

# **Felületi formák és gázfázisú termékek a hangyasav katalitikus bomlásában**

*Ph. D. értekezés*

**Jaksáné Kecskés Tamara**

*témavezető*

**Dr. Kiss János**

tudományos tanácsadó

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kar  
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Szeged

2004

# TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. BEVEZETÉS</b> .....	<b>3</b>
Irodalomjegyzék (1.) .....	6
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS ÉS CÉLKITŰZÉS</b> .....	<b>7</b>
<b>2. 1. A HANGYASAV ADSZORPCIÓJA ÉS KÉMIAI SAJÁTSÁGAI OXIDOK ÉS         OXIDHORDOZÓS KATALIZÁTOROK FELÜLETÉN</b> .....	<b>7</b>
<b>2. 2. A FORMALDEHID KATALITIKUS SAJÁTSÁGAI</b> .....	<b>12</b>
<b>2. 3. CÉLKITŰZÉS</b> .....	<b>18</b>
Irodalomjegyzék (2.) .....	19
<b>3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK</b> .....	<b>21</b>
<b>3. 1. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT ANYAGOK</b> .....	<b>21</b>
<b>3. 2. A KÍSÉRLETI BERENDEZÉSEK</b> .....	<b>24</b>
Irodalomjegyzék (3.) .....	28
<b>4. AZ EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE, ÉRTELMEZÉSE</b> .....	<b>29</b>
<b>4. 1. A HCOOH KÖLCSÖNHATÁSA POLIKRISTÁLYOS TiO<sub>2</sub> ÉS FÉM/TiO<sub>2</sub>         KATALIZÁTOROKKAL</b> .....	<b>29</b>
4. 1. 1. Infravörös spektrometriai eredmények.....	29
4. 1. 1. 1. HCOOH adszorpció közben rögzített spektrumok.....	29
4. 1. 1. 2. IR spektroszkópiai bizonyítékok a felületen adszorbeált CH <sub>2</sub> O-ra.....	37
4. 1. 2. Tömegspektrometriás mérések .....	40
4. 1. 3. A HCOOH kölcsönhatása TiO <sub>2</sub> (110)-(1×1) és Rh/TiO <sub>2</sub> (110)-(1×1) felülettel .....	45
4. 1. 4. A kísérleti eredmények értékelése .....	50
<b>4. 2. A FORMALDEHID KÖLCSÖNHATÁSA POLIKRISTÁLYOS TiO<sub>2</sub> ÉS FÉM/TiO<sub>2</sub>         KATALIZÁTOROKKAL</b> .....	<b>60</b>
4. 2. 1. Infravörös spektrometriai eredmények.....	60
4. 2. 2. Tömegspektrometriás kísérletek .....	74
4. 2. 3. A kísérleti eredmények értékelése .....	78
Irodalomjegyzék (4.) .....	86
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS</b> .....	<b>87</b>
<b>6. SUMMARY</b> .....	<b>91</b>
<b>7. PUBLIKÁCIÓS LISTA</b> .....	<b>95</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b> .....	<b>99</b>

## 1. BEVEZETÉS

„Törvényen kívüli állapot”: ez annak a görög szónak az eredeti jelentése, amellyel először írta le Berzelius a katalízis jelenségét, ahol is szerinte a kémiai szabályok látszólag érvényüket veszítik. Pedig csupán új szabályok születéséről volt szó.

A katalízis még a mai napig sem teljesen megértett természeti jelenség. S bár már az ókorban is ismerték, de mibenlétét csak akkor ismerték fel igazán, amikor a XIX. század első felében a kémia tudománya egy bizonyos fejlettségi fokához ért. A számos fiziológiai és biológiai folyamaton kívül körébe tartoznak az emberi tevékenység útján megvalósított jelentős kémiai eljárások is. A katalízis tehát mindennapi életünkben meghatározó szerepet játszik. A jelenséget Berzelius 1836-ban határozta meg, annak nyomán, hogy egyes kémiai reakciók megvalósítása céljából ekkor már tudatosan alkalmaztak olyan anyagokat, amelyek e folyamatokban látszólag nem vettek részt, de nélkülük azok nem játszódtak le. Berzelius az ilyen anyagok hatását „katalitikus erőnek”, „az anyag affinitásának egy újfajta megnyilvánulásának” tulajdonította, a hatást kifejtő anyagokat pedig katalizátornak nevezte el. A katalízis fogalma azóta persze már jórészt tisztázódott. A katalízis tudományos alapjainak feltárása mindig is nagy kihívást jelentett a kutatók számára. Már az I. világháborút megelőzően is 3 Nobel-díjat ítéltek oda a jelenség értelmezésének területén elért eredményekért (van't Hoff, Ostwald és Sabatier)<sup>1</sup>, számuk pedig az új módszerek és lehetőségek megjelenésével a későbbiekben csak fokozódott (Haber, Nernst, Einstein, Ziegler és Natta, stb.)<sup>2</sup>. Az e tárgykörben megjelenő publikációk száma szintén rohamosan növekedett a múlt század közepe óta. A katalitikus kutatások jelentős szerepet játszottak a katalitikus iparágak

fejlődésében is. A katalitikus kőolaj-feldolgozás évi mértéke jelenleg meghaladja az 500 millió tonnát, a polipropilén és polisztirol katalitikus úton előállított alapanyagának mennyisége 1990-ben megközelítette a 10-20 millió, a metanolé a 20 millió tonnát. Szakértői becslések szerint a katalitikus folyamatok termékei a fejlett országokban a bruttó hazai termék 20-30%-ához járulnak hozzá<sup>3</sup>.

A heterogén katalitikus folyamatok még ma sem ismertek teljes részleteikben. A ma használt heterogén katalitikus eljárások döntő többsége szilárd anyagot használ katalizátorként. Így elterjedt a heterogén katalízis és a szilárd anyagok tanulmányozásának összekapcsolása, és jelentős mértékben bővültek a felületkémi és katalíziskutatások közötti kapcsolatok. Ezáltal vált lehetővé a heterogén katalitikus reakciók mechanizmusának alapos megismerése. A felületi szerkezetre vonatkozó ismeretek alkalmazásához nélkülözhetetlen az egyes katalitikus reakciók mechanizmusának teljes körű tisztázása, az adszorpció és a deszorpció, valamint a felületi képződmények között lejátszódó elemi reakciólépések sorozatának feltérképezése. A heterogén katalitikus folyamatok vizsgálata három szinten folyik<sup>4</sup>. A mechanikai stabilitás, az ideális alak, szemcseméret stb. kérdésre próbálnak főként választ keresni a makroszkópikus vizsgálatok. A kinetikai folyamatok alaposabb megismerése, a katalizátor összetétele, szerkezete és a katalitikus viselkedés közötti kapcsolatok felderítése a mezoszkópikus vizsgálatok célja. A legmélyebbre hatoló mikroszkópikus elemzések pedig az elemi lépések atomi szintű tanulmányozásával, a folyamatok modellezésével foglalkoznak. Ebben jelentett nagy segítséget a vákuumtechnika és a felületanalitikai módszerek megjelenése. A kísérleti módszerek fejlődése, az új eszközök és eljárások megjelenése, valamint a különböző módszerek összekapcsolása újabb és újabb – sok esetben váratlan – információkat szolgáltatnak egy adott katalitikus folyamatra. Ezek az információk finomíthatják, akár

módosíthatják is egyes katalitikus reakciók mechanizmusára vonatkozó elképzeléseket.

A  $C_1$  molekulák szilárd felületeken zajló viselkedésének és átalakulásának ismerete számos heterogén katalitikus folyamat mechanizmusának megértéséhez nyújt alapvetően fontos ismereteket, amelyek ipari vonatkozásban is jelentősek lehetnek. Ilyen értelemben a HCOOH mint próbamolekula is lényeges szerepet játszik a katalízis elemi reakciólépéseinek feltárásában. A hangyasav katalitikus bomlásának vizsgálata csaknem százéves múltra tekint vissza. Az azóta végzett kutatásokban kapott eredmények figyelembevételével ebben a munkában arra tettem kísérletet, hogy különböző módszerek összekapcsolásával új információkat nyerjek a hangyasav katalitikus bomlási mechanizmusához elsősorban polikristályos és kisebb mértékben spektroszkópiailag is jól jellemzett modell rendszereken.

## ***Irodalomjegyzék (1.)***

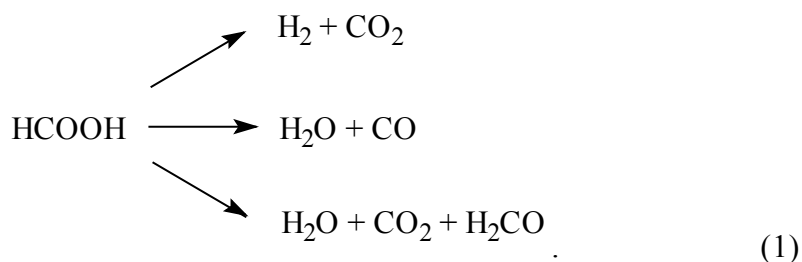
---

- <sup>1</sup> R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* Wiley, New York (1996).
- <sup>2</sup> A Nobel-díjasok kislexikona, Gondolat Kiadó, Budapest (1985).
- <sup>3</sup> Tétényi P., Lázár K., Paál Z., Simándi L., *Magyar Tudomány* **12** (2002).
- <sup>4</sup> J. W. Niemantsverdriet *Spectroscopy in Catalysis* VCH, Weinheim (1993).

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

### 2. 1. A HANGYASAV ADSZORPCIÓJA ÉS KÉMIAI SAJÁTSÁGAI OXIDOK ÉS OXIDHORDOZÓS KATALIZÁTOROK FELÜLETÉN

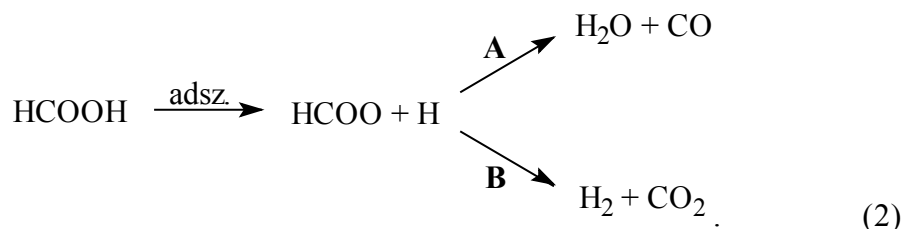
A hangyasav adszorpciója során képződött felületi formák fontos szerepet töltenek be számos heterogén katalitikus reakció mechanizmusában. A hangyasav bomlására irányuló kutatások különböző fém és oxid felületeken már a XX. század első évtizedében megkezdődtek<sup>5</sup>. A kutatók kísérleteikben ekkor elsősorban a katalizátorok szelektivitására összpontosítottak, vagyis arra, hogy a hangyasav bomlásakor az alábbi lehetőségek közül melyik reakció a kedvezményezett:



Ezt követően ennek a bomlásnak a segítségével próbálták meghatározni azokat a tényezőket, amelyek képesek lehetnek befolyásolni a fémek illetve fém-oxidok szelektivitását. Széleskörű kutatások irányultak a hangyasav katalitikus reakciómechanizmusának feltárására, valamint arra vonatkozóan is, hogy a felületi formiátok képződése a HCOOH-bomlás egy lehetséges köztiterméke<sup>6</sup>.

A hangyasav katalitikus reakcióival kapcsolatban 1962-ig megjelent adatokat Mars, Scholten és Zwietering gyűjtötte össze egy tanulmányban<sup>7</sup>. Ők arra a következtetésre jutottak, hogy a nagyon savas felületű szilárd anyagok kivételével –

amelyek úgy tűnik, protonátadással katalizálják a reakciót – a hangyasav adszorpciója során a következő mechanizmus alapján reagál a katalizátorok felületén:



A formiátionok képződését követően tehát dehidratációs (A) és/vagy dehidrogénezési reakció (B) játszódik le. A kezdeti kutatások alapján azt feltételezték, hogy a katalizátor határozza meg, melyik reakciót a kedvezményezett. Az akkor széles körben vizsgált oxidok közül a MgO és a ZnO elsősorban a dehidrogénezési folyamatban, az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a SiO<sub>2</sub> és a 3d oxidok pedig a dehidratációs reakcióban tűntek aktívabbnak<sup>2</sup>.

Később részletesebben is tanulmányozták a hangyasav és bomlástermékeinek viselkedését<sup>8,9,10</sup>, így az általunk vizsgált TiO<sub>2</sub>-on és TiO<sub>2</sub>-hordozós fémkatalizátorokon is. A TiO<sub>2</sub> felülettudományi kutatásai azt mutatják, hogy ez az oxidfelület különösen változatos tulajdonságokkal rendelkezik, amit a Ti kationok különböző oxidációs állapotai és eltérő koordinációs környezete magyarázhat; ezek megváltozása a felület reaktivására is hatással van. A hangyasav ezen katalizátorok felületén szobahőmérsékleten könnyen disszociál, ezzel felületi hidrogént és formiátionokat hoz létre<sup>11, 12</sup>. A formiát tovább bomlik különböző termékekre, amelyek közül a legjelentősebb a CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O és H<sub>2</sub>. Ezeket a termékeket figyelembe véve a hangyasav bomlását TiO<sub>2</sub> felületen is sokáig dehidratációs (CO-ot és vizet eredményező) és dehidrogénezési (CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub> képződéséhez vezető) folyamatokkal írták le<sup>2, 13, 14, 15, 16, 17</sup>. A vákuumtechnika és a felületvizsgálati



módszerek fejlődésével a polikristályos minták vizsgálata mellett előtérbe került az egykristályos  $\text{TiO}_2$  tanulmányozása is ebben a témában. A hangyasav bomlását részletesen vizsgálták  $\text{TiO}_2$  (110)<sup>10-12, 18, 19</sup>  $\text{TiO}_2$  (001)<sup>9, 13, 20, 21</sup> és  $\text{TiO}_2$  (100) felületen<sup>22</sup>. Dehidratációra és dehidrogénezésre utaló termékeket UHV és katalitikus körülmények között egyaránt kimutattak. A hangyasav katalitikus bomlásában nem mutatkozott különbség a rendezett, illetve az  $\text{Ar}^+$ -bombázással, részlegesen hőkezeléssel kialakított hibahelyekkel rendelkező felület között<sup>15</sup>. A fenti vizsgálatok alapján a dehidratációt egy 500 K feletti hőmérsékleten kedvezményezett unimolekuláris folyamattal értelmezték, amely két lépésből áll: unimolekuláris formiátbomlás és vízképzés<sup>11</sup>. A formiátcsoportok bomlása során eszerint C-H és C-O kötés szakad fel, amiből CO is képződik. Annak ellenére, hogy a  $\text{H}_2\text{O}$  és a CO deszorpciós csúcshőmérséklete sem az egykristályokon ( $T_p(\text{H}_2\text{O})=390$  K,  $T_p(\text{CO})=560$  K), sem pedig a polikristályos katalizátorokon ( $T_p(\text{H}_2\text{O})=390$  K,  $T_p(\text{CO})=520$  K)<sup>23</sup> végzett kísérletekben sem esett egybe, képződésüket mégis ugyanazon reakció lejátszódásával magyarázták. A dehidrogénezést 500 K alatti hőmérsékleten kedvezményezett bimolekuláris reakcióként írták le, amely egy formiát és egy hangyasav molekula között zajlott. Bár gázfázisú formaldehid képződését is kimutatták, jelenlétének okaival, további reakcióival nem foglalkoztak a továbbiakban. A megállapítások arra irányultak csupán, hogy  $\text{TiO}_2$  (001) felületen a hangyasav adszorpcióját követően kétféleképpen képződhet formaldehid attól függően, hogy a katalizátor redukált vagy oxidált volt. Redukált katalizátoron a hangyasav formaldehiddé redukálódik - amit a felületi Ti kationok oxidációja kísér -, teljesen oxidált felületen viszont két formiátion bimolekuláris összekapcsolódásával képződik a formaldehid<sup>16</sup>.

A fenti megállapítások azonban minden esetben nagyban függtek a reakció körülményeitől. Bebizonyították, hogy a víz és a szén-monoxid deszorpciója csakugyan nem egymással párhuzamos folyamat, vagyis az egyszerű unimolekuláris reakció kizárható.  $\text{TiO}_2$  (110) - (1×1) felületen 500 K felett csak a dehidratációs folyamatot tudták kimutatni, a dehidrogénezési folyamatra már nem volt bizonyíték<sup>24</sup>.

A heterogén katalízis területén végzett kutatások során már korán megállapították, hogy egyes katalizátorok hatásossága lényegesen megnövelhető azáltal, hogy azokat bizonyos nagy felületű szilárd anyagra (hordozóra) viszik rá<sup>25</sup>. A hordozóhatás értelmezésére irányuló vizsgálatok során kimutatták<sup>26</sup>, hogy a katalizátor és a hordozója között kölcsönhatás lép fel. Hordozós katalizátorokkal végzett kísérletekben az elsők között vizsgálták a HCOOH katalitikus bomlását félvezető oxidokra felvitt fémnikkel-katalizátoron. Kezdetben a gyengén *n*-vezető alumínium-oxidot<sup>27, 28</sup>, majd pedig a jobban vezető titán-dioxidot<sup>29, 30, 31</sup> alkalmazták hordozóként. A katalitikus reakciók mechanizmusának értelmezéséhez a fém-félvezető oxid érintkező zónájában fellépő elektromos jelenségeket vették alapul. Megállapítható, hogy az *n*-vezető oxidok kilépési munkája általában kisebb, mint a fémeké. Eszerint az elektronok áramlása a hordozóból a fém felé történik, és a hordozó vezetőképességének növelése megnöveli a fémbe átlépett elektronok számát, míg az elektronkoncentráció csökkentése csökkenti számukat. A számos oxidon modellreakcióként vizsgált HCOOH bomlásáról megállapították<sup>32</sup>, hogy a donátreakciók csoportjába tartozik, amelynek során pozitív ion adszorpciója játszódik le a sebesség-meghatározó lépésben. A reakció tehát azokon a katalizátorokon zajlik le kis aktiválási energiával, amelynek Fermi-szintje alacsony. Az elmélet szerint a hangyasav egyik elektronjának a fém felületére történő átcusúsása, a kemisorpció

kötések és az átmeneti állapot képződése egyértelműen könnyebben megy végbe, ha az oxidhordozóról a fémre átmenő elektronok száma csekély.

A  $\text{TiO}_2$ -on növesztett fémek módosító hatása mostanában is nagy figyelmet kap, a fém-oxid kölcsönhatás egyre inkább előtérbe kerül a heterogén katalízis alapkutatósaiban. A VIII. főcsoport fémjei (Pt, Pd, Rh) és a  $\text{TiO}_2$  között erős fém-oxid kölcsönhatás mutatható ki. Ha a fent említett  $\text{TiO}_2$  (110)-(1×1) felületen például Pd-nanorészecskék kialakulását idézték elő, a dehidrogénezési reakció már kb. 350 K hőmérsékleten is lejátszódott<sup>20</sup>. Pd/ $\text{TiO}_2$  (110) felületen<sup>33</sup> Pd-hoz kötődő CO formákat is azonosítottak a felületi formiátcsoportokon kívül. Azt is megállapították továbbá, hogy a felület oxigén-hiányhelyei is döntő szerepet játszhatnak a bomlási folyamatban. A hangyasav bomlását tehát nem lehet csupán dehidratációs és dehidrogénezési folyamatokkal leírni. Ehelyett egyre inkább erősödik az az elképzelés, miszerint a  $\text{HCOOH}$  bomlása egy összetett kémiai folyamat, ami  $\text{H}_2\text{O}$  képződésével és oxigén-hiányhelyek kialakulásával jár (a  $\text{HCOOH}$  protonja reakcióba lép a rácsoxigénnel). A formiátionok ezt követő reakciója a kialakult oxigén-hiányhelyekkel több bomlási terméket eredményez, köztük a formaldehidet is<sup>34, 18</sup>. Ezután gyors oxigéncsere valósulhat meg a formiát bomlása során a felület és a  $\text{HCOO}_{(a)}$  között. A formiátionok és az oxigén-hiányhelyek kölcsönhatásából képződött formaldehid kialakulására a katalizátor előkezelésétől függően két lehetőséget állapítottak meg. Az egyik reakcióút az, hogy redukált felületen a hangyasav formaldehiddé redukálódik, amit a felületi Ti kationok oxidációja kísér. A másik formaldehid képződéshez vezető reakció teljesen oxidált felületeken zajlik, amely két – a  $\text{HCOOH}$  disszociatív adszorpciójából keletkező – formiát bimolekuláris összekapcsolódásából áll<sup>16</sup>.

## 2. 2. A FORMALDEHID KATALITIKUS SAJÁTSÁGAI

Bár a hangyasav viszonylag egyszerű molekulának mondható (a legegyszerűbb karbonsav), adszorpciója és katalitikus viselkedése mégis összetettebbnek tűnik, mint korábban gondolták. A belőle képződő - általunk is detektált - formaldehid pedig szintén a szerves katalitikus reakciók egyik legfontosabb vegyületének számít, ez az egyik legáltalánosabban használt aldehid. Elméleti jelentőségét növeli, hogy számos katalitikus reakció mechanizmusában fontos szerepet tulajdonítanak a formaldehidnek: a metanol oxidációjában termékként<sup>35</sup> és köztitermékként<sup>36</sup> egyaránt szerepelhet, és általában úgy vélik, hogy ez a kulcsköztitermék a metanol dehidrogénezésében<sup>37</sup>, a metanol szintézisében<sup>38</sup>, nagyobb szénatomszámú alkoholok katalitikus előállításában<sup>39</sup> és a Fischer-Tropsch szintézisben<sup>40</sup> is.

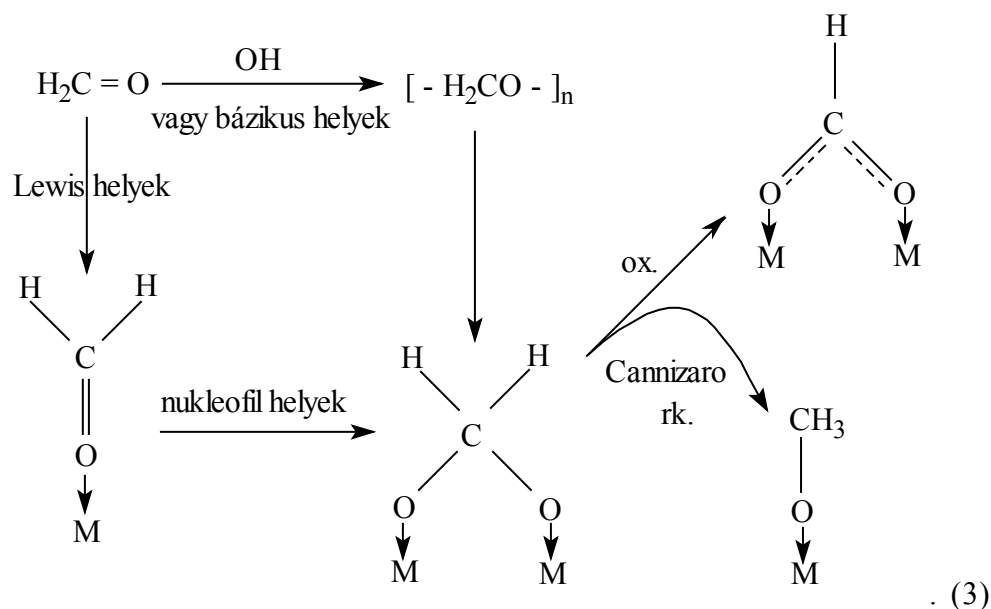
A formaldehid adszorpcióját és reakcióját tanulmányozták fém<sup>41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50</sup> és fém-oxid egykristályok felületén ( $\text{ZnO}_2$ <sup>51, 52, 53</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>54, 55</sup>), valamint számos fém-oxid pormintán ( $\text{ZrO}_2$ <sup>56</sup>,  $\text{ThO}_2$ <sup>52</sup>,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ <sup>37</sup> és  $\text{CeO}_2$ <sup>57</sup>).

A fémfelületeken végzett kísérletek elsősorban az adszorbeált formaldehid molekula természetére összpontosítottak inkább. A vizsgálatok alapján a molekulárisan adszorbeálódó formaldehidet két különböző adszorpciós állapottal jellemezték aszerint, hogy a felületen mely atomjain keresztül kötődik meg:  $\eta^2$  (C, O) (dihapto) és  $\eta^1$  (O) állapotú formaldehid. Tiszta Ru (001) felületen a  $\eta^2$ -formaldehid forma valósult meg az adszorpció során, az oxigéntartalmú mintán viszont csak  $\eta^1$ -formaldehid kialakulását észlelték<sup>37</sup>. A tiszta Pd (111) felületén kapott eredmények azt sugallják, hogy a  $\eta^2$ -formaldehid forma kialakulása vagy a  $\text{CH}_2\text{O}$  adszorpcióján vagy metanol dehidrogénezésén keresztül valósulhat meg. Oxigéntartalmú

palládiumon<sup>38, 39</sup> és ródiumon<sup>40</sup>  $\eta^1$ -formaldehid képződését mutatták ki ezen reakciók következtében. Króm és krómoxid katalizátorokon végzett kutatások során szintén azt tapasztalták, hogy a formaldehid az oxidhoz  $\eta^1$ -formában, a fémhez pedig (dihapto) konfigurációban kötődik. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a fémhez kötött formaldehid elbomolhat, de a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -hoz kötődő nem bomlik. Bizonyítékokat találtak azonban a  $\eta^1$ -formaldehid felületi formiátiónná történő oxidációjára számos oxigéntartalmú fémen ( $\text{Cu}^{41}$ ,  $\text{Ag}^{42}$ ,  $\text{Au}^{43}$ ,  $\text{Pd}^{44, 45}$  és  $\text{Rh}^{46}$ ) is.

Az oxidok természetétől, az előkezelések körülményeitől és a reakció hőmérsékletétől függően különböző köztitermékeket írtak le. A polikristályos oxidok vizsgálata során azt állapították meg  $\text{ZrO}_2$  és  $\text{ThO}_2$  esetében<sup>52</sup>, hogy a formaldehid adszorpciójának 200-250 K között a dioximetilén (DOM) az elsődleges terméke, szobahőmérsékleten viszont formiát- és metoxicsoportok alakulnak ki a felületen.  $\text{CeO}_2$ <sup>53</sup> katalizátoron a dioximetilén formiáttal együtt képződik a formaldehid szobahőmérsékletű adszorpcióját követően. Ha a mintát 373 K-re fűtötték, azt tapasztalták, hogy a dioximetilén szinte teljesen eltűnt, a metoxi vegyületek viszont megjelentek<sup>53</sup>. Ezenkívül a polikristályos  $\text{CeO}_2$ -nak az adszorpciót megelőző részleges redukciója<sup>53</sup> határozottan fokozta mind a dioximetilén, mind pedig a metoxicsoportok képződését. Így elmondhatjuk, hogy vannak általánosan elfogadott jelenségek ezeken a felületeken. A formaldehid reakciói közé tartozik az oxidációja (felületi formiátiónt létrehozva:  $\text{HCOO}_{(a)}$ ), a Cannizzaro-típusú diszproporcionálódása (felületi formiát és metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}_{(a)}$ ) létrejöttét eredményezve), és valószínűleg a dioximetilén molekulák ( $\text{H}_2\text{COO}_{(a)}$ ) kialakulása is, amelyek a felszíni oxigén atomoknak a karbonilcsoport szénjére irányuló nukleofil támadása által képződnek. Számos polikristályos ionos oxid felületén ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  és  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a formaldehid adszorpciója és átalakulási

folyamatai egy többnyire általános sémát követnek, amit az alábbiak szerint foglalhatunk össze:



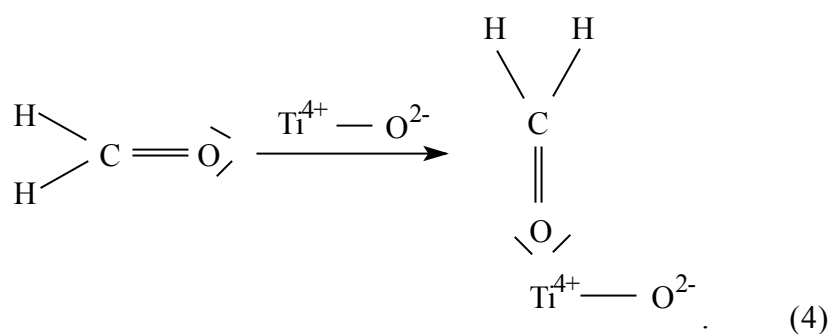
Ez a séma is mutatja a formaldehid adszorbeált formáinak lényeges szerepét mind a metanol oxidációjában, mind pedig a CO hidrogéneződésében oxid felületeken vagy olyan katalizátorokon, ahol a hordozó oxid meghatározó szerepű lehet.

A polikristályos  $\text{TiO}_2$  mintákon végzett kísérletek a formaldehid adszorpciójára vonatkozóan eltérő eredményeket és következtetéseket adtak, az erre a témára irányuló tanulmányok nincsenek egymással összhangban. Kimutatták, hogy a formaldehid felületi formiáttá oxidálódik rutilon 373 K-en, és hogy a formiát molekulák 573 K alatt elbomlanak újra formaldehidet képezve<sup>58</sup>. Mások azt írták le, hogy a formaldehid  $\text{TiO}_2$ -on 550 K-en metil-formiáttá alakul Tischenko reakción keresztül<sup>59</sup>, miközben dioximetilén kialakulása, formiát- és metoxicsoportok voltak megfigyelhetők<sup>60</sup> a formaldehid  $\text{TiO}_2$ -on (anatáz) történt adszorpcióját követően 300 K-en. Azt is megállapították<sup>52</sup>, hogy 200-250 K között a meghatározó termékek a dioximetilén és a polioximetilén (POM, paraformaldehid), és hogy a formaldehid

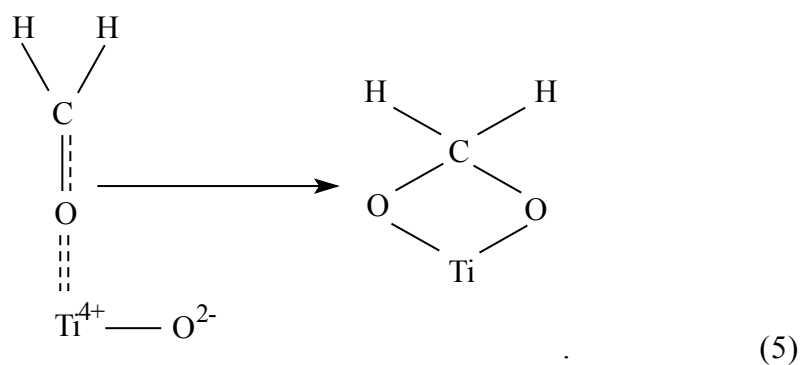
metoxivá valamint formiáttá alakul át Cannizzaro-reakción keresztül szobahőmérsékleten, amelyek mintegy 370 K-ig stabilisak maradnak a felületen.

A  $\text{TiO}_2$  (001) egykristály felületeken végzett kísérletekből<sup>61</sup> az derül ki a formaldehid adszorpciójával és reakciójával kapcsolatban, hogy a felületi kationok oxidációs állapota döntő szerepet játszik a különböző felületi termékek és a gázfázisú anyagok kialakulásában. Az elvégzett kísérletek alapján redukált felületekre vonatkozóan azt tapasztalták, hogy a formaldehid adszorpciója során metanollá redukálódik. A szobahőmérsékletű formaldehid-adszorpciót követő TPD mérések két deszorpciós csúcsot adtak: 370 és 550 K-nél. A formaldehid adszorpcióját követően a legfontosabb adszorbeált forma a metoxi volt. A redukált felület az adszorbeált formaldehid egy részét elbontja, aminek során adszorbeált hidrogén ( $\text{H}_{(a)}$ ), rácsoxigén és felszíni szén ( $\text{C}_{(a)}$ ) keletkezik. Ezt igazolta a  $\text{CH}_2\text{O}$  adszorpciója során tapasztalható  $\text{Ti}^{4+}$ -ionok jelintenzitásának ( $\text{Ti}(2p_{3/2})$ ) növekedése, valamint az ezt követő TPD mérésekben észlelhető  $\text{CO}$  és  $\text{CO}_2$  képződése a felületi szén oxidációjának következtében. Az oxidált  $\text{TiO}_2$  (001) felület – amelynek minden Ti kationja +4-es oxidációs állapotú – stabilizálja a formaldehidet, magasabb hőmérsékleten következik csak be a metanolképződés, és felelős a metoxi és formiátcsoportok egyidejű keletkezéséért is. Ha ezt az oxidált felületet előzőleg 700 K fölé fűtötték, megnövekedett a metanol/formaldehid deszorpciós csúcsarány.

Általánosságban elmondható, hogy a formaldehid  $\text{TiO}_2$ -on 200 K-en vagy ezalatti hőmérsékleten molekulárisan adszorbeálódik, és egy része bomlás nélkül deszorbeálódik a felületről 270 K-en. A molekulárisan adszorbeált  $\text{CH}_2\text{O}$  (mint az aldehidek általában) legvalószínűbben a Lewis-savhelyekre koordinálódik; ebben az esetben ez a  $\text{Ti}^{4+}$ -ionokon a karbonilcsoport oxigénjének nemkötő elektronpárjainak donációján keresztül valósul meg<sup>4, 56</sup> a következőképpen:



TiO<sub>2</sub> (001) felületen a formaldehid η<sup>1</sup>-konfigurációban adszorbeálódik legvalószínűbben. Az adszorpció következtében a karbonil szénje elektrofilebb állapotba kerül, s ezáltal kedvezményezetté válik egy nukleofil felületi oxigénion támadása, amelynek során dioximetilén keletkezik:



Ami a többi oxidot illeti, ugyancsak dioximetilént mutattak ki formaldehid adszorpcióját követően TiO<sub>2</sub> (anatáz)<sup>56</sup>, ThO<sub>2</sub><sup>56</sup> és CeO<sub>2</sub><sup>53</sup> felületen FTIR-val, valamint ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-en is FTIR-val és chemical trapping módszerrel is<sup>37</sup>. A dioximetilén képződése a karbonilcsoport szénjének nagy elektrofilitásának következményének tekinthető<sup>19</sup>, és a formaldehid felületi kation-anion helypárokkal történő reakciója révén valósul meg.



A leírt következtetésekhez leginkább jól rendezett TiO<sub>2</sub> egykristály felületeken végzett kísérletek alapján jutottak, csupán elvétve találtunk hasonló kutatásokat és eredményeket polikristályos TiO<sub>2</sub> mintákon.

### 2. 3. CÉLKITŰZÉS

Ebben a munkában a hangyasav adszorpciójának vizsgálatát tűztük ki elsődleges célul különböző módon előkezelt  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Rh/TiO}_2$  és  $\text{Au/TiO}_2$  pormintákon,  $\text{TiO}_2$  egykristályon, valamint az erre párologtatott Rh-on. A felületen kialakuló formák követésére FTIR spektrométert használtunk, a gázfázisban végbemenő változásokat pedig tömegspektrométerrel követtük. A kapott adatok alapján különleges figyelmet fordítottunk a dehidratációs illetve dehidrogénezési folyamatok, valamint a formaldehid képződése közötti lehetséges kapcsolatnak. Indokoltnak éreztük megvizsgálni a formaldehid adszorpcióját és reakcióját  $\text{TiO}_2$  és fém/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron.

## Irodalomjegyzék (2.)

---

- <sup>5</sup> A. Mailhe, P. Sabatier, *C. R. Acad. Sci.*, Paris **152** (1911) 1212.
- <sup>6</sup> J. M. Trillo, G. Munuera, J. M. Criado, *Catal. Rev.* **7** (1972) 51.
- <sup>7</sup> P. Mars, J. J. F. Scolten, P. Zwieterig, *Advan. Catal.* **14** (1963) 35.
- <sup>8</sup> G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Catal.* **66** (1980) 155.
- <sup>9</sup> Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* **63** (1967) 3081.
- <sup>10</sup> Y. Amenomiya, *J. Catal.* **57** (1979) 64.
- <sup>11</sup> G. Munuera, *J. Catal.* **18** (1970) 19.
- <sup>12</sup> R. P. Groff, W. H. Manogue, *J. Catal.* **79** (1983) 462.
- <sup>13</sup> K. S. Kim, M. A. Barteau, *Langmuir* **6** (1990) 1485.
- <sup>14</sup> H. Onishi, T. Aruga, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 10460.
- <sup>15</sup> H. Onishi, T. Aruga, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **146** (1994) 557.
- <sup>16</sup> H. Onishi, Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.* **226** (1994) 111.
- <sup>17</sup> K. S. Kim, M. A. Barteau, *Langmuir* **4** (1988) 945.
- <sup>18</sup> H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **193** (1988) 33.
- <sup>19</sup> Y. Yamaguchi, H. Onishi, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 1663.
- <sup>20</sup> H. Idriss, V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **348** (1996) 39.
- <sup>21</sup> D. H. Kim, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 479.
- <sup>22</sup> M. A. Henderson, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 15253.
- <sup>23</sup> A. Zecchina, S. Coliccia, C. Morterra, *Appl. Spectrosc. Rev.* **21** (1985) 259.
- <sup>24</sup> M. Bowker, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, *Surf. Sci.* **511** (2002) 435.
- <sup>25</sup> Bakos M., Batta I., Fejes P., Holly S., Ibrányiné Árkosi K., Kalló D., Király J., Ladik J., Nagy F., Petró J., Radics L., Sasvári K., Solymosi F., *Kontakt katalízis*, Akadémiai kiadó, Budapest (1966).
- <sup>26</sup> M. E. Adadurov, *Zsurn. Fiz. Him. Sz. Sz. R.* **12** (1938) 445; uo. **5**, 136 (1934) 1139.
- <sup>27</sup> G.-M. Schwab, J. Block, W. Müller, D. Schultze, *Naturwiss* **44** (1957) 582.
- <sup>28</sup> G.-M. Schwab, J. Block, D. Schultze, *Angew. Chem.* **71** (1958) 101.
- <sup>29</sup> Z. G. Szabó, F. Solymosi, *Actes du II. Congres International de Catalyse*, Paris (1960) 1627.
- <sup>30</sup> F. Solymosi, Z. Szabó, *Magy. Kém. F.* **66** (1960) 289.
- <sup>31</sup> Z. Szabó, F. Solymosi, L. Egri, *Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* **18** (1962) 447.
- <sup>32</sup> G.-M. Schwab, *Trans. Farad. Soc.* **42** (1946) 689.  
G.-M. Schwab, S. J. Pematjoglou, *Phys. And Colloid Chem.* **52** (1948) 1046.  
G.-M. Schwab, *Disc. Farad. Soc.* **No. 8** (1950) 166.
- <sup>33</sup> Z. Chang, G. Thornton, *Surf. Sci.* **459** (2000) 303.
- <sup>34</sup> M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 221.
- <sup>35</sup> J. F. Le Page: *Catalyse de Contact*, Technip, Paris (1978) 385.
- <sup>36</sup> P. Forzatti, E. Tronconi, G. Busca, P. Tittarelli, *Catal. Today* **1** (1987) 209.

- 
- <sup>37</sup> N. W. Cant, S. P. Tonner, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, *J. Catal.* **91** (1985) 197.
- <sup>38</sup> K. Klier, *Adv. Catal.* **31** (1982) 243.
- <sup>39</sup> T. Mazanec, *J. Catal.* **98** (1986) 115.
- <sup>40</sup> P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Adv. Catal.* **30** (1981) 165.
- <sup>41</sup> H. Idriss, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kinnemann, A. Vallet, C. Chauvin, J. C. Lavalley, P. Chaumette, *J. Mol. Catal.* **42** (1987) 205.
- <sup>42</sup> J. L. Davies, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **235** (1990) 235.
- <sup>43</sup> C. Houtman, M. A. Barteau, *Langmuir* **6** (1990) 1558.
- <sup>44</sup> C. J. Machiels, W. H. Cheng, U. Chowdhry, W. E. Farneth, F. Hong, E. M. McCarron, A.W. Sleight, *Appl. Catal.* **25** (1986) 249.
- <sup>45</sup> I. E. Wachs, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **84** (1979) 375.
- <sup>46</sup> M. A. Barteau, M. Bowker, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **94** (1980) 303.
- <sup>47</sup> D. A. Outka, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **179** (1987) 361.
- <sup>48</sup> J. M. Saleh, S. M. Hussian, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82** (1986) 2221.
- <sup>49</sup> J. L. Davies: *PhD Dissertation*, University of Delaware, 1988.
- <sup>50</sup> C. Houtman, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **248** (1991) 57.
- <sup>51</sup> S. Akhter, W. H. Cheng, K. Lui, H. H. Kung, *J. Catal.* **85** (1984) 437.
- <sup>52</sup> J. M. Vohs, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **176** (1986) 91.
- <sup>53</sup> J. A. Rodriguez, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **197** (1988) 567.
- <sup>54</sup> X. D. Peng, M. A. Barteau, *Langmuir* **5** (1989) 1051.
- <sup>55</sup> C. Egawa, I. Doi, S. Naito, K. Tamaru, *Surf. Sci.* **176** (1986) 491.
- <sup>56</sup> G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5197.
- <sup>57</sup> C. Li, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.* **125** (1990) 445.
- <sup>58</sup> R.P. Groff, W. H. Manogue, *J. Catal.* **79** (1983) 462.
- <sup>59</sup> M. Ai, *J. Catal.* **83** (1983) 141.
- <sup>60</sup> J. C. Lavalley, J. Lamotte, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1006.
- <sup>61</sup> H. Idriss, K. S. Kim, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **262** (1992) 113.

### 3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

#### 3.1. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT ANYAGOK

A hangyasav adszorpcióját és reakcióit  $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1), Rh/ $\text{TiO}_2$ (110), polikristályos  $\text{TiO}_2$ , valamint ez utóbbiból létrehozott különböző fém-oxidok felületén vizsgáltuk. A polikristályos  $\text{TiO}_2$  Degussa típusú oxid volt (P25, 50 m<sup>2</sup>/g). Az 1 és 5 tömegszázalékos Rh/ $\text{TiO}_2$  katalizátort a  $\text{TiO}_2$   $\text{RhCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey) vizes oldatával történő impregnálással állítottuk elő, az 1% és 5% Pt/ $\text{TiO}_2$  készítéséhez pedig a  $\text{TiO}_2$ -ot  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  vizes oldatával impregnáltuk. Az impregnált pormintákat 383 K-en szárítottuk 3 órán keresztül. Az Au/ $\text{TiO}_2$  katalizátorok (az Au-tartalom szintén 1 és 5 tömegszázalék) előállításához  $\text{HAuCl}_4\cdot\text{aq}$ -ot (p.a. 49% Au, Fluka AG) oldottunk fel háromszor desztillált vízben, majd miután a vizes oldat pH értékét 1 M NaOH oldat hozzáadásával 7,5-re beállítottuk, 343 K-en folyamatos keverés közben az oldatba adagoltuk az oxidhordozót.

A porkatalizátort egy Ta-hálóba préseltük (30  $\times$  10 nm, 5 mg/cm<sup>2</sup>). Ezt a mintát egy nagyvákuum- (HV) kamrában használatos manipulátor végére rögzítettük. A mintát közvetlenül fűtöttük, aktuális hőmérsékletét pedig egy NiCr-Ni termoelemmel mértük, amelyet ponthegesztéssel a háléhoz rögzítettünk. A minta előkezelését rozsdamentes acélból készült HV-IR cellában végeztük (háttérnyomás: 1,33  $\times 10^{-5}$  Pa) a következőképpen: a) felfűtöttük 573 K-re Pa  $\text{O}_2$ -ben (133 Pa), és ezen a hőmérsékleten tartottuk oxigénben egy óráig; vagy b) felfűtöttük 573 K-re  $\text{H}_2$ -ben (133 Pa), és ezen a hőmérsékleten tartottuk hidrogénben egy óráig. Az a) és b)

lépéseket 30 perces leszívás követte ugyanazon a hőmérsékleten, végezetül pedig lehűtöttük a mintát a kísérlet hőmérsékletére.

A Rh és a Pt százalékos hozzáférhetőségét (diszperzitását) 298 K-es H<sub>2</sub>-adszorpcióval a dinamikus impulzus módszer segítségével<sup>62</sup>, míg az Au diszperzitását CO szintén szobahőmérsékleten végzett adszorpciójával határoztuk meg<sup>63</sup>. A meghatározott diszperzitás-értékeket, valamint az ezekből számolt átlagos részecskeméreteket az 1. táblázatban gyűjtöttük össze. A részecskeméret kiszámítására a következő képletet használtuk<sup>64, 65</sup>:

$$l = \frac{5}{S \times d} \times 10000, \text{ ahol}$$

$l$  = átlagos részecskeméret Å-ben kifejezve;

$s$  = az 1 g fémre vonatkoztatott fémfelület ( $\text{m}^2_{\text{fém}}/\text{g}_{\text{fém}}$ )

$d$  = a fém sűrűsége

Az 1 g fémre vonatkoztatott fémfelületet az

$$S = 6,023 \times \frac{f \times D}{M} \times 1000 \quad \text{képlet alapján számítottuk, ahol}$$

$D$  = diszperzitás

$f$  = 1 db fématom helyigénye (Å<sup>2</sup>-ben)

$M$  = fém atomsúlya

	<b>Rh/TiO<sub>2</sub><sup>66</sup></b>		<b>Pt/TiO<sub>2</sub></b>		<b>Au/TiO<sub>2</sub><sup>67</sup></b>	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%
A fém %-os hozzáférhetősége	30	27	29	27	46	7
Átlagos részecskeméret <sup>3, 4</sup>	2,88 nm	3,2 nm	3,1 nm	3,3 nm	1,96 nm	12,9 nm

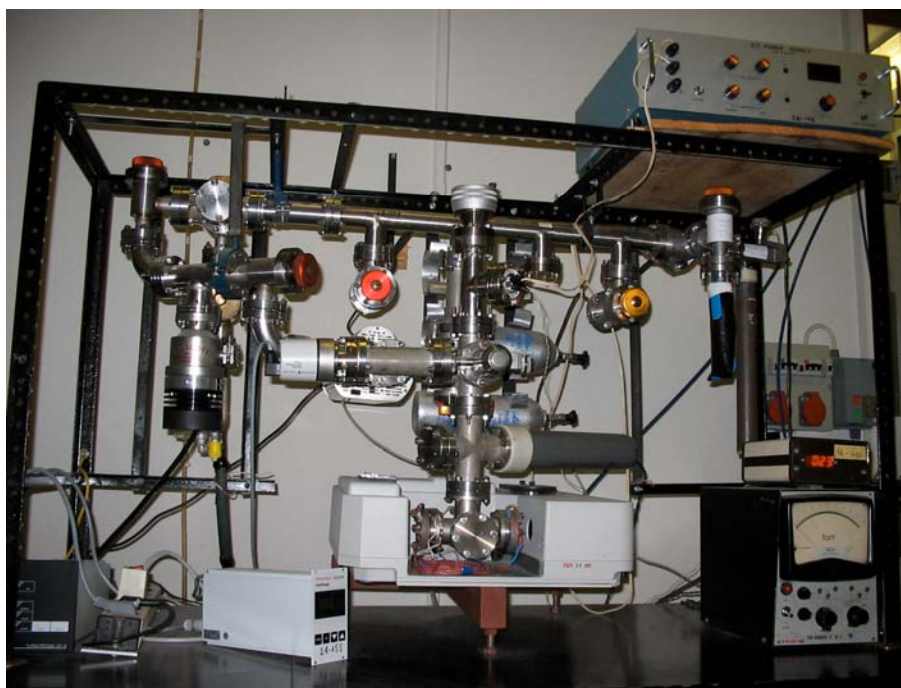
1. táblázat: A Rh, Pt és Au diszperzitása és átlagos részecskemérete TiO<sub>2</sub>-on 1 és 5 tömegszázalékos fém/oxid összetétel esetén.

A TiO<sub>2</sub> (110) egykristály (Crystal Tec.) előkezelését néhány óráig tartó 800 K-es fűtéssel kezdtük ultranagy vákuum (UHV) körülmények között. A felületet a továbbiakban a következő tisztítási folyamattal készítettük elő a mérésekre: a mintát először szobahőmérsékleten bombáztuk Ar<sup>+</sup>-ionokkal (30 perc, 1,5 KeV), majd felfűtöttük 900 K-re, ahol további 30 percig folytattuk az Ar<sup>+</sup>-bombázást, végezetül pedig oxigénben lehűtöttük. Ez az eljárás tiszta, pásztázó alagútmikroszkópiai (STM) felvételek segítségével ellenőrzött (1×1)-es elrendezésű TiO<sub>2</sub> (110) felületet biztosított számunkra. A Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátort az egykristályra irányuló fém párologtatással hoztuk létre, amelynek Rh-tartalmát a felületről készített Auger-spektrumok alapján határoztuk meg: kísérleteinkben a Rh-nanorészecskék közelítőleg monoréteget alakítanak ki a felületen.

A hangyasav 99,9 % tisztaságú Merck készítmény volt, amelynek további tisztítását folyékony nitrogén segítségével végeztük fagyasztás-szívatas-olvasztás ciklusokkal. A formaldehidet paraformaldehid (Reanal) termikus bontásával állítottuk elő 453-473 K hőmérséklettartományban.

### 3. 2. A KÍSÉRLETI BERENDEZÉSEK

A porkatalizátorra vonatkozó kísérleteket az 1. ábrán látható HV-készülékben végeztük. A  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa háttérnyomást egy turbomolekuláris és egy rotációs pumpa segítségével alakítottuk ki. Az infravörös spektrumokat Genesis (Mattson) FTIR spektrométerrel rögzítettük  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  felbontóképességet alkalmazva. Egy spektrumot a teljes tartomány ( $4000\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ ) 136-szoros felvételével nyertünk. A teljes optikai út öblítését egy Balston 75-62 FTIR Purge Gas Generator készülék által előállított  $\text{CO}_2$ -és  $\text{H}_2\text{O}$ -mentes levegővel oldottuk meg. A mintánkról gáz jelenlétében rögzített spektrumból mind az előkezelt mintáról felvett (háttér) spektrumot, mind pedig az aktuális gázspektrumot kivontuk. A kivonások mindegyike torzításmentesen történt ( $f=1,000$ ).



1. ábra: Rozsdamentes acélból készült HV-kamra FTIR és MS készülékkal.



A tömegspektrometriás (MS) analízist egy Balzers Q-200 készülék tette lehetővé, amelynek mérőfeje előtti teret folyamatosan szívattuk. Ez a tér egy finombeeresztő szelepen keresztül állt összeköttetésben az HV-IR cellával. Az MS mérőfeje körül a tömegspektrometriás adatok gyűjtésekor  $6,66 \times 10^{-4}$  Pa volt a nyomás, amit az IR cellában lévő nyomásból a finombeeresztő szelep ellenőrzött mértékű kinyitásával állítottunk elő. A hangyasav és a formaldehid, valamint a lehetséges bomlástermékek különböző molekulatöredékeinek intenzitás-változását követtük a tömegspektrométerrel. Minden kísérletben egyidejűleg 16 tömegszám intenzitás-változását rögzítettük. Egy algoritmus segítségével a kapott tömegszámokhoz tartozó intenzitásokból – a molekulatöredékek hozzájárulásának mértékét figyelembe véve – kiszámolhattuk azt, hogy melyik tömegszám milyen intenzitása rendelhető kizárólagosan egy adott molekulához. A fragmentek hozzájárulásának mértékét a molekulára jellemző fragmentek intenzitás-arányainak alapján számoltuk. Megjegyezzük, hogy a rendszerünkben meghatározott intenzitás-arányok nem különböznek jelentős mértékben az irodalmi adatoktól.

Egy adott időpillanatban az adott molekulára jellemző intenzitást a következőképpen számoltuk ki:

$$X_1 (\text{Hidrogén}) = \text{amu}2$$

$$X_2 (\text{Formaldehid}) = \text{amu}30 \times 1,72$$

$$X_3 (\text{Hangyasav}) = \text{amu}29 - (\text{amu}30 \times 1,72)$$

$$X_4 (\text{Etilén}) = \text{amu}27 \times 1,543$$

$$X_5 (\text{Víz}) = \text{amu}18 - (0,172 \times X_3)$$

$$X_6 (\text{Szén-dioxid}) = \text{amu}44 - (0,1 \times X_3)$$

$$X_7 (\text{Metán}) = \text{amu}16 - (0,114 \times \text{amu}32) - (0,085 \times X_6) - (0,052 \times X_3)$$

$$X_8 \text{ (Szén-monoxid)} = \text{amu28} - (1,54 \times \text{amu27}) - (0,244 \times X_2) - (0,114 \times X_6) - 13,9 \times (\text{amu14} - 0,156 \times X_7),$$

ahol amu2, amu30, stb. az adott tömegszámú fragment általunk mért intenzitásértékét jelöli.

Méréseinket  $\text{TiO}_2$  (110) katalizátoron egy rozsdamentes acélból készült UHV-kamrában (2. ábra) végeztük, amelyben az alacsony nyomás  $2 \times 10^{-7}$  Pa volt. Ezt a nyomást rotációs, turbomolekuláris, illetve iongetter szivattyúk segítségével tartottuk fenn.



2. ábra: Rozsdamentes acélból készült UHV-kamra AES-,MS-, RAIRS analízátorral, ionágyúval és fém párologatóval.

A kamrában elhelyezkedő hengertükör analízátorral (Physical Electronics, CMA) Auger-spektrumokat vettünk fel, amely alapján a  $\text{TiO}_2$  tisztaságát tudtuk ellenőrizni, illetve ennek segítségével tudtunk fém/ $\text{TiO}_2$  katalizátor esetében a fém/Ti arányt számolni. A Rh/ $\text{TiO}_2$  modell katalizátort a  $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) felületre irányuló Rh-párologtatással hoztuk létre egy Oxford Applied Research fém párologtató alkalmazásával. A minta fűtését egy mögötte elhelyezkedő, Ta-fűtőszálakra hegesztett W-szállal oldottuk meg, aktuális hőmérsékletét pedig a széléhez ragasztott termoelemmel tudtuk mérni. A készülék egy elkülönített részében elhelyezkedő Fourier-transzformációs infravörös spektrométer (UNICAM; Mattson Research Series) a reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópiai (RAIRS) felvételeket tette lehetővé. Az optikai rendszert – a nagyobb felületi érzékenység biztosításának érdekében – úgy tájoltuk, hogy az infranyaláb beesési és visszaverődési szöge a minta síkjához képest 5-6° legyen. Az IR spektrumok detektálása Hg-Cd-Te (MCT) típusú félvezető detektorral történt. A spektrumokat (4000-900 $\text{cm}^{-1}$ ) különböző hőmérsékleten 500 ismétlési szám és 2-4  $\text{cm}^{-1}$  felbontóképesség alkalmazásával vettük fel.

### ***Irodalomjegyzék (3.)***

---

- <sup>62</sup> F. Solymosi, I. Tombácz, M. Kocsis, *J. Catal.* **75** (1982) 78.
- <sup>63</sup> G. Shastri, A. K. Datye, Y. Schwank, *J. Catal.* **87** (1994) 265.
- <sup>64</sup> T. E. White, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **117** (1973) 8.
- <sup>65</sup> J. Sárkány, *University Thesis*, Szeged (1977) 50.
- <sup>66</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *J. Catal.* **91** (1985) 327.
- <sup>67</sup> F. Solymosi, T. Bánsági, T. Süli Zakar, *PCCP* **5** (2003) 4724.

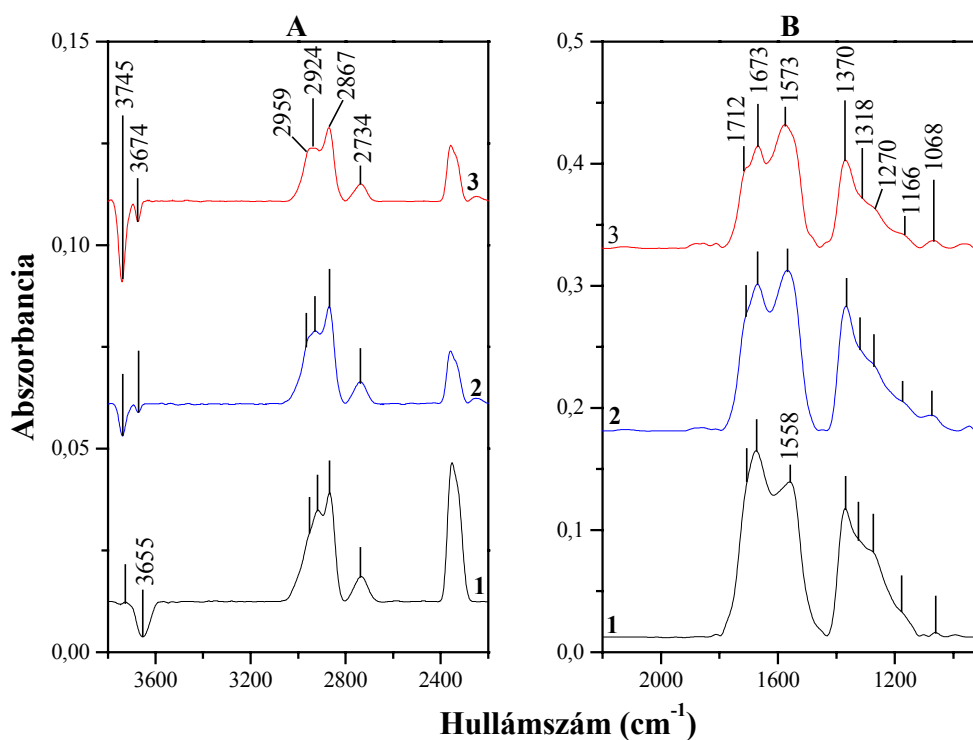
## 4. AZ EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE, ÉRTELMEZÉSE

### 4. 1. A HCOOH KÖLCSÖNHATÁSA POLIKRISTÁLYOS TiO<sub>2</sub> ÉS FÉM/TiO<sub>2</sub> KATALIZÁTOROKKAL

#### 4. 1. 1. Infravörös spektrometriai eredmények

##### 4. 1. 1. 1. HCOOH adszorpció közben rögzített spektrumok

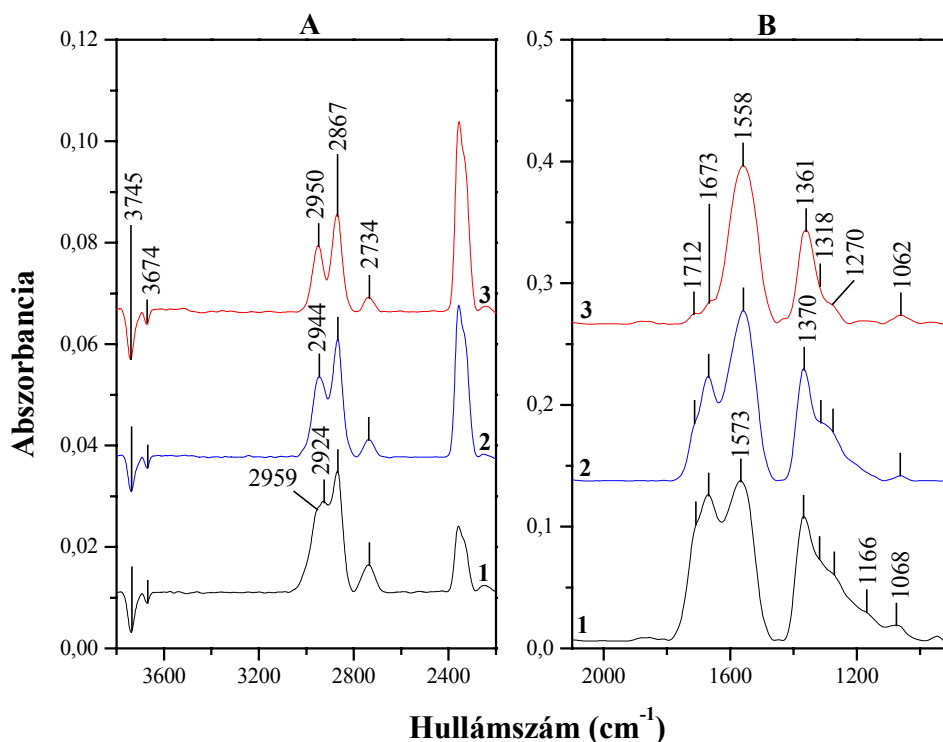
Először azt vizsgáltuk meg, milyen hatással van a hangyasav adszorpciójára és kémiai viselkedésére a kísérletsorozataink oxidhordozójának választott TiO<sub>2</sub> eltérő előkezelése: szívatás különböző hőmérsékleten, oxidáció vagy redukció. A hangyasav (133 Pa) 1 óráig tartó 300 K-es adszorpciója a különböző hőmérsékleten leszívatással előkezelt TiO<sub>2</sub> felületén a következő hullámszámú sávok megjelenését okozta: 3745, 3674, 2959, 2924, 2867, 2734, 2360, 2330, 1712 (váll), 1673, 1573, 1370, 1318 (váll), 1270 (váll), 1166 és 1068 cm<sup>-1</sup> (3. ábra). A következő ábrákon bemutatott spektrumok a katalizátor felületén adszorbeálódott réteget jellemzik. A mintánkról HCOOH-gáz jelenlétében rögzített spektrumokból ugyanis mind az előkezelt mintáról felvett (háttér) spektrumot, mind pedig az aktuális gázspektrumot kivontuk.



3. ábra: HCOOH (133 Pa) 300 K-es 1 óráig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrum különböző módon előkezelt TiO<sub>2</sub>-on. Az 1 óráig tartó előzetes szívatás hőmérsékletei: 1 – 473 K; 2 – 573 K; és 3 – 673 K.

A 3. ábrán látható sávok intenzitása kis mértékben lecsökkent, amikor a katalizátor előkezelésének hőmérsékletét megemeltük. Adszorbeált CO<sub>2</sub> kialakulására jellemző sávokat (2360-2330cm<sup>-1</sup>) szintén kimutattunk. A 3745 és 3674 (3655) cm<sup>-1</sup> negatív sávok a HCOOH és a felület kölcsönhatásakor bekövetkező felületi OH-fogyással lehet kapcsolatban. Érdeemes megemlíteni, hogy a 3745 cm<sup>-1</sup>-nél látható negatív sáv intenzitása az előkezelés hőmérsékletének emelésével növekszik, ami azt jelenti, hogy a felületi OH-csoportok fogyása az előzőleg 673 K-en szívatott TiO<sub>2</sub>-on a legnagyobb mértékű. 1800-2200 cm<sup>-1</sup> tartományban TiO<sub>2</sub> katalizátoron nem észleltünk sávokat.

Míg a TiO<sub>2</sub> előkezelési hőmérsékletének változtatása nem okozott drasztikus változásokat a HCOOH 300 K-es adszorpciójához felvett spektrumokon, addig az adszorpció hőmérsékletének változása már lényegesebb eltérésekhez vezetett (4. ábra).

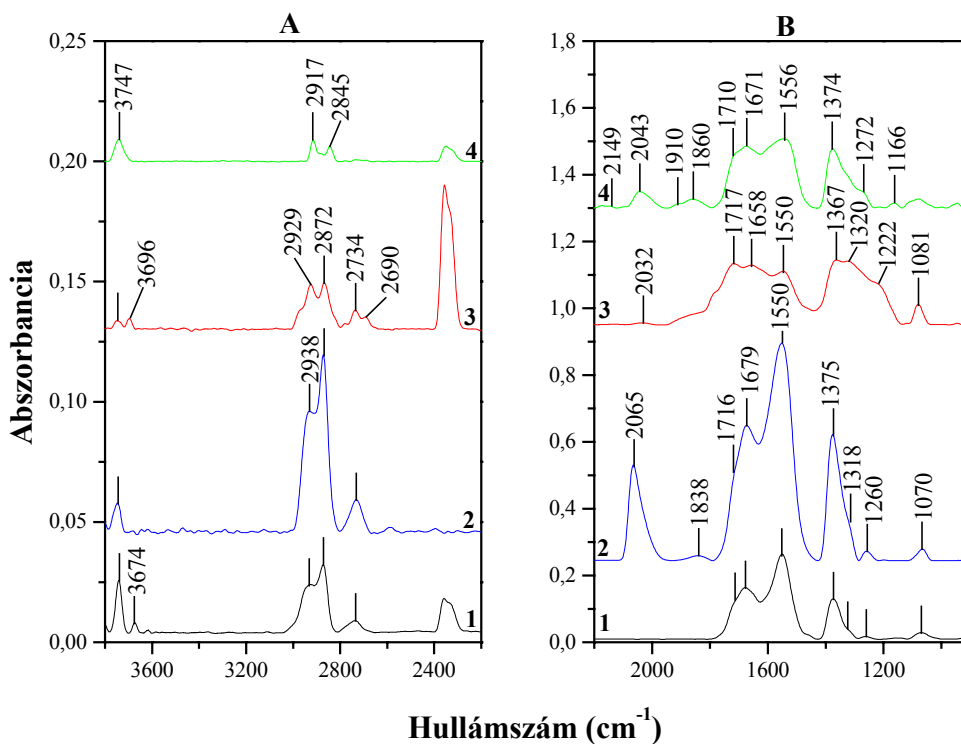


4. ábra: HCOOH (133 Pa) 1 óráig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrumok 573 K-es 1 óráig tartó szívattással előkezelt TiO<sub>2</sub>-on. Az adszorpció hőmérséklete: 1 – 300 K; 2 – 383 K; és 3 – 473 K volt.

A 2000 cm<sup>-1</sup> feletti hullámszám-tartományban (4. A ábra) a 300 K-en látható sávok intenzitása magasabb adszorpciós hőmérsékleten lecsökkent, a 2959 cm<sup>-1</sup>-es sáv pedig el is tűnt a spektrumról. A 2924cm<sup>-1</sup>-nél található sáv 383 K-en 2944, 473 K-en pedig 2950 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezett. A 4. B ábrán szembetűnőbb változásokat láthatunk. Az adszorpciós hőmérséklet emelésével a 2000 cm<sup>-1</sup> alatti sávok intenzitása lecsökkent (1712, 1673, 1318 és 1270cm<sup>-1</sup>), megjelenésük alacsonyabb

hullámszám értékek felé tolódott ( $1573 \rightarrow 1558 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1370 \rightarrow 1361 \text{ cm}^{-1}$  és  $1068 \rightarrow 1062 \text{ cm}^{-1}$ ), vagy teljesen eltűntek a spektrumról ( $1116 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ezt követően redukált katalizátorokon folytattuk kísérleteinket. Az 573 K-en redukált  $\text{TiO}_2$  és fém/ $\text{TiO}_2$  katalizátorokon a  $\text{HCOOH}$  300 K-en történt adszorpciója némi változást okozott a spektrumok megjelenésében az előbbi előkezelési módszerhez képest (5. ábra).



5. ábra:  $\text{HCOOH}$  (133 Pa) 300 K-en 1 óráig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrumok redukált katalizátorokon: 1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 – 1% Pt/ $\text{TiO}_2$ ; 3 – 1% Au/ $\text{TiO}_2$ ; és 4 – 1% Rh/ $\text{TiO}_2$ .

A különböző hőmérsékleten szívatással előkezelt  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon tapasztalt OH-csoportok fogyása helyett (3. ábra) itt a redukált oxidkatalizátor esetében új OH-csoportok kialakulására utaló sávokat rögzítettünk  $3747$  és  $3674 \text{ cm}^{-1}$



<sup>1</sup>-nél (5. A ábra, 1. spektrum) a hangyasav adszorpcióját követően. Érdekes, hogy a szívatással előkezelt TiO<sub>2</sub>-on megjelenő 2959 és 2924 cm<sup>-1</sup> sávok helyett a redukált TiO<sub>2</sub>-on csak egy sávot (2938 cm<sup>-1</sup>) észleltünk. A többi sávot (2872, 2734, 1716 (váll), 1679, 1554, 1375 1318 (váll), 1260 és 1070 cm<sup>-1</sup>) közel azonos hullámszámoknál rögzítettünk, mint a különböző hőmérsékleten szívatással előkezelt TiO<sub>2</sub> felületeken.

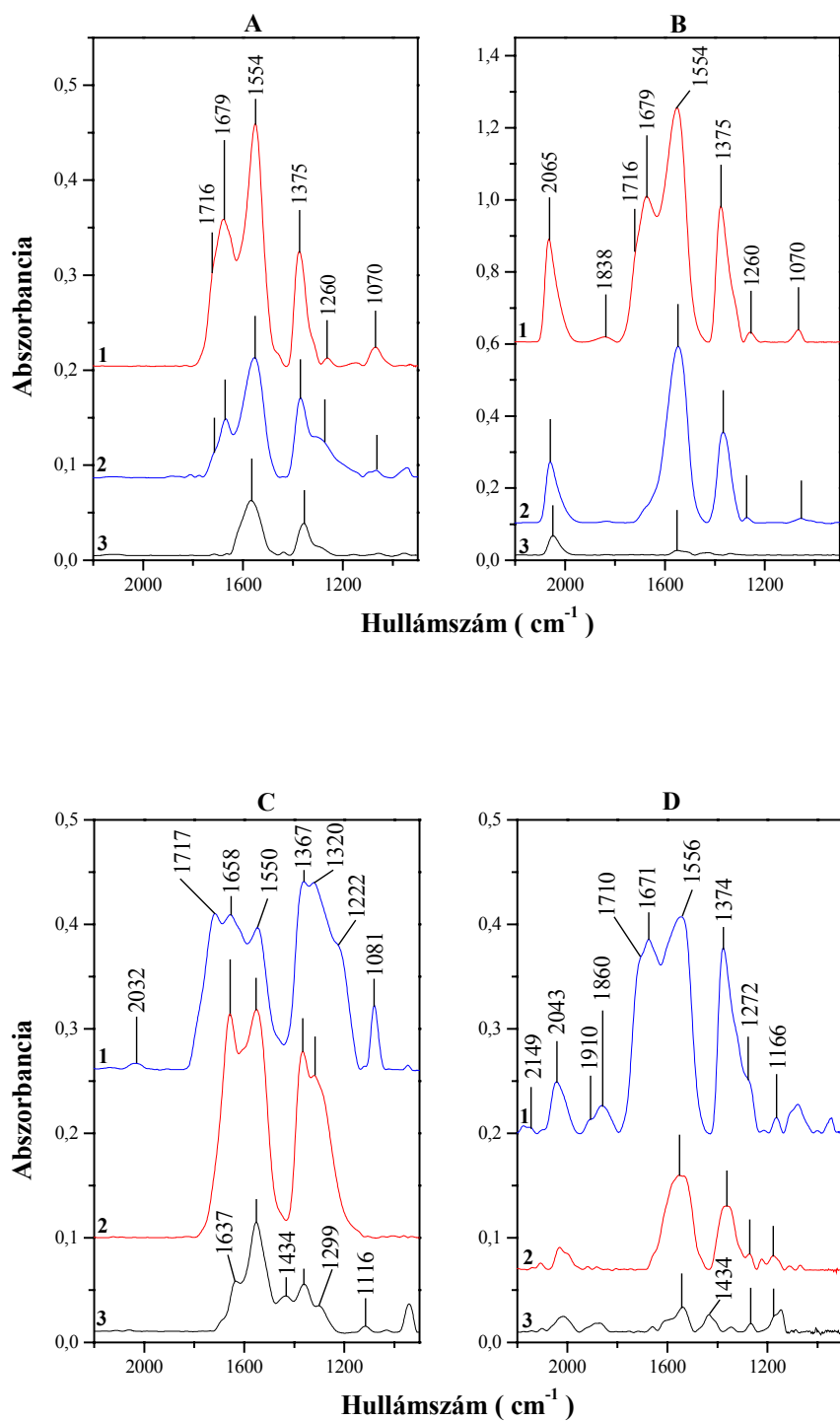
A fématomok jelenléte további változásokat okozott az infravörös spektrumokon (5. B ábra, 2-4. spektrum). Platinán lineárisan kötött CO-ra (2065 cm<sup>-1</sup>) és két platinához híd-típusúan kötődő CO-ra (1838 cm<sup>-1</sup>) jellemző sávokat detektáltunk az 573 K-en redukált 1% és 5% Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon. A többi sáv, amely redukált TiO<sub>2</sub> katalizátor esetében észlelhető volt, itt – 1% és 5% Pt/TiO<sub>2</sub> minták IR spektrumán – is megtalálható. 1% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron már a 300 K-es 5 percig tartó adszorpciót követően felvett spektrumon is detektáltunk adszorbeált CO-ra jellemző sávokat (2149, 2030, 1910 és 1862 cm<sup>-1</sup>). Az aranytartalmú katalizátorok felületén viszont adszorbeált CO jelenlétére utaló sávokat nem tudtunk kimutatni ugyanezen nyomást alkalmazva. 1% Au/TiO<sub>2</sub> katalizátoron csupán 300 K-en, 60 perces 133 Pa HCOOH adszorpciót követően jelenik meg egy kis sáv (5. ábra 3. spektrum), ami adszorbeált CO-ra jellemző (2032 cm<sup>-1</sup>; 5. B ábra, 3. spektrum). Emiatt a 60 perces adszorpciók eredményeket ábráztuk a többi fém/TiO<sub>2</sub> katalizátor esetében is az 5. ábrán. A fém/TiO<sub>2</sub> katalizátorok esetében az 1 tömegszázalékos mintákon felvett spektrumok valamivel nagyobb intenzitású sávokat mutattak, mint az 5%-oson rögzítettek.

Hasonló eredményeket kaptunk az oxidált TiO<sub>2</sub> és fém/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon is. A sávok intenzitása az oxidált mintákon valamivel nagyobb volt, a nagyobb

fém tartalmú katalizátoron pedig kisebbnek bizonyult. További eltérés már csak az volt, hogy az OH-sávok itt is negatív intenzitásúak voltak.

A következő kísérletekben különböző hőmérsékleten 133 Pa hangyasavat vezetünk a redukált felületre, a spektrumokat pedig az adszorpció hőmérsékletén rögzítettük (6. ábra).

A nyilvánvaló különbség, hogy a tiszta  $\text{TiO}_2$ -on egyik adszorpció hőmérsékleten sem jelentkeztek sávok a  $1800\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  tartományban. Bár intenzitásuk lecsökkent, az  $1716$  és  $1679\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávok  $\text{TiO}_2$ -on még  $383\text{ K}$ -en is megtalálhatóak, az  $1\%$  fém/ $\text{TiO}_2$ -on felvett spektrumokról viszont ezek a sávok már hiányoznak.  $473\text{ K}$ -en  $1554$  és  $1375\text{ cm}^{-1}$ -nél sávokat láttunk a  $\text{TiO}_2$ -on rögzített spektrumon,  $1\%$  Pt/ $\text{TiO}_2$  esetében viszont csak a  $2065\text{ cm}^{-1}$ -es sáv vehető ki tisztán, a másik két katalizátor esetében pedig szintén nagymértékű intenzitáscsökkenést tapasztaltunk ebben a hullámszámtartományban. A fém tartalmú katalizátorokon egyértelműen látható a fémen adszorbeált CO-ra jellemző sávok jelenléte. Pt-tartalmú katalizátoron az adszorbeált CO-ra jellemző sávok  $2065$  és  $1838\text{ cm}^{-1}$ -nél,  $1\%$  Rh/ $\text{TiO}_2$  esetében  $2143$ ,  $2030$ ,  $1910$  és  $1860\text{ cm}^{-1}$  jelentkezték  $300\text{-}473\text{ K}$ -en történt adszorpció következtében. Az  $1\%$  Rh/ $\text{TiO}_2$ -on rögzített spektrumokon minden hőmérsékleten megjelennek az  $1800\text{ cm}^{-1}$  feletti tartományban az adszorbeált CO-ra jellemző sávok;  $1\%$  Au/ $\text{TiO}_2$ -on azonban csak  $300\text{ K}$ -en láttunk nagyon kis intenzitású CO-sávot ( $2032\text{ cm}^{-1}$ ).



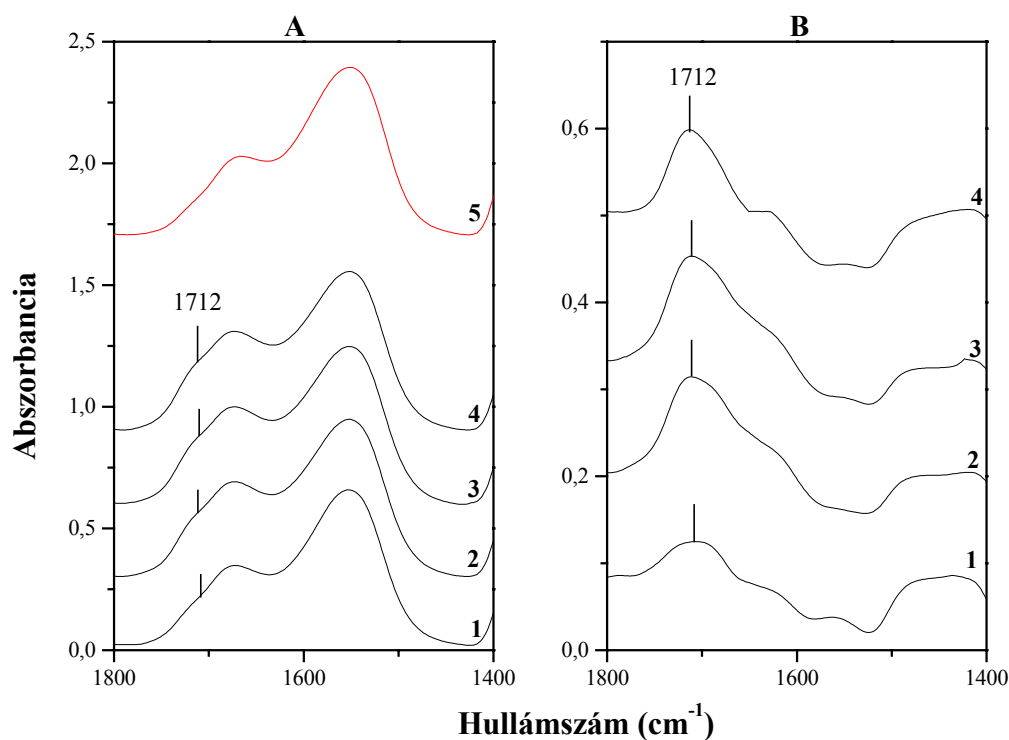
6. ábra: 133 Pa HCOOH 1 órás adszorpciója után redukált TiO<sub>2</sub> (A), 1% Pt/TiO<sub>2</sub> (B), 1% Au/TiO<sub>2</sub> (C) és 1% Rh/TiO<sub>2</sub> (D) katalizátoron rögzített infravörös spektrumok: Az adszorpció hőmérséklet

300 K (1); 383 K (2); és 473 K (3) volt.

Az 1% Rh- és Au/TiO<sub>2</sub> katalizátor közötti különbség megmutatkozik még a molekulárisan kötött HCOOH és formiát stabilitásában is. A molekulárisan kötött hangyasavra jellemző sáv (1671 cm<sup>-1</sup>) 383 K-en ugyanis eltűnik az 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-on rögzített spektrumról, 1% Au/TiO<sub>2</sub> esetében azonban megmarad (1658 cm<sup>-1</sup>). Az adszorpciós hőmérséklet emelésével az adszorbeált formiátra jellemző sávok (1550 és 1367 cm<sup>-1</sup>) intenzitása 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on kisebb mértékben változik, mint 1% Rh/TiO<sub>2</sub> esetében (1156 és 1374 cm<sup>-1</sup>).

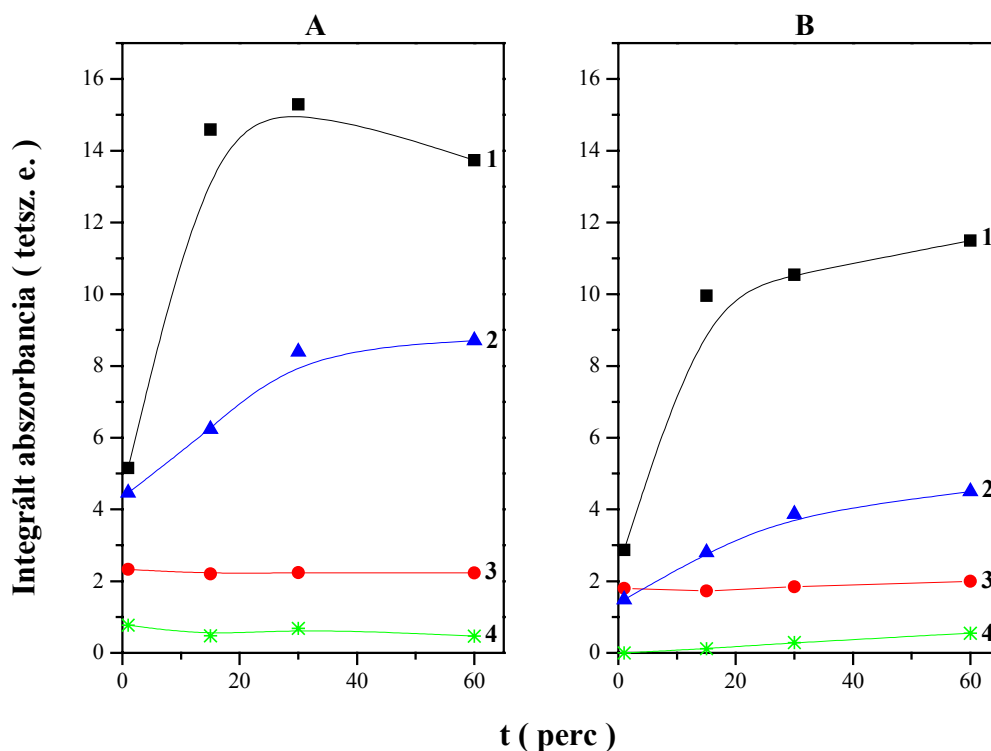
#### 4. 1. 1. 2. IR spektroszkópiai bizonyítékok a felületen adszorbeált CH<sub>2</sub>O-ra

Az adszorpciós kísérleteket minden esetben az adszorpció hőmérsékletén történt szívatással fejeztük be. A szívatást követően infravörös spektrumokat rögzítettünk, amelyek az adott hőmérsékleten stabilis felületi formákra jellemzőek. Ha a HCOOH-gázzal egyensúlyban lévő adszorbeált rétegre jellemző spektrumból kivontuk ezt a szívatás után felvett spektrumot, 1712-1717 cm<sup>-1</sup>-nél egy tisztán kivehető pozitív sávot mutattunk ki (7. ábra), amely adszorbeált formaldehiddel azonosítható (CH<sub>2</sub>O<sub>(a)</sub>).



7. ábra: (A) – 133 Pa HCOOH 300 K-es adszorpciója során rögzített spektrum redukált 5% Pt/TiO<sub>2</sub> felületen. Az adszorpció ideje: 1 – 1 perc; 2 – 15 perc; 3 – 30 perc; és 4 – 60 perc volt; majd ezt követően 300 K-en 15 percig szívatuk a mintát (5). (B) – A 7. A ábra spektrumaiból (1-4) az 5. spektrum kivonásával keletkezett különbségi spektrumok.

Ez a pozitív sáv az adszorbeált mintákon egy kis vállként jelentkezett csak, jelentősége mégis nagynak tűnik. Ennek a kivonással képzett pozitív sávnak a segítségével az adszorbeált rétegre jellemző spektrumon  $1712\text{--}1717\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezett vállnak az integrált abszorbanciáját már könnyebben meghatározhattuk (vagyis a felületi forma koncentrációját könnyebben megállapíthattuk). Az így kiszámolt integrált abszorbancia-értékeket ábrázoltuk a 8. ábrán oxidált (A) illetve redukált (B) katalizátoron.



8. ábra: 133 Pa HCOOH 300 K-es adszorpciójakor jelentkező  $1710\text{--}1717\text{ cm}^{-1}$ -es váll integrális abszorbancia-értékei: 1 – 5% Pt/TiO<sub>2</sub>; 2 – 5% Au/TiO<sub>2</sub>; 3 – TiO<sub>2</sub>; és 4 – 5% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. A – oxidált és B – redukált felületen.

Az adszorbeált formaldehid koncentrációja láthatóan függött a katalizátor előkezelésétől, fémtartalomtól és a fém minőségétől is. Az oxidált mintákon az integrált abszorbancia-érték minden esetben nagyobb volt, mint a redukált felületeken. A  $\text{CH}_2\text{O}_{(a)}$ -ra jellemző sáv  $\text{TiO}_2$ -on 383 K-en viszonylag nagy értékű integrális abszorbanciával jellemezhető; fém jelenlétében ugyanezen a hőmérsékleten azonban a  $\text{CH}_2\text{O}_{(a)}$  felületi koncentrációja jelentősen lecsökkent (1% fém/ $\text{TiO}_2$ ), illetve teljesen eltűnt (5% fém/ $\text{TiO}_2$ ). Ha az adszorpció hőmérsékletét 473 K-re növeltük, a  $\text{CH}_2\text{O}_{(a)}$  felületi koncentrációjában jelentős csökkenést idéztünk elő még a  $\text{TiO}_2$  esetében is. Mivel az 5% fémtartalmú katalizátorokon nagyobb értékeket kaptunk, mint az 1% fémtartalmúaknál, és az adszorpció hőmérséklet emelése a vizsgált katalizátorok esetében egyformán csökkenést idézett elő a formaldehid mennyiségében, ezért csak a 300 K-es adszorpciók kísérletekből kapott eredményeket mutatjuk be a 8. ábrán  $\text{TiO}_2$  és 5% fém/ $\text{TiO}_2$  katalizátorokon. Legnagyobb felületi koncentrációban formaldehid az oxidált 5% Pt/ $\text{TiO}_2$  felületén keletkezett, s ez a mennyiség oxidált katalizátorok esetében a következő sorrendben csökkent: 5% Pt/ $\text{TiO}_2 > 5\%$  Au/ $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > 5\%$  Rh/ $\text{TiO}_2$ . A katalizátorok redukcióját követően az 1710-1717  $\text{cm}^{-1}$ -es sáv integrált abszorbanciája kisebb volt, mint az oxidált szubsztrátok esetében, a felületi koncentráció imént leírt sorrendje azonban nem változott. Az adszorbeált formaldehidre jellemző sáv magasabb adszorpció hőmérsékleten (383 és 473 K) csak  $\text{TiO}_2$ -on rögzített spektrumon fordult elő. Ennek a sávnak az intenzitása csökkent az adszorpció hőmérséklet emelésével. Fémtartalmú katalizátorokon pedig (oxidálton és redukálton egyaránt) 383 és 473 K-en formaldehid egyáltalán nem jelent meg az adszorbeált rétegben.

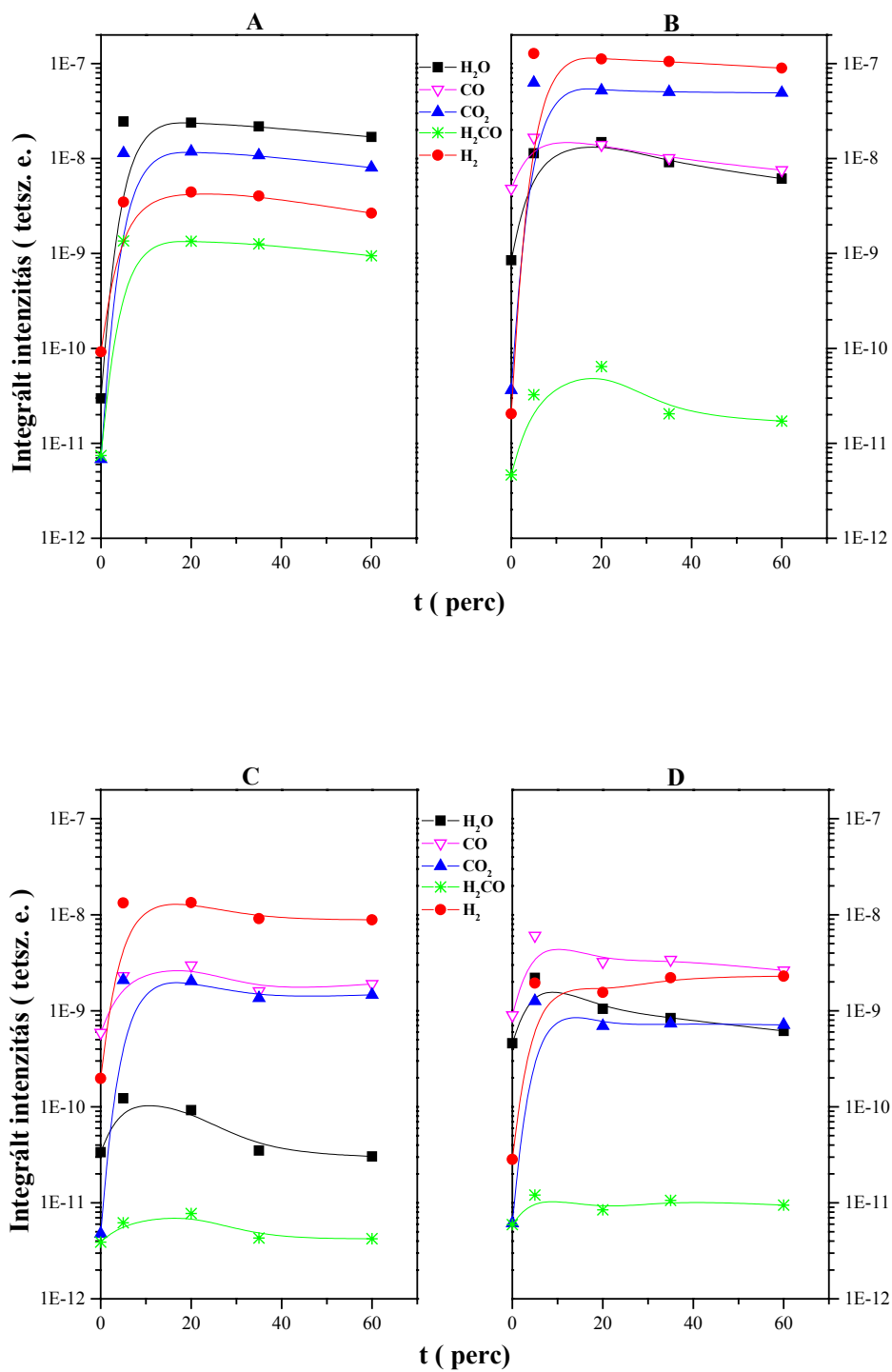
#### 4. 1. 2. Tömegspektrometriás mérések

A gázfázisú termékek összetételében bekövetkező változásokat az IR mérésekkel párhuzamosan tömegspektrométerrel követtük. A hangyasav és a katalizátorok 300-473 K-es hőmérséklet-tartományban vizsgált kölcsönhatásában a feltételezett dehidratáció és a dehidrogénezés során keletkező termékeken (CO és H<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>) kívül a gázfázisban a következő termékeket sikerült még kimutatni: formaldehid, metán és etilén. Ezek megjelenése és mennyisége függött a katalizátor előkezelésétől, fémtartalmától és a hőmérséklettől.

A HCOOH 300 K-es adszorpciójakor oxidált felületeken nem volt nagy különbség a hangyasav, a formaldehid, a szén-dioxid, a hidrogén, a víz és a metán mennyiségében. CO azonban nem jelenik meg a gázfázisban ilyen kísérleti körülmények között egyik katalizátoron sem 300 K-en. Az etilén legnagyobb mennyiségben TiO<sub>2</sub>-on keletkezett, a katalizátor Pt-tartalmának növelésével pedig egyre kisebb mértékben tudtuk a gázfázisban detektálni.

Ha az adszorpciós hőmérséklet 383 K volt (9. ábra), a H<sub>2</sub> és a CO<sub>2</sub> mennyisége az oxidált 5% Pt/TiO<sub>2</sub> esetében kicsit több volt, mint amennyit TiO<sub>2</sub>-on mértünk. Fontos megjegyezni, hogy 5% fém/TiO<sub>2</sub>-on CO-ot is sikerült kimutatni a gázfázisban, míg oxidált TiO<sub>2</sub> és HCOOH kölcsönhatásából 383 K-en sem tudtunk. A 383 K-en történt adszorpció és reakció során képződött gázfázisú formaldehid mennyisége csökkent a katalizátor fémtartalmának növelésével. A hangyasav fogyása Pt-tartalmú felületen négyszerese volt a TiO<sub>2</sub>-on tapasztaltnak.



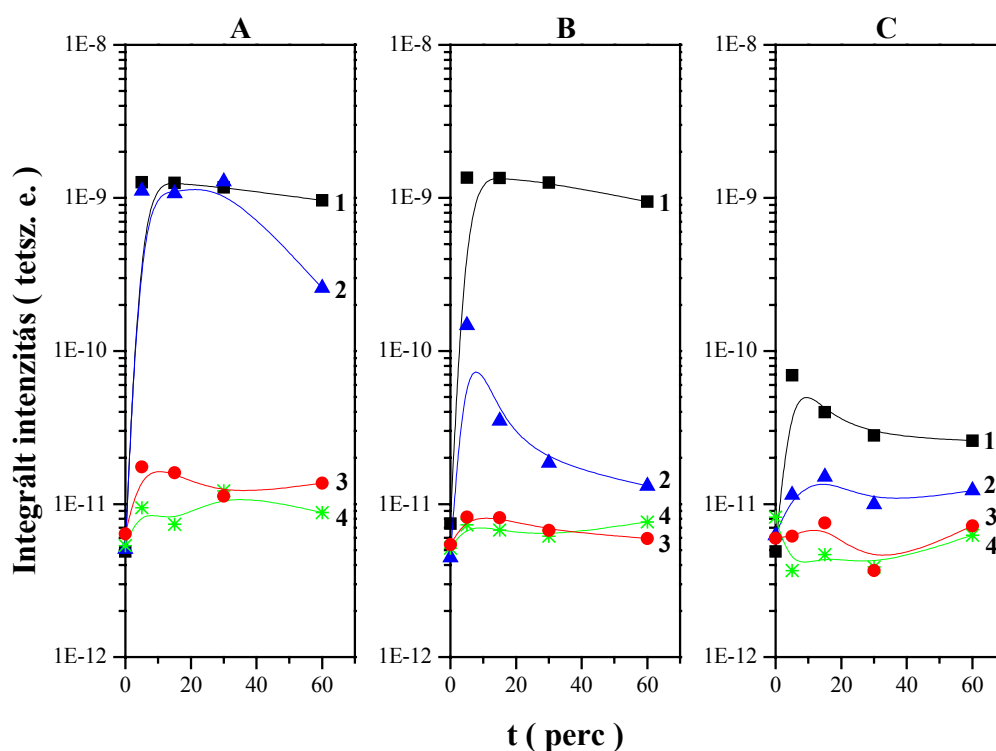


9. ábra: A HCOOH (133 Pa) és az oxidált katalizátorok kölcsönhatásából származó gázfázisú termékek tömegspektrometriás analízise 383 K-en: A – TiO<sub>2</sub>; B – 5% Pt/TiO<sub>2</sub>; C – 5% Rh/TiO<sub>2</sub>; és D – 5% Au/TiO<sub>2</sub>.

473 K-en hasonló eredményeket kaptunk, mint 383 K-en, kivéve, hogy itt a CO már a TiO<sub>2</sub> esetében is detektálható a gáztermékek között.

A katalizátor redukciós előkezelése nem változtatta meg alapvetően az oxidált felület esetében leírt tömegspektrometriás eredményeket a HCOOH és a katalizátorok 300-473 K-en vizsgált kölcsönhatásában.

A 10. ábrán azt mutatjuk be, hogyan befolyásolta a fém természete és a reakció hőmérséklete a HCOOH katalitikus reakciójában keletkező gázfázisú formaldehid mennyiségét.

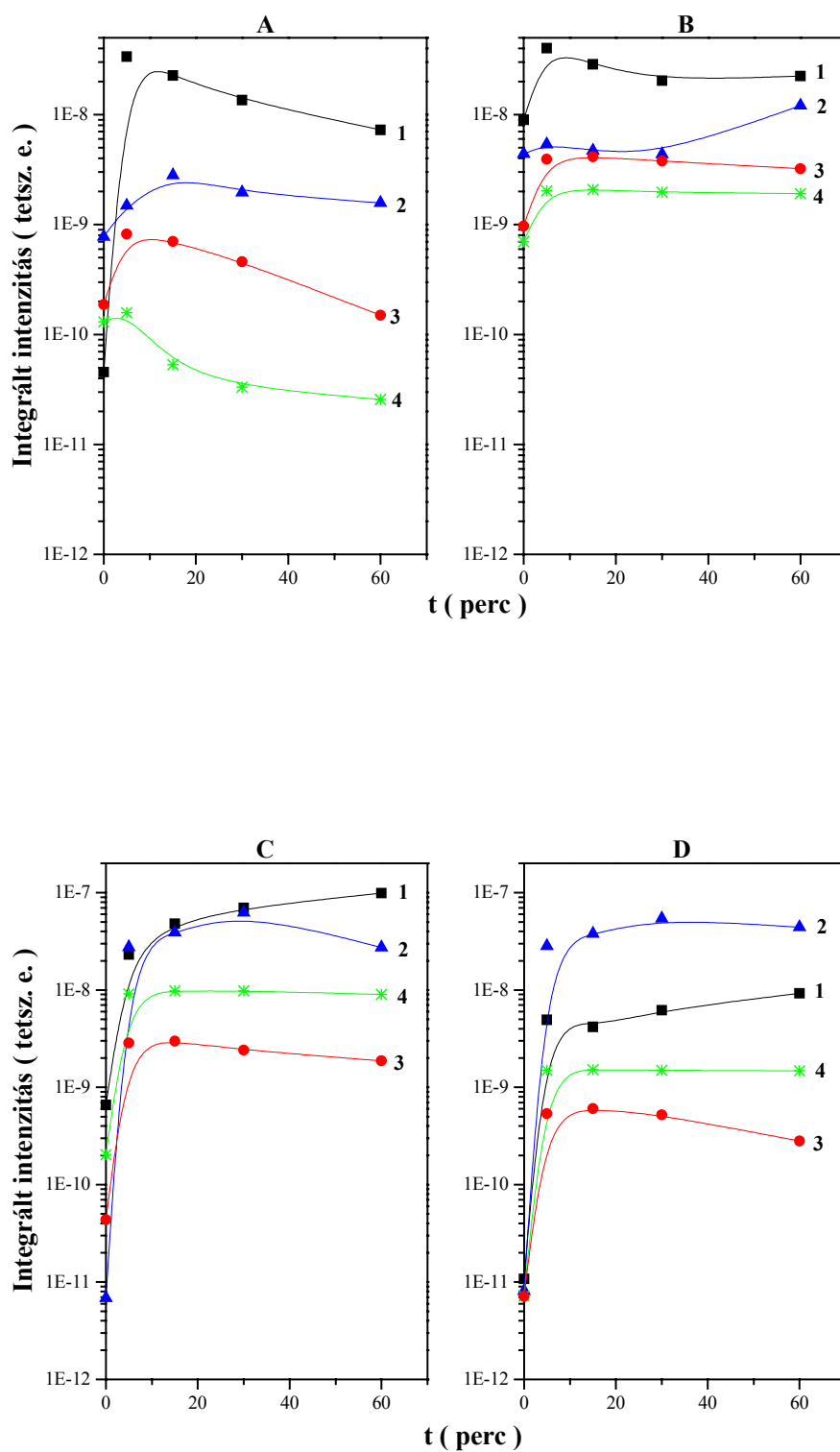


10. ábra: 133 Pa HCOOH és a redukált katalizátorok kölcsönhatásából keletkező gázfázisú formaldehid mennyiségének változása: A – 300 K-en; B – 383 K-en és C – 473 K-en. 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – 5% Pt/TiO<sub>2</sub>; 3 – 5% Au/TiO<sub>2</sub> és 4 – 5% Rh/TiO<sub>2</sub>.

300 K-en nagyobb mennyiségben képződik formaldehid  $\text{TiO}_2$  és 5% Pt/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron, 5% Au/ $\text{TiO}_2$  és 5% Rh/ $\text{TiO}_2$  katalizátor esetében azonban csak kis mennyiségben tudtunk a gázfázisban formaldehidet kimutatni. A  $\text{TiO}_2$  és 5% Pt/ $\text{TiO}_2$  felületen képződött gázfázisú formaldehid mennyisége csökkent az adszorpció hőmérséklet emelésével. 5% Au/ $\text{TiO}_2$  és 5% Rh/ $\text{TiO}_2$  alkalmazásakor azonban 383 és 473 K-en gázfázisú formaldehid képződését gyakorlatilag nem tudtunk kimutatni.

Érdekes, hogy etilén és kis mennyiségben metán is kimutatható volt a gázfázisú termékek között. Az etilén mennyiségének változásában nagy hasonlóságot mutatott a formaldehidéhez: legnagyobb mértékű etilénképződést  $\text{TiO}_2$  és 5% Pt/ $\text{TiO}_2$  katalizátor alkalmazásakor tapasztaltunk, ahol a formaldehid mennyisége is a legnagyobb volt.

Különös figyelmet fordítottunk a dehidrogénezési termékek ( $\text{H}_2$  és  $\text{CO}_2$ ) és a dehidratáció során keletkező  $\text{H}_2\text{O}$  és CO kimutatására (11. ábra). Míg a  $\text{H}_2$  és a  $\text{CO}_2$  bármely kísérleti körülmények között egymással párhuzamosan keletkeznek, addig a  $\text{H}_2\text{O}$  és a CO képződése között nem tudtunk közvetlen kapcsolatot kimutatni. Ezt az állítást igazolja a 11. A és B ábra.

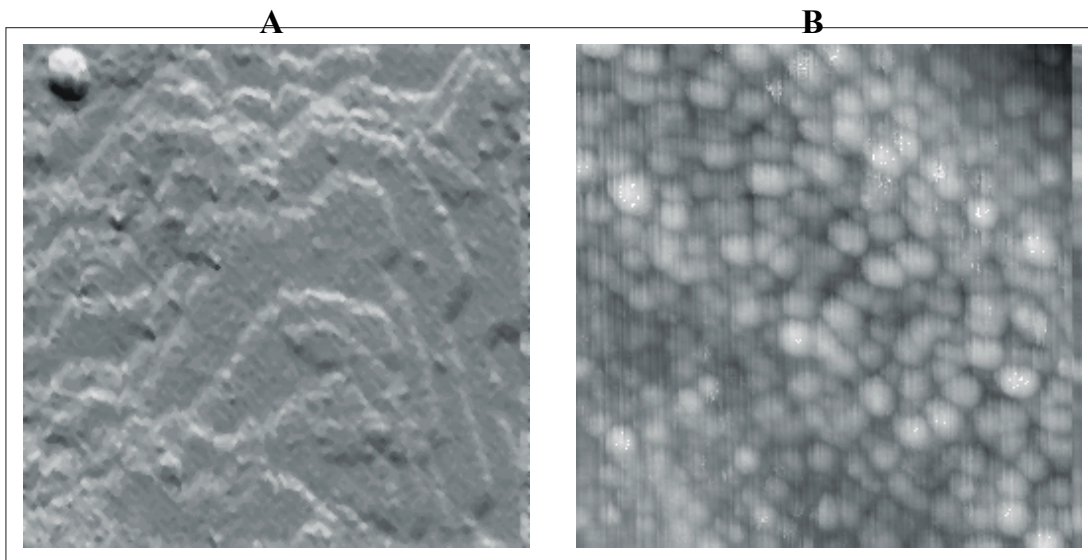


11. ábra: 133 Pa HCOOH és a redukált katalizátorok kölcsönhatásából származó gázfázisú termékek változása (MS adatokból számolva) 473 K-en: A – H<sub>2</sub>O; B – CO; C – H<sub>2</sub>; és D – CO<sub>2</sub>; 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – 5% Pt/TiO<sub>2</sub>; 3 – 5% Au/TiO<sub>2</sub> és 4 – 5% Rh/TiO<sub>2</sub>.

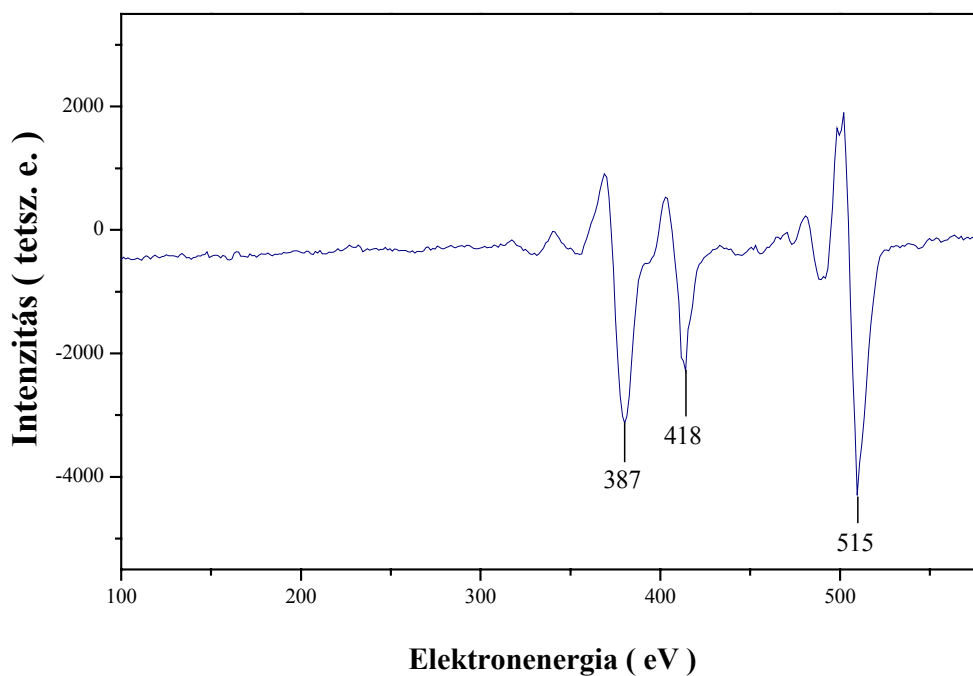
#### **4. 1. 3. A HCOOH kölcsönhatása TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) és Rh/TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) felülettel**

Az előzőekben tárgyalt kölcsönhatási folyamat alaposabb megismerése céljából a HCOOH adszorpcióját modellkatalizátoron is tanulmányoztuk. E részletes programtervezetből itt csak a TiO<sub>2</sub> (110) felületen és az erre párologtatott Rh-nanoszerkezeten kapott néhány eredményt ismertetjük.

Amint a bevezetőben említettük – számos irodalmi példa nyomán – a TiO<sub>2</sub> (110) felület az előkezeléstől függően különböző felületi szerkezetet vehet fel. Ennek megfelelően a hibahelyek száma, a Ti/O arány is változó lehet, ami az oxid katalitikus viselkedését is jelentős mértékben befolyásolja. A TiO<sub>2</sub> (110) felület szerkezeti változásait egy külön UHV-készülékben STM-mel tanulmányoztuk. A jelen vizsgálatok számára egyelőre a TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1)-es struktúrát választottuk. Ennek a szerkezetnek a kialakulásáért a tiszta felületet Ar<sup>+</sup>-nal bombáztuk, majd 900 K-re fűtöttük, végül pedig oxigénben hűtöttük. Az erről a felületről készült STM-felvétel a 12. A ábrán látható. Készülékünkben egy ugyanígy előkezelt oxidról Auger-elektron-spektrumot is rögzítettünk (13. ábra), ahol a gerjesztőfeszültség 15 keV, a spektrum rögzítésének sebessége pedig 5 keV/sec volt. A titánra (385 eV) és az oxigénre (515 eV) jellemző fő csúcsok aránya 0,65 volt. Más – szennyezőanyag (S, C) jelenlétére utaló – csúcs nem látható a felvételen.

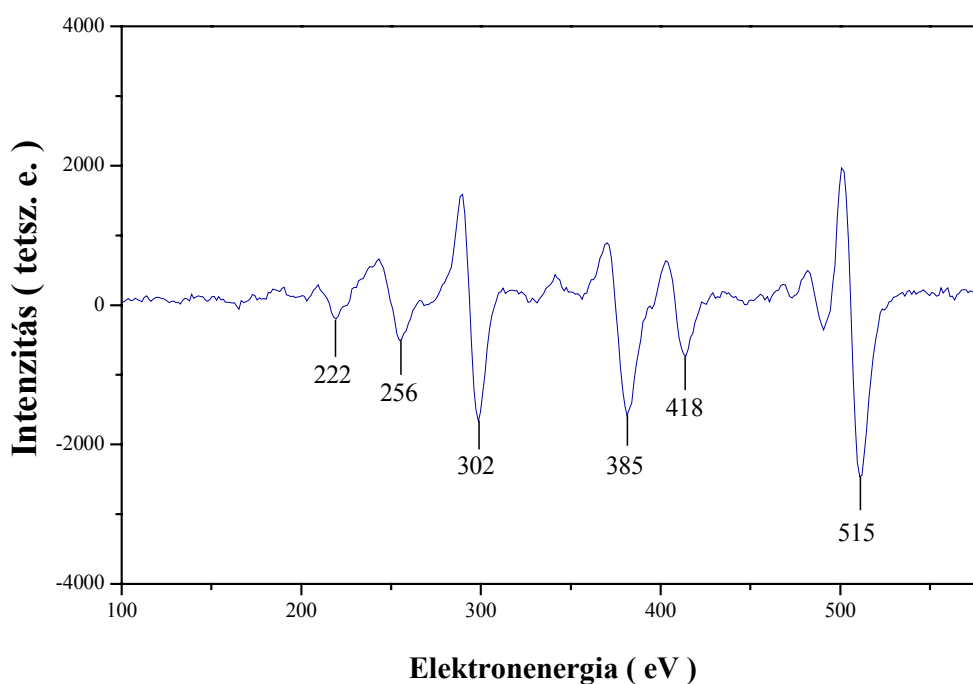


12. ábra:  $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) (A) és Rh/  $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) (B) felületről 100 nm  $\times$  100 nm-es felbontásban készített STM-felvételek.



13. ábra:  $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) felületről készített AE-spektrum.

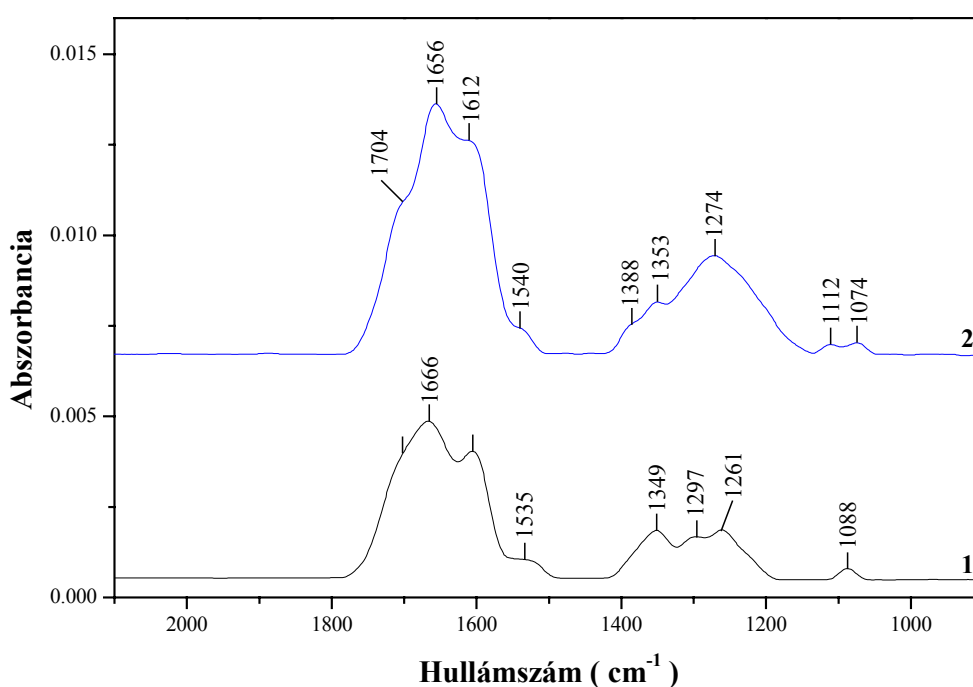
A vizsgálatok számára a felületi Rh-tartalmat monoréteges borítottságúnak választottuk meg. Ezt a monoréteges fémtartalmat 8 nA-es ionáramú Rh-párologtatással állítottuk elő. STM-felvételekkel párhuzamosan rögzített AE-spektrumok alapján azt a  $\text{TiO}_2$  felületet tekintettük monoréteges ródium-borítottságúnak, amelynek AE-spektrumán a 302 eV-os Rh-csúcs és a 385 eV-os Ti-csúcs intenzitásának hányadosa 1,2 volt. Az egy monoréteges koncentrációnak megfelelő Rh/ $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) szerkezetét a 12. B ábra STM-felvétele mutatja be, ugyanennek a modellkatalizátornak az Auger-elektronspektruma pedig a 14. ábrán látható.



14. ábra: Rh/ $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) felületről készített AE-spektrum.

Ezután a fentiekben ismertetett felületeken vizsgáltuk a  $\text{HCOOH}$  adszorpcióját. Mindkét mintát ( $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1) és Rh/ $\text{TiO}_2$  (110)-(1 $\times$ 1)) 10 percig tartottuk 133 Pa  $\text{HCOOH}$ -ban 300 K-en. A gázfázis leszívása után rögzített

reflexiós abszorpciós infravörös spektrumokon jelentkező sávok a következők voltak: TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1): 1088, 1261, 1297, 1349, 1535, 1612, 1666, 1704; Rh/TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1): 1074, 1112, 1274, 1353, 1388, 1540, 1612, 1656, 1704 (15. ábra). A magasabb hullámszám-tartományt nem ábrázoltuk, ugyanis ezzel a reflexiós módszerrel az amúgy is kis intenzitást adó szimmetrikus és aszimmetrikus C-H vegyértékrezgések itt még kisebb intenzitásúak, nem ábrázolhatók egyértelmű bizonyossággal.



15. ábra: TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) felületen (1) és Rh/TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) felületen (2) 300 K-en adszorbeált HCOOH RAIRS-felvételei.

Mind a két felületen közel azonos sávokat határozhattunk meg, azzal az enyhe különbséggel, hogy a Rh-nanokristallitokat tartalmazó felületen felvett spektrumokon a sávok nagyobb intenzitással jelentkeztek. Az itt meghatározott IR sávok helyzete a polikristályos katalizátorokon tapasztaltakéval közel azonos volt (molekuláris HCOOH, formiát, formaldehid). Ebből arra következtetünk, hogy a



kiválasztott modellrendszeren az adszorpció illetve a felületi kölcsönhatás mechanizmusa nem tér el a polikristályos rendszerétől. Természetesen nem zárhatjuk ki, hogy más szerkezetű (pl.  $(1 \times 2)$  vagy  $(1 \times n)$ -es)  $\text{TiO}_2$  (110)-on, vagy eltérő fémborítottságnál illetve más hordozott fémek esetében a felületi folyamatok hasonló módon mennek végbe. Kísérleteinket ezért a továbbiakban ebben az irányban szeretnénk folytatni.

#### 4. 1. 4. A kísérleti eredmények értékelése

A 2. táblázatban gyűjtöttük össze az irodalomból a molekulárisan kötött HCOOH-ra jellemző sávokat, és azok azonosításait.

Azonosítás	HCOOH gáz <sup>68</sup>	HCOOH <sub>(a)</sub> TiO <sub>2</sub> pormintán <sup>69</sup>	HCOOH <sub>(a)</sub> TiO <sub>2</sub> pormintán <sup>70</sup>	HCOOH <sub>(a)</sub> TiO <sub>2</sub> (110)- on <sup>71,72</sup>
OH vegyérték	3750			
CH vegyérték	2943			2950 2970
C=O vegyérték	1770	1670	1682	1670 1690
CH bend	1387	1332	1325	1405 1390
OH bend	1229			1235
CO vegyérték	1105	1278	1277	
CH bend	1033			
OCO deformációs	625			

2. táblázat: Gázfázisú és adszorbeált HCOOH-ra jellemző sávok (cm<sup>-1</sup>)

A 3. táblázatban a TiO<sub>2</sub>-on HCOOH disszociációjából keletkező formiátra jellemző adatok szerepelnek.

Azonosítás	TiO <sub>2</sub> (por) <sup>2</sup>	TiO <sub>2</sub> (por) <sup>3</sup>	TiO <sub>2</sub> (110) <sup>73</sup>	TiO <sub>2</sub> (110) <sup>4</sup>
v <sub>a</sub> (OCO) és CH def. kombináció	2977 2952		2928	2920
v (CH)	2872			
v <sub>a</sub> (OCO) + δ <sub>a</sub> (CH)	2754			
v <sub>a</sub> (OCO)	1552 1537	1560 1553	1524	
δ (CH) vagy γ (OCO)	1413 1386	1410 1381 1379	1379	1365
v <sub>s</sub> (OCO)	1370 1359	1356		

3. táblázat: HCOOH adszorpciója során kialakuló adszorbeált formiátra (HCOO<sub>(a)</sub>) jellemző sávok (cm<sup>-1</sup>).

A 4. táblázat pedig a HCOOH adszorpciójának egy lehetséges termékére, a gázfázisú formaldehidre jellemző sávokat tartalmazza.

Azonosítás	CH <sub>2</sub> O gáz
$\nu_{\text{as}}(\text{C} - \text{H}): \text{CH}_2$	2843
$\nu_{\text{s}}(\text{C} - \text{H}): \text{CH}_2$	2783
$\nu(\text{C} - \text{O})$	1746
$\beta_{\text{s}}(\text{C} - \text{H}): \text{CH}_2$ (ollózó)	1500
$\beta_{\text{as}}(\text{C} - \text{H}): \text{CH}_2$ (kaszáló)	1249
$\gamma(\text{C} - \text{H}): \text{CH}_2$ (bólogató)	1167

4. táblázat: Gázfázisú formaldehid normálrezgései (cm<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>.

A különböző katalizátorokon végzett kísérleteink során, a HCOOH adszorpciójakor kialakuló adszorbeált formákra jellemző sávok azonosítása a 5. táblázatban található.

Azonosítás	TiO <sub>2</sub>	Pt/TiO <sub>2</sub>	Rh/TiO <sub>2</sub>	Au/TiO <sub>2</sub>
$\nu_a$ (OCO) + $\delta$ (CH): HCOO <sub>(a)</sub>	2959	2952	2962	2955
$\nu$ (CH): HCOOH <sub>(a)</sub>	2938	2938	2928	2928
$\nu$ (CH): HCOO <sub>(a)</sub>	2872	2872	2872	2868
$\nu_s$ (OCO) + $\delta$ (CH): HCOO <sub>(a)</sub>	2734	2734	2734	2764
$\nu$ (CO): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1712	1716	1712	1717
$\nu$ (CO): HCOOH <sub>(a)</sub>	1673	1679	1671	1658
$\delta$ (H <sub>2</sub> O)	1650	1646		
$\nu_a$ (OCO): HCOO <sub>(a)</sub>	1573	1554	1556	1550
$\omega$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>		1509		
$\nu_s$ (OCO): HCOO <sub>(a)</sub>	1370	1375	1374	1367
$\gamma$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1270	1260	1272	1278
$\tau$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1166	1166	1166	
$\nu$ (CO): Pt – CO <sub>(a)</sub>		2057 - 2065		
$\nu$ (CO): (Pt) <sub>2</sub> – CO <sub>(a)</sub>		1838		
Rh <sup>3+</sup> - CO			2149	
M <sup>0</sup> – CO			2030	2032
(Rh <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> – CO			1910	
(Rh <sup>0</sup> ) <sub>3</sub> - CO			1862	
(CH) bend: HCOOH <sub>(a)</sub>			1072	1081

5. táblázat: A HCOOH polikristályos katalizátoron történt adszorpciója során kísérleteinkben észlelt sávok (cm<sup>-1</sup>) és azonosításaik.

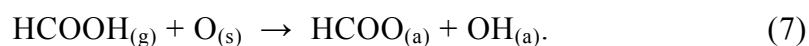
Az 2-5. táblázatok adatai alapján megállapíthatjuk, hogy a molekulárisan adszorbeált HCOOH (2928 és 2938, 1679-1658 és 1072-1081  $\text{cm}^{-1}$ ) és az adszorbeált formiát (2962-2952, 2872-2868, 2734-2764, 1573-1550 és 1375-1367  $\text{cm}^{-1}$ ) formákon kívül formaldehidre jellemző sávok (1717-1712, 1260-1278 és 1166  $\text{cm}^{-1}$ ) is megjelentek a HCOOH polikristályos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Rh/TiO}_2$  és  $\text{Au/TiO}_2$  katalizátorokon történt adszorpcióját követően az adszorbeált rétegre jellemző spektrumokon. Ezenkívül fémhez kötődő CO jelenlétét is észleltük a fém/ $\text{TiO}_2$  minták esetében rögzített spektrumokon. Munkánk lényeges eredménye volt, hogy az adszorbeált rétegben is kimutattunk formaldehidet, ami új lehetőségeket nyit a hangyasav bomlásának reakciómechanizmusának értelmezésében.

A különböző hőmérsékleten szívatással előkezelt  $\text{TiO}_2$  (3. és 4. ábra), valamint az oxidált felületeken a HCOOH disszociációja a felületi OH-csoportok fogyáshoz vezetett, amit a következő felületen lejátszódó reakcióval lehet magyarázni:



A 3745  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávok jelenléte kis mennyiségű  $\text{SiO}_2$ -szennyeződésre utalhat<sup>74</sup>, a többi OH-csoportot jellemző sáv (3674-3655  $\text{cm}^{-1}$ ) viszont az anatóz felületi OH-csoportjaival lehet azonosítani<sup>75</sup>. Az (6) reakcióban képződő víz a felületen marad, vagy a gáztérbe deszorbeálódik.

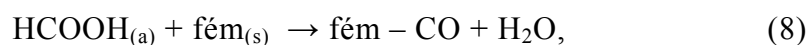
Redukált katalizátorok felületén (5. ábra) az OH-csoportok felületi koncentrációja az előbbiekkal ellentétben megnövekedett a HCOOH adszorpciójának hatására:



Az OH-sávok különböző megjelenési helyeit az magyarázhatja, hogy különböző számú  $\text{Ti}^{4+}$  kationnal koordinált felületi oxigéneken alakultak ki<sup>8</sup>.

A fenti eredmények arra engednek következtetni, hogy a HCOOH protonvesztése (disszociációja) a  $\text{TiO}_2$  előkezelésének függvényében vagy a felületi OH-n, vagy a felületi O-helyeken történik.

A fém/ $\text{TiO}_2$  katalizátorokon észlelt fém-CO sávok jelenlétét az indokolhatja, hogy a HCOOH egy része közvetlenül elbomlik a fémeken:



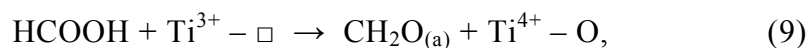
ahol a fém-CO egyaránt jelöli a Rh-CO, Au-CO, Pt-CO és a  $(\text{Pt})_2\text{-CO}$  felületi formákat.

A molekulárisan kötődő HCOOH és  $\text{HCOO}_{(a)}$  formák magasabb hőmérsékleten  $\text{TiO}_2$ -on stabilisabbak voltak, mint a fémtartalmú katalizátorokon: a molekulárisan kötött hangyasav és formiát formákra jellemző sávok (HCOOH:  $1679 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{HCOO}_{(a)}$ :  $1554$  és  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ) intenzitása még  $383 \text{ K}$ -en is jól mérhető volt a  $\text{TiO}_2$ -on rögzített spektrumokon. Ezen a hőmérsékleten a molekulárisan kötődő HCOOH elnyelési sávja ( $1679 \text{ cm}^{-1}$ ) már hiányzott az 1% Pt/ $\text{TiO}_2$ -on felvett spektrumról, és csökkent intenzitással jelentkezett az 1% Rh/ $\text{TiO}_2$ -on ( $1671 \text{ cm}^{-1}$ ) rögzített spektrumokon.  $473 \text{ K}$ -en pedig már az 1% Au/ $\text{TiO}_2$ -on jelentkező  $1658 \text{ cm}^{-1}$ -es sáv intenzitása is lecsökkent, értéke pedig alacsonyabb hullámszámok felé tolódott. A  $\text{HCOO}_{(a)}$ -val azonosított sávok  $\text{TiO}_2$  alkalmazásakor még  $473 \text{ K}$ -en is megtalálhatóak voltak a spektrumon, 1% fém/ $\text{TiO}_2$  esetében azonban eltűntek, vagy minimális intenzitással jelentkeztek ezen a hőmérsékleten. Ezek a megfigyelések összefüggésben lehetnek

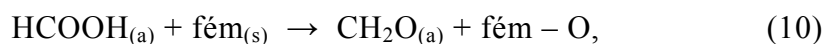
azzal, hogy a fémhelyek a  $\text{HCOOH}_{(a)}$  és a  $\text{HCOO}_{(a)}$  bomlási és/vagy átalakulási folyamataiban sokkal aktívabbak, mint a  $\text{TiO}_2$  felületi aktív helyei. Ennek egyik bizonyítéka, hogy az adszorbeált rétegben található formaldehid mennyisége láthatóan függ a fém természetétől (8. ábra). Előzőleg megállapították<sup>4, 76</sup> hogy a formaldehid kialakulása a formiát és a  $\text{TiO}_2$  oxigén-hiányhelyeinek reakciójának eredménye.

Kísérleteinkben a  $\text{TiO}_2$  különböző előkezelései során keletkezett oxigén-hiányhelyek felületi koncentrációja és a keletkezett formaldehid mennyisége között közvetlen összefüggést nem sikerült megállapítani. Azt tapasztaltuk azonban, hogy az adszorbeált rétegben keletkezett formaldehid mennyisége Pt és Au jelenlétében megnövekedett (8. ábra). 300 K-en Pt/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron képződött a legtöbb formaldehid, és ennek a mennyisége az adszorbeált rétegben a következő katalizátor-sorrend alapján csökkent:  $\text{Au}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2$ . Ez a sorrend összefüggésben lehet a különböző fémeknek (katalizátoroknak) a molekulákkal szemben mutatott oxigénelvonó képességével.

Úgy gondoljuk, hogy nemcsak a  $\text{TiO}_2$  felület oxigén-hiányhelyei, hanem a fémhelyek is felületi centrumai lehetnek a  $\text{HCOOH}$  oxigénvesztésének:



és/vagy

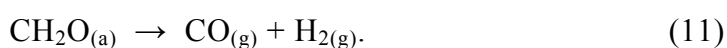


(ahol  $\square$  a  $\text{TiO}_2$  oxigén-hiányhelyeit jelöli).



Adataink megerősítik azt a korábbi megállapítást<sup>6</sup>, miszerint a víz és a szén-monoxid deszorpciója nem kötött folyamat, ezáltal a formiát egyszerű unimolekuláris reakciója (a dehidratációs mechanizmus) kizárható. A HCOOH 300 K-es adszorpcióját követően minden általunk vizsgált katalizátor esetében sikerült a gázfázisban vizet kimutatni, CO képződét azonban nem tapasztaltuk. A CO először 383 K-en fémtartalmú katalizátoron jelenik meg a gázfázisban.

A CO kialakulása és a formaldehid képződése között nagyon érdekes összefüggés rajzolódott ki fémtartalmú katalizátorokon: 300 K-en formaldehidet mind az adszorbeált rétegben, mind pedig a gázfázisban kimutattunk, CO-ot viszont a gázfázis termékei között nem találtunk. Az adszorpciós hőmérséklet 383 K-re történt emelésével (9. ábra) a  $\text{CH}_2\text{O}_{(a)}$  felületi koncentrációja és a gázfázisú formaldehid mennyisége csökkent, a CO ezzel ellentétben megjelent a gázfázis termékei között. Ezek a megállapítások azt sugallják, hogy 383-473 K-en a HCOOH adszorpciójához fém/TiO<sub>2</sub> katalizátoron a gázfázisú CO elsődleges képződési forrása a formaldehid bomlása lehet:



Az adszorbeált rétegben képződött formaldehid egy része deszorbeálódik a katalizátor felületéről: mennyisége a gázfázisban függ egyrészt a fém természetétől, másrészt pedig az adszorpciós hőmérséklettől (10. ábra). A gázfázisú formaldehid mennyisége minden hőmérsékleten magasabb volt TiO<sub>2</sub> katalizátor esetében. Ez a jelenség a fém jelenlétével és hiányával magyarázható, miszerint a fémhelyeken a formaldehid elbomlik, és gázfázisú CO és/vagy fémen kötött CO képződik belőle.

A  $\text{Rh}^{3+}$ -CO-ra jellemző  $2150\text{ cm}^{-1}$ -es sáv megjelenését a Rh/TiO<sub>2</sub>-on rögzített spektrumon (5. B és 6. D ábra) úgy tekinthetjük, mint a HCOOH dezoxigéneződésének közvetett bizonyítékát, amelynek során (az eredetileg redukált) fémhelyek oxidálódnak. Az Au/TiO<sub>2</sub> esetében adszorbeált CO-ra jellemző sávot egyáltalán nem, vagy csak nehezen sikerült kimutatni. Itt azt is figyelembe kell természetesen venni, hogy a CO nagyon gyengén kötődik az oxidhordozós Au-katalizátoron.

Az irodalmi adatokkal összhangban<sup>4</sup> mi is azt tapasztaltuk, hogy a víz és a szén-monoxid kialakulása nem közvetlenül kapcsolt folyamat (11. ábra), vagyis az egyszerű unimolekuláris reakció lehetősége, amelyet a H<sub>2</sub>O és a CO képződésére feltételeztünk (a HCOOH dehidratációjá során) kizárható.

Korábban leírt eredmények és a mostani vizsgálataink során tapasztaltak alapján feltételezzük, hogy a CO képződésének elsődleges forrása a HCOOH dezoxigéneződéséből származó formaldehid bomlása. A HCOOH redukációjának (dezoxigéneződésének) felületi aktív centrumjai a TiO<sub>2</sub> előkezelésekor keletkező  $\text{Ti}^{3+}$  ionok és/vagy a fémhelyek lehetnek (ebben az esetben felszíni Pt, Rh és Au atomok).

Egy másik érdekesség, hogy etilént észleltünk a gázfázisban. Mennyisége a katalizátor fémtartalmának illetve az adszorpciós hőmérséklet növelésével csökkent. Eredményeink arra utalnak, hogy azok a felületi helyek, amelyek ezekben a felületi reakciókban aktív szerepet töltenek be, legnagyobb felületi koncentrációban a TiO<sub>2</sub>-on található meg, a legnagyobb mennyiségű etilént pedig a HCOOH 300 K-es adszorpciója okozza TiO<sub>2</sub> felületen. A formaldehid és az etilén mennyisége kísérleteinkben egymást kiegészítve változott. A C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> képződésének tisztázására megvizsgáltuk a formaldehid reakcióját etilénnel ugyanezek a katalizátorokon egy külön kísérletsorozatban. Röviden szólva arra a megállapításra jutottunk, hogy az

etilén kialakulásához valószínűleg felületi  $\text{CH}_{2(a)}$  formák képződésére és ezek összekapcsolódására van szükség. A karbonilok redukív összekapcsolódását már korábban is vizsgálták  $\text{TiO}_2$  felületen<sup>77</sup>. Etilént sikerült ezenkívül redukált  $\text{UO}_2(111)$  egykristályon is kimutatni hangyasavból<sup>78, 79</sup>.

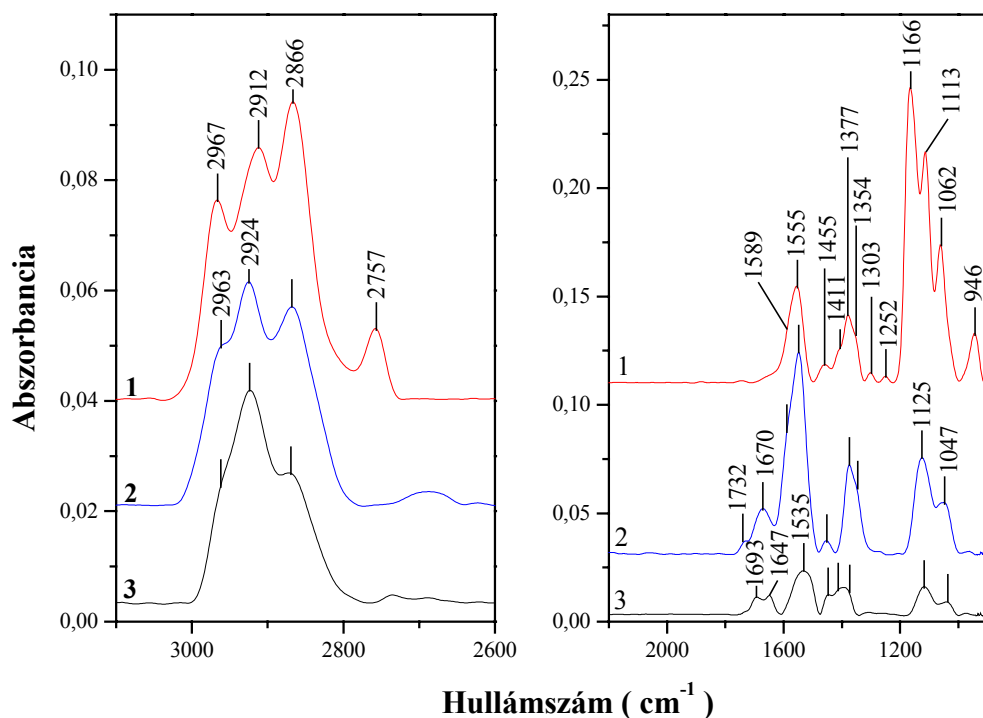
## 4. 2. A FORMALDEHID KÖLCSÖNHATÁSA POLIKRISTÁLYOS TiO<sub>2</sub> ÉS FÉM/TiO<sub>2</sub> KATALIZÁTOROKKAL

### 4. 2. 1. Infravörös spektrometriai eredmények

A formaldehid adszorpcióját a katalizátorok fémtartalmának, előkezelésének, a formaldehid nyomásának, az adszorpció hőmérsékletének valamint idejének függvényében tanulmányoztuk.

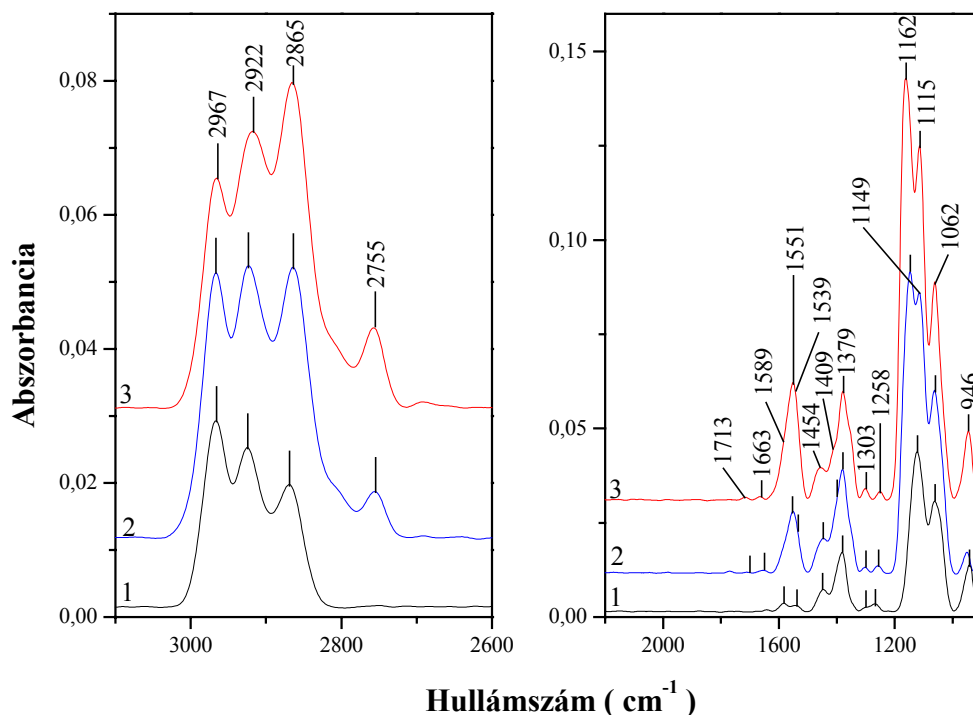
Először 133 Pa formaldehid adszorpcióját vizsgáltuk különböző hőmérsékleten oxidált TiO<sub>2</sub>-on. A 300 K-en rögzített spektrumon a C-H vegyértékrezgés tartományában észlelt sávok közül a 2755 cm<sup>-1</sup>-es sáv a 383 K-es adszorpciónál eltűnt. Az adszorpció hőmérséklet emelésére a 2866 cm<sup>-1</sup>-es sáv helye állandó maradt, intenzitása azonban lecsökkent. A 2967 cm<sup>-1</sup>-es sáv valamivel alacsonyabb hullámszámértékek felé tolódott el, amivel együtt járt intenzitásának csökkenése is. A 2912 cm<sup>-1</sup>-es sáv viszont csak kis mértékben csökkent az adszorpció hőmérséklet emelésére. A 2200 cm<sup>-1</sup> alatti tartományban a 1411, 1303, 1252, 1166 és 946 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávok eltűntek, míg a 300 K-en 1113 és 1062 cm<sup>-1</sup>-nél észlelt sávok 1125 és 1047 cm<sup>-1</sup>-re tolódtak el a magasabb adszorpció hőmérséklet hatására (16. ábra).

A TiO<sub>2</sub> előzetes redukciója nem befolyásolta jelentősen az oxidált mintán tapasztalt spektrális jelenségeket.



16. ábra: Oxidált TiO<sub>2</sub>-on 133 Pa formaldehid 1 órás adszorpcióját követően az adszorpciós hőmérsékleten (1 – 300 K; 2 – 383 K; és 3 – 473 K) rögzített spektrumok.

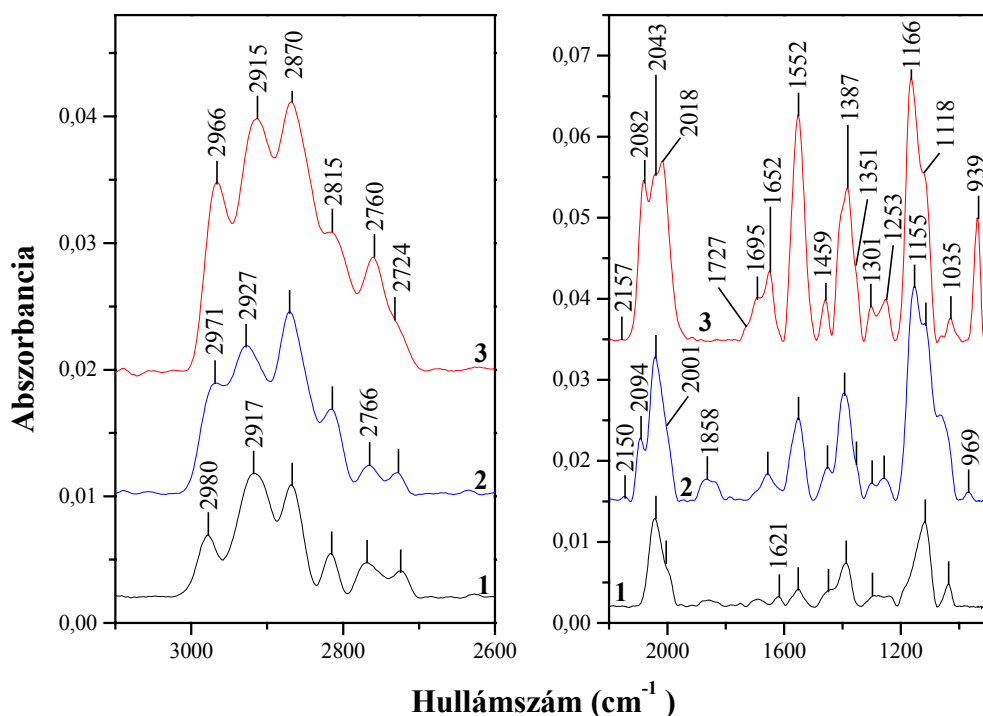
A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltuk, hogyan alakulnak a különböző IR sávok a formaldehid nyomásának növelésével a 300 K-en oxidált TiO<sub>2</sub> katalizátoron. 1,33 Pa CH<sub>2</sub>O hatására a C-H vegyértékrezgés tartományában sávok jelennek meg 2967, 2922 és 2865 cm<sup>-1</sup>-nél, 2200 cm<sup>-1</sup> hullámszám alatt pedig 1589, 1539, 1454, 1379, 1303, 1253, 1115, 1062 és 946 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávokat tudtuk kimutatni (17. ábra).



17. ábra: Formaldehid 300 K-es adszorpciója ( $t=1$  perc) során oxidált  $\text{TiO}_2$ -on rögzített IR spektrumok;  $p(\text{CH}_2\text{O})$ : 1 – 1,33 Pa; 2 – 13,3 Pa; és 3 – 133 Pa.

A formaldehid nyomásának 13,3 Pa-ra történt növelésére egy új sáv jelent meg a 3100-2600  $\text{cm}^{-1}$ -es tartományban 2755  $\text{cm}^{-1}$ -nél, a 2922 és 2865  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávok intenzitása pedig jobban növekedett, mint a 2967  $\text{cm}^{-1}$ -es sáv. Az alacsonyabb hullámszámú tartományban új sávok kialakulását lehet kimutatni 1713, 1663, 1551, 1409 és 1149  $\text{cm}^{-1}$ -nél; ez az utóbbi sáv a formaldehid nyomásának további növelésére (133 Pa) 1162  $\text{cm}^{-1}$ -re tolódott el.

A különböző fémek jelenléte az oxidon lényeges változásokat idézett elő az IR spektrumon. Oxidált 1% Rh/ $\text{TiO}_2$  esetében például a C-H vegyértékrezgés tartományban 2980, 2917, 2870, 2815, 2766 és 2724  $\text{cm}^{-1}$ -nél észleltünk sávokat 1,33 Pa formaldehid 300 K-en történt adszorpciója során (18. ábra).



18. ábra: Formaldehid 300 K-en 1 percig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrumok oxidált 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-on: p(CH<sub>2</sub>O): 1 – 1,33 Pa; 2 – 13,3 Pa; és 3 – 133 Pa.

Megemlítjük, hogy ezen sávok közül csak három (2922, 2865 és 2755 cm<sup>-1</sup>) jelent meg a TiO<sub>2</sub>-on rögzített spektrumon. Az 1800-900 cm<sup>-1</sup>-es tartományban az 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-ra jellemző spektrális tulajdonságok nagyon hasonlítottak a TiO<sub>2</sub>-on rögzítettekhez, 1800 cm<sup>-1</sup> felett viszont a Rh jelenléte miatt 2043 és 2001 cm<sup>-1</sup>-nél új, a fémen adszorbeálódó CO-ra jellemző sávokat találtunk az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátor spektrumán. A formaldehid nyomásának emelésével a 3100-2600 és 1800-900 cm<sup>-1</sup> tartományban található sávok intenzitása megnőtt. A 1,33 Pa nyomású formaldehid adszorpciójakor 2980 cm<sup>-1</sup>-nél észlelt sáv magasabb nyomású formaldehid adszorpciójakor alacsonyabb hullámszámnál jelentkezett. A növekvő

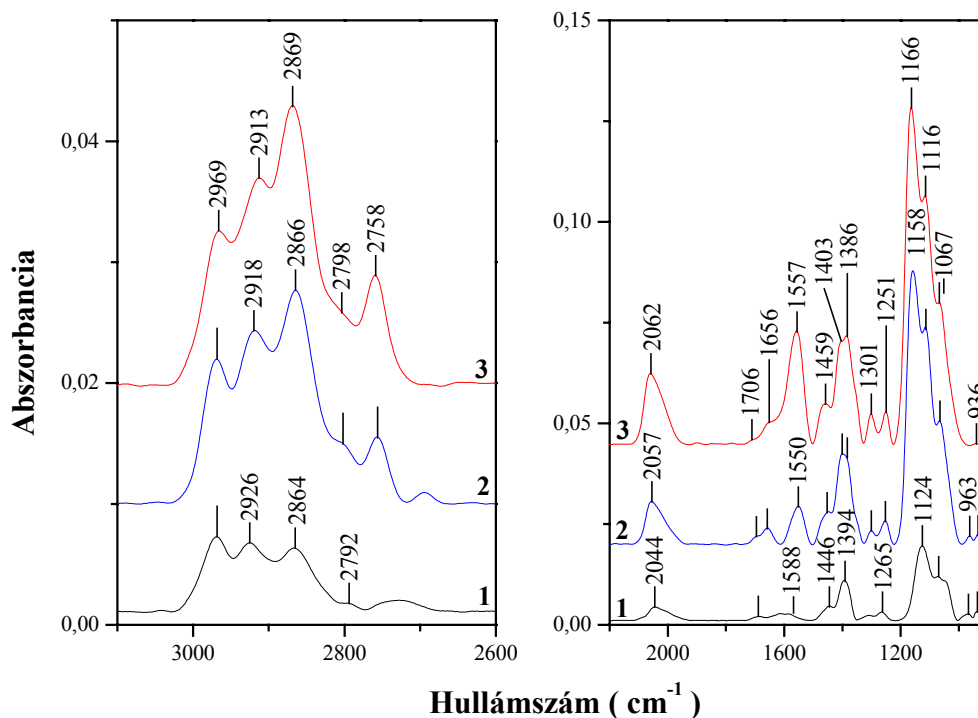
formaldehidnyomás hatására új sávok is megjelentek:  $1155\text{ cm}^{-1}$  (13,3 Pa) és  $1166\text{ cm}^{-1}$  (133 Pa).

Az adszorbeált CO által okozott elnyelési sávok szintén növekedtek a formaldehid nyomásának növelésével. Érdekes, hogy a  $2043$  és  $2001\text{ cm}^{-1}$ -es sávokon kívül  $2094$  és  $2150\text{ cm}^{-1}$ -nél új sávok is megjelentek  $13,3\text{ Pa}$  formaldehid adszorpciójakor, amelyek  $133\text{ Pa}$  formaldehid jelenlétében  $2082$  és  $2157\text{ cm}^{-1}$ -re tolódtak el, miközben intenzitásuk növekedett.

Ha az  $1\%$  Rh/TiO<sub>2</sub>-ot redukálással kezeltük elő, az oxidált katalizátorhoz képest lényegesen kisebb sávokat tudtunk kimutatni formaldehid adszorpciójakor  $300\text{ K}$ -en. Az oxidált felületen  $2980\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávot egyáltalán nem láttuk  $1\%$  Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron  $1,33\text{ Pa}$  formaldehid jelenlétében.  $13,3\text{ Pa}$  nyomású formaldehidet adszorbeáltatva  $2963\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezett egy sáv, amely további nyomásnövelésre ( $133\text{ Pa}$  formaldehid)  $2968\text{ cm}^{-1}$ -re tolódott el. Oxidált  $1\%$  Rh/TiO<sub>2</sub> esetében érdekes módon egy ezzel ellenkező irányú eltolódást tapasztaltunk ( $2980\text{ cm}^{-1}$ -ről  $2966\text{ cm}^{-1}$ -re).

Az oxidált  $1\%$  Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátoron  $1,33\text{ Pa}$  formaldehid  $300\text{ K}$ -es adszorpciója során rögzített spektrumon a következő sávok jelennek meg:  $2969$ ,  $2926$ ,  $2864$ ,  $2792$ ,  $2044$ ,  $1706$ ,  $1588$ ,  $1446$ ,  $1394$ ,  $1301$ ,  $1265$ ,  $1124$ ,  $1067$ ,  $963$  és  $936\text{ cm}^{-1}$ . Ha a formaldehid nyomását megnöveltük, új sávok jelentek meg ( $2798$ ,  $2758$ ,  $1656$ ,  $1403$ ,  $1251$  és  $1158$ - $1166\text{ cm}^{-1}$ ), a meglévő sávok némelyike eltolódott (a  $2926\text{ cm}^{-1}$  sáv  $2913\text{ cm}^{-1}$ -nél, a  $2044\text{ cm}^{-1}$ -es sáv  $2062\text{ cm}^{-1}$ -nél, a  $1124\text{ cm}^{-1}$ -es pedig  $1116\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezett), és emellett minden sáv intenzitása megnőtt (19. ábra).

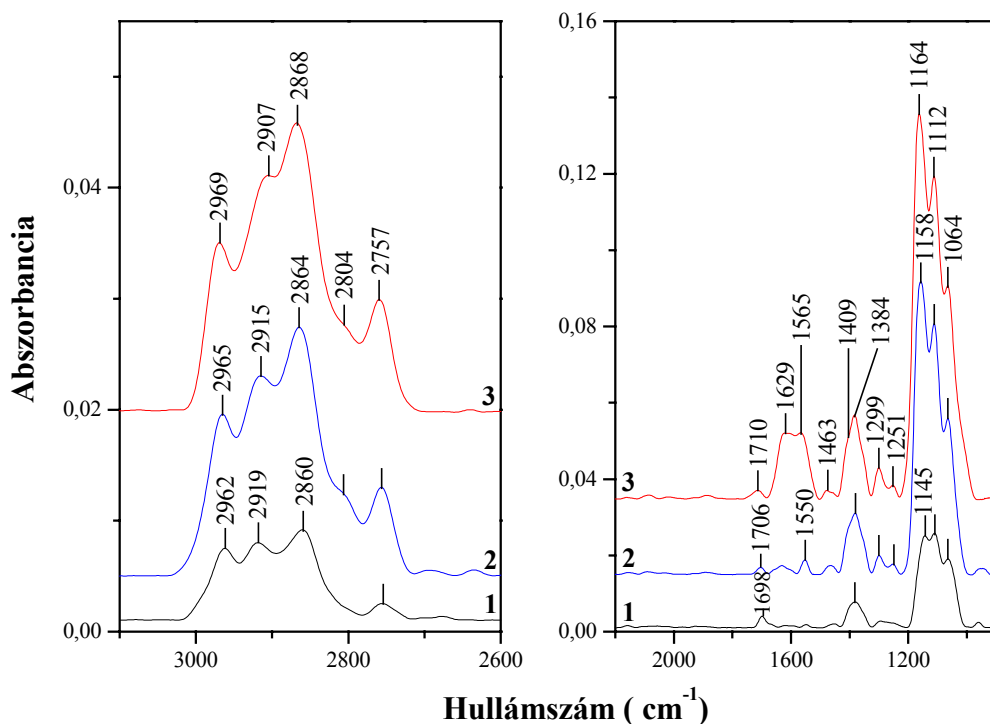




19. ábra: Formaldehid 300 K-en 1 percig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrumok oxidált 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on: p(CH<sub>2</sub>O): 1 – 1,33 Pa; 2 – 13,3 Pa; és 3 – 133 Pa.

A fent említett sávok nagy része redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub> felületen valamivel alacsonyabb intenzitással jelentkezett, és az előbbiekhöz hasonló eltolódásokkal. A legfeltűnőbb különbség az oxidált és a redukált minták között az, hogy a redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on rögzített spektrumról a 2100-2000 cm<sup>-1</sup>-es sáv már szinte teljesen hiányzik.

Az oxidált 1% Au/TiO<sub>2</sub> mintán 300 K-en 1,33-133 Pa formaldehid adszorpciójáról rögzített spektrum (20. ábra) mutat némi különbséget az oxidált 1% Pt-tartalmú katalizátorhoz képest:

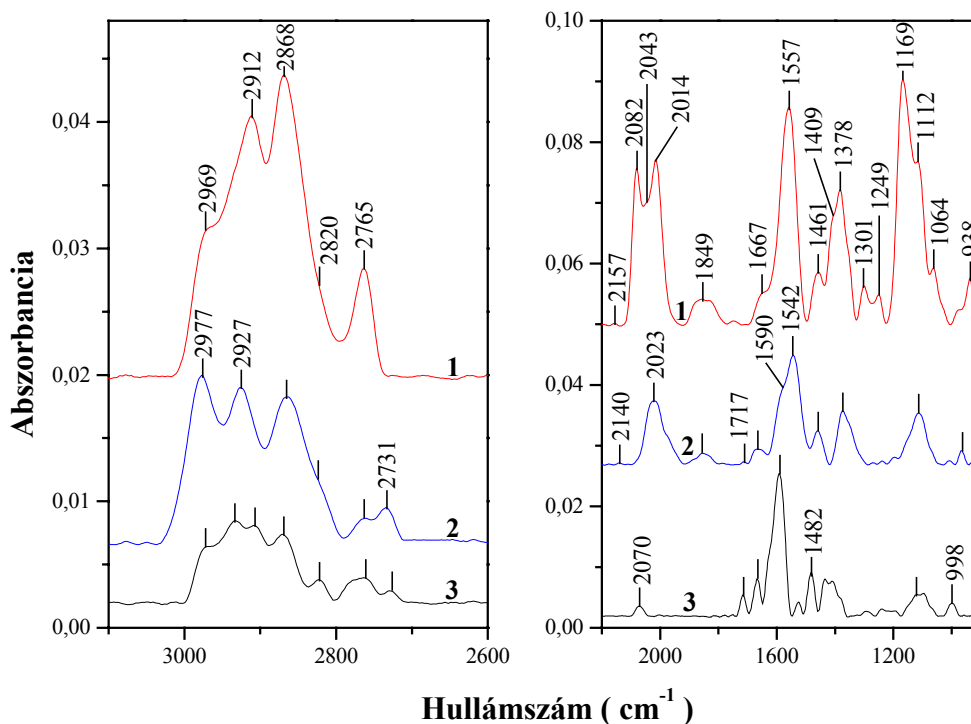


20. ábra: Formaldehid 300 K-en 1 percig tartó adszorpciója során rögzített IR spektrumok oxidált 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on: p(CH<sub>2</sub>O): 1 – 1,33 Pa; 2 – 13,3 Pa; és 3 – 133 Pa.

i) az oxidált 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on felvett spektrumon nincs sáv a 2100-2000 cm<sup>-1</sup>-es tartományban; ii) a legalacsonyabb formaldehid-nyomáson 1698 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő sáv a nyomás növelésére 1710 cm<sup>-1</sup>-re tolódik el, iii) az 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on 1656 cm<sup>-1</sup>-nél észlelt sáv helyett 1629 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezik egy sáv 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on.

A fent említett sávok intenzitása redukált 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on ugyancsak kisebb volt, és – ellentétben a redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-dal – 2078 és 2030 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezik egy kis sáv a 2100-2000 cm<sup>-1</sup>-es tartományban.

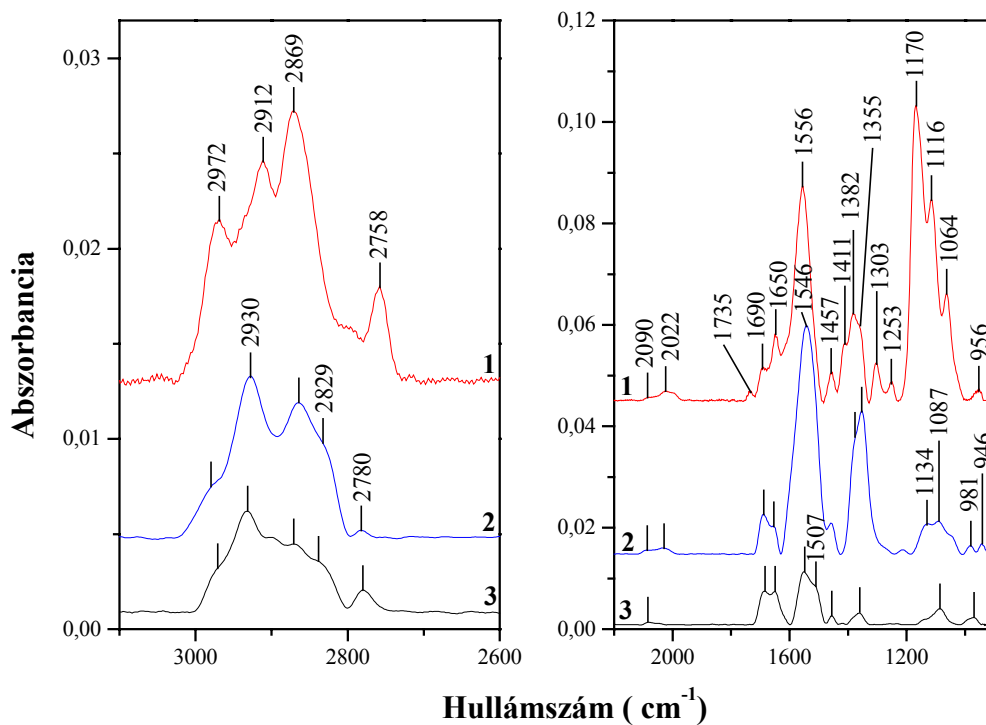
A továbbiakban a legintenzívebb elnyelési sávokat okozó, 133 Pa nyomású formaldehid adszorpcióját vizsgáltuk különböző hőmérsékleten.



21. ábra: 133 Pa formaldehid 1 órás adszorpciója során különböző adszorpciós hőmérsékleten rögzített spektrumok oxidált 1% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. Az adszorpciós hőmérséklet: 1 – 300 K; 2 – 383 K és 3 – 473 K volt.

Az oxidált 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-on kialakult felületi formák által okozott elnyelési sávok intenzitása magasabb adszorpciós hőmérsékleteken csökkent (21. ábra). A 300 K-en 2969 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávot 2977 cm<sup>-1</sup>-es hullámszámnál észleltük, és egy új sáv (2731 cm<sup>-1</sup>) is kialakult magasabb hőmérsékleten. A legnyilvánvalóbb változásokat a 2200-1800 cm<sup>-1</sup> tartományban láthatjuk. A 300 K-en rögzített spektrumon az adszorbeált CO különböző formáira jellemző sávok (2157, 2082, 2043, 2014 és 1849 cm<sup>-1</sup>) közül csak a 2140, 2023 és 1849 cm<sup>-1</sup>-es sávok maradtak meg, ha 383 K-en történt az adszorpció. 473 K-en pedig egyedül csak a 2070 cm<sup>-1</sup>-es sáv jelent meg ebben a tartományban. 383-473 K-en a 1717 cm<sup>-1</sup>-es sáv tisztán kivehető.

A redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on különböző hőmérsékleten rögzített spektrumokat mutatja a 22. ábra.

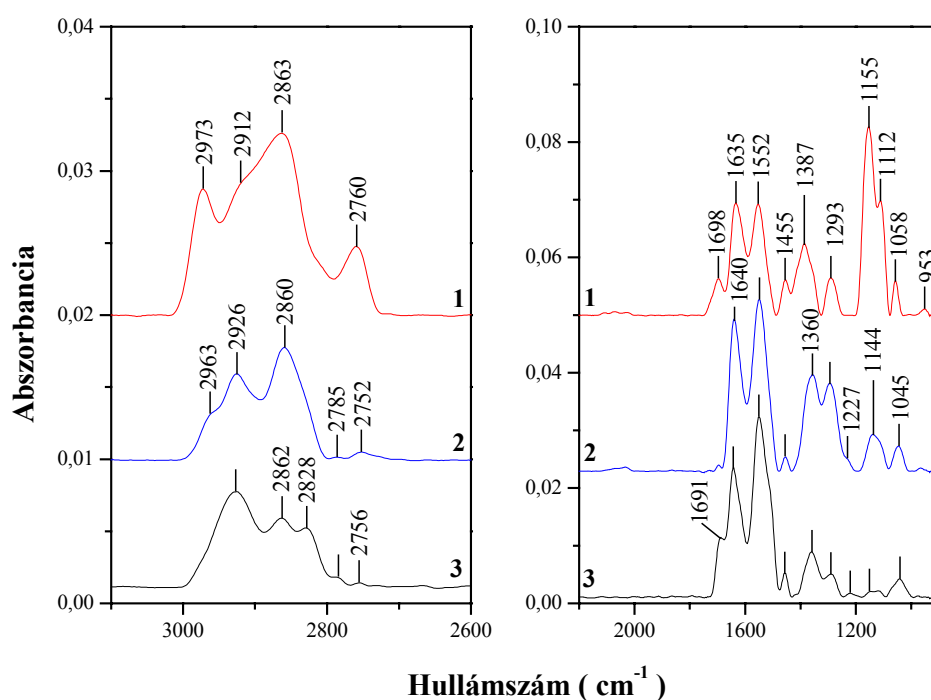


22. ábra: 133 Pa formaldehid 1 órás adszorpciója során különböző adszorpciós hőmérsékleten rögzített spektrumok redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. Az adszorpciós hőmérséklet: 1 – 300 K; 2 – 383 K és 3 – 473 K volt.

Ha az adszorpciós hőmérsékletet 300-ról 383 K-re emeltük, a 2912 és 2758 cm<sup>-1</sup>-es sáv eltűnt, 2930, 2829 és 2780 cm<sup>-1</sup>-nél pedig új sávok jelentek meg a C-H vegyértékrezgési régiójában. A 383 K-en észlelt sávok 473 K-en is megjelentek, csak kisebb intenzitással. Az alacsonyabb hullámszám-tartományban jelentkező sávok közül a 1411, 1303, 1253, 1170 és 1116 cm<sup>-1</sup>-es sávok 383-473 K-en eltűntek a spektrumról. Míg 300-383 K-en 2090 és 2022 cm<sup>-1</sup>-nél is kis sávok jelentek meg, 473 K-en csak a 2090 cm<sup>-1</sup>-es sávot tudtuk kimutatni. Az 1690 és 1650 cm<sup>-1</sup>-es sáv minden spektrumon megjelent 300-473 K-en.

Az 1% Pt/TiO<sub>2</sub> oxidációs előkezelése nem változtatta meg a redukált katalizátoron 300-473 K-en rögzített spektrumok alapvető jellegét a C-H vegyértékrezgés tartományában. Alacsonyabb hullámszámoknál azonban már tapasztaltunk némi eltérést: a 2100-2000 cm<sup>-1</sup> tartományban csak a 2055 cm<sup>-1</sup> –es sáv jelent meg oxidált felületen 300 K-es formaldehid-adszorpció során, amelynek helyzete az adszorpciós hőmérséklet emelésével alacsonyabb hullámszámok felé tolódtott (2042-2032 cm<sup>-1</sup>). A másik fő különbség az oxidált és redukált felület között az, hogy a 1695 cm<sup>-1</sup>-es sáv csak 473 K-en jelentkezik az oxidált 1% Pt/TiO<sub>2</sub> esetében.

Számos szempontból hasonló spektrumokat rögzítettünk 133 Pa CH<sub>2</sub>O adszorpciója során különböző hőmérsékleten redukált 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on (23. ábra).



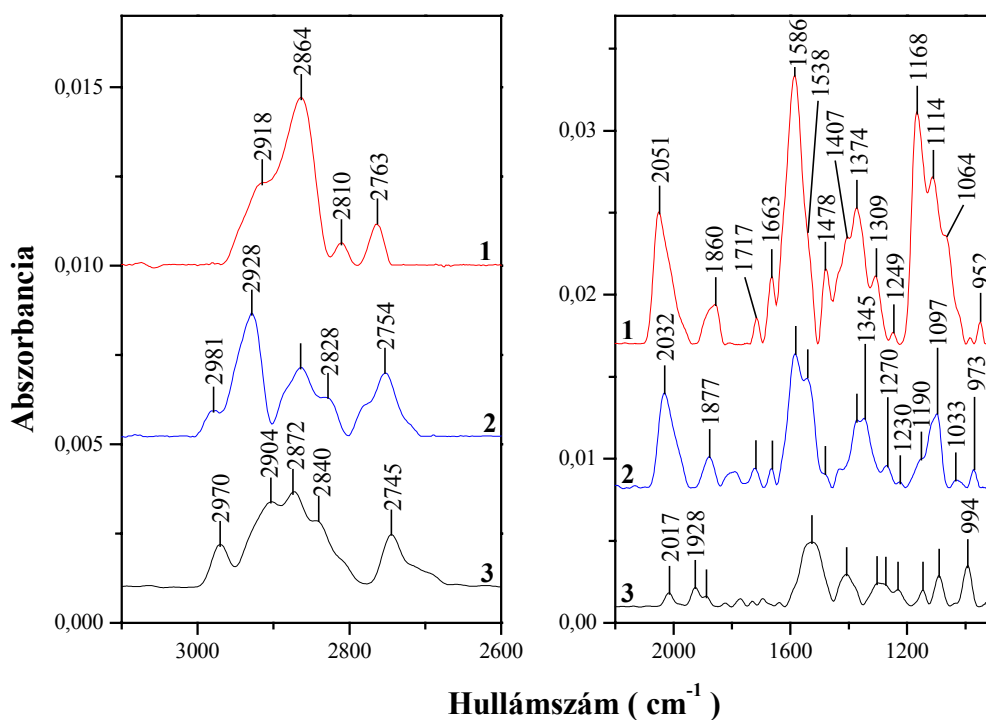
23. ábra: 133 Pa formaldehid 1 órás adszorpciója során különböző adszorpciós hőmérsékleten rögzített spektrumok redukált 1% Au/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. Az adszorpciós hőmérséklet: 1 – 300 K; 2 – 383 K és 3 – 473 K volt.

A 300 K-en 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on megtalálható 2973 cm<sup>-1</sup>-es sáv helyett 2963 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezett sáv 383 K-en, amely 473 K-en eltűnt. További különbség még, hogy az 1640 cm<sup>-1</sup>-es sáv intenzívebb, az 1552 cm<sup>-1</sup>-es pedig kisebb volt 1% Au/TiO<sub>2</sub>-on, mint 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on.

Az oxidált 1% Au-tartalmú katalizátoron felvett spektrumok nem különböznek alapvetően a redukált felületen rögzítettől.

Lényeges kérdés volt itt is, hogyan befolyásolja a katalizátor fémtartalma a formaldehid adszorpciós folyamatát az általunk vizsgált katalizátorok esetében.

Ha a katalizátor Rh-tartalmát 1-ről 5 tömegszázalékosra növeltük, a sávok intenzitása jelentősen lecsökkent.

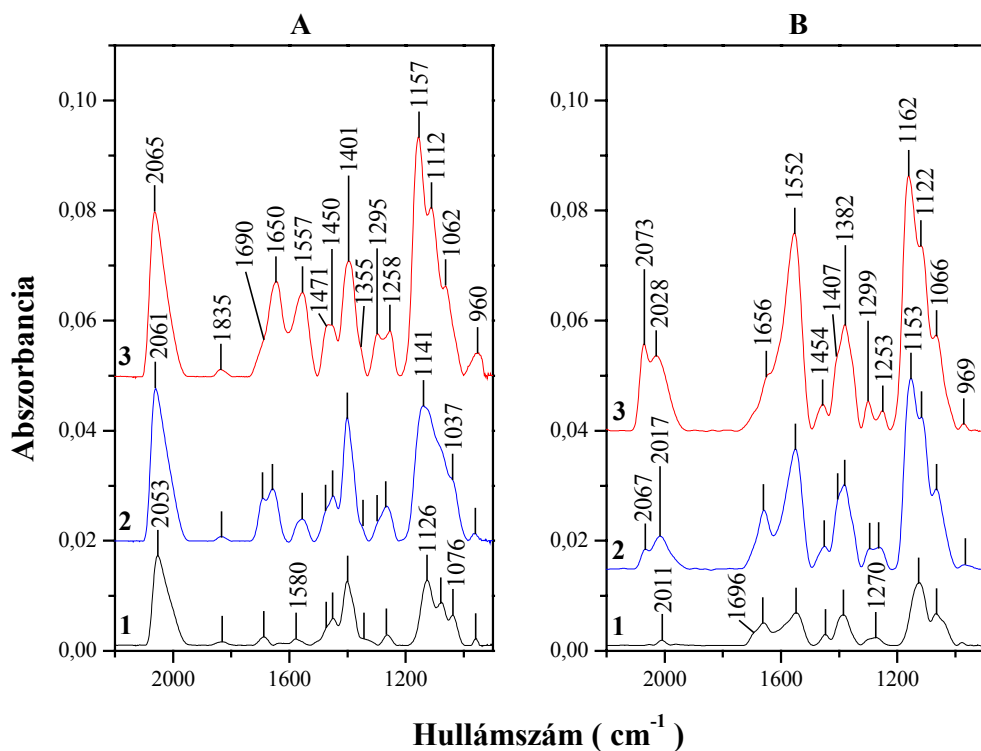


24. ábra: 133 Pa formaldehid 60 perces adszorpcióját követően rögzített spektrumok oxidált 5% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. Az adszorpciós hőmérséklet: 1 – 300 K; 2 – 383 K; és 3 – 473 K volt.

Az 24. ábra azt mutatja be, hogyan változik a formaldehid (133 Pa) 60 percig tartó adszorpciója során felvett spektrum oxidált 5% Rh/TiO<sub>2</sub> esetében különböző hőmérsékleten.

Ezek a spektrumok minőségileg hasonlítottak az oxidált 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-on rögzítettekhez, vannak azonban eltérések, amelyek a magasabb Rh-tartalommal magyarázhatók. 5% Rh/TiO<sub>2</sub> esetében az adszorpciós hőmérséklet emelésére a 300 K-en 2810 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő sáv magasabb hullámszámoknál, a 2763 cm<sup>-1</sup>-es pedig alacsonyabb hullámszámoknál jelentkezett. Egy másik szembeötlő különbség az, hogy 5% Rh/TiO<sub>2</sub>-on csak 2051 cm<sup>-1</sup>-nél látunk sávot a 2000 cm<sup>-1</sup> feletti tartományban; magasabb adszorpciós hőmérsékleten ennek a sávnak a helyzete alacsonyabb hullámszám-értékek felé tolódott.

Az 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on növekvő nyomású formaldehid-adszorpció során rögzített spektrumon a 3100-2600 cm<sup>-1</sup> tartományban nem okozott változást a Pt-tartalom növelése. A 2200-900 cm<sup>-1</sup>-es tartományban viszont eltéréseket tapasztaltunk. Az oxidált 5% Pt/TiO<sub>2</sub> felületén ugyanis a 2053 cm<sup>-1</sup>-es sáv számos esetben nagyobb intenzitással jelentkezett, mint az 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on, már 1,33 Pa formaldehid 300 K-es adszorpciója során is (25. A ábra).



25. ábra: Oxidált (A) és redukált (B) 5% Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátoron 300 K-en 1 percig adszorbeáltott formaldehid IR spektrumai, ahol a formaldehid nyomása: 1 – 1,33 Pa; 2 – 13,3 Pa; és 3 – 133 Pa volt.

Ennek a sávnak (2053 cm<sup>-1</sup>) a megjelenési helye a nyomás emelésével magasabb hullámszámok felé tolódott el (2061 és 2065 cm<sup>-1</sup>). 1835, 1690 és 1471 cm<sup>-1</sup>-nél sávok jelentek az oxidált 5% Pt/TiO<sub>2</sub> mintán; ezeket a sávokat nem észleltük az oxidált 1% katalizátoron készített spektrumon. További különbség még, hogy az 1650 cm<sup>-1</sup>-es sáv az oxidált 5% Pt/TiO<sub>2</sub>-on intenzívebb volt, mint az oxidált 1% katalizátor esetében.

Az 5% Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátor redukciós előkezelését követően 1,33 Pa formaldehid 300 K-es adszorpciója során a felvett spektrumon 2011 cm<sup>-1</sup> -nél egy kis sáv jelent meg. (25. B ábra). 13,3 Pa formaldehid adszorpciója esetén már két sáv jelentkezik ebben a régióban 2067 és 2017 cm<sup>-1</sup>-nél, amelyek 2073 és 2028 cm<sup>-1</sup>-re

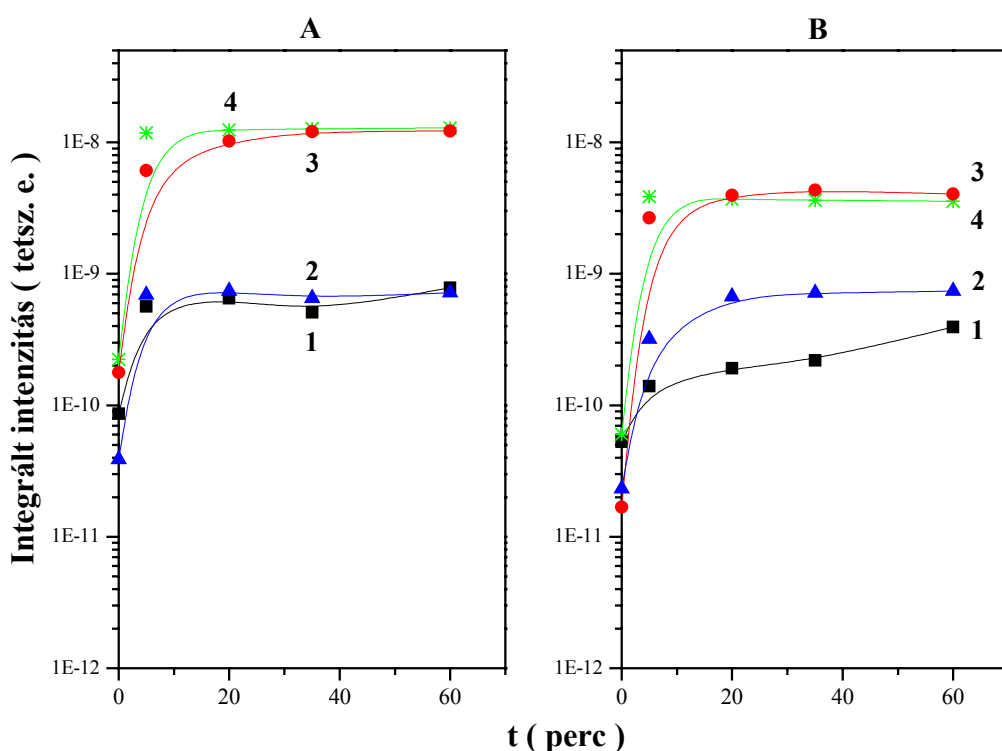


tolódtak el 133 Pa nyomású formaldehid alkalmazásakor. Ezek a sávok lényegesen nagyobb intenzitásúak voltak, mint a redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub>-on észlelt 2090-2022 cm<sup>-1</sup> sávpár. Az adszorpció hőmérséklet emelése mind az oxidált, mind pedig a redukált 5% Pt/TiO<sub>2</sub> esetében minőségileg hasonló változást okozott, mint amit az 1% Pt/TiO<sub>2</sub> esetében tapasztaltunk. Az egyetlen különbség az volt, hogy a 2200-2000 cm<sup>-1</sup> tartományban sávokat észleltünk még 473 K-en is.

A redukált 5% Au/TiO<sub>2</sub> felületen rögzített spektrum változásai, amelyek a formaldehid-nyomás növelésére és az adszorpció hőmérséklet emelésére következtek be, a C-H vegyértékrezgés tartományában nagy hasonlóságot mutattak az 5% Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátoron tapasztaltnál. A 2128, 2081 és 2044 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávok 5% Au/TiO<sub>2</sub>-on azonban jóval kevésbé voltak intenzívek, mint az 5% Pt/TiO<sub>2</sub>-on 2200-2000 cm<sup>-1</sup> közötti tartományban észlelt sávok.

#### 4. 2. 2. Tömegspektrometriás kísérletek

Az IR spektrumok rögzítésével párhuzamosan ebben a kísérletsorozatban is a tömegspektrometriás mérések segítségével követtük a gázfázisú termékek változásait. A formaldehid és a vizsgált katalizátorok katalitikus kölcsönhatásának főbb terméke a  $H_2$  és a CO volt. Ezen termékek mennyisége egyaránt függött a katalizátor fémtartalmától és az adszorpciós hőmérséklettől: az említett paraméterek értékének növelésének hatására mindkettőből több képződött a formaldehid adszorpciója során. A katalizátor előkezelése (oxidáció vagy redukció) azonban nem befolyásolta jelentősen a képződött mennyiségeket. A redukált 5% fém/ $TiO_2$ -on katalizátoron 473 K-en képződött  $H_2$  és CO összehasonlítását láthatjuk a 26. ábrán.

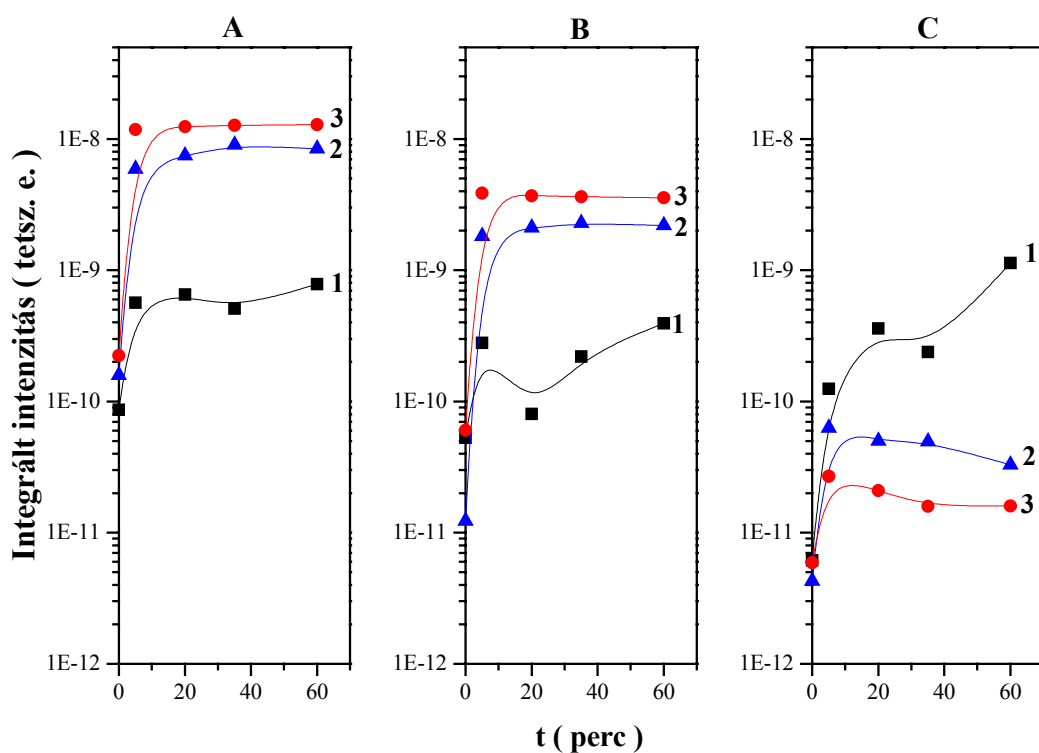


26. ábra: Gázfázisú  $H_2$  (A) és CO (B) képződése 133 Pa formaldehid redukált katalizátoron történt adszorpcióját követően 473 K-en: 1 –  $TiO_2$ ; 2 – 5% Au/ $TiO_2$ ; 3 – 5% Pt/ $TiO_2$  és 4 – 5% Rh/ $TiO_2$ .

A  $H_2$  és a CO termelődésének szempontjából a leghatékonyabb katalizátornak a Pt/TiO<sub>2</sub> és a Rh/TiO<sub>2</sub> bizonyult. Az Au/TiO<sub>2</sub> katalizátoron kevesebb  $H_2$  és CO képződik, hatékonysága azonban nem, vagy alig haladta meg a TiO<sub>2</sub>-ét.

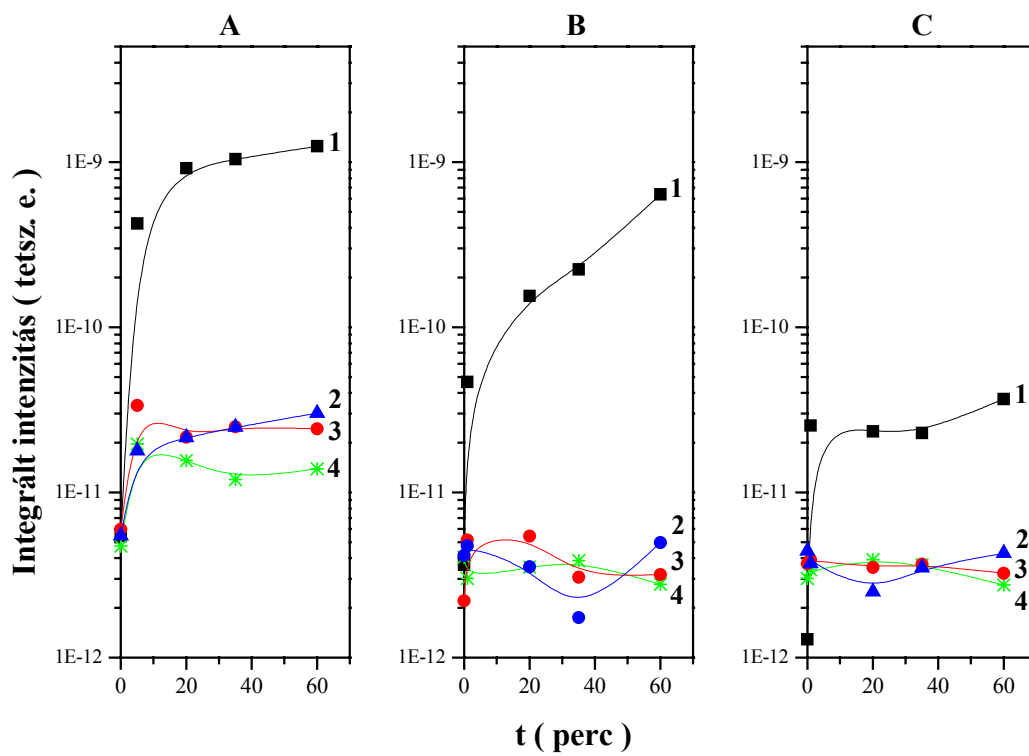
Oxidált és redukált TiO<sub>2</sub>-on hidrogéneken és szén-monoxidon kívül C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is megjelent a gázfázisban, mennyiségük a reakcióhőmérséklet emelésével nőtt. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> képződését 1% és 5% fém/TiO<sub>2</sub> katalizátoron gyakorlatilag nem tudtunk kimutatni 300-473 K-es formaldehid-adszorpciót követően (sem oxidált, sem redukált mintán).

Érdekes összefüggés fedezhető fel a  $H_2$  és a CO, valamint a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mennyiségének változásai között: általánosságban megállapítható, hogy ha a gázfázisú  $H_2$  és CO nagy, akkor a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-et kis koncentrációban tudtuk kimutatni. Az elmondottakat jól illusztrálják a Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon 473 K-en nyert eredmények (27. ábra). Egyértelműen bizonyítják ezek az adatok, hogy a  $H_2$  és a CO mennyisége nő, míg a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mennyisége csökken a katalizátor fémtartalmának növelésével.



27. ábra: H<sub>2</sub> (A), CO (B) és C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (C) képződése a gázfázisban 133 Pa formaldehid 473 K-es adszorpciója során redukált katalizátoron: 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – 1% Rh/TiO<sub>2</sub>; és 3 – 5% Rh/TiO<sub>2</sub>.

HCOOH képződését Rh-, Pt- és Au-tartalmú katalizátoron nem észleltünk. A tiszta TiO<sub>2</sub> esetében viszont megjelent a gázfázisú termékek között: a reakcióhőmérséklet növelésének hatására oxidált TiO<sub>2</sub>-on nőtt a mennyisége, redukált TiO<sub>2</sub>-on pedig csökkent. A 28. ábra mutatja a formaldehid és a különböző oxidált katalizátorok 473 K-en zajló kölcsönhatásából származó etilén, acetilén és hangyasav mennyiségének alakulását.



28. ábra: Etilén (A), acetilén (B) és hangyasav (C) képződése a gázfázisban 133 Pa formaldehid 473 K-es adszorpciója során oxidált katalizátoron: 1 – TiO<sub>2</sub>; 2 – 5% Au/TiO<sub>2</sub>; 3 – 5% Pt/TiO<sub>2</sub> és 4 – 5% Rh/TiO<sub>2</sub>.

### 4. 2. 3. A kísérleti eredmények értékelése

Az 6. táblázatban összegyűjtöttük a formaldehid molekula IR sávjaira vonatkozó irodalmi adatokat gázfázisban<sup>80, 81</sup> szilárd<sup>1</sup> kondenzált<sup>82</sup> állapotban és oxidon adszorbeált rétegben<sup>83</sup>.

Azonosítás	Gáz <sup>13, 14</sup>	szilárd monomer <sup>1</sup>	Ezüstön kondenzált <sup>15</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -on 170 K-en <sup>16</sup>
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2843,3	2843	2850	2885
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2782,5	2783	nr	2818
$\delta(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_2)$	2719,2			2725
$\nu(\text{CO})$	1746,1	1746	1710	1718
$\delta(\text{CH}_2)$	1500,1	1500	1490	1498 1485
$\omega(\text{CH}_2)$	1249,3	1249/1167	1250	1252
$\gamma(\text{CH}_2)$	1167,1			

6. táblázat: A formaldehid molekuláris formájára talált hullámszámok (cm<sup>-1</sup>).

A formaldehid molekuláris adszorpciója a karbonilcsoport oxigénjének Lewis-savcentrumok (jelen esetben a Ti<sup>4+</sup>-ionok) felé történt  $\sigma$  nemkötő elektronpár donációja révén valósul meg<sup>84</sup>. Ennek az adszorpciónak az eredményeként a karbonil szénatomja elektrofilebb állapotba kerül, ami a nukleofil felületi oxigénion

dioximetilénre (DOM, H<sub>2</sub>CO<sub>2(a)</sub>) történő átalakulásának kedvez<sup>10</sup>. A dioximetilénre jellemző sávokat a 7. táblázatban láthatjuk.

DOM		POM	
Azonosítás	H <sub>2</sub> C(OCD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ban <sup>85,</sup> 86	Azonosítás	hexagonális POM <sup>87</sup>
		v(CH <sub>2</sub> )	2984 2920
v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	2945		
2δ (CH <sub>2</sub> )	2932		
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2882		
2ω (CH <sub>2</sub> )	2770		
δ (CH <sub>2</sub> )	1473	δ (CH <sub>2</sub> )	1471 1384
τ (CH <sub>2</sub> )	1302	τ (CH <sub>2</sub> )	1290
ρ (CH <sub>2</sub> ) v (C-O)	1186 1138 1114 1086 858	ρ (CH <sub>2</sub> ) v (C-O)	1238 1098 936 897

7. táblázat: Dioximetilénre (DOM) és polioximetilénre (POM) jellemző sávok (cm<sup>-1</sup>).

Dioximetilén kialakulását észlelték formaldehid adszorpciót követően  $ZrO_2$  és  $ThO_2$  esetében is<sup>16</sup>. A dioximetilén felületi polimerizációja pedig polioximetilén képződését eredményezte  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $TiO_2$  és  $MgO$  katalizátoron<sup>16</sup>. A polioximetilénre jellemző sávok is a 7. táblázatban találhatóak.

Két dioximetilén közötti hidridtranszfer metoxi- ( $CH_3O_{(a)}$ ) és formiátcsoport ( $HCOO_{(a)}$ ) kialakulását eredményezi. Ez a reakció megfelel a Cannizzaro-típusú diszproporcionálódásnak. Mind metoxi-, mind pedig formiátcsoport képződését kimutatták por oxidkatalizátorokon<sup>16, 88</sup> és  $TiO_2$  (001) felületen<sup>10</sup> viszonylag alacsony hőmérsékleten (270-300 K). Magasabb hőmérsékleten (~410 K-en) a metilformiát ( $HCOOCH_3$ ) képződése is feltételezhető volt<sup>21</sup>, ami két molekulárisan adszorbeált formaldehid reakciójából jöhetett létre.

Mindezek a megállapítások arra mutatnak rá, hogy bár a formaldehid viszonylag egyszerű molekula, adszorpciója és felületi reakciója meglehetősen összetett folyamat.

Az irodalmi adatok figyelembevételével azt mondhatjuk, hogy kísérleteinkben a formaldehid adszorpciója molekulárisan adszorbeált formaldehid (2798--2804, 2815, 2724, 1727-1706, 1253-1251 és 1170-1134  $cm^{-1}$ ), formiát (2973-2962, 1556-1551 és 1387-1379  $cm^{-1}$ ), hangyasav (1690-1698  $cm^{-1}$ ), dioximetilén (2870-2860, 2766-2755, 1463-1454, 1411-1403, 1303-1301, 1118-1112 és 1067-1035  $cm^{-1}$ ) és polioximetilén (2930-2912 és 969-936  $cm^{-1}$ ) képződéséhez vezet polikristályos  $TiO_2$ ,  $Rh/TiO_2$ ,  $Pt/TiO_2$  illetve  $Au/TiO_2$  katalizátoron 300 K-en (8. táblázat).



Azonosítás	TiO <sub>2</sub>	Pt/TiO <sub>2</sub>	Rh/TiO <sub>2</sub>	Au/TiO <sub>2</sub>
$\nu$ (OCO)+ $\delta$ (CH): HCOO <sub>(a)</sub>	2967	2969-2972	2963-2970	2962-2973
$\nu$ (CH <sub>2</sub> ): POM	2922	2912-2930	2917	2912-2926
$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	2865	2869	2870	2860-2868
$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>		2798	2815	2804
2 $\omega$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	2755	2758	2766	2757-2760
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) + $\omega$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>			2724	
$\nu$ (CO): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1713	1706	1727	1706-1710
$\nu$ (CO): HCOOH <sub>(a)</sub>	1663	1690	1695	1698
$\nu_a$ (OCO): HCOO <sub>(a)</sub>	1551	1556	1552	1552-1565
$\delta$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	1454	1457-1459	1459	1455-1463
$\omega$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	1409-1411	1403-1411		1409
$\nu_s$ (OCO): HCOO <sub>(a)</sub>	1379	1382-1386	1387	1384-1387
$\tau$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	1303	1301-1303	1301	1293-1299
$\omega$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1253	1251-1253	1253	1251
$\rho$ (CH <sub>2</sub> ): CH <sub>2</sub> O <sub>(a)</sub>	1149-1162	1134-1170	1166	1155-1164
$\rho$ (CH <sub>2</sub> ): DOM	1115	1116	1118	1112
$\nu$ (CO): DOM	1062	1064-1067	1035	1058-1064
$\nu$ (CO): POM	946	963; 936	969-936	967-953

8. táblázat: A CH<sub>2</sub>O polikristályos katalizátorokon történt adszorpciója során vizsgálatunkban tapasztalt sávok (cm<sup>-1</sup>), és azok lehetséges azonosításai.

Metoxira vagy metilformiátra jellemző sávokat nem észleltünk egyik általunk vizsgált katalizátor esetében sem (8. táblázat). Ez azt mutatja – ellentétben néhány korábbi eredménnyel<sup>10, 16, 21</sup> –, hogy az általunk vizsgált katalizátorok esetében sem a  $\text{CH}_3\text{O}_{(a)}$  és  $\text{HCOO}_{(a)}$  kialakulását eredményező, két dioximetilén molekula között lejárló hidridtranszfer (Cannizzaro-féle diszproporcionálódás), sem pedig a  $\text{HCOOCH}_3(a)$  képződését kiváltó, két molekulárisan adszorbeált formaldehid molekula között lejátszódó reakció nem megy végbe.

A 300 K-en  $\text{TiO}_2$ -on történt formaldehid-adszorpciót követően az uralkodó felületi formának a dioximetilén tűnik. Felületi koncentrációja – a molekulárisan adszorbeált formaldehidével együtt – azonban jelentősen lecsökkent, ha az adszorpció hőmérsékletét megemeltük. Magasabb hőmérsékleten (383-473 K) ez az intenzitáscsökkenés valószínűleg az elsősorban gázfázisú  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}$  képződését okozó bomlásának köszönhető. A polioximetilén formák valamivel stabilisabbnak tűntek. Mivel metoxi vegyületet nem tudtunk kimutatni az adszorbeált rétegben, azt feltételezzük, hogy nemcsak a Cannizzaro-típusú diszproporcionálódás eredményez felületi formiátképződést. A dioximetilén formákon belüli hidridtranszfer hangyasav képződéséhez vezethet ( $1690\text{-}1698\text{ cm}^{-1}$ ), amelynek disszociációja szintén felületi formiátionok kialakulását idézheti elő. A  $\text{Pt/TiO}_2$  és  $\text{Au/TiO}_2$  katalizátorok esetében ezen a hőmérsékleten szintén a DOM-re jellemző sávok voltak túlsúlyban. Intenzitásuk az adszorpciós hőmérséklet emelésével azonban lecsökkent, ami valószínűleg a felületi reakciók következménye, amikből aztán gázfázisú termékek keletkeztek, elsősorban  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}$ .

A Rh, Pt és Au jelenléte az oxid felületén fokozta a formaldehid elbomlását  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}$  termékeket létrehozva. Ez a kisebb intenzitással jelentkező DOM és POM sávokban, valamint a fémhelyeken adszorbeált  $\text{CO}$  formákra jellemző sávok

megjelenésében nyilvánult meg a fém/TiO<sub>2</sub> katalizátorok esetében. A gázfázisban ezzel párhuzamosan a H<sub>2</sub> és a CO mennyisége megnőtt a katalizátor fémtartalmának növelésével. A legnagyobb mennyiségben Rh/TiO<sub>2</sub> és Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátoron keletkezett ez a két gázfázisú termék. Az Au/TiO<sub>2</sub> ezeknél jóval kevésbé tűnt aktívnak ebből a szempontból. A fenti megállapítások arra engednek következtetni, hogy a formaldehid H<sub>2</sub>-né és CO-dá történő bomlásának legmegfelelőbb helyei a katalizátoron a felületi fémhelyek. A formaldehid bomlásából képződő CO egy része megkötődik a fémhelyeken. Az adszorbeált CO-ra jellemző sávok ezáltal jellemzik a fém aktuális felületi szerkezetet, valamint a fém oxidációs állapotát. Rh-tartalmú katalizátor esetében például az oxidált 1% Rh/TiO<sub>2</sub>-on megjelenő CO-sávok az erősen oxidált Rh kationokon adszorbeált CO-dal (Rh<sup>3+</sup>-CO, 2150-2157 cm<sup>-1</sup>), a kétdimenziós Rh-hidak Rh<sup>+</sup>-ionján adszorbeált twin CO-dal (Rh<sup>+</sup>(CO)<sub>2</sub>, 2094-2082 és 2001 cm<sup>-1</sup>) és a csak Rh<sup>0</sup> atomokkal körülvett Rh<sup>0</sup>-on adszorbeált CO-dal (Rh<sup>0</sup>-CO, 2043 cm<sup>-1</sup>) hozhatók kapcsolatba<sup>89</sup>. 473 K-en csak a 2070 cm<sup>-1</sup>-es (a csak Rh<sup>0</sup> atomokkal körülvett Rh<sup>0</sup>-on adszorbeált CO-ra jellemző) sáv jelent meg, ami azt mutatja, hogy ezen a hőmérsékleten a formaldehid és az oxidált 1% fémkatalizátor kölcsönhatása során a Rh<sup>+</sup>-helyek redukzív agglomerizációja következett be.

5% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron (még az oxidálton is) csak a 2051 cm<sup>-1</sup>-es sáv (Rh<sup>0</sup>-on adszorbeált CO) jelenik meg 300-473 K-en. Ezt bizonyítékként vehetjük arra nézve, hogy 5% Rh/TiO<sub>2</sub> esetében még az előzetes oxidáció (573 K-en) is háromdimenziós, viszonylag nagy méretű Rh-kristallitok kialakulásához vezet, ami biztosítja, hogy a Rh<sup>0</sup>-ok csak Rh atomokkal legyenek körülvéve.

A hordozós Pt-katalizátoron található CO sávok részletes jellemzéséről egy korábbi tanulmányban<sup>90</sup> olvashatunk. Mi most elsősorban a redukált 1% Pt/TiO<sub>2</sub> esetében az adszorbeált CO-ra jellemző sáv közel teljes hiányát (22. ábra), és a

redukált 5% Pt/TiO<sub>2</sub>-on tapasztalt drámai csökkenését szeretnénk megemlíteni (25. A és 25. B ábra összehasonlítása). Ez a jelenség a TiO<sub>x</sub> kristallitok Pt-ra irányuló dekorációs folyamatával magyarázható, amely a Pt/TiO<sub>2</sub> katalizátorok reduktív előkezelése során jelentkezik. Az Au/TiO<sub>2</sub> esetében adszorbeált CO-ra jellemző sávokat nehezen tudtunk csak kimutatni. Figyelembe kell venni, hogy a CO nagyon gyengén kötődik oxidhordozós Au-katalizátorokon.

A fémek oxidációs állapotaira vonatkozó fenti megfigyelések arra engednek következtetni, hogy a formaldehid bomlása egy hálózatos reduktív folyamat kell, hogy legyen, amely reakció során a katalizátor felületének oxidációja nem tapasztalható.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> és HCOOH képződését elsősorban tiszta TiO<sub>2</sub> katalizátoron tapasztaltuk. Előzőleg az etilén-képződést a TiO<sub>2</sub> oxigén-hiányhelyein két formaldehid molekula között zajló reduktív összekapcsolódással magyarázták<sup>10, 91, 92, 93</sup>. Feltételezhetően a formaldehid O-végével történő adszorpciója az oxigén-hiányhelyeken és az ezt követő C-O kötés szakadása következtében képződnek a felületen CH<sub>2(a)</sub> formák. Ezek összekapcsolódásából származik a gázfázisú etilén, amelynek mennyisége fordítottan arányos a redukált katalizátor fémtartalmával. Ez arra utal, hogy az etilén képződése a TiO<sub>2</sub> oxigén-hiányhelyeinek felületi koncentrációjával állhat összefüggésben. Az 573 K-es reduktív előkezelés következtében kialakuló oxigén-hiányhelyek egy részét blokkolhatják fém/TiO<sub>2</sub> katalizátor esetében a fémkristallitok, amit Pt és Au esetében már korábban is leírtak<sup>94</sup>. Így tehát a fémtartalom növekedésével a CH<sub>2(a)</sub> képződésének valószínűsége lecsökken, és ennek következményeként a formaldehid H<sub>2</sub> és CO képződését okozó, fémhelyeken bekövetkező bomlása kerül inkább előtérbe.

Redukált  $\text{TiO}_2$  és 1%  $\text{Rh/TiO}_2$  katalizátoron az acetilén ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) képződése  $\text{CH}_{(a)}$  formák kapcsolódásával valósulhat meg; a  $\text{CH}_{(a)}$  formák pedig a  $\text{TiO}_2$  oxigén-hiányhelyein képződő  $\text{CH}_{2(a)}$ -k dehidrogénezéséből alakulhatnak ki. Az acetilén képződésében az oxigén-hiányhelyek fontossága abban nyilvánul meg, hogy ha nincsenek (oxidált felületeken és a redukált 5% fém/ $\text{TiO}_2$  esetében – lásd fent), nem tudunk a gázfázis termékei között acetilént kimutatni. A formaldehid és az oxidált  $\text{TiO}_2$  473 K-es kölcsönhatásában azonban kialakulhatnak oxigén-hiányhelyek a magas hőmérséklet és a redukzív atmoszféra következtében, következésképpen acetilén jelenik meg a gázfázisban.

A hangyasav a formaldehid és a  $\text{TiO}_2$  felületi OH-csoportjai között lezajló reakcióból keletkezhet. Az így keletkezett  $\text{HCOOH}$  nagy része deszorbeálódik az oxidált  $\text{TiO}_2$  felületéről, redukált  $\text{TiO}_2$ -on azonban az oxigén-hiányhelyek nagyobb felületi koncentrációja miatt a  $\text{HCOOH}$  egy része a reakcióhőmérséklettől függően elbomlik. Ha a  $\text{TiO}_2$  felületén fém is jelen volt, a hangyasav nagyon gyorsan elbomlott a fémhelyeken, ami megmagyarázhatja, hogy miért nem tudunk hangyasavat kimutatni a gázfázisú termékek között fém/ $\text{TiO}_2$  esetében.

A bemutatott adatok mind azt a feltételezést bizonyítják, hogy a  $\text{HCOOH}$  katalitikus reakciója során képződő CO elsősorban a  $\text{HCOOH}$  dezoxigénezésével keletkező formaldehid termikus bomlásából származik.

## Irodalomjegyzék (4.)

---

- <sup>68</sup> T. Simanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated. Volume I.* National Bureau of Standards, (1972) 1-160.
- <sup>69</sup> C.-C. Chuang, W.-C. Wu, M.-C. Huang, I.-C. Huang, J.-L. Lin, *J. Catal.* **185** (1999) 423.
- <sup>70</sup> L.-F. Liao, W.-C. Wu, C.-Y. Chen, J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7678.
- <sup>71</sup> M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 221.
- <sup>72</sup> P. A. Dilara, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12919.
- <sup>73</sup> Z. Chang, G. Thornton, *Surf. Sci.* **459** (2000) 303.
- <sup>74</sup> G. D. Parfitt, *Progress in Surface and Membrane Science Vol. II.* Academic Press, New York (1976) 181-226.
- <sup>75</sup> A. A. Tsyganenko, V. I. Filimonov, *Usp. Fotoniki* **4** (1974) 51.
- <sup>76</sup> H. Idriss, V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **348** (1996) 39.
- <sup>77</sup> H. Idriss, K. S. Kim, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **262** (1992) 113.
- <sup>78</sup> S. D. Senanayake, S. V. Chang, H. Idriss, *Catal. Today* **85** (2003) 311.
- <sup>79</sup> S. V. Chong, H. Idriss, *Surf. Sci.* **504** (2002) 145.
- <sup>80</sup> H. Koshkhov, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta* **29A** (1973) 603.
- <sup>81</sup> L. R. Brown, R. H. Hunt, A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **75** (1979) 406.
- <sup>82</sup> E. M. Stuve, R. J. Madix, B. Sexton, A., *Surf. Sci.* **119** (1982) 279.
- <sup>83</sup> G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5197.
- <sup>84</sup> G. Busca, V. J. Lorenzelli, *J. Catal.* **66** (1980) 155.
- <sup>85</sup> K. Nukada, *Spectrochim. Acta* **18** (1983) 745.
- <sup>86</sup> O. Saur, J. Travert, J. - C. Lavalley, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* **29A** (1973) 243.
- <sup>87</sup> V. Zamboni, A. Zerbi, *J. Polym. Sci. C7* (1963) 153.
- <sup>88</sup> G. Y. Popova, Y. A. Chesalov, T. V. Andrushkevich, E. S. Stoyanov, *Kinet. I Katal.* **41** (2000) 601.
- <sup>89</sup> J. Raskó, J. Bontovics, *Catal. Lett.* **58** (1999) 27.
- <sup>90</sup> J. Raskó, *J. Catal.* **217** (2003) 478.
- <sup>91</sup> J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1513.
- <sup>92</sup> M. A. Barteau, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1413.
- <sup>93</sup> G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11733.
- <sup>94</sup> A. Berkó, J. Szökő, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **539** (2003) 1.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

A heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusának értelmezésében fontos szerepet kap annak megállapítása, hogy a felületen adszorbeált formák milyen gázfázisú termékekké alakulnak egy adott reakció folyamán. A felületanalitikai infravörös spektroszkópai módszer (FTIR) a felületen adszorbeálódó formák és felületi köztitermékek azonosításában, valamint ezek stabilitásának, felületi átalakulásaik meghatározásában nyújt nélkülözhetetlen információkat. A felületérzékeny módszerekkel egy vákuumkészülékben egybeépített tömegspektrométer ugyanakkor a felületi történésekkel egyidőben bekövetkező gázfázis-összetétel változásáról szolgáltat lényeges adatokat.

Nemcsak a heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusának megértésének szempontjából, hanem ipari vonatkozások területén is jelentősek lehetnek azok az információk, amelyeket a  $C_1$  molekulák szilárd felületeken zajló viselkedésének és átalakulásának ismerete nyújthat.

Munkánkban egy régóta kutatott modellreakció mechanizmusának tisztázását tűztük ki célul. A már az 1910-es évektől vizsgált HCOOH-adszorpció részleteire voltunk kíváncsiak. Eddig számos katalizátoron (polikristályos és egykristály oxidokon, egykristály és oxidhordozós fémkatalizátorokon) tanulmányozták a fent említett reakciót, de az eredmények ellentmondásosak voltak. Az általunk is vizsgált  $TiO_2$  katalizátoron a gázfázisú végtermékek alapján a hangyasav bomlását sokáig dehidrogénezési ( $CO_2$  és  $H_2$  képződéséhez vezető) és dehidratációs (CO-ot és vizet eredményező) folyamattal írták le. A dehidrogénezést 500 K alatti hőmérsékleten kedvezményezett bimolekuláris reakcióként írták le, amely egy formiát és egy hangyasav molekula között zajlott. A dehidratációt pedig egy 500 K feletti

hőmérsékleten kedvezményezett unimolekuláris folyamattal értelmezték, amely két lépésből áll: unimolekuláris formiátbomlás és vízképzés.  $\text{TiO}_2$  egykristályon és  $\text{Pd/TiO}_2$  (110) felületen végzett kísérletek viszont azt bizonyították, hogy a CO és a  $\text{H}_2\text{O}$  keletkezése nem lehet ugyanazon reakció eredménye, vagyis az unimolekuláris dehidratációs reakciólépés kizárható.

Kísérleteink során polikristályos  $\text{TiO}_2$  felületen, 1 és 5 tömegszázalékos  $\text{Rh/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$  és  $\text{Au/TiO}_2$  katalizátorokon, valamint  $\text{TiO}_2$  (110)-(1×1) és erre párologtatott monoréteges borítottságú Rh-nanokristallitokon vizsgáltuk a hangyasav bomlásakor keletkező adszorbeált formákat infravörös spektrometriás, a gázfázisú termékeket pedig ezzel párhuzamosan tömegspektrometriás mérésekkel. Kísérletsorozatainkban különbözőképpen előkezelt katalizátorokat, eltérő gáznyomást, adszorpciós hőmérsékletet és időt alkalmaztunk a reakció mechanizmusának pontosabb megértésének céljából.

A hangyasav adszorpcióját követően a molekulárisan adszorbeált  $\text{HCOOH}$  és az adszorbeált formiát formákon kívül formaldehidre jellemző sávok is megjelentek az IR spektrumainkon. A hangyasav bomlása során már korábbi tanulmányokban is észlelték a formaldehid jelenlétét gázfázisban, jelenlétének okaival, további reakcióival azonban nem foglalkoztak. Kísérleteinkben mind a gázfázisban, mind pedig az adszorbeált rétegben ki tudtunk mutatni formaldehidet. Az adszorbeált rétegben jelenlévő formaldehid kimutatása új lehetőségeket nyit a hangyasavbomlás reakciómechanizmusának értelmezésében. Tömegspektrometriás méréseink során – a korábbi mérésekkel összhangban – mi is azt tapasztaltuk, hogy a víz és a szén-monoxid képződése egymástól szétválik, vagyis a  $\text{HCOOH}$  dehidratációs folyamata kizárható. A CO kialakulása és a formaldehid képződése között figyelemreméltó összefüggést tapasztaltunk a fémtartalmú katalizátorokon: 300 K-en formaldehidet



mind az adszorbeált rétegben, mind pedig a gázfázisban kimutattunk, CO-ot viszont a gázfázis termékei között nem találtunk. Az adszorpciós hőmérséklet 383 K-re történt emelésével a  $\text{CH}_2\text{O}_{(a)}$  felületi koncentrációja és a gázfázisú formaldehid mennyisége csökkent, a CO ezzel ellentétben megjelent a gázfázis termékei között. Ezek a megállapítások azt sugallják, hogy 383-473 K-en a HCOOH adszorpciójához fém/TiO<sub>2</sub> katalizátoron a gázfázisú CO elsődleges képződési forrása a HCOOH dezoxigéneződéséből származó formaldehid bomlása lehet. A HCOOH redukciójának (dezoxigéneződésének) felületi aktív centrumjai a TiO<sub>2</sub> előkezelésekor keletkező Ti<sup>3+</sup>-ionok és/vagy a fémhelyek lehetnek (ebben az esetben felszíni Pt, Rh és Au atomok).

Feltételezéseink igazolására ugyanezen katalizátorok felületén a formaldehid adszorpcióját is tanulmányoztuk a fent leírt módszerekkel. A CH<sub>2</sub>O ugyan viszonylag egyszerű molekula, adszorpciója és felületi reakciója meglehetősen összetett folyamat. A formaldehid adszorpciója molekulárisan adszorbeált formaldehid, formiát, hangyasav, dioximetilén (DOM) és polioximetilén (POM) képződéséhez vezet polikristályos TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> és Au/TiO<sub>2</sub> katalizátoron 300 K-en. Magasabb hőmérsékleten (383-473 K) azt tapasztaltuk, hogy a molekulárisan adszorbeált CH<sub>2</sub>O és DOM felületi koncentrációja lényegesen lecsökkent, ami valószínűleg az elsősorban gázfázisú H<sub>2</sub> és CO képződését okozó bomlásának köszönhető. A Rh, Pt és Au jelenléte az oxid felületén fokozta a formaldehidbomlást. Ez nemcsak a kisebb intenzitással jelentkező DOM és POM sávokban, hanem a fémhelyeken adszorbeált CO formákra jellemző sávok megjelenésében is megnyilvánult. Ezzel párhuzamosan a gázfázisú H<sub>2</sub> és a CO mennyisége is megnőtt a katalizátor fémtartalmának növelésével. Mindezek alapján a H<sub>2</sub> és a CO képződését okozó formaldehidbomlás aktív helyeinek a fématomokat tartjuk.

A formaldehid és a tiszta  $\text{TiO}_2$  kölcsönhatásának következtében etilén, acetilén és hangyasav is megjelent a gázfázisban, keletkezésüket fémtartalmú  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon azonban nem tapasztaltuk. Az etilén képződése valószínűleg a  $\text{TiO}_2$  oxigén-hiányhelyeivel hozható kapcsolatba.

Adataink arra utalnak, hogy a  $\text{HCOOH}$  katalitikus reakciója során képződő  $\text{CO}$  elsősorban a  $\text{HCOOH}$  dezoxigéneződésével keletkező formaldehid termikus bomlásából származik.

## 6. SUMMARY

In the explanation of the mechanisms of heterogeneous catalytic processes it is very important to find a connection between the surface species and the gasphase products of the reactions. The surface sensitive infrared spectroscopy (FTIR) provides essential information for the identification of adsorbed species and intermediates on the surface, and it is very useful in the study of the stabilization and surface transformations of these surface forms. By means of a quadrupole mass spectrometer, in the same vacuum chamber, where the surface sensitive FTIR technique is operating, we can detect additional important data about the changes of the gas phase composition caused by the surface processes.

The knowledge of chemical behaviors and transformations of  $C_1$  molecules on solid surfaces can be substantial not only in the understanding of mechanisms of heterogeneous catalytic reactions, but it has also a special importance in the industrial applications.

Studies on the adsorption and decomposition of formic acid were initiated during the first decade of the last century. The catalytic decomposition of formic acid was investigated on numerous catalysts (on polycrystalline and single crystal oxides, on single crystal and oxide-supported metals) so far, the results, however, were controversial. Taking into account the dominant products, the decomposition of formic acid on  $TiO_2$  surfaces has been described in terms of dehydration (to CO and  $H_2O$ ) and dehydrogenation (to  $CO_2$  and  $H_2$ ) mechanisms. It was proposed that the dehydrogenation is a bimolecular reaction (favorable at temperatures below 500 K) involving  $HCOOH$  from the gas phase, while the dehydration is a unimolecular process (favorable at temperatures above 500 K). The latter process involve two

steps: unimolecular formate decomposition and water production. It was demonstrated on TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> (110) surfaces, however, that H<sub>2</sub>O and CO desorptions are not directly linked, therefore a simple unimolecular reaction could be excluded.

In the present work our attempt was to study formic acid adsorption on powdered TiO<sub>2</sub>, 1% and 5% Rh/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) and Rh/TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) single crystals. The formation of surface species was monitored by FTIR spectroscopy and the changes in the gas phase were registered by mass spectroscopy. Differently pretreated catalysts were used, and the gas pressure, the adsorption temperature and adsorption time were varied in our experiments in order to understand the reaction mechanism more correctly.

FTIR studies revealed that besides the bands due to molecularly adsorbed HCOOH and adsorbed formate species, bands due to formaldehyde also appeared on the spectra characteristic of the adsorbed layer produced by HCOOH adsorption on our catalysts. During the interaction between HCOOH and the single crystal surfaces of TiO<sub>2</sub> only the formation of gasphase formaldehyde has been previously observed. In our measurements formaldehyde can be detected both in the adsorbed layer and in the gas phase. The presence of formaldehyde in the adsorbed layer may give a new approach in the explanation of formic acid decomposition reactions. In accordance with the literature we also observed that the development of water and carbon monoxide proved to be not directly linked, thus the simple unimolecular reaction proposed for the H<sub>2</sub>O and CO formation (in the dehydration of HCOOH) could be excluded. It is noteworthy that the formation of CO can be connected with the production of formaldehyde: at 300 K formaldehyde was detected both in the adsorbed layer and in the gas phase whereas CO was not present in the gas phase. The

amount of formaldehyde in the gas phase and in the adsorbed layer decreased, while the CO appeared among the gasphase products with the increase of the reaction temperature (to 383 K). Based upon these data we suppose that the main source of gasphase CO is the decomposition of formaldehyde produced in the deoxygenation of HCOOH at 383-473 K on the metal/TiO<sub>2</sub> catalysts. The surface active centers of the reduction (deoxygenation) of HCOOH may be Ti<sup>3+</sup> formed during the pretreatment of TiO<sub>2</sub> and/or metal sites (Pt, Rh and Au surface atoms in the present case).

Strengthening of the suggestion above we studied the adsorption of formaldehyde on the same catalysts with the same methods. Although the CH<sub>2</sub>O is a relatively simple molecule, its adsorption and surface transformations proved to be very complex. During the interaction of formaldehyde with TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts molecularly adsorbed formaldehyde, formate, formic acid, dioxymethylene and polyoxymethylene surface species formed at 300 K. At higher temperatures (383-473 K) the surface concentrations of molecularly adsorbed CH<sub>2</sub>O and DOM significantly decreased possibly due to their decomposition mainly into gas phase H<sub>2</sub> and CO. The presence of metals on the titania surface enhanced the decomposition of formaldehyde. Not only decreased the intensities of the bands due to DOM and POM molecules but new bands of metal bonded CO species appeared also on metal-containing TiO<sub>2</sub> catalysts. The amount of gasphase H<sub>2</sub> and CO increased with the increasing of the metal-content of the catalysts. This finding leads to the conclusion that the most appropriate surface sites are surface metal centers for the decomposition of formaldehyde into H<sub>2</sub> and CO.

Ethylene, acetylene and formic acid appeared in the gas phase in the reaction of formaldehyde and pure TiO<sub>2</sub>, their formations, however, were not detected on

metal-containing  $\text{TiO}_2$  catalysts. The production of ethylene might be connected with the oxygen vacancies on  $\text{TiO}_2$ .

The data presented in this work confirm that CO formed in the HCOOH catalytic reaction originates mainly from the formaldehyde decomposition.

## 7. PUBLIKÁCIÓS LISTA

### I. Írásos közlemények:

1. A. Berkó, T. Bíró, **T. Kecskés**, F. Solymosi: Thermal induced selforganization of oxide nanodots produced by low energy Ar<sup>+</sup> sputtering on TiO<sub>2</sub> (110)-(1×2) surface.

*Vacuum* **61** (2001) 317-322.

2. **T. Kecskés**, R. Barthos, J. Raskó, J. Kiss: The effect of adsorbed CO on the surface chemistry of CH<sub>3</sub> on Rh(111).

*Vacuum* **71** (2003) 107-111.

### A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó publikációk:

3. J. Raskó, **T. Kecskés**, J. Kiss: Formaldehyde formation in the interaction of HCOOH with Pt supported on TiO<sub>2</sub>.

*Journal of Catalysis* **224** (2004) 261-268.

4. **T. Kecskés**, J. Raskó, J. Kiss: FTIR and mass spectrometric study of HCOOH interaction with TiO<sub>2</sub> supported Rh and Au catalysts.

*Applied Catalysis* **268** (2004) 9-16.

5. J. Raskó, **T. Kecskés**, J. Kiss: Adsorption and reaction of formaldehyde on TiO<sub>2</sub> supported Rh catalysts studied by FTIR and mass spectrometry.

*Journal of Catalysis* **226** (2004) 183-191.

6. **T. Keckés**, J. Raskó, J. Kiss: FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO<sub>2</sub> supported Pt and Au catalysts.

*Applied Catalysis*: **273** (2004) 55-62.

7. **T. Keckés**, R. Németh, J. Raskó, J. Kiss New reaction route of HCOOH catalytic decomposition

*Vacuum*: elbírálás alatt



## II. Előadások:

1. A. Berkó, T. Bíró, **T. Kecskés**, F. Solymosi: Thermal induced selforganization of oxide nanodots produced by low energy Ar<sup>+</sup> sputtering on TiO<sub>2</sub> (110)-(1×2) surface.

*8<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference*, Pula (Horvátország), 2001. jún. 4-9.

2. **T. Kecskés**, R. Barthos, J. Raskó, J. Kiss: The effect of adsorbed CO on the surface chemistry of CH<sub>3</sub> on Rh(111).

*9<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference*, Schloss Seggau (Ausztria), 2002. jún. 16-20.

3. **Kecskés T.**, Barthos R., Raskó J., Kiss J.: A CO hatása a Rh(111) felületen adszorbeált CH<sub>3</sub> stabilitására

*XXV. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2002. okt. 28-30.

4. **T. Kecskés**, R. Németh, A. Berkó, J. Raskó, J. Kiss: Decomposition of HCOOH on Rh/TiO<sub>2</sub> (110) as a Model Catalyst: TDS, RAIRS, STM Study.

*22nd European Conference on Surface Science*, Prága (Cseh Köztársaság), 2003. szept. 7-12.

5. **Kecskés T.**, Németh R., Kiss J.: Adszorbeátumok stabilitásának és reakcióképességének vizsgálata fémegykristályokon és nanokrisztallitokon reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópiával.

*MTA Felületkémiai és Nanoszerkezeti Munkabizottsági Ülés*, Szeged, 2003. okt. 22.

6. Kiss J., Solymosi F., Erdőhelyi A., Berkó A., Deák L., Raskó J., Novákné Hajdú É., Óvári L., Barthos R., Németh R., Hancz A., **Kecskés T.**, Szökő J.,

Farkas A.: Új típusú nanoszerkezetű katalizátorok előállítása és spektroszkópiai jellemzése.

*A Tudomány Napja, Szeged, 2003. nov. 05.*

7. **T. Kecskés**, R. Németh, J. Raskó, J. Kiss: New reaction route of HCOOH catalytic decomposition

*10<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference, Portoroz (Szlovénia), szept. 28 - okt. 2.*

## ***Köszönetnyilvánítás***

Ezúton is szeretném megköszönni az elmúlt években hozzám közel állók irántam tanúsított türelmét és szakmai segítségét. Különleges köszönettel tartozom Dr. Kiss Jánosnak, témavezetőmnek sok tanácsáért, közvetlen irányításáért, és a tudományos kémiai szemlélet kialakításában nyújtott nagy segítségéért.

Emellett köszönet illeti jelenlegi és egykori munkatársaimat segítőkészségükért, a mindennapi beszélgetésekért és tanácsaikért, amellyel megkönnyítették az egyes témák során felmerülő kérdések megoldását, elméleti és nem egyszer technikai problémák legyőzését. Kiemelt köszönettel tartozom Dr. Raskó Jánosnak, akinek támogatása és ötletei jelentős mértékben elősegítették a disszertáció megszületését.

Köszönöm végül, de legkevésbé utolsó sorban családomnak a biztatást és a bátorítást.