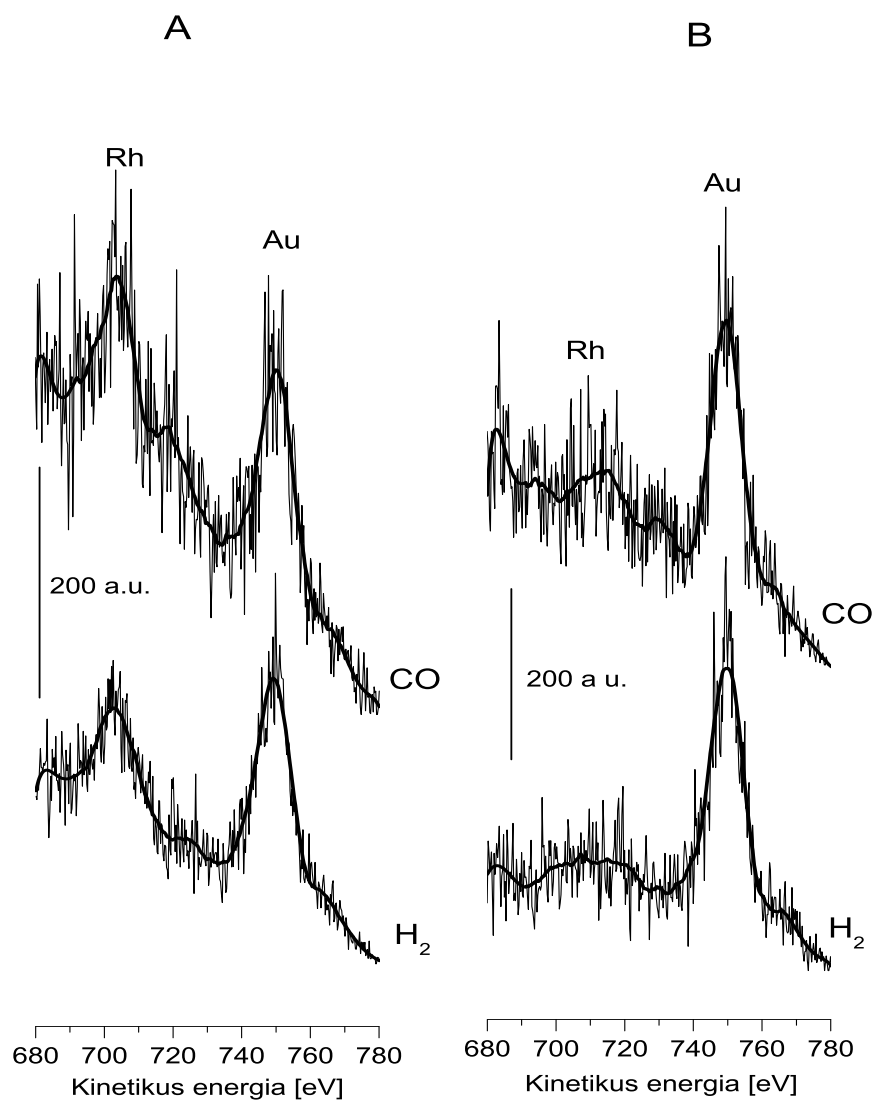
Az arany-ródium kétfémes rendszer tulajdonságainak mélyebb megismerése érdekében megvizsgáltuk, hogy a szén-monoxid adszorpció milyen hatást gyakorol a felület szerkezetére. Mivel az arannyal nem lép kölcsönhatásba a szén-monoxid, ezért a kétfémes esetben nem várnánk érdemi változást. Ezzel szemben IR mérések CO kötések jelenlétéről számoltak be, vagyis kezelés hatására a mag-héj szerkezet átrendeződik és ródium atomok diffundálnak a klaszterek felületére [126]. Az 5.10. ábra bizonyítja, hogy az arany fizikai, kémiai állapotában nem következik be változás, ellenben a ródium spektrumon ismét megjelenik egy nagy kötési energiájú összetevő 308,9 eV energiánál. Ez utóbbi hatás feltételezhetően a ródiumrészecskék széteséséből adódik.

A kétfémes nanocsöveken, az Au 4f és a Rh 3d spektrumok alapján, kisebb a nanodiszperz részecskék részaránya, mint amit a nanoszálak esetén tapasztaltunk. Ez nem is meglepő, hiszen az egyfémes verzióknál is ilyen összefüggést találtunk. A nanocsöveknél kialakuló



5.10. ábra. 0,5% Au + 0,5% Rh/TiO₂ mintáról felvett Au 4f és Rh 3d pályák XP spektrumai hidrogénes redukciót, illetve CO adszorpciót követően

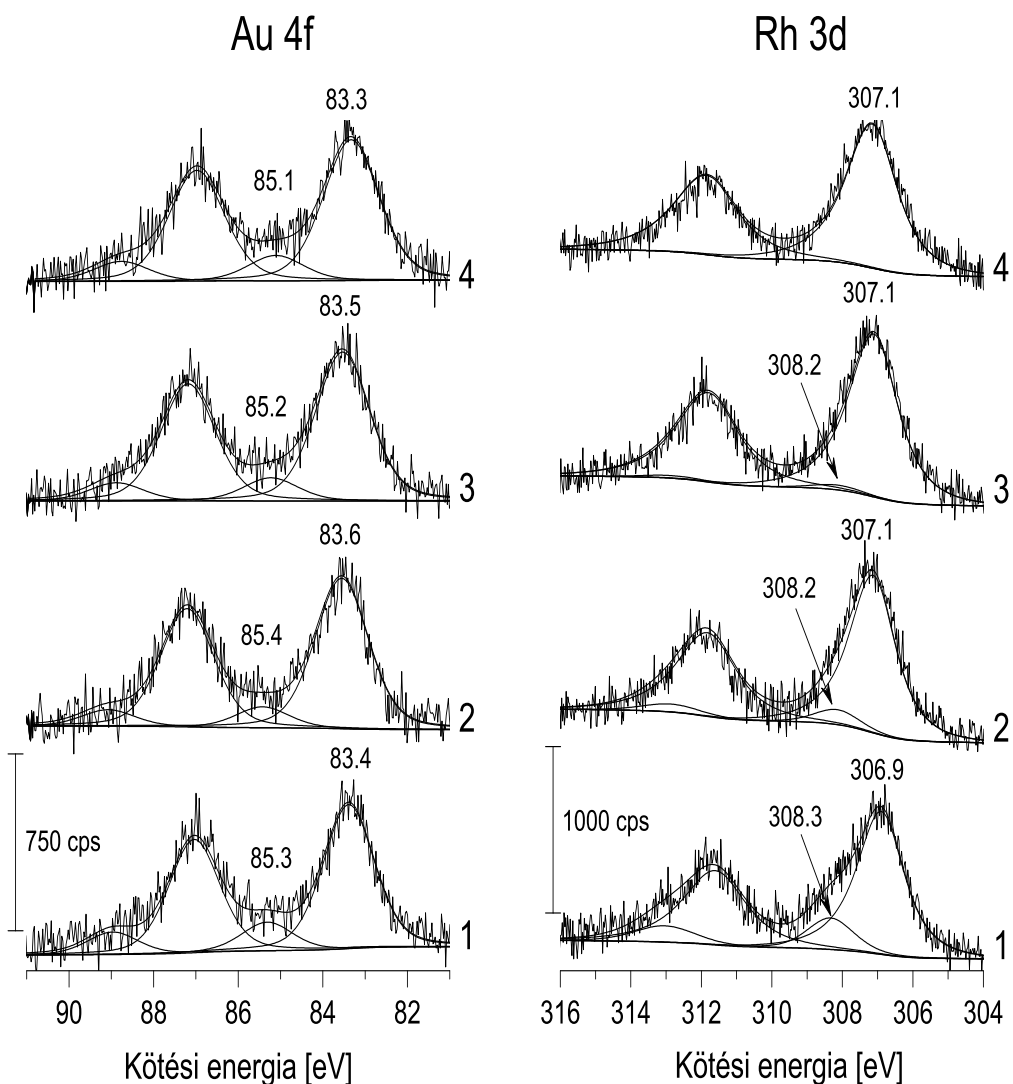
struktúrák megismeréséhez két fémösszetételt használtunk: egyik esetben 0,25 % Au + 0,75 % Rh, másik esetben 0,5 % Au + 0,5 % Rh arányú mintákat. A LEIS mérésekhez 800 eV energiájú hélium ionokat használtunk, a szén-monoxid adszorpciót szobahőmérsékleten, 1,3 mbar nyomáson valósítottuk meg. Az 5.11. ábra spektrumai alapján megállapítható, hogy 1:1 arány mellett redukciót követően a zaj szintjétől gyengén elkülöníthető ródiumjelet tapasztalunk, amely a CO hatására kismértékben megerősödik. Ha a ródium mennyisége háromszor annyi, mint az aranyé, akkor a felületen jelen lévő arany már nem képes elfedni a ródiumot, így a spektrumon erőteljes csúcs adódik 707 eV értéknél. Szén-monoxid hatására pedig közel azonos intenzitású jeleket figyelhetünk meg. Mindkét mérésből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy szén-monoxid hatására a fémklaszterek felületi összetétele megváltozik. Ennek során Rh-CO kötések alakulnak ki a felületen, ezáltal a ródium atomok detektálhatóvá válnak az ionszórás spektroszkópia számára, még úgy is, hogy a CO molekulák is rendelkeznek bizonyos árnyékoló hatással.



5.11. ábra. 0,25% Au + 0,75% Rh/TiO₂ (A) és 0,5% Au + 0,5% Rh/TiO₂ (B) nanocső mintákról felvett LEIS spektrumok hidrogénes redukciót, illetve CO adszorpciót követően

Azonban nem csak a fémrészecskék szétesése, hanem a vele ellentétes aggregáció is lejátszódhat ezeken a rendszereken. Ezt abban az esetben figyeltük meg, mikor a mintákon a CO₂+H₂ reakciót játszottuk le 493 K hőmérsékleten [127]. A nanocsőről készített Au 4f és a Rh 3d spektrumok csúcsfelbontásával kapott összetevők változásának tendenciája az 5.12. ábrán követhető nyomon. Mindkét esetben látható a nagy diszperzitású fémek jele, ám amíg az arany esetében komoly változás nem mutatható ki, addig a ródium jeléhez 30 perces reakció után már gyakorlatilag nem járul hozzá a 308,2 eV-os komponens, míg a redukciós lépést követően még egyértelműen jelen van. A tapasztalt változás minden bizonnyal a ródium aggregációja folytán következik be.

A fenti eredmények azt erősítik meg, hogy a kialakult mag-héj struktúrát nem egy sta-



5.12. ábra. 0,5% Au + 0,5% Rh/TiO₂ nanocső Au 4f és Rh 3d pályák XP spektrumai redukció után (1), 5 perc (2), 30 perc (3) és 120 perc (4) 493 K hőmérsékleten végrehajtott CO₂+H₂ reakciót követően

tikus képződményként kell felfogni, hanem alkotóelemeinek folyamatos helycseréje valószínűsíthető. Mivel ebben a rendszerben az arany-arany kötések a leggyengébbek, feltételezhető, hogy az aranyatomok mobilitása felülmúlja a ródiumatomokét. Ugyan az arany és a szén-monoxid között lényegesen gyengébb kölcsönhatással kell számolni, mint a ródium esetében, de az alkalmazott, viszonylag nagy CO koncentráció mellett már nem elhanyagolható tényező. A felső aranyrétegen adszorbeálódó CO megváltoztatja a fém-fém kötés erősségét mind az arany, mind a ródium esetében, ami megnövekedett diffúzió sebességet von maga után. Így a ródiumban gazdagabb felületi összetételhez tartozó mikroállapotok valószínűsége növekszik, a szén-monoxid pedig a felületen tartja a ródium atomokat, ami megnövekedett szórási spektrumjel formájában ölt testet.

5.2.4. Kobalttal módosított TiO₂ nanoszálak és nanocsövek XPS vizsgálata

A titanát nanostruktúrák, mint láttuk képesek felületükön nanodiszperz fémklasztereket stabilizálni, ezáltal felkeltve az érdeklődést katalitikus tulajdonságaik megismerésére vonatkozóan. Az oxidhordozó felületére felvitt fém beépülhet a kristályrácsába, mely a katalitikusan aktív helyek számát gyarapítja.

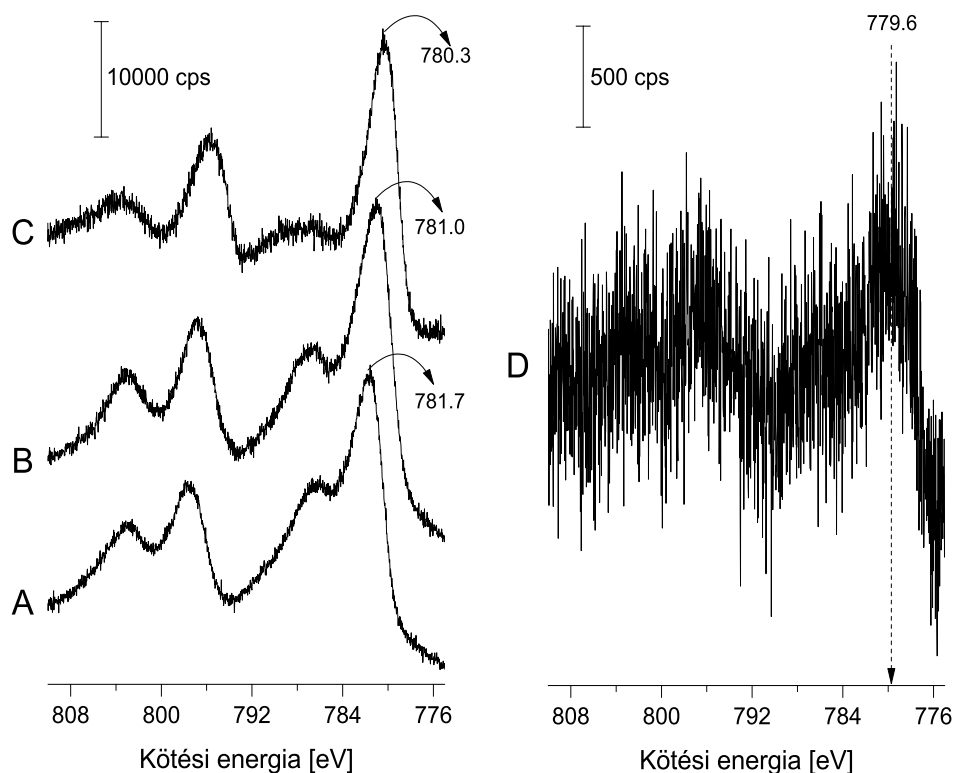
Gyakran használt átmeneti fém a kobalt a Fischer-Tropsch szintézisben, ahol alifás szénhidrogének előállítására a cél. Napjainkban egyre több figyelem fordul a szén-monoxid hidrogénezéséhez használt katalizátorok fémtartalmának kialakítására fém karbonilek felhasználásával. Ennek előnye, hogy a kobalt-karbonil alacsony hőmérsékleten elbontható, ezzel nanoméretű fémrészecskéket hozhatunk létre a hordozó felületén. Magas hőmérsékleten ugyanis a fém aggregációja következik be, illetve Co₂O₃ képződés is lejátszódhat az oxidhordozóval történő kölcsönhatás eredményeként. Ez a tényező képezte számunkra a motivációs alapot a kobalt karbonilt tartalmazó titanát nanostruktúrák mélyebb megismeréséhez.

A Co₂(CO)₈ felületi depozícióját fluidágyas reaktorban hajtották végre alacsony hőmérsékleten. Az így előállított, kobaltra nézve 4 tömegszázalékos terméket ezt követően szén-monoxid atmoszféra alatt tárolták. Az XPS mérések kiértékelése alkalmával a Ti 2p_{3/2} csúcsmaximumát (458,9 eV) választottuk referenciának.

UV-látható spektroszkópiai mérésekből tudjuk, hogy a tiltott sáv szélessége 3,14 eV a tiszta nanoszálnál, míg 2% Co tartalom esetén 2,48 eV, 4% Co mellett pedig 2,41 eV. A jelentős csökkenésből a nanoszál és a kobalt között lejátszódó komoly elektromos kölcsönhatásra következtethetünk, sőt az ioncsere lehetőségét sem zárhatjuk ki [128].

A kobalt XP spektrumának kiértékelésekor szem előtt kell tartani, hogy pusztán a 2p_{3/2} csúcspozíció alapján nem tudunk határozott kijelentést tenni a fém oxidációs állapotáról, erre a dublett felhasadásának mértékéből és a szatellitek jelenlétéből tudunk következtetni. A kezeletlen mintákról felvett kobalt spektrumon (5.13. (A) ábra) a dublett 2p_{3/2} tagja 781,7 eV-nál, a 2p_{1/2} tag 797,5 eV-nál jelentkezik és intenzív szatellit csúcsok is megfigyelhetők. A spin-pálya csatolási energia 15,8 eV, ami a Co²⁺ értékéhez van nagyon közel, míg a fém kobaltra jellemző érték ennél kisebb. Következő lépésben a mintánkat 10 percen át, 600 K hőmérsékleten, nitrogén atmoszférában kezeltük, melynek hatására a karbonil CO szén-dioxid formában távozott, amit termogravimetriás mérések alapján jelenthetünk ki. A kapott spektrumon (5.13. (B) ábra) a kobalt jelintenzitásában változás nem következett be, viszont a csúcsmaximum 0,7 eV-tal a kisebb kötési energiák irányába mozdult el. A megfigyelt Co 2p fotoemissziós csúcs - a megmaradt szatellitek mellett - magasabb értéknél található, mint a tiszta, fém állapotú kobalté.

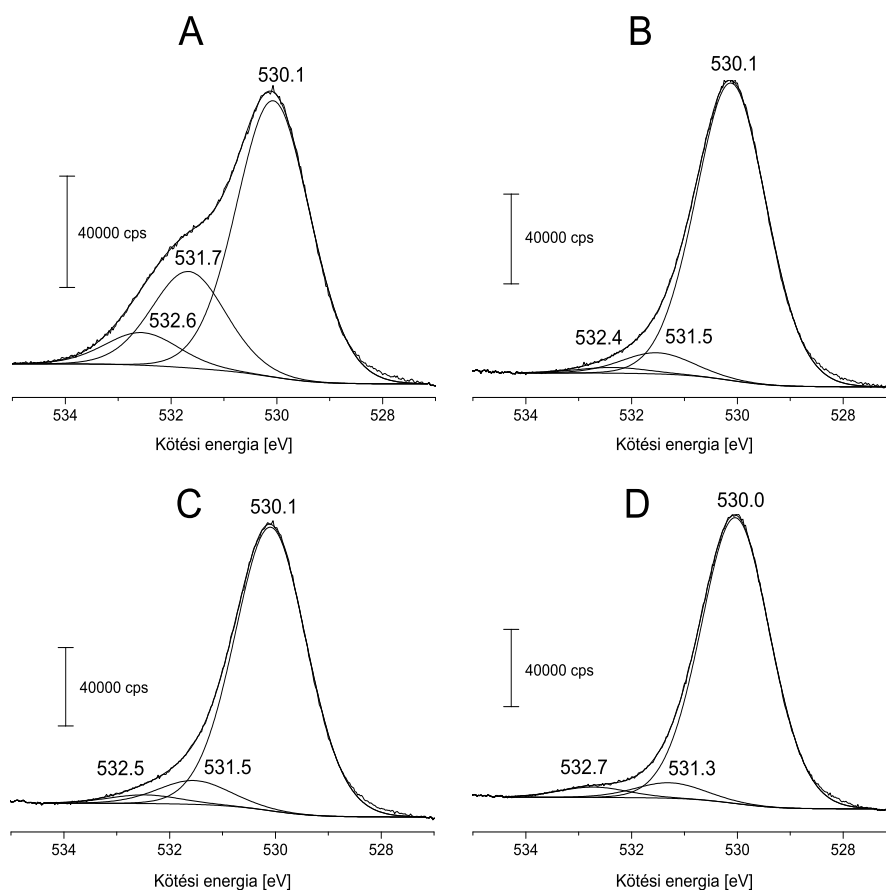
A szén-monoxid veszteség nagyon jól nyomon követhető, ha egy pillantást vetünk az oxigén (5.14. ábra) és a szén (5.15. ábra) spektrumokra. Kiindulási állapotban az 530,1 eV-nál



5.13. ábra. 4% fémtartalmú titán nanoszál Co 2p pályáinak XP spektrumai az egyes kezelési fázisokban: kiindulási állapot (A), 10 perces, 600 K-en végrehajtott kezelés N₂ atmoszférában (B), 60 perces, 600 K-en végrehajtott oxidáció (C), 60 perces, 600 K-en végrehajtott redukció (D)

látható rácsoxigén jele mellett további kettő is megfigyelhető 531,7 eV és 532,6 eV értékeknél. Emellett a szénspektrumon a főcsúcs (285,1 eV) mellett két további szintetikus összetevőt lehet kiemelni 288,6 eV és 289,6 eV pozíciókkal. A hőkezelést követően ezeknek a komponenseknek csökkent drasztikusan az intenzitása a C 1s és az O 1s spektrumokon, vagyis ezek jelenléte a szén-monoxidhoz köthető. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy szobahőmérsékleten kétféle karbonil van jelen egyidejűleg, feltehetően Co₂(CO)₈ és Co₄(CO)₁₂ formában, melyekben eltérő a CO molekulák orientációja. Hőkezelés hatására az 531,7 eV és az 532,6 eV energiájú csúcsok intenzitása jelentősen lecsökken, ami már valószínűleg a CO hiánya miatt megfigyelhető két- és egyfogású oxigénektől származik. Az 530,1 eV kötési energiájú oxigén esetén semmilyen változás nem állapítható meg a különböző kezelési fázisokban.

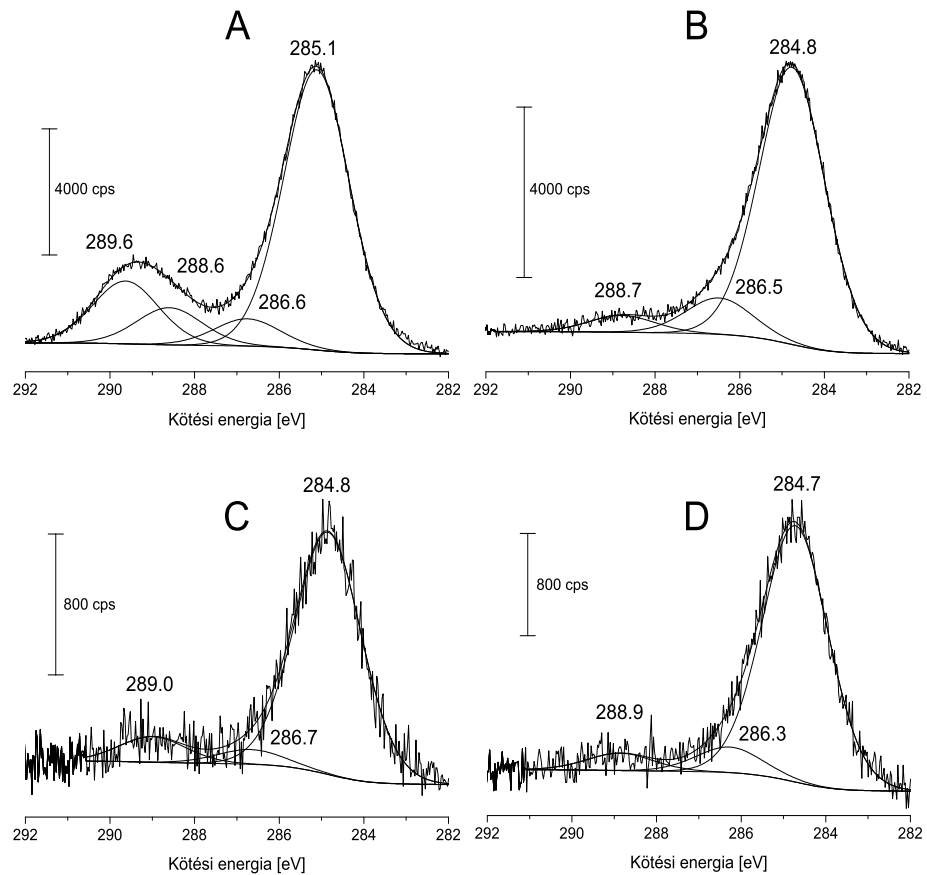
A N₂ atmoszférába végrehajtott hőkezelést egy oxidációs lépés követett (600 K, 60 perc). A Co 2p_{3/2} csúcs helye a kisebb kötési energiák irányába tolódott (780,3 eV) és intenzitása is csökkent (5.13. (C) ábra). Emellett domináns szatellit jelenlétéről sem beszélhetünk. Ezek a változások az oxidképződés következtében állhatnak elő, illetve a fémaggregátumok en-



5.14. ábra. 4% fémtartalmú titán nanoszál O 1s pályáinak XP spektrumai az egyes kezelési fázisokban: kiindulási állapot (A), hőkezelés (10 perc, 600 K, N₂ atmoszféra) (B), oxidáció (60 perc, 600 K) (C), redukció (60 perc, 600 K, H₂ áram) (D)

kapszulációja sem zárható ki. A következő lépésben hidrogénes redukciót alkalmaztunk, 600 K-en, 1 órán át. Legszembetűnőbb változás a kobalt XP jelének drasztikus csökkenése, ami a tömbfázisba irányuló diffúzióból eredhet. Továbbá a mért csúcsmaximum 779,6 eV energiánál adódik, amiből a kobalt redukcióját olvashatjuk ki (5.13. (D) ábra).

Az eredmények értelmezésekor nem zárható ki, hogy a karbonil elbomlása után a visszamaradó kobalt a felület oxigénvakanciáinak erőterében található, nagy diszperzitású, kis részecskeméretű klaszterek formájában. A tapasztalt kötési energia eltolódást így a méretcsökkenéssel tudjuk összefüggésbe hozni. A kobalt klaszterek stabilizációs mechanizmusok révén elektront adhatnak át a hordozónak, ami a magasabb kötési energiákat indokolhatja. Sasahara és munkatársai Pt nanorészecskéket tartalmazó TiO₂ felületen kilépési munka csökkenést állapítottak meg, ami a Pt-ből a hordozó irányába mutató elektronátadásnak tudható be [129]. 600 K-re felfűtött, 2% fém tartalmú mintákon HRTEM segítségével nem lehetett kobalt részecskéket kimutatni. Diffúz reflexiós UV/Vis spektroszkópia alapján ionkicserélődés feltételezhető a nanoszál és a fém között. XPS mérések értékelhetetlenül kis intenzitású



5.15. ábra. 4% fémtartalmú titán nanoszál C 1s pályáinak XP spektrumai az egyes kezelési fázisokban: kiindulási állapot (A), hőkezelés (10 perc, 600 K, N₂ atmoszféra) (B), oxidáció (60 perc, 600 K) (C), redukció (60 perc, 600 K, H₂ áram) (D)

Co spektrumokat szolgáltatott, ami összhangban van az előbb említett eredményekkel. 4% kobalt tartalom mellett azonban már jól láthatók a fémklaszterek HRTEM-mel [128]. Ekkor már az ionkicserélődés nem játszódik le teljes mértékben, ami az aktív centrumok telítődésével indokolható. Ezt követően, a dekarbonilezés után megjelenő kobalt atomok klaszterképződéssel tudnak stabilabb állapotba kerülni.

5.3. Katalizátorok kémiai reakciók hatására bekövetkező felületmódosulásának vizsgálata

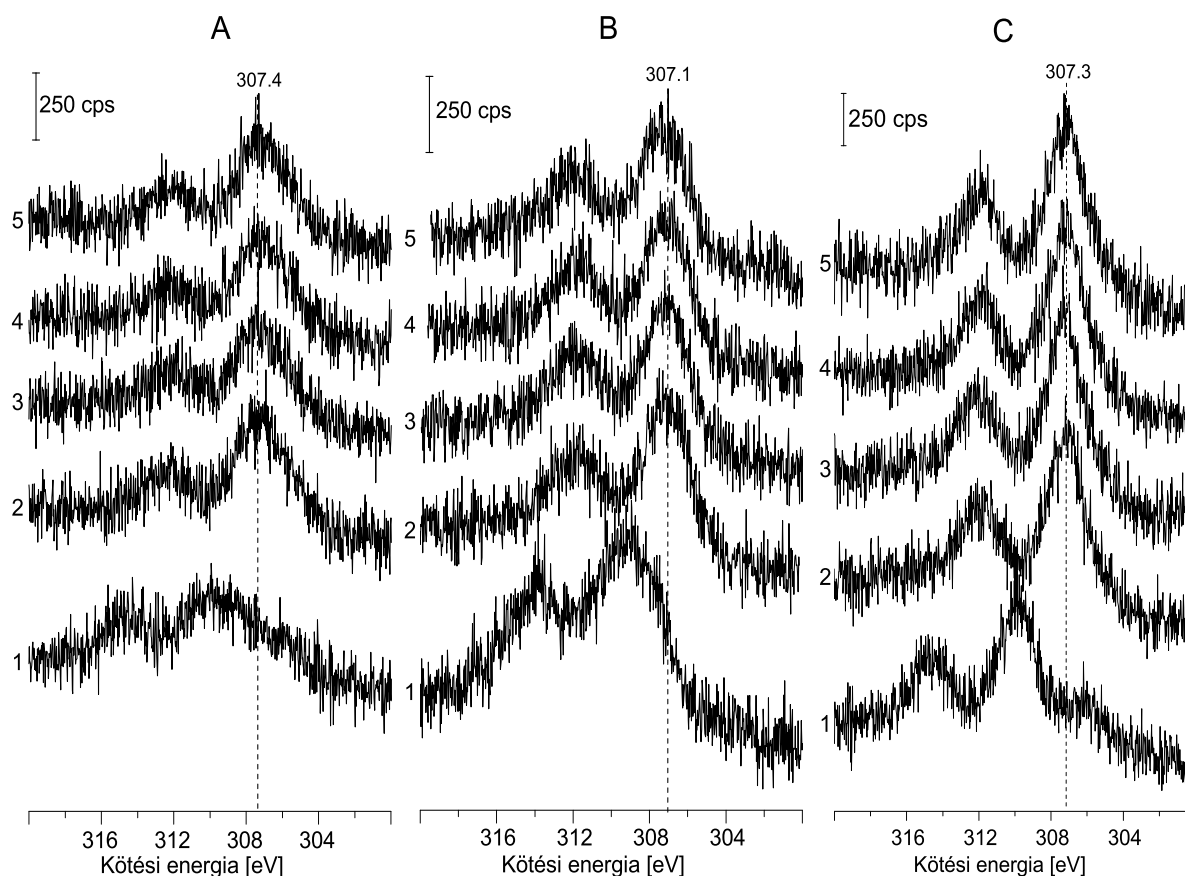
5.3.1. Száraz reformálás Rh/Al₂O₃, Rh/10% TiO₂-Al₂O₃ és Rh/10% V₂O₅-Al₂O₃ katalizátorokon

Szén-dioxid reformálása során hidrogén és szén-monoxid elegyet állítanak elő, ahol valamilyen szénhidrogént használnak reakciópartnerként, megfelelő katalizátor jelenlétében. Ennek egyik ipari jelentősége, hogy megfelelő összetételű reaktáns elegyet szolgáltat a szintetikus motorhajtóanyagok és kenőanyagok előállításához. Nem mellékes szempont, hogy az üvegházhatású gázok átalakításának is egyik alternatívájaként jöhet szóba, így a környezetvédelemben betöltött szerepére is érdemes rávilágítani. A száraz reformáláshoz (CO₂+CH₄ = H₂+CO) használt katalizátorok tulajdonságának javítására irányuló kutatások napjainkban is folynak. A VIII. csoport átmenetifémjeinek száraz reformálási reakcióban mutatott katalitikus sajátságainak kutatása gazdag ismeretanyagot ölel fel [130]. A nemesfémtartalmú katalizátorok hatékonyságát több esetben is sikerült igazolni, ahol a CO₂+CH₄ reakcióban mutatott aktivitás a következő sorrendben csökken: Ru, Pd, Pt, Ir, ami megegyezik a CO₂ disszociáció esetén tapasztalt aktivitással [131–134]. Ha a ródiom tartalmú rendszerek vizsgálatára összpontosítunk, akkor a katalitikus aktivitás tekintetében felállított sorrend a következőképpen alakul: Rh/Al₂O₃ > Rh/TiO₂ > Rh/SiO₂ [135]. Ezzel szemben Bitter és munkatársai a ródiom aktivitást nem a hordozó anyagi minőségével hozták összefüggésbe, hanem a ródiom hozzáférhetőségével érveltek [136]. Viszont aktivitásnövekedésről számoltak be akkor is, mikor a Rh/SiO₂ Al₂O₃-ot, TiO₂-ot és MgO-ot is tartalmazott [135]. Úgy tűnik, hogy a hordozóként használt oxidok/oxidkeverékek a CO₂ felületi disszociációját segítik elő, ami a CH₄+CO₂ reakció sebességmeghatározó lépése. Száraz reformálási reakcióban a Rh/SiO₂ katalizátor megnövekedett aktivitásáról számoltak be abban az esetben, mikor a rendszer vanádium-oxidot is tartalmazott. [137] Ezen ismeretek birtokában három katalizátort vizsgáltunk száraz reformálási reakcióban: Rh/Al₂O₃, Rh/10% TiO₂-Al₂O₃ és Rh/10% V₂O₅-Al₂O₃.

A katalizátorok előállítása impregnálással történt ipari Al₂O₃ hordozóból, NH₄VO₃ és titán-izopropilát tartalmú oldatok felhasználásával. A 10 tömegszázalék V₂O₅-ot és TiO₂-ot tartalmazó terméket 773 K hőmérsékletű szárítás, majd hőkezelés után nyerték. Ezután újabb impregnálást hajtottak végre, melynek során 1 tömegszázalék ródiomot tartalmazó terméket állítottak elő RhCl₃-oldattal.

A reakciót megelőzően a katalizátorokat előkezeltük, melynek első lépése egy oxidációból (30 perc, 673 K), majd ezt követő hidrogénes redukcióból (60 perc, 773 K) állt. A vizsgált CH₄+CO₂ reakciót 773 K hőmérsékleten hajtottuk végre.

A kutatócsoportunkban végzett katalitikus mérések, a felületi fématomok számára vonatkoztatva, a Rh/V₂O₅-Al₂O₃ rendszeren 50 %-kal nagyobb aktivitást mutattak a CO képződésre nézve, mint a Rh/Al₂O₃-on [138]. Az irodalomban fellelhető információk arról adnak számot, hogy a TiO₂ hordozón megfigyelhető aktivitás a redukció következtében kialakuló felületi TiO_x hibahelyek megjelenésével hozható összefüggésbe [139]. Aktivitásnövekedést figyeltek meg akkor is, mikor Pt/ZrO₂ katalizátorhoz cériumot adtak [140], ezáltal növelve a felületi oxigén vakanciák számát, mely kulcsfontosságú tényezőnek tekinthető a reformálási reakcióban, a CO₂ disszociáció szempontjából.

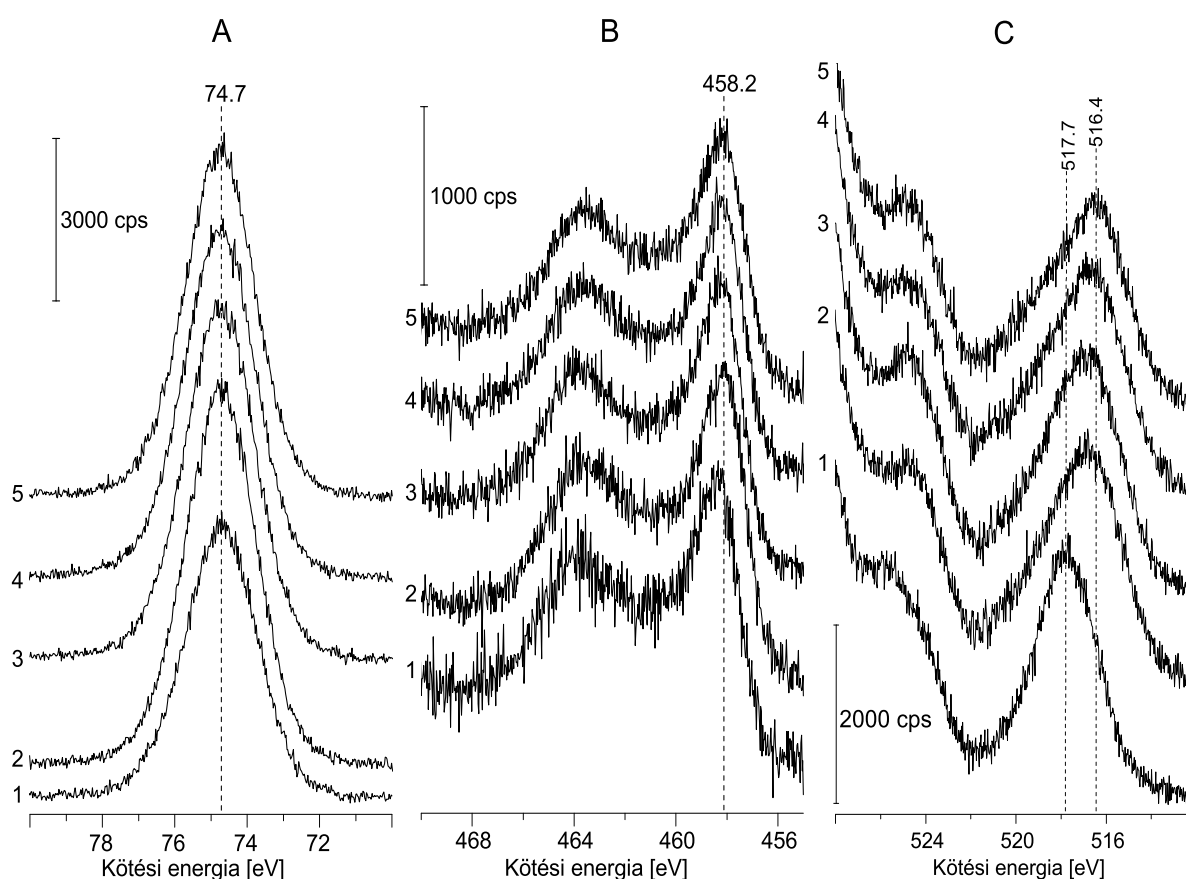


5.16. ábra. Rh 3d XP spektrumok Rh/Al₂O₃ (A), Rh/10%TiO₂-Al₂O₃ (B), Rh/10%V₂O₅-Al₂O₃ (C) mintákról kiindulási állapotban (1), redukció (2), 5 perc (3), 30 perc (4) és 120 perc (5) 773 K hőmérsékleten végrehajtott CH₄+CO₂ reakció után

Az egyes előkezelési és reformálási reakciókat követően rögzítésre került ródium spektrumok összehasonlítását az 5.16. ábra alapján végezhetjük el. A kiindulási állapotú rendszerekben a Rh 3d_{5/2} csúcs pozíciója (309,2 - 309,8 eV) Rh³⁺ jelenlétét mutatja. Redukciót követően mindhárom esetben csökkent a kötési energia értéke: Rh/Al₂O₃-ban 307,4 eV, Rh/TiO₂-Al₂O₃-ban 307,1 eV és Rh/V₂O₅-Al₂O₃-ban 307,3 eV. A reformálási reakciók sem a csúcspozíciókat, sem az intenzitásviszonyokat nem módosították. A kötési energi-

ákra meghatározott 307,3 eV és 307,4 eV pozíció 0,3-0,4 eV-tal nagyobb, mint a tömbfázisú ródiumra jellemző érték. A jelenség magyarázatára itt is alkalmazhatjuk a nanostrukturált titánatok vizsgálata során tett megállapításainkat, miszerint a kötési energia növekedése a részecskeméret csökkenésével függhet össze. A csúcspozíciók állandósága azt támasztja alá, hogy a reakció során a ródium oxidációs állapotában nem következik be változás.

Ha összehasonlítjuk a Rh/TiO₂-Al₂O₃-ről felvett Ti 2p csúcsok sorozatát (5.17. (B) ábra), néhány tized eV kötési energia csökkenést figyelhetünk meg a redukciót követően. Ez a kis-mértékű eltolódás a reakció hatására bekövetkező titán redukciójával hozható összefüggésbe.



5.17. ábra. 1% Rh/Al₂O₃ Al 2p spektrumai (A), Rh/10%TiO₂-Al₂O₃ Ti 2p spektrumai (B), Rh/10%V₂O₅-Al₂O₃ V 2p spektrumai (C) kiindulási állapotban (1), redukció (2), 5 perc reakció (3), 30 perc reakció (4) és 120 perc (5) 773 K hőmérsékleten végrehajtott CH₄+CO₂ reakció után

A V₂O₅-dal adalékolt katalizátorokról felvett V 2p esetén már szembetűnőbb változásokat figyelhetünk meg (5.17. (C) ábra). A V 2p csúcsok kiértékelésére azt követően nyílt lehetőség, miután eltávolítottuk az O 1s jelétől származó, átfedő szatellit csúcsokat. A redukció után rögzített spektrumokon a 2p pálya kötési energiája a V⁴⁺-nak megfelelő 516,4 eV érték, amely egybeesik a TPR mérésekből levonható következtetésekkel is. Sigl és munka-

társai vanádiummal adalékolt Rh/SiO₂ katalizátort vizsgáltak CH₄+CO₂ reakcióban és arra a megállapításra jutottak, hogy a vanádium oxidációs állapotában szignifikáns változás nem következik be [137]. Ezzel szemben a mi méréseink arról tanúskodnak, hogy a vanádium kötési energiájában jelentős eltolódás tapasztalható redukciót követően. Az eltolódás mértékéből arra is következtetni tudunk, hogy a rendszerben V⁴⁺ található. Ha a katalizátoron nincs jelen ródium, a V⁵⁺ → V⁴⁺ redukció nem játszódik le 773 K hőmérsékleten. A mi esetünkben minden bizonnyal a ródium felületen aktiválódott hidrogén redukálja a vanádiu-
mot.

Egy olyan reakcióban, melyben széntartalmú reaktánsok szerepelnek, érdemes a katalizátor felületi széntartalmának változását is nyomon követni. A rögzített C 1s spektrumok kötési energiájában lényeges eltérés nem mutatható ki, csak a csúcsok intenzitásnövekedése következik be a reakció előrehaladtával.

A vizsgált reakcióban tapasztalt aktivitásnövekedés a V⁴⁺ jelenlétéhez köthető. Ebben az állapotban a vanádium nem stabil, a visszaoxidáció termodinamikailag kedvezményezett. Ez részben a hordozón generál oxigénvakanciákat, másrészt a CO₂ disszociációját idézi elő. Ez magyarázza a katalizátor lényegesen nagyobb aktivitását a vanádiummentes hordozókhoz képest. A folyamat úgy is értelmezhető, hogy a ródium katalizálja a vanádium redukcióját, ami a szén-dioxid disszociációjának katalizátoraként aktivitásnövekedést eredményez a CH₄+CO₂ reakcióban.

5.3.2. Dimetil karbonát szintézise rézzel adalékolt szén nanocsövön

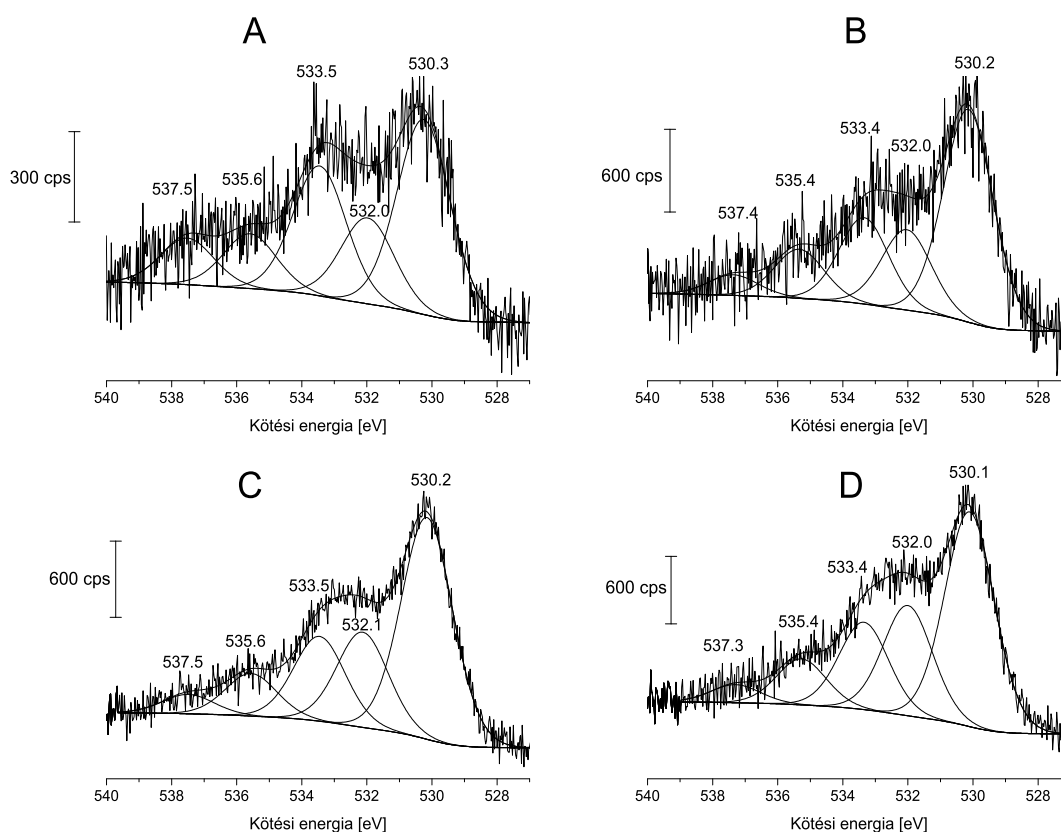
A dimetil karbonát (DMC) előnyös tulajdonságai között említhetjük környezetbarát jellegét, mely napjainkban mindinkább felértékelődik ha vegyipari alapanyagokról beszélünk. Szintetikus reakciókban metilező reagensként használják, illetve mivel nem sorolják az illékony szerves vegyületek (VOC) közé, oldószerként való hasznosítása is jelentős. Szintézisére több lehetőség is adódik, mint például a foszgén reakciója metilalkohollal, metanol gázfázisú oxidatív karbonilezése, propilén karbonát metanollal végrehajtott átészterezési reakciója. Ezekkel a reakciókkal szemben az a kifogás fogalmazható meg, hogy korrozív, mérgező és gyúlékony gázok felhasználásával valósulnak meg. Ahhoz, hogy a dimetil karbonátot valóban a környezetbarát vegyületek között tarthassuk számon, egy környezetkímélő szintézisút kidolgozása is szükséges.

Az egyik lehetséges, általunk is vizsgált megvalósítás a metanol gázfázisú oxidatív karbonilezésére épül, rézzel adalékolt, kloridmentes többfalú szén nanocső hordozón. A nanocső előállítását acetilén katalitikus bontásával történt, 5 % Co+Fe/Al₂O₃ katalizátoron, 993 K hőmérsékleten, egy állóágyas reaktorban. Ezután a termék NaOH oldattal végrehajtott tisztítása következett, amit egy HCl oldatos semlegesítési fázis zárt le. A felületi réztartalom kialakítása impregnálásos technikával történt számított mennyiségű Cu(NO₃)₂ oldat

felhasználásával. A szárítás után rendelkezésre álló katalizátor rézre nézve 10 tömegszázalék összetételű volt.

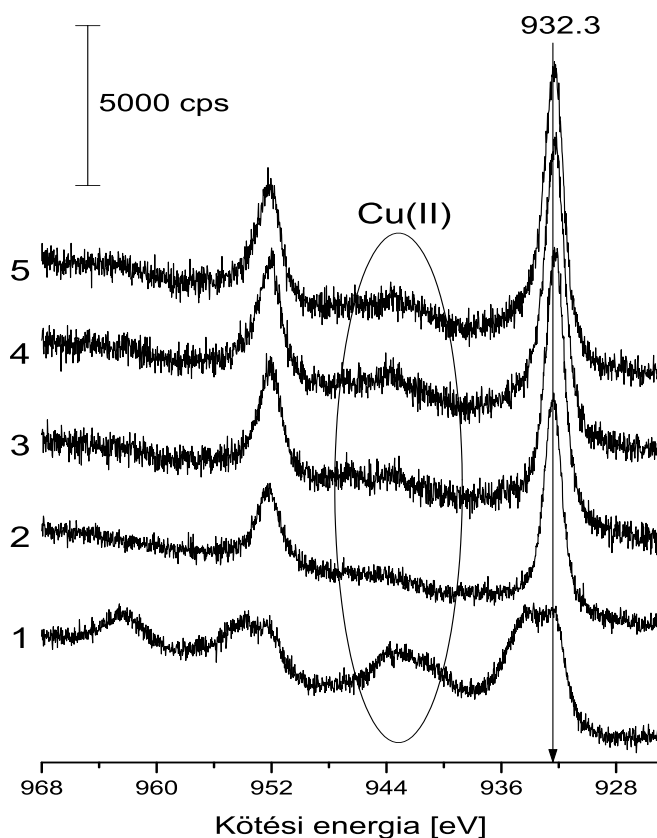
Az előkezelési fázisban 693 K hőmérsékleten, 1 órán keresztül, hidrogén áramban redukáltuk a mintát. A vizsgált reakciót ezt követően hajtottuk végre 393 K hőmérsékleten, a felület összetételének és a katalizátor oxidációs állapotában bekövetkezett változások nyomon követése érdekében 10, 50 és 150 perc elteltével spektrumokat vettünk fel. Az áttekinthető spektrumok alapján szennyező anyagok jelenlétét kizárhatjuk. Nagy felbontású XP spektrumok a Cu 2p, O 1s és a Cu LMM régiókról kerültek rögzítésre. A reaktánskegység összetételét 2:1:1 (CH₃OH:CO:O₂) arányúra állítottuk, az áramlási sebesség 16 ml/perc nagyságú volt.

A C 1s nagyfelbontásban felvett spektruma 1,35 eV félértékszélességgel bír, a szén nanocsövekre jellemző plazmon szatellitiek miatt a nagyobb kötési energiájú oldalon aszimmetrikus lefutású jel. Az alakja és intenzitása nem mutat számottevő változást a reakciók után. Ezért a C 1s spektrum tanulmányozása nem nyújt felvilágosítást arra nézve, hogy a reakció következtében milyen módon változik a felületi széntartalmú vegyületek mennyisége, összetétele. Ennek az az egyszerű oka, hogy a hordozó teljesen elfedi ezen vegyületekből származó fotoelektronok jelét.



5.18. ábra. O 1s pályák XP spektrumai Cu/MWCNT mintán kiindulási állapotban (A), 10 perc (B), 50 perc (C), 150 perc (D) 393 K hőmérsékleten végrehajtott CH₃OH+CO+O₂ reakció után

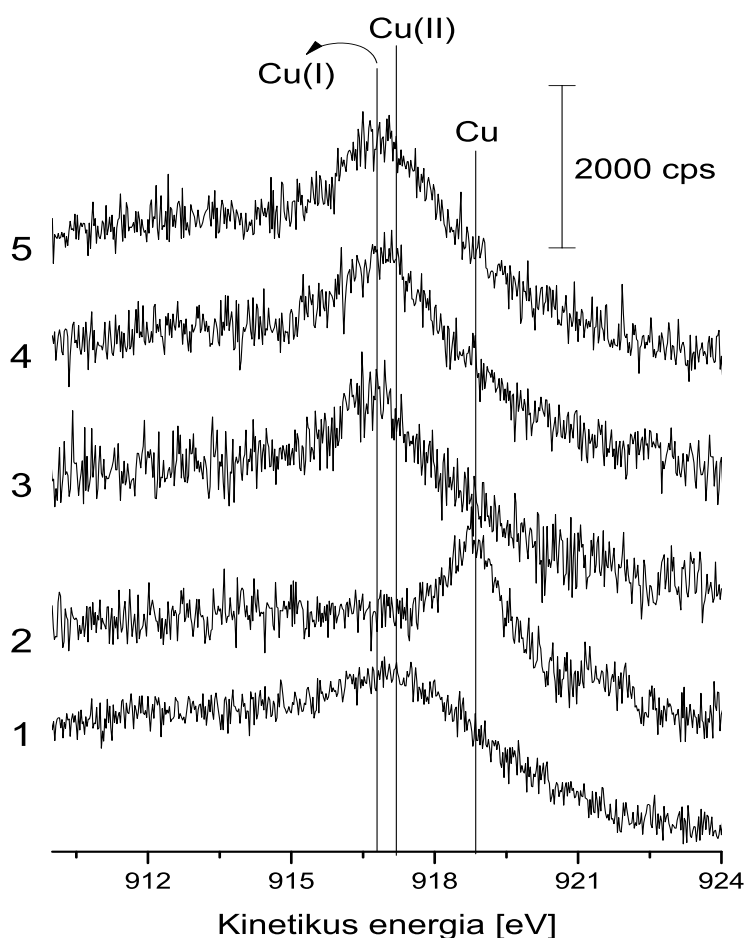
Az O 1s spektrumok ezzel szemben sokkal összetettebb alakúak, a nagyobb kötési energiájú oldalon hosszabb lefutással (5.18. ábra). A dekonvolúciót követően kapott 535,5 és 537,5 eV energiák környékén megjelenő komponensek a réz Auger sorozatának tagjai. Így ténylegesen három összetevő köthető magához a felületi oxigénekhez: 530,1-530,3 eV, 532,0-532,1 eV és 533,4-533,6 eV energiáknál, ahol az első esetben megadott érték egyben a legnagyobb intenzitású a három közül. Jelentős, 25 %-os intenzitáscsökkenést figyeltünk meg a redukció hatására, majd közel kétszeres növekedés következett be 10 perces reakció után. Mivel redukciót követően a réz fémes állapotban van jelen és oxidációját követően új komponensek nem jelennek meg az oxigén jelben, ezért ebből arra következtethetünk, hogy a detektált komponensek szén nanocsövek C-O kötéseitől származnak. A CuO-ban az oxigén 1s pályájának kötési energiája 529,6 eV körül található, de a szénhez kapcsolódó oxigének domináns jele mellett nem lehet kimutatni ezt a mi rendszerünkben.



5.19. ábra. Cu 2p XP spektrumok Cu/MWCNT mintán kiindulási állapotban (1), redukció (2), 10 perc (3), 50 perc (4), 150 perc (5) 393 K hőmérsékleten végrehajtott $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2$ reakció után

A réz esetében az oxidációs állapot önmagában a 2p csúcspozíciók alapján nem állapítható meg, ehhez a szatellit csúcsok jelenlétét (hiányát) és az Auger paraméter értékét is figyelembe kell venni a helyes következtetések meghozatalakor. A szatellitek jelenléte a fém-ligandum között lejátszódó töltésátmenet következtében lejátszódó shake-up gerjeszté-

sekkel áll kapcsolatban. A töltésátmenet a Cu^{2+} ($3d^9$ konfiguráció) esetén játszódik le, ezért ebben az oxidációs állapotban szatellitcsúcsok is megfigyelhetők a Cu 2p spektrumokon, míg Cu^+ és Cu^0 ($3d^{10}$ konfiguráció) esetében ezzel nem kell számolni. A kezeletlen állapotról felvett Cu 2p dublett a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ és annak bomlásából származó CuO jelenlétének nyomát viseli magán, melyek a 935,5 eV és a 932,3 eV kötési energiáknál látható összetevőket eredményezik. Az 5.19. ábra 1. spektrumán látható szatellit csúcsok azt igazolják, hogy a réz +2 oxidációs állapotban van jelen. 60 perces redukció után a Cu $2p_{3/2}$ csúcs 935,5 eV-os komponense eltűnik, a 932,2 eV-os rész esetében jelentős intenzitásnövekedés tapasztalható, ugyanakkor a szatellit jelenlétével sem kell számolni. Ezen információk alapján is kijelent-



5.20. ábra. Cu LMM XP spektrumok Cu/MWCNT mintán kiindulási állapotban (1), redukció (2), 10 perc (3), 50 perc (4), 150 perc (5) 393 K hőmérsékleten végrehajtott $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ reakció után

hetjük, hogy fém réz található a felületen, amit a Cu LMM spektrum (5.20. ábra) segítségével megállapított Auger paraméter értéke (1851 eV) is alátámaszt, mely a Cu $2p_{3/2}$ fotoelektron csúcs kötési energiájának és a Cu $L_3\text{MM}$ Auger csúcs kinetikus energiájának összegeként áll elő. Információt szolgáltat a kémiai környezetén túl a kristályok struktúrájáról és a re-

laxációs energiáról is, miközben értéke nem függ a minta elektrosztatikus feltöltődésének hatásától. A reakciót követően a kötési energiában nem látunk változást, viszont már 10 percet követően megjelenik 942 eV-nál a szatellitcsúcs. A $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}+\text{O}_2$ reaktánskegely hatására az Auger spektrumokon is jól látható változások következnek be a redukált fázisról rögzítettekhez képest. Ebből arra következtethetünk, hogy a fém réz +1 és +2 állapotra oxidálódik vissza, melyek közül a Cu^+ van jelen a felületen domináns mértékben. A reakcióidő előrehaladtával a Cu^{2+} mennyisége növekszik, melyre a szatellit intenzitásváltozásából következtethetünk. A spektrumokon az is látszik, hogy a reakció lejátszódásával a Cu 2p csúcs alatti területe 50 percig növekszik, majd 150 perc után már lényegesen nem módosul. Ez a felületi réz mennyiségének növekedésére utal.

Gázkromatográfiás mérésekből tudjuk, hogy a metanol konverziója az első egy órában növekszik, ami az XPS mérések alapján összefüggésben áll a felületi réz mennyiségével. A reakció első néhány percében a dimetil karbonát képződése csekély mértékű. Mivel ebben a fázisban fém réz nincs a felületen, ezért a katalitikus aktivitás minden bizonnyal az oxidált állapotú réznek tulajdonítható.

6. fejezet

Összefoglalás

Titanát nanocsövek és nanoszálak vizsgálata is tárgyát képezte kutatásainknak, melyeket anatóz hidrotermális konverziójával nyernek, forgó autokláv alkalmazásával. Vizsgálataink során arany és ródium egy- illetve kétfémes rendszereket tanulmányoztunk, ahol a hordozó szerepét a nanostrukturált titanátok játsszák. A fémeket impregnálással vitték a felületre, HAuCl₄ és RhCl₃ oldatokból. A kiindulási állapotú mintákon 300 °C hőmérsékleten, 30 perces oxigénes, majd 300 °C-on, 60 perces hidrogénes reakciókat hajtottunk végre, az egyes fázisokban pedig XP spektrumokat vettünk fel.

Az 1 w% Au/TiO₂ nanoszál, redukált állapotú minta Au 4f spektruma két komponenssel illeszthető: 83,7 eV és 85,6 eV, az Au 4f_{7/2} csúcsok esetén. Az utóbbi nem köthető magasabb oxidációs állapotú aranyhoz, hiszen ez a redukció után jelenik meg. Ennek magyarázatához figyelembe kell venni, hogy minél nagyobb a fémek diszperzitás, és minél kisebb mértékben érvényesül az extra-atomi relaxációs hatás, annál nagyobb kötési energiák irányába fog tolni a felvett XP spektrum. Vagyis a 85,6 eV kötési energiával jellemezhető arany nagyon kisméretű fém nanorészecskékhez köthető (1-1,5 nm). Az 1 w% Au/TiO₂ nanocsövek esetében a 85,6 eV-os komponens továbbra is megfigyelhető, viszont lényegesen kisebb intenzitással. γ -Al₂O₃ és TiO₂ Degussa P25 hordozókon nem lehet kimutatni a nagy diszperzitású nanoméretű aranyrészecskék jelenlétét. Figyelemreméltó különbség állapítható meg ezen mérések alapján a kétféle titanát nanostruktúra között: a nanoszál lényegesen hatékonyabban képes stabilizálni a nagyon kis méretű aranyrészecskéket, mint ahogy a nanocső teszi.

Az 1 w% Rh/TiO₂ nanoszál minták redukcióját követően egy 307,1 eV (fémes állapotú ródium) kötési energiájú főcsúcs és egy 309,3 eV-os kis intenzitású összetevő látható. Ez utóbbit nagy diszperzitású fém jelenlétéhez köthetjük, hasonló megfontolások alapján, mint amit az arany esetében is láthatunk. Szobahőmérsékleten végrehajtott szén-monoxid adszorpciót követően szembetűnő változást figyelhetünk meg, ugyanis a nagyobb kötési energiájú oldalon fokozódik a Rh 3d spektrumban meglévő aszimmetrikus jelleg. A magyará-

zat szintén a fém részecskék diszperzitásnövekedésében keresendő, ugyanis a szén-monoxid elősegíti a ródiump részecskék szétesését.

A kétfémes rendszerek vizsgálatakor mind a nanoszál, mind a nanocső esetén a nagyobb diszperzitású arany részecskék jelintenzitásának (85,6 eV) komoly csökkenését tapasztaljuk. Mindeközben a Rh $3d_{5/2}$ 309,3 eV körüli komponensének a mennyisége is kisebb lesz. Ezek a mérési eredmények magyarázhatók a kétfémes klaszterek - egyfémes rendszerekhez viszonyított - méretének növekedésével. Az arany nagy felületi diffúziója révén képes a ródiump részecskéket beborítani, elfedni. Ezen folyamat termodinamikai hajtóereje a felületi energia csökkenésével értelmezhető. Ezáltal úgynevezett mag-héj szerkezet alakul ki, ahol az arany játsza a héj, a ródiump pedig a mag szerepét. Kisenergiájú ionszórású spektroszkópiával végzett mérések is ezt támasztják alá. Az 0,5% Au + 0,5% Rh tartalmú kétfémes rendszerek esetén ródiumpot nem detektálunk, csak aranyat 756 eV-nál, melynek a jelintenzitása lényegesen nagyobb, mint az egyfémes rendszerhez képest. Ez egyértelműen igazolja a mag-héj szerkezet kialakulását. Az arany LEIS jelének intenzitásnövekedése arra mutat rá, hogy a ródiump részecskék enkapszulációja során megnő a felületen tartózkodó aranyatomok száma, nő az arany diszperzitása. Szén-monoxid hatására a ródiump LEIS intenzitásában jelentős növekedés tapasztalható, ami arra utal, hogy a CO képes a mag-héj szerkezetű fémrészecskék felületi struktúrájának megváltozását előidézni. Ezáltal a ródiump felületi koncentrációja megnő, amit a bekötő szén-monoxid molekula nem képes teljes mértékben leárnyékolni.

Titanát nanocső hordozó arany, ródiump kétfémes rendszerét szén-dioxid hidrogénezésének reakciójában is vizsgáltuk. A ródiump spektrumot két komponenssel illeszthetjük (Rh $3d_{5/2}$): a 306,9-307,1 eV a fémhez, míg 308,1 eV a nagy diszperzitású ródiumphoz tartozik. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ gázkeverékkel végrehajtott reakció során mindvégig ez a két komponens adódik. A nagydiszperzitású ródiump intenzitása folyamatosan csökken a reakció során, 60 percet követően gyakorlatilag már kimutathatatlan mennyiségben van jelen. Az Au 4f spektrumok illesztése szintén két komponenssel végezhető, ahol az Au $4f_{7/2}$ -re 83,6-83,3 eV (fém arany, nagyobb intenzitású komponens) és 85,4-85,1 eV (nagydiszperzitású, kisebb intenzitású komponens) kötési energiájú összetevőket detektálunk. A reakciók folyamán az arany spektrumán számottevő változás nem következik be sem az intenzitás, sem a csúcspozíciók tekintetében. A kis méretű ródiump részecskék jelintenzitásának csökkenése az agglomerációval értelmezhető.

Protonált TiO_2 nanoszálakon kobalt nanorészecskéket is kialakítottunk és jellemeztünk. A titanát nanostruktúrák felületének Co tartalmát $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ alacsony hőmérsékletű hőbontása útján hoztuk létre. UV-látható spektroszkópia a tiltott sáv szélességének éles csökkenését mutatja 3,14 eV-ről 2,41 eV-ra, ha a kobalt mennyiségét 4 %-ig növeljük a nanoszál felületén. Megállapíthatjuk, hogy a kobalt egy része ionkicserélődési folyamatban vesz részt. Nagyobb mennyiségű fém alkalmazása esetén a hordozó felületének oxigénvakanciáihoz kö-

tődő, nanoméretben diszpergált kobalt részecskék jönnek létre. Ezeknek az átlagos mérete leginkább 2 és 6 nm közötti tartományban található.

Fémet nem tartalmazó nanoobjektumokon rögzített O 1s spektrumok csúcsfelbontásával négyféle oxigént tudunk megkülönböztetni. Ezek segítségével tanulmányoztuk mintáink fázisátalakulását különböző hőmérsékleteken, 60 perces hőkezelést követően. Legérdekesebb megfigyelés az előzőek során erősen lecsökkent 533,5 eV-os komponens újra megjelenése 673 K hőmérsékleten. Ennek egyik oka a nanocsövek belsejéből felszínre került víz, vagy formil-csoportok felületi képződése lehet.

TiO₂ és V₂O₅ komponensekkel adalékolt, Al₂O₃ hordozóra felvitt ródium katalizátorokat is vizsgáltunk CH₄+CO₂ reakcióban. A reakció során a Rh 3d spektrumok csúcspozícióiban és intenzitásában nem tapasztalunk változást. A mért értékek (Rh/Al₂O₃: 307,4 eV, Rh/TiO₂-Al₂O₃: 307,1 eV, Rh/V₂O₅-Al₂O₃: 307,3 eV) néhány tized eV energiával magasabbak, mint ami a fém ródiumra jellemző. Összességében megállapíthatjuk, hogy a ródium 0 oxidációs állapota a reakció során változatlan marad. A Ti 2p elektronok kötési energiája kismértékű csökkenést mutat redukció hatására, míg a CH₄+CO₂ gázeleggyel történt reakciók nem okoznak további változást a Rh/TiO₂-Al₂O₃ katalizátor esetében. A V₂O₅ tartalmú katalizátorokban ezzel szemben sokkal egyértelműbb változásokat figyelhetünk meg. A kiindulási állapotú, kezeletlen mintát összehasonlítva a redukált fázissal, a szatellit eltávolítása után kapott V 2p spektrumokból egyértelműen látszik a vanádium oxidációs állapotának csökkenése. A kiindulási állapotban mért 517,7 eV érték a V⁵⁺ oxidációs állapotnak felel meg, míg a hidrogénezést követően adódott 516,4 eV kötési energia érték a V⁴⁺ jelenlétének tulajdonítható. Az általunk elvégzett XPS mérések eredményeit a TPR vizsgálatok is alátámasztják.

Vizsgáltuk a réz oxidációs állapotának változását többfalú szén nanocsövön metanol oxidatív karbonilezésének reakciójában, a dimetil karbonát szintézisének céljából. A Cu 2p spektrumok intenzív szatellit csúcsainak redukciót követő eltűnése a fémes állapot megjelenését igazolja. A reakció lejátszódásának kezdetétől a réz oxidációját tapasztaljuk, mely során főként Cu⁺ és kisebb mértékben Cu²⁺ van jelen a felületen, amire az újra megjelenő szatellit sávokból és az Auger paraméter értékéből következtethetünk. Az eredmények azt támasztják alá, hogy a DMC képződése a Cu⁺/Cu²⁺ felületi koncentrációránytól függ.

7. fejezet

Summary

In our studies we have dealt with titanate nanotubes and nanowires prepared by hydrothermal conversion of anatase in a rotating autoclave. We have studied mono- and bimetallic systems where nanostructures play the role of the supports. Metal content has been produced by impregnation with HAuCl_4 and RhCl_3 solutions. On the samples as prepared we first carry out first an oxidation treatment at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, then a hydrogen treatment at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min, and in each state XP spectra are taken.

In the case of 1 w% Au/ TiO_2 nanowire two peaks have observed on the reduced sample for Au $4f_{7/2}$ at 83.7 eV and 85.6 eV. The latter component cannot be attributed to any kind of higher oxidation state gold because it only appears after hydrogen treatment. For explanation we have to take into account the following phenomenon: the higher is the dispersity of the metal particles and the smaller is the extra atomic relaxation effect, the more significant shift of the XP spectrum is observed toward higher binding energies. We may attribute the component at 85.6 eV to gold atoms in very small sized nanoparticles (1-1.5 nm). On 1 w% Au/ TiO_2 we find a peak at 85.6 eV binding energy with a significantly smaller intensity. However, highly dispersed gold nanoparticles are not observed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 Degussa P25 supports. Remarkable difference can be established between the two kind of titanate nanostructures: nanowires have the ability to stabilize very small sized gold clusters in a more efficient manner than nanotubes.

After reduction on 1 w% Rh/ TiO_2 nanowire samples the dominant XP peak for Rh $3d_{5/2}$ appears at 307.1 eV (metallic state) and an additional component at 309.3 eV with much smaller intensity. The appearance of the latter sign is explained by the presence of atomically dispersed metal similarly to the case of gold. In the following step we have performed carbon monoxid adsorption at room temperature and a salient change is observed, since the asymmetric character on the higher binding energy side of the Rh 3d has increased. This can be explained by the fact that CO induces the disruption of rhodium to smaller sizes.

In the course of the investigation of bimetallic systems both on nanowires and on nan-

otubes we have experienced significant intensity loss of very small sized gold particles at 85.6 eV. At the same time the Rh $3d_{5/2}$ peak centered at 309.3 eV has decreased as well. These measured results may be explained by the growth of metal clusters on bimetallic nanoobjects relative to the monometallic case. Due to higher surface diffusivity, gold atoms are able to cover rhodium particles. The thermodynamical driving force may be the decrease of surface energy. The process leads to the formation of a core-shell structure, where the shell consists of gold atoms and the rhodium atoms are positioned in the core region. The results of low energy ion scattering measurements support this assumption. In the case of 0.5% Au + 0.5% Rh bimetallic nanocomposites rhodium signal is not observed, only the gold scattering signal appears at 753 eV with higher intensity compared to the monometallic case. This is a clear evidence of the formation of a core-shell structure. The increase in the LEIS signal of gold means that a significant part of them are present on surface positions encapsulating the rhodium atoms which results in higher dispersion rate of gold. Carbon monoxide is able to modify the surface composition of core-shell structured metal particles, which is proved by increased LEIS intensity of rhodium signal after carbon monoxide adsorption. The surface concentration of rhodium atoms becomes higher, while the shadowing effect of the binding CO molecules do not fully suppress the LEIS signal of the metal.

We have investigated gold and rhodium bimetallic systems on titanate nanotubes supports in the hydrogenation of carbon dioxide as well. Rhodium spectra are deconvoluted into two components: 306.9-307.1 eV (metallic state) and 308.1 eV (highly dispersed state) for Rh $3d_{5/2}$. The Rh signal always contains these components in all stages of the reaction with the CO_2+H_2 gas mixture. The intensity of the highly dispersed component gradually decreases and nearly completely vanishes after 60 min of the reaction. The Au 4f spectrum can be also fitted with two doublets: 83.6-83.3 eV (metallic state, more intense component) and 85.4-85.1 eV (highly dispersed state, less intense component) for Au $4f_{7/2}$. This composition remains practically unchanged throughout the reaction as far as the intensity and the peak position are concerned.

Co nanoparticles have been produced and characterized on protonated titanate nanowires. Co deposits have been obtained after low-temperature decomposition of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ on titanate nanostructures. The band gap of Co-decorated titanate nanostructures determined by UV-VIS spectroscopy decreases sharply from 3.14 eV to 2.41 eV with increasing Co content up to 4 w%. A certain amount of cobalt undergoes an ion exchange process. Higher cobalt loadings lead to the formation of nanosized-dispersed particles complexed to oxygen vacancies. The average sizes have been found to be mostly between 2 and 6 nm.

Deconvolution of observed photoemission for O 1s peaks has revealed four kinds of oxygen atoms on metallic free nanoobjects. By means of these components we have monitored phase transformation of nanowires and nanotubes kept at different temperatures for 60

min. The most interesting result is observed at 673 K where the diminished photoemission at 533.5 eV reappears only on nanotubes. This could be the result of the release of water moieties from nanotube channels or the formation of formate-like surface species.

Our group has investigated the effect of TiO_2 and V_2O_5 additives on Rh promoted Al_2O_3 support in CO_2+CH_4 reaction. The intensity and the peak position of the Rh 3d spectra on the three samples remains unchanged in all stages of the reaction. The measured values (Rh/ Al_2O_3 : 307.4 eV, Rh/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: 307.1 eV, Rh/ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$: 307.3 eV) lay some tenth eV higher than that for metallic bulk rhodium. We can state that the 0 oxidation state of rhodium does not change during the reaction. The binding energy of Ti 2p electrons in the Rh/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ shifts only a few tenth eV downwards after the reduction of the catalyst, but does not change during the reaction. On the contrary, significant shift is observed in the case of V_2O_5 promoted sample. After we have subtracted the X-ray satellites of the O 1s peak and compared the results obtained on the sample as prepared with the reduced catalyst we have found some oxidation state decrease of the vanadium. In the case of the sample as prepared we have detected V 2p_{3/2} binding energy at 517.7 eV which corresponds to V^{5+} whose value shifts to 516.4 eV after reduction that can be assigned to V^{4+} . Our XPS results is supported by TPR measurements.

The change of oxidation state of Cu on MWCNT catalyst has been investigated in the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) by oxidative carbonylation of methanol. We can clearly establish that copper reduces to its metallic form during reduction because the intensive satellit structure vanishes from the Cu 2p spectrum. At the beginning of the reaction we observe the oxidation of copper mostly in Cu^+ state, with some amount of Cu^{2+} also present on the surface that can be concluded from the reappearing satellit bands and from the value of the Auger parameter. We assume that the DMC formation rate depends on the surface concentration of Cu^+ .

Irodalomjegyzék

- [1] Q. Fu, T. Wagner, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 431 (2007)
- [2] F. Solymosi, *Importance of the electric properties of supports in the carrier effect*, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1**, 233 (1967)
- [3] G.M. Schwab, *Electronics of supported catalysts*, *Adv. Catal.* **27**, 1 (1978)
- [4] M. Che, C.O. Bennett, *The influence of particle-size on the catalytic properties of supported metals*, *Adv. Catal.* **36**, 55 (1989)
- [5] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978)
- [6] A.T. Bell, *The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis*, *Science* **299**, 1688 (2003)
- [7] A. Berkó, I. Ulrych, K.C. Prince, *Encapsulation of Rh nanoparticles supported on TiO₂(110)-(1x1) surface: XPS and STM studies*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3379 (1998)
- [8] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Metal-support interaction: Group VIII metals and reducible oxides*, *Adv. Catal.* **36**, 173 (1989)
- [9] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Imaging cluster surfaces with atomic resolution: The strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO₂(110)*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3646 (2000)
- [10] H.R. Sadeghi, V.E. Henrich, *Rh on TiO₂: Model catalyst studies of the strong metal-support interaction*, *Appl. Surf. Sci.* **19**, 330 (1984)
- [11] F. Pesty, H.P. Steinrück, T.E. Madey, *Thermal stability of Pt films on TiO₂(110): Evidence for encapsulation*, *Surf. Sci.* **339**, 83 (1995)
- [12] R.A. Bennett, P. Stone, M. Bowker, *Pd nanoparticle enhanced reoxidation of non-stoichiometric TiO₂: STM imaging of spillover and a new form of SMSI*, *Catal. Lett.* **59**, 99 (1999)

- [13] R.A. Bennett, C.L. Pang, N. Perkins, R.D. Smith, P. Morrall, R.I. Kvon, M. Bowker, *Surface structures in the SMSI state; Pd on (1x2) reconstructed TiO₂(110)*, J. Phys. Chem. B **106**, 4688 (2002)
- [14] Q. Fu, T. Wagner, S. Olliges, H.D. Carstanjen, *Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂(110)*, J. Phys. Chem. B **109**, 944 (2005)
- [15] Y. Gao, Y. Liang, S.A. Chambers, *Thermal stability and the role of oxygen vacancy defects in strong metal support interaction-Pt on Nb-doped TiO₂(100)*, Surf. Sci. **365**, 638 (1996)
- [16] V.E. Henrich and P. A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge: Cambridge University Press, (1994)
- [17] V.E. Henrich, *The surfaces of metal oxides*, Reports on Progress in Physics **48**, 14811541 (1985)
- [18] Z. Zhang, S.P. Jeng, and V.E. Henrich, *Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO₂(110) surfaces determined by resonant photoemission*, Physical Review B **43**, 12004 (1991)
- [19] M. Haruta, *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*, Catech **6**, 102 (2002)
- [20] M. Haruta, *Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems **7**, 163 (2003)
- [21] N. Lopez, J.K. Norskov, *Theoretical study of the Au/TiO₂(110) interface*, Surf. Sci. **515**, 175 (2002)
- [22] A. Vijay, G. Mills, H. Metiu, *Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile TiO₂(110) surfaces*, J. Chem. Phys. **118**, 6536 (2003)
- [23] Z. Yang, R.Q. Wu, D.W. Goodman, *Structural and electronic properties of Au on TiO₂(110)*, Phys. Rev. B **61**, 14066 (2000)
- [24] X. Lai, T.P. St Clair, M. Valden, D.W. Goodman, *Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂(110): Morphology and electronic structure*, Prog. Surf. Sci. **59**, 25 (1998)
- [25] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M.T. Bowers, S.K. Buratto, *Intact size-selected Au clusters on a TiO₂(110)-(1x1) surface at room temperature*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 13516 (2005)
- [26] Z.G. Szabó, D. Kalló, *Contact catalysis*, Akadémiai Kiadó, Budapest (1976)
- [27] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003)

- [28] P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, A. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, and A. Morgante, *Defect states at the TiO₂(110) surface probed by resonant photoelectron diffraction*, Physical Review Letters **100**, 055501 (2008)
- [29] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Observation of two-dimensional phases associated with defect states on the surface of TiO₂*, Phys. Rev. Lett. **36**, 1335 (1976)
- [30] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, *Intrinsic defects on a TiO₂(110)-(1x1) surface and their reaction with oxygen: A scanning tunneling microscopy study*, Surf. Sci. **411**, 137 (1998)
- [31] M.A. Henderson, *The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited*, Surf. Sci. Rep. **46**, 1 (2002)
- [32] S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E.K. Vestergaard, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, *Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced TiO₂(110)*, Phys. Rev. Lett. **96**, 066107 (2006)
- [33] Z. Zhang, O. Bondarchuk, B.D. Kay, J.M. White, Z. Dohnalek, *Imaging water dissociation on TiO₂(110): Evidence for inequivalent geminate OH groups*, J. Phys. Chem. B **110**, 21840 (2006)
- [34] P.W. Murray, N.G. Condon, G. Thornton, *Na adsorption sites on TiO₂(110)-1x2 and its 2x2 superlattice*, Surf. Sci. **323**, 281 (1995)
- [35] C.L. Pang, C.A. Muryn, A.P. Woodhead, H. Raza, S.A. Haycock, V. Dhanak, G. Thornton, *Low-coverage condensation of K on TiO₂(110) 1x1*, Surf. Sci. **583**, 147 (2005)
- [36] O. Bikondoa, C.L. Pang, C.A. Muryn, B.G. Daniels, S. Ferrero, E. Michelangeli, G. Thornton, *Ordered overlayers of Ca on TiO₂(110)-1x1*, J. Phys. Chem. B **108**, 16768 (2004)
- [37] K. Luo, T.P.S. Clair, X. Lai, D.W. Goodman, *Silver growth on TiO₂(110)(1x1) and (1x2)*, J. Phys. Chem. B **104**, 3050 (2000)
- [38] D.A. Chen, M.C. Bartelt, R.Q. Hwang, K.F. McCarty, *Self-limiting growth of copper islands on TiO₂(110)-(1x1)*, Surf. Sci. **450**, 78 (2000)
- [39] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties*, Science **281**, 1647 (1998)
- [40] A.K. Santra, F. Yang, D.W. Goodman, *The growth of Ag-Au bimetallic nanoparticles on TiO₂(110)*, Surf. Sci. **548**, 324 (2004)

- [41] T. Minato, T. Susaki, S. Shiraki, H.S. Kato, M. Kawai, K. Aika, *Investigation of the electronic interaction between TiO₂(110) surfaces and Au clusters by PES and STM*, Surf. Sci. **1012**, 566 (2004)
- [42] M.J.J. Jak, C. Konstapel, A. van Kreuningen, J. Chrost, J. Verhoeven, J.W.M. Frenken, *The influence of substrate defects on the growth rate of palladium nanoparticles on a TiO₂(110) surface*, Surf. Sci. **474**, 28 (2001)
- [43] K. Fukui, H. Onishi, Y. Iwasawa, *Atom-resolved image of the TiO₂(110) surface by noncontact atomic force microscopy*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4202 (1997)
- [44] X. Tong, L. Benz, A. Kolmakov, S. Chretien, H. Metiu, S.K. Buratto, *The nucleation sites of Ag clusters grown by vapor deposition on a TiO₂(110)-1x1 surface*, Surf. Sci. **575**, 60 (2005)
- [45] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thstrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on rutile TiO₂(110)*, Phys. Rev. Lett. **90**, 026101 (2003)
- [46] A.S. Wörz, U. Heiz, F. Cinquini, G. Pacchioni, *Charging of Au atoms on TiO₂ thin films from CO vibrational spectroscopy and DFT calculations*, J. Phys. Chem. B **10**, 18418 (2005)
- [47] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlström, M.D. Rasmussen, P. Thstrup, L.M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Oxygen vacancies on TiO₂(110) and their interaction with H₂O and O₂: A combined high-resolution STM and DFT study*, Surf. Sci. **598**, 226 (2005)
- [48] D. Matthey, J.G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Enhanced bonding of gold nanoparticles on oxidized TiO₂(110)*, Science **315**, 1692 (2007)
- [49] C.T. Campbell, *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties*, Surf. Sci. Rep. **27**, 1 (1997)
- [50] L.S. Dake, R.J. Lad, *Electronic and chemical interactions at aluminium/TiO₂(110) interfaces*, Surf. Sci. **289**, 297 (1993)
- [51] J. Wang, J. Biener, R.J. Madix, *Temperature effects on vanadium overlayers on the TiO₂(110)-(1x2) surface*, J. Phys. Chem. B **104**, 3286 (2000)
- [52] J.M. Pan, U. Diebold, L.Z. Zhang, T.E. Madey, *Ultrathin reactive metal films on TiO₂(110): Growth, interfacial interaction and electronic structure of chromium films*, Surf. Sci. **295**, 411 (1993)
- [53] V. Blondeau-Patissier, B. Domenichini, A. Steinbrunn, S. Bourgeois, *MoO_x (x < 2) ultrathin film growth from reactions between metallic molybdenum and TiO₂ surfaces*, Appl. Surf. Sci. **674**, 175 (2001)

- [54] H. Onishi, Y. Iwasawa, *Dynamic visualization of a metal-oxide surface/gas-phase reaction: Time-resolved observation by scanning tunneling microscopy at 800 K*, Phys. Rev. Lett. **76**, 791 (1996)
- [55] R.A. Bennett, P. Stone, N.J. Price, M. Bowker, *Two (1x2) reconstructions of TiO₂(110): Surface rearrangement and reactivity studied using elevated temperature scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3831 (1999)
- [56] M.A. Henderson, *Mechanism for the bulk-assisted reoxidation of ion sputtered TiO₂ surfaces: Diffusion of oxygen to the surface or titanium to the bulk?*, Surf. Sci. **343**, 1156 (1995)
- [57] M.A. Henderson, *A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO₂*, Surf. Sci. **419**, 174 (1999)
- [58] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Oxygen-induced restructuring of the rutile TiO₂(110) (1x1) surface*, Surf. Sci. **414**, 951 (1998)
- [59] U. Diebold, J.M. Pan, T.E. Madey, *Ultrathin metal film growth on TiO₂(110): An overview*, Surf. Sci. **845**, 331 (1995)
- [60] R.J. Lad, *Interactions at metal/oxide and oxide/oxide interfaces studied by ultrathin film growth on single-crystal oxide substrate*, Surf. Rev. Lett. **2**, 109 (1995)
- [61] T. Wagner, J. Marien, G. Duscher, *Cu, Nb and V on (110) TiO₂ (rutile): Epitaxy and chemical reactions*, Thin Solid Films **419**, 398 (2001)
- [62] J. Marien, T. Wagner, G. Duscher, A. Koch, M. Rühle, *Nb on (110) TiO₂ (rutile): Growth, structure, and chemical composition of the interface*, Surf. Sci. **446**, 219 (2000)
- [63] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991)
- [64] G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, J. Livage, *Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V₂O₅ gels*, Catal. Today **78**, 85 (2003)
- [65] X. Xiang, C. Cao, Y. Guo and H. S. Zhu, *A simple method to synthesize gallium oxide nanosheets and nanobelts*, Chem. Phys. Lett. **378**, 660 (2003)
- [66] M. Law, L. E. Greene and A. Radenovic, *ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells*, J. Phys. Chem. B **110**, 22652 (2006)
- [67] C. L. Yan and D. Xue, *Conversion of ZnO nanorod arrays into ZnO/ZnS nanowire and ZnS nanotube arrays via an in situ chemistry strategy*, J. Phys. Chem. B **110**, 25850 (2006)
- [68] E. Reck and S. Seymour, *The effect of TiO₂ pigment on the performance of paratoluene sulphonic acid catalysed paint systems*, Macromol. Symp. **187**, 707 (2002)

- [69] M. Zlamal, J.M. Macak, P. Schmuki, J. Krysa *Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes*, *Electrochem. Comm.* **9**, 2822 (2007)
- [70] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2011 (2006)
- [71] I.A. Al-Homoudi, J.S. Thakur, R. Naik, G.W. Auner, G. Newaz, *Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: film thickness, substrate and temperature effects*, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8607 (2007)
- [72] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Formation of titanium oxide nanotube*, *Langmuir* **14**, 3160 (1998)
- [73] E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave*, *Chem. Mater.* **19**, 927 (2007)
- [74] Q. Chen, W. Zhou, G. Du and L.M. Peng, *Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*, *Adv. Mater.* **14**, 1208 (2002)
- [75] X.M. Sun, Y.D. Li, *Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*, *Chem.-Eur. J.* **9**, 2229 (2003)
- [76] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, J. Zhang, *Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)*, *Dalton Trans.* **20**, 3898 (2003)
- [77] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, *Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉ · 7H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources*, *J. Mater. Sci.* **39**, 4239 (2004)
- [78] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P.G. Bruce, *TiO₂-B nanowires*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2286 (2004)
- [79] D.A. Wang, F. Zhou, C.W. Wang and W. Liu, *Synthesis and characterization of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO₂ nanobelts*, *Microporous Mesoporous Mater.* **116**, 658 (2008)
- [80] A. Riss, M.J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald, *Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6198 (2009)
- [81] P. Umek, P. Cevc, A. Jesih, A. Gloter, C.P. Ewels, D. Arcon, *Impact of structure and morphology on gas adsorption of titanate-based nanotubes and nanoribbons*, *Chem. Mater.* **17**, 5945 (2005)
- [82] Y.B. Mao, S.S. Wong, *Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase Titania nanostructures*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8217 (2006)

- [83] J. N. Nian, H. Teng, *Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor*, J. Phys. Chem. B **110**, 4193 (2006)
- [84] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes*, Chem. Mater. **18**, 1124 (2006)
- [85] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes*, J. Mater. Chem. **14**, 3370 (2004)
- [86] E. Morgado Jr, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, F.C. Rizzo, M.A.S. de Abreu, J.L. Zotin, A.S. Araújo, *Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO₂-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials*, Nanotechnol. **18**, 495710 (2007)
- [87] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J.T.S. Irvine, W. Zhou, *Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity*, J. Phys. Chem. B **109**, 5439 (2005)
- [88] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *Synthesis of titanate, TiO₂ (B) and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand*, J. Solid State Chem. **178**, 3110 (2005)
- [89] J. Suetake, A.Y. Nosaka, K. Hodouchi, H. Matsubara, Y. Nosaka, *Characteristics of titanate nanotube and the states of the confined sodium ions*, J. Phys. Chem. C **112**, 18474 (2008)
- [90] M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, D.H. Kim, J.H. Jho, K.S. Lee, W.J. Lee, H.G. Lee, S.J. Kim, *Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes*, Nanotechnology **17**, 5922 (2006)
- [91] Y.V. Koleńko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshev, *Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide*, J. Phys. Chem. B **110**, 4030 (2006)
- [92] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes*, Chem. Commun. **7**, 948 (2005)
- [93] J. Kim, J. Cho, *Spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanowires for high-rate Li-ion intercalation electrode*, Electrochem. Solid-State Lett. **10**, A81 (2007)
- [94] H.Y. Zhang, T.H. Ji, L.L. Li, X.Y. Qi, Y.F. Liu, J.W. Cai, *Preparation and characterization of room-temperature ferromagnetic Ni-doped TiO₂ nanobelts*, Acta Phys.-Chim. Sin. **24**, 607 (2008)
- [95] D.V. Bavykin, S.N. Gordeev, A.V. Moskalenko, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *Apparent two-dimensional behavior of TiO₂ nanotubes revealed by light absorption and luminescence*, J. Phys. Chem. B **109**, 8565 (2005)

- [96] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5851 (2004)
- [97] C.C. Tsai, H. Teng, *Nanotube formation from a sodium titanate powder via low-temperature acid treatment*, *Langmuir* **24**, 3434 (2008)
- [98] M.A. Khan, H.T. Jung, O. Yang, *Synthesis and characterization of ultrahigh crystalline TiO₂ nanotubes*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6626 (2006)
- [99] J.S. Jang, S.H. Choi, D.H. Kim, J.W. Jang, K.S. Lee, J.S. Lee, *Enhanced photocatalytic hydrogen production from water-methanol solution by nickel intercalated into titanate nanotube*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8990 (2009)
- [100] T. Godfroid, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot, P.H. Leclère, R. Lazzaroni, M. Hecq, *Growth of ultrathin Ti films deposited on SnO₂ by magnetron sputtering*, *Thin Solid Films* **437**, 57 (2003)
- [101] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Structure and composition of passive titanium oxide films*, *Mater. Sci. Eng. B* **47**, 253 (1997)
- [102] E. McCafferty, J.P. Wightman, *An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium*, *Appl. Surf. Sci.* **143**, 92 (1999)
- [103] A.R. González-Elipe, G. Munuera, J.P. Espinos, J.M. Sanz, *Compositional changes induced by 3.5 keV Ar⁺ ion bombardment in Ni-Ti oxide systems: A comparative study*, *Surf. Sci.* **220**, 368 (1989)
- [104] M.C. Asensio, M. Kerkar, D.P. Woodruff, A.V. de Carvalho, A. Fermindez, A.R. González-Elipe, M. Fernández-García, J.C. Conesa, *The growth of thin Ti and TiO_x films on Pt(111): Morphology and oxidation states*, *Surf. Sci.* **273**, 31 (1992)
- [105] C.N. Sayers, N.R. Armstrong, *X-ray photoelectron spectroscopy of TiO₂ and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials: Surface compositional changes of the TiO₂ electrode during photoelectrolysis*, *Surf. Sci.* **77**, 301 (1978)
- [106] H. Idriss, K.S. Kim, M.A. Barteau, *Surface-dependent pathways for formaldehyde oxidation and reduction on TiO₂(001)*, *Surf. Sci.* **262**, 113 (1992)
- [107] J.T. Mayer, U. Diebold, T.E. Madey, E. Garfunkel, *Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110)*, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* **73**, 1 (1995)
- [108] D.J. Dwyer, S.D. Cameron, J. Gland, *Surface modification of platinum by titanium dioxide overlayers: A case of simple site blocking*, *Surf. Sci.* **159**, 430 (1985)

- [109] H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, H. Catalette, *Combined investigation of water sorption on TiO₂ rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT*, Surf. Sci. **601**, 518 (2007)
- [110] M.G. Mason, *Electronic structure of supported small metal clusters*, Phys. Rev. B **27**, 749 (1983)
- [111] A. Kawabata, R. Kubo, *Electronic properties of fine metallic particles. II Plasma resonance absorption*, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1765 (1966)
- [112] M.E. Lin, R.P. Andres, R. Reifengerger, *Observation of the discrete electron energy states of an individual nanometer-size supported gold cluster*, Phys. Rev. Lett. **67**, 477 (1991)
- [113] L. Oberli, R. Monot, H.J. Mathieu, D. Landolt, J. Buffet, *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy of small Au particles*, Surf. Sci. **106**, 301 (1981)
- [114] M.K. Bahl, S.C. Tsai, Y.W. Chung, *Auger and photoemission investigations of the platinum-SrTiO₃(100) interface: Relaxation and chemical-shift effects*, Phys. Rev. B **21**, 1344 (1980)
- [115] Y. Wu, E. Garfunkel, T.E. Madey, *Initial stages of Cu growth on ordered Al₂O₃ ultrathin films*, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1662 (1996)
- [116] I. Jirka, *An ESCA study of copper clusters on carbon*, Surf. Sci. **232**, 307 (1990)
- [117] P. Ascarelli, M. Cini, G. Missoni, N. Nistico, *X.P.S. line broadening in small metal particles*, J. Phys. (Paris) Colloq. **38**, 125 (1977)
- [118] S. Lee, C. Fan, T. Wu, S.L. Anderson, *Agglomeration, support effects, and CO adsorption on Au/TiO₂(110) prepared by ion beam deposition*, Surf. Sci. **578**, 5 (2005)
- [119] G. Blyholder, *Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxid*, J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964)
- [120] D.C. Meier, V. Bukhtiyarov, D.W. Goodman, *CO adsorption on Au(110)-[1x2]: an IRAS investigation*, J. Phys. Chem. B **107**, 12668 (2003)
- [121] Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, Gy. Radnóczy, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes*, J. Phys. Chem. B **109**, 17781 (2005)
- [122] G. Pótári, D. Madarász, L. Nagy, B. László, A. Sápi, A. Oszkó, Á. Kukovecz, A. Erdőhelyi, Z. Kónya, J. Kiss, *Rh-induced support transformation phenomena in titanate nanowire and nanotube catalysts*, Langmuir **29**, 3061 (2013)
- [123] J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, *Role of the nature of support on the structure of Au-Rh bimetallic nanoparticles*, Vacuum **86**, 594 (2012)

- [124] F. Solymosi, M. Pásztor, *An infrared study of the influence of CO chemisorption on the topology of supported rhodium*, J. Phys. Chem. **89**, 4789 (1985)
- [125] L. Óvari, A. Berkó, N. Balázs, Zs. Majzik, J. Kiss, *Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(110) surface studied by STM and LEIS*, Langmuir **26**, 2167 (2010)
- [126] Á. Kukovecz, G. Pótári, A. Oszkó, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, J. Kiss, *Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au-Rh clusters with the TiO₂ nanowire and nanotube support*, Surf. Sci. **605**, 1048 (2011)
- [127] M. Tóth, J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, B. László, A. Erdőhelyi, *Hydrogenation of carbon dioxide on Au-Rh bimetallic clusters supported on titanate nanotubes, nanowires and TiO₂*, Top. Catal. **55**, 747 (2012)
- [128] D. Madarász, G. Pótári, A. Sági, B. László, C. Csudai, A. Oszkó, A. Kukovecz, A. Erdőhelyi, Z. Kónya, J. Kiss, *Metal loading determines the stabilization pathway for Co²⁺ in titanate nanowires: ion exchanges vs. cluster formation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 15917 (2013)
- [129] A. Sasahara, C.L. Pang, H. Onishi, *Local work function of Pt clusters vacuum-deposited on a TiO₂ surface*, J. Phys. Chem. B **110**, 17584 (2006)
- [130] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *CO₂ reforming of CH₄*, Catal. Rev., **41**, 1 (1999)
- [131] F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals*, Catal. Lett. **11**, 149 (1991)
- [132] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported Rh catalysts*, J. Catal. **141**, 287 (1993)
- [133] J. Wei, E. Iglesia, *Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium*, J. Catal. **225**, 116 (2004)
- [134] A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, *Effect of H₂S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. **53**, 153 (2004)
- [135] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T.T. Uchijima, *Role of support in reforming of CH₄ with CO₂ over Rh catalysts*, Catal. Lett. **25**, 265 (1994)
- [136] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over platinum and rhodium based catalysts*, J. Catal. **176**, 93 (1998)
- [137] M. Sigl, M.C.J. Bradford, H. Knözinger, M.A. Vannice, *CO₂ reforming of methane over vanadia-promoted Rh/SiO₂ catalysts*, Top. Catal. **8**, 211 (1999)
- [138] I. Sarusi, K. Fodor, K. Baán, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, *CO₂ reforming of CH₄ on doped Rh/Al₂O₃ catalysts*, Cat. Tod. **171**, 132 (2011)

- [139] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄*, Catal. Today **50**, 87 (1999)
- [140] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, E.G. Fendley, D.E. Resasco, *CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides*, J. Catal. **194**, 240 (2000)

Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt témavezetőmnek, Dr. Erdőhelyi Andrásnak szeretném hálámat kifejezni, aki lehetővé tette számomra, hogy kutatócsoportjában végezhessem doktori munkámat. Ugyancsak köszönettel tartozom Dr. Kiss Jánosnak, akivel közösen végzett munkáinkat legszebb emlékeim között tartok számon. Köszönet illeti Moldován Gergelyt is, akire mindig számítani lehetett, ha a készülék javításához segítségre volt szükség. Továbbá hálás vagyok az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék és a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék azon munkatársainak is, akikkel együttműködve végeztem munkámat.

A disszertáció megírása a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program - Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg, amit ezúton is hálásan köszönök.