

A Mo₂C/Mo(100) rendszer oxidációjának és adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata foton-, elektron- és ion-spektroszkópiai módszerekkel

Ph.D. értekezés tézisei

Farkas Arnold Péter

Témavezetők:

Solymosi Frigyes

akadémikus

Kiss János

a kémia tudomány doktora

SZTE- MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport
Szilárdtest és Radiokémia Tanszék
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kar
Szeged
2007

Előzmények és célkitűzések

A katalizátorok hatásfokának és szelektivitásának növelése állandó feladata marad a kutatásnak. Az ipar egyre erősebben igényli az olyan technológiákat, amelyek segítségével a termékeket nagyobb kitermeléssel, tisztábban, környezetkímélő módon gyárthatja. A mai világunk elsődleges célja az energiafelhasználás csökkentése illetve optimalizálása és új energiaforrások felderítése. Különös figyelmet szentelnek az ilyen irányú kutatásoknak azokban az országokban, amelyekben a szénhidrogén üzemanyagkészlet kimerülőben van, vagy ellátottsága bizonytalan. Kézenfekvőnek tűnő megoldás a szénhidrogének hatékonyabb felhasználása, illetve a napjainkban még csak kisebb mennyiségben használatos alternatív energiaforrások alkalmazása. Ez utóbbiak, pl.: szél, nap, víz, és geotermikus energia felhasználását már helyi célok kielégítésére több esetben kiváló hatékonysággal alkalmazzák. Másik megoldás lehet újabb energiaforrások kifejlesztése, gondolhatunk például a már kifejlesztés alatt álló hidrogén, illetve tüzelőanyag cellás elven működő gépjárművekre, vagy a napelemes technológiát felhasználó űrtechnikára, amely egyelőre csak az űrkutatás költségvetésében nyert megfelelő teret. Az említetteken felül még számos követelmény a tudomány és azon belül is a kémia irányvonalát a katalizátorok fejlesztésének és az új, környezetvédelmi és hatékonysági szempontból is optimális energiaforrások előállításának érdekében szabja meg. A kémián belül ezen a területen a katalízissel foglalkozó kutatók számos munkája jelent és jelenik meg napjainkban. A felületkémia a katalitikus vizsgálatoknak az az ága, amely a katalizátorok felületén végbemenő elemi reakciók feltérképezésének segítségével próbálja elősegíteni a fent említett célok elérését.

A szénhidrogének katalitikus átalakításainak tanulmányozásakor fény derült a zeolit hordozós Mo_2C olyan kiemelkedő sajátosságaira, melyekben CH_4 és más szénhidrogének is jó szelektivitással alakíthatók át nagyobb szénatomszámú aromás vegyületekké. Ezen túl molibdén egykristályból létrehozott karbid felületen végzett vizsgálatok a platinafémekhez hasonló viselkedést mutattak egyes katalitikus reakciókban, ezzel esetlegesen egy hasonló, azonban jóval költséghatékonyabb megoldást nyújtva az ipar számára a jövőben. Az említett eredmények arra ösztönöztek bennünket, hogy vizsgáljuk meg a Mo_2C szerkezeti és oxidációs tulajdonságait, olyan jól leírható rendszerben, mint a karbidizált $\text{Mo}(100)$ egykristály felület, továbbá a

szerkezeti leírást kövesse a fent említett célokat elősegíthető molekulák reakcióinak jól definiált felületen történő vizsgálata.

Mindezek tükrében célunk volt a karbidizált Mo(100) felület jellemzése, a sztöchiometria megismerése, a szén koncentrációs profil kialakítása és az oxigénnel való kölcsönhatásának egy gondosabb leírása alacsony és magasabb hőmérsékleten egyaránt, különleges figyelmet fordítva a szén és az oxigén felületre merőleges irányban történő migrációjának elemzésére. A vizsgálati módszerek különböző információs mélységének köszönhetően egyfajta mélységi profilt készíthettünk, illetve az XPS segítségével a molibdén és szén oxidációs állapotokban végbemenő változásokat is követhettük.

A gondosan jellemzett Mo₂C/Mo(100) felületen ezt követően egy, a napjainkban széles körben tanulmányozott molekula, az etanol átalakulását is feltérképeztük. A vizsgálat motivációja nem is lehet kérdés, a fosszilis tüzelőanyagok leváltására, a környezetvédelmi szempontok érvényesítésére irányuló kutatások vezető területet képviselnek a világ laboratóriumaiban.

Célunk volt továbbá a Mo₂C/Mo(100) felület katalitikus aktivitását megvizsgálni a felületre adszorbeált szénhidrogén csoportok reakcióiban is. Tekintve, hogy az általunk vizsgált C₃H₇ csoportok felületi viselkedését ilyen körülmények közt a csoport munkatársai korábban már gondosan jellemezték, ebben a munkában a Mo₂C/Mo(100) felületre előzetesen adagolt kálium alkilcsoportok reakcióira kifejtett hatását vizsgáltuk meg. Az értekezésben a C₃H₇ csoporttal végzett kísérleteket és a kapott eredményeket ismertetjük.

Habár munkánk a vizsgálat körülményeit tekintve kifejezetten alapkutatás jellegű, a katalizátorok felületén végbemenő reakciók elemi lépéseinek ismerete és minőségi jellemzése irányadó a katalitikus mérések tervezésében és kivitelezésében, ezáltal az adott ipari, környezetvédelmi vagy társadalmi kívánalom beteljesítésének első lépése.

Kísérleti módszerek

A kísérleteket három különálló, rozsdamentes acélból készült ultravákum kamrában (UHV) végeztük. Az alacsonyomás $5 \cdot 10^{-10}$ mbar volt, amit turbomolekuláris és rotációs szivattyúkkal állítottunk elő. A kamrához csatlakozott az adszorbeálható anyagok bevezetésére szolgáló elővákumtér, amely egy kapillárison keresztül állt kapcsolatban az ultravákum kamrával. A minta egy kb. 10 mm átmérőjű Mo(100) egykristály, amely felületén végbemenő reakciókat a fűtési és hűtési berendezéseknek köszönhetően 90-1500 K-es hőmérséklettartományban tudtuk tanulmányozni. A szubsztrátum hőmérsékletét kromel-alumel termoelemmel követtük. A mintát a mintatartóval együtt a tér három irányába elmozdítható, valamint a függőleges tengely körül elforgatható manipulátoron helyeztük el. A Mo(100) felület karbidizálását (Schöberl módszere alapján) ismétlődő 900 K-es C_2H_4 adszorpcióval (50 L) végeztük, minden adszorpció ciklust 1265 K-es felfűtés követett. A karbidizálási lépéseket egészen addig ismételtük, míg LEIS, AES és XPS módszerek alapján a széntartalom telítést nem ért el. A szén KLL AES csúcs jellemző hármas szerkezete jelzi a karbidos (mintsem a grafitos, vagy amorf) szén réteg kialakulását.

A Mo(100) kristály oxidációs és karbidizációs reakcióit Kisenergiájú ionszórás (LEIS), Röntgen-fotoelektron-spektroszkópiai (XPS), Auger-elektron-spektroszkópiai (AES) és Tömegspektrometriás (MS) módszerekkel felszerelt kamrában vizsgáltuk. A $Mo_2C/Mo(100)$ felületen végzett adszorpció reakciók vizsgálatát egy másik jól felszerelt kamrában végeztük, melyben Nagy felbontású elektron-energiavesztési-spektroszkóp (HREELS, LK3000) továbbá a hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) méréseinkhez Balzers QMS200 tömegspektrométer volt felszerelve. A szénhidrogén-halogenidek adszorpcióját követő XPS méréseket Kratos XSAM 800 berendezéssel végeztük el.

Új tudományos eredmények

1. A Mo(100) felületen létrehozott Mo₂C réteg szerkezetét és reaktivitását, továbbá az oxigén kölcsönhatását vizsgáltuk különböző hőmérsékleteken (300-1000 K).
 - 1.1. XPS eredmények segítségével bemutattuk, hogy Mo(100) felületen C₂H₄ többször ismétlődő 900 K-es adszorpciójával majd az adszorbeált réteg vákumban történő 1265 K-es felfűtésével homogén szén eloszlású Mo₂C-ot tudunk létrehozni, egészen az XPS módszer információs mélységét (5,7 nm) meghaladó vastagságú rétegben.
 - 1.2. Megállapítottuk, hogy a kialakult karbid fázis oxigén segítségével oxid réteggé alakítható, továbbá a kísérlet során kimutattuk, hogy az oxigén szobahőmérsékleten disszociatívén adszorbeálódik a karbidos rétegen. LEIS eredmények szerint egy része ezen kemisorbeálódott atomoknak C és Mo atomokhoz egyaránt kötődik. Az oxigénatomoknak más része valószínűleg olyan felületi üregekben helyezkedik el, amelyeket még nem foglaltak el szénatomok.
 - 1.3. Méréseink alapján elmondható, hogy az oxidáció a legkülső rétegben kezdődött, ahol az oxigén és a felületi szénatomok közti reakció eredményeképp 500 K-es adszorpciós hőmérséklettől CO keletkezett, amely távozott a felületről. A felületi szén eltávolítása a telítési oxigén borítottság növekedésével járt, de egészen 600 K-es adszorpciós hőmérsékletig illetve kis oxigén borítottság esetén 800 K-ig, az oxigén a legfelső rétegben foglalt helyet. Nagyobb borítottságnál 800 K-en az oxigén a felület alatti rétegekbe diffundált, egyfajta oxikarbid állapot jött létre, amelyet az oxidált Mo állapotok jellemeztek.
 - 1.4. LEIS és AES eredmények azt is igazolták, hogy a szén teljesen eltávolítható nemcsak a legfelső, de a mélyebb rétegekből is. A felület alatti rétegek szén tartalmának eltávolítása az oxigén adszorpció segítségével 900 K-en kezdődött csak meg. Ezen a hőmérsékleten nagy különbségeket találtunk a szén koncentráció-eloszlásában, ez a gradiens 1000 K-en csökken a szén diffúziósebességének növekedésével.

2. Az általunk rendelkezésre álló módszerekkel az etanol bomlásának reakcióútjait vizsgáltuk meg, a már sok esetben előnyös választásnak tűnő $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen.
 - 2.1. Kimutattuk, hogy az etanol monoréteges borítottságig állandó, nagy megtapadási valószínűséggel rendelkezik $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen és disszociatíven adszorbeálódik már 100 K-en, etoxi és hidrogén keletkezése közben.
 - 2.2. TPD eredmények alapján a felületi reakciókból etán, acetaldehid, szén-monoxid, metán és hidrogén és deszorbeálódott a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről. A maradék etoxi nagy része teljes disszociációt szenvedett és felületi szén és hidrogén képződött. A $1153\text{-}1173\text{ cm}^{-1}$ -nél tapasztalt veszteségi sávnak a jelenléte bizonyította számunkra a C_2H_5 jelenlétét, egyúttal az etanolos C-O kötés szakadását is, melynek következtében egyfajta bimolekulás reakcióban a szomszédosan adszorbeált etanol molekulákból képződtek az etoxi és etil csoportok
3. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre előzetesen adagolt kálium alkilcsoportok reakcióira kifejtett hatását is megvizsgáltuk.
 - 3.1. Munkánkban a káliumnak a propil-jodid reakcióira gyakorolt hatásának elemzésekor azt tapasztaltuk, hogy a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen a gyengén adszorbeált $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ kötéserősségét kissé megnöveli az előzetesen a felületre adszorbeált kálium, amelyet az új deszorpciós állapot bizonyít $T_p=188\text{ K}$ -nél.
 - 3.2. A borítottságtól függően a kálium elősegítette a C-I kötés szakadását már 100 K-en, C_3H_7 és I keletkezése közben. 100 K-es UV besugárzással a felületi rétegben a disszociáció mértéke növelhető volt.
 - 3.3. A kálium ugyancsak stabilizálta a propilcsoportot a felületen, a belőle keletkező termékek (propán és propén) reakciólimitált mechanizmussal deszorbeálódtak. A kálium a propilcsoportok kapcsolódási reakcióiból származó hexén és hexán kialakulását is elősegítette.
 - 3.4. A kísérleti eredmények szerint a kálium és a $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ disszociációjából keletkező felületi jód azonos deszorpciós hőmérsékleten távozik a felületről ($T_p\sim 648\text{-}688\text{ K}$), amit annak tulajdonítunk, hogy kölcsönösen stabilizálják egymást egy felületi KI ionos forma kialakulása közben. A HREELS spektrumokon megjelenő ~ 375 és 650 cm^{-1} -es csúcsokat a KI

felületi fonon módusainak gerjesztéséhez rendeltük (Fuchs-Kliewer módus), melyek az UV-fénnyel besugárzott felületi rétegről készült felvételeken már 100 K-en megfigyelhetők, ami a K, I és a propil csoportok felületi diffúzióját követeli meg ilyen alacsony hőmérsékleten.

Publikációs lista

Írásos közlemények:

Az értekezés témájából megjelent közlemények: *Impakt Faktorok:*

1. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi :
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
Surf. Sci. **566-568** (2004) 1082-1086
IF: 2,168
2. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi:
Surface and subsurface oxidation of Mo₂C/Mo(100): Low-energy ion-scattering, auger electron, angle-resolved X-ray photoelectron, and massspectroscopy studies
J. Phys. Chem. B **109** (2005) 4638-4645
IF: 4,033
3. **A.P. Farkas**, Á. Koós, L. Bugyi and F. Solymosi
Effects of potassium on the reaction pathway of C₃H₇ species over Mo₂C/Mo (100)
Surf. Sci. **600** (2006) 2355-2363
IF: 1,78
4. **A.P. Farkas** and F. Solymosi
Adsorption and reactions of ethanol on Mo₂C/Mo(1 0 0)
Surf. Sci. **601** (2007) 193-200
IF: 1,78
5. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, Á. Koós, F. Solymosi
Effects of potassium on the reaction pathways of CH₂ fragment over Mo₂C/Mo(100)
Surf. Sci. Elfogadva, megjelenés alatt.
IF: 1,78

Egyéb írásos közlemények:

6. L. Óvári, J. Kiss, **A.P. Farkas**, F. Solymosi

Adsorption geometry of ethyl iodide on clean and oxygen covered Ru(001) surfaces:
LEIS, XPS and TPD study
Appl. Surf. Sci. **218** (2003) 329

IF: 1,284

7. Z. Kónya, I. Vesselényi, J. Kiss, **A. Farkas**, A. Oszkó and I. Kiricsi
XPS study of multiwall carbon nanotube synthesis on Ni-, V-, and Ni, V-ZSM-5
catalysts
Applied Catalysis A-Gen. **260** (2004) 55-61.

IF: 2,378

A közlemények összesített hatástényezője (impakt faktora-*IF*): **15,203**

(A közlésre elfogadott dolgozat impakt faktorát is magában foglaló, összesített érték.)

Konferencia előadások:

1. L. Óvári, J. Kiss, **A.P. Farkas**, F. Solymosi
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
22nd European Conference on Surface Science, Prága (Csehország) – 2003.
Szeptember 7-12.
2. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**
Mo₂C/Mo(100) és az oxigén kölcsönhatásának vizsgálata LEIS, AES és XPS
módszerekkel
Kémiai Előadói Napok (KEN), Szeged, 2003. Október 28.
3. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
The 8th International Symposium for students in chemistry
West University of Timisoara, Temesvár (Románia) 2003. November 6.
4. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, and F. Solymosi
The adsorption of oxygen on a carbidized Mo(100) surface: an XPS, AES, LEIS and
MS study
16th International Vacuum Congress, Velence (Olaszország), 2004.06.28-07.02.
5. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, and F. Solymosi
The oxidation of a Mo₂C/Mo(100) surface: XPS, AES, LEIS and MS study
10th Joint Vacuum Conference, Portoroz (Szlovénia) 2004.09.28-10.02.
6. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, F. Solymosi

The adsorption and reaction of methyl iodide with potassium promoted Mo₂C/Mo(100) surface

23rd European Conference on Surface Science, Berlin (Németország) 2005. szeptember 4-9.

7. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, Á. Koós and F. Solymosi

Effects of potassium on the reaction pathway of CH₂ and C₂H₅ fragments over Mo₂C/Mo(100), 24nd European Conference on Surface Science Paris (Franciaország) 2006. Szeptember 4-8.

8. **A. P. Farkas**, L. Deák, Á. Koós és F. Solymosi

A kálium hatása a CH₂, C₂H₅ és C₃H₇ fragmentek viselkedésére Mo₂C/Mo(100) felületen

Előadás és Ph. D. eredmények bemutatása

Felületkémiiai és Nanoszerkezeti MB ülése, MTA Székház Budapest, 2007. április 24.

Társszerzői/ első szerzői lemondó nyilatkozatok

Alulírott nyilatkozom, hogy Farkas Arnold Péter „A Mo₂C/Mo(100) rendszer oxidációjának és adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata foton-, elektron- és ion-spektroszkópiai módszerekkel” című Ph.D. értekezését ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Farkas Arnold Péter szerepe meghatározó fontosságú volt.

Szeged, 2007. március 30.

Dr. Solymosi Frigyes
témavezető

Dr. Kiss János
témavezető

Dr. Deák László

Dr. Óvári László

Koós Ákos