

Módosító elemek hatásának vizsgálata az NCO és a metanol viselkedésére Rh(III) felületen modern spektroszkópai módszerekkel

Egyetemi doktori disszertáció

Irta

Tarnóczyi Tibor

okl.fizikus

Készült: MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutatócsoport,
Szeged, 1987.



Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Bevezetés	1
2. Kísérleti módszerek	4
2.1. Auger elektron spektroszkópia	6
2.2. Elektron energia veszteségi spektroszkópia	19
2.3. Termikus deszorpciós spektroszkópia	21
2.4. A kísérletek paraméterei	25
2.5. A kísérletekben használt anyagok	26
3. A preadszorbeált oxigén hatása a felületi NCO kialakulá- sára és bomlására Rh(111) felületen	27
3.1. Kísérleti eredmények ismertetése.....	28
3.2. A kísérleti eredmények értékelése	41
4. Metanol adszorpciója és bomlása oxigénnel borított ródiom(111) felületen.....	49
4.1. Kísérleti eredmények	50
4.2. A kísérleti eredmények értékelése	62
5. A preadszorbeált kálium hatása a metanol adszorpciójára és bomlására Rh(111) felületen	70
5.1. A kísérleti eredmények ismertetése	70
5.1.1. Termikus deszorpciós mérések	70
5.1.2. Elektron energia veszteségi (EELS) mérések	82
5.2. A kísérleti eredmények értékelése	91
Összefoglalás	97
Hivatkozások	100

1. Bevezetés

A jelen disszertációban az oxigénnel és káliummal módosított Rh(111) felületen az izociánsav (HNCO) és a metanol (CH_3OH) adszorpcióját és felületi reakcióit vizsgáljuk. Az izociánsav viselkedésének tanulmányozása a kipufogógázok NO és CO tartalmának nem mérgező komponenssé történő katalitikus átalakítása szempontjából fontos. Az NO+CO katalitikus reakciót oxidhordozós fém katalizátorokon infravörös spektroszkópiával vizsgálva azt találták, hogy izocianát (NCO) felületi komplex képződik [1-4]. Mivel a katalizátor aktív komponense a fém, ezért kezdték vizsgálni az NCO viselkedését ultravákuum körülmények között fémegykristály felületeken, hogy a fontos köztiterméket hordozó nélkül, magán a fémen, jobban definiált körülmények között vizsgálhassák [5-8]. Az NO+CO reakcióban ilyen kis nyomáson nem keletkezik NCO, ezért ezekben a kísérletekben HNCO-t adszorbeáltattak a fémfelületre, és ennek disszociációjából keletkezett az izocianát. A modern felületvizsgálati módszerek, mint például az Auger Elektron Spektroszkópia (AES), Elektron Energia Veszteségi Spektroszkópia (EELS), Kis Energiájú Elektron Diffrakció (LEED) és kvadrupol tömegspektrométerrel végzett Termikus Deszorpciós Spektroszkópia (TDS) lehetővé tették ezen katalitikus folyamatok elemi lépéseinek feltárását.

Az általunk választott fém, a ródium az egyik leghatásosabb katalizátor komponens az $\text{NO} + \text{CO}$ reakcióban és fontos alkotóeleme a kipufogó gázok átalakítására kidolgozott, több komponensből álló katalizátornak, az ún. three-way catalyst-nek [9-10]. A hordozott ródium ugyanakkor hatásos katalizátora a metanol szintézisének és bomlásának. A metanol egyre fontosabbá válik, mint a szénhidrogén előállítás kiinduló anyaga, illetve közvetlenül üzemanyagként is használható. Ezért a reális katalizátorokon a metanollal lejátszódó folyamatok mechanizmusának tisztázása érdekében többen is vizsgálták a metanol adszorpcióját fémegykrisztály felületeken, ultravákuum körülmények között. Modern felületanalizáló módszerekkel tanulmányozták a metanol viselkedését $\text{W}(100)$ [11], $\text{Ni}(111)$, $\text{Ni}(100)$ [12-15], $\text{Pd}(100)$ [16-17], $\text{Ru}(110)$ [18], $\text{Ag}(110)$ [19], $\text{Mo}(100)$ [20], $\text{Cu}(100)$ [21], és $\text{Pt}(111)$ [22] felületeken. Kutatócsoportunk a $\text{Rh}(111)$ felületen kezdte vizsgálni a metanol és a fémegykrisztály felületi kölcsönhatását [23].

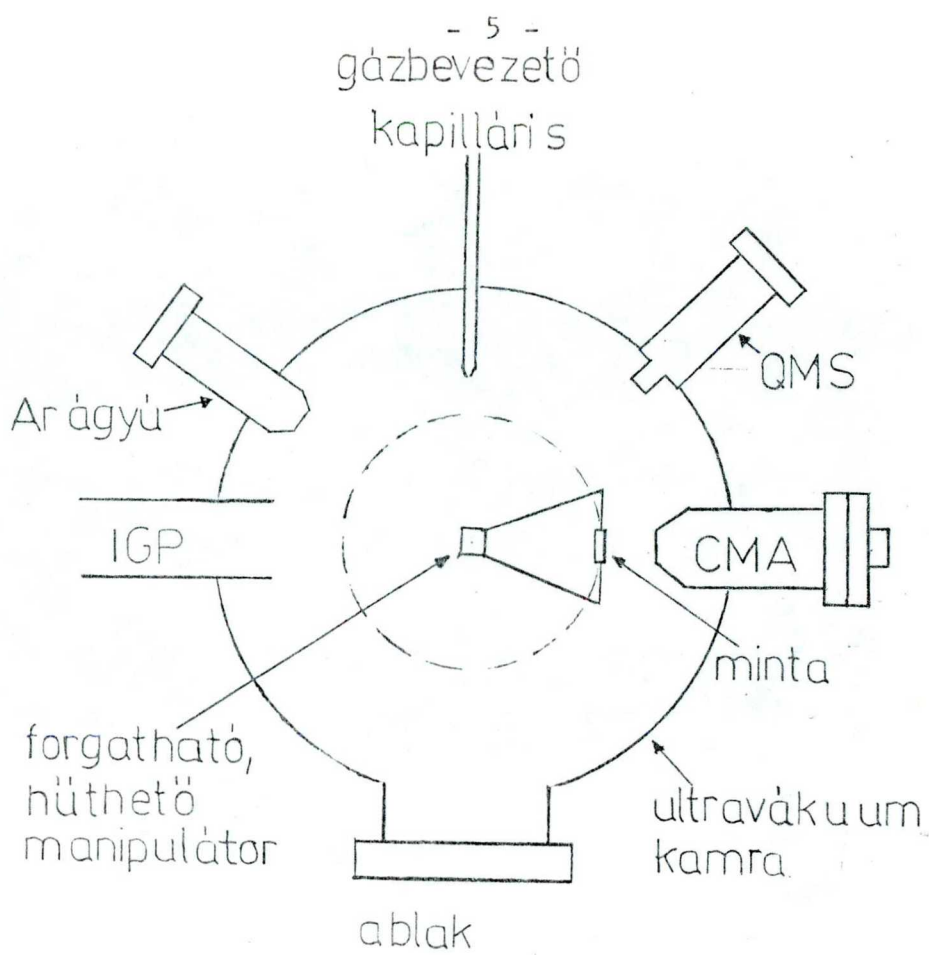
Ismeretes, hogy a reális katalizátorok K-adalékolása jelentős mértékben javíthatja annak hatékonyságát, ugyanakkor nyilvánvaló, hogy az oxigén, mint a levegő egyik természetes komponense általában jelen van a reális katalitikus folyamatokban. Ezért érdemes megvizsgálni a katalizátor-ként használt fémek egykrisztályfelületein a módosító elemek pl. O és K hatását az ultravákuumban lezajló katalitikus folyamatokra. Az oxigén rendszerint a végtermékekbe beépülve

befolyásolja a folyamatokat, a kálium inkább egy módosító katalizátorként szerepel, a reakciók lezajlása után változatlan formában visszamarad.

A metanolt sokan vizsgálták az utóbbi években különböző adszorbeátumokkal (elsősorban oxigénnel) módosított felületeken. Így pl. $\text{Ag}(111)+\text{O}_{\text{ad}}$ [24], $\text{Pd}(111)+\text{O}_{\text{ad}}$ [25], $\text{Ni}(100)+\text{S}_{\text{ad}}$ [26], $\text{Ni}(110)+\text{O}_{\text{ad}}$ [27], $\text{Cu}(111)+\text{O}_{\text{ad}}$ [28], $\text{Cu}(110)$ és $\text{Zn}(0001)+\text{O}_{\text{ad}}$ [29], $\text{Zn}(0001)+\text{O}_{\text{ad}}$ [30], $\text{Pt}(111)+\text{O}_{\text{ad}}$ [31] rendszerek kölcsönhatását a metanollal. A preadszorbeált kálium hatását a metanolra eddig csak $\text{Ru}(001)$ felületen vizsgálták [32-33]. Módosító elem hatását a HNCO -ra tudomásunk szerint eddig csak Kutatócsoportunk vizsgálta a $\text{Rh}(111)+\text{O}_{\text{ad}}+\text{HNCO}$ rendszeren [34]. Ezeket a vizsgálatokat a 3. fejezetben ismertetjük. A 4. fejezetben szintén az oxigén, mint elektro-negatív módosító elem hatását vizsgáljuk a $\text{Rh}(111)+\text{O}_{\text{ad}}+\text{CH}_3\text{OH}$ rendszeren. Egy elektropozitív módosító elem, a kálium hatását a $\text{Rh}(111)+\text{K}_{\text{ad}}+\text{CH}_3\text{OH}$ rendszerben az 5. fejezetben tanulmányozzuk.

2. Kísérleti módszerek

A kísérleteket egy saválló, rozsdamentes acélból készült ultravákuum kamrában végeztük. Az alapnyomás 2×10^{-10} mb volt. A végvákuumot két lépésben értük el: az elővákuumot szorpciós szivattyúval, majd kb. 10^{-2} - 10^{-3} mb nyomást elérve iongetter szivattyúval folytattuk a szivatást. Szükség esetén a végvákuumot titán szublimációs szivattyúval javítottuk. A fém egykristályt két Ta drót közé hegesztettük, ezeket két távtartó Ta lemezhez hegesztettük, melyeket a hűthető és forgatható manipulátorhoz erősítettünk. A mintát a hátoldalához érintett tantállemezen keresztül hűtöttük, amelyet hozzáerősítettünk az átáramoltatott folyékony nitrogénnel hűtött acélspirálhoz. A minta hőmérsékletét, "chromel-alumel" termoelemmel mértük. A minta fűtését a Ta drótokon átfolyó áram által keltett hő biztosította. A kamra el volt látva egy kvadrupol tömegspektrométerrel (QMS), és egy henger¹tükör elektron-energia²analizátorral (CMA). A QMS a gáztér összetételének analizálására szolgált. Egyrészt a bevezetett gázok tisztaságát ellenőriztük vele, másrészt a termikus deszorpciós spektrumok felvételekor használtuk. A CMA-t Auger elektron spektrumok (AES) és elektron energia veszteségi spektrumok (EELS) felvételére használtuk. A minta tisztítására egy argon ion³ágyu szolgált. A mintára a gázokat kis iongetter szivattyú által szivott elővákuum terekből, acélkapillárison vezettük be. A mintakapilláris távolság kb. 10 mm volt. A mérési elrendezés vázlata a 2.1. ábrán látható.



2.1. ábra: Az általunk használt mérési elrendezés vázlata.

2.1. Auger elektron-spektroszkópia (AES)

A módszer alapját képező Auger emissziót 1925-ben P. Auger fedezte fel az Ar röntgen gerjesztési folyamatait tanulmányozva. A ködkamra felvételeken kétfajta jól definiált hosszúságú elektronnyomot figyelt meg, azaz kétféle jól definiált emittálási energiát talált. A jelenség Auger-féle magyarázata ma is elfogadott. Ennek lényege a következő: röntgen gerjesztéssel az atom egy belső elektronhéjáról (pl. K) kilökünk egy elektront. Az így képződött lyukat egy külsőbb héjon (pl. L) levő elektron betölti. A felszabaduló energiát az L héj egy másik elektronja veszi fel, és a gerjesztéstől független, az atomra jellemző energiával távozik. Ez az Auger energia a következő:

$$E_{\text{Auger}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$$

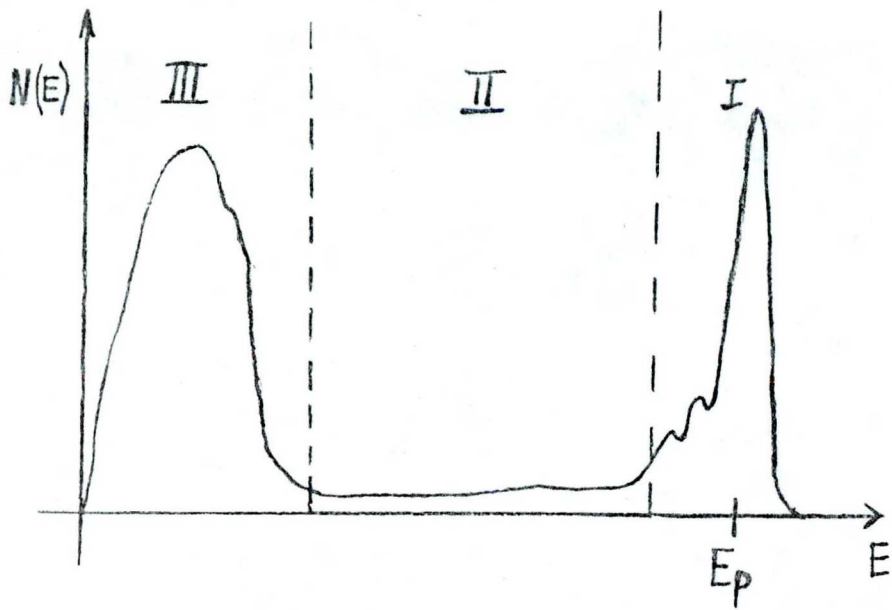
ahol L_1 , L_2 az L héjban lévő különböző állapotokat jelöl. A ködkamrában észlelhető volt a K héjról kilépett elektron mint hosszabb nyom, és az Auger elektron mint rövidebb nyom. A folyamatnak természetesen több változata lehetséges. Röntgen helyett elektron gerjesztést alkalmazhatunk, ekkor csak az Auger elektronnak lesz jól definiált energiája, mert a gerjesztő és a K-héjról kilépő elektron véletlenszerű arányban osztoznak az energián. Bizonyos esetekben az $E_K - E_{L_1}$ energia röntgenfoton formájában sugárzódik ki. Az Auger emisszió kis rendszámoknál és a külső héjak esetében valószínű. A nagyrendszámú elemek belső héjain a folyamat nagy

valószínűséggel röntgen emisszióval fejeződik be. Ennek megfelelően a rendszám növekedésével először a $K L_1 L_2$ később az $L M_1 M_2$, $MN_1 N_2$, stb. Auger átmeneteket figyelhetjük meg.

Viszonylag sokára vált az Auger effektus a felület vizsgálat eszközévé, mert a felületi tisztaság megőrzéséhez igen jó vákuum kell, valamint a kis intenzitású Auger elektronokat nehéz kiválogatni a nagy háttérzajból. Az 1960-as évek közepére a vákuumtechnika odáig fejlődött, hogy ritunsze-rűen elérhetővé vált a $P < 10^{-9}$ mb végvákuum. Ennél a nyomásnál 1000 s alatt éri a felületet nagyságrendileg azonos számú beütés, mint a felületi atomok száma, és ez már elég időt ad a tisztítás után a mérések elvégzésére. A másik probléma elemzéséhez tekintsük a 2.2.ábrát.

Az I. tartomány a rugalmasan viasszaszórt és a karakterisztikus veszteséget szenvedő elektronokat öleli fel. A II. szakasz a rugalmatlanul viasszaszórt, közepes energiájú elektronokat tartalmazza. A III. intervallum a többszörös rugalmatlan viasszaszórás, a tulajdonképpeni szekunder emisszió tartománya. Az Auger elektronok a II. és III. tartományba esnek, (ha elég nagy a primer energia létrehozásukhoz) még a II. tartomány viszonylag kisebb háttéréhez képest is kicsiny csucok. Kiválogatásukhoz két dolog szükséges:

- fázisérzékeny jeldekektálás (lock in erősítő alkalmazása)
- elektronikus deriválás, ami a közel konstans háttérrel leválasztja az Auger csucokról.



2.2. ábra: Az E_p primerenergiával bombázott fémfelületből kilépő szekunder elektronok energiaeioszlása.
(Az $N(E)$ -függvény a valószínűség $\int$ számítás terminológiája szerint sűrűség $\int$ függvény.)

Ezek első megoldása szintén a 60-as évek közepére tehető.

Az $N(E)$ függvény deriváltjának regisztrálása a kiértékelést is megkönnyíti. Egy adott Auger csucs intenzitását korrektil az $N(E)$ függvényében a csucs alatti terület kiszámításával adhatjuk meg. Az $N(E)$ derivált függvény használata esetén egy egyszerű csucstól csucsig (peak to peak) távolság megadása elegendő. Ennek belátása érdekében tegyük fel, hogy az Auger csucs alakja Gauss-görbe. Ettől ugyan vannak kis eltérések, de jó közelítésnek tekinthető. A 2.3.ábrán látható egy Gauss-görbe, alatta a deriváltja és a második derivált.

A Gauss-görbe alatti terület nyilván nem függ a csucshelytől, az alábbi integrállal adható meg:

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-v)^2}{2\sigma^2}} dx = A\sigma \cdot \sqrt{2\pi} \quad (2.1)$$

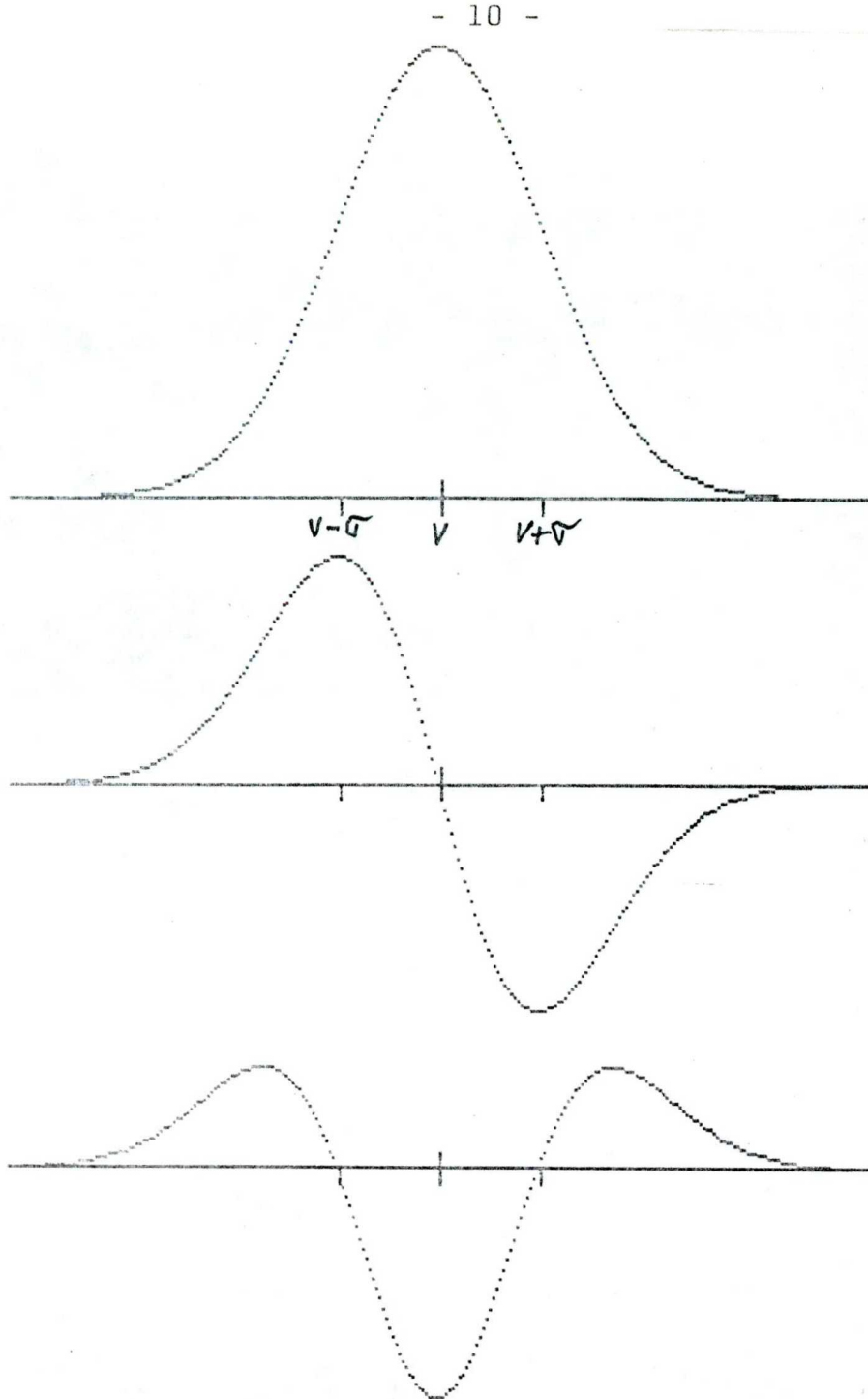
A derivált görbe peak to peak-ja könnyen számolható: a 2.3.ábrán a második derivált viselkedéséből látszik, hogy az $f'(x)$ függvény szélső értékei az $x_{1,2} = v \pm \sigma$ helyeken vannak, így a peak to peak:

$$PTP = P_1 - P_2 = f'(v - \sigma) - f'(v + \sigma) = \frac{A}{\sigma} \cdot 2e^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

A csucs alatti területtel kifejezve:

$$PTP = \frac{2\sigma}{\sigma^2 \cdot \sqrt{2\pi} e^{-\frac{1}{2}}} \leftarrow \frac{2T}{\sigma^2 \sqrt{2\pi} e^{-\frac{1}{2}}}$$

Ha ezek után fölteszük, hogy egy Auger csucs szórása (szélessége) nem függ a benne foglalt elektron hozamtól, akkor azt mondhatjuk, hogy a derivált görbe peak to peakja



2.3. ábra: Egy három paraméterű Gauss-görbe, alatta a deriváltja, és a második derivált . A három paraméter:

A: magasság

v : várható érték (= csucshely)

σ : szórás (a szélességre jellemző paraméter)

ugyanugy arányos az Auger intenzitással, mint az $N(E)$ függvényben a csucs alatti terület. Ezt a föltételezést a kísérleti adatok igazolják. Azt láthatjuk tehát, hogy az Auger intenzitást konstans szórás (σ) esetén a magasság paraméter (A) határozza meg. $N(E)$ függvény használata esetén ennek meghatározásához az alapvonalat is pontosan ismernünk kell. A derivált peak to peak megadása az alapvonaltól függetlenül, sokkal egyszerűbben történhet, és ez is arányos az intenzitással.

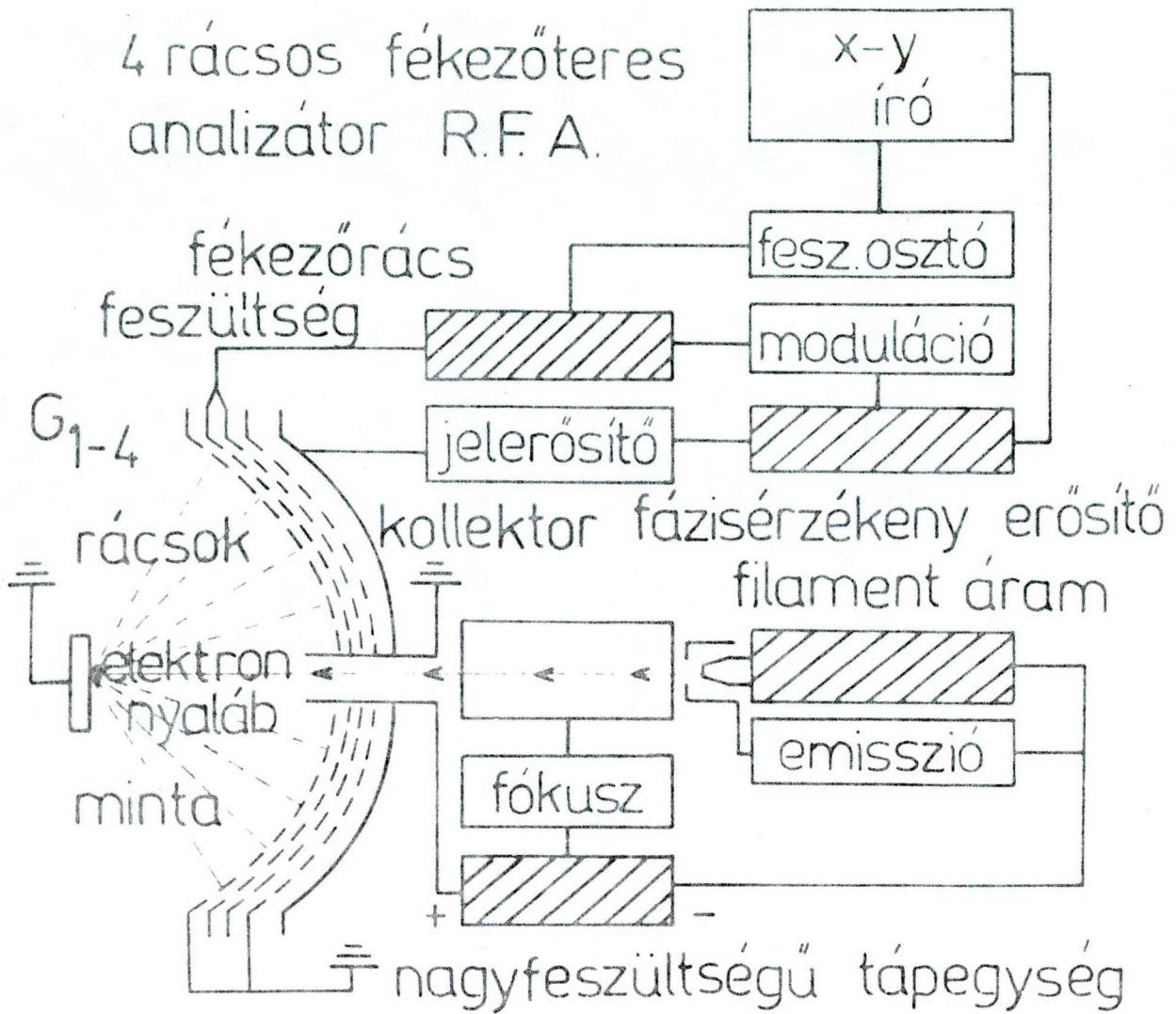
Két peak to peak hányadosával jó becslést adhatunk a felületi koncentrációra. Ha egy felületen adszorbált idegen atomok koncentrációját szeretnénk megadni, akkor használhatjuk az idegen atom és a felület anyagának legerősebb Auger csucsaik peak to peak-jainak hányadosát -az Auger rátát - ez általában arányos a felületi koncentrációval. Ettől nagyobb eltérés csak nagy koncentrációk esetén lehet.

A derivált üzemmód felvet egy problémát a csucshely meghatározással kapcsolatban. Az Auger csucs korrekt helye a Gauss görbe v paramétere. Derivált esetében ez a nullátmenetnek felel meg. A gyakorlatban az Auger csucsek asszimmetrikusak, azaz a pozitív szakasz kisebb amplitudójú, mint a negatív. Ilyenkor a nullátmenet nem a maximum és a minimum között középen van, hanem az alapvonal és a görbe metszéspontját kellene meghatározni. Ehelyett megegyezés szerint a minimum helyével azonosítják a csucshelyet. Ez a korrekt csucshelytől egy szórásnyi távolságra följebb van. Mivel a különböző Auger csucsek szórásai nem tekinthe-

tők azonosnak, a csucs távolságokra más adódik $N(E)$ illetve derivált üzemmódban. Ujabban szokásos az $N''(E)$ második derivált regisztrálása is. Mint a 2.3.ábrán látható, ennek minimuma a korrekt csucshelynél van, és a minimum abszolút értéke lényegesen nagyobb, mint a két maximumé (Ezek egyenlőek). Ezért második derivált üzemmódban a minimum helyét, vagyis a korrekt értéket tekintik csucshelynek. Eszerint az $N(E)$ és a második derivált üzemmódban megadott csucstávolságok megegyeznek, az első derivált üzemmódban megadottak pedig kismértékben eltérnek ettől.

Az elektronikus deriválás megvalósítását kövessük nyomon pl. a Fékezőteres Analizátor (Retarding Field Analyser =RFA) esetén. Az Auger spektrum felvételéhez szükség van egy energia analizátorra, amely valamilyen formában megadja a mintáról érkező elektronok energia szerinti eloszlását. Az első ilyen analizátor azt RFA volt, melynek vázlatát a 2.4. ábrán láthatjuk.

Az elektronágyu E_p energiájú elektronokkal bombázza a minta felületét. Ennek hatására szekunder emisszió jön létre, melynek spektrumát (energia szerinti eloszlását) a 2.2.ábra mutatja. Auger spektrum felvételekor a nagyon kis és nagyon nagy energiájú részeket nem szokták rögzíteni. A földelt G_1 és G_4 rácscok az árnyékolást és a jobb térerősség eloszlást biztosítják. A G_2 és G_3 rácscokra adott V_r analizáló feszültség csak az $E_r > |e| \cdot V_r$ energiájú elektronokat engedi becsapódni a kollektorba. Az elektronikus deriválás megvalósi-



2.4. ábra: Négyrácós Fékezőteres Analizátor (RFA) mérési
elrendezése.

tásához a V_r analizáló feszültséghez hozzáadunk egy $\Delta V_r = v \cdot \sin \omega t$ kis amplitudójú hangfrekvenciás modulációs jelet. Ennek következtében az $I(E_r)$ kollektor áramban $\Delta I(E_r)$ moduláció lép fel. Ennek amplitudója első közelítésben arányos az $I(E_r)$ függvény E_r helyen vett meredekségével, ha a ΔV_r modulációs feszültség amplitudója (v) elég kicsi. Részletesebben vizsgálva a viszonyokat, nyilván:

$$\Delta I(E_r) = I(E_r + \Delta E_r) - I(E_r) \quad (2.4.)$$

Taylor sorfejtést alkalmazva:

$$\Delta I(E_r) = \Delta E_r \frac{dI}{dE} + \frac{1}{2} (\Delta E_r)^2 \frac{d^2 I}{dE^2} + \dots \quad (2.5)$$

Az RFA kollektorárama az E_r -nél nagyobb energiájú elektronok számával arányos. A már említett $N(E)$ függvény pedig az E körüli kis dE energia intervallumba eső elektronok száma. Az $N(E)$ függvény tehát a valószínűség számításban használt terminológia szerint a sűrűség függvény, az $I(E_r)$ pedig eloszlás függvény jellegű. Kettőjük kapcsolatát nyilván az alábbi integrál írja le:

$$I(E_r) = c \cdot \int_{E_r}^{E_p} N(E) dE \quad (2.6)$$

ahol c az elektronszámról áramra áttérés miatt szükséges állandó.

Deriválva:

$$\frac{dI(E_r)}{dE_r} = - c N(E_r) \quad (2.7)$$

Ezt és a $\Delta E_r = |e| \cdot v \sin wt$ képletet behelyettesítve (2.5)

-be:

$$\Delta I(E_r) = -c \cdot \left[v \cdot |e| \cdot N(E_r) \sin wt + \frac{e^2}{4} v^2 \cdot N'(E_r) (1 - \cos 2 wt) + \frac{|e|^3}{24} \cdot v^3 \cdot N''(E_r) (3 \sin wt - \sin 3 wt) + \dots \right] \quad (2.8)$$

Látható, hogy vezető rendben az $N(E)$ függvény különböző fokú deriváltjai a moduláló jel különböző felharmonikusaival arányosak. Ha tehát az $I(E_r)$ jelet w , $2w$ és $3w$ körül engedjük át egy aktív szűrőn, akkor $N(E_r)$, $N'(E_r)$ és $N''(E_r)$ -el arányos jelet kapunk, jó közelítéssel. Az egyes felharmonikusok amplitudója arányos v , v^2 , v^3 , stb.-vel, így a modulációs amplitudó növelésével bármelyik üzemmódban növelhető a jel.

A moduláció amplitudójának növelése egy határon túl már káros következményekkel jár. Egy Auger készüléknek tetszőlegesen kis moduláció esetén is nullánál nagyobb a $\frac{\Delta E_k}{E}$ energia felbontó képessége, ez az energia analízátor felépítésétől és a működtető elektronikától függő készülék-állandó. (Egyes rendszereknél a jel csökkenésével együtt csökkenthető, azaz kompromisszumok árán szabályozható.) ΔE itt annak az energiasávnak a szélessége, amely a spektrum felvételekor összemosódik. Ez az energia intervallum nem lehet kisebb mint az (energiában kifejezett) átfogott modulációs tartomány:

$$\Delta E \geq |e| \cdot v \cdot 2 \quad (2.9)$$

Tehát ha

$$v \geq \frac{\Delta E_k}{2|e|} \quad (2.10)$$

akkor ΔE -t már egyedül a moduláció nagysága szabja meg:

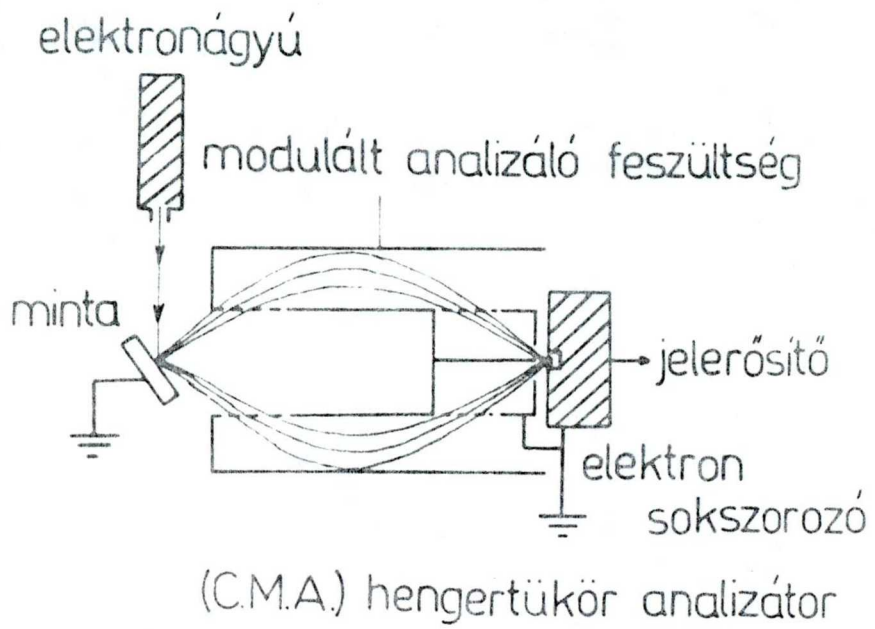
$$\Delta E \cong 2|e| \cdot v \cdot E \quad (\text{Ez a határ természetesen függ az éppen}$$

analizált energiától, mert a készülékre a konstans $\frac{\Delta E_k}{E}$

relativ energia felbontás jellemző.)

Az energia analizátorok fejlődésében a következő állomás a CMA (Cylindrical Mirror Analyser) volt. A mérési elrendezést a 2.5. ábra mutatja.

A CMA külső hengerére adott V_{an} analizáló feszültség egyenesen arányos azzal az energiával, amellyel rendelkező elektronok be tudnak csapódni az elektron sokszorozóba. Az arányossági tényező a geometriai elrendezéstől és méretektől függ. Ebből következően ezzel az analizátorral az analizáló feszültség végigsöpötésével magát az $N(E)$ függvényt vehetjük fel, vagyis az E energiaérték körüli kis dE intervallumba eső elektronok számát. Az $N(E)$ függvényben lévő nagy konstans háttér eltüntetése érdekében itt is elektronikus deriválást kell alkalmaznunk. Az analizáló feszültséghez adott ΔV_{an} modulációs feszültséggel hasonlóképpen deriválhatunk, mint az RFA esetében, de itt mivel a kiindulási függvény már maga az $N(E)$, az első és második derivált $N'(E)$ ill. $N''(E)$ lesz.



2.5. ábra: Henger tükör Analizátor (CMA) elrendezése.

A CMA-nak számos előnye van az RFA-hoz képest. Az elektronok begyűjtési térszöge ugyan sokkal kisebb, de ezt az elektron sokszorozó alkalmazása többszörösen ellensúlyozza: nagyobb lesz az érzékenység és a jel/zaj viszony. Emiatt kisebb modulációs amplitudó (javul a felbontás) és I_p bombázó áram alkalmazható. A készülékre jellemző energiafelbontás lényegesen jobb: $\frac{\Delta E_k}{E}$, 0,4%. A működési sebesség négy nagyságrenddel nagyobb lehet, így az Auger spektrum oszcilloszkópon is előállítható.

Tovább javítható az energia felbontás két CMA sorbakapcsolásával. Ilyen kettős CMA-val már röntgen fotoelektronspektroszkópia (XPS) és ultraibolya fotoelektronspektroszkópia (UPS) is végezhető.

A legjobb felbontást jelenleg a félgömb analízátorok (Hemi Spherical Analyser, HSA) adják. Ezeket a két koncentrikusfélgömbből álló analízátorokat ellátják általában elektrosztatikus előszűrővel is, amellyel a felbontás még tovább javítható. A HSA alapállapotban szintén az $N(E)$ függvényt adja meg, a külső félgömbön lévő V_{an} analízáló feszültséghez adott ΔV_{an} modulációs feszültséggel itt is elvégezhetjük az elektronikus deriválást.

2.2. Elektron energia-veszteségi spektroszkópia

(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)

A 2.2. ábrán látható szekunder emissziós spektrumban vannak olyan csucskok, amelyek energiája a primer energiától adott távolságra van. Ha a primer energiát változtatjuk, akkor ezeknek a csucskoknak az energiája ugyanannyit tolódik el, mint a primer, így a távolság változatlan marad. Az ilyen csucsoakat nevezzük veszteségi csucsooknak. A primer energiától mért távolságuk pedig a felület és a tömb anyagi összetételére és szerkezetére jellemző érték. Az Auger csucsokkal ellentétben ezek a csucsook nem új elektronok emittálásából erednek, hanem a primer elektronok karakterisztikus energia veszteség utáni visszaszóródásából. A karakterisztikus veszteség okai a következők lehetnek:

- a sávokon belüli átmenetek,
- sávok közötti átmenetek,
- mélyebb atomi nivók gerjesztése,
- felületi állapotok közti átmenetek (ezek erősen függhetnek a felületen adszorbeált atomoktól és molekuláktól),
- rácsrezgések gerjesztése (fononok),
- exciton átmenetek,
- térfogati és felületi plazmonok gerjesztése,
- felületen adszorbeált molekula vagy atom gerjesztése.

Számunkra ez utóbbi eset a lényeges, mert amíg az AES csak a felületeken adszorbeált atomokat mutatja ki, addig az EELS az atomok közötti kémiai kötéseket mutatja elsősorban.

A molekula  pályák közötti átmenetek sok esetben jól tanulmányozhatók EELS-sel a következőképpen: A primer energiát 50-150 eV között a mintának megfelelően beállítjuk úgy, hogy a rugalmas visszaszórás csúcsa (elasztikus csúcs) maximális legyen. E_p alatt néhányszor 10 eV intervallumban felvesszük a spektrumot $N'(E)$ alakban, és felvesszük az elasztikus csúcsot is. Az általunk vizsgált anyagok esetén E_p -től kb. 10 eV-ra találtunk molekulapályák közti átmeneteknek megfelelő karakterisztikus veszteségeket. A veszteségi csúcsok peak to peak-ját osztva az elasztikus csúcsával egy EELS rátát kapunk, amely jellemző az adott molekula felületi koncentrációjára. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az EELS ráta általában lényegesen bonyolultabb kapcsolatban van a felületi molekula koncentrációval, mint az Auger ráta az atom koncentrációval.

Veszteségi spektrumok felvételére sok más módszer ismeretes, de a kémiai információ szerzésre ebben az energiatartományban számunkra ez látszott a legcélszerűbbnek.

2.3. Termikus deszorpciós spektroszkópia (TDS)

Szilárd felületen adszorbeált atomok és molekulák kötési energiája (a felülethez) általában elég kicsi ahhoz, hogy a felület felfűtésével a kötés felszakadjon, és az adszorbeátum elhagyja a felületet (deszorpció). A hőmérséklet emelkedésével a hőmozgás amplitudója egyre növekszik, és amikor a termikus energia eléri a deszorpció aktiválási energiáját (ez az általunk vizsgált esetekben rendszerint a kötési energia) az amplitudó olyan nagy lesz, hogy a kötés felszakad, és az adszorbeált atom, vagy molekula kilép a gáztérbe. Ezt a jelenséget egy tömegspektrométer segítségével felhasználhatjuk az adszorbeátum összetételének elemzésére. A tömegspektrométert egy adott m/e viszonyra állítva felvehetjük a mintahőmérséklet függvényében az ilyen m/e -vel rendelkező speciestek parciális nyomását a gáztérben. Ezek a görbék egy állandóan szivattyózott vákuumrendszerben Gauss görbéhez hasonlóak. A felfutó szakaszt az magyarázza, hogy egyes speciestek energiája nagyobb az átlagos termikus energiánál, ezért a deszorpció viszonylag alacsonyabb hőmérséklettől fokozatosan indul be. A lefutó szakasz pedig azért van, mert a deszorpció zömének lezajlása után az állandó szivattyás miatt az adott species parciális nyomása gyorsan lecsökken az alapszintre. Ilyen deszorpciós spektrumok felvételével nemcsak az adszorbeátum minőségi és mennyiségi összetételét állapíthatjuk meg, hanem a csúcshőmérsékletek és más információk alapján adott speciestek különböző kötési állapotait azonosíthatjuk.

Egyenletekkel a következőképpen írhatjuk le a deszorpciót:
A deszorpciós sebesség általában a hőmérséklet és a felületi koncentráció függvénye:

$$R_d = - \frac{dN}{dt} = f(T, N) \quad (2.11)$$

Az $f(T, N)$ függvénynek a deszorpcióra vonatkozó konkrét alakját megadva jutunk az Arrhenius egyenlethez:

$$R_d = k_m N^m = N^m k_m^0 \exp(-E_m/RT) \quad (2.12)$$

ahol

k_m : a sebességi állandó,

N : a felületen adszorbeált speciesek száma,

m : a deszorpció formális rendje,

k_m^0 : a preexponenciális, vagy frekvencia faktor,

E_m : a deszorpció aktiválási energiája.

A formális rend a legegyszerűbb esetben 1. Ilyenkor az adszorbeált species felületi diffúzió nélkül, ugyanolyan formában távozik a felületről, ahogy kötve volt (sem egyesülés sem bomlás nem zajlik le). Ebben az esetben az Arrhenius egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N \quad (2.13)$$

Itt a preexponenciális faktor megegyezik a rezgési frekvenciával, a deszorpció aktiválási energiája (E_m) egyenlő az adszorpció aktiválási energiájának és az adszorpciós hőnek az összegével.

A másik egyszerű esetben felületi rekombináció zajlik le:



Ez a folyamat elsőrendű, ha a sebességmeghatározó lépés a deszorpció, vagy az $A_{2(gáz)}$ közvetlenül két szomszédos adszorbeált atomból jön létre. Másodrendű, ha a felületi diffúzió a sebesség meghatározó lépés. Egy ilyen rendszer esetében kisboritottságoknál inkább másodrendű, nagy boritottságoknál inkább elsőrendű a viselkedés.

Itt jegyezzük meg, hogy a természetben jóval bonyolultabb deszorpciós viselkedések is előfordulnak. A deszorpció formális rendje lehet tört szám, vagy akár nulla is.

Ha a deszorpció aktiválási energiáját és a preexponenciális faktort még akarjuk határozni, többféle módszert is követhetünk. Mi a hőmérsékletprogramozott deszorpció (^{Temperature} Thermal Programmed Desorption, TPD) egyik változatát használtuk. Ebben a módszerben a hőmérsékletet lineáris program szerint változtatjuk:

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.15)$$

ahol T_0 a kezdőhőmérséklet,

β a felfűtési sebesség.

Ezt a 2.12 Arrhenius egyenletbe behelyettesítve:

$$-\frac{dN}{dt} = (N^m k_0 / \beta) \cdot \exp(-E_m/RT) \quad (2.16)$$

↑
 $\frac{dN}{dT}$

Ebből megkaphatjuk a görbe maximumának hőmérsékletét (T_p) első és második rendre, feltételezve, hogy E_m és k_m^0 nem függ a boritottságtól:

$$m=1: E_1/RT_p^2 = (k_1^0/\beta) \exp (-E_1/RT_p) \quad (2.17)$$

$$m=2: E_2/RT_p^2 = (2N_p k_2^0/\beta) \exp (-E_2/RT_p) \quad (2.18)$$

A kezdeti boritottságot N_0 -al jelölve, általában teljesül:

$$N_0 = 2 N_p \quad (2.19)$$

Egyenleteinket tovább alakítva az alábbi formára juthatunk:

$$m=1: \ln((T_p^2/\beta)) = E_1/RT_p + \ln (E_1/k_1^0 R) \quad (2.20)$$

$$m=2: \ln(T_p^2 \cdot N_0/2\beta) = E_2/RT_p + \ln (E_2/2k_2^0 R) \quad (2.21)$$

Ezekből az egyenletekből látszik, hogy a fűtéssebesség változtatásával könnyen meghatározhatjuk a deszorpció aktiválási energiáját és a preexponenciális faktort. Láthatjuk továbbá azt, is, hogy a csúcshőmérséklet (T_p) elsőrend esetén független a kezdeti boritottságtól (N_0), másodrendű esetben pedig T_p csökken a boritottság növelésével.

2.4. A kísérletek paraméterei

Az Auger spektrumok felvételénél 2,5KeV primér elektron energiát, 1-10 μ A primér elektron áramot, 3 V modulációt és 3 V/s felvételi sebességet alkalmaztunk.

Az elektron-energiaveszteségi mérésekhez primér elektron forrásként a CMA elektronágyuját használtuk ($E_p=70$ eV, $I_p= 0,1-1,0$ μ A). A szórt elektronokat a CMA-val detektáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy méréseinkben a 0,1 V modulációs feszültség az optimális. A spektrum felvételi sebesség 2 eV/s volt. A termikus deszorpció mérések során a minta az MS fej előtt egyenes vonalban 40 mm-re volt. A felfűtési sebesség 10 K/s volt.

2.5. A kísérletekben használt anyagok

A Rh kristálylapot a "Material Research Corporation" cégtől vásárolt, 99,999 % tisztaságu egykristály rudból vágattuk $0,5^0$ orientációs pontossággal. Aluminium és gyémánt-tartalmu pasztával mechanikusan poliroztuk. A polirozás utolsó szakaszában KCN oldatban elektrokémiai maratást is alkalmaztunk. Az orientált, korongalaku kristály átmérője 6 mm, vastagsága 1 mm volt.

A Rh(111) kristálylap "in situ" tisztítását Ar ion bombázással (1×10^{-6} mb Ar nyomás, 600 eV, $3 \mu\text{A}$, 300 K, 10-30 perc) és 1270 K-en 1×10^{-7} mbar O_2 -ben történő hőkezeléssel végeztük.

A fő szennyezők: B, P, S és C. A P, C és S szennyezést viszonylag rövid idő alatt el lehetett távolítani, csupán a B szennyezés eltávolítása igényelt hosszabb tisztítást.

A metanolt a "Merck"-től vásároltuk, amelyet nagy vákuum és ultravákuum körülmények közötti desztillálással tisztítottunk és zárt üvegedényben tároltunk.

Az oxigént a "Messer Griesheim"-től vettük, 0,5 l-es 10 atm nyomásu palackban. Az O_2 tisztasága 99,999 térfogat % volt.

A HNCO -t saját magunk gyártottuk KOCN és H_2PO_4 reakciójával [34].

A káliumot a "SAES Getters"-től vásárolt káliumforrásból nyertük. A forrást 5-7 A átfolyó árammal felfűtve, az káliumot emittált a minta felületére.

3. A preadszorbeált oxigén hatása a felületi NCO kialakulására és bomlására Rh(111) felületen

Az elmúlt két-három évben behatóan vizsgálták a HNCO viselkedését különböző fémegykristályokon, Cu(111) [35,5], Pt(111) [7], Pt(110) [6] és Rh(111) [8] felületeken. A munkák alapvető célja az volt, hogy az NO+CO reakció során a hordozott fémkatalizátorokon képződő NCO felületi köztitermék tulajdonságainak megértéséhez újabb adatokat nyerjenek. A hordozott Rh mintákon az NCO-forma jellegzetes tulajdonságait ez ideig csupán infravörös spektroszkópiával vizsgálták [2,36-42].

A tiszta Rh felületre adszorbeáltatott HNCO tanulmányozása során Kiss János és Solymosi Frigyes azt kapták, hogy a HNCO 95 K-en molekulárisan kötődik a Rh(111) felületre, de magasabb hőmérsékleteken disszociál [8]. A disszociáció során kialakuló NCO instabilis felületi forma; 150 K körül a felületen adszorbeálódó N-re és CO-ra bomlik, amelyek csak magasabb hőmérsékleteken deszorbeálódnak. Az elektronátmenetek tartományába eső elektron-energiaveszteségi spektroszkópiai méréseik azt mutatják, hogy az NCO a Rh(111) felületen 300-360 K hőmérsékleti tartományban teljesen elbomlik.

Jelen fejezet elsődleges célja a preadszorbeált oxigénnek a HNCO adszorpciójára és stabilitására gyakorolt hatásának vizsgálata Rh(111) felületen.

3.1. Kisérleti eredmények ismertetése

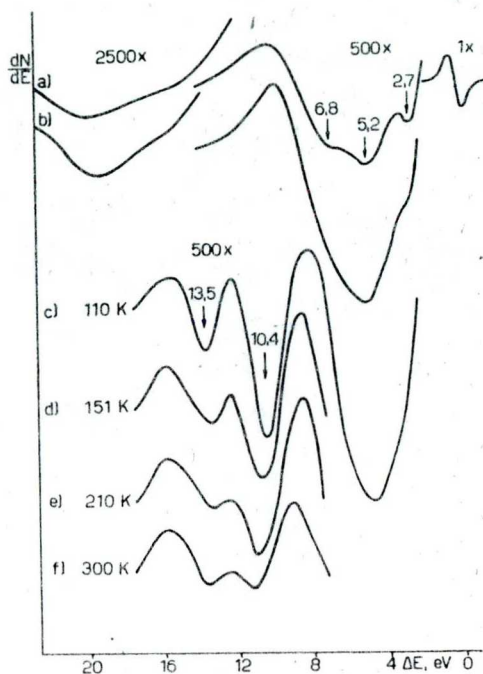
Elektron-energiaveszteségi mérések

A HNCO adszorpcióját és a felületi NCO stabilitását az elektronátmenetek tartományában felvett EELS módszerrel követtük.

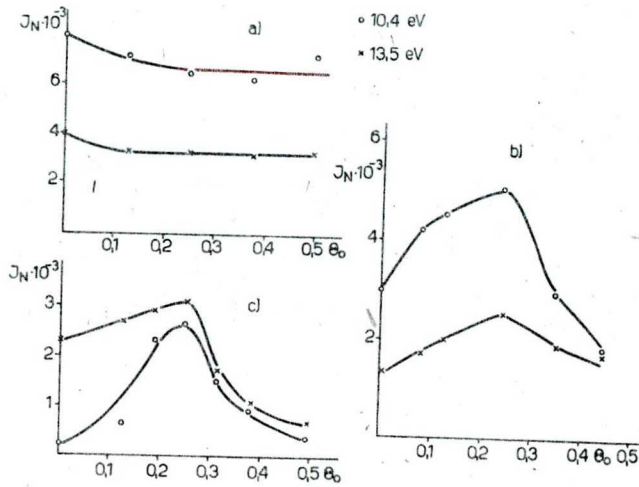
Az első kísérleti sorozatban a Rh-egykristályt először 300 K-en oxigénnel exponáltuk, s ezt követően 110 K-en HNCO-t adszorbeáltattunk a felületre. Az adszorbeált oxigén felületi koncentrációját az R_0 ($R_0 = h_{O_{503}} / h_{Rh_{302}}$) Auger jelviszony alapján számítottuk, figyelembe véve, hogy telítésnél az oxigénatom-koncentráció $8 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, amely $\theta_0 \approx 0,5$ boritottságot jelent a felületi Rh atomok számához viszonyítva [43].

Az 3.1. ábrán a különböző körülmények között felvett EEL spektrumokat mutatjuk be. A tiszta Rh(111)-felület spektruma jól megegyezett a korábbi dolgozatainkban már közölt eredményekkel [8, 44].

A Rh(111)-re adszorbeáltatott O_2 hatására nem alakult ki új veszteségi csucs, ugyanakkor az elasztikus csucs, valamint az 5,2 és 6,7 eV-os veszteségi csucs intenzitása megnőtt. Az oxigénnel borított felületre 110 K-en adszorbeáltatott HNCO két új intenzív veszteségi csucst eredményezett 10,4 és 13,5 eV-nál. Annak érdekében, hogy az elektronsugár hatását minimálisra csökkentsük, a lehető leg-



3.1. ábra. A különböző adszorbeátumokkal borított Rh(111)-felület elektron-energiaveszteségi spektrumai, (a) tiszta Rh(111); (b) oxigénnel exponált felület, $\theta_0 \approx 0,25$; (c) és (b) felületre 110 K-en 30 L H₂CO adszorpció; (d-f) a (c) felület különböző hőmérsékletekre való felfűtés után ($E_p = 70$ eV, $I = 0,1 \mu A$)

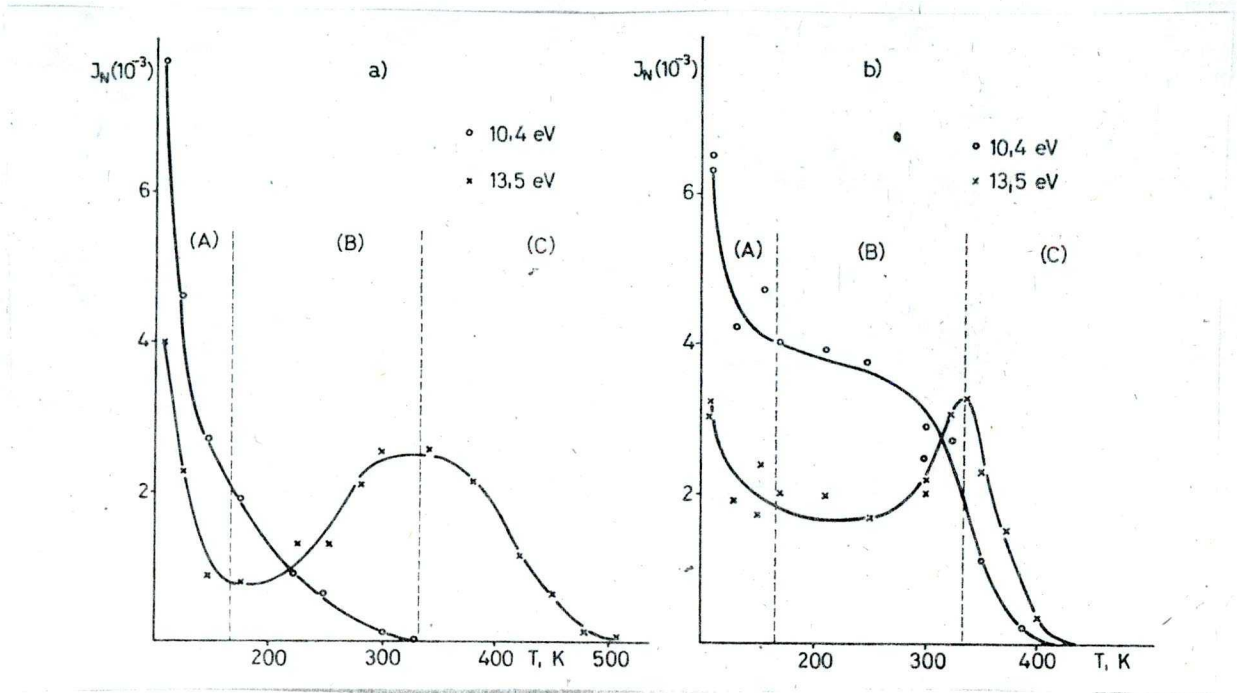


3.2. ábra. A preadszorbeált oxigén hatása a 10,4 és 13,5 eV-os veszteségek intenzitására (a) HNCO-adszorpció (36 L) 110 K-en, (b) HNCO adszorpció (36 L) 155 K-en, (c) a 110 K-en HNCO-val exponált felület, 300 K-re való felfűtése után

kisebb elektronárammal ($I=0,1 \mu A$) és a lehető legnagyobb felvételi sebességgel (2 eV/s) dolgoztunk. Emellett minden görbét külön HNCO-adszorpcióval nyertünk. A mintát az újabb gázexpozíció előtt 1250 K-re fűtöttük. A kezdeti oxigénkoncentráció növelésével mindkét veszteségi csúcs intenzitása csak kis mértékben csökkent (3.2a ábra)

Teljesen más a helyzet, ha a HNCO-t 155 K-en adszorbeáltatjuk, hol a gyengén kötött HNCO már deszorbeálódik. A tiszta felület esetében a veszteségek intenzitása kisebb mint 110 K-en, de az oxigén koncentráció növelésével, $\theta_O \approx 0,25$ -ig, nőtt a csúcsok intenzitása, ezt követően pedig csökkent (3.2c ábra).

Ezek az eredmények azt sugallják, hogy a 155 K-en végzett HNCO adszorpciókor, meghatározott oxigén koncentrációnál, a felületi NCO formák száma megnövekedett. Annak érdekében, hogy ezt a jelenséget még világosabban lássuk, a következő kísérletsorozatot végeztük el: optimális oxigén-borítottságnál ($\theta_O \approx 0,25$) 110 K-en, HNCO-val telítettük a felületet, majd adott hőmérsékletre felfűtöttük és 60 sec-ig ott tartottuk. Ezt követően 110 K-re visszahűtve felvettük az EEL spektrumot. A 100-500 K tartományban különböző hőmérsékleteken elvégzett mérések alapján kaptuk a 3.3b-ábrát. Néhány eredeti spektrumot a 3.1.ábrán közlünk. Az összehasonlítás kedvéért ugyanezt a sorozatot a tiszta felület esetében is elvégeztük (3.3a ábra).



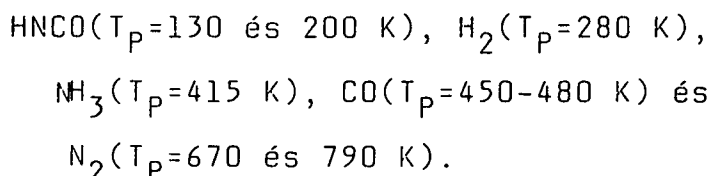
3.3. ábra. A 10,4 és 13,5 eV-os veszteségek intenzitásának változása a tiszta (a) és az oxigénnel borított (b) Rh(111)-felület különböző hőmérsékletekre történő felfűtését követően. A HNCO-t (36 L) 110 K-en adszorbeáltattuk a Rh-felületekre. A veszteségi csúcsokat a tiszta Rh-felület elasztikus csúcsára normáltuk.

Látható, hogy a preadszorbeált oxigén alapvetően megváltoztatja a 10,4 és 13,5 eV-os csucsek intenzitásának változását a felfűtési hőmérséklet függvényében. Míg a tiszta Rh(111)-on, 110 K-en, a 10,4 eV-os veszteség intenzitása valamivel nagyobb, mint az oxigénnel borított felületen, a felfűtés hatására a csucsek intenzitása folyamatosan csökken és 330 K-en teljesen eltűnik, valamivel alacsonyabb hőmérsékleten, mint a korábbi vizsgálatokban [8]. A különbség oka valószínűleg az, hogy abban az esetben a kiválasztott hőmérsékleti pont elérése után azonnal visszahűtötték a mintát, ellentétben a jelen munkával. Mindenkétséget kizárhatóan megállapíthatjuk azonban, hogy az izocianáthoz rendelhető 10,4 eV-os veszteségi csucsek intenzitása az adszorbeált oxigén jelenlétében sokkal lassabban csökkent, és csak 380 K-en tűnt el teljesen. Mivel az NCO-csoportok felületi disszociációja során keletkező adszorbeált CO szintén 13,5 eV-nál ad csucset, így módon a 13,5 eV-os csucsek intenzitásának változása sokkal összetettebb (lásd: A mérési eredmények értékelése).

Az eddigi eredményekkel összhangban, a különböző mértékben oxigénnel borított felületre, 110 K-en, HNCO-t adszorbeáltatva, majd 300 K-re felfűtve, a 10,4 és 13,5 eV-os veszteségek intenzitása $\theta_0 \approx 0,25$ oxigén-borítottságnál maximumot mutat (3.2b ábra).

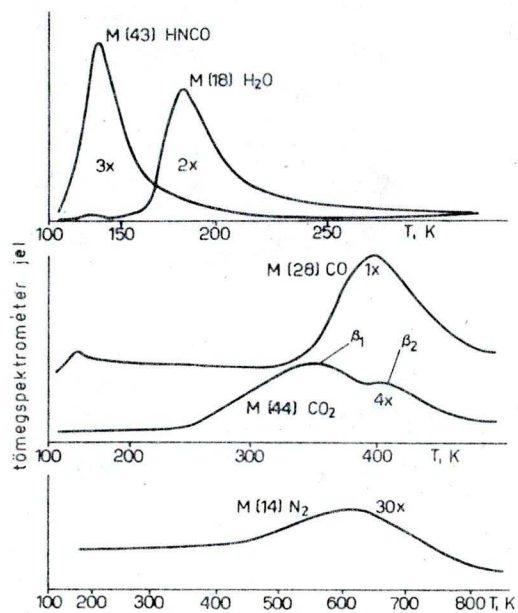
Termikus deszorpciós mérések

Termikus deszorpciós méréseink szerint a tiszta Rh(111) felületre 95-100 K-en adszorbeáltatva a HNCO-t, a következő deszorpciós termékek keletkeznek:



Az oxigénnel preadszorbeált felületről a HNCO-adszorpció után kapott termikus deszorpciós spektrumok a 3.4. ábrán láthatók. A tiszta felülettel ellentétben, H_2 - és NH_3 -deszorpció és a kemisorbeálódott HNCO-hoz tartozó magasabb hőmérsékleten jelentkező HNCO-deszorpció nem mutatkozott. Ez a változás már $\theta_0 \approx 0,10$ boritottságnál bekövetkezett. Ugyanakkor az alacsony hőmérsékleteken deszorbeálódó HNCO mennyisége lényegében független volt a preadszorbeált oxigén koncentrációjától.

A felületen lejátszódó kémiai reakciók következtében új deszorpciós termékként H_2O és CO_2 jelentkezett. A CO_2 két csucsban deszorbeálódik, $T_p=260-320 \text{ K}$ (β_1) és 405 K (β_2), a víz pedig egy csucsban, $T_p=185 \text{ K}$. Mindkét vegyület mennyisége nőtt az oxigénboritottsággal. A H_2O esetében az optimális oxigénkoncentráció ismét $\theta_0=0,25$ -nél volt. A CO_2 mennyisége fokozatosan nőtt az oxigénkoncentrációval. Kisebb oxigénboritottságnál a β_1 állapot alakult ki először, de nagyobb oxigénkoncentrációnál, amikor



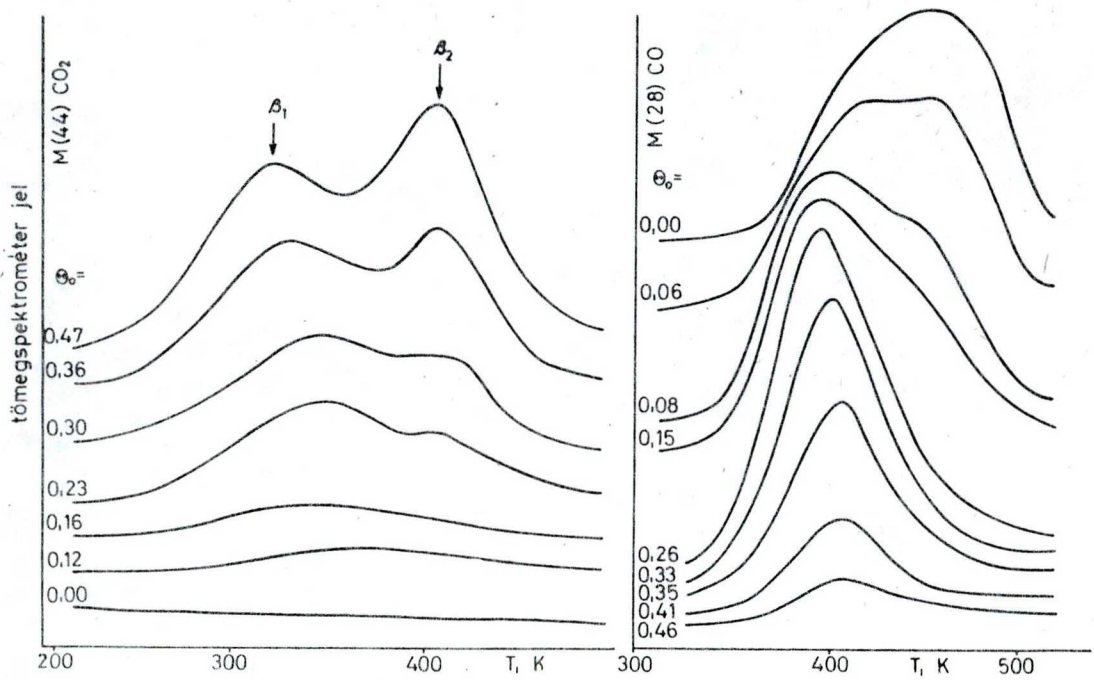
3.4. ábra. A HNCO-adszorpciót követő termikus deszorpció spektrumok az oxigénnel borított Rh(111) felületről, $\theta_0 \approx 0,25$. A HNCO adszorpciójának (36 L) hőmérséklete 110 K volt. A görbéket nem módosítottuk a tömegspektrométer érzékenységevel.

a CO_2 mennyisége már jelentősen megnövekedett, a β_2 állapotban deszorbeálódó CO_2 mennyisége meghaladta a β_1 -ét. A β_1 -csucs maximumához tartozó hőmérséklet az oxigénkoncentráció növelésével alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott, miközben β_2 -é nem változott (3.5. ábra).

A kemisorbeált oxigén befolyásolja az NCO bomlásából származó CO deszorpcióját is. Tiszta Rh(111)-felületen, HNCO-val való telítés után, a CO-csucs hőmérsékleti helye $T_p=450$ K volt. Ez az érték az oxigénboritottság növelésével az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott; $\theta_0 = 0,25$ esetén $T_p=397$ K. Az oxigén mennyiségének további növelésével T_p növekedni kezdett (3.5. ábra). Amint az a 3.6. ábrán látszik, a deszorbeálódó CO mennyisége $\theta_0=0,25$ oxigénboritottságig alig változik, de ezt követően egyenletesen csökken.

A nitrogén mind a tiszta, mind az oxigénnel preadszorbeált felületről egy széles csucsban deszorbeálódik. Az utóbbi esetben a deszorpció ismét alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik (optimális oxigén koncentrációnál, $\theta_0=0,25$, $T_p=606$ K), mint a tiszta felületről. Ebben az esetben azonban a deszorbeálódó N_2 mennyisége 1,4-1,6-szor nagyobb, mint tiszta felületen. A TPD mérések adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Megjegyezzük, hogy az egy korábbi dolgozatban [8] megfigyelt $T_p=790$ K-nél jelentkező deszorpciós csucs ebben a munkában



3.5. Az oxigénboritottság hatása a 110 K-en adszorbeáltatott HNCO felületi reakciójában keletkező CO és CO_2 deszorpciójára. A görbék az érzékenységi faktorokkal nem módosítottuk.

1. táblázat

A termikus deszorpció mérések összefoglalása; az oxigénborítottság

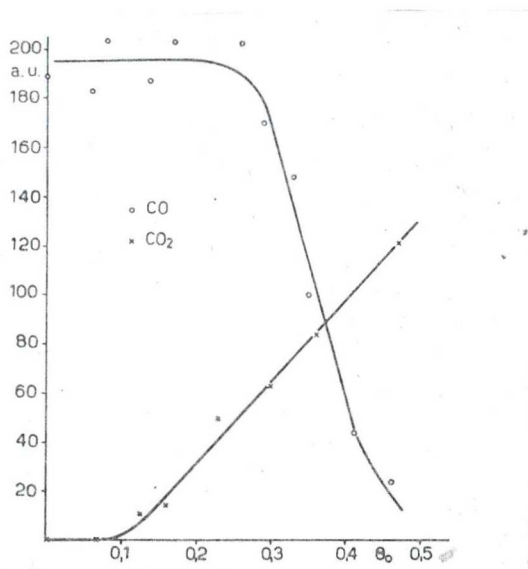
$$\theta_0 = 0,25$$

Deszorpció állapot	$T_p(K)$	$T_a(K)$	E^x (KJ/mol)	Irodalom
HNCO/HNCO	130	110	34	Jelen munka
H ₂ O/H ₂ O	191	100	-	52
H ₂ O/HNCO	185	110	46	Jelen munka
CO ₂ /CO ₂	225-290	110	56	47
CO ₂ (β_1)/HNCO	349	110	87	Jelen munka
CO ₂ (β_2)/HNCO	405	110	101	Jelen munka
CO/HNCO	397	110	99	Jelen munka
CO/CO	480	300, 110	120	46, 47
N ₂ /HNCO	606	110	143	Jelen munka
N ₂ /N	603	300	142	45

^xA T_p hőmérsékletek alapján $10^{14} s^{-1}$ preexponenciális tényező felhasználásával számoltunk.

nem jelentkezett. Ez megerősíti azt a feltételezésünket, hogy ezt a csucst kis mennyiségű bór szegregációja okozta, ami megnövelte a nitrogén kötődését a felülethez. A Rh(111)-kristály huzamos tisztítása és használata után a Rh-kristály bór tartalma lényegesen csökkent, ennek következtében a bór magas hőmérsékletű szegregációja minimális lett. Ezzel összhangban erről a felületről atomos nitrogén-adszorpciót követően sem kaptak magas hőmérsékletű deszorpciós csucst [45].

A tiszta Rh-felületen az NCO felületi koncentrációját a HNCO-val, illetve a CO-val telített felületről deszorbeálódó CO mennyiségének összehasonlításából számítottuk ki. Szén-monoxiddal való telítés esetén a felületi koncentrációra $1,2 \times 10^{15}$ CO molekula/cm² értéket kaptak [46]. Ebből kiindulva a HNCO-val 110 K-en telített Rh(111) felületről deszorbeálódó CO mennyiségére 5×10^{14} CO molekula/cm² értéket számítottunk. Tekintetbe véve a (3.6) egyenletet, ez azt jelenti, hogy ugyanennyi a Rh-felülethez irreverzibilisen kötött NCO formák száma is. Az oxigénnel borított felület esetében $\theta_0 = 0,25$ boritottságig a deszorbeálódó CO mennyisége gyakorlatilag változatlan. Ugyanakkor a felületi oxidáció eredményeképpen CO₂ is keletkezik. A CO₂ deszorpciós csucok görbe alatti területeinek értékelése - figyelembe véve a CO₂-ra vonatkozó szivássebességet és a tömegspektrométer érzékenységet - azt mutatta,



3.6. ábra. Az oxigénborítottság hatása a 110 K-en adszorbeáltatott HNCO felületi reakciójában keletkező CO és CO₂ deszorpciós csucok területére.



hogy $\theta_0 = 0,25$ oxigénboritottságnál a deszorbeálódó CO_2 felületi koncentrációja $1,7 \times 10^{14}$ CO_2 molekula/ cm^2 .

Ez utóbbi érték bizonytalansága $\pm 50\%$ is lehet, mivel sem a szivássebességet, sem az MS kalibrációs faktorát nem lehet nagyobb pontossággal meghatározni. Ennek megfelelően a HNCO-adszorpcióból származó irreverzibilisen a felülethez kötött NCO formák száma az oxigénnel borított Rh(111) felületen körülbelül $6,7 \times 10^{14}$ NCO molekula/ cm^2 . Ez az érték egyébként valamivel kisebb, mint amit a deszorbeálódó nitrogén mennyiségének növekedéséből becsültünk. E különbség lehetséges oka, hogy tiszta felületen az N_2 egy része NH_3 formában deszorbeálódik.

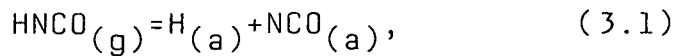
3.2. A kísérleti eredmények értékelése

A HNCO adszorpciója, deszorpciója és a felületi oxigénnel való reakciója

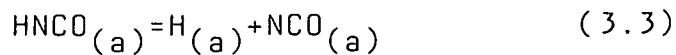
A HNCO 100 K-en közel 1 tapadási valószínűséggel adszorbeálódik a Rh(111) felületen és két adszorpció állapotot eredményez, (fizisorpció) és (kemisorpció). Ellentétben az ugyanerre a felületre adszorbeáltatott metanollal [23], a két állapot lényegében együtt fejlődött ki; kondenzált HNCO rétegre utaló viselkedést nem kapunk.

A β állapot keletkezése két módon képzelhető el:

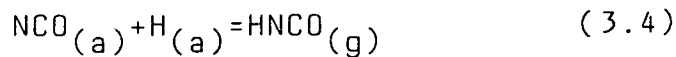
- i) egy erősebben kötött HNCO alakul ki a felületen, amely 200 K felett deszorbeálódik,
- ii) a HNCO disszociatív adszorbeálódik a tiszta Rh felületre



vagy az adszorbeált HNCO disszociál adszorbeált H-re és NCO-ra 100 K felett

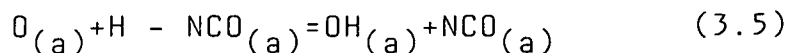


és a β állapotban az adszorbeált NCO csoportok rekombinálnak az adszorbeált H atomokkal



és a HNCO deszorbeálódik.

Az adszorbeált oxigén jelenléte lényegében nem befolyásolta az α állapotban deszorbeálódó HNCO mennyiségét, ugyanakkor a β állapotot teljesen megszüntette. A preadszorbeált oxigénnek az utóbbi hatása könnyebben értelmezhető, ha feltételezzük a HNCO felületi disszociációját (ii eset). Valószínűnek tartjuk, hogy az adszorbeált oxigén reagál a HNCO hidrogénjével és ennek során adszorbeált OH és NCO keletkezik



Az erős O-H kötés kialakulása lényegesen csökkenti a H és az NCO asszociatív reakcióját ((3.4) egyenlet),

és amint azt kísérletileg igazoltuk, bizonyos oxigénkoncentrációnál a(3.4) reakció teljesen megszűnik.

E folyamat helyébe az OH csoportok rekombinálódása lép, aminek eredményeként, $T_p=185$ K-en, H_2O deszorbeálódik. Ez sokkal alacsonyabb hőmérsékleten végbemegy, mint a $HNCO$ (β) deszorpciója. Az adszorbeált hidrogén oxidációjának másik következménye, hogy az NCO és a N hidrogénnel való reakciójában keletkező NH_3 mennyisége nullára csökken.

Az asszociative deszorbeálódó $HNCO$, és az NH_3 -deszorpció megszűnése a felületi NCO -koncentráció megnövekedését eredményezi. Ez megmutatkozik az NCO disszociációjából, illetve oxidációjából származó N_2 és a $CO+CO_2$ mennyiségében is

$$NCO_{(a)} = N_{(a)} + CO_{(a)} \quad (3.6)$$

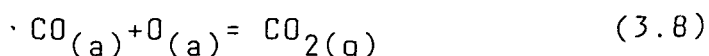
$$NCO_{(a)} + O_{(a)} = N_{(a)} + CO_{2(g)}. \quad (3.7)$$

A tiszta és az oxigénnel preadszorbeált felületről kapott CO , CO_2 és N_2 deszorpciós görbéket elemezve arra a következtetésre jutottunk, hogy a CO és az N_2 fejlődését nem a felületi reakció, hanem a deszorpció határozza meg. Megjegyezzük, ugyanakkor, hogy az oxigénnel borított felületről a CO és az N_2 valamivel alacsonyabb hőmérsékleteken deszorbeálódik, mint a tiszta felületre adszorbeáltatott CO [46], atomos nitrogén [45] vagy $HNCO$ [8] esetében.

$\theta_O \approx 0,25$ oxigénboritottságig a deszorbeálódó CO mennyisége nem változik, ugyanakkor a deszorpciós csucs az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik. Ez azt mutatja,

hogy az adszorbeált oxigén és a (3.6) folyamat során keletkező adszorbeált nitrogén hatására a CO egy gyengébben kötött állapotba kerül; ilyen állapot CO-adszorpció során is előáll egészen nagy boritottságoknál[46]. E jelenséget a közeljövőben részletesen kívánjuk tanulmányozni. Különböző fémek esetében már korábban is megfigyelték, hogy az adszorbeált oxigén gyengíti a szén-monoxid oxigénje és a fématom közötti kötést[54].

Mivel az adszorbeált CO_2 a Rh(111)-felületről alacsonyabb hőmérsékleteken deszorbeálódik ($T_p=290$ K-ről 225 K-re csökken a CO_2 boritottságnövekedésével), mint a mi esetünkben, ezért nagyon valószínű, hogy a CO_2 -deszorpcióját esetünkben a felületi reakció határozza meg. Az elsődleges folyamat, amely CO_2 keletkezéséhez vezet, a kemisorbeált CO oxidációja



A CO_2 (β_2) deszorpciós csucs hőmérsékleti helye jól megegyezik azzal, amelyet mások Rh dróton a (3.8)reakció tanulmányozása során nyertek[48]. A CO_2 (β_1) állapot tekintetében a helyzet összetettebb. Nagyon valószínű, hogy az alapvető reakció ebben az esetben is a (3.8) folyamat, mivel számítások szerint a fenti reakció 300 K alatt is lejátszódhat[49]. Ugyanakkor teljességgel nem zárhatjuk ki az NCO közvetlen oxidációját a (3.7)egyenletnek megfelelően. Ez utóbbi reakciót egyébként már 400 K

felett a Cu(111) felület esetében is megfigyelték, ahol az adszorbeált CO jelenlétét kizárhatták [5].

Az EELS méréseink alátámasztják a fenti következtetéseket, sőt még finomítják is a kialakult képet. Amint azt korábban már megállapították, az EELS spektrumon 10,4 és 13,5 eV-nál jelentkező csucok egyértelműen a felületi izocianát-csoportokhoz rendelhetők [5,6,8]. Ezzel a módszerrel azonban nem lehet különbséget tenni a disszociált és nem disszociált HNCO között. Transzmissziós infravörös spektroszkópiával és vibrációs EELS-sel ugyanakkor megállapították, hogy a HNCO abszorpciós sávja 2260 cm^{-1} -nél, az NCO sávja $2160\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik Pt és Rh felületen [7,41,50,51].

Az oxigénnel preadszorbeált Rh(111)-re adszorbeáltatott HNCO EELS spektruma 110 K-en nem mutatott lényeges különbséget az oxigénes felülethez viszonyítva. A HNCO adszorpciót a HNCO (α) állapot deszorpciós hőmérséklete felett, 155 K-en végezve, ahol még az NCO termikusan nem bomlik, mindkét jellemző veszteség intenzitása az oxigénborított-sággal $\theta_0=0,25$ -ig nőtt, majd csökkent. Oxigéntelítésnél kisebb volt, mint tiszta felületen. Kísérleti eredményeinkből tehát azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a preadszorbeált oxigén elősegíti a HNCO kemisorpcióját és valószínűleg az OH-csoportok képződése által a HNCO disszociációját is. Jelen esetben tehát az adszorbeált oxigén szerepe nem csupán az asszociatív HNCO deszorpció megszüntetése (β .4) egyenlet), mint azt más esetben tapaszt-

taltuk. Az adszorbeált oxigénnek ez utóbbi hatását a Cu(111) felületen már egyértelműen kimutatták, ahol 300 K-en adszorbeált oxigén nélkül, a HNCO egyáltalán nem kötődött a felülethez [35,5]. A Rh(111) felületen $\theta_0 = 0,25$ -nél nagyobb oxigénboritottság esetén, az NCO-hoz tartozó veszteségek intenzitásának csökkenését minden bizonnyal az NCO csoportok megkötéséhez szükséges szabad felületi helyek mennyiségének csökkenésével magyarázhatjuk.

Az NCO stabilitása oxigénnel borított Rh(111)-felületen

A következőkben az adszorbeált oxigénnek a felületi NCO stabilitására gyakorolt hatását kívánjuk megvizsgálni. Ebből a szempontból a HNCO-val borított felületnek különböző hőmérsékletekre való felfűtése után mért veszteségi csúcsok intenzitása jelent információt (3.3 ábra). Az eredmények értékelésénél figyelembe kell vennünk, hogy a Rh-ra adszorbeált CO szintén 13,5 eV-nál ad veszteségi csúcsot [8,44,47].

A könnyebb érthetőség érdekében a 3.3 ábrán közölt görbéket három szakaszra oszthatjuk.

A termikus deszorpciós mérésekkel összhangban a 10,4 és 13,5 eV-os veszteségek az A tartományban mutatkozó gyors csökkenése mind az oxigénes, mind a tiszta felület esetében a gyengén kötött HNCO deszorpciójához rendelhető. A B tartományban, ahol a tiszta felület esetében a 10,4 eV és 13,5 eV-os EELS csúcsok intenzitása ellentétes irányban változik, egyrészt az erősebben kötött HNCO deszorbeálódik, másrészt az NCO bomlik ((3.4)egyenlet). Az oxigénes felületről ebben a tartományban nincs deszorpció. A 13,5 eV-os veszteség ebben a tartományban azért növekszik, mert az NCO bomlásából keletkező, a felületen adszorbeálódó CO intenzívebb veszteségi csúcsot ad 13,5eV-nál, és ez tulkompenzálja az NCO bomlás miatt bekövetkező csökkenést. A tiszta felületen a bomlás után a felületre kötődő CO a C tartományban deszorbeálódik. Oxigénnel borított felületen ugyanebben a tartományban a CO egy részének oxidációja is végbemegy.

A legfontosabb megfigyelésünk az, hogy az NCO-csoportok bomlása a B tartományban az oxigénnel borított Rh-felületen sokkal lassabban megy végbe, amint azt a 10,4 eV-os csúcs mérsékeltebb csökkenése és a 13,5 eV-os csúcs növekvő tartományának magasabb hőmérsékletek felé tolódása mutat. A 10,4 eV-os NCO veszteségi csúcsot, preadszorbeált oxigén jelenlétében, még 370 K-en is ki lehet mutatni, ami egyértelműen azt jelzi, hogy a

preadszorbeált oxigén jelentősen megnöveli a Rh-felülethez kötött NCO komplex stabilitását.

A legutóbbi időben hasonló eredményeket kaptak Pt(100) felületen rezgési EELS mérésekkel[51]. Sikerült kimutatniuk, hogy a preadszorbeált oxigén az NCO-hoz rendelt rezgési sávnak a nagyobb frekvenciák irányában történő eltolódását okozza. Ez valószínűleg azt jelenti, hogy az adszorbeált oxigén stabilizáló hatásának fő oka az, hogy ligandumhatás révén erősebb ionos kötés, s ezáltal stabilabb Rh-NCO kötés alakul ki.

Mivel ez a megfigyelés új megvilágításba helyezheti az NO+CO reakcióban jelenlevő NCO szerepét, fontosnak tűnt megvizsgálni, hogy az NO katalitikus redukcióját jobban megközelítő körülmények között, vagyis nagyobb nyomásokon és hordozott katalizátorokon, szintén érvényesül-e az oxigén stabilizáló hatása. Kutatócsoportunkban a SiO₂ hordozóra rávitt Pt- és Rh-katalizátorokon nyert eredmények jó egyezést mutattak az UHV körülmények között egykristály felületeken kapottakkal[53].

4. Metanol adszorpciója és bomlása oxigénnel borított ródiüm(111) felületen

A metanol üzemanyagként, illetve szénhidrogének kiindulási anyagaként való növekvő mértékű felhasználása a katalitikus kémikusokat világszerte a CH_3OH katalitikus szintézisére irányította. Ezzel egyidőben vizsgálatok kezdődtek a metanol és a fémfelületek közötti kölcsönhatással kapcsolatban is, mivel ettől mélyebb bepillantást vártak a katalitikus reakció során lejátszódó elemi felületi folyamatokba, s ily módon hozzájárulást a metanol szintézis mechanizmusának felderítéséhez.

Korábbi munkánkban a tiszta $\text{Rh}(111)$ felületen vizsgáltuk a metanol adszorpció, deszorpció és bomlási folyamatait [23]. A metanol 100 K-en rendezetlen módon adszorbeálódik a $\text{Rh}(111)$ felületen, ugyanis LEED kísérleteinkben hosszú távu rendezettségre utaló diffrakciós pontokat nem találtunk. Termikus deszorpció spektroszkópiával négy különböző állapotot különböztettünk meg: kondenzált réteg (α_1 ; $T_p=135-145$ K), fizisorbeált réteg (α_2 ; $T_p=148$ K), két kemisorbeált állapot (β_1 ; $T_p=192$ K és β_2 ; $T_p=210-225$ K). További kísérleteink azt jelezték, hogy a felületen metoxi CH_3O köztitermék alakul ki, amely a felületi hidrogénatomokkal metanol molekulává egyesülve deszorbeálódik, vagy 200-220 K hőmérsékleti tartományban a felületen adszorbeálódó hidrogénre és szén-monoxidra bomlik.

Jelen munkában a kemisorbeált oxigénnek a fenti folyamatokra gyakorolt hatását vizsgáljuk meg. Egyre több bizonyíték van ugyanis arra vonatkozóan, hogy az adszorbeált oxigén nemcsak az Ag és Cu adszorpciós és katalitikus viselkedését befolyásolja, hanem a Pt-fémek felületi tulajdonságait is jelentősen megváltoztatja. Erre jó példát szolgáltatott az NO+CO reakció köztiterméként ismert NCO felületi komplex viselkedésének tanulmányozása; a kemisorbeált oxigén jelentős mértékben stabilizálta a felületi NCO komplexet Pt és Rh egykristályfelületeken [51,34] s hordozott Pt- és Rh-katalizátorokon [55,53].

A kemisorbeált oxigén hatását a metanol adszorpciójára eddig a Cu [56], Ag [24], Ni [15], Mo [57], Pt [22], Pd [25] egykristályfelületeken vizsgálták.

4.1. Kisérleti eredmények

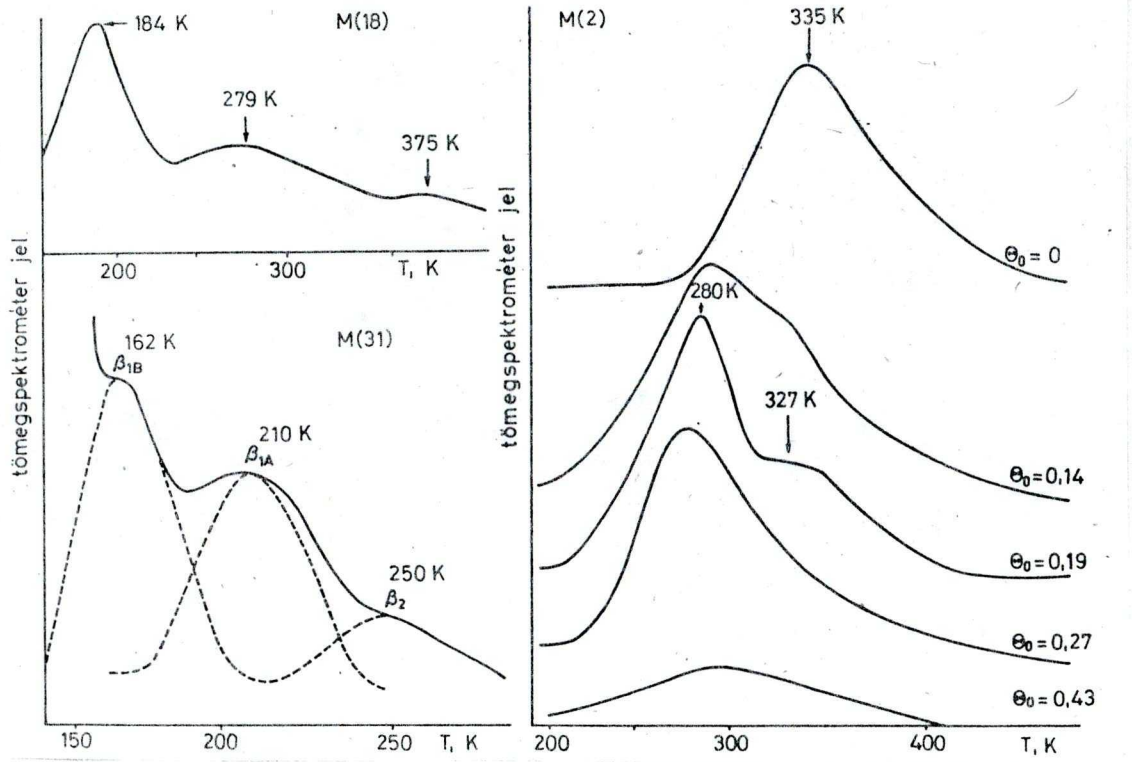
Termikus deszorpciós vizsgálatok

Az adszorbeált oxigén felületi koncentrációját relatív oxigén Auger-jel R_0 ($R_0 = h_{O_{503}} / h_{Rh_{302}}$) alapján becsültük meg, figyelembe véve, hogy a telítési oxigén koncentráció 8×10^{14} atom/cm², azaz $O_0 = 0,5$, amely azt fejezi ki, hogy az oxigénatomok száma hányadrésze a felületi Rh atomok számának [58].

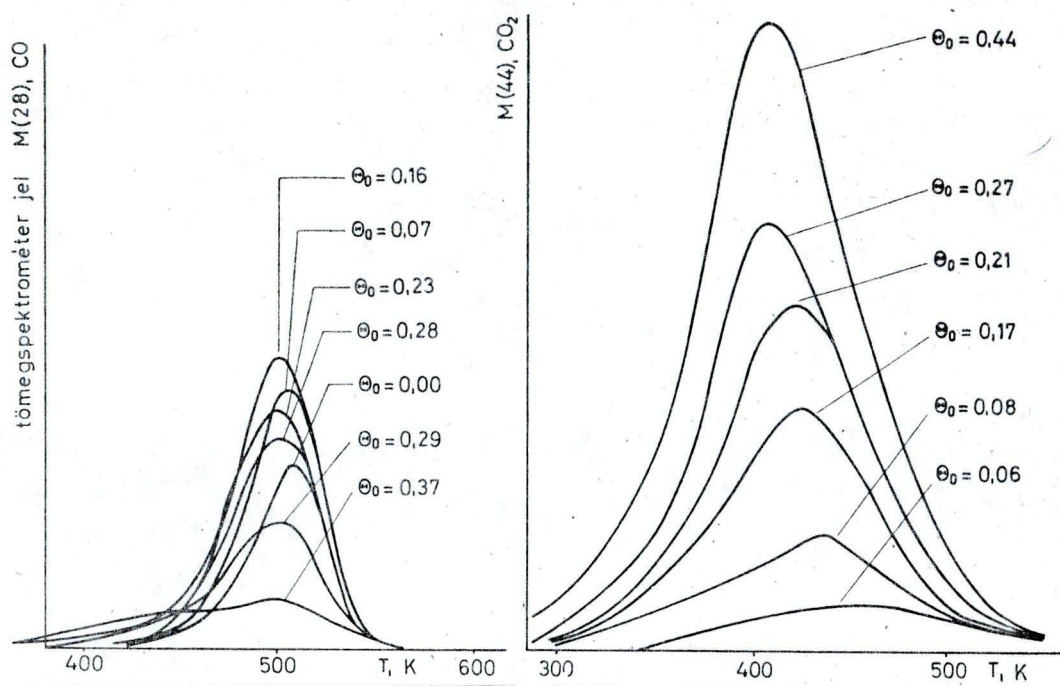
A preadszorbeált oxigén elhanyagolható mértékben befolyásolta a koncentrált és fizisorbeált (α_1, α_2) meta-

nol-állapotokat. A kemisorbeált metanol deszorpciójának jellemzői azonban megváltoztak. Különösen jól látszott ez a telítési oxigén koncentrációnál, $\theta_0 \approx 0,5$ -nél. Kis CH_3OH expozíció (0,1 L) esetén a β_2 csucs szintén 250 K-nél jelentkezett, s a CH_3OH boritottság növelésével 220 K-re tolódott. A β_2 csucs görbe alatti területe valamivel nagyobb volt, mint oxigénmentes felületen. Ennél alacsonyabb hőmérsékleteken, 210 K körül, jelent meg a β_{1A} csucs, amely kisebb volt mint a tiszta felület β_1 deszorpciós csúcsa. Ugyanakkor egy harmadik csúcsot (β_{1B}) is megfigyeltünk 160-170 K körül, 0,4 L-nél nagyobb expozíció esetén. Az oxigén hatása a 4.1 ábrán látható. Az utóbb említett három deszorpciós állapotban deszorbeálódó CH_3OH mennyisége valamivel nagyobb volt, mint ugyanakkora expozíciónál a tiszta felületről kapott β_1 és β_2 csucsban deszorbeálódó mennyiség.

A metanolon kívül magasabb hőmérsékleteken CO, CO_2 , H_2 és H_2O képződést is tapasztaltunk (4.1 és 2. ábrák). A CO deszorpciójának jellege ugyanaz volt, mint kis expozícióknál a tiszta Rh(111) esetében (4.2 ábra) [46]. A képződött CO mennyisége az oxigénboritottság növekedésével nőtt $\theta_0=0,16$ boritottságig, miközben a deszorpciós csucs hőmérséklete (T_p) az alacsonyabb hőmérsékletek irányában tolódott el (4.2 ábra). A preadszorbeált oxigén boritottságának további növelésével a deszorbeálódó CO mennyisége csökkent, miközben T_p a magasabb hőmérsékletek



4.1. ábra. (A) Az oxigénnel borított Rh(111) felületen 110 K-en végzett metanol adszorpció után a metanol és a víz deszorpciós spektruma ($\theta_0=0,5$) (B) Az oxigénboritottság hatása a H_2 deszorpciójára. Az oxigénnel borított Rh(111) felületre 110 K-en 30 L metanolt adszorbeáltattunk.



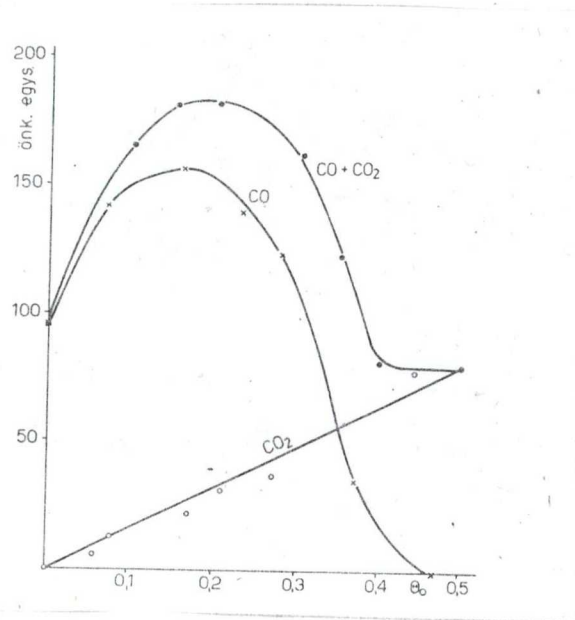
4.2. ábra. Az oxigénborítottság hatása a CO - és CO_2 -deszorpcióra. Az oxigénnel borított $\text{Rh}(111)$ -felületre 110 K-en 30 L metanolt adszorbeáltattunk.

felé tolódott (4.2 ábra). $\theta_0=0,47$ -nél nagyobb oxigénboritottságnál deszorbeálódó CO-ot már nem tudtunk kimutatni.

A tiszta felülettel ellentétben, jelen esetben CO_2 fejlődést is megfigyeltünk. A szén-dioxid deszorpciós csucs hőmérséklete az oxigénboritottság növelésével 457 K-ről 378 K-re csökkent, miközben a CO_2 mennyisége nőtt (4.2 ábra). A 4.3 ábrán a preadszorbeált oxigén mennyiségének függvényében ábrázoltuk a CO és CO_2 deszorpciós csucskok területeit.

A deszorbeálódó hidrogén mennyisége, $\theta_0=0,15$ oxigénboritottságig valamelyest növekedett, majd az oxigénboritottság növekedésével egyenletesen csökkent. $\theta_0=0,47$ -nél már nem mutatkozott H_2 -fejlődés. Míg a tiszta ródiumpfelületről a hidrogén egyetlen csucsban deszorbeálódott (a CH_3OH expozíció növekedésével T_p 360 K-ről 318 K-ra tolódott), az oxigénes felületről alacsonyabb hőmérsékleteken (274 K körül) egy új deszorpciós állapot is kialakult. Nagyobb oxigénboritottságoknál ($\theta_0=0,25$) ez utóbbi csucs vált meghatározóvá.

Kisebb oxigénboritottságoknál ($\theta_0 \approx 0,2$) a H_2O két deszorpciós állapotot mutatott, 184 K és 279 K-nél, $\theta_0 \approx 0,3$ esetében 375 K-nél egy harmadik csucs is jelentkezett. Az ez utóbbi állapotban deszorbeálódó víz mennyisége kb. 20-25 %-a annak, amely 185 K-nél képződött.



4.3. A deszorbeálódó CO és CO₂ mennyiségének a változása az oxigénboritottság függvényében a 110 K-en végzett 30 L CH₃OH adszorpciót követően. A CO₂ csúcs területét 1,3 relatív érzékenységi tényezővel beszoroztuk.

A 4.3 ábrán bemutatott adatok tanulmányozása azt mutatta, hogy optimális oxigénkoncentrációnál, $\theta_0 \approx 0,15-0,2$, a kemisorbeált metanol felületi reakciójában keletkező CO és CO₂ mennyisége majdnem kétszer annyi, mint a tiszta Rh(111) felület esetében. Ez a tény világosan mutatja, hogy a felületi oxigén egy bizonyos (optimális) koncentrációnál növeli az irreverzibilisen kötött metanol molekulák számát.

Elektronenergia-veszteségi mérések

A tiszta Rh(111) felület EEL spektruma jól egyezett a korábbi dolgozatainkban közöltekkel [23,8].

Mivel az adszorbeált CH₃OH veszteségi csúcsai nagyon érzékenyek az elektronsugárra, ezért a lehető legkisebb elektronárammal ($I=0,1 \mu A$)s nagy spektrumfelvételi sebességgel (0,4 eV/s) dolgoztunk. Még nagyobb sebességet is el tudtunk érni (4 eV/s) egy Tracor TN/1710 típusú sokcsatornás analizátor segítségével. Megemlítjük, hogy minden CH₃OH expozíciót külön kísérletben végeztünk.

Az oxigénnel borított Rh(111) 110 K-en adszorbeáltatott metanol ugyanazokat a veszteségi csúcsokat mutatta, mint a tiszta ródiumfelület (13,9; 12,1-11,2; 9-7,8 eV). Az adszorbeált metanol fotoemissziós spektrumát figyelembevéve a 7,8; 9,0 11,2 és 13,9 eV-nál kapott veszteségi csúcsokat a 2 a'', 7a', 6a'-1a'' és 5a' betöltött elektronpályákról a betöltetlen 8a' pályára

való, molekulán belüli elektronátmenetekhez rendeltük [23].

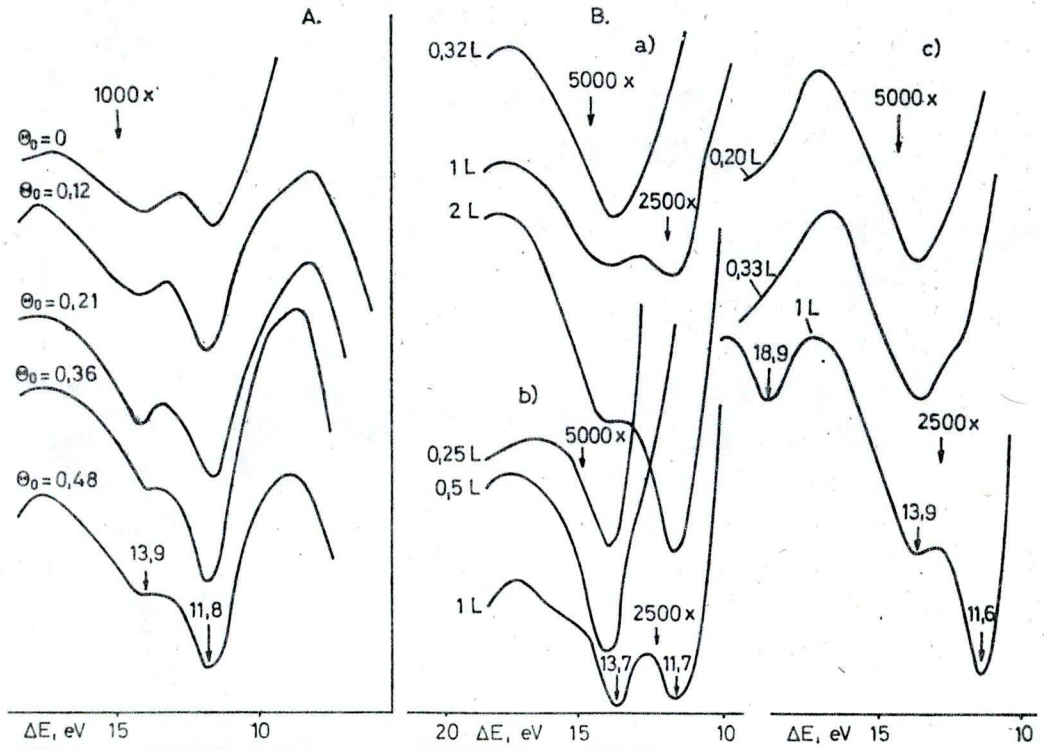
IM
Annak érdekében, hogy a kemisorbeált CH_3OH -ra jellemző
veszteségi csucsokat elkülöníthessük, a metanolt 154
K-en adszorbeáltattuk, ahol a gyengén kötött kondenzált
és fizisorbeált metanol már deszorbeálódik. Ebben
az esetben a 9-7,8 eV-os veszteségi sáv hiányzott.

A 4.4 ábrán bemutatjuk a felületen kemisorbeált oxigénmennyi-
ségnek a hatását a 154 K-en adszorbeáltatott metanol
EEL spektrumára. Látható, hogy a 13,9 és 12,1-11,7 eV-
os veszteségek intenzitása $\theta_0 \approx 0,2$ oxigénboritottságig
növekszik a preadszorbeált koncentrációval, majd csökken.

Annak érdekében, hogy ezen veszteségek kifejlődést
az oxigénkoncentráció függvényében megfigyelhessük,
a metanolt kis dózisosokban adszorbeáltattuk (4.4 ábra).

Minden esetben a 13,9 eV-os csucs fejlődik ki először,
majd nagyobb expozícióknál megjelenik a 11,8 eV-os csucs.
A 13,9 eV-os csucs oxigén felületen nagyobb intenzitást
mutat, különösen $\theta_0 = 0,15-0,2$ optimális oxigénkoncentráció-
nál.

Egymást követő külön kísérletekben a metanolt 110
K-en adszorbeáltattuk az optimális oxigénkoncentrációjú
Rh(111) felületre, majd 10 K s^{-1} fűtési sebességgel külön-
böző hőmérsékletekre fűtöttük, s 5 s-ig itt tartottuk
a mintát. A fűtést kikapcsolva, hűlés közben felvettük
az EEL spektrumot. Az elektronsugár és az előző pont
felvételekor előálló termikus hatás kiküszöbölése érde-



4.4. ábra. (A) Az oxigénboritottság hatása a 154 K-en adszorbeáltatott 30 L CH_3OH elektronenergia-veszteségi spektrumára (B) Az oxigénnel borított Rh(111) felületek EEL spektrumai a 154 K-en végzett CH_3OH expozíció függvényében. (a) $\theta_0 = 0$; (b) $\theta_0 \approx 0,08$; (c) $\theta_0 \approx 0,16$

kében a 4.5 ábrán bemutatott minden egyes görbét külön mintatisztítás, oxigén- és metanoladszorpció után vettük fel.

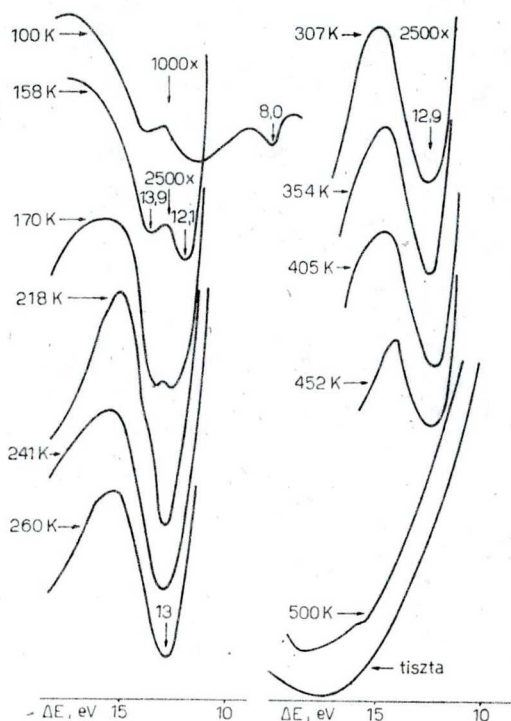
A CH_3OH -adszorpció hatására jelentkező energiaveszteségi csucok 120 K felett fokozatosan csökkennek. Először a 7,8-9,0 eV-os veszteség tűnik el 150 K-ig. A 11,2-12,1 eV-os csucs 170 K-ig, a 13,5-13,7 eV-os csucs 218-240 K-ig detektálható. 170 K hőmérséklet közelében 13 eV körül, egy új veszteség kezd kialakulni, s 218 K-nél már jelentős intenzitást ér el, 240-250 K-ig növekszik, 350 K felett viszont intenzitása hirtelen csökken.

Meglepő jellemzője az előbb ismertetett vizsgálatoknak, hogy a kemisorbeált metanol bomlásából származó adszorbeált

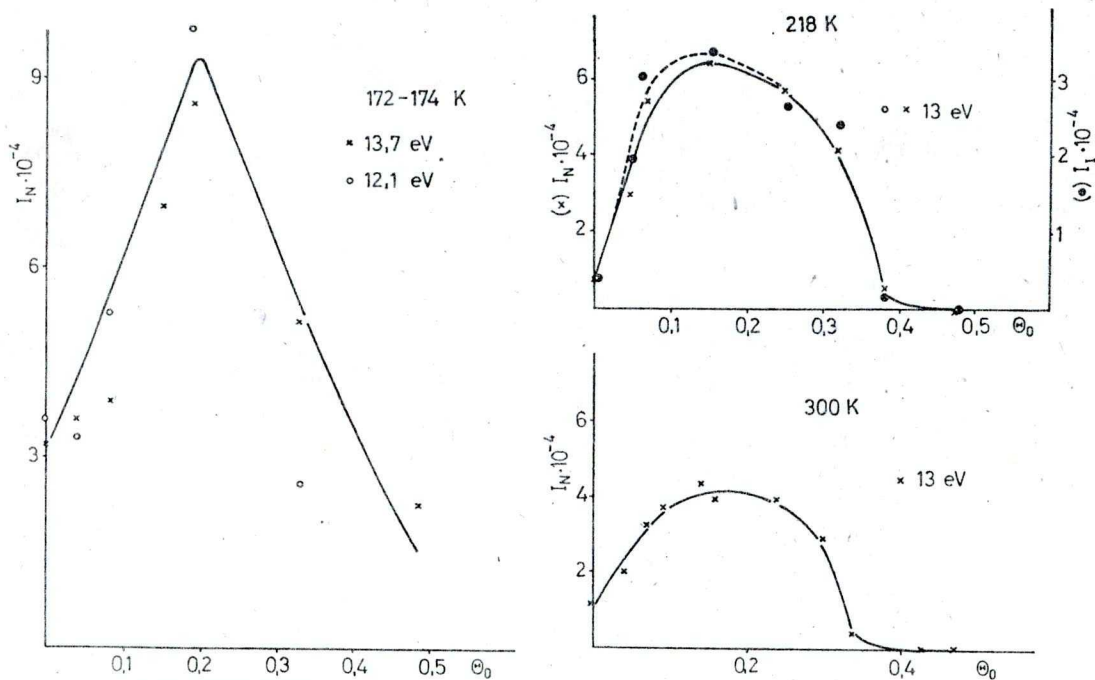
CO-nak tulajdonítható 13 eV-os veszteségi csucs jelentősen nagyobb oxigénezett, mint tiszta Rh(111) felületen [23].

Ez a megfigyelés tulajdonképpen összhangban van a termikus deszorpciós vizsgálatok eredményeivel, amelyek szintén azt mutatták, hogy preadszorbeált oxigén jelenlétében az erősen kötött metanol mennyisége megnövekszik.

Annak ismeretében, hogy ezt a jelenséget kísérletileg még meggyőzőbben igazolnunk kell, megvizsgáltuk a felületi oxigén koncentrációjának hatását a jellemző veszteségek intenzitására 172-174 K, 218 K és 300 K hőmérsékleten. Ezekben a kísérletekben az oxigénnel borított Rh(111)



4.5. ábra. EELS spektrumok, amelyeket a 110 K-en az oxigénnel borított Rh(111)-re 30 L CH_3OH expozíciót követő felfűtés után vettünk fel ($\theta_0 = 0,2$, fűtési sebesség 10 K s^{-1}). Minden spektrumot külön O_2 és CH_3OH expozíció után nyertünk.



4.6. ábra. Az oxigénborítottság hatása a Rh(111) felületen megjelenő veszteségi csúcsok intenzitására, miután az oxigénnel borított mintára 110 K-en 30 L CH_3OH -t adszorbeáltattunk, s ezt követően 172-174, 218 és 300 K-re fűtöttük. I_N = a tiszta Rh elasztikus csúcsra vonatkoztatott relatív érték. I_I = a metanoladszorpciót követően mért elasztikus csúcsához viszonyított érték.

felületet 110 K-en metanollal telítettük, s az adott hőmérsékletre fűtöttük. Az EEL spektrumokat hasonló módon vettük fel, mint korábban. A megfelelő veszteségi csucok intenzitását a 4.6 ábrán ábrázoltuk.

172-174 K-en csak a kemisorbeált CH_3OH -ra jellemző veszteségek jelennek meg a spektrumokon. Az intenzitásuk $\theta_0 \approx 0,2$ oxigénborítottságig nő, ezt követően csökken. 218 K-en a helyzet meg változik; a spektrumok jellemző vesztesége 12,8-13 eV tartományba esik, ami az adszorbeált CO-ra jellemző. A csucs alakja ugyanakkor arra utal, hogy a felületen még CH_3OH is jelen van. A 13 eV-os veszteség kialakulása érzékenyen függ az oxigénkoncentrációtól és intenzitása $\theta_0 = 0,15$ -nél maximumot mutat. Teljesen hasonló a kép 300 K-en, ahol az adszorbeált CH_3OH bomlása már teljes.

4.2. A kísérleti eredmények-értékelése

A CH_3OH adszorpciója

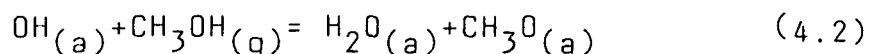
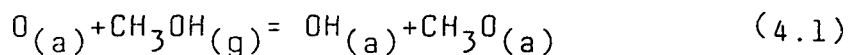
A felületi oxigén jól megfigyelhető módon befolyásolja a CH_3OH Rh(111) felülettel való kölcsönhatását. A β_2 állapotban deszorbeálódó metanol mennyiségét a felületi oxigén alig befolyásolja. Ugyanakkor a β_1 csucs két jól megkülönböztethető deszorpciós állapotra bomlik; a β_{1A} állapot $T_p = 210$ K-nél és a β_{1B} $T_p = 160$ K-nél. Az oxigénnel borított felületről deszorbeálódó β_{1A} és β_2 csucok görbe alatti területének összege körülbelül

71 %-a a tiszta felületről deszorbeálódó β_1 és β_2 csucsk területösszegének.

A β_1 állapot felhasadásának lehetséges oka az, hogy a kemisorbeált oxigén megváltoztatja a Rh lokális elektromos sajátságait, s ily módon valamelyest stabilizálja a kemisorbeált metanolt (β_{1A}). Az is valószínű, hogy az alacsonyabb hőmérsékleteken mutatkozó β_{1B} állapot ($T_p=160$ K) az oxigénezett felületen kötődő fizisorbeált állapotból származik, amely ebben az esetben elkülönül a kondenzált állapottól ($T_p=140$ K).

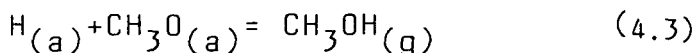
A kemisorbeált oxigén az előbbieknél sokkal jelentősebb befolyást gyakorol az irreverzibilisen adszorbeáltatott metanolra, amit a bomlási termékek mennyiségének, valamint a kemisorbeált CH_3OH EELS csucsainak növekedése mutat. A tiszta Rh esetében ez a felületi forma 210 K körül adszorbeálódó CO-ra és H-re bomlik, oxigénezett felületen ugyanakkor ennek egy része H_2O -zé és CO_2 -dá oxidálódik. Optimális oxigénkoncentrációnál ($\theta_0 \approx 0,15-0,2$), az erősen kötött formák (feltételezhetően metoxi CH_3O) mennyisége közel kétszer nagyobb a tiszta felületre becsült értéknél.

A megfigyelt viselkedés kézenfekvő magyarázata az, hogy a preadszorbeált oxigén elősegíti a CH_3OH disszociációját, vagyis metoxiformák létrejöttét:

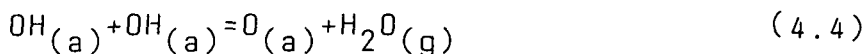


A tiszta felület esetére korábban már feltételeztük, hogy a metanol β_2 deszorpciós állapota a metoxi hidrogéneződé-

désének eredménye, ez valószínűleg az oxigénezett felület esetében is érvényes;



ugyanakkor kísérleteinkből az is következik, hogy a felületi oxigén megváltoztatja a hidrogéneződő és bomló metoxiformák mennyiségének arányát. Ez nem meglepő, ha meggondoljuk, hogy a CH_3OH oxigén-promotált disszociációja OH csoportok kialakulásához vezet, amelyek alacsony hőmérsékletű rekombinációja 184 K-en vízdeszorpciójához vezet.



Végeredményben ez a hidrogénfelhasználó folyamat megakadályozza a (4.3) reakciót.

Az EELS adatok szintén megerősítik azt, hogy a kemisorbeált oxigén az erősen kötött CH_3OH formák mennyiségét megnöveli. A kemisorbeált CH_3 -OH-ra jellemző 13,9 és 12,1-11,7 eV-os veszteségi csucok intenzitása megnőtt; különösen jól megfigyelhető ez a 154 K-en végzett CH_3OH adszorpció, illetve a 110 K-en adszorbeált rétegnek 172-174 K-re történő felfűtése esetén (4.4 és 6. ábra). Mivel nagyon kis CH_3OH expozíciók esetén a 13,9 eV-os veszteségi csucs jelent meg először és ugyanez a csucs volt a legstabilisabb mind tiszta, mind oxigénes Rh(111) felületen, ezért első közelítésben ezt a veszteséget a metoxi-formához rendeljük, miközben a 12,1 eV-os csucs főként a kemisorbeált CH_3OH -al kapcsolatos [23].

Érdemes megjegyezni, hogy ezeknek a veszteségi csucsnak a felületi oxigénkoncentrációtól való függése sokkal kifejezettebb 172 K-en, mint 154 K-en. Az utóbbi esetben $\theta_0 \approx 0,2$ felett az intenzitásokban kisebb csökkenés mutatkozott. Mindez azt sugallja, hogy a metoxiformák megkötésére alkalmas felületi helyek száma lecsökken, s így nagy oxigénkoncentrációnál a CH_3OH változatlan formában deszorbeálódik. Az is látszik ugyanakkor, hogy a CH_3O képződése az adszorbeált rétegben 154 K felett megy végbe.

Azt a tényt, hogy a metoxi képződése egy bizonyos oxigénkoncentrációnál a legkedvezményezettebb, jól mutatja az adszorbeált CO-nak tulajdonítható veszteség intenzitásának változása (4.6 ábra).

Az adszorbeált CH_3OH reakciója és bomlása

A tiszta Rh(111) felületen végbemenő reakciókkal ellentétben, ahol az erősen kötött metanol bomlástermékeként csak H_2 és CO képződött, az oxigénnel preadszorbeált felületen H_2O és CO_2 képződést is megfigyeltük, ami felületi oxidációs folyamatokat jelzett.

A CO-deszorpció jellege a felületi oxigén hatására gyakorlatilag nem változott. A CO-csucs hőmérsékletének az eltolódása a CO mennyiségének növelésével az alacsonyabb hőmérsékletek felé a CO-deszorpció jól ismert jellegzetessége.

A CO képződését a jelen esetben tehát tisztán a deszorpciós folyamat határozza meg. Ugyanez érvényes a H_2 -deszorpcióra is. A mások által a koadszorbeált oxigén és hidrogén tanulmányozása során kapott eredmények összhangban állnak azzal a megfigyelésünkkel, hogy a hidrogén deszorpció oxigénes felületen két állapotban megy végbe [59].

Mivel a CO_2 deszorpció esetünkben jelentősen magasabb hőmérsékleten ($T_p=378-467$ K) következik be, mint ugyanerről a felületről a CO_2 -adszorpciót követően - ahol T_p 290 K-ről 225 K-re csökken a CO_2 boritottság növelésével [60] - megállapíthatjuk, hogy a 378-467 K-es hőmérséklettartomány a felületi oxidációra s nem a CO_2 deszorpcióra jellemző.

Felmerül a kérdés, hogy a kemisorbeált oxigén vajon a metoxit vagy a metoxi bomlásából származó szén-monoxidot oxidálja. Az első esetben a metoxiformák jelentős stabilizálódásának kellene fellépni, ami nem nagyon valószínű. Sajnos a kemisorbeált CO által okozott 13,0 eV-os veszteségi csúcs megnövekedett intenzitása megnehezíti az oxigénnel borított felületre kemisorbeált metanolra jellemző veszteségek eltűnési hőmérsékletének pontos meghatározását. Mindazonáltal az oxigénnel dotált felület esetében nyert EEL spektrumok mutatják a kemisorbeált CH_3OH - és CH_3O -formák kismértékű stabilizálódását, mivel, a tiszta felülettel ellentétben, a 13,5-13,7 eV-os veszteség még 220 K-241 K tartományban is megfigyelhető. E hőmérséklet felett már csak a kemisorbeált CO által okozott 13,0 eV-os veszteség található az EELS spektrumokon. Ennek megfelelően megállapíthatjuk, hogy a CO_2 fejlődését a kemisorbeált oxigén és szén-

monoxid felületi reakciója szolgáltatja



A következőkben részletesebben vizsgáljuk meg a víz képződését. A 184 K-nél deszorbeálódó víz minden kétséget kizáróan az $\text{OH}_{(a)}$ csoportok rekombinációjának az eredménye. A Rh-felületre 95 K-en adszorbeáltatott víz deszorpciója két lépcsőben, $T_p = 145$ K és 175 K-nél ment végbe, amely jól egyezik Zinck és Weinberg ugyanezen a felületen kapott eredményeivel [52].

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a magasabb hőmérsékleteken, $T_p = 270-285$ K deszorbeálódó víz az adszorbeált hidrogén oxidációjának a következménye. Megjegyezzük ugyanakkor, hogy Thiel és munkatársai [59] csupán nagyon kevés vizet mutattak ki 295 K körül a hidrogén és oxigén együttes adszorpcióját követő deszorpció vizsgálataikban. Méréseik szerint maximális H_2O képződés a deszorbeálódó H_2 mennyiségének mindössze 0,1 %-a. Ennek megfelelően nem zárhatjuk ki teljesen, hogy a víz képződésében a metoxi dehidrogeneződésével kialakuló " CH_2O " és " CHO " formák közvetlen



oxidációja is szerepet játszik.

A Pt-fémeken adszorbeált metanol viselkedésének összehasonlítása

Nagyon hasznosnak tűnik a CH_3OH adszorpciójának és felületi bomlásának összehasonlítása különböző Pt-fémeken (2. táblázat).

2. táblázat

A metanol adszorpcióját és bomlását jellemző adatok tiszta és oxigénnel borított Pt-fémeken

Minta	Adszorpció hőmérséklet (K)	A termékek deszorpció csúcshőmérséklete (K)							Irodalom	
		CH ₃ OH				H ₂	CO	CO ₂		H ₂ O
		α_1	α_2	β_1	β_2					
Pt(111)	100		140	180		360	470, 540	-	-	22
Pt(111)	100		145	190		350	470, 520	-	-	61
Pt(111) + O $\theta_0 = 0,25$	100		140	195		360, 465	465	-	190	18
Pd(100)	77	142	145	170	210-180	340, 550	273-293 492, 550	-	-	53
Pd(111)	140		160	200			450-500			55
(Pd(111)+O $\theta_0 = 0,25$			-	200		-	-	300	180	55
Ru(110)	80					260	500	-	-	34
Rh(111)	100	135-145	148	200-192	255-230	360-312	518-504	-	-	23
Rh(111)+O $\theta_0 = 0,2-0,4$	100	135-145	148	162, 210	250	350-318	500-510		184, 279, 375	jelen munka
								450-403		
		$x_{(37)}$	$x_{(39)}$	$x_{(42;55)}$	$x_{(66)}$	$x_{85;73}$	$x_{(135)}$	$x_{(108)}$	$x_{48;74;100}$	

^xA deszorpció aktiválási energiájának a T_p csúcshőmérséklet alapján (feltételezett preexponenciális faktor

Korábban feltételezték, hogy a CH_3O metoxi forma kialakul $\text{Pd}(100)$ felületen [16,17], a tiszta $\text{Pt}(111)$ [22] és $\text{Ru}(110)$ [18] felületeken viszont nem tudták kimutatni. A CH_3OH nagy része 250 K alatt mind $\text{Pd}(100)$, mind $\text{Rh}(111)$ felületen disszociál, bár $\text{Pd}(100)$ -on Christmann és Demuth [16,17] feltételezése szerint: nagyon kis koncentrációban egy sokkal stabilabb CH_3O is létezik, amely csak 220-230 K, illetve 420-530 K tartományban bomlik. Ezen utóbbi felületi formák létezését Gates és kesmodel mérései [25] nem erősítették meg. A Pt, Pd és Rh felületeken a CO-ra és H_2 -re bomló kemisorbeált CH_3OH mennyisége a monomolekuláris réteg közel 10 %-a. Hasonló eredményeket kaptak Sexton és munkatársai is a C_1 - C_4 alkoholok $\text{Pt}(111)$ -on történő adszorpciójának vizsgálata során.

Az adszorbeált atomos oxigén jelenléte mind a három fémen elősegítette a CH_3O kialakulását, hasonlóan, mint az Ag és a Cu felületeken [56,24] és megnövelte a CH_3O formák stabilitását.

A jelen munka eredményei azt mutatják, hogy a fenti említett jelenségek mellett az adszorbeált oxigén megváltoztatja a CH_3OH -bomlás végtermékeinek összetételét a CH_3O - és/vagy a CO oxidációja által. A felületi metoxicsoportok kb. 17 %-a oxidálódik a $\text{Rh}(111)$ felületen. A $\text{Pt}(111)$ esetében felületi oxidációt és CO_2 fejlődést nem figyeltek meg [22,18]. A $\text{Pd}(111)$ felületen feltételezték ezt a reakciót, de ezt deszorpciós mérésekkel nem támasztották alá.

5. A preadszorbeált kálium hatása a metanol adszorpciójára és bomlására Rh(111) felületen

Eddig az oxigén módosító hatását vizsgáltuk a Rh(111) felületen. Az oxigén egy elektronegativ módosító, felmerül a kérdés, hogy egy elektropozitiv módosító (pl. kálium) vajon hogyan viselkedik ugyanabban a helyzetben? Ru(001) felületen R.A. DePaola, J. Hrbek és F.M. Hoffmann tanulmányozták az oxigén és a kálium módosító hatását a metanol adszorpciójára és felületi reakcióira [62]. Azt találták, hogy amíg az oxigén egy optimális koncentrációban $\theta_{\text{O}} \approx 0,25$ elősegíti a metoxi képződést, addig a kis kálium boritottság ($\theta_{\text{K}} \approx 10$) gátolja a metoxi képződést. Monoréteg kálium boritottságnál ($\theta_{\text{K}} = 0,33$) káliummetoxid képződést észleltek, amit egy későbbi cikkükben részletesen vizsgáltak [63]. A vibrációs tartományba eső EELS módszerrel követték a KOCH_3 képződését, azonosították a veszteségi csucsait, és megállapították, hogy 200 K-en keletkezik, 450 K-en elbomlik szénmonoxidra és hidrogénre. Ebben a fejezetben megvizsgáljuk a káliumnak mint elektropozitiv módosítónak a hatását a metanolra Rh(111) felületen.

5.1. A kísérleti eredmények ismertetése

5.1.1. Termikus deszorpció mérések

Tiszta felületen végzett ellenőrző méréseink szerint a Rh(111) mintánk kicsit másként viselkedett, mint ahogy azt egy korábbi cikkünkben leírtunk [23]. A H_2 és CO deszorpció termékek

kicsit magasabb hőmérsékletre tolódva jönnek le a felületről: A H_2 1,5 L CH_3OH expozíció után a korábbi 330 K helyett 364 K-nél, a CO 5 L expozíció után 504 K helyett 519 K-nél. Mivel a káliumnak a H_2 és CO deszorpcióra - mint látni fogjuk - az egyik hatása az, hogy a deszorpciós csucok jóval magasabb hőmérsékletre tolódnak, ezt a jelenséget azzal is magyarázhatjuk, hogy a mintát nem tudtuk maradéktalanul megtisztítani a káliumtól.

Az először ismerttetett kísérletekben a metanolt 100 K-en adszorbeáltattuk a káliummal preadszorbeált felületre. Először rögzített metanol mennyiség esetén vizsgáltuk a növekvő kálium boritottság hatását. A metanol mennyiségét 2 L-nak választottuk, itt a tiszta felületről történő metanol deszorpcióban a kemisorbeált állapot már telitődött, a fizisorbeált még nem haladta meg, a kemisorbeáltat jelentősen [23].

A kálium mennyiségét a relatív kálium Auger jel $R_K = \frac{h_{K252} + h_{Rh256}}{h_{Rh302}}$ alapján becsültük meg. Tiszta felület esetén ez $R_K = 0,30$ értéket ad. Monoréteg boritottságnál $R_K = 0,58$, ezt Auger mérések utáni kálium deszorpciókból állapítottuk meg. A deszorpciós görbéken egy 350 K-es, legalacsonyabb hőmérsékletű állapot megindulása jelzi a monoréteg boritottság elérését [64]. A boritottságot annak figyelembevételével számoltuk, hogy Rh(111) felületen a kálium monorétegnek megfelelő boritottság $0_K = 0,36$ [64]. Feltételezve, hogy az R_K Auger ráta változása

ebben a tartományban lineáris, az alábbi képlettel számoltuk a kálium boritottságot:

$$\theta_K \approx (R_K - 0,30) \cdot 1,29 \quad (5.1)$$

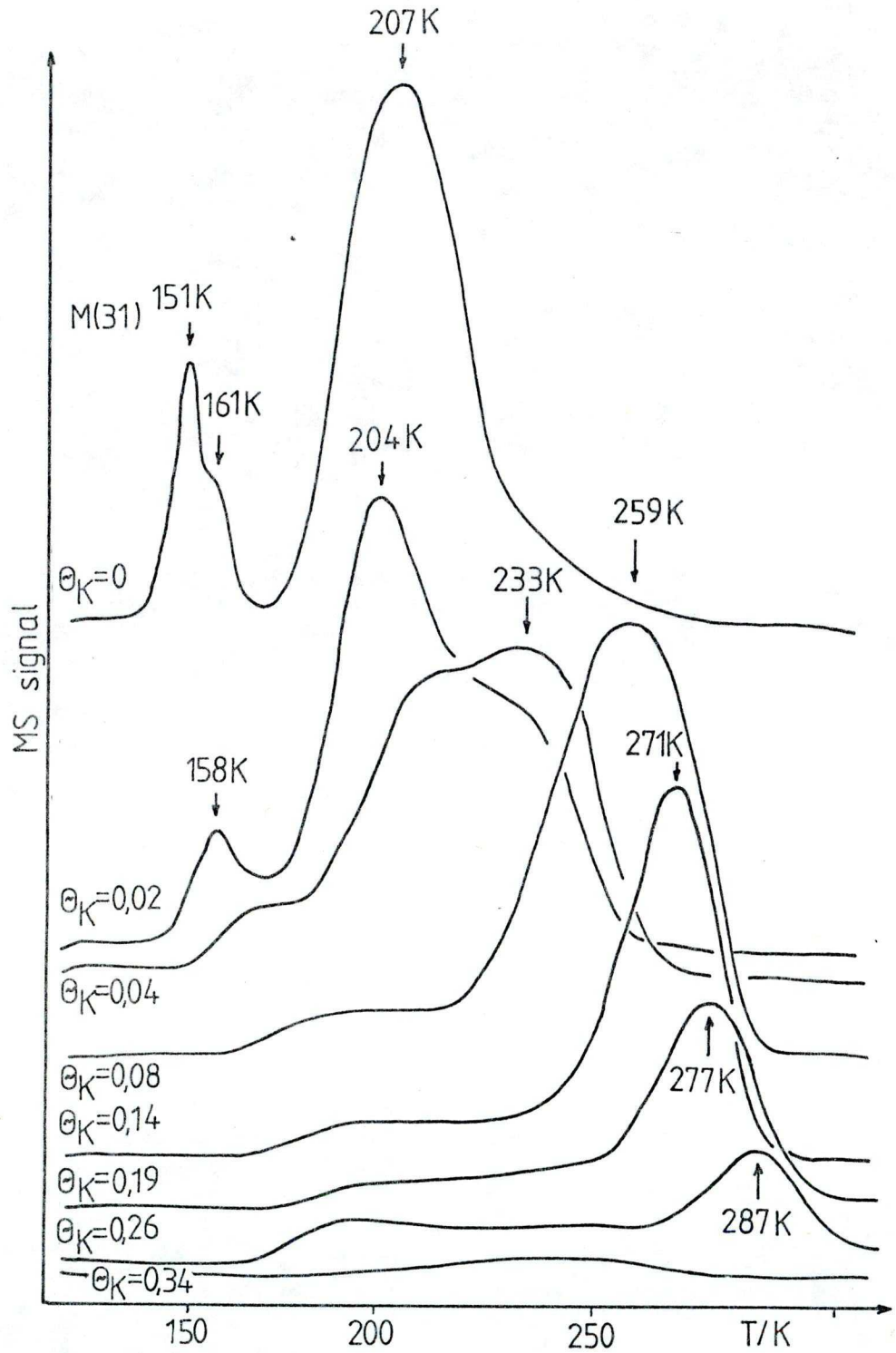
A növekvő kálium boritottság hatását több termékre megvizsgáltuk. Az 5.1. ábrán látható a metanol deszorpcióra gyakorolt hatás ($m/e=31$). A kálium mennyiségének növelésével a fiziszorbeált csucs gyorsan eltűnik, a kemisorbeáltban előbb a β_2 állapot [23] kezd erősödni, itt két csucs látszik. Nagyobb kálium boritottságnál újra egy csucs látszik, ami egyre följebb tolódik 287 K-ig, miközben folyamatosan csökken. Monorétegnél, azaz $\theta_K=0,36$ -nál már gyakorlatilag nincs metanol deszorpció.

Hasonló körülmények között a metanolból származó hidrogén deszorpció látható az 5.2 ábrán. Tiszta felületről ($\theta_K=0$) 352 K-en jön le a hidrogén. Kálium hatására felfelé tolódik 458 K-ig és növekszik a csucs. Monoréteg boritottság közelében ($\theta_K=0,28-0,36$) megjelenik egy magasabb hőmérsékletű állapot 515 K-en, amely intenzíven nőni kezd.

A CO viselkedése ugyanilyen feltételek mellett az 5.3 ábrán látható. 2 L metanol expozíció után tiszta felületről ($\theta_K=0$) 525 K-en jön le a CO. Kálium hatására felfelé tolódik, előbb szélesedik aztán keskenyedek a csucs: Monorétegnél ($\theta_K=0,37$) már 686 K-re tolódott a csucs. A csucs alatti terület közel lineárisan növekszik a kálium boritottsággal.

Több kálium boritottságnál vizsgáltuk, hogy van-e metanol adszorpcióból származó CO_2 , H_2O és H_2CO deszorpció, de még

$m/e = 31$



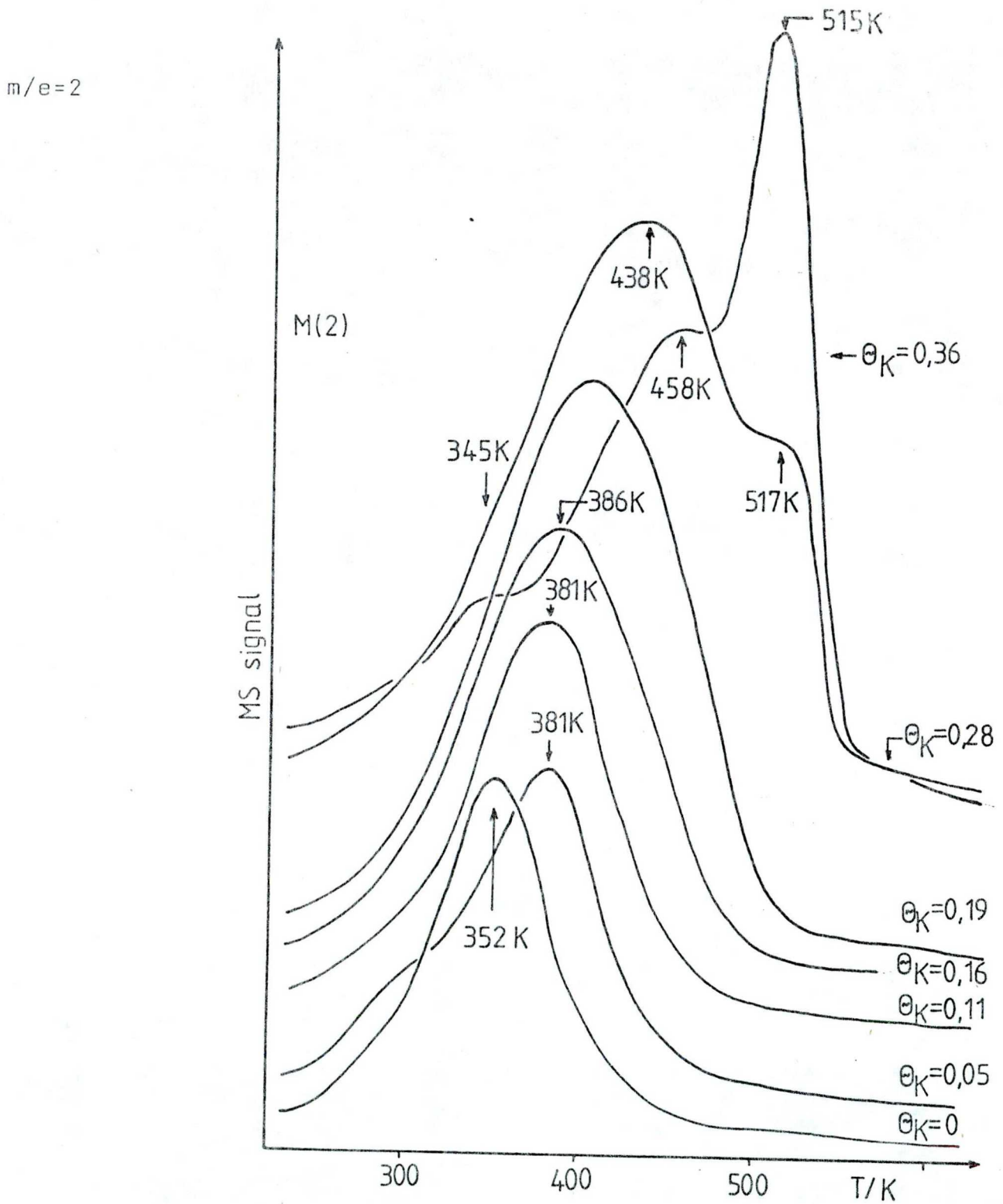
5.1. ábra: A növekvő kálium borítottság hatása a metanol deszorpcióra 2 L CH_3OH 100 K-en történt adszorpciója után ($m/e=31$)

igen nagy erősítéssel sem találtunk csucst.

A metanol mennyisége után a kálium boritottság értékét rögzítettük ($\theta_K=0,13$ és $\theta_K=0,36$) és a metanol Σ expozíció függvényében vizsgáltuk a deszorpciós csucok kialakulását. Kis kálium boritottságnál ($\theta_K=0,13$) a metanol telítésből származó metanol csucokat az 5.4 ábra mutatja. Összehasonlítva a tiszta felületen mért sorozattal [23] jól látszik, hogy a kálium kis expozícióknál csökkenti a csucs alatti területet, és magasabb hőmérsékletre tolja a csucst. Ez a β_2 -csucs magasabb hőmérséklettel (279 K) indul, mint tisztán és az expozíció növelésével csak 10 K-el tolódik lejjebb, szemben a tiszta felületen megfigyelhető jóval nagyobb ~~sífttel~~ ^{h/} ~~sífttel~~. 1 L felett megjelenik egy új állapot (219 K) ezzel az összeterület lényegesen nagyobb lesz, mint a tiszta felületen. 1,8 L-nál egy harmadik állapot jelenik meg 172 K-nél, amely intenzíven elkezd nőni, miközben a csucshely lejjebb tolódik (162 K).

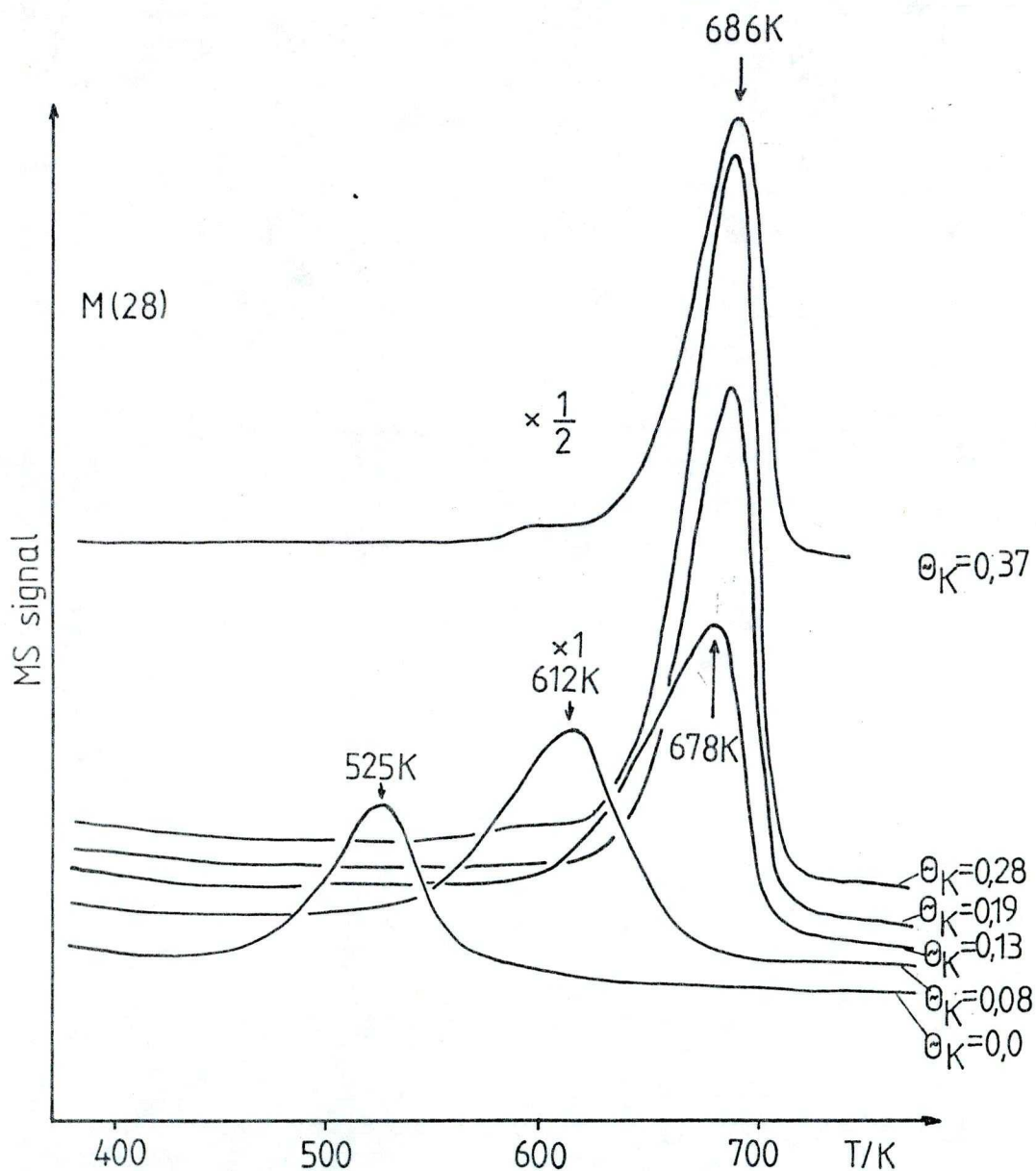
A metanol deszorpciót megvizsgáltuk monoréteg kálium boritottságnál is (5.5. ábra). Itt hasonló tendencia látszik, mint kis kálium boritottságnál. A kálium kis metanol expozíciónál csökkenti a csucs alatti területet, nagyobb expozíciónál pedig két alacsonyabb hőmérsékletű állapot belépésével lényegesen növeli. A β_2 csucs hőmérséklete itt is keveset változik (287 K-285 K), a két új állapot 200 K-en és 172 K-en jelentkezik.

Kis kálium boritottságnál ($\theta_K=0,13$) a másik két termék (H_2 és CO) viselkedését is megvizsgáltuk. A hidrogén csucok magasabb

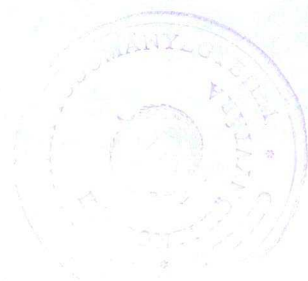


5.2. ábra. Káliumos felületre 100 K-en 2 L CH_3OH -t adszorbeáltatva a H_2 deszorpció ($m/e=2$). A növekvő kálium boritottság hatása.

$m/e=28$



5.3. ábra. Káliumos felületre 2 L, 100 K-en adszorbáltatott CH_3OH -ból származó CO deszorpciója ($m/e=28$). A növekvő kálium borítottság hatása.

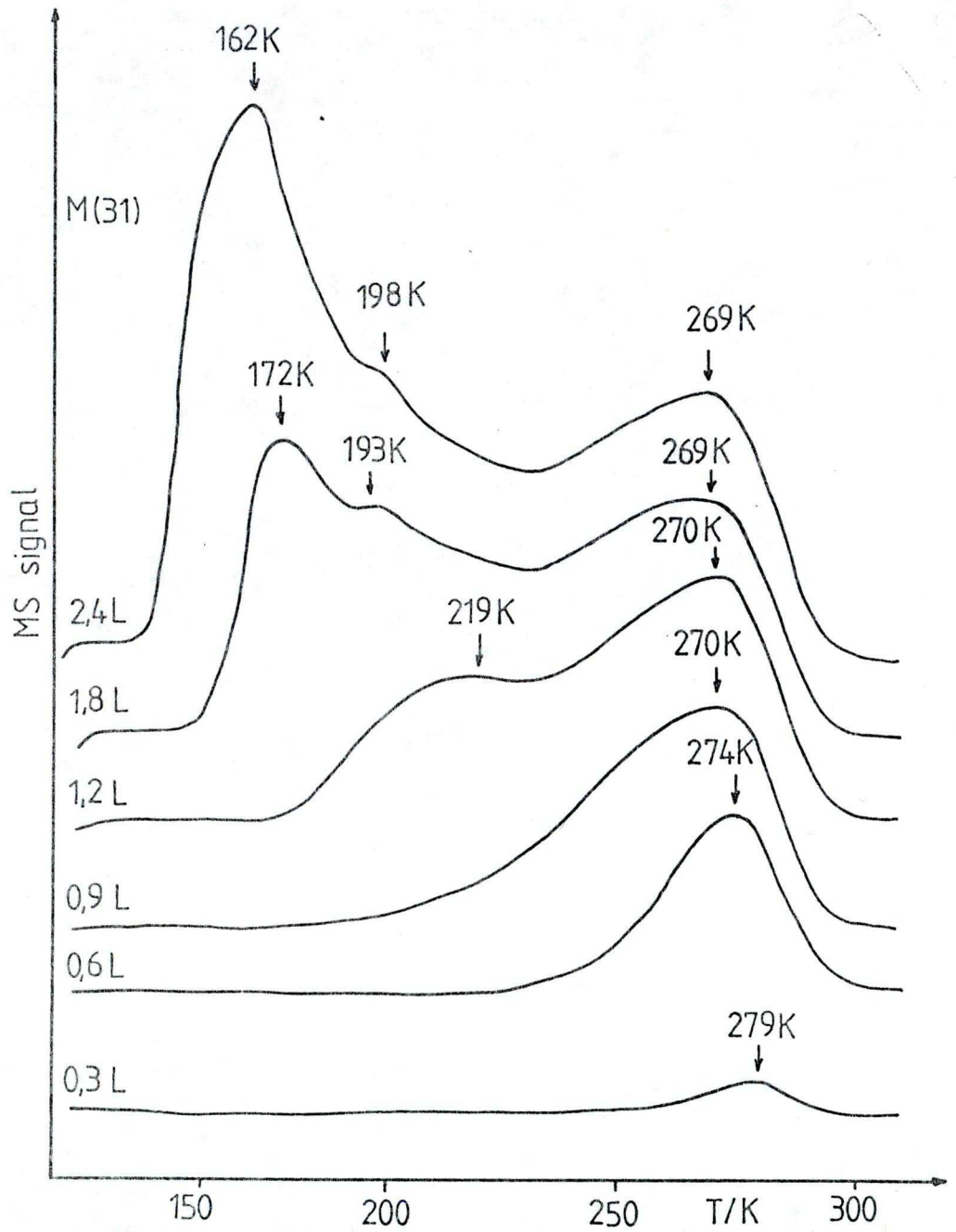


hőmérsékletre tolódva hasonlóan viselkednek, mint tiszta felületen [23]. Lásd 5.6 ábra. A szénmonoxidra vonatkozó hasonló mérést az 5.7 ábrán láthatjuk. A CO több mint 100 K-nel tolódik magasabbra a kálium hatására a tiszta felülethez képest. A metanol expozíció növelésével a csucs lefelé tolódik, növekedés közben kiszélesedik, 3,6 L-nál már határozottan két állapotot különböztethetünk meg 641 K-en és 671 K-en. A csucs alatti terület növekedése telítési jelleget mutat.

A monoréteg kálium hatását ezekre a termékekre 350 K-en történt adszorpcióval vizsgáltuk. A hidrogén viselkedését a metanol expozíció függvényében az 5.8 ábra mutatja. Kis boritottságoknál csak egy magas hőmérsékletű állapot van, melynek csucshőmérséklete 501 K-ről indul, kis csökkenés után megint növekedni kezd, 2,4 L-nál már 515 K. Egy új, alacsonyabb hőmérsékletű állapot indul meg 0,2 L-nál. Ennek csucshőmérséklete csökken, 6 L-nál 437 K. A csucs alatti terület egy nagyon intenzív növekvő szakasz után 0,3-0,4 L-nál maximumot ér el, aztán viszonylag enyhébb csökkenést mutat.

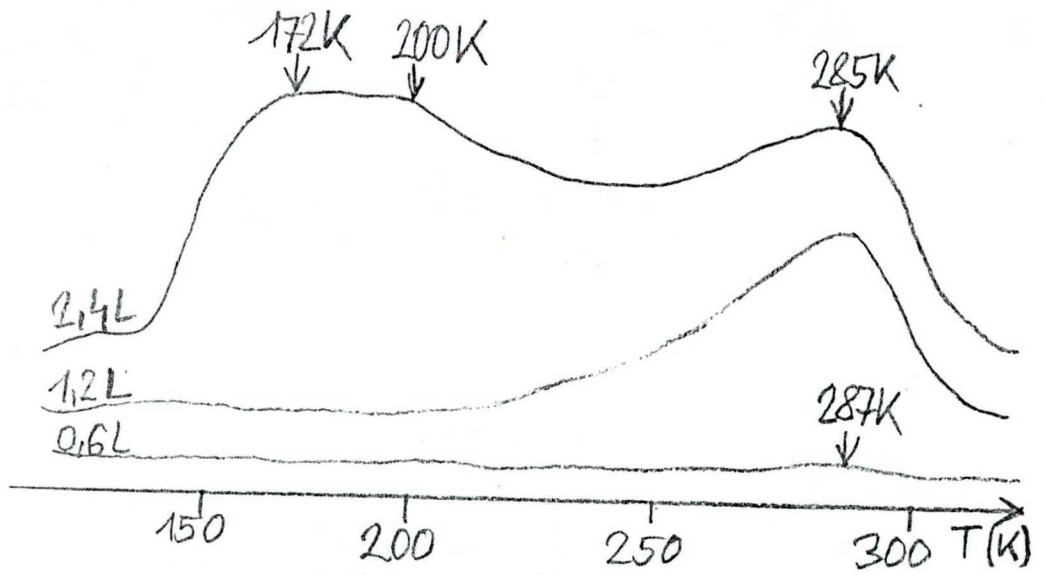
A szénmonoxid hasonló körülmények közti viselkedését az 5.9 ábra mutatja. Kis boritottságnál itt is egy magas hőmérsékleti állapot indul meg, csucshőmérséklete 679 K-ről 691 K-re nő a metanol expozícióval. Tulajdonképpen már 0,2 L-nál észrevehető egy alacsonyabb hőmérsékletű állapot 515 K-en, ami szépen kifejlődik nagyobb expozícióknál miközben csucshőmérséklete tolódik 501 K-re. A csucs alatti terület egy erős növekedés után gyengébb növekedésbe megy át. A H_2/CO csucs alatti terület arány kis metanol expozícióknál 3:1, nagy expozíciónál 1:1.

$m/e=31$

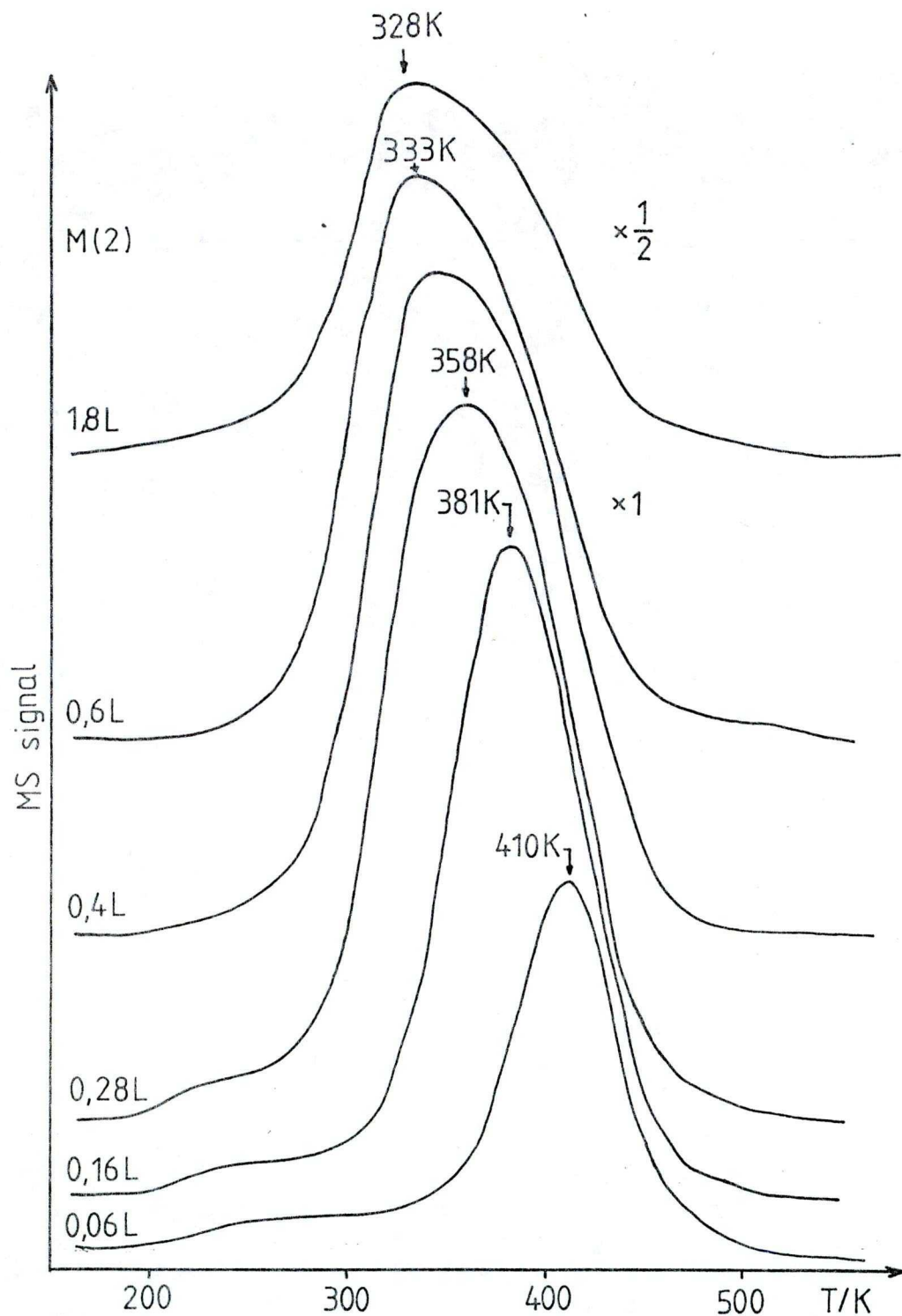


5.4. ábra: Fix $\theta_K=0,13$ kálium boritottságnál a 100 K-en végzett metanol expozíció függvényében a metanol deszorpció ($m/e=31$). A metanol telítés hatása.

$m/e=31$

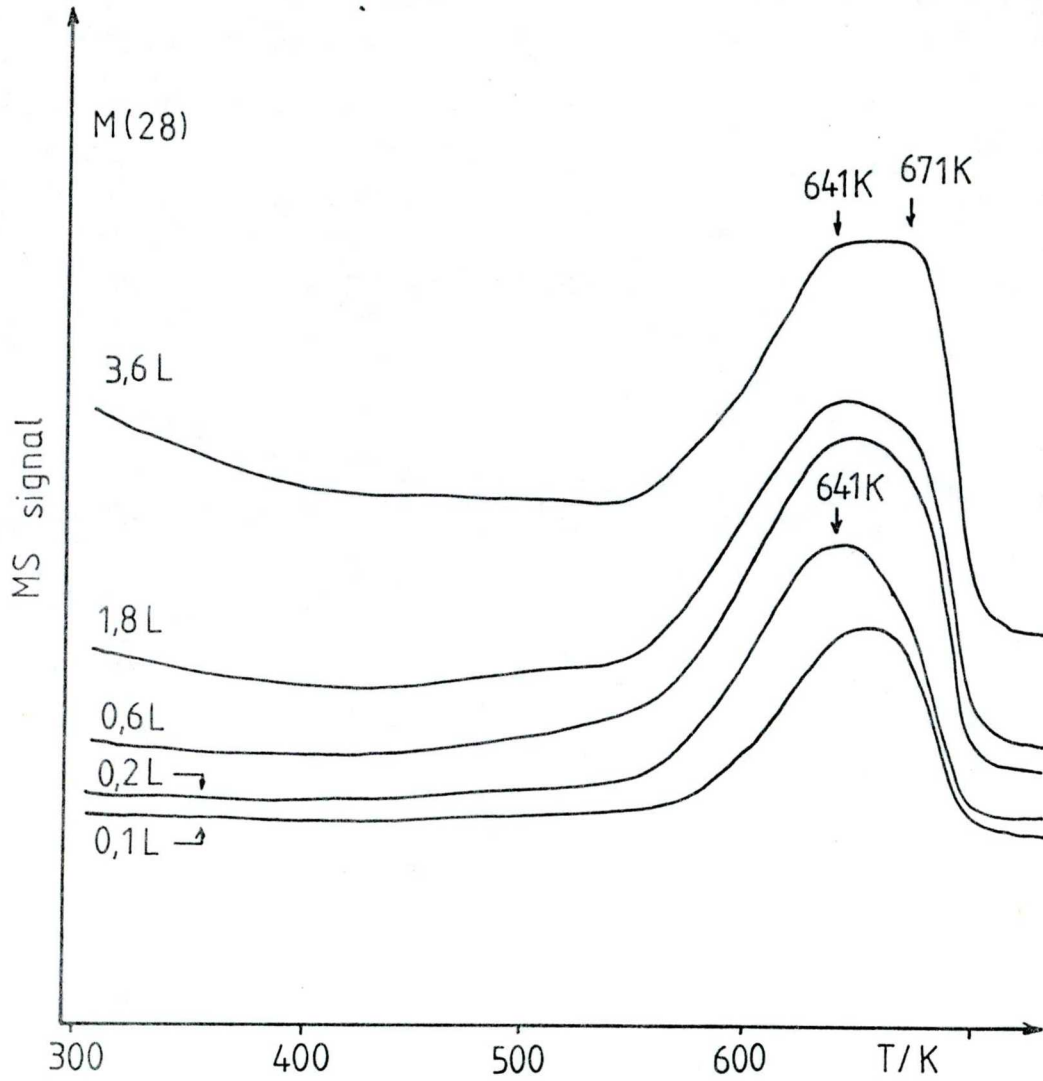


5.5. ábra: $\theta_K=0,36$ fix kálium boritottságnál a metanol deszorpció ($m/e=31$) 100 K-en végzett metanol adszorpció után. A metanol-telítés hatása.

$m/e=2$ 

5.6. ábra: $\theta_K=0,13$ fix kálium boritottságnál a H_2 ($m/e=2$) deszorpciója a 100 K-en végzett metanol adszorpció után. A metanol telítés hatása.

$m/e=28$



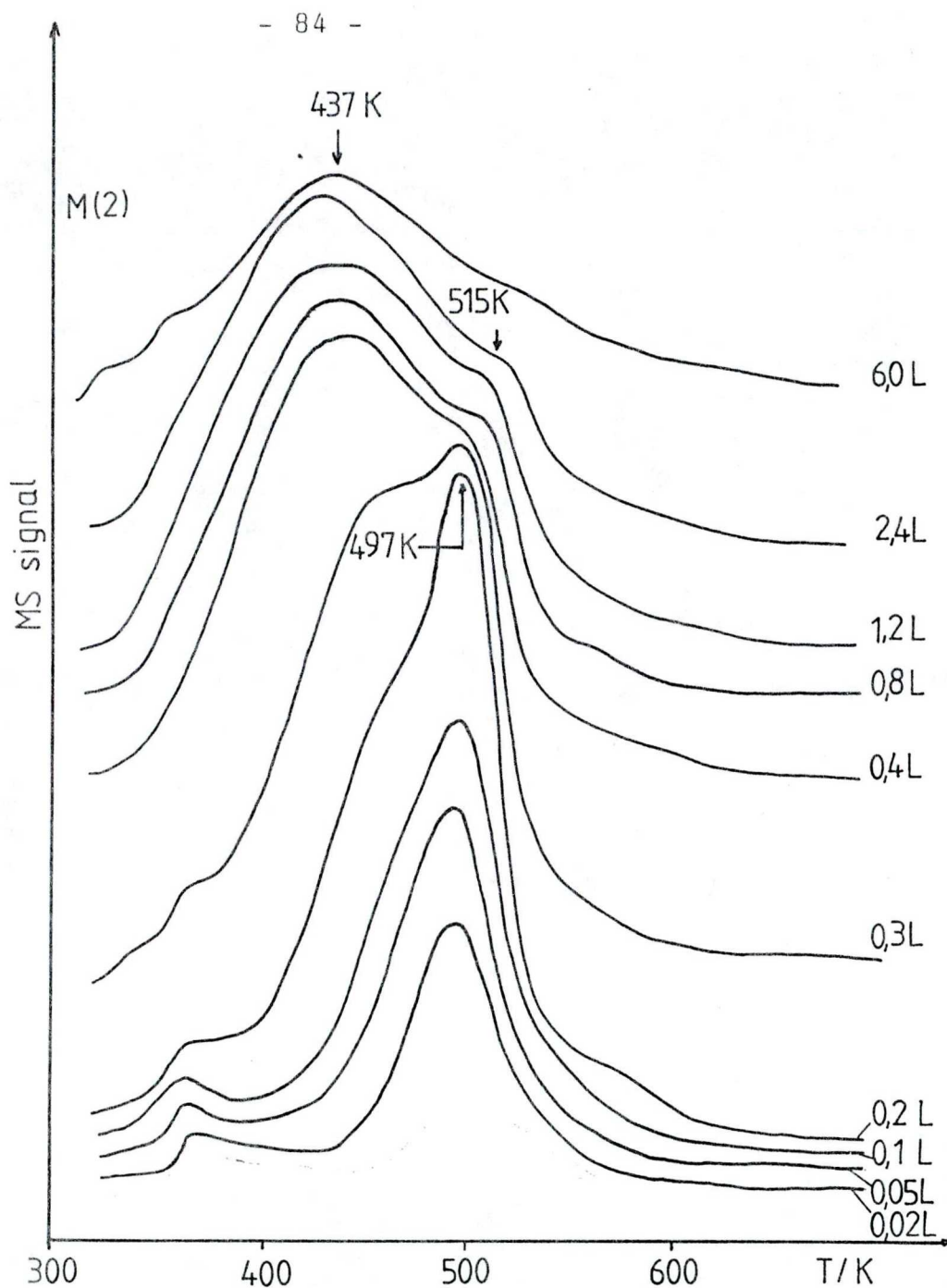
5.7. ábra: $\theta_K=0,13$ fix kálium boritottságnál a CO ($m/e=28$) deszorpciója a 100 K-en végzett metanol expozíció függvényében.

Ilyen körülmények között a kálium deszorpcióját is vizsgáltuk 5.9. b ábra. Metanol ráadszorbeáltatás nélkül a kálium 355 K körül egy kis kettős csucst ad, a kisebb hőmérsékletű a fűtőszál hatás, a másik pedig a kálium multilayer megindulása. 448 K-tól 576 K-ig egy kettős csucs látható. 681 K-en metanol nélkül még viszonylag kis csucs van. 1040 K-en egy igen magas hőmérsékletű csucs található. A metanol expozíció növelésével 355K körüli kettős csucsból a kálium multilayer megindulására jellemző, magasabb hőmérsékletű erősödik meg. A 448 K-es csucs azonnal feltolódik 509 K-re, 2,4 L-nál már 527 K-en van, ehhez a csucshoz képest, az 576 K-es egyre erősödik, konstans csucshőmérséklettel. A 681 K-es csucs alatti terület igen intenzíven növekszik, miközben a csucs hőmérséklet egy kicsit feljebb tolódik (686 K-re). Az 1040 K-es csucsra gyakorlatilag nem hat a metanol. A deszorpciós görbe alatti terület egy enyhe csökkenés után 2,4 L metanol expozíciónál újra eléri a kiindulási, metanol nélküli állapotnak megfelelő értéket.

5.1.2. Elektron energia veszteségi (EELS) mérések

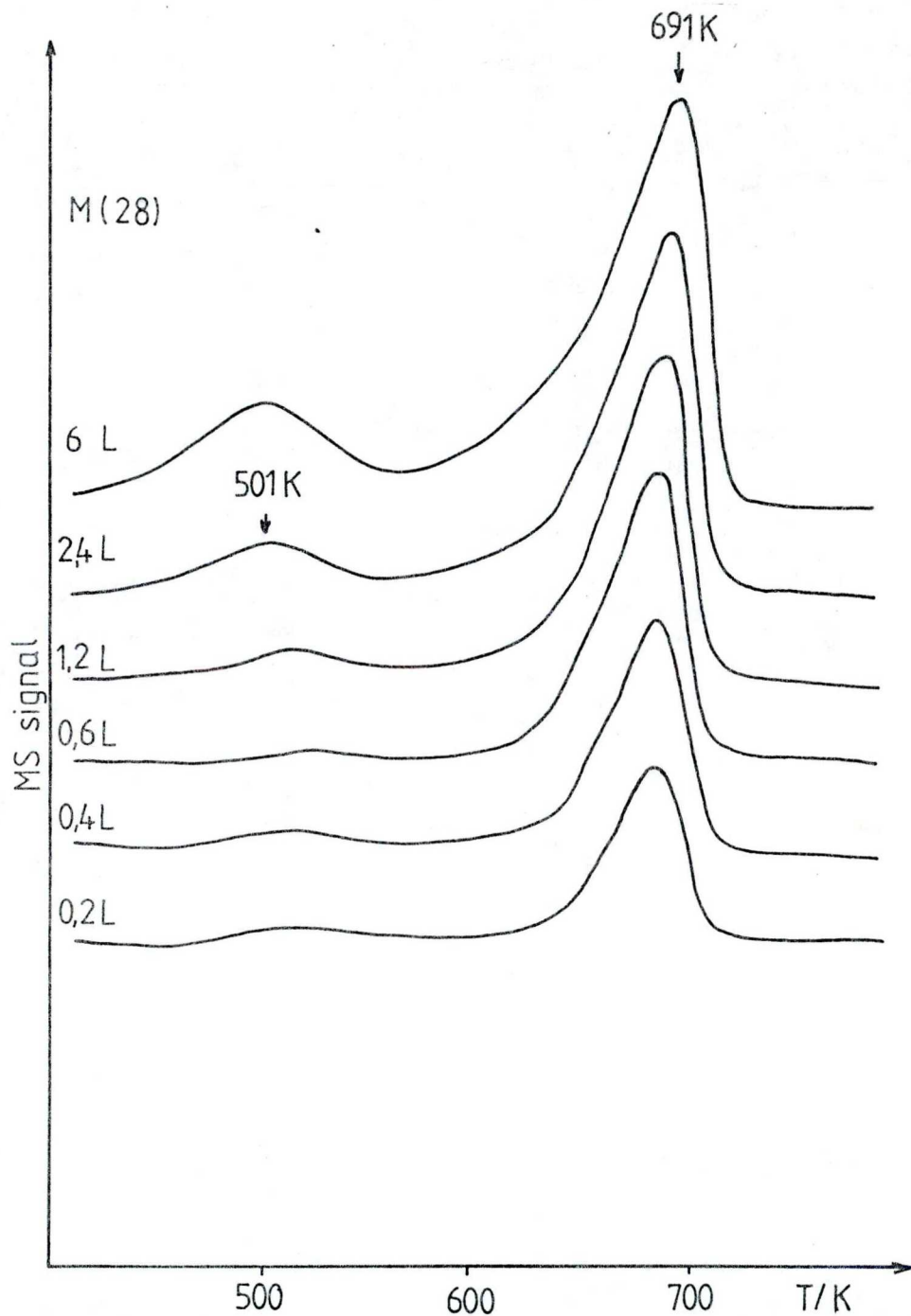
Tiszta felületen csak mély hőmérsékleten kaptunk metanolhoz illetve metoxihoz rendelhető veszteségi csucsokat [23]. Szoba-hőmérsékleten a metanol azonnal elbomlik, és csak szénmonoxidhoz rendelhető veszteséget látunk [23]. Ezért először 100 K-en vizsgáltuk a preadszorbeált kálium hatását a metanol veszteségi csucsaira. Rögzített metanol expozíció mellett a kálium boritottság hatását

$m/e = 2$

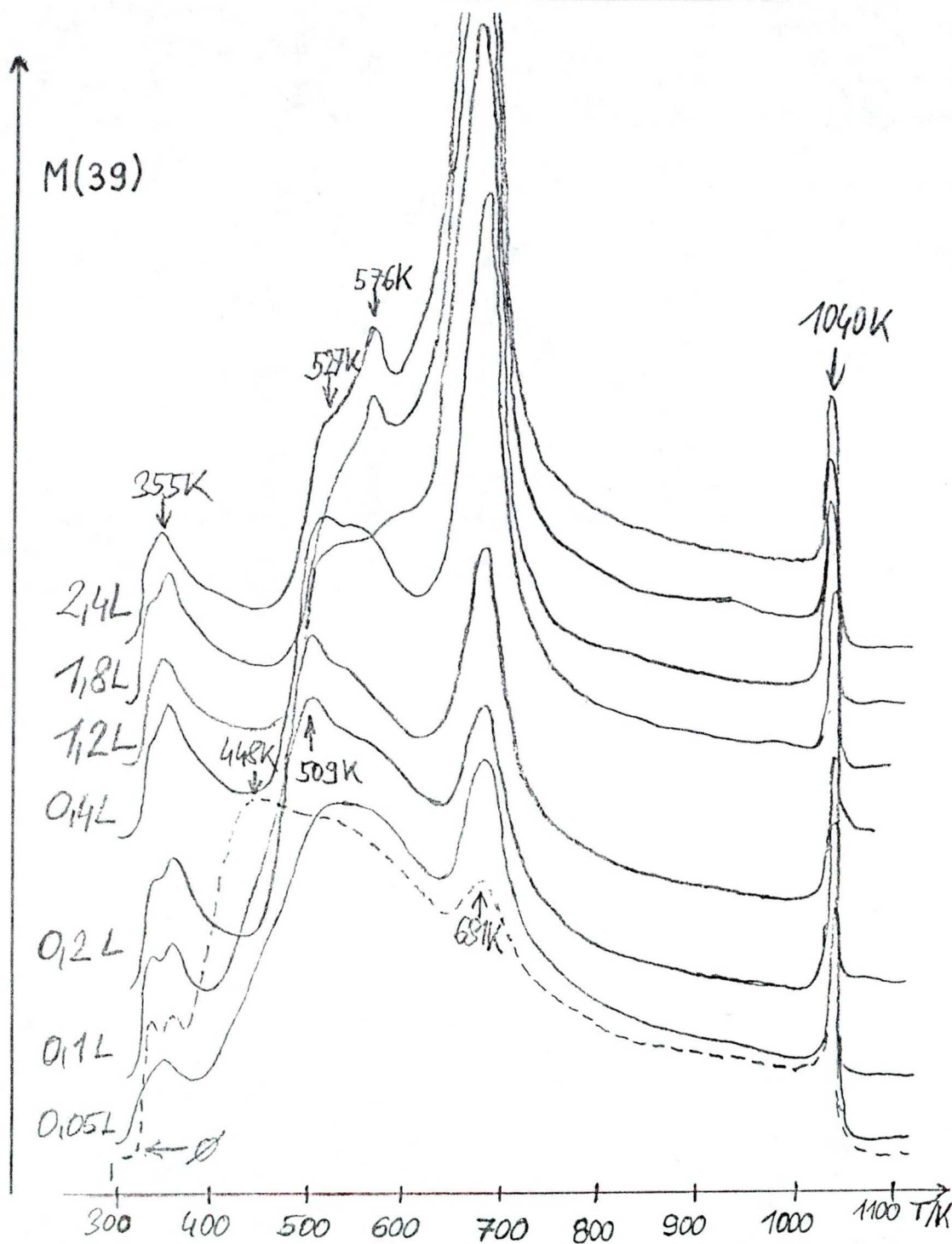


5.8. ábra: 350 K-es adszorpcióval monoréteg káliummal ($\theta_K=0,36$) borított felületre adott CH_3OH -ból származó H_2 ($m/e=2$) deszorpció. A metanol telítés hatása.

$m/e=28$



5.9. ábra: 350 K-en CH_3OH -t adva a monoréteg káliummal ($\theta_K=0,36$) borított felületre a CO ($m/e=28$) deszorpciója. A metanol telítés hatása.

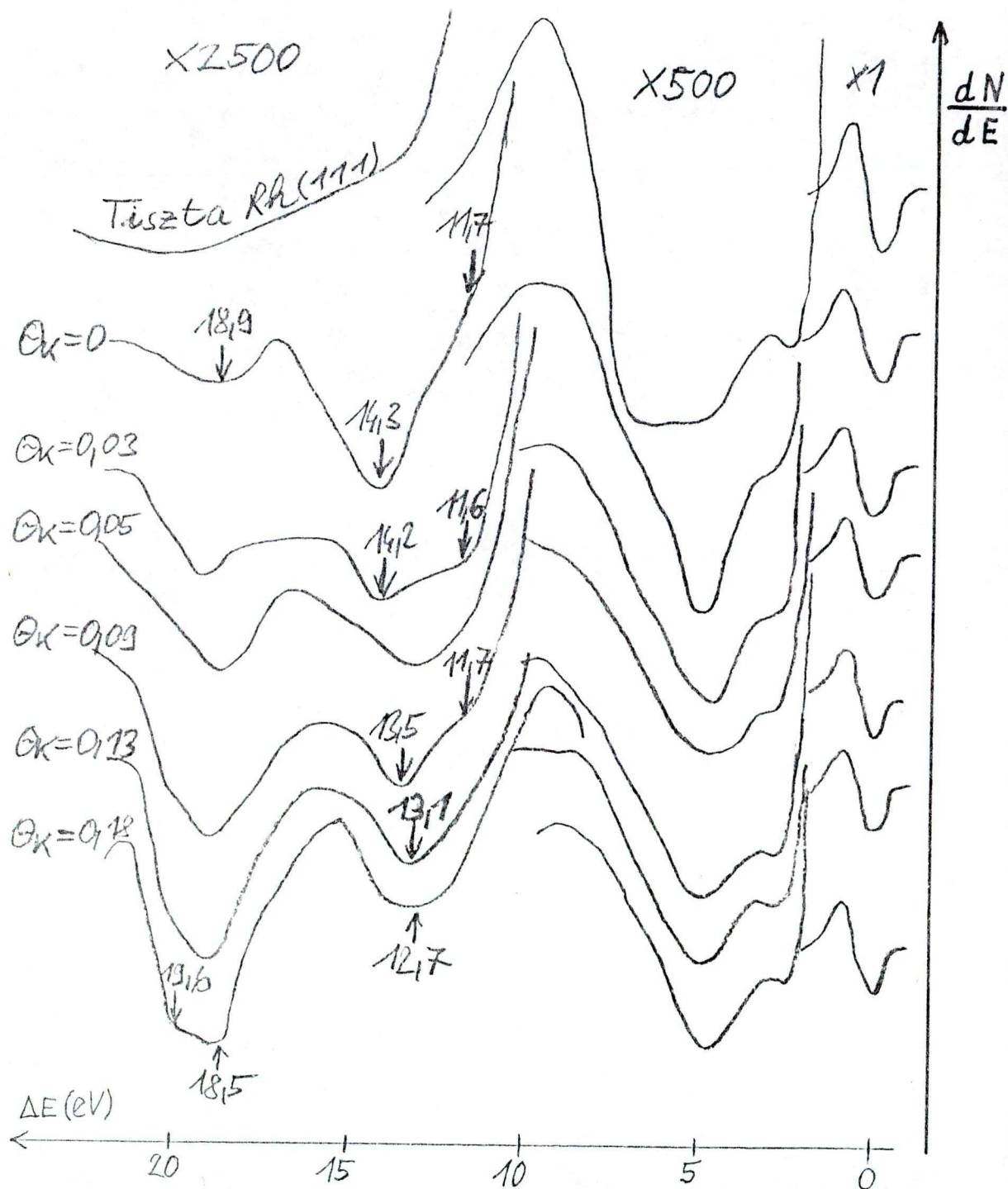


5.9 b ábra: 350 K-en monoréteg káliummal ($\theta_K=0,36$) borított felületre adott CH_3OH után a kálium ($m/e=39$) deszorpciója. A metanol telítés hatása.

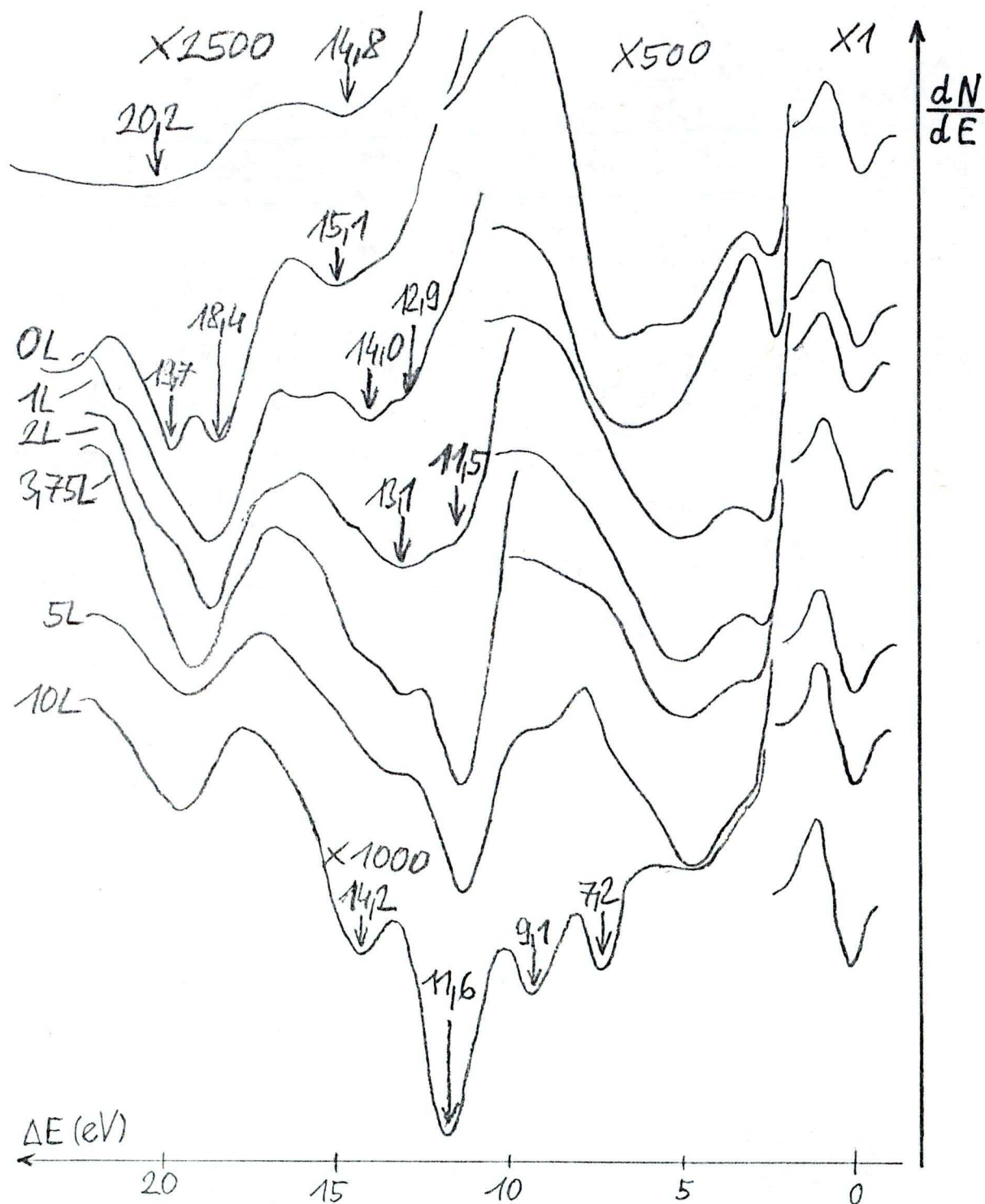
2 L CH_3OH mennyiséggel vizsgáltuk. 2 L metanol expozíció a tiszta felületen túlnyomórészt kemisorbeált formát ad [23 TDS], ami már telítve van, ezért a gyengén kötött fizisorbeált és kondenzált állapotok itt még nem zavarják a képet. Különböző kálium boritottságok esetén a 2 L metanol veszteségi csucsait az 5. 10. ábra mutatja. Itt tiszta felületen ($\theta_K=0$) a metanol 14,3 eV-os vesztesége sokkal erősebb, mint a 11,7 eV-os. A kálium boritottság növelésével ez az arány a 11,7 eV-os javára megváltozik. $\theta_K=0,18$ -nál már közel egyformák, egy 12,7 eV-os széles csucsban egyesülve. A 19 eV-nál kifejlődő csucs a kálium vesztesége [65].

Rögzített kálium boritottságnál a metanol expozíció hatását $\theta_K=0,13$ -nál vizsgáltuk. Ezt az értéket a TDS méréseink alapján választottuk: a kálium boritottság növelésével a CH_3OH , H_2 és CO deszorpciós csucskok eltolódnak, a $\theta_K=0,13$ érték mindhárom esetben az eltolódás közepénél van. Metanol nélkül a kálium 19,7 és 18,4 eV-nál ad veszteséget, a 15,1 eV-nál lévő széles csucs a megkötött szennyezőknek tulajdonítható. A metanol expozíció növelésével hasonlóan fejlődnek ki a metanolra jellemző veszteségek, mint tiszta felületen [23] 5.11. ábra. Eltérés látható az 1-2 L tartományban: tiszta felületen a 12,0 és 13,7 eV-os csucskok fejlettebbek, valamint 10 L-nál a káliumos felületen a 7,2 és 9,1 eV-os csucskok már jól kifejlődtek, ez tiszta felületen csak 60 L-nál következik be.

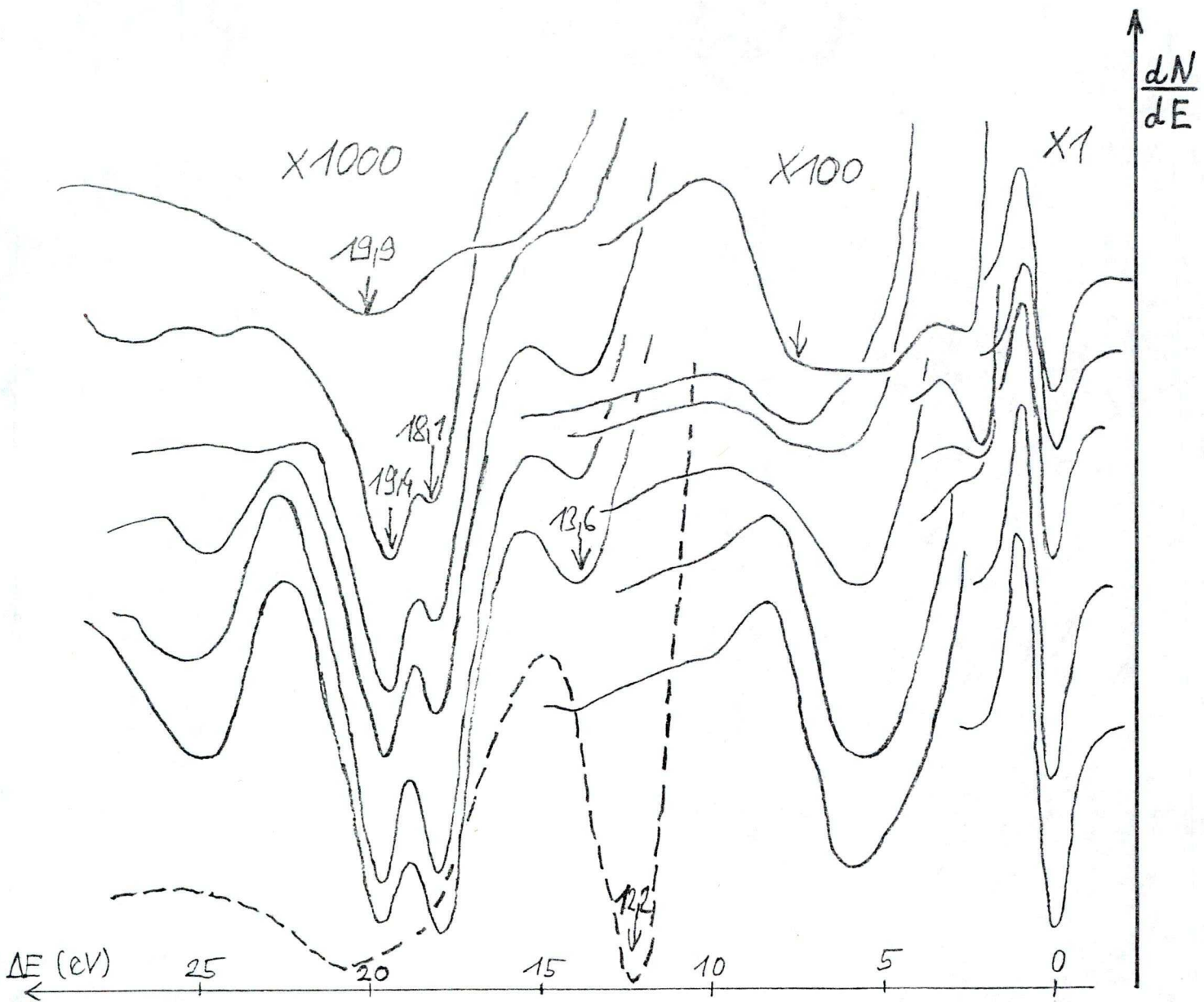
300 K-en monoréteg ($\theta_K=0,36$) kálium boritottságnál vizsgáltuk a metanol expozícióból származó veszteség függését a CH_3OH



5.10. ábra: 2 L metánolt 100 K-en adszorbeáltatva különböző káliumos felületekre a veszteségi (EELS) csucok.



5.11. ábra: $\theta_K = 0,13$ kálium borítottoságnál 100 K-en egyre nagyobb CH_3OH expozíció után a metanol veszteségi (EELS) csúcsai.



5.12. ábra: 300 K-en $\theta_K=0,36$ kálium borítotttságnál a veszteségi (EELS) csúcsok a metanol expozíció függvényében.

menyiségétől. Az 5.12. ábrán bejelöltük a tiszta felületre 300 K-en adott metanol veszteségi csucsat (12,2 eV). A káliumos felülete jóval kisebbek a veszteségi csucok és magasabb energián, 13,6 eV-on jelentkeznek. A 18,1 és 19,4 eV-nál látható csucok alapvetően a káliumtól származnak, de a metanol hatására erőteljesebbek és különváltabbak lesznek.

6 L, 300 K-en $\theta_K = 0,36$ kálium boritottságu felületre adszorbeáltatott CH_3OH veszteségi csucsat felfűtés közben vizsgáltuk. 570 K-ig lassan csökken a csucs, 690 K-nél viszont gyakorlatilag eltűnt már.

5.2. A kísérleti eredmények értékelése

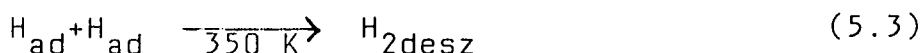
A Ru(001) felületre adott kálium kis boritottságnál $\theta_K \leq 0,10$ ionos jellegű, monorétegnél ($\theta_K \approx 0,33$) fémes jellegű és depolarizált [66]. A Rh(111) felületre kilépési munka mérések alapján [67] hasonló megállapítás tehető. $\theta_K \leq 0,13$ boritottságnál K^+ -Rh jelölést, $\theta_K \approx 0,36$ -nál pedig K^0 -Rh jelölést fogunk alkalmazni.

Először a 350 K-es adszorpció után lezajló folyamatokat elemezzük. Tiszta felületre adszorbeáltatva a metanolt 300 K-en, az disszociatíven adszorbeálódik: rögtön szénmonoxidra és hidrogénre disszociál, a hidrogén már 300 K-en deszorbeálódik a CO adszorbeálódik és csak 500 K körül jön le a felületről [23]. Monoréteg kálium boritottságnál, azaz K^0 -Rh felületen gyökeresen más a viselkedés. Az EELS mérések mutatják, nem CO adszorbeálódik a felületen, mert a létrejött felületi forma veszteségi csucsa magasabb energián jelentkezik, szélesebb és sokkal kisebb az intenzitása,

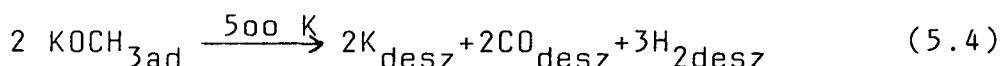
mint az azonos körülmények között felvett CO csucsa (5.12. ábra). Az, hogy ebben az esetben nemcsak CO deszorpciót kapunk, hanem hidrogént is, azt mutatja, hogy a kálium valamilyen formában stabilizálja és 350 K-en még a felületen tartja a hidrogén legalább egy részét. Abból, hogy kis metanol expozícióknál (0,2 L) háromszor akkora a H₂/CO csucs alatti terület arány, mint nagy expozícióknál (6 L), arra következtethetünk, hogy kis expozícióknál egy olyan felületi forma alakul ki, amelyben háromszor annyi hidrogén van, mint a nagy expozícióknál kialakuló felületi formában, ezek alapján a következő folyamatokat tételezzük fel:



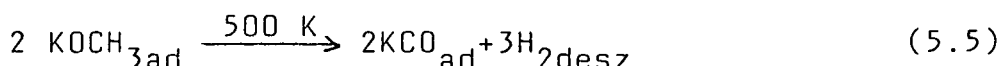
majd ugyanezen a hőmérsékleten:



Kis metanol expozícióknál a káliummetoxid egy lépésben adja le a hidrogént 497 K-en. A CO és K deszorpciós görbéket tanulmányozva látható, hogy 500 K és 680 K körül van CO és K deszorpció, ezért a káliummetoxid dehidrogéneződésének kétféle útját kell feltételeznünk:



vagy:

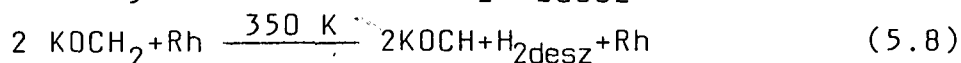
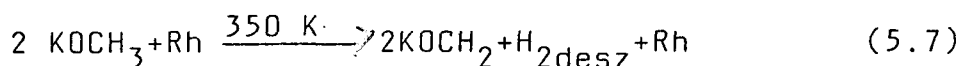


ezután:



Ha emeljük a CH₃OH expozíciót, akkor egyre több felületi K⁰atomból keletkezik KOCH₃, amiben a kálium ionossá válik, és az átmérője

kb. felére csökken. Mivel az elektront az OCH_3 szivta el, a környező K atomokra csökken a depolarizáló hatás ezért ionizáltabbakaká válnak, ami méretük csökkenéséhez vezet. Egy bizonyos KOCH_3 borítottságot elérve a Rh atomok felülete a dehidrogéneződés számára hozzáférhetőbbé válik:



6 L metanol expozíciónál ez a dehidrogéneződés már teljesen lezajlik, és a H_2 437 K-en jön le egy szélesebb csucsban erről a felületről. Itt is kétféle bomlási utat tételezhetünk fel.



ezután:



vagy



A TDS mérések szerint a felület 680-690 K-en tisztul meg teljesen. Ez egybeesik a 350 K-ról induló EELS sorozat eredményével, mely szerint a Rh-től idegen veszteség 690 K-en tűnik el végleg.

Itt jegyezzük meg, hogy a kutatócsoportban párhuzamosan folytatott UPS mérések ezt az értelmezést megerősítik [68].

A metanolt 100 K-en adszorbeáltatva bonyolultabbá válik a kép, megjelenik a deszorpciós termékek között a metanol is. Az 5.10 ábrán látható, hogy 2 L (gyakorlatilag csak kemisorbeált) metanol EEL spektrumára úgy hat a kálium, hogy a θ_K növelésével a 11,7 eV-os csucs dinamikusán nő a 14,3 eV-eshez képest. A 4.

fejezetben oxigénes felületen, és egy korábbi cikkünkben tiszta felületen [23] a magasabb energiájú veszteséget rendeltük a metoxi csoporthoz. Ebből a párhuzamos UPS mérések eredményével megegyezően levonhatjuk azt a következtetést, hogy a Ru(001) felülethez hasonlóan a kálium a Rh(111) felületen is gátolja a metoxi képződést. Ezért az 5.1. ábrán a növekvő kálium boritottság hatására megjelenő és egyre feljebb tolódó magasabb hőmérsékletű metanol deszorpciós állapotot a kálium által stabilizált kemisorbeált metanol deszorpciójához rendeljük, és nem egy magasabb hőmérsékleten lezajló metoxi rekombinációhoz. A deszorpciós csucs felfelé tolódásával párhuzamosa a csucs alatti terület θ_K függvényében közel lineárisan lecsökken zérusra, $\theta_K=0,36$ -nál már nincs metanoldeszorpció (2 L CH_3OH -expozíció után). Ugyanakkor a CO deszorpcióban lineáris növekedést tapasztalunk (5.3 ábra). Ezért a deszorbeálódó metanol mennyiségének csökkenését egyrészt azzal magyarázhatjuk, hogy KOCH_3 keletkezik egyre nagyobb számban, melynek bomlásából csak szénmonoxid és hidrogén keletkezik. Másrészt a felületi koncentrációk számított értéke alapján az összesen adszorbeált metanol molekulák száma ($\text{CH}_3\text{OH}_{\text{desz}} + \text{CO}_{\text{desz}}$) kis mértékben, lineárisan csökken θ_K függvényében, tehát a szénmonoxiddá alakulás mellett a kálium helyblokkoló hatása is hozzájárul a deszorbeálódó metanol mennyiségének csökkenéséhez. A deszorbeálódó CO mennyisége egészen kis θ_K -nál is nagyobb, mint a tiszta felületen. Ezért a KOCH_3 képződésnek már a kis kálium boritottsága felületekről deszorbeálódó metanol csuchőmérséklete (204 K) alatt le kell zajlania.

A hidrogén deszorpciós görbéket tanulmányozva (5.2 ábra) megállapítható, hogy viszonylag kis kálium boritottságoknál ($\theta_K \leq 0,2$) a hidrogén egyetlen széles csucsban jön le 381 K-ről 405 K-re tolódó csucshőmérséklettel. Nagyobb kálium boritottságnál megjelenik egy magasabb hőmérsékletű állapot 515 K-en, amely monorétegnél már igen nagy és lényegesen keskenyebb, mint a kis θ_K hoz tartozó csucok. Ezt a szembeötlő különbséget úgy magyarázhatjuk, hogy kis θ_K -nál még sok szabad Rh hely marad a KOCH_3 (5.7) és (5.8) egyenlet szerinti dehidrogéneződésére, és így a hidrogén deszorpciót több lépésben, a hőmérséklet skálán elnyújtva megy végbe. Monoréteg boritottság környékén már kevés a szabad Rh hely, ezért a dehidrogéneződés csak korlátozott mértékben zajlik le, és az 515 K-ig megmaradt káliummetoxid ott egy lépésben bomlik szénmonoxidra és hidrogénre. Ez a bomlási hőmérséklet jól egyezik a 350 K-es adszorpcióval nyert eredménnyel (5.8 ábra), mert ott a KOCH_3 egy lépésben lezajlott bomlásának hőmérséklete 2 L CH_3OH expozíciónál már 515 K-re tolódott fel. A CO deszorpció itt csak egy csucsban zajlik le, amely csucshőmérséklete a θ_K növelésével gyorsan feltolódik 525 K-ről 680 K-re. Ezért itt a kálium és a szénmonoxid deszorpciójának csak az (5.6) egyenlettel leírt útját tételezzük fel.

K^+ -Rh felületen ($\theta_K = 0,13$) kis metanol expozícióknál a deszorbeálódó metanol mennyisége kisebb, mint tiszta felületen (5.4 ábra). Ezt KOCH_3 képződéssel és a kálium helyblokkoló hatásával magyarázhatjuk. A Rh(111) felületen lévő K^+ -ionok stabilizálják a kemisorbeált metanolt, mert a csucshőmérséklete (270 K) lényeg-

gesen nagyobb, mint a tiszta felületen (207 K). A fiziszorbeált metanol, megjelenésével a kálium területcsökkentő hatása átmegy növelő hatásba azáltal, hogy két a fiziszorbeáltnál magasabb hőmérsékletű állapotba (162 K és 198 K) gyűjti össze a metanol nagy részét. A K^+ -ionok stabilizáló hatása a H_2 és CO deszorpcióban is megmutatkozik (5.6 és 5.7 ábra), mindkettő magasabb hőmérsékleten jön le, mint a tiszta felületről.

Összefoglalás

Ebben a disszertációban módosító elemek (O és K) hatását vizsgáltuk ultravákuum körülmények között nagy tisztaságu Rh(111) fémegykristály felületre adszorbeált HNCO és CH₃OH esetében. A kapott kísérleti eredmények alapján megállapítottuk:

1. A Rh(111)+O_{ad}+HNCO rendszerben az adszorbeált oxigén lényegében nem befolyásolta a gyengén kötött HNCO deszorpcióját (T_p= 130 K), ugyanakkor OH csoportok kialakulásával elősegítette a HNCO disszociatív adszorpcióját, és megszüntette a HNCO asszociatív deszorpciós állapotát. A tiszta felülettel ellentétben, H₂ és NH₃ deszorpció nem jelentkezett, és az irreverzibilisen kötött NCO koncentrációja megnövekedett. A felületi reakció új termékei a H₂O és a CO₂ mellett, a tiszta felület esetében is észlelt N₂ és CO képződését is megfigyeltük. Az adszorbeált NCO-ra jellemző veszteségi csúcsok alapján kitűnt, hogy a preadszorbeált oxigén jelentősen stabilizálja a Rh-hoz kötött NCO-t.

2. A Rh(111)+O_{ad}+CH₃OH rendszerben a felületi oxigén hatására a kemisorbeált metanol koncentrációja növekedett, amit a 13,7-13,9 és 12,1-11 eV-nál jelentkező veszteségi csúcsok intenzitásának növekedése, valamint a kemisorbeált metanol magasabb hőmérsékleten deszorbeálódó bomlástermékeinek mennyiségi növekedése mutat.

Kísérletienk szerint a preadszorbeált oxigén szerepe valószínűleg az, hogy erős OH-kötés létrejöttével elősegíti a CH_3OH disszociációját, s így meggátolja a metanol asszociatív deszorpcióját. Ennek eredményeként növekszik az irreverzibilisen kötött metoxi (CH_3O) felületi koncentrációja. Optimális oxigénkoncentráció esetén, $\theta_0 \approx 0,15-0,2$, a metoxi mennyisége közel kétszer akkora, mint a tiszta $\text{Rh}(111)$ felületen. A kemisorbeált oxigén csak csekély stabilizáló hatást gyakorolt arra a metoxi formára, amely 200 K alatt stabilis, e fölött viszont elbomlott, illetve reakcióba lépett a kemisorbeált oxigénnel H_2 , CO , H_2O , CO_2 képződése közben.

3. $\text{Rh}(111) + \text{K}_{\text{ad}} + \text{CH}_3\text{OH}$ rendszerben a kis mennyiségű preadszorbeált kálium ($\theta_K \approx 0,13$) gátolja a metoxi képződést. A kálium a metanollal káliummetoxidot (KOCH_3) képez, amely már 200 K körül megjelenik. A kálium metoxid bomlásából nem keletkezik metanol, ezért a kálium csökkenti a deszorbálódó kemisorbeált metanol mennyiségét. Ehhez a csökkentő hatáshoz hozzájárul a kálium helyblokkoló hatása is. 100 K-es adszorpció után a metanolon kívül CO és H_2 deszorpciót figyelhetünk meg, CO_2 és H_2O terméket nem tudtunk kimutatni. 350 K-en adszorbeáltatva a metanolt a monoréteg káliumborítottaságú felületre, a tiszta $\text{Rh}(111)$ felülettel ellentétben megjelenik a hidrogén a deszorpciós termékek között. Ez azzal magyarázható, hogy 350 K-en káliummetoxid képződik, amely kis metanol

expozícióknál egy lépésben ad le három hidrogén atomot 497 K-en, nagy expozícióknál már 350 K-en több lépésben dehidrogéneződik, és 437 K-en már csak egy hidrogénatomot ad le. A KOCH_3 részleges dehidrogéneződését az teszi lehetővé, hogy az OCH_3 elszív egy elektront a káliumtól, ezért a környezetében levő K atomokra ható depolarizáló hatás csökken, aminek következtében ionizáltabbakká válnak, ami méretük csökkenéséhez vezet. Így a Rh felület a dehidrogéneződés számára hozzáférhetőbbé válik.

Hivatkozások

1. J.W. London, A.T. Bell: J. Catal. 31 (1973) 96.
2. M.L. Unland: J. Catal. 31 (1973) 459.
3. F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer: J. Catal. 46 (1977) 297.
4. F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal. 55 (1978) 336.
5. F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci. 104 (1981) 181.
6. F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci. 108 (1981) 641.
7. R.J. Gorte, L.D. Schmidt, B.A. Sexton: J. Catal. 67 (1981) 387.
8. J. Kiss, F. Solymosi: Surf. Sci. 135(1983) 243.
9. L.L. Hegedüs, J. C. Summers, J.C. Schattler, K. Baron: J. Catal. 55 (1979) 321.
10. K.C. Taylor, J.C. Schlatter: J. Catal. 63 (1980) 53.
11. J.M. Linnett, D. L. Perry: Disc. Faraday Chem. Soc. 60 (1976) 127.
12. R. Grasser, K. Roberts, A.J. Stevens: J. Catal. 37 (1975) 179.
13. G.W. Rubloff, J.W. Demuth: J. Vacuum Sci. Techn. 14 (1977) 419.
14. F.L. Bandais, A.J. Borkschke, J.D. Fedyck, M.J. Dignam: Surf. Sci. 100 (1980) 210.
15. J. E. Demuth, H. Ibach: Chem. Phys. Letters 60 (1979) 395.
16. K. Christmann, J.E. Demuth: J. Chem. Phys. 76 (1982) 6308.
17. K. Christmann, J.E. Demuth: J. Chem. Phys. 76 (1982) 6318.
18. J. T. Yates, D. W. Goodman, T. Madey: in Proceedings of the 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces, Vienna, 1977. p. 1133.
19. J. E. Wachs, R.J. Madix: Surf. Sci. 76 (1978) 531.
20. E.I. Ko, R.J. Madix: Surf. Sci. 112 (1981) 373.
21. B.A. Sexton: Surf. Sci. 88 (1979) 299.

22. B. A. Sexton: Surf. Sci. 102 (1981) 271.
23. F. Solymosi, A. Berkó, T.I. Tarnóczy: Surf. Sci. 141 (1984) 533.
24. T.E. Felter, W.H. Weinberg: Appl. Surf. Sci. 16 (1983) 351.
25. J. A. Gates, L.L. Kesmodel: J. Catal. 83 (1983) 437.
26. S. Johnson, R.J. Madix: Surf. Sci. 103 (1981) 361.
27. S.R. Bare, J. A. Strosio, W. Ho: Surf. Sci. 155 (1985) L281.
28. J. N. Russel , Jr., S.M. Gates, J.T. Yates, Jr.: Surf. Sci. 163 (1985) 516.
29. K. Prabhakaran, P. Sen, C.N.R. Rao: Surf. Sci. 169 (1986) L301.
30. P. Sen, C.N.R. Rao: Surf. Sci. 172 (1986) 269.
31. S. Akhter, J.M. White: Surf. Sci. 167 (1986) 101.
32. J. Hrbek, R.A. DePaola, F.M. Hoffmann: Surf. Sci. 166 (1986) 361.
33. R.A. DePaola, J. Hrbek, F.M. Hoffmann: Surf. Sci. 169 (1986) L348.
34. F. Solymosi, A. Berkó, T.I. Tarnóczy: Appl. Surf. Sci. 18 (1984) 233.
35. F. Solymosi, J. Kiss: in Proc. IV. C-8, ICSS-4, ECOS-3, Cannes 1980, p. 213.
36. H. Arai, H. Tominaga: J. Catal. 43 (1976) 131.
37. R. Nakamura, R. Nakai, K. Sugiyama, E. Echigoya: Bull. Chem. Soc. Japan 54 (1981) 1950.
38. F. Solymosi, J. Sárkány: Appl. Surf. Sci. 3 (1976) 68.
39. F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó: Z. Physik. Chem. (NF) 120 (1980) 79.
40. W.C. Keller, A. T. Bell: J. Catal. 84 (1983) 200.
41. F. Solymosi, J. Raskó: nem publikált eredmények

42. J. Raskó, L. Völgyesi, M. Lancz, F. Solymosi: in Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis, Berlin, 1984, megjelenés alatt
43. P.A Thiel, J. T. Yates, Jr., W.H. Weinberg: Surf. Sci. 82 (1979) 45.
44. F. Solymosi, J. Kiss: J. Catal. 81 (1983) 95.
45. A. Berkó: Egyetemi doktori disszertáció, 1983.
46. D.G. Castner, B.A. Sexton, G.A. Somorjai: Surf. Sci. 71 (1978) 519.
P.A. Thiel, A.D. Williams, J.T. Yates, W.H. Weinberg: Surf. Sci. 84 (1979) 54.
47. J. Kiss, F. Solymosi: nem közölt eredmények
48. C.T. Campbell, S.K. Shi, J.M. White: Appl. Surf. Sci. 2 (1979) 3
49. L.H. Dubois, G.A. Somorjai: Surf. Sci. 128 (1983) L231.
50. J. Raskó, F. Solymosi: J. Catal. 75 (1982) 78.
51. M. Surman, F. Solymosi, P. Hoffmann, D.A. King: J. Catal. megjelenés alatt
52. J.J. Zinck, W.H. Weinberg: J. VAcuum Sci. Technol. 17 (1980) 188.
53. F. Solymosi, J. Raskó: J. Appl. Catal. 10 (1984) 19.
54. G. Ertl: in The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis Vol. 4, Eds.
D.A. King, D.P. Woodruff: Elsevier, Amsterdam (1982) p. 82.
55. T. Bánsági, J. Raskó, F. Solymosi: in Proc. of Intern. Symposium on Spillover of Adsorbed Species, Lyon, 1983, in "Studies in Surface Science and Catalysis" Eds. G. Pajonk, S.J. Teichner, J.E. Germain: Elsevier, Amsterdam (1983) p. 109.

56. R. J. Madix: "Advances in Catalysis" Vol. 29. p. 1. Academic Press, New York, 1980.
C. R. Ryberg: Phys. Rev. Letters 49 (1982) 1579.
57. S.L. Miles, S.L. Bernasek, J.L. Gland: J. Phys. Chem. 87 (1983) 1626.
58. P.A. Thiel, J.T. Yates, Jr., W.H. Weinberg: Surf. Sci. 82 (1979) 22.
59. P.A. Thiel, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg: Surf. Sci. 90 (1979) 121.
60. F. Solymosi, J. Kiss: Chem. Phys. Letters, 110 (1984) 639.
61. B. A. Sexton, K.D. Rendulic, A.E. Hughes: Surf. Sci. 121 (1982) 181.
K.D. Rendulic, B.A. Sexton: J. Catal. 78 (1982) 126.
62. J. Hrbek, R.A. DePaola, F.M. Hoffmann: Surf. Sci. 166 (1986) 361
63. R. A. DePaola, J. Hrbek, F.M. Hoffmann: Surf. Sci. 169 (1986) L348
64. J.E.Crowell, G.A. Somorjai: Appl. Surf. Sci. 19 (1984) 73.
65. S. Andersson, U. Jostell: Surf. Sci. 46 (1974) 625.
66. R.A. DePaola, J. Hrbek, F.M. Hoffmann: J. Chem. Phys. 82 (1985) 2484.
67. F. Solymosi, L. Bugyi: Faraday Symp. Chem. Soc. 21 (1986) paper 1
68. F. Solymosi, A. Berkó, T.I. Tarnóczy: még nem közölt eredmények

A disszertáció anyagából megjelent közlemények:

1. F. Solymosi, A. Berkó, T.I. Tarnóczy:

Effect of preadsorbed oxygen on the formation and decomposition of
NCO on Rh(111) surfaces

Appl. Surf. Sci. 18 (1984) 233.

2. Berkó András, Tarnóczy Tibor I., Solymosi Frigyes:

A preadszorbeált oxigén hatása a felületi NCO kialakulására és bomlására Rh(111) felületeken

Magyar Kémiai Folyóirat 91 (1985) 273.

3. Frigyes Solymosi, Tibor I. Tarnóczy, András Berkó:

Methanol adsorption and decomposition on oxygen-precovered
Rhodium(111)

J. Phys. chem. 88 (1984) 1670.

4. Tarnóczy Tibor I., Berkó András, Solymosi Frigyes:

Metanol adszorpciója és bomlása oxigénnel borított ródium(111)
felületen

Magyar Kémiai Folyóirat 91 (1985) 316.

Köszönetnyilvánítások

Köszönetemet fejezem ki Solymosi Frigyes akadémikusnak, hogy munkám feltételeit biztosította, a kísérletek megtervezésében, és az eredmények értékelésében mindvégig segítségemre volt.

Köszönettel tartozom Dr. Berkó Andrásnak, amiért a kísérletek elvégzésében munkatársam volt, és a kiértékelésben értékes diszkussziókkal sokat segített.

Végül köszönöm az MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutatócsoport valamennyi munkatársának segítségét, akik munkámban támogattak.