



**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Kémia Doktori Iskola**

**Doktori (Ph. D.) értekezés**

*A h-BN nanoháló alkalmazása molekulaadszorpció és  
fémkatalizált folyamatokban*

**Szitás Ádám**

**TÉMAVEZETŐK:**

**Prof. Dr. Kónya Zoltán**

*egyetemi tanár*

**Dr. Farkas Arnold Péter**

*tudományos munkatárs*

**Szeged**

**2021**

## Jelmagyarázat és a dolgozatban használt rövidítések

HREELS - High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy	Nagyfelbontású Elektron Energiaveszteségi Spektroszkópia
TPD - Temperature Programmed Desorption	Hőmérséklet Programozott Deszorpció
AES - Auger Electron Spectroscopy	Auger-elektron-spektroszkópia
XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Röntgenfotoelektron-spektroszkópia
STM - Scanning Tunneling Microscopy	Pásztázó Alagútmikroszkópia
DFT - Density Functional Theory	Sűrűségfukcionál-elmélet
IR - Infrared Spectroscopy	Infravörös Spektroszkópia
CMA - Cylindrical Mirror Analyser	Hengertükör Analizátor
UHV - Ultra High Vacuum	Ultra Nagy Vákuum (Ultravákuum) < $1 \times 10^{-6}$ mbar; az általunk alkalmazott jellemző nyomás $\sim 6 \times 10^{-10}$ mbar
MS - Mass Spectrometry	Tömegspektrometria
PVD - Physical Vapour Deposition	Fizikai Gőzfázisú Leválasztás
On-top vagy lineáris pozíció	Az a pozíció, melyben egy felületi atom a másik felületi atom tetején helyezkedik el
Hollow site (two-, three-fold)	Kettes, illetve hármas szimmetriájú kötőhelyek, amelyeket az adott egykristály rács felületi atomjai képeznek
Expozíció - Felületre felvitt anyagmennyiség dózisa; mértékegysége a langmuir (L) - 1 L az 1 s idő alatti, $1 \times 10^{-6}$ torr nyomású gáz általi kitettségnak (expozíciónak) felel meg	
Borítottság ( $\theta$ ) - Az adszorpciót követően, a felületen elfoglalt és az összes kötőhelyek számának hányadosa	
Monoréteg (MR) vagy monoréteges borítottság - Az a borítottság, amikor az adszorbátum a lehetséges felületi kötőhelyek mindegyikét elfoglalja	
Vibrációs vagy rezgési módok: $\rho$ - rocking (himbáló); $\tau$ - twisting (torziós); $\nu$ - stretching (nyújtó); $\delta$ - bending (hajlító); $\gamma$ - scissoring (ollózó); $\omega$ - wagging (bólogató)	

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés .....	1
2. Irodalmi háttér.....	5
2.1 Általánosan a hexagonális bór-nitridről.....	5
2.2 Az egykristályokon létrehozott h-BN vékonyrétegekről .....	6
2.3 Fémrétegek egykristály felületeken .....	11
2.3.1 Fémrétegek kialakítása tiszta egykristályon .....	11
2.3.2 Arany vékonyréteg kialakítása egykristály felületeken .....	12
2.3.3 Röviden az Au katalízisről.....	13
2.4 Fémek h-BN felületén és katalitikus alkalmazásuk .....	14
2.5 Molekuláris adszorpció h-BN nanohálón/alkalmazás templátként .....	15
2.6 Etanol adszorpciója Rh(111) egykristály felületén.....	17
2.7 Acetaldehid adszorpciója Rh(111) egykristály felületén.....	19
2.8 A szén-monoxid adszorpciója Rh(111) egykristály felületén.....	21
3. Célkitűzés.....	24
4. Alkalmazott kísérleti technikák bemutatása .....	25
4.1 Nagyfelbontású elektron energiaveszteségi spektroszkópia.....	25
4.2 Auger-elektron-spektroszkópia.....	28
4.3 Tömegspektrometria és hőmérséklet-programozott deszorpció .....	30
4.4 Kísérleti elrendezés, mérési körülmények és a minta tisztítása.....	31
5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelése .....	33
5.1 Az etanol eredményei tiszta és módosított Rh egykristályon .....	33
5.1.1 Etanol tiszta Rh(111) felületen .....	33
5.1.2 Etanol h-BN/Rh(111) felületen.....	36
5.1.3 Etanol Au/h-BN/Rh(111) felületen.....	38
5.2 Az acetaldehid eredményei tiszta és módosított Rh egykristályon.....	48
5.2.1 Acetaldehid tiszta Rh(111) felületen .....	50
5.2.2 Acetaldehid szénnel módosított Rh(111) felületen.....	57
5.2.3 Acetaldehid arannyal módosított Rh(111) felületen .....	62
5.2.4 Acetaldehid arannyal módosított h-BN/Rh(111) felületen .....	67
5.3 A bór-nitrid nanoháló molekulaadszorpciós folyamatokban.....	76
5.3.1 Azobenzol molekulakapcsoló adszorpciója bór-nitrid nanohálón.....	76
5.3.2 Ciklohexén és benzol adszorpciója bór-nitrid felületén .....	90
5.3.3 Grafén kialakításának tanulmányozása h-BN/Rh(111) felületen .....	93
6. Összefoglalás .....	103
7. Summary.....	107

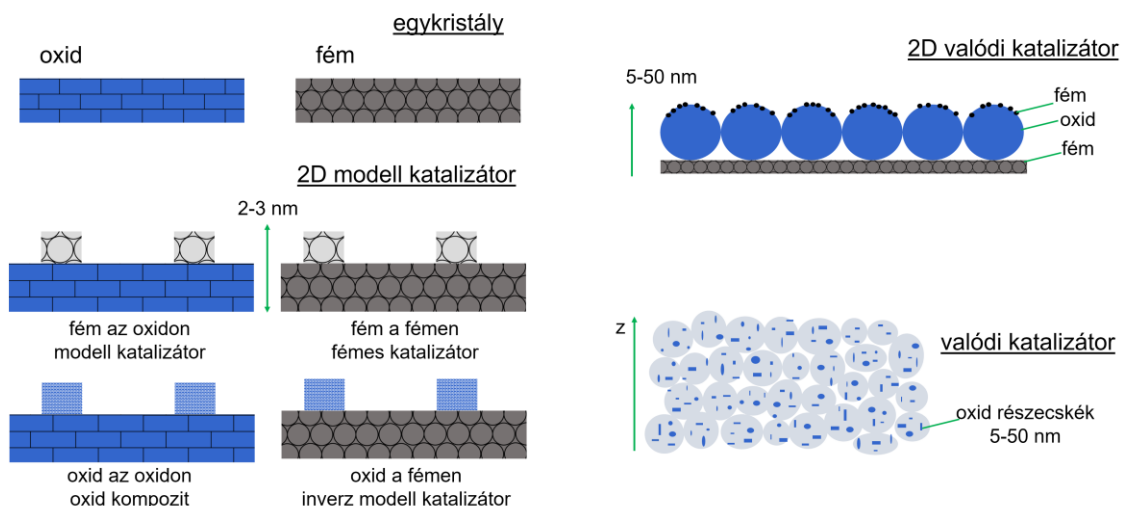
8. Publikációs lista .....	111
Köszönetnyilvánítás.....	114
Irodalomjegyzék .....	115

## 1. Bevezetés

A huszadik század második felében jelentősen átalakult a vegyipar területén uralkodó általános szemléletmód. A termékek nagy mennyiségben történő előállításán túl, előtérbe került a szelektivitás fontossága, a melléktermékek számára és azok mennyiségére vonatkozó tervezhetőség iránti igény, illetve fokozott figyelmet kapott az adott technológia környezetre gyakorolt hatása is. Ennek eredményeként megszületett az elvárás a különböző vegyipari folyamatok alapos megismerésére annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb mértékben szabályozhatóvá és tervezhetővé váljanak a vegyipari eljárások. Ezzel megteremtve az igényt az ipari szereplők részéről az egyes kémiai reakciók elemi lépéseinek minél pontosabb (atomi léptékű) megismeréséhez. Ugyanis, ez az út vezet a fenti célok eléréséhez. Így született meg a természettudományos alapkutatások azon interdiszciplináris szegmense, amely a szilárd felületeken lejátszódó fizikai, kémiai folyamatok lépésről lépésre történő feltérképezésével és vizsgálatával foglalkozik.

A felületkémiai kutatások, felületi tudományok (*surface science*) relevanciáját hangsúlyozza többek között, Gerhard Ertl német kutató munkássága is, aki a modern felületkémia kiemelkedő úttörője [1–5], munkásságát 2007-ben kémiai Nobel-díjjal ismerték el. E kutatások fontossága a vegyiparban, pl. a katalízis területén, felértékelődik, hiszen a modern kor fejlett katalizátorainak meg kell felelniük a velük szemben támasztott kritikus elvárásoknak. Úgy, mint nagy szelektivitás, jó konverzió, környezetvédelmi előírások és a melléktermékekkel kapcsolatos szigorú mennyiségi és minőségi követelmények. Ennek fényében, egyre nagyobb kihívás a kívánalmaknak minden szempontból megfelelő katalizátort építeni. Azonban, egy potenciális választás lehet a felületkémia felé fordulni, ugyanis segítséget nyújthatnak napjaink katalizátorainak tervezésekor az ultratiszta körülmények között végezhető kísérletsorozatok.

A vizsgálati módszertan egyik iránya, az ún. ultravákuum (UHV) körülmények között, a tiszta egykristályok irányából az összetettebb, több komponens tartalmazó rendszerek vizsgálata felé mutat, idegen szóval *bottom-up* technika [6], ezt mutatja be az 1. ábra.



1. ábra A *bottom-up* megközelítés összefoglalásának sematikus ábrája

A *bottom-up* megközelítés alkalmazása során nagyfokú tisztaság mellett, ún. modell rendszereket vizsgálunk, vagyis nagy pontossággal ismertek a kísérletekben résztvevő atomok, molekulák. Érdekes kitérni néhány szó erejéig arra, mit is értünk nagyfokú tisztaságon. Ismereteink szerint, 295 K hőmérsékleten egy olyan UHV rendszerben, ahol a nyomást állandó értéken tartjuk  $\sim 1 \times 10^{-10}$  mbar ( $1 \times 10^{-8}$  Pa;  $7,5 \times 10^{-10}$  torr;  $7,5 \times 10^{-10}$  Hgmm) környékén, a vákuumtérben lévő hidrogén molekulák közepes szabad úthossza (*mean free path*)  $\sim 1,59 \times 10^6$  m. Ez az a távolság, amelyet egy semleges részecske megtesz gázfázisban két ütközés között. Szemléltetésképp, ez a távolság hozzávetőleg Szeged és Helsinki távolsága légvonalban.

A *bottom-up* módszer előnye, hogy a vizsgált rendszerben lejátszódó folyamatokat könnyebb megérteni elemi szinten, az így szerzett tapasztalatokra és eredményekre alapozva többkomponensű, bonyolult gyakorlati rendszerek pl. gépjárművekben használt vagy ipari katalizátorok tervezése gördülékenyebbé, egyszerűbbé válhat. Ha sikerül megérteni, hogy egy-egy részecske miért mutat olyan adszorpciós viselkedést, amelyet, akkor tudatosabban tudunk ipari eszközöket fejleszteni a jövőben a felületkémiai eredményekre alapozva. Tudniillik, a végfelhasználót, de még az ipari résztvevőket is legfeljebb nagy vonalakban érdekli, hogy egy katalizátor aktív centrumain egészen pontosan milyen atomok és hová vándorolnak, illetve hogyan alakulnak át. Ezzel szemben az alapkutatás, a felületkémia elsősorban az elemi reakciólépéseket és azok miértjét kívánja feltárni, majd ezekre alapozva kíván újabb lépéseket tenni, illetve támogatást nyújtani az ipari szereplőknek.

A kutatók, annak érdekében, hogy a fenti elvárásoknak eleget tegyenek, egyre korszerűbb, egyre különlegesebb anyagok vizsgálatára is kiemelt erőfeszítéseket fordítanak. Erre azért is van szükség, mert sokszor speciális rendszerek alkalmazása indokolt, amelyek egyedi fizikai-kémiai tulajdonságokkal bírnak, illetve többféle igénynek igyekeznek megfelelni egy időben. Egy ilyen, ide tartozó érdekes család a kétdimenziós (2D) anyagoké.

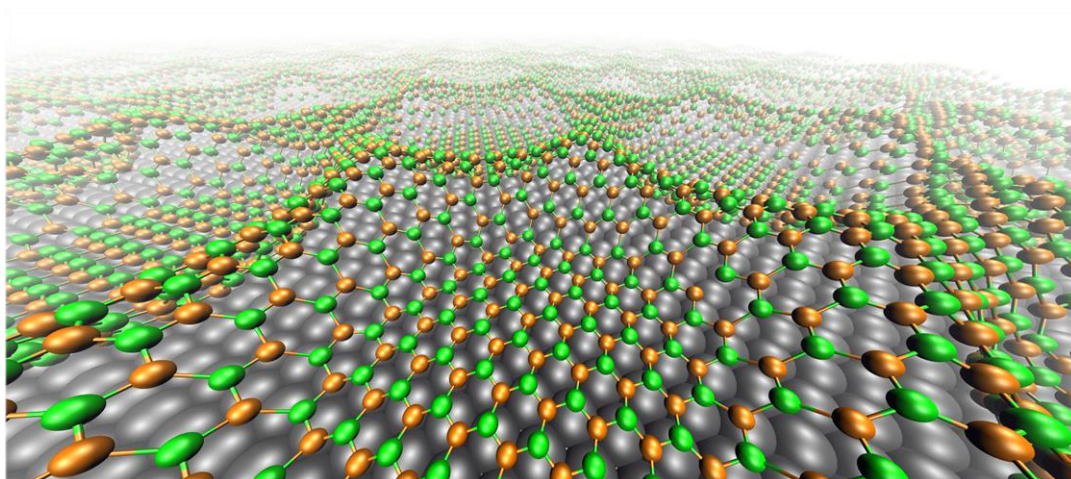
A kétdimenziós anyagok, kristályok, amelyek jellemzően egy atomi rétegből állnak, komoly érdeklődést keltettek a változatos fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően, illetve ígéretes alkalmazásaik miatt [7]. A 2D anyagok iránti érdeklődés ugrásszerű növekedést mutatott Andre Geim és Konstantin Novoselov felfedezése után, amelyet 2010-ben fizikai Nobel-díjjal ismertek el [8]. A felmutatott tudományos eredmény, a grafén (egy atom vastagságú grafit réteg) szerkezetének leírása volt [9], amelynek köszönhetően az érdeklődés homlokterébe kerültek a 2D anyagok.

A bór-nitrogén és szén-szén atompárok izoelektronosak, ez annyit tesz, hogy azonos számú elektronnal rendelkeznek, ebből kifolyólag a bór-nitridek (BN) és a szén módosulatok hasonló szerkezeti tulajdonságokkal bírnak. Ide sorolható a grafitszerű hexagonális bór-nitrid (h-BN), a gyémántszerű köbös bór-nitrid (c-BN), a hagymaszerű fullerének, illetve az egy- és többfalú szén nanocsövek. Néhány szén allotróp, mint a  $C_{60}$ , nehezen képzelhető el bór-nitrid analóggént, hiszen a B-B és a N-N kötés kialakulása energetikailag nem kedvezményezett, így az ötös gyűrű képződése valószínűtlen. A h-BN monoréteg a grafénnel analóg forma, amelyben a bór és nitrogén atomok váltakozva szerepelnek, vagyis alternálódnak [10]. Többek között, az önszerveződő képessége teszi vonzóvá a hexagonális bór-nitridet különféle nanotechnológiai alkalmazásokban, mint pl. grafénnel kombinált heteroszerkezetek [11]. A h-BN részletesebb bemutatására az irodalmi áttekintésben kerül sor.

Az önmagukban is kedvező tulajdonságokkal (pl. a Rh önállóan is kiváló katalizátor aktív fém [12,13]) rendelkező anyagok megfelelő arányú vegyítése (ötvözése) kézenfekvő útnak tűnik a különféle katalitikus célok eléréséhez, hiszen kölcsönösen előtérbe kerülnek a remek tulajdonságok [14]. Erre egy példa, amikor a katalizátor egynél több fémeket tartalmaz, annak érdekében, hogy összetettebb feladat ellátására is alkalmas legyen. Az alapvető elgondolás ebben az esetben az, hogy a különböző fémek kombinálásával komplexebb feladatok is megoldhatók, pl. a több fém többféle kémiai reakciót katalizál vagy az egyik fém a másik hatékonyságát javítja anélkül, hogy az aktív anyagok egymás reakcióútjaira negatív hatással lennének. A kétfémes rendszerek kivételes katalitikus

tulajdonságai a két fém közötti szinergikus hatásokhoz rendelhetők. Egy ilyen ígéretes kétfémes rendszer a ródium/arany felületi réteg, amely több felületkémiai kutatócsoport érdeklődésének homlokterében áll, hiszen a ródium és az arany önmagában is számos kedvező fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkezik. Azonban, azt is tudjuk, hogy a katalitikus hatékonyság szempontjából kritikus szerep jut a nanorészecskék méreteloszlásának, azaz nem mindegy mekkora méretben van jelen a katalizátor aktív anyaga. Ismert, hogy sokszor mindössze néhány nanométeres mérettartományban a legaktívabbak ezek a fémek [15].

A korábban említett hexagonális bór-nitrid (h-BN) bizonyos fém egykristályok felületén egy atomi vastagságú réteggént létrehozható oly módon, hogy „*tojástartó dobozra*” emlékeztető formát ölt, ezt mutatja be a 2. ábra. Ez a forma jól szemlélteti, hogy a képzeletbeli „*tojások*” helyére, akár a katalitikusan aktív fémek is kerülhetnek. Tapasztalat szerint, ha a „*tojások*” helyén fém nanorészecskék halmaza, foglal helyet, azok mérete és eloszlása illeszkedik a korábban említett néhány nanométeres tartományhoz.



2. ábra A hexagonális bór-nitrid „*tojástartó*” vagy szuper méhsejtrács szerkezetét szemléltető sematikus ábra [16] Szerzői jogok: Marcella Iannuzzi, UZH és Ari

Seitsonen, ENS Paris

Ezt a szerkezetet alkalmazhatjuk egyfelől különböző részecskék adszorpciójára, mintegy templátként felhasználva, ahol a megkötődött részecskéket vizsgáljuk, másfelől, közvetlen katalitikus kémiai reakciók színtereként is szolgálhat.

Összegzésképp elmondható, hogy a felületkémiai alapkutatások világa kifejezetten érdekes és vonzó témát kínál. Egyrészt képet kaphatunk a minta atomi skálán értelmezett felületi összetételéről és struktúrájáról, másrészt az ott lejátszódó kémiai reakciókról.



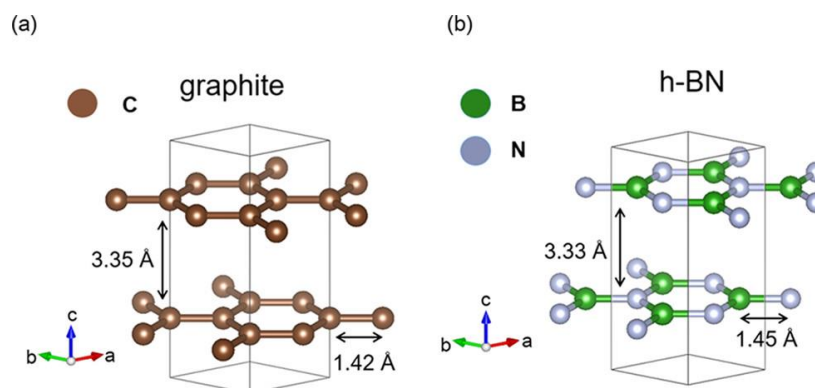
## 2. Irodalmi háttér

A következő fejezetekben a bevezetésben érintett témák részletes kibontására kerül sor és bemutatom az eredmények értékeléséhez, értelmezéséhez nélkülözhetetlen irodalmi előzményeket a szakterület sajátosságaink szem előtt tartásával.

### 2.1 Általánosan a hexagonális bór-nitridről

Ahogy korábban említettük, a bór (B) - nitrogén (N) és szén (C) - szén atompárok egymással izoelektronosak (azonos számú elektront tartalmaznak), így a bór-nitridek (BN) hasonló szerkezeti tulajdonságokat mutatnak a szilárd szén anyagokkal. Ilyenek pl. a grafitszerű hexagonális bór-nitrid (h-BN) vagy a gyémántszerű köbös bór-nitrid (c-BN). A bór-nitrid rétegek egymáson Moiré-struktúrát eredményeznek [17,18] (nagy léptékű interferencia minta). A grafén (egy atomi rétegvastagságú grafit) bór-nitrid analógja, a h-BN alternáló bór és nitrogén atomokat tartalmaz, valamint több kedvező fizikai és kémiai tulajdonságon osztozik a grafénnel [19,20]. Noha mindketten a kétdimenziós (2D) anyagok családjának tagjai, a hasonlóságok mellett, markáns eltérések is tapasztalhatóak a két anyag felhasználása és viselkedése között.

A méhsejtrács (*honeycomb lattice*) szerkezetben a hexagonális bór-nitrid egy atomi rétegvastagságú és benne a bór és nitrogén atomok sztöchiometriája 1:1. Az analóg szerkezetnek köszönhetően a h-BN monoréteg mechanikai, hővezető tulajdonságai is a grafénéhez hasonlóak. Termikus stabilitása, mechanikai sajátosságai [21,22], illetve optikai jellemzői [23,24] szintén előnyösek a különféle nanoelektronikai felhasználás számára. E tulajdonságainak köszönhetően napjainkban nagy figyelmet kap a fehér grafén (*white graphene*) néven is ismert [25,26] h-BN a nanotechnológiai elektronikai alkalmazásokban [27]. A grafén és a h-BN előnyös sajátosságait ötvözve, többrétegű, kombinált szerkezetekben, az egyébként is kedvező elektronikai tulajdonságok tovább javíthatók, így teret adva a mikroelektronikai eszközök fejlődésének [28,29]. A 3. ábra szemlélteti a grafit és a hexagonális bór-nitrid szerkezetét.



3. ábra A grafit (a) és a hexagonális bór-nitrid (b) kristályszerkezete [30]

A 3. ábrán látható, hogy a grafit szerkezetében az atomok pontosan egymás alatt, illetve felett helyezkednek, aminek köszönhetően a szén atomok egymás közötti kölcsönhatására nyílik lehetőség. Más szóval, a grafit rétegekben a C-C kötés apoláris és a szomszédos rétegek között a C atomok  $2p_z$  pályái átlapolódnak, így hozzák létre az egész kristályrácsra kiterjedő delokalizált  $\pi$ -elektron rendszert. Ez alátámasztja, miért rendelkezik a grafén elektromos vezetés szempontjából remek tulajdonságokkal. Ezzel szemben, a hexagonális bór-nitrid szerkezete épp ellenkező tulajdonságokat mutat, kifejezetten nagy tiltott sáv szélességgel rendelkező elektromos szigetelő, az imént említett delokalizált elektron rendszer hiánya miatt. A h-BN monoréteg tiltott sáv szélessége 5,9 eV [31] és 6,06 eV [32] értékeknek adódott különböző kísérletek mérései során. Ezenfelül a h-BN, szintelen és kémiai ellenálló a legtöbb reagenssel szemben (inert) [33]. A bór-nitrid laboratóriumi előállítása bórax ammónium-kloriddal való összeolvasztásán alapul, míg az ipari gyártás karbamid és bórsav reagáltatásával történik, 500-950°C-on (773-1223 K),  $\text{NH}_3$  atmoszférában. Egy alternatív szintézis szerint (> 99 %-os tisztaságú termék előállítására)  $\text{BCl}_3$ -ot reagáltatnak fölöslegben vett ammóniával, majd a keletkezett keveréket  $\text{NH}_3$  atmoszférában, 750°C-on (1023 K) pirolizálják [34].

Érdemes megjegyezni, hogy a hexagonális bór-nitriddel kapcsolatban több kiváló összefoglaló (*review*) dolgozat is született az utóbbi években, amelyek további részletes adatokat tartalmaznak a h-BN struktúrával kapcsolatban. [11,35–37].

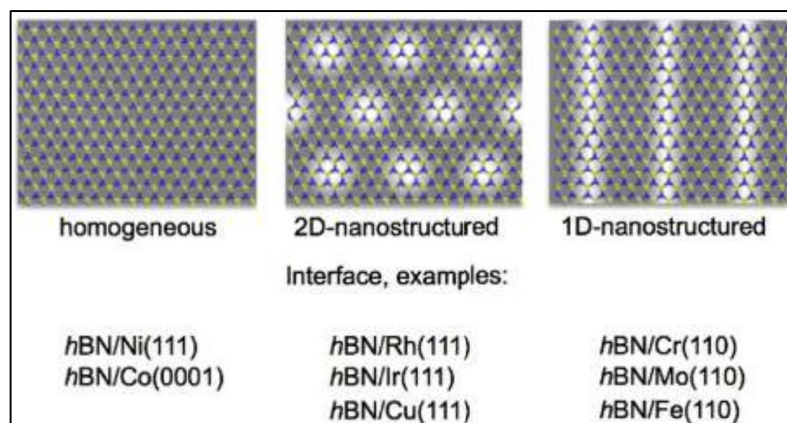
## 2.2 Az egykristályokon létrehozott h-BN vékonyrétegekről

Az irodalom több módot is ismertet epitaxiális (a növesztett réteg a hordozó kristályszerkezetét követi) h-BN monoréteg kialakítására [38,39]. Triviális megoldásként

bór és nitrogén tartalmú prekursor molekulák segítségével (pl. borazin -  $(\text{HBNH})_3$ , ammónia-borán -  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) és azok termikus reakciójával lehet létrehozni az epitaxiális h-BN felületi réteget átmenetifém egykristály felületeken [40–42]. Másfelől bór tartalmú vegyületek (pl. boránok -  $\text{B}_x\text{H}_y$ ), illetve bór vékonyréteg nitrogén ion implantációjával, továbbá nitrogén-oxiddal, ammóniával történő reagáltatása után fém, illetve többrétegű szénnanocső felületeken is megvalósítható a kívánt cél [43–45].

Kísérleteink során mi is borazint  $(\text{HBNH})_3$  alkalmaztunk prekuzorként, a h-BN monoréteg kialakítása érdekében. Ezért a következőkben röviden a borazin, mint prekursor molekula tulajdonságait is ismertetem. A B-N kötésű vegyületek legnagyobb csoportját a  $(-\text{BH}-\text{NH}-)_3$  összetételű gyűrűs borazinok és származékaik alkotják. Magát az alapvegyületet, amely *szervetlen benzolként* [46] is ismert, először a  $\text{B}_2\text{H}_6$  és  $\text{NH}_3$  reakciójában képződő keverékből különítették el, szintelen folyadékként. Manapság leginkább a B-trikloro-származékok redukciójával állíthatjuk elő. Forráspontja  $\sim 55^\circ\text{C}$  (328 K), de még  $0^\circ\text{C}$  (273 K) felett történő hosszú idejű tárolása esetén is lassan elbomlik, és kis mennyiségű fehér szilárd lerakódás tapasztalható néhány nap után [34]. A borazin szabályos síkhatszögös gyűrűs szerkezetű molekula, fizikai tulajdonságai hasonlóak a vele izoelektronos benzoléhoz. Habár felírhatunk egy Kekulé-típusú szerkezetet  $\pi$ -kötéssel a  $\sigma$ -kötés mellett, de a kémiai bizonyítékok arra utalnak, hogy a borazin csekély aromás jelleggel bír [34].

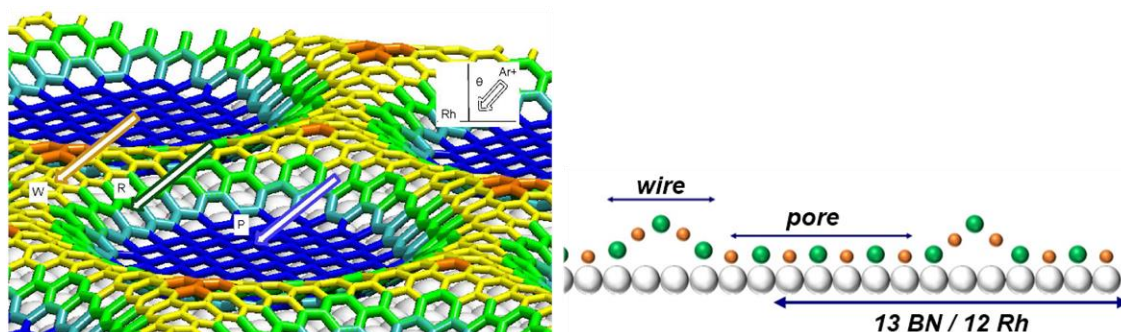
Rokuta és munkatársai már 1997-ben vizsgálták a bór-nitrid tulajdonságait különböző fémfelületeken [47]. Döntő fontosságú a hordozó fém kiválasztása, hiszen a felület hatása a keletkező h-BN struktúrára kritikus. Elsősorban a fém és a h-BN közti kölcsönhatás erőssége, illetve a rácsállandók eltérése (*lattice mismatch*) határoz meg, más szóval, a kialakuló struktúra tulajdonságait döntően meghatározza, a két réteg elemi celláinak rácsállandói közti különbség. Az (111) Miller-indexű (kristálytani orientációk megadására szolgáló jelölésrendszer) átmenetifém kristályok közül a Ni(111) rácsállandója (2,51 Å [48]) áll a legközelebb a h-BN réteg rácsállandójához (2,49 Å [49]) (ezek között a legkisebb az eltérés), így a felületén a BN sík szerkezetbe rendeződik. A 4. ábrán látható összefoglaló rendszerezi a különböző fém szubsztrátokon kialakuló h-BN kétdimenziós filmeket.



4. ábra Különböző rácsállandójú és orientációjú egykristály hordozók felületén kialakuló önrendeződő h-BN struktúrák [35]

Tapasztalat szerint a Ni(111) [50] [51] egykristály felületén létrehozott h-BN monoréteg közel sík szerkezetű, míg Cu(111) [52,53] és Ir(111) egykristályokon [54] különleges 2D nanostrukturált szerkezetet kapunk. Számunkra a Rh(111) felületen létrehozott hexagonális bór-nitrid monoréteg a legérdekesebb, ahol a rézhez és az irídiumhoz hasonlóan speciális szerkezetre számíthatunk [55]. Az irodalomban Pd(111) [56], illetve Pt(111) [57] egykristályon történő h-BN szintézisre is találunk példát.

A hexagonális bór-nitridet ródium egykristály minta felületén, először Martina Corso és munkatársai vizsgálták és írták le a szerkezetét 2004-ben [58]. A Rh(111) egykristályon létrehozott h-BN monoréteg rendkívül korrugált (hullámzó) [59] az eltérő rácsállandók és az erős kölcsönhatásnak köszönhetően, tipikusan 13 h-BN elemi cella jut 12 szubsztrát elemi cellára [42]. Azokon a területeken, ahol a fém atomok fölött N atomok vannak, a h-BN réteg a felülethez közelebb helyezkedik el (5. ábra P régió, kék színnel), ezt szemlélteti az 5. ábra [60,61].

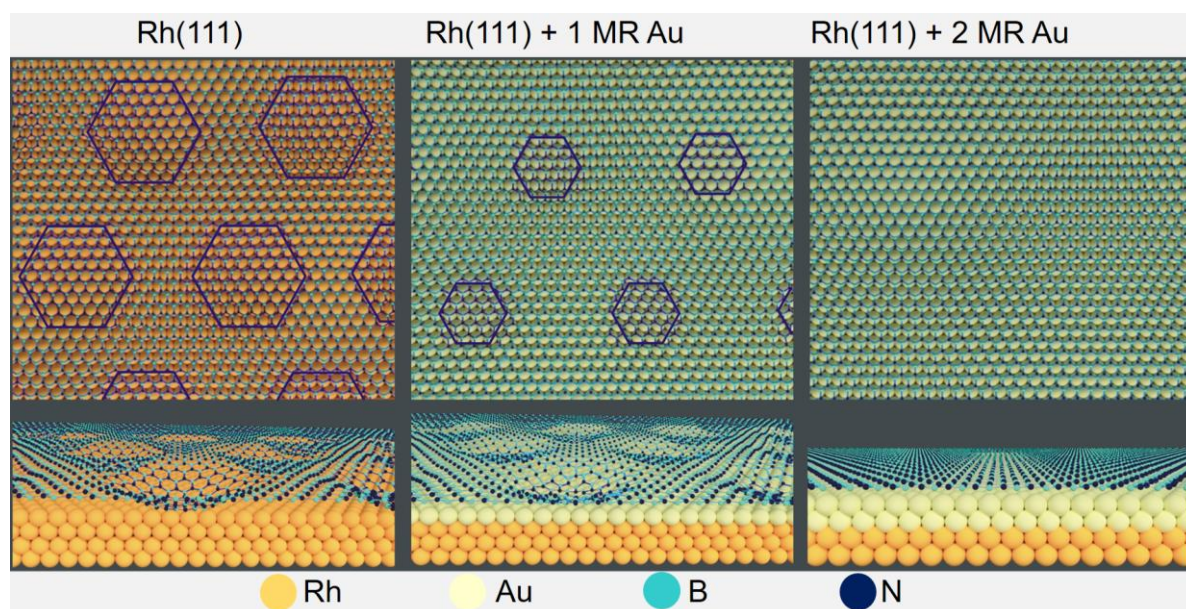


5. ábra A h-BN monoréteg korrugációjának szemléltetése, Rh(111) egykristályon kialakult 2D szerkezet sematikus ábrája [61]

Azokon a részeken azonban, ahol ez a rácsállandók eltérése miatt nem lehetséges, ott a h-BN és a fém felület távolsága nagyobb (5. ábra W régió, sárga színnel). Ettől lesz különösen izgalmas a h-BN/Rh(111) rendszer, hiszen szabályos, rendezett szerkezetet kaptunk. A nagyfokú szimmetria, a periodicitás és a tipikus méreteloszlás utat nyithat számos molekulaadszorpció és katalitikus felhasználásnak. A molekulák és nanorészecskék képesek atomi léptékben is rendezett formában adszorbeálódni ezen a felületen [62].

Ezek alapján, borazin magas hőmérsékletű bontásának eredményeképp Rh(111) egykristály felületén egy rendkívül szabályos hexagonális bór-nitrid monoréteg (háló) alakul ki önszerveződő mechanizmussal, melyben  $\sim 3$  nm periodicitással követik egymást a gyűrűk és  $\sim 2$  nm átmérővel rendelkeznek, mintegy *méhsejtrács* formát alkotva. Fontos hangsúlyozni, a lyukszerkezet kialakulásának a hajtóereje a két rácsállandó (BN réteg és a ródium) közti eltérés, ahogy azt korábban említettük.

Az irodalomban találunk olyan dolgozatokat, amelyek a pórusok átmérőjének hangolásáról szólnak, illetve a korrugáció reverzibilis szabályozásáról [16]. Kutatócsoportunkban a ródium és az arany felületi ötvözési arányaival igyekeztek a kutatók kontrollálni a pórusok átmérőjét, ezt szemlélteti a 6. ábra [63].



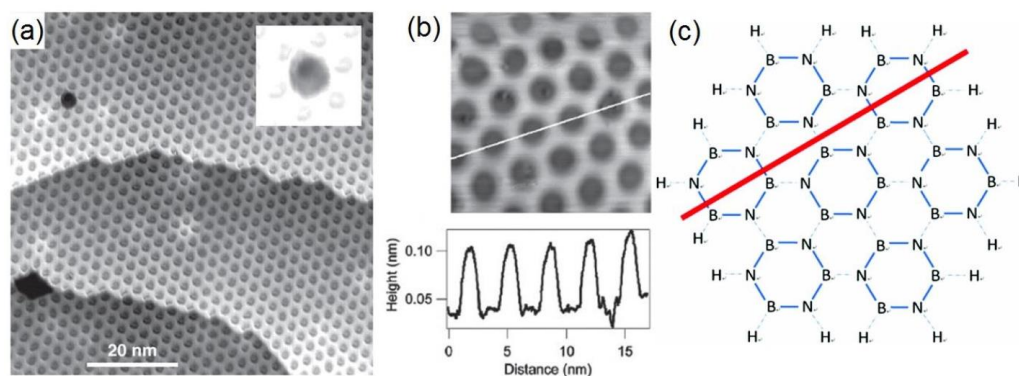
6. ábra A h-BN monoréteg struktúrájának változása a Rh(111) szubsztrát felületén lévő arany mennyiségének függvényében, sematikus ábra [63]



Az így kialakult szabályos nanostruktúra termikusan [33] és kémiaiilag [64] is stabil. Arról irodalmi ismereteinkből tudunk, hogy a második réteg kialakulásának hajtóereje elég kicsiny, energetikai szempontból nem kedvezményezett [65]. Így praktikusán előállítható a monoréteges h-BN egykristály felületeken [58]. Úgy is fogalmazhatunk, hogy nagy biztonsággal sikerül kis hibahely számmal rendelkező, folytonos 2D monoréteges h-BN filmet előállítanunk.

A rácsban a N atomok a Rh atomok felett helyezkednek el, ott erősebb kölcsönhatás lehetséges, így a h-BN adszorbeált réteg közelebb kerül a fémhez  $\sim 2,2$  Å távolságra. Ahol az adszorbeált réteg  $\sim 3,1$  Å távolságra helyezkedik el a szubsztrát fémtől, ott a kölcsönhatás gyengébb. A h-BN réteg hullámvázása (magasságváltozás, korrugáció) okozza az említett 2 nm átmérőjű pórusokat (*pore*), míg a gyengébben kötött régiók összefüggő hálózatot alkotnak, az ún. élék (*wire*). Az így kapott struktúra 3,2 nm periodicitású szerkezet, amit nanohálónak hív az irodalom [58].

Az irodalomban található olyan leírás is, mely szerint ez, a már korábban említett struktúra, „tojástartó dobozok” szerkezetére (*eggbox-like structure*) emlékeztet, azzal jól modellezhető [66,67]. A következő ábrán (7. ábra) látható egy tipikus pásztázó alagútelektron-mikroszkópiás (STM) felvétel a képződött h-BN nanohálóról, Rh(111) felületen.



7. ábra STM felvétel a h-BN nanohálóról Rh(111) felületen (a) [58], nagyobb nagyítású STM felvétel a h-BN/Rh(111) felületről (b) [58] és az ezek alapján szerkesztett h-BN struktúra vázlata (c) [68]

Érdeemes megjegyezni, hogy napjaink STM készülékeivel akár 0,5 nm-es felbontás is elérhető, amelyekkel akár intermolekuláris kölcsönhatások feltérképezésére is lehetőség nyílik [69,70].

Kutatócsoportunkban is vizsgálták korábban a borazin adszorpcióját Rh(111) felületen. Auger-elektron-spektroszkópiával (AES) is lehetővé vált az adszorbeált borazin

multiréteg és a h-BN felületi monoréteg összehasonlítása. Amely során a bór (KVV) AES jel finomszerkezetének tanulmányozásával egy, az Auger-elektron-spektroszkópiában alkalmazható módszert dolgoztak ki a h-BN kialakulásának és a borazin bomlásának követésére [71]. A borazin molekulárisan kötődik meg 140 K-en a tiszta Rh(111) felületen, azonban a dehidrogénezési reakciója már 200 K alatt is elkezdődhet. A borazin gyűrű a minta síkjával párhuzamos orientációban adszorbeálódik a Rh(111) felületen alacsony nyomáson, de nagyobb borítottság esetén függőleges vagy kissé dőlt pozíciók dominálnak az adszorbeált molekula geometriájában. A hidrogén deszorpciója széles hőmérséklet tartományban ~180-800 K-ig játszódik le. Bórt vagy nitrogént tartalmazó termékeket (a borazinon kívül) nem azonosítottak a deszorpciós termékek között. A bór-nitrid réteg kialakulása már 600 K körüli hőmérsékleteken megkezdődik, ezt az AES és HREELS eredmények jelzik. Azonban a jól definiált h-BN felületi réteghez rendelhető fonon (a felületi atomok kollektív rezgése) veszteségi csúcsok ~1000 K-en jelennek meg a HREEL spektrumon. Elmondható, hogy kutatócsoportunkban rutineljárás szerűen tudunk h-BN monoréteget előállítani az általunk alkalmazott Rh(111) egykristály minta felületén [71].

## **2.3 Fémrétegek egykristály felületeken**

### **2.3.1 Fémrétegek kialakítása tiszta egykristályon**

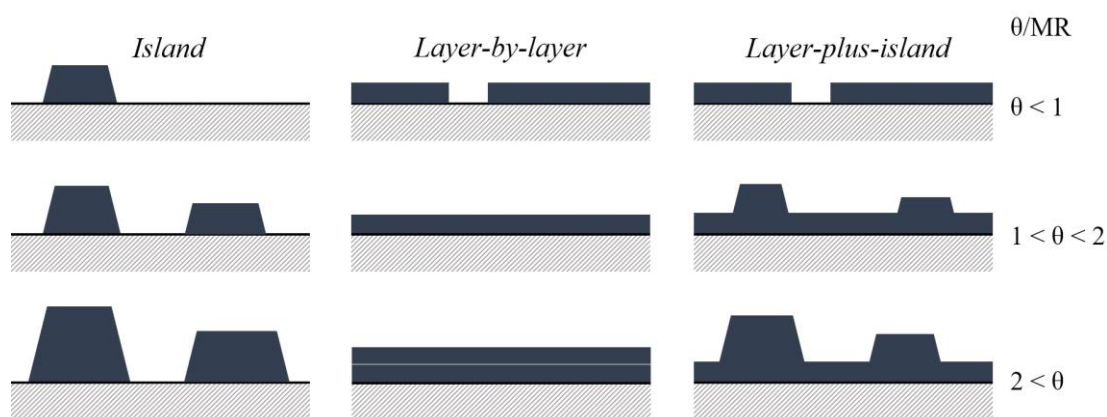
Az eddigiekben az egykristályfelületeken létrehozott hexagonális bór-nitrid nanoháló bemutatása történt. A h-BN/Rh(111) rendszeren lejátszódó fémkatalízist azonban nem tárgyalhatjuk anélkül, hogy a fémrétegek kialakításáról, illetve a fémek párologtatásáról nem ejtünk néhány szót, ezért ebben a fejezetben ezt tekintjük át. Első lépésként a fémrétegek kialakítását tárgyaljuk egykristály felületeken.

A fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD, *physical vapour deposition*) a fém vékonyréteg leválasztás egy lehetséges módszere, amelyet vékonyrétegek kialakítására alkalmaznak a mikro- és a nanotechnológiában. Ezt a módszert használtuk mi is kísérleteink során. A PVD módszerek általános jellemzője az, hogy egy kezdetben jellemzően szilárd vagy folyékony halmazállapotban levő anyagot gőzfázisba juttatnak, mely egy kívánt hordozó felületén újra szilárd fázisba kerül.

A fémrétegek kialakulása más fémek felületén számos tényezőtől és körülménytől függő folyamat. Ilyen tényezők pl. a felületi szabadenergiák, a növekedési sebesség, a szubsztrát hőmérséklete és a szilárd felületek esetében fellépő alakváltoztatáshoz szükséges energiák. Termokémiai szempontból vizsgálva a folyamatot, három jól elkülöníthető

típust különböztethetünk meg. Az első a réteges (*layer-by-layer*) vagy Frank-van der Merwe növekedés. Ez azt jelenti, hogy az egyes rétegek egymás után alakulnak ki a felületen, vagyis először kialakul az első monoréteg (MR), majd ezt követően alakul ki a második, harmadik és a többi további réteg. A második fémréteg képződési mód a szigetszerű (*island*) vagy Volmer-Weber növekedés, melynek mechanikája az, hogy a hordozó fém felületén szigetszerűen, halmokba rendeződve képződik az új fémréteg. A harmadik lehetőség e kettő kombinációja, a réteges és szigetszerű (*layer-plus-island*) mechanizmusok keveredése, a Stranski-Krastanov növekedés. Ebben az esetben folyamatosan alakulnak az egymást követő monorétegek, azonban a felületen előfordulnak olyan pontok, ahol már lokális halom is kialakul [72].

Általában a két tiszta fém felületi szabadenergiái és az érintkezési felület a legfontosabb tényezők, amelyek megszabják a fémréteg növekedésének tulajdonságait egy másik fém felületén. A különböző növekedési módokat a 8. ábra mutatja be, míg a fém réteg kialakításához használt készülék működési módját és alkalmazási paramétereit a kísérleti berendezés leírásánál mutatom be.



8. ábra A három fő vékonyfilm (*thin film*) növekedési mód különböző borítottságok ( $\theta$ ) esetén, (a) Volmer-Weber (*island formation*), (b) Frank-van der Merwe (*layer-by-layer*) és (c) Stranski-Krastanov (*layer-plus-island*) [72] alapján

### 2.3.2 Arany vékonyréteg kialakítása egykristály felületeken

Kutatócsoportunk korábban vizsgálta a Rh(111) egykristály felületén Au réteg kialakítását PVD technikával, illetve az így létrehozott réteg termikus tulajdonságait [73]. Kísérleteik során azt tapasztalták, hogy az arany a ródium felületén *layer-by-layer* növekedési módot követ 0,5 MR borítottság eléréséig, majd kinetikai és morfológiai okok miatt enyhén eltér ettől. Továbbá  $T \geq 700$  K hőmérsékleten, termikus kezelés hatására nano-mérettartományú rendezettséget mutató felületi ötvözetet kaptak, az (1×2) Rh-Au



domének kiterjedése  $4 \times 4 \text{ nm}^2$ . Az eredményeket sűrűségfukcionál-elméleti (DFT) számítások is alátámasztották [74]. Kutatócsoportunk korábbi vizsgálatai során részletesen tanulmányozták a ródium/arany kétfémes rendszer tulajdonságait  $\text{TiO}_2(110)$  felületen [75]. Azt állapították meg, hogy a ródium és az arany egymással nem ötvöződő fémek, azonban a felületközeli, ún. *subsurface* rétegben képezhetnek keveréket 600 K feletti hőmérsékleten. Az arany kisebb felületi szabadenergiájának köszönhetően a Rh(111) felületen az arany szétterülése várható, 2D film kialakulása mellett. Az Au-Rh kötés szakításához pedig a viszonylag magas 1325 K hőmérséklet szükséges az Au/Rh(111) rendszerben.

Arany párologtatásával létrehozott film réteget vizsgálták Zhenjun Li és munkatársai Pd(111) felületen AES, röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS) módszerekkel, illetve CO adszorpciós kísérletekkel [76]. Azt találták, hogy az arany film *layer-by-layer* módon (Frank-van der Merwe modell) nő a Pd(111) egykristály felületen. Az Au és Pd keveredése 600 K felett volt tetten érhető, az ötvöződést XPS eredmények igazolták. A munka bemutatja, hogy különböző mennyiségű arany párologtatásával és a felületi réteg felfűtésével különböző összetételű Au/Pd kompozitokat hozhatunk létre. Katarzyna Krupski és kollégái megfigyelték, hogy az arany Pt(111)-en is 2D növekedést mutat 1 MR borítottságig [77].

### 2.3.3 Röviden az Au katalízisről

Az eddigiekben bemutattuk, hogy a hexagonális bór-nitrid nanoháló milyen rendezett struktúrát ölt a Rh(111) egykristály felületén, amit felhasználhatunk különböző molekulák adszorpciójára, illetve azok további tanulmányozására. Valamint tárgyaltuk miként lehet fémrétegeket létrehozni egykristályok felületén.

Fontos megjegyezni, hogy fordított arányosság áll fenn az arany atomok halmazának mérete és a katalitikus aktivitás között. Masatake Haruta [78] és Graham J. Hutchings [79] egymástól függetlenül már az 1980-as évek végén felfedezték, hogy a kritikus szerep jut az oxid hordozón lévő arany részecskék méretének a katalízisben, más szavakkal szorosan összefügg az Au részecskék mérete és azok katalitikus aktivitása. Az irodalom álláspontja szerint a tömbi fázisú (*bulk phase*) arany jellemzően inert. Azonban, ha a részecskék méretét csökkentjük, tipikusan 2-5 nm mérettartományba, aktiválni tudjuk azokat és effektív katalizátorhoz jutunk. Olyan fontos reakciótípusok válnak katalizálhatóvá, mint a CO oxidáció alacsony hőmérsékleten vagy a víz-gáz eltolási reakció (*water gas shift WGS*,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) [80–83]. Így kapcsolódik össze a

h-BN nanoháló 2 nm pórusátmérője az Au nanorészecskékkel (*Au nanoparticles, NPs*). Ezért elmondható, hogy érdemes felhasználni, a Rh(111) egykristályon előállított, monoréteges h-BN nanohálót Au nanorészecskék kialakítására. Hiszen a h-BN nanoháló pórusainak átmérője egybeesik azzal a mérettartománnyal, amelyben előállítva az Au nanorészecskéket, azok katalitikusan aktívak.

## **2.4 Fémek h-BN felületén és katalitikus alkalmazásuk**

Ha a szubsztrát fém (hordozó) és az katalizátor-aktív anyag (pl. arany nanorészecskék), amelyet jellemzően PVD módszerrel alakítunk ki a szubsztráton, közé szigetelő réteget helyezünk, minimálisra csökkenthetjük a hordozó-hordozott anyagok közötti kölcsönhatást és lehetőségünk nyílik célzottan a megismerni kívánt folyamatokat izoláltan vizsgálni. A hexagonális bór-nitrid (h-BN) elektromos szigetelő tulajdonsággal bír, így akár ilyen célra is felhasználhatjuk. A tapasztalat azt mutatja, hogy egy katalizátor aktivitását és szelektivitását a hordozott nanorészecskék összetétele és morfológiája is jelentősen befolyásolja [15,84,85]. Az irodalomban számos példát találunk arra, hogy Rh(111) egykristályon létrehozott h-BN monoréteg felületére párologtatnak fémeket kutatók úgy, mint Co [86], Pd [87], Sn [88], Pb [89], Au [90–92].

A fentiek alapján megállapítható, hogy a hexagonális bór-nitrid nanoháló egy izgalmas alkalmazása, amikor oly módon használjuk templátként, hogy fémeket választanak le a 2D filmre. Ez eltérő katalitikus viselkedést eredményez, a tömbi fázisnál megszokotthoz képest, köszönhetően a nanoháló szabályos szerkezetének és a pórusok méreteloszlásának. Erre az alkalmazásra egy további példa, Moritz Will és kollégái Ir(111) egykristályon hordozott h-BN felületére választottak le fizikai gőzleválasztással (PVD) fém irídiumot, így Ir [93], illetve Pt [94] nanoklasztereket hoztak létre. Az irodalom szerint a hexagonális bór-nitriden hordozott nemesfémek kiváló katalizátoroknak bizonyulnak számos reakcióban, mint pl. oxigén redukció Pd nanorészecskékkel [95], ammónia-borán hidrolízise Ru nanorészecskékkel [96], benzol oxidációja Pt nanorészecskékkel [97]. Továbbá, arra is találhatunk példát, hogy Pt/Cu kétfémes rendszer végzi a katalízist propán dehidrogénezési reakciójában [98]. Ebben a munkában, Zhijun Li és munkatársai fahéjaldehid (*cinnamaldehyde*) szelektív hidrogénezését hajtották végre Pd segítségével, h-BN felületen [99]. McKee és kollégái arannyal dekorált h-BN/Rh(111) minta felületén vizsgálták a CO adszorpcióját [100]. Christian Papp és munkatársai tanulmányozták annak lehetőségét, hogy szelektíven funkcionalizálják a h-BN/Rh(111) minta felületét oxigénnel és hidrogénnel [101], illetve

tanulmányozták a hidrogén és az oxigén reakcióit h-BN felületen [102]. Valamint az etilén reakcióját, h-BN/Rh(111) felületen kialakított Pt nanoklasztereken [67].

Érdemes megjegyezni, hogy az inertnek vélt h-BN monoréteg a legtöbb esetben valóban hordozóként, egyfajta templátként szerepel, illetve célja a hordozó fém egykristály és a hordozott fém közötti kölcsönhatás csökkentése. Azonban, mégsem jelenthető ki minden kétséget kizáróan, hogy egyáltalán nem vehet részt a reakciókban, hiszen arra is találunk példát az irodalomban, hogy hordozott fém nélkül sikerült h-BN segítségével katalízist végrehajtani [103,104]. Fontos azonban megjegyezni, hogy ez esetben kulcsszerepet játszottak a h-BN monoréteg folytonosságában fellelhető hiányosságok. Másként megfogalmazva, a tapasztalat szerint a nanoréteg terminális részein, a szubsztrát-h-BN határfelületen játszódtak le a reakciók, amelyeket feltehetően a h-BN élein, szabad végeken található atomok katalizáltak. Irodalmi ismereteket találhatunk arra vonatkozóan is, hogy erős fém-hordozó kölcsönhatás (SMSI, *strong metal-support interaction*) ébredhet Pt nanorészecskék, illetve az inert h-BN szubsztrát között [105]. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a h-BN réteg számos vonzó fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkezik, amelyek miatt érdemes vele foglalkozni.

## 2.5 Molekuláris adszorpció h-BN nanohálón/alkalmazás templátként

Az eddigiekben leginkább M/h-BN/Rh(111) rendszerekről volt szó, ahol M valamilyen átmenetifém, jellemzően arany. Viszont, a h-BN/Rh(111) szerkezetet nemcsak hordozott fémek katalitikus tulajdonságainak tanulmányozására használhatjuk. A szemantikai holdudvar részét képezi, hogy nemfém részecskéket pl. molekulákat, exponáljunk a minta felületére és azok adszorpciós tulajdonságait vizsgáljuk, illetve valamilyen heterostruktúrát alakítsunk ki a h-BN részvételével, ahol az eddigiekhez hasonló, mégis kissé eltérő ún. izoláló szerep jut a bór-nitridnek. Más szavakkal, ezekben az alkalmazásokban a h-BN inertségét igyekszünk kihasználni, vagyis azt a tulajdonságát, hogy lehető legkisebbre csökkenti a kölcsönhatást a hordozó egykristály és a hordozott részecskék között. Ilyen alkalmazások lehetnek, amikor különféle molekulaadszorpciós kísérleteket hajtunk végre a h-BN/Rh(111) mintán vagy ún. van der Waals (vdW) heterostruktúrákat pl. grafén/h-BN/Rh(111) próbálunk létrehozni [106–108].

Egykristályok felületén történő grafén réteg létrehozására számtalan sikeres és részletes munka található az irodalomban Rh(111) felületen [109–111]. Karin Gotterbarm és munkatársai vizsgálták a grafén kialakulását és oxidációját CVD (*chemical vapour deposition*, kémiai gőzleválasztás) módszerrel nagyfelbontású röntgenfotoelektron-

spektroszkópiával [109]. A propén, mint prekursor molekula nyomásának és a felületi hőmérsékletnek a változtatásával optimalizálták a grafén kialakulását és a hibahelyek számát. A legkevesebb hibahelyet és nagy kiterjedésű folytonos grafén szigeteket 920 K-en és  $2 \times 10^{-8}$  mbar propén nyomásnál érték el. A bór-nitrid felületen kialakított grafén réteg irodalma, különös tekintettel az UHV kísérletekre, korántsem olyan széles, mint a két 2D filmmel külön-külön foglalkozó dolgozatok száma. Találhatunk több kiváló elméleti számításokkal foglalkozó munkát, többek között egy összefoglaló dolgozatot [112], azonban kísérleti eredmények száma elmarad ettől. Egyik ilyen munkában Oshima és munkatársai Ni(111) felületén két atomi rétegből álló monoréteges grafén (MG)/monoréteges h-BN rendszert szintetizáltak Ni(111) felületen. A kettős atomi rétegű rendszert úgy állították elő, hogy először CVD szintézissel  $\sim 800^\circ\text{C}$ -on (1073 K) szintetizálták a h-BN epitaxiális filmet. Ezután, mivel a h-BN réteg a Ni(111) felületen kémiai inert, nagy expozíciójú ( $\sim 106$  L) benzol adszorpciójára volt szükség, hogy kialakuljon a grafén réteg. A grafén réteg vastagságát és a felületi kémiai összetételét Auger spektrumokkal becsülték meg, ezen kívül nagyfelbontású elektron energiavesztései spektroszkópiával is megvizsgálták a kialakult felületet. Ezekből a mérésekből levont eredményekből, azt figyelték meg, hogy a grafén felületi réteg felvitele jelentősen megváltoztatta az eredeti h-BN/Ni(111) határfelületet, aminek eredményeképp az eredeti sajátos felületi rétegre jellemző tulajdonságai a tömbi fázishoz hasonlóvá változtak. A  $p \pm d$  pálya hibridizáció a határfelületen megszűnt, a Ni(111) felületen kialakított h-BN-re jellemző fémes jelleg eltűnt, mindezek következtében a HREEL fonon spektruma is megváltozott, továbbá csökkent rácsállandókat figyeltek meg a tömbi fázishoz igazodóan [110].

A hexagonális bór-nitrid nemcsak grafén, illetve fém nanoklaszterek hordozására, így ígéretes nanostruktúrák előállítására, alkalmas. További folyamatokban is, pl. molekulakapcsolási reakciók, ígéretes potenciális jelölt lehet, mint nanométeres tartományban, szabályosan strukturált inert templát. A fotokromatikus molekuláris kapcsolók lehetővé teszik a molekulageometria és a funkcionális tulajdonságok változtatását fénnel való gerjesztés hatására [113].

Ezekben a folyamatokban azért lehet érdekes a h-BN nanoháló alkalmazása, mert felhasználásával csökken a szubsztrát és a vizsgált molekula közötti kölcsönhatás. Számos kutatócsoport foglalkozott azzal, hogy fény hatására megváltoztassák nukleinsavak, vagy azok analóg vegyületeinek szerkezetét, kötési tulajdonságait úgy, hogy fotokrom molekulákat építettek be különféle strukturális pozíciókba. Az így kapott

fotoszenzitív oligomerek esetén lehetséges volt a nukleinsav hibridizáció inicializálása, vagy inhibíciója szimplán a megfelelő hullámhosszú fény besugárzásával [114].

A molekulakapcsolók témaköre meglehetősen újszerű és innovatív területe napjaink természettudományos kutatásának, éppen ezért találtuk vonzónak bekapcsolódni lehetőségeinkhez mérten. Nevezetesen egy potenciális molekuláris kapcsoló, az azobenzol adszorpciós sajátosságait vizsgáltuk az általunk sokrétűen alkalmazott hexagonális nanoháló felületén. Ez jól illeszkedik a sorba, miszerint a kisebb molekulák tanulmányozásától, etanol, etanal, az egyre nagyobb méretű molekulák, az azobenzolon ( $C_{12}H_{10}N_2$  egy-egy benzol gyűrű csatlakozik egy-egy nitrogén atomhoz,  $Ph-N=N-Ph$  (fenil csoportok)) keresztül, eljutunk a kétdimenziós heterostrukturák, ún. *szendvics-szerkezetek* világa felé, létrehozva egy V/Sz/V (V - vezető, Sz - szigetelő) réteget. Mindezt úgy, hogy hordozóként h-BN/Rh(111) rendszert alkalmazunk, illetve különböző módosított variációit ennek a rendszernek.

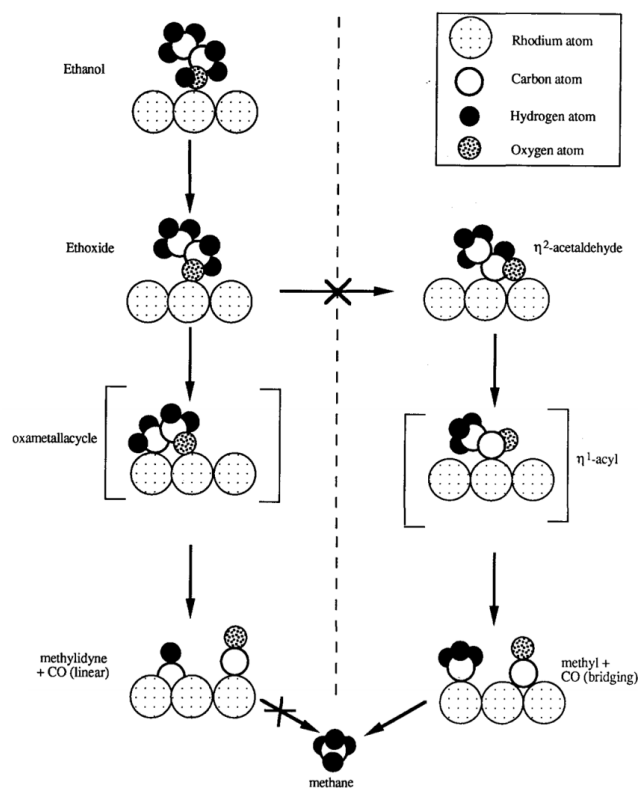
## 2.6 Etanol adszorpciója Rh(111) egykristály felületén

Ahhoz, hogy eredményeinket értelmezni tudjuk az Au/h-BN/Rh(111) rendszeren, először mindenképp a tiszta egykristályon végzett mérésekből levont szakirodalmi tapasztalatokat kell megvizsgálunk.

Az etanol (etil-alkohol, borszesz,  $C_2H_5OH$ ) színtelen, jellegzetes szagú, kis viszkozitású folyadék szobahőmérsékleten. Általánosan is jól ismert vízelvonószer (fertőtlenítő hatású) és oldószerként való felhasználása. Az irodalom szerint legalább ötven éve foglalkoznak az etanol katalitikus reakcióval [115]. A további felhasználástól függően, előállítható etilénből savas katalizátoron, továbbá szintézisgázból ródiummal adalékolt oxid hordozókon ( $V_2O_5$  [116],  $TiO_2$  [117]) is. Az oxidációjának termékei lehetnek ketonok, aldehidek, amelyek szintén ipari szempontból fontos intermedierek.

Carl Houtman és Mark A. Barteau vizsgálták a metanol adszorpcióját tiszta Rh(111) és oxigénnel predozált (előzetesen negyed monoréteg oxigént vittek fel a mintára) Rh(111) egykristályon hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) és nagyfelbontású elektron energiaveszteségi spektroszkópia (HREELS) alkalmazásával is [118]. Ehhez hasonlóan Xueping Xu és kollégái tanulmányukban [119] azt állították, hogy az etanol az oxigénatomja segítségével kötődik a felülethez. További források HREEL spektrumai alapján, az etanol valójában nem az oxigénatomján, hanem a hidroxilcsoportján keresztül kötődik megközelítőleg párhuzamosan, a felülethez [120]. C. Houtman és M. A. Barteau acetaldehid és etanol adszorpciója tiszta Rh(111) felületen vizsgálták egy újabb

munkájukban. Kísérleteikből levont tapasztalataik alapján, a következő, 9. ábrán látható, általános mechanizmust javasolta az etanol Rh(111) egykristályon mutatott adszorpciós viselkedésének leírására [121].



9. ábra Carl Houtman és Mark A. Barteau modellje az etanol disszociációs folyamatának leírására, köztitermékek bemutatásával, tiszta Rh(111) egykristály felületén [121]

Az ábra alapján, az etanol bomlásának első lépése a ródium egykristály felületen az etoxi (*ethoxide*) felületi forma, köztitermék kialakulása. Feltételezéseik szerint az etoxi az oxigénatomján keresztül kötődik egy ródium atomhoz a minta felületén. Továbbiakban kétféle mechanizmust javasoltak az etanol bomlására. Az egyik irány szerint, az etoxi metil-csoportja megválik egy hidrogén atomtól és  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  felületi forma keletkezik, ami két ponton kapcsolódik a felülethez (szén és oxigén atom). A másik irány szerint, a metilén-csoport dehidrogéneződési reakción keresztül alakít ki egy aldehid köztiterméket. Eredményeik eleve kizárták a bomlási folyamatban az acetaldehid képződését, mint köztitermék, mivel ebben az irányban az acetaldehid bomlása során metánt is detektáltak volna. Véleményük szerint sokkal inkább  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  köztitermék keletkezik etoxi felületi formából, a metil-csoport C-H kötésének hasadása következtében. Azonban, ez nincs összhangban a Rh(111) felületéről felvett etanol

HREEL spektrumával [121]. Felületi intermedierek jelenlétére alig vagy egyáltalán nincs bizonyíték, így az etanol Rh(111) felületen mutatott adszorpciós viselkedésére nincs egy általánosan elfogadott mechanizmus. Kísérleteink során, illetve az azokból levonható következtetések alapján, ezzel a nyitott kérdéssel kapcsolatban is állást kívánunk foglalni. Nemcsak a tiszta Rh(111) felületen, de a h-BN/Rh(111), illetve az Au/h-BN/Rh(111) felületeken is számos kérdés megválaszolatlan.

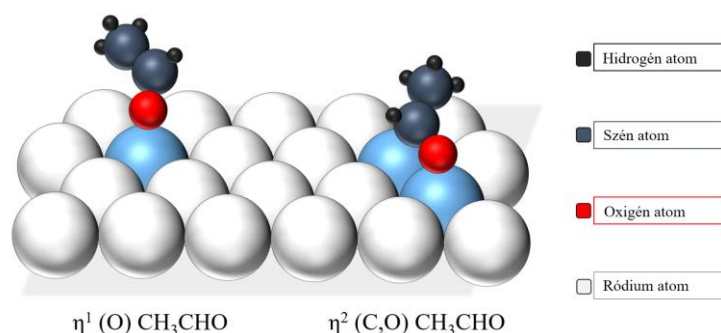
Tekintve, hogy ez utóbbi két rendszeren, tudomásom szerint, még nem történtek ilyen irányú kutatások. Más egykristály és hordozós katalizátor felületeken széles körben alkalmaztak arany nanorészecskéket katalitikus folyamatokban, többek között az etanol adszorpciójában és reakcióiban is. Gazsi Andrea különböző hordozókra adszorbeált arany nanorészecskék katalitikus aktivitását, illetve a hordozók folyamatokra gyakorolt hatását is vizsgálta [122]. Minden minta esetén azt tapasztalta, hogy a különböző arannyal dekorált felületek aktív katalizátorai az etanol dehidrogénezésének. Vizsgálataiban rendszerint etoxi gyök képződött az Au részecskéken, amelyek 400 K fölött főként acetaldehidre és hidrogénre bomlottak, de sok esetben tapasztalta etilén és metán képződését is a termékek között. A legnagyobb mértékű hidrogén fejlődést Au/CeO<sub>2</sub> katalizátoron tapasztalta, ahol a dehidrogéneződés során acetaldehid köztitermék jelenlétét is regisztrálta. Nem elhanyagolható motivációs szempont az etanol vizsgálatában, hogy nagy tisztaságú hidrogén előállítására is felhasználható [123].

## **2.7 Acetaldehid adszorpciója Rh(111) egykristály felületén**

Az acetaldehid (etanal, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O vagy CH<sub>3</sub>CHO) forráspontja ~293 K így már szobahőmérsékleten is gázfázisú légköri nyomáson, egyébként színtelen gyümölcsillatú folyadék. Jellemzően szerves vegyületek ipari előállítására, pl. ecetsav, különféle észterek, felhasznált köztitermék, ugyanakkor a túlzott etil-alkohol fogyasztás okozta másnaposság állapotáért is felelős. A légkörben nagy mennyiségben megtalálható, pl. gépjárművek kipufogógáz komponenseként. Kifejezetten toxikus, rákkeltő hatású gáz, ezért is érdemes vele foglalkozni. Egyes kutatások szerint összefüggés van az üzemanyaghoz adalékolt etanol és a kipufogógázban található acetaldehid mennyisége között [124]. Katalitikus és felületkémi mérések, kutatások segítségével is szükséges tanulmányozásuk, annak érdekében, hogy felmérhessük az etanol üzemanyag adalékként való alkalmazásának relevanciáját, illetve ennek kockázatait. Tóth Mariann és munkatársai szerint az etanal fontos felületi és gázfázisú termék az etanol katalitikus vízgőz reformálási reakciójában (ESR, *ethanol steam reforming*) [125]. A nemesfémek,

beleértve a ródiumot, kitűnő katalizátorok hidrogénezési reakciókban [126], az etanol gőzreformálásával nagy tisztaságú hidrogén állítható elő, amely felhasználható akár üzemanyagcellákban vagy elektromos járművek meghajtására is [127]. Önmagában, már a fentiek alapján is érdemes lenne az acetaldehiddel foglalkozni, viszont további motivációt nyújtanak a kutatócsoportunkban korábban napvilágot látott, acetaldehiddel kapcsolatos eredmények [128].

Acetaldehid adszorpcióját, deszorpcióját több kutatócsoport is vizsgálta tiszta és módosított egykristály felületeken a korábbiakban [129]. Tiszta egykristály felületen elvégzett adszorpció vizsgálatok során többféle felületi forma létezését figyelték meg, legjellemzőbbek az  $\eta^1\text{-(O)-CH}_3\text{CHO}$  és az  $\eta^2\text{-(O,C)-CH}_3\text{CHO}$  formák, amelyek a 10. ábrán kerülnek szemléltetésre.



10. ábra Az (111) orientációjú Rh egykristályon megfigyelt acetaldehid adszorpció formák sematikus golyómodelljei [130]

Ezen felül, az acetaldehid polimerizációját is feltételezték, amely polimerizáció, az acetaldehid egy régóta ismert jellemző reakciója [131]. Az acetaldehid bomlását, Ru(001) felületén vizsgáló kutatók, M. A. Henderson és J. M. White, mérései bizonyítékot szolgáltatottak arra, hogy az acetaldehid kis mennyiségű expozíciója Ru(001) felületen, 110 K hőmérsékleten, az acetaldehid polimerizációjával is járhat [132]. A TPD vizsgálatok szerint ez a forma 315 K-en elbomlik, hidrogén deszorpcióját, CO kialakulását és felületi szénhidrogén fragmentek létrejöttét eredményezve. Azt is javasolták, hogy az acetaldehid polimerizációja multiréteges borítottságnál is megfigyelhető. Robert W. McCabe és munkatársai szintén azonosították az  $\eta^2\text{-(C,O)-}$  acetaldehid formát Pt(S)-[6(111)x(100)] felületen [133]. J. L. Davis és M. A. Barteau megfigyelték az acetaldehid dehidrogénezését Pd(111) felületen, továbbá szintén azonosították  $\eta^2\text{-(C,O)-}$  acetaldehidet köztiterméként. Esetükben is hidrogén, metán, szén-monoxid és felületi szén keletkezett acetaldehid bomlásából Pd(111) felületen.



Munkájukban az etanol és az acetaldehid bomlásának folyamatát is megvizsgálták. Azt tapasztalták, hogy nem azonos reakciómechanizmus mentén dekarbonileződnek a Rh(111) felületén. Az acetaldehid először  $\eta^2$ -konfiguráció szerint kötődik a felületre, metil eliminációs reakción keresztül. Etanol esetében első lépésként etoxi keletkezésére találtak bizonyítékot és nem figyeltek meg metán deszorpciót vagy csak nagyon kis mértékben. Az eltérés az etanol és az acetaldehid bomlási útvonalai között azt sugallja, hogy a C-H kötés hasítása, a metil csoport esetében megelőzte a C-C kötés szakadást az etoxi fragment átalakulása során, ezért is nem keletkezett metán termékként [121,134]. Ni(111) felületén ugyancsak mindkét ( $\eta^1(\text{C,O})$  és  $\eta^2(\text{C,O})$ ) adszorpciós állapotot megfigyelték [135]. Az acetaldehid bomlási reakcióját Rh(111) felületén TPD-vel és HREEL spektroszkópiával is vizsgálták. Az acetaldehid dekarbonilezésének terméke 267 K-en metán a TPD szerint. Más bomlástermék, pl. hidrogén 295 és 390 K-en fejlődött, míg ezzel párhuzamosan CO deszorbeálódott 470 K-en. A tömegmérleg elemzésből kiderült, hogy szénlerakódás figyelhető meg a felületen. A metán szelektivitása az acetaldehid kezdeti borítottságától függött [121].

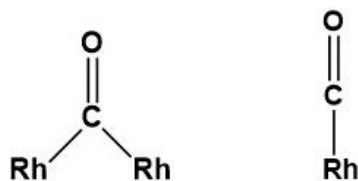
## 2.8 A szén-monoxid adszorpciója Rh(111) egykristály felületén

Ebben a fejezetben nem az új eredmények megalapozását elősegítő információkat tárgyalok, sokkal inkább a kísérleti módszerek és egy a felületkémiai laboratóriumokban rutineljárás háttérét részletezem. Nem vizsgáljuk új ismeretként a CO adszorpcióját, de a felület jellemzésére kiválóan alkalmas technika.

A felületre adszorbeálódott molekula szimmetrikus nyújtási vegyértékrezgésének frekvenciája függ az adszorpciós kötőhelytől és az adszorpció geometriájától. A szén-monoxid (CO) molekula gázfázisbeli hullámszám értéke ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ) üres d-pályákkal rendelkező átmenetifémeken (pl. platina, ródium) történő adszorpciót követően jelentős vöröseltolódást szenved. A lineáris pozícióban (*on-top*) kötött CO  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ , hídkötésnél (*bridged*)  $1900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , hármas szimmetriájú üregekben való bekötésnél (*three-fold hollow site*)  $1900\text{ cm}^{-1}$  alatt megjelenő sávokat eredményez [136].

Somorjai Gábor A. és kollégái Rh(111) felületen CO adszorpcióját vizsgáló munkájukban arra jutottak, hogy a szén-monoxid felületi adszorpciója függ a hőmérséklettől és a nyomástól is [137]. Méréseik szerint alacsony szén-monoxid expozíció mellett leginkább lineáris pozícióban történik a CO molekulák adszorpciója Rh(111) egykristály felületen. A borítottság növelésével a felületi kötődés egyre gyengébbé válik. Egy határ felett ( $\sim 0,5\text{ L}$ ) elkezdnek kialakulni a hídkötéses szerkezetek, átmeneti borítottság értékeknél

a kétféle elrendeződés keveréke valósul meg. A 11. ábra mutatja be a lehetséges CO-Rh elrendeződéseket.



11. ábra A szén-monoxid híd pozícióban (balra) és a lineáris kötés móddal (jobbra) megjelenő felületi elrendeződése Rh(111) egykristály felületen

A Rh(111) felületen betölthető lehetséges CO adszorpciós helyeket illetően kis ellentmondás tapasztalható az irodalomban. Míg a fent említett dolgozatban kizárólag híd és lineáris pozícióban történt adszorpciót figyeltek meg, addig R. Linke és munkatársai az  $1860\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő CO veszteségi csúcsokat hármasszimmetriájú pozícióban kötött szén-monoxidhoz rendelték [136]. Eredményeiket több képalkotó és szerkezetvizsgáló felületkémiai módszerrel (HREELS, kisenergiájú elektron diffrakció LEED, TPD) is igazolták, mely számunkra kellő bizonyítást jelent ahhoz, hogy az általuk talált eredményeket vegyük alapul kísérleteink során és a HREELS spektroszkópiai azonosításnál.

Az MO-elmélet alapján ez a következőképpen értelmezhető. Amikor a CO molekula adszorbeálódik egy üres d-pályákat tartalmazó átmenetifémre, kémiai kötés alakul ki, a donor-akceptor kölcsönhatási modellnek megfelelő módon. A szén-monoxid molekula  $5\sigma$  pályája (HOMO) kölcsönhatásba lép a betöltetlen d-pályákkal, vagyis elektronokat donál a CO a fém felé. Ennek szükséges feltétele, hogy a fémnek legyenek üres d-pályái, ezek hiányában a szén-monoxid felületi megkötődése nem játszódik le. Ahogyan a szén és a fém közötti távolság csökken, a molekula  $2\pi^*$  pályája (LUMO) olyan távolságba kerül a fém d-pályáihoz, hogy közöttük átfedés jön létre. Ennek eredményeként a fémről elektronok kerülnek a szén-monoxid molekula lazító pályájára. Ez utóbbi *viszontkoordináció* a fém-szén szempontjából kötő, vagyis növeli a kölcsönhatás erősségét, viszont a szén-oxigén kötés szempontjából lazító, vagyis az eredetihez képest gyengébb lesz a kötés. Ez eredményezi tehát az adszorbeált molekula CO vegyértékrezgésének vöröseltolódását [138].

A ródium esetén a következő d-pályák vesznek részt a kölcsönhatásban:  $d_{z^2}$  (merőleges a felületre), és a  $d_{xy}$ ;  $d_{xz}$  ( $45^\circ$  szögben a felülettel). A lineárisan kemisorbeált szén-monoxid

molekula pályáinak kölcsönhatása a ródiium orbitáljaival az előzőek ismeretében:  $5\sigma$  -  $d_{z^2}$  és  $2\pi^*$  - ( $d_{xy}$ - $d_{yz}$ ). A CO elektrondonációja az  $5\sigma$  pályáról a fém üres orbitáljaira. Ezt kíséri a viszont-koordináció a fém d-pályájáról a molekula betöltetlen  $2\pi^*$  orbitáljára. A CO  $5\sigma$  és a Rh  $d_{z^2}$  pályái közötti kölcsönhatás két új molekulapályát eredményez. A kötő molekulapálya főleg  $5\sigma$  karakterű, energiája alacsonyabb, mint a szabad CO molekulában. A másik nem kötő, magasabb energiaszintű, inkább  $d_{z^2}$  karakterrel bíró molekulapálya. A második kölcsönhatás a CO és a Rh orbitáljai között a  $2\pi^*$  és a  $d_{xy}$ - $d_{yz}$ , mely az illető kötésre nézve szintén egy kötő és egy nemkötő jellegű pályát eredményez [138].

### 3. Célkitűzés

Doktori disszertációm fő célja a ródium egykristály felületen hordozott hexagonális-bór-nitrid (h-BN) felhasználásának és alkalmazhatóságának vizsgálata molekulaadszorpció és Au nanorészecskékkel katalizált folyamatokban.

Kisméretű szerves molekulák, mint pl. etanol és acetaldehid, katalitikus reakcióit tanulmányoztuk tiszta és különféle módosított ródium egykristály felületén. Ebben az esetben a h-BN monorétegnek azt a tulajdonságát használjuk ki, hogy a (111) Miller-indexű egykristályokon szintetizálva, szabályos szerkezet jön létre (élek-pórusok), az így kialakuló struktúrára periodikus korrugáltság jellemző. Az így keletkező pórusok átmérője (~2 nm) egybeesik azzal a mérettartománnyal, amelyben az arany katalitikusan aktív. Célunk megismerni és részletesen leírni a lehetséges reakcióutakat a tiszta Rh(111) és módosított egykristályfelületeken, a fenti molekulákra vonatkozóan. Az általunk alkalmazott módosítások során egy atomi réteg vastagságú h-BN nanohálót hoztunk létre a Rh egykristály felületén, amelyen Au nanorészecskéket állítottunk elő.

Továbbá, nagyobb méretű molekulák, pl. ciklohexén, benzol, azobenzol, adszorpció tulajdonságainak vizsgálata. Ebben az esetben a h-BN monorétegnek azt a tulajdonságát használjuk ki, hogy a szabályos, rendezett nanoháló struktúra a Rh(111) egykristály felületén jellemzően inert, illetve inertnek vélt. Ez alapján az elektromos vezető hordozó (Rh egykristály) és a vizsgálni kívánt molekula közötti kölcsönhatás feltehetően minimálisra csökken. Tulajdonképp egyfajta izoláló szerepet tölt be a nanoháló, melynek köszönhetően elszigetelten tudjuk vizsgálni a molekulák adszorpció tulajdonságait vagy további alkalmazások felé végezhetünk méréseket pl. molekulakapcsolási reakciók vagy heterogén nanostruktúrák (heterostruktúrák) kialakítása. Célkitűzéseink között szerepelt h-BN/szén alapú heterostruktúra létrehozása Rh(111) felületen. Akár az ép h-BN felületén, annak bontása nélkül, szerettük volna kialakítani a szén (pl. grafén) réteget (grafén/h-BN/Rh(111)), vagy akár 2D laterális struktúrában, ahol a szén beépül a h-BN nanoháló szerkezetébe (grafén-h-BN/Rh(111)).

A fent bemutatott vizsgálatokhoz Rh(111) egykristályt alkalmaztunk, amelyen borazin (HBNH)<sub>3</sub> magas hőmérsékletű expozíciójával választottunk le egy atomi réteg vastagságú, ún. monoréteges hexagonális-bór-nitridet. A munkám során alkalmazott legfontosabb kísérleti módszer a nagyfelbontású elektron energia-vesztéségi spektroszkópia (HREELS), emellett hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) és Auger-elektron-spektroszkópia (AES) technikákat is alkalmaztam. Azonban

eredményeim értékelésének során támaszkodom munkatársaim kísérleti (STM, XPS) és elméleti (DFT) munkáira, akik szintén ezen a rendszeren végeztek méréseket.

#### 4. Alkalmazott kísérleti technikák bemutatása

##### 4.1 Nagyfelbontású elektron energiavesztési spektroszkópia

Doktori munkám során alkalmazott, legtöbbször használt módszer a nagyfelbontású elektron energiavesztési spektroszkópia (HREELS), hosszútávú rendezettséggel bíró felületeken végbemenő folyamatok tanulmányozására szánt, felületérzékeny elektronspektroszkópai módszer. Alkalmazása során a szilárd minta, illetve annak felületére fókuszált kisenergiájú ( $\sim 1-10$  eV), monokromatikus elektronnyaláb kölcsönhatását vizsgáljuk, a primer elektronnyalábot egy kisenergiájú elektronágyú biztosítja. A filamentből (izzó fémszál, melynek anyaga lantán-hexaborid ( $\text{LaB}_6$ )), kilépő elektronok egy monokromátoron keresztül jutnak el a mintához, ahol a vibrációs gerjesztés megtörténik, ezt követően a felületről visszaverődő, energiavesztéssel szennyezett elektronokat egy, a monokromátorhoz hasonló felépítésű elektron energia-analizátorral detektáljuk.

A minta felületén adszorbeált részecskék gerjesztési nívói is részt vesznek a folyamatban, ezért alkalmas a módszer az adszorbeált részecskék tanulmányozására. A HREELS módszer információt nyújt az adszorbeált molekulák rezgési átmenetéről, előnye, hogy minden rezgési mód (infravörös, valamint Raman-aktív és optikailag inaktív módok) megfigyelhető a spektrumban. A minta felületére érkező  $E_i$  kiindulási energiával rendelkező elektronok visszaszóródott (elsődleges) és emittált (másodlagos) elektronokat generálnak. Az elektronok primer energiájától és a mérés geometriájától is függ, hogy a lehetséges kölcsönhatások közül mikor melyik a domináns. Az elektronok felületen történő szóródása három fő mechanizmussal jellemezhető:

- i*, dipólusos
- ii*, ütközéses
- iii*, rezonanciaszóródás

Dipólusos szórás (*dipole scattering*, *i*), esetben a primer elektron hosszú távú Coulomb-erőn keresztül lép kölcsönhatásba a felületen elhelyezkedő dipólusokkal (pl. molekuláris rezgés). Az elektron megközelítve a felületet elektromos erőteret hoz létre, amely tükröltést indukál a minta felületén. Ez az oszcilláló erőter merőleges a felületre és csak azokat a rezgéseket képes gerjeszteni, amelyek esetében a dipólusmomentum-változás szintén merőleges a felületre (illetve, létezik a felületre merőleges komponense). Tehát

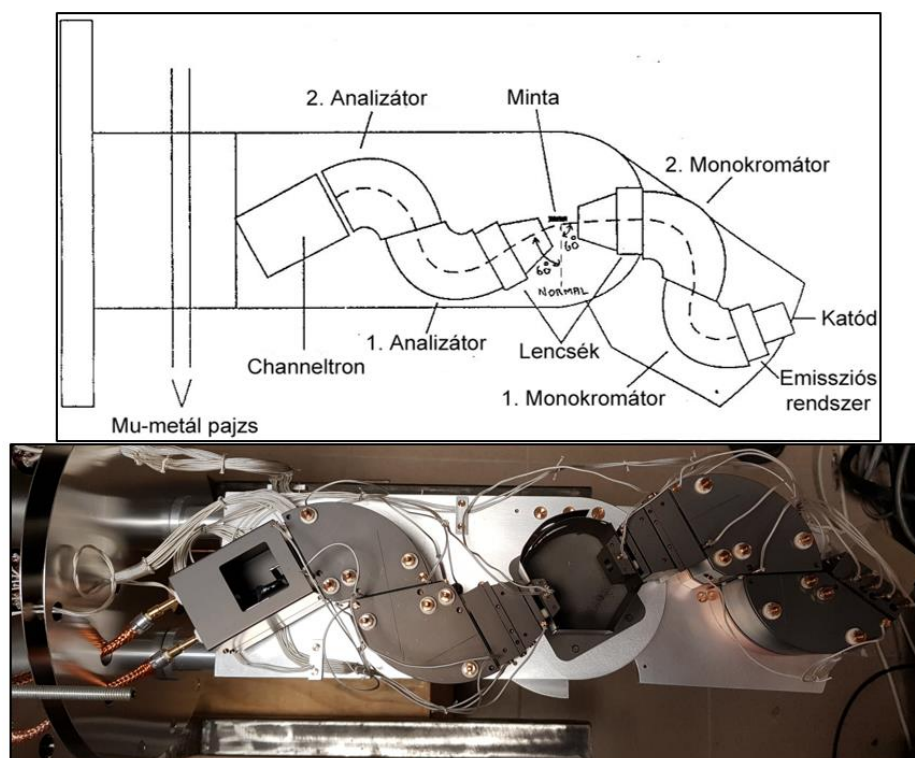
csak az alapvető átmenetek és a dipólus momentum megváltozásával járó rezgések a megengedettek. Fémfelületek esetén további két kiválasztási szabály kerül előtérbe. Az első szerint csak a felületre merőleges rezgések HREELS aktívak. A második kiválasztási szabály kimondja, hogy az intenzitásnak akkor van maximuma, amikor a visszaverődési szög megegyezik a beeső szöggel (spekuláris geometria). A szóródó elektron energiát veszít, ezután elhagyja a mintát spekuláris irányban. Spekuláris geometrián értjük azt, amikor mind a beeső mind a szóródott elektronnyaláb  $60^\circ$ -os szöget zár be a felület normálisával.

Ütközéses szóródás (*impact scattering, ii*), jön létre a felületen lévő részecske és a becsapódó elektron közötti rövidtávú kölcsönhatás során. E folyamatok egzakt leírása kvantummechanikai módszerekkel lehetséges. Az ütközés során az elektronok széles térszög tartományban szóródnak, ilyenkor a detektálást a felület normálisával  $45$ - $50^\circ$ -os szöget bezáró ún. off-spekuláris elrendezésben végezzük. Fontos megjegyezni, hogy az ütközéses szóródási mechanizmussal keltett elektronok, a fent említett  $60^\circ$ -os detektálási szögtől eltérő (jellemzően  $10$ - $20$  fokkal) detektálási geometria alkalmazása mellett is mérhetők, ellentétben a dipólusos szóródási mechanizmussal keltett elektronokkal, amelyek már kis eltérés (néhány fok) is csökkent intenzitású jelet adnak. Más szavakkal megfogalmazva, a dipólusos szóródási mechanizmus elektronjai érzékenyebbek a mérési geometriára, mint a ütközési szóródásból származó elektronok. Ez azért hasznos, mert minél inkább dipól-aktív (intenzív dipólusos szóródási mechanizmushoz köthető csúcsot ad) egy részecske, annál inkább a felületre merőleges dipólusmomentum átmenetek dominálják a spektrumot, amely a geometria csekély mértékű megváltoztatására is drasztikus változást szenved. Így gyűjthetünk arra vonatkozó információkat, hogy pl. egy részecske a felülettel párhuzamosan helyezkedik el vagy sem, hiszen ha így tesz, akkor a  $60^\circ$ -os detektálási geometriától eltérő mérések során többnyire az ütközéses szórási mechanizmushoz köthető elektronokhoz rendelhető csúcsokat fogjuk látni elsősorban.

Rezonanciaszóródás (*resonance scattering, iii*), akkor jön létre, ha a primer elektron csapdába esik egy felületi atom vagy molekula be nem töltött pályáján. Ebben az esetben egy  $10^{-10}$ - $10^{-15}$  s élettartamú negatív töltéssel rendelkező átmeneti állapot alakul ki, melynek megszűnése vibrációsan gerjesztett végállapothoz vezet.

A felületi rezgések gerjesztési energiája jellemzően az  $1$ - $1000$  meV tartományba esik, ezért a megfelelő felbontás elérésnek érdekében ezzel összemérhető nagyságú energiájú ( $1$ - $10$  eV) beeső elektronnyalábot alkalmazunk. Az elektronok két monokromátor

egységen keresztülhaladva jutnak el a mintához, majd a felületről érkező elektronok az analízator egységekbe. A HREELS készülék sematikus felépítését a 12. ábra szemlélteti.



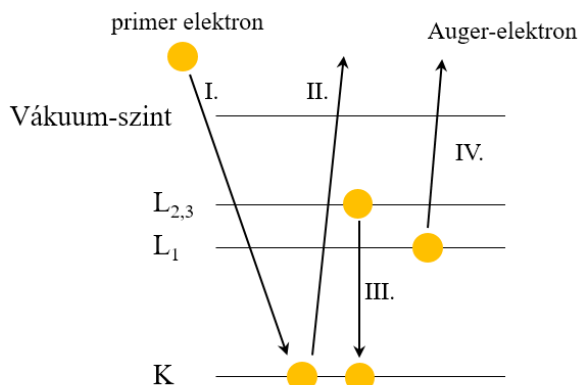
12. ábra HREELS berendezés sematikus felépítése (fent), illetve az általunk használt berendezésről készült felvétel

A HREELS technika előnye többek között, hogy az összes rezgési mód (IR, Raman-aktív és optikailag inaktív módok) megfigyelhetők a spektrumban. Nem elektromágneses (EM) sugárzást használ a gerjesztéshez, hanem elektronnyalábot, így spektrális tartománya kifejezetten szélesnek mondható ( $20\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ). Ennek köszönhetően, gond nélkül tanulmányozhatók az  $50\text{--}80\text{ cm}^{-1}$  frekvenciatartományban elhelyezkedő fém-szén, illetve fém-oxigén vegyértéknyújtási rezgések is. Hátrányai közé sorolható alacsony felbontóképessége ( $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ), amely gyengébb az FT-IR technika esetén megszokottnál.

A HREELS módszer alkalmazásához elengedhetetlen, hogy biztosítsuk a minta, illetve az elektronnyaláb mágneses árnyékolását mindennemű külső mágneses tértől. Ezt egy kettősfalú, nagy mágneses permeabilitású anyagból készült henger segítségével érjük el ( $\mu$ -metál). További kritérium az UHV használata, ugyanis kis energiájú elektronok átlagos szabad úthossza atmoszférikus nyomáson rendkívül kicsi, ezt csak UHV körülmények között lehet megnövelni annyira, hogy a reflektált elektronok kölcsönhatás nélkül eljussanak a detektorig.

## 4.2 Auger-elektron-spektroszkópia

Szilárd felületek kémiai összetételének vizsgálatára széles körben használt módszer az Auger-elektron-spektroszkópia (AES). Elemösszetétel vizsgálatra is alkalmas analitikai célú, elektron emissziós spektroszkópiai technika. Alapja az Auger-effektus, miszerint a primer elektronnyalábból származó 3-5 keV energiájú beeső elektronok a minta felületén található atomok belső elektronhéjairól elektronokat löknek ki. Az így keletkezett hiány helyét egy, az eredetinel magasabb energiaszintről származó elektron elfoglalhatja és a felszabaduló energia egy harmadik héjon lévő elektron, az ún. Auger-elektron kibocsátásával távozik. Ezt mutatja be a 13. ábra. Az elektron-, vagy röntgen-gerjesztés (13. ábra I.) hatására az atom egy belső elektronhéjáról (pl. K) kilöködik egy elektron (13. ábra II.). Az így képződött lyukat egy magasabb energiaszinten (pl. L) lévő elektron betölti (13. ábra III.), majd a felszabaduló energia egy részét az L-héj egy másik elektronja veszi fel, más szóval az így felszabaduló energia egy része fordítódik az Auger-folyamatra. Végül a gerjesztéstől független, az atomra jellemző energiával távozik (13. ábra IV.) az Auger-elektron.



13. ábra Az Auger-folyamat sematikus szemléltető ábrája

A gyakorlati szempontból fontos, nagy elektronhozammal rendelkező Auger-elektronok esetén az Auger-folyamatban résztvevő második és harmadik elektronhéj általában egybeesik, így a KLL, LMM vagy MNN Auger-elektronok a leggyakoribbak. Az Auger-elektronok a szilárdtest atomjainak ionizációja során keletkező, karakterisztikus kinetikus energiájú elektronok. A kilépő elektron energiáját vizsgálva információt kaphatunk arról, milyen környezetben (a felület összetétele, szerkezete) zajlott le az Auger-folyamat, azaz a kilépő elektron energiája hordozza a kívánt információt. Az Auger-elektron kinetikus energiája az 1. egyenlettel írható le.



$$E_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L2}$$

### 1. egyenlet Az Auger-elektron energiáját leíró egyenlet

Ahol  $K$ ,  $L1$  és  $L2$  különböző energiaállapotokat jelöl. Az Auger-elektron energiája nem függ a primer elektronok energiájától, csak az elektronhéjak közötti energiakülönbségtől. Ugyanis ez elemenként eltérő, így az AES elem szelektív meghatározást tesz lehetővé a minta felületén.

Az AES felületérzékeny analitikai módszer, ugyanis a minta felületének mindössze néhány atomi réteg vastagságából szolgáltat információt, hiszen a kilépő elektronok közepes szabad úthossza rendkívül kicsi. Ennek is köszönhető, hogy használatához ultravákuum (UHV) alkalmazása szükséges. Az eljárás során a kilépő elektronok számát (intenzitását) mérjük a primer elektronok kinetikus energiájának függvényében. A szekunder és a visszaszórt elektronok miatt az Auger-jelek kis intenzitással jelennek meg. A mintából emittált Auger-elektronok energia szerinti szétválasztását az elektronágyú köré elhelyezett, nagyfelbontású (0,5-1 eV) CMA (henger tüköranalizátor) típusú energia analizátor végzi. Az analizátor a vizsgálni kívánt  $E$  energia  $dE$  környezetébe eső energiájú elektronokat engedi át. Az  $E/dE$  mennyiség az analizátor energiafelbontása. Az analizátor szabályozó egysége által meghatározott feszültség biztosítja, hogy csak adott energiájú elektronok képesek a hengeres analizátor terét befutni. Az AES alkalmas a felületi koncentráció követésére is. Általában szokás, hogy az Auger-elektronok differenciális energia eloszlását ( $dN(E)/dE$ ) mutatja az energia függvényében. Így kis koncentrációk meghatározása is lehetségessé válik, mert gyenge effektusok is nagyobb hangsúlyt kapnak. A felületi koncentráció arányos a derivált üzemmódban felvett spektrum *peak-to-peak* távolságával (relatív csúcsintenzitások). Ha a vizsgált csúcs nagyságát a főcsúcséhoz viszonyítjuk, akkor a készülék paramétereitől független értéket kapunk, ezt az arányt nevezzük Auger-rátának. A felület kilépési munkáját (WF) az AES-nál használt elektronnyaláb által gerjesztett rugalmatlan szekunder elektronok levágási energiájának felvételével határoztuk meg, az alkalmazott CMA segítségével. A mintára konstans feszültséget kapcsolunk és a kilépési munka értékek változásait az áram és a feszültség görbék inflexiós pontjainak eltolása alapján határoztuk meg körülbelül 0,1 eV pontossággal.

### 4.3 Tömegspektrometria és hőmérséklet-programozott deszorpció

A kémia alapvető fontosságú módszere a tömegspektrometria (MS). A méréseinkhez felhasznált berendezés (BALZERS, Prisma) fűtött katódos, szeparálását tekintve négypólusú (kvadrupól, *quadrupole*) analizátorral ellátott spektrométer. A fűtött filamentból kilépő elektronok fragmentumokra hasítják és ionizálják a gáztérben található molekulákat. Ezeket a fragmentumokat az analizátor tömeg/töltés ( $m/z$ ) szerint szelektálja, így azok analízise elvégezhető. Az analizátor két-két egymással párhuzamosan elhelyezkedő hengerforma elektródot tartalmaz, az egymással szemben lévők egyike időben permanens, míg a másik változó elektromos teret hoz létre. A térerősség változtatásával szabályozható, hogy mely fragmentumok jussanak el a detektor érzékeny terébe, a detektor egy elektronsokszorozó.

A készülék egyfelől pásztázó üzemmódban képes működni, amikor a teljes  $m/z$  tartományt vizsgáljuk ismeretlen gázösszetételnél, másfelől, amikor egy kiválasztott  $m/z$  érték időbeli változását követjük. Ez utóbbi üzemmód alkalmas többek között a vákuumrendszer tömítéseinek ellenőrzésére (héliumos lyukkereséses módszer, *He leak detection*). A kamra egyes tömítései tartalmazhatnak apró lyukakat, melyeken keresztül gáz áramlik a rendszerbe a külső légtérből, ami rontja a vákuumot, vagyis növeli a kamrában uralkodó nyomást, a mért nyomásértékeket.

Továbbá, a második üzemmód felhasználható hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) technikával végrehajtott mérések támogatására, kiegészítésére. Esetünkben a mintát egy tantál (Ta) fűtőszál segítségével meghatározott sebességgel fűtjük, miközben a hőmérsékletet termoelemmel mérjük és az MS készülék segítségével az adott  $m/z$  értéknél detektáljuk a tömegspektrométer jelének intenzitását. A mintát a tömegspektrométer felé fordítva a deszorbeálódó gázok mennyiségét mérjük a hőmérséklet függvényében. Így nyerhetünk mennyiségi és minőségi információt egyaránt TPD technika használatával. Méréseink során lineáris fűtést alkalmaztunk a 2. egyenlet alapján.

$$T = T_0 + \beta t$$

2. egyenlet A TPD módszer felfűtési egyenlete

Ahol  $T$  a minta hőmérséklete  $t$  időpillanatban és  $T_0$  a minta kezdeti hőmérséklete,  $\beta$  a fűtés sebessége, melynek mértékegysége  $\text{Ks}^{-1}$ . Méréseink során legtöbbször  $4 \text{ Ks}^{-1}$  fűtési sebességgel dolgoztunk.

A nagyvákuum létrehozásáért felelős pumpa kapacitása, elszívó képessége fontos tényezője a mérés sikerességének. Az elszívás sebességének kellően nagynek kell lennie ahhoz, hogy a már deszorbeálódott anyagfelületi adszorpciójának megismétlődését elkerüljük. A mérés végén kapott spektrumból le kell vonni a háttérrel, annak érdekében, hogy a pontos adszorbeált mennyiségeket megkapjuk. Ennek eredményeképp következik, hogy minden mérés a háttér spektrumának felvételével kezdődik.

#### **4.4 Kísérleti elrendezés, mérési körülmények és a minta tisztítása**

Méréseinkhez használt állandó minta egy ~6 mm átmérőjű Rh(111) egykristály volt (MaTeck Material Technologie & Kristalle GmbH terméke). A felhasznált szén-monoxid a Linde terméke (99,97 % tisztaság), az etanol, acetaldehid, benzol, ciklohexén és azobenzol a Sigma Aldrich terméke (98 % tisztaság), a borazin pedig a KatChem terméke (>97 % tisztaság).

A vizsgálatainkat ultratiszta körülmények között végeztük, rozsdamentes és saválló acélból készült, kétszintes ultravákuum kamrában és az alkalmazott műszaki tartalom a következő volt. A vákuumkamrát technikailag két részre oszthatjuk. Az első rész a gázbevezető rendszer vagy elővákuum tér kisebb térfogatú, melyhez csatlakoznak azok a gázpalackok, tartályok, amelyek tartalmazzák a minta felületére adszorbeáltatni kívánt anyagokat. E térrész nyomását egy rotációs és egy turbómolekuláris szivattyú segítségével szabályozzuk, az itt uralkodó nyomást Piráni vákuummérővel mértük. Hasonló módon történik a vákuum generálása a második térrész (fő kamra) esetén is, a fő kamra tartalmazza a fontosabb spektroszkópai berendezéseket. Itt a tipikus nyomás a munkavégzés megkezdése előtt jellemzően  $\sim 5 \times 10^{-10}$  mbar volt (izzókatódos ionizációs vákuummérő), amit turbómolekuláris és olajrotációs szivattyúk segítségével értünk el. Az elővákuum tér egy 0,1 mm átmérőjű kapillárison keresztül csatlakozott az UHV kamrához, az expozíció ideje alatt a mintát a kapilláristól ~3 cm távolságra helyeztük el. A minta egy tantál mintatartóhoz volt rögzítve, amely közvetlen összeköttetésben állt egy rézből készült tartállyal, amelyen keresztül folyékony nitrogént adagolva biztosítottuk a minta hűtését egészen 160 K hőmérsékletig. A fűtést a mintához rögzített és a minta mögött fűtőszálként meghajlított Ta fűtőszállal valósítottuk meg. Ezzel a módszerrel maximálisan ~1100 K hőmérsékletet tudtunk elérni, amelyet a mintához ponthegeztett termoelemmel (K típusú termoelem, króm-nikkel/króm-alumel) mértünk. A mintatartó a tér három irányában (x, y, z) elmozdítható, a függőleges tengelye mentén közel 360°-ban

forgatható ( $\phi$ ) manipulátorhoz kapcsolódott. Ez tette lehetővé a minta pontos és precíz pozicionálását a fő kamrában a megfelelő ( $x, y, z, \phi$ ) koordináták meghatározása után.

A Rh(111) egykristály felület tisztaságát argon-ionbombázás, oxidáció, illetve magas hőmérsékleten végzett termikus kezelések váltakoztatásával érték el. A mintatisztítást egy az irodalomból ismert, bevált recept alapján végeztük [139]. Első lépésben  $\text{Ar}^+$  ionbombázással eltávolítottuk a felületre adszorbeálódott szennyezőket. Ez a tisztítási folyamat szennyezettségtől függően 5-60 perc között változott 300 és 1000 K hőmérsékletet alkalmaztunk. Az 1-2 keV energiájú,  $5 \times 10^{-6}$  mbar nyomású  $\text{Ar}^+$  ionokkal történő tisztítást a következő ciklusokban hajtottuk végre: ~30 percnyi bombázást minden esetben egy legalább 900 K-re történő fűtés követte. A ciklusokat a megfelelő tisztaságú felületi réteg kialakulásáig ismételtük.

A korábbi kísérletek szén szennyezéseit 30-60 percig terjedő  $8 \times 10^{-7}$  mbar nyomású oxigén háttérben történő 900 K-es fűtéssel távolítottuk el. Ezt követte az egy perces 1040 K-es fűtés, amely a kisimult nagy Rh teraszok kialakulását biztosította. A mintatisztítás hatékonyságát AES vizsgálatokkal követtük nyomon, illetve szükség esetén megismételtük a mintatisztítás egyes lépéseit.

A tanulmányozni kívánt fémek párologtatását egy erre a célra tervezett, négyállású PVD forrással (Oxford Applied Research terméke) hajtottuk végre, amely négy különböző fém fizikai gőz-elpárologtatására képes. A nagytisztaságú fémeket (99,95%) egy szénből készített mintatartó tégelyben helyeztük (alacsonyabb olvadáspontú fémek esetében), vagy fémrúd formájában fogattuk be a megfelelő pozícióba a párologtató készülékben. Ennek segítségével akár négyféle fémből álló klasztereket vagyunk képesek párologtatni szabályozott módon  $0,1 - 50 \text{ \AA} \text{ perc}^{-1}$  párologtatási sebességgel. Az eljárás során a fém rudat vagy a tároló tégelyt nagyfeszültségen tartjuk és a közeli filamentből elektronokkal történő bombázás hatására érjük el a párologtatáshoz szükséges hőmérsékletet. Más szóval, elektronokkal bombázzuk a fém felületét (célterület), mely hatására atomok és atomcsoportok szakadnak ki annak felületéből, így porlasztással juttatjuk gázfázisba, mely a kívánt hordozó felületén újra szilárd fázisba kerül, így alakítva ki a felületi fémréteget. A párologtató teljesítményét és a tapasztalható ionáramot állandó (32 W, 8 nA) értéken tartva a felületre párologtatott fém mennyisége a párologtatási idő változtatásával kalibrálható, illetve szabályozható.

Az AES spektrumokat Staib Instruments gyártmányú DESA 100 típusú spektrométerrel vettük fel. Az elektronágyút 1,45 A filament-árammal és 3,0 kV gyorsítófeszültséggel

használtuk. Az AES mérésekkel információt kaptunk az argon-ionbombázás után a felületen maradt részecskék és egyéb szennyeződések mennyiségéről.

A HREELS méréseket egy LK ELS3000 típusú készülékkel végeztük, amelynek szokásos felbontása  $\sim 20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ . Az alkalmazott primer elektronnyaláb energiája 6,5 eV volt, az elasztikus csúcs intenzitása pedig a minta állapotától és az adszorbeált anyagféleségektől függően  $10^3\text{-}10^5$  tartományba esett. Az elasztikus csúcsot a mintáról a detektorba érkező, olyan elektronokhoz köthetjük, amelyek rugalmasan ütköztek a minta felületével. Ez tipikusan a legintenzívebb csúcs a spektrumok elején, ehhez viszonyítjuk (erre normáljuk) a többi csúcsot, amikor több különböző mérés eredményeit hasonlítjuk össze (spektrumsorozatok esetében).

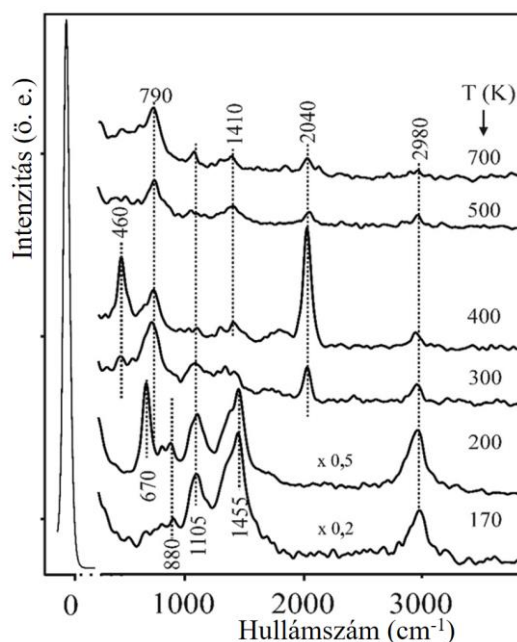
Az alkalmazott gázok tisztaságának ellenőrzésére és háttérgáz analízisre (*residual gas analysis*) Balzers Prisma QMS200 tömegspektrométert használtunk, illetve visszacsatolásos rendszerben  $4\text{ K s}^{-1}$  lineáris fűtési sebességet alkalmaztunk a hőmérséklet programozott deszorpciós görbék felvételéhez.

## **5. Kísérleti eredmények bemutatása és értékelése**

### **5.1 Az etanol eredményei tiszta és módosított Rh egykristályon**

#### **5.1.1 Etanol tiszta Rh(111) felületen**

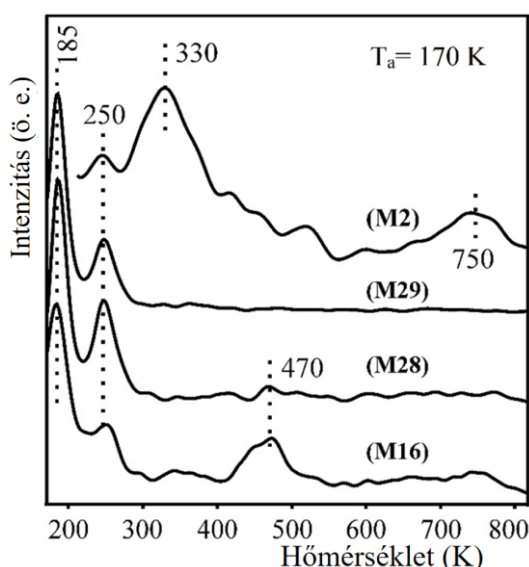
Kutatómunkánk első lépéseként az etanol adszorpcióját követtük tiszta ródium egykristályon. Így lehetőségünk nyílt az irodalom nyitott kérdéseire választ találni, illetve alapot szolgáltatni további méréseink számára. Az etanol adszorpciója tiszta Rh(111) felületen már más kutatócsoport által is vizsgált [121], a téma irodalmában számos kiváló dolgozat látott napvilágot [119,120]. Mindazonáltal, a Houtman és munkatársai által vázolt két utas disszociációs mechanizmus (*two way dissociation*) arra sarkalt bennünket, hogy ez legyen munkánk kezdő lépése. Kísérletünkben  $\sim 4\text{ L}$  etanolt adszorbeáltattunk a ródium egykristály felületre 170 K-en és követtük a fűtés hatását HREEL spektrumokon (14. ábra).



14. ábra Tiszta Rh(111) felületen, 170 K-en adszorbeált etanol (~4 L) HREEL spektrumai, felfűtési sorozat

Az irodalmi adatok szerint már 1,1 L expozíció is elegendő a telítési borítottság eléréséhez, így vizsgálataink alkalmával ezt biztosan elértük [121]. A HREEL spektrumok felvételénél a mintát minden egyes termikus kezelés után a kezdeti 170 K hőmérsékletre hűtöttük vissza, tulajdonképpen rögzítettük az adott állapotot a soron következő mérés elvégzése előtt. Az ábrán látható, hogy a spektrumok a várt értékeket adják vissza, jól megfelelnek a molekuláris etanolhoz rendelhető HREEL csúcsoknak ( $880\text{ cm}^{-1}$ ,  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ). Barteau és munkatársai eredményeihez hasonlóan, a hőmérséklet emelésének hatására mi is megfigyeltük az etanolhoz tartozó csúcsok intenzitásának kezdeti csökkenését, ami a gyengén kötött (fizisorbeált, kondenzált fázis) etanol deszorpciójához köthető. A hőmérséklet növelésével, 200 K felett a következő veszteségi csúcsokat azonosítottuk:  $670$ ,  $1105$ ,  $1195$ ,  $1340$ ,  $1410$ ,  $2890$  és  $2980\text{ cm}^{-1}$ , ezek az  $\eta^2\text{-(O,C)-CH}_3\text{CHO}$  acetaldehidhez rendelhetők. Ezzel párhuzamosan megjelentek a spektrumon adszorbeált szén-monoxidhoz rendelhető csúcsok is ( $460\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{M-CO})$ ,  $2040\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$ ) 300 K hőmérsékletet megközelítve. A hőmérséklet további emelésének hatására 400 K-en még intenzívebbé váltak ezek a csúcsok, emellett a CH vegyértékrezgéshez rendelhető csúcsintenzitások ( $2980\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})$ ) drasztikusan csökkentek. Ez jelzi, hogy a tiszta ródium egykristály felületén az etanol disszociációja teljes, esetünkben ez a 450-500 K közötti hőmérséklettartományban zajlott. Az irodalmi eredményekhez illeszkedve, megfigyeltük a C-C kötés hasadását, CO és  $\text{H}_2$  deszorpcióját

a tiszta Rh(111) felületről az etanol adszorpcióját követően. Továbbá, kis mennyiségű CH<sub>4</sub> deszorpcióját is észleltük TPD méréseink során (melyeket a következőkben részletezek), ami feltehetően az  $\eta^2$ -acetaldehid képződéséhez rendelhető. Arra kerestük a választ, hogy a reakcióút, amely e termékekhez vezet, tartalmazza-e a CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>a</sub> (*oxometallacycle*) felületi intermediert vagy nem. A detektálást nehezíti, hogy képződését követően, tulajdonképpen azonnal elbomlik, más szóval rövid élettartamú a köztitermék. Figyelemre méltó, hogy szobahőmérsékleten a Pt(111) egykristályhoz hasonló módon a Rh(111) egykristály ugyancsak remek C-C kötés hasító katalizátorként viselkedik [130]. A TPD méréseink során a HREELS vizsgálatoknál alkalmazott technikával megegyező módon adszorbeáltunk etanolt tiszta Rh(111) felületre. Minden esetben alkalmaztunk háttérkorrekciót, vagyis a méréseket két alkalommal végeztük el ugyanazokkal a beállításokkal, de egy, a tömegspektrométertől távolabbi mintapozícióban. Méréseink során, egy időben legfeljebb nyolc tömegszámot tudtunk követni a feltételezett bomlási termékek és az esetleges szennyezők figyelembevételével. Így a lehetséges reakciómechanizmusok alapján kijelöltük a követni kívánt várható termékeket a reakcióban. A lenti ábrán ezek közül 4 tömegszámnak (M2, M16, M28, M29) megfelelő TPD görbe látható a 15. ábrán.



15. ábra A tiszta Rh (111) felületről felvett TPD görbék ~4 L etanol 170 K-en történő expozícióját követően, M2, M16, M28 és M29 tömegszámokat regisztrálva

A görbéket figyelve látható 185 K-nél egy deszorpciós maximum, ami a fűtést követően, a monoréteghez feleslegben adott, multiréteggént megkötődött etanol deszorpciójához

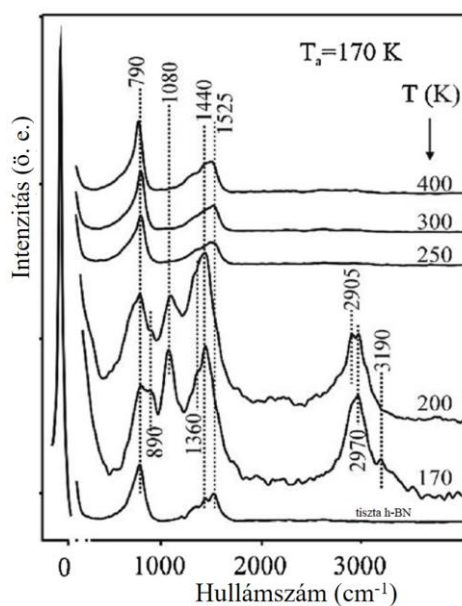
köthető. A 250 K hőmérsékletnél található deszorpciós csúcs szintén a molekuláris etanol deszorpcióhoz köthető (erősebben kötött vagy rekombinációból származó), amely jó összhangban van a HREEL spektrumokkal, mivel ugyanebben a hőmérséklettartományban csökkentek az etanolhoz köthető csúcsok intenzitásai, azaz HREELS technikával mért eredményeink jó egyezést mutatnak a hőmérséklet-programozott deszorpciós vizsgálatok során kapott adatokkal. A kemisorbeált mennyiség ~58%-a molekuláris deszorpciót szenved 210 K hőmérséklettől kezdődően egészen 500 K hőmérsékletig, amelyet a 15. ábrán látható hosszú, elnyúló csúcs jelez a hidrogén (M2) TPD görbájén, a maradék etanol disszociál. A hidrogénhez köthető csúcs, 330 K-nél található, amely a hőmérséklet növelésével lecsengést mutat. A hőmérséklet további növelésének hatására felfedezhető 470 K-nél egy csúcs, ami a szén-monoxid deszorpcióhoz rendelhető és ezzel párhuzamosan a HREEL spektrumokon is látszik, hogy 500 K elérésével csökkentek a hozzá tartozó CO csúcsok intenzitásai.

A HREELS és a TPD eredményei tükrözik, hogy az etanol fő disszociációs termékei Rh(111) felületen szén-monoxid és hidrogén. További termékek után kutatva a módszer érzékenységének határain belül nem regisztráltunk más termékeket. Szénlerakódás szennyeződése csupán kis mértékben volt megfigyelhető.

### **5.1.2 Etanol h-BN/Rh(111) felületen**

Ha a tiszta Rh(111) felületet monoréteg vastagságú h-BN réteggel fedjük, számottevően megváltoznak az etanol adszorpciós tulajdonságai a felületen. Ródium egykristály felületen létrehozott bór-nitrid nanohálón is figyelemmel kísértük az etanol adszorpciós sajátosságait HREELS módszerrel (16. ábra). Az etanol expozíciója az előző kísérleteknél leírtakkal megegyező módon és körülmények között történt.





16. ábra h-BN/Rh(111) felületen 170 K hőmérsékleten adszorbeált etanol (~4 L)  
HREEL spektrumai különböző hőmérsékleteken

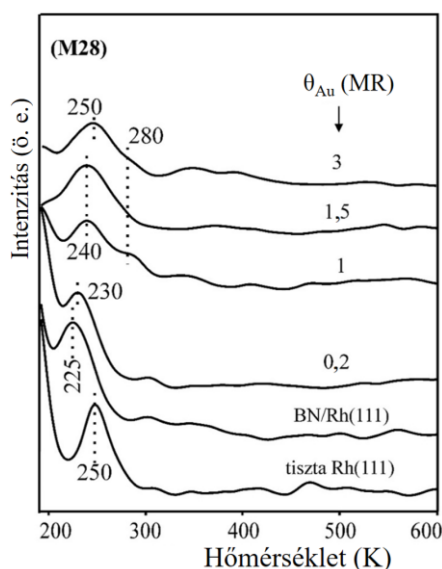
Megjelentek az etanolhoz rendelhető csúcsok ( $790\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$ ), amelyeken nem volt megfigyelhető jelentős változás a minta 200 K-re történő fűtéséig. Ugyanakkor 250 K-re hevítve a réteget, az összes etanolhoz köthető csúcs eltűnt és további hőmérséklet emelés során sem figyeltünk meg más termékeket. Ezek alapján, az etanol fiziszorpció útján, gyenge másodlagos kötéseket kialakítva kapcsolódik a bór-nitrid réteghez. A h-BN HREEL spektrumait értékelve kiderül, hogy a  $790\text{ cm}^{-1}$  helyen lévő csúcs a síktól eltérő (*out-of-plane*) polarizációval rendelkező transzverzális optikai (TO) fononhoz rendelhető, az  $1350\text{ cm}^{-1}$  és  $1510\text{ cm}^{-1}$  helyeken lévő csúcsok közül az előbbi a síkban (*in-plane*) polarizált transzverzális optikai fonon rezgéshez tartozik, utóbbi a szintén síkban (*in-plane*) polarizált longitudinális optikai (LO) fonon rezgéshez tartozik [71]. Az etanol erre a 2D monorétegre kis adszorpció affinitást mutat, a detektált csúcsok pedig jellemzően a molekuláris etanolhoz tartoznak. Tapasztalat szerint 250 K mintahőmérséklet elérése előtt az etanol molekuláris formában, disszociáció nélkül deszorbeálódik a felületről.

Ezek alapján kijelenthető, hogy a h-BN réteg a kimutatási határig inert az etanol disszociációja felé, illetve az is, hogy a h-BN gátolja az etanol kemiszorpcióját a fém szubsztráton, nevezetesen elfedi az alkalmas kötőhelyeket.

### 5.1.3 Etanol Au/h-BN/Rh(111) felületen

Célkitűzéseink mentén haladva, a továbbiakban az etanol adszorpciós viselkedését vizsgáltuk különböző mennyiségű arannyal dekorált bór-nitrid nanoháló felületén. Egyfelől arra voltunk kíváncsiak, hogyan befolyásolja a felületen lévő arany az etanol adszorpcióját, másfelől arra, hogy milyen hatással lesz a disszociációjára.

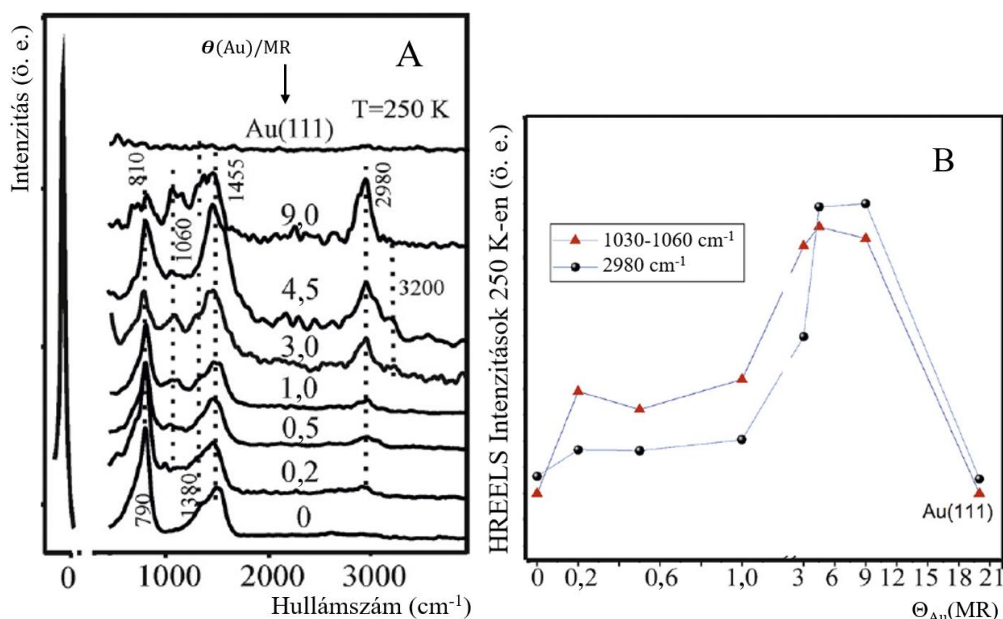
A tiszta egykristály felületen alkalmazott eljáráshoz hasonló módon TPD vizsgálatokat végeztünk, az arany borítottság ( $\theta_{Au}$ ) függvényében követtük az etanol deszorpcióját a minta felületéről. Fontos megjegyezni, hogy amikor tiszta Rh(111) egykristályra választunk le aranyat PVD módszerrel, akkor jól definiált felülettel dolgozunk, ahol meg tudjuk határozni a monoréteges (1 MR) borítottságot (amikor az elfoglalt kötőhelyek számának és az összes kötőhelyek számának hányadosa 1). Ezzel szemben, amikor h-BN/Rh(111) felületre választunk le aranyat (vagy más fémet), akkor egy rendkívül korrugált felületű mintával dolgozunk, ahol nem lehet egyértelműen meghatározni az egy monoréteges borítottságot. E szituáció feloldására a következő módszert alkalmazzuk, minden esetben, amikor a bór-nitrid nanohálóra fedett mintára adunk aranyat, akkor a tiszta Rh(111) felületen meghatározott borítottság értékeket használjuk. Vagyis, ha h-BN/Rh(111) mintára 0,5 MR arany leválasztása történik, akkor azt a mennyiségű aranyat adtuk a h-BN/Rh(111) rendszerre, amely használatával tiszta Rh(111) mintán 0,5 MR borítottságot tudunk elérni. A 17. ábra mutatja az etanol (M28) TPD görbéit különböző arany borítottságok mellett.



17. ábra Az etanol (M28) TPD görbéi különböző arany borítottságok esetén, illetve az összehasonlító aranymentes felületeken

A gyengén kötött, fizisorbeált etanol jelen esetben is már alacsony hőmérsékleten (~185 K) deszorbeálódott. Azonban megfigyelhető, hogy a molekulárisan kötött etanol deszorpciójához tartozó csúcsok egyfajta eltolódást szenvednek a különböző felületi állapotok hatására. A tiszta Rh(111) felületén már az előzőekben tárgyaltak szerint 250 K-en jelenik meg a deszorpció maximum, viszont a bór-nitrid nanohálón ez a maximum eltolódik 225 K-re és az intenzitása is kissé csökken, vagyis az etanol stabilitása csökkent az inert hordozó felületén. Nem meglepő ez a felismerés, ha figyelembe vesszük a molekula és a bór-nitrid nanoháló közötti csekély mértékű kölcsönhatást. Ez összhangban van a HREELS technikával mért eredményekkel, illetve ezt a gyenge kölcsönhatást sűrűségfunkcionál-elméleti (DFT) számítások is alátámasztják [140].

Ezen a felületen növelve az arany borítottságot, azt a változást tapasztaltuk, hogy a deszorpció maximum a nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el, illetve 3 MR borítottságot elérve visszatér a tiszta állapothoz hasonló kezdeti értékre (250 K), ezt szemlélteti a 17. ábra. Továbbá, ~280 K hőmérsékletnél egy váll jelent meg a csúcs mellett. Habár a csúcsmaximum 250-280 K környékén található, a TPD görbék alapján az is megfigyelhető, hogy a deszorpció széles, elnyújtott hőmérsékleti tartomány alatt játszódik le. A TPD mérésekből származó tapasztalataink szerint 300 K hőmérsékleten az etanol multiréteg deszorpciója teljes, így azon a hőmérsékleten összehasonlíthatóvá válik a minta felületén kemisorpcióval kötött réteg mennyisége és állapota HREELS mérési módszerrel. Ezt rögzíti a 18. ábra, amely jó egyezést mutat a TPD eredményekkel.



18. ábra A különböző Au borítottságoknál felvett HREEL spektrumok 250 K hőmérsékleten az Au/h-BN/Rh(111) mintáról ~4 L etanol adszorpcióját követően (A), illetve a két karakterisztikus csúcs (1030 és 2980 cm<sup>-1</sup>) intenzitásának változása az Au borítottság függvényében (B)

A TPD görbéken 300 K fölött nem, vagy csak nagyon kismértékű etanol deszorpció figyelhető meg, amely az általunk használt módszer kimutatási határán kívül esik. Ugyanakkor a HREEL spektrumokon domináló h-BN fonon módusai (800, 1400-1500 cm<sup>-1</sup>) mellett mégis megtaláljuk a  $\nu(\text{CCO})$  és  $\nu(\text{C-H})$  rezgéseknek megfelelő módusokat 1030 és 2950 cm<sup>-1</sup> hullámszám értékeknél, amelyek az etanol molekulához köthető, a felületen kötött etoxi-csoport (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) nyomai, az arannyal dekorált h-BN nanohálón.

Ahogy korábban említettem, nem találtunk etanol adszorpcióra utaló nyomokat a tiszta h-BN felületén 200 K-nél magasabb hőmérsékleten. Viszont ha tovább növeljük a felületi arany mennyiségét, egyre nagyobb mértékű az etanol hozzájárulása az imént említett csúcsokhoz. Továbbá, 4,5 MR arany borítottság felett, a h-BN módusokhoz tartozó csúcsok elveszítik domináns jellegüket, feltehetően azért, mert teljes mértékben befedték a nanohálót és az arany jelentősen csökkenti a fononrezgések detektálhatóságát. A legnagyobb arany borítottság és ezzel egyidőben a hibahely mentes fém katalitikus hatásának szemléltetéséhez fontos adalék kutatócsoportunk korábbi mérése, mely szerint a tiszta Au(111) egykristály felületéről az etanol intakt deszorbeálódik 180 K hőmérsékletig.

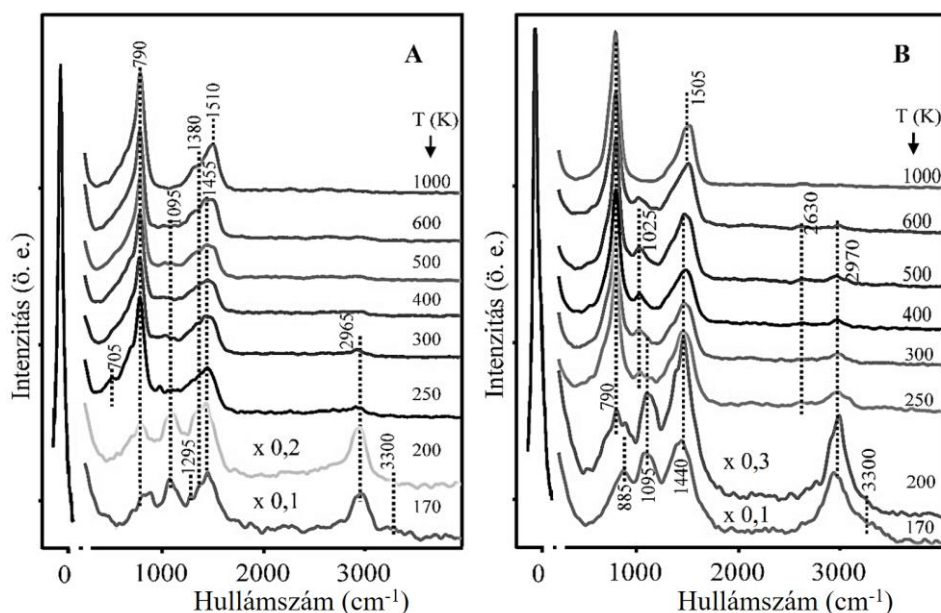
A változások gördülékenyebb követhetősége érdekében a 18.B ábra szemlélteti az előbb említett a  $\nu(\text{CCO})$  és  $\nu(\text{C-H})$  rezgésekhez tartozó csúcsintenzitások nagyságát az felületi arany borítottság függvényében. A nanoklaszterek részletes leírásáról a kutatócsoport egy másik közleményében található további információ [63]. Növekvő trendet figyelhetünk meg, az arany nanoklaszterek növekedésével, a normalizált csúcsintenzitások is nőnek. Azonban, az aktív centrumok (alacsonyan koordinált atomok, amelyek közelében kis számú szomszédos Au atom foglal helyet, tipikusan lépcsők élei, adatomok), vagyis a szelektív kötőhelyek, nagy számának hiánya szignifikáns csökkenést eredményez az etanol stabilitásában az Au(111) egykristály felületén. Lépcsőzetesen adagoltunk aranyat a minta felületére, így fokozatosan töltöttük fel a pórusokat, illetve a wire régiókat is befedtük. Várakozásunk szerint létezik egy kiemelt arany borítottság, ahol az etanol stabilitásának maximuma van 250 K hőmérsékleten. Azonban, nem akadtunk ilyen prominens etanol stabilitás nyomára ezen a hőmérsékleten.

Mindazonáltal, megfigyelhetünk egy *platót* 0,2 és 1 MR arany között, ahol a csúcsintenzitás változásának mértéke kicsiny. Arany növesztése szobahőmérsékleten, h-BN nanohálón, háromdimenziós arany réteg kialakulásához vezet, ugyanakkor kis borítottságnál, ~0,2 MR Au esetén 2D nanorészecskék képződnek, elsősorban a h-BN pórusaiban [141]. Az irányított, tulajdonképpen kényszerített, Volmer-Weber növekedési mód határt szab a pórusokban elérhető arany adszorpciós helyek számának. Továbbá, 250 K hőmérsékleten kizárólag a stabilizált etanol molekulák tudnak deszorpció nélkül a felületen maradni, melyeknek szükségük van alacsonyan koordinált helyekre, amelyek leginkább az arany klaszterek élein, csúcsain helyet foglaló atomok vagy az Au/h-BN határfelületen elhelyezkedő atomok. Ez az egyik lehetséges magyarázata annak, miért nem növekednek az etanolhoz tartozó normalizált csúcsintenzitások 1 MR Au borítottság alatt. A méreteloszlás változatos 1 MR Au borítottság esetén, nemcsak a részecskék átmérője, de a magassága tág határok között mozog (STM eredmények alapján) [63]. A legmagasabb klaszterek akár 4-5 atomi réteg magasak is lehetnek, az átmérőjük pedig elérheti a 4-5 nm hosszúságot. A borítottságot növelve a trend folytatódik, 3,2 MR arany borítottságnál a legnagyobb nanorészecskék 8-9 atomi réteg magasak, átmérőjük 6-7 nm és a részecskék sűrűsége  $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Mindazonáltal, 1 MR feletti borítottságra, igaz, hogy tovább nő a stabilizált etanol mennyisége, egészen 6 MR borítottságig, ahol telítésbe hajlik a HREELS intenzitás-borítottság görbe (18.B ábra). Ennél is nagyobb arany borítottságoknál a h-BN/Au határfelületi centrumhelyek száma változatlan, ugyanis

konstans 3D növekedési módot tapasztalunk, a határfelületi atomok száma nem nő lényegesen, sőt a növekvő klaszterek átfedése csökkenti is azt [63].

Kimutattuk, hogy kis mennyiségű arany ( $\sim 0,2$  MR) a h-BN/Rh(111) felületen képes megnövelni az etanol adszorpciós stabilitását, az arany borítottság növelésével az etanol stabilizációja történik a felületen. Az említett összehasonlító kísérletben, Au(111) egykristály felületen, csak kis számban, a hibahelyeknél fordulnak elő alacsonyan koordinált arany atomok, klaszterek, amelyek elősegíthetnék az etanol adszorpcióját szobahőmérsékleten. Így ennek a felületnek az aktivitása drasztikusan csökken, a tiszta h-BN-en tapasztalt mértékig. Ezek után arra keressük a választ, hogyan befolyásolja az arany az etanol bomlását, reakcióútjait.

Tapasztalat szerint a h-BN/Rh(111) rendszeren intakt, molekuláris deszorpcióval kell számolnunk, ugyanis ródiumon és más nemes fémeken is a C-C kötés hasadása csak 200 K felett játszódik le [142]. A felületi intermedierek azonosításához és a dehidrogénezési reakció feltérképezéséhez HREELS méréseket végeztünk. A 19. ábrán láthatóak az Au/h-BN/Rh(111) rendszerről készített HREELS felfűtési sorozatok, amelyeket 0,2 MR (A) és 0,5 MR (B) arany borítottságoknál vettünk fel,  $\sim 4$  L etanol expozíciót követően.



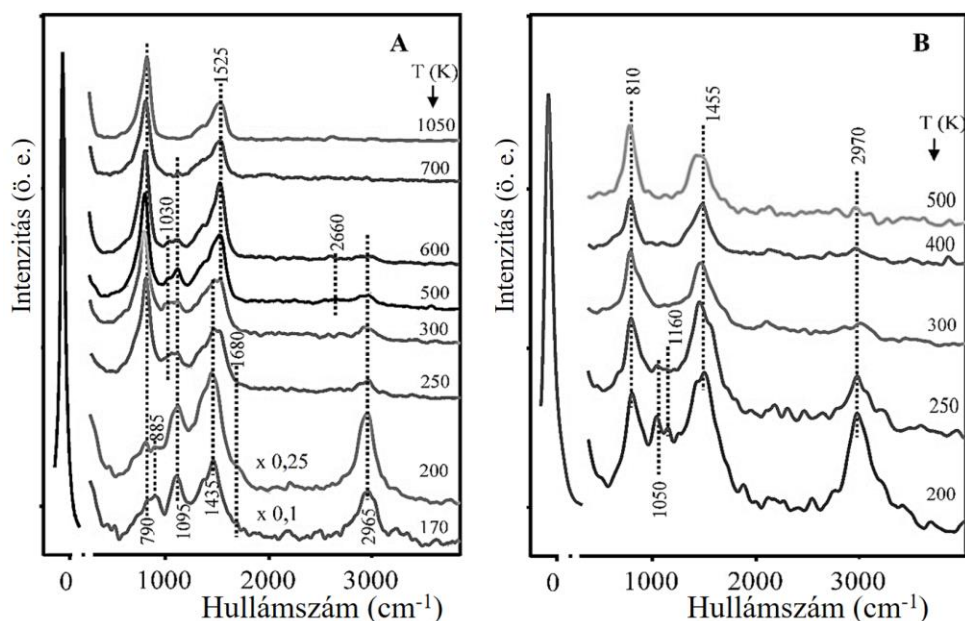
19. ábra 0,2 MR (A) és 0,5 MR (B) arany borítottság mellett felvett HREEL spektrumok, 170 K-es etanol adszorpciót követően különböző hőmérsékleteken Au/h-BN/Rh(111) felületen

A mintánkat az előző kísérletekhez hasonlóan preparáltuk és alakítottuk ki rajta a bór-nitrid réteget. A tiszta felülethez mérten először 0,2 MR aranyat párologtattunk a szubsztrátra. Természetesen a h-BN rétegen adszorbeált arany nanorészecskék eltérő sajátságokat mutatnak, tiszta ródiom egykristályon tapasztaltaktól, hiszen a korábbiakban említettük, hogy nem egy rétegben fedik le a bór-nitrid egész felületét, hanem nagy szelektivitással a pórusokban dúsulnak fel. Ennek megfelelően az így kialakított rétegre a korábbi kísérleteknek megfelelő ~4 L etanolt adszorbeáltattunk, ami elegendő a telítési borítottság eléréséhez.

Megfigyelhető, hogy az adszorpciót követően, 170 K hőmérsékleten az etanolra jellemző gázfázisú infravörös spektrumhoz hasonló értékek jelentkeztek. Megközelítőleg a  $3300\text{ cm}^{-1}$  értéknél feltűnt egy váll, amely megerősíti, hogy molekulárisan kötődött meg az etanol a felületen, hiszen ez az O-H kötésre jellemző ( $\nu(\text{OH})$ ). Fűtve a mintát a csúcsok pozíciója lényegében nem változott, viszont az imént említett csúcs intenzitása kissé csökkent, vélhetőleg a gyengén kötött fizisorbeált etanol deszorpciójának köszönhetően. Korábbi méréseinknél megállapítottuk, hogy a tiszta bór-nitriden megkötődött etanol esetén a réteget 250 K-re fűtve teljesen eltűntek az etanolhoz köthető csúcsok és csak a bór-nitridre jellemző veszteségek maradtak. Jelen esetben észlelhető már kis arany borítottságnál (0,2 MR), 250 K és 300 K hőmérsékletű kezelés után is  $1095\text{ cm}^{-1}$  és  $2965\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél jelentkező csúcsok, melyek az etanol kismértékű stabilizálására utalnak a felületen lévő arany által. A 19.B ábrán (0,5 MR) látható megnövelt arany borítottság (0,5 MR) estén tapasztalt változás. Itt még fokozottabban érzékelhető ez a hatás, mivel egészen 600 K hőmérsékletig megmutatkoznak az előbb említett csúcsok azzal a különbséggel, hogy az  $1095\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő csúcs  $1025\text{ cm}^{-1}$  értékre tolódott, ami arra utal, hogy az etanol disszociált a felületen, feltehetően etoxira és hidrogénre. Ezzel egy időben a  $2970\text{ cm}^{-1}$  értéknél megjelenő aszimmetrikus CH vegyértékrezgésekhez tartozó csúcs mellett  $\sim 2630\text{--}2660\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél egy kiszélesedő váll figyelhető meg ( $\nu(\text{B-H})$ ). Ez arra enged következtetni, hogy a leszakadó hidrogén a szomszédos bór atomra vándorolt.

Kutatócsoportunkban elvégzett sűrűségfunkcionál-elméleti (DFT) számítások eredményei is alátámasztják ezt [140]. A DFT számítások szerint is van hajtóerő a hidrogén diffúziójához a felületen, az energetikailag legkedvezőbb pozíció a rendszerben a hidrogén atom számára egy az Au atomhoz közeli B atomon található, az Au/h-BN határfelület közelében. Növelve a felületi arany mennyiségét az előbbieken bemutatott stabilizáló hatás szintén megfigyelhető (20. ábra).





20. ábra 1 MR (A) és 4,5 MR (B) arany borítottság esetén felvett HREEL spektrumok, 170 K-es etanol adszorpciót követően, különböző hőmérsékleteken, Au/h-BN/Rh(111) felületen

Csupán kisebb változásokat észleltünk 1 MR arany borítottság esetén. Ezek alapján a 0,2 és 0,5 MR borítottságokhoz képest, egy új csúcs jelent meg a 200 K hőmérséklethez tartozó spektrumokon  $1680\text{ cm}^{-1}$  értéknél, egészen 300 K hőmérsékletig, illetve az  $1095\text{ cm}^{-1}$  értékhez tartozó csúcs intenzívebbé vált az  $1025\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál lévőhöz képest. Ezek a jelenségek az etanol felületi viselkedésének változására utalnak. Körülbelül 4,5 MR borítottságnál már elértük azt az állapotot, amikor már a bór-nitridhez tartozó csúcsok nem láthatóak a spektrumon. Ilyen mennyiségű párologtatás után ismét csökkent az etanol stabilitása, mivel 400 K-en még megfigyelhető kis mértékben a  $2970\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcs, de az  $1025$  és  $1095\text{ cm}^{-1}$  értékeknél nem, vagy csak alig detektálható mértékben.

Összegezve, ez arra utal, hogy a bór-nitrid felülethez képest az arany borítottság növelésével kezdetben az etanol stabilizációja történik egészen 600 K hőmérsékletig, amely etoxira és hidrogénre disszociált. Ellenben ez a hatás az arany párologtatás jelentős növelésével (a teljes h-BN réteg befedésével) már nem meghatározó. Az 1 MR borítottság esetén megjelenő  $1100$  és  $1680\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcsok adszorbeált acetaldehidre utalhatnak, azonban ezen és az etoxi felületi csoporton kívül más felületi köztitermékre utaló jeleket nem azonosítottunk a spektrumokon. Az 1. táblázat foglalja össze az általunk azonosított rezgési módusokat és hasonlítja az irodalomban található adatokhoz. A spektrumokon



megjelenő csúcsok kis intenzitásúak, köszönhetően a felületi közttermékek kis koncentrációjának, továbbá a h-BN fonon csúcsai a 800 és 1600 cm<sup>-1</sup> körüli tartományokban ellehetetlenítik abban a régióban a várható hozzájárulások azonosítását.

1. táblázat Az etanolra és a felületen képződő lehetséges termékekre jellemző vibrációs sávok és a hozzájuk tartozó hullámszám értékek cm<sup>-1</sup> mértékegységben megadva

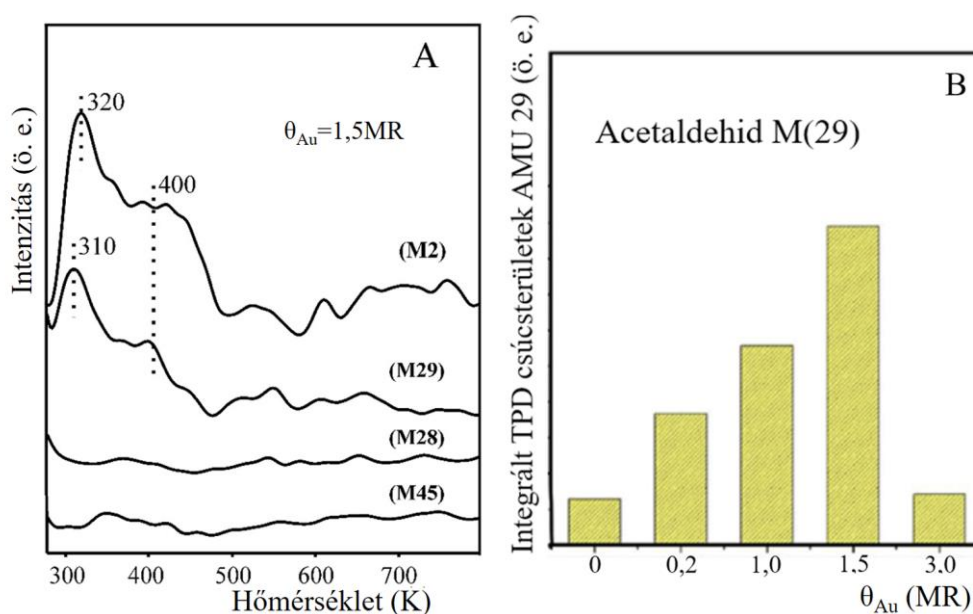
Rezgési mód	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH IR gáz fázis[143]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Rh(111) [121]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Rh(111) 170 K jelen munka	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>a</sub> Rh(111) [121]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O Au/h- BN/Rh(111) 250 K jelen munka	CH <sub>3</sub> CHO Pt(111) [144]
v(OH)	3676	3270	~3300			
v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )	2989	2990	2980	2990	2965	2984
v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	2943					
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2900					
v(CO)						1667
δ(CH <sub>2</sub> )	1490	1490		1405		
δ <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )	1452		1455		1435	1430
δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1394	1380	1380	1390	1375	
δ(CH)						1365
δ(OH)	1241					
v(CO)	1089	1070	1105	1070	1095	
v <sub>a</sub> (CCO)						
ρ(CH <sub>3</sub> )	1033				1030	1130
v(CC)						
v(CC)	885	890	880	880	885	913
v <sub>s</sub> (CCO)						
ρ(CH <sub>3</sub> )						
γ(CH <sub>2</sub> )	801					
γ(OH)		815				
δ(CCO)	419	480		510		607
γ(M-C)						550

Fontos megfigyelés, hogy az etanol bomlása során sem a tiszta h-BN/Rh(111), sem az arannyal módosított h-BN/Rh(111) minta felületén nem keletkezik CO, nem találtunk felületi szén-monoxid képződésére, jelenlétére utaló bármilyen jelet. Továbbá a tiszta Rh(111) egykristály felületen tapasztaltakkal ellentétben, nem találtunk szén-szén kötés hasítására utaló nyomot. A C-C kötés hasítása nem történik meg arannyal módosított h-BN felületen.

A HREELS eredményekből következtetve, logikusnak találtuk deszorpciós termékek után kutatni TPD módszerrel. A korábbi, az etanol stabilitását vizsgáló TPD mérések eredményeit bemutató ábrákon nem láttunk magasabb hőmérsékleten etanol deszorpciót, viszont a HREEL spektrumokon 400-500 K hőmérséklet tartományban különböző anyagfélésegekhez tartozó veszteségi csúcsok jelentek meg. Ez szintén arra utal, hogy a

deszorbeálódó anyagok között találunk további termékeket. A megismert irodalmak és az 1 MR Au borítottságú spektrumokon megfigyelt extra csúcsok alapján azt gyanítottuk, hogy az egyik ilyen termék lehet az acetaldehid.

A következőkben azt próbáltuk megvizsgálni, hogy 1,5 MR arany borítottság esetén, milyen egyéb termékek képződését tapasztalhatjuk, különböző tömegszámokat követve a hőmérséklet-programozott deszorpció során (21. ábra). Ilyen módon kutattunk többek között hidrogén, acetaldehid, szén-monoxid és etanol deszorpciójára is, melynek eredményeit a következő ábra mutatja be.



21. ábra 1,5 MR arany borítottság esetén különböző tömegszámoknál detektált termékek deszorpciói ~4 L etanol 170 K-es adszorpcióját követően (A), Au/h-BN/Rh(111) felületen és (B) különböző arany borítottság esetén (M29) tömegszámmal rögzített TPD görbék csúcs alatti területei ~4 L etanol 170 K-es adszorpcióját követően

Noha az etanol és szén-monoxid deszorpcióját nem tapasztaltuk, az (M29) és (M2) tömegszámoknál két közel szimultán futó TPD görbét figyeltünk meg 320 K körüli csúcsmaximummal (21.A ábra). Ez egy, az Au nanorészecskék által segített dehidrogénezési reakcióra enged következtetni. Ez alapján 1,5 MR borítottság esetén az etanol molekuláris deszorpciója mellett a molekulák egy jelentős hányada elbomlik, így acetaldehid és molekuláris hidrogén deszorpció termékek formájában távozik a felületről.

Érdemes megjegyezni, hogy az eredmények szerint, egy kitüntettet arany borítottság tartományt kell alkalmazni ahhoz, hogy lejátszódjon az etanol transzformációja

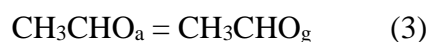
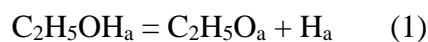
acetaldehidre és hidrogénre. Ha túl kevés vagy túl nagy a felületi arany mennyisége, akkor elveszítjük az Au nanorészecskék értékes katalitikus hatását. Más szóval, a detektált acetaldehid mennyisége függ a felületi arany borítottságtól. Az egyik lehetséges magyarázat erre a borítottság függő reakcióra, az él, illetve sarok atomok számával függ össze. Az aktív helyek száma, melyek az alacsonyan koordinált él és sarok fématomok lesznek h-BN/Au határfelületen, szorosan függ a borítottságtól. Így számuk 1-2 MR borítottság esetén a legkedvezőbb.

Ezt követően vizsgáltuk az acetaldehid mennyiségét egy kiválasztott (M29) tömegszámot követve az arany borítottság függvényében (21.B ábra). Jól látható, hogy a tiszta felületen és a bór-nitriddel borított felületen, az irodalmi értékekkel összhangban, nem figyelhető meg acetaldehid deszorpció, viszont a nagyobb arany borítottságoknál acetaldehid deszorpciót analizáltunk (~300 K). Jóval nagyobb arany borítottságot (3 MR) alkalmazva ismét eltűnt a TPD görbéről az acetaldehidre jellemző csúcs. Ezzel megerősítést nyert a HREEL spektrumokon megfigyelt kisebb aktivitás nagyobb arany borítottságoknál, mikor is feltehetően az arany klaszterek mérete jelentősen megnő és a h-BN film tekintélyes hányadát arany fedi.

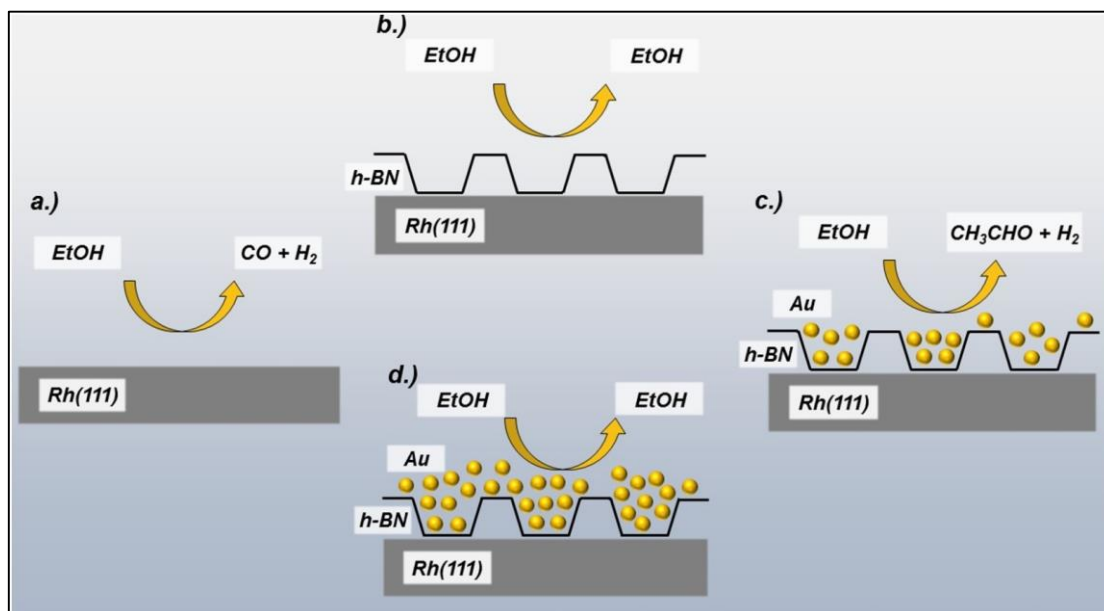
Ezzel összhangban a kutatócsoportunk XPS mérésekkel igazolta, hogy kis borítottságoknál az arany kötési energiái a tömbi fázistól (84,0 eV) eltérő (83,55 eV) értéket mutattak, hasonlóan a Rh(111) felületre monoréteges borítottságban felvitt aranyhoz [63]. Mindkét esetben a kialakuló klaszterek mérete és az arany atomok kisebb koordináltsága (alacsonyan koordinált Au atomok nagy száma) okozhatja a tapasztalt kötési energia csökkenését. A néhány nanométeres nagyságú arany nanoklaszterek így aktív katalizátorai lehetnek az etanol oxidációjának. Az irodalomban találtunk arra utaló eredményeket [145], melyek szerint a kisméretű arany klasztereken töltéstöbblet alakulhat ki, tulajdonképpen parciális negatív töltésű arany nanorészecskéket eredményezve. Vagyis, nem elhanyagolhatóan kismértékű töltésátviteli folyamatokkal is számolnunk kell. A hordozó Rh(111) egykristály irányából elektronok vándorolnak az Au atomok üres d pályáira, parciálisan negatív töltésű részecskéket létrehozva.

További termékek deszorpcióját (szén-monoxid, metán, víz) nem regisztráltuk méréseink során. Tiszta ródium egykristály felületén az etoxi felületi forma kialakulását követően van lehetőség a C-C kötés szakadására és CO képződésére, ezzel szemben a h-BN felületén, illetve Au/h-BN felületen erre utaló bizonyítékot nem találtunk. A reakció megáll az első oxidációs lépésnél és az arany nanorészecskékre jellemző módon acetaldehid és hidrogén keletkezik [122]. Ebből logikusan következik, hogy a h-BN

kiváló inert templátként működik, egyfelől jelentősen csökkenti a hordozó Rh(111) egykristály és a hordozott Au nanorészecskék közötti kölcsönhatást, másfelől blokkolja az etanol Rh(111) felület aktív helyein történő adszorpcióját, amely merőben eltérő reakcióúton lejátszódó etanol dekompozícióhoz vezet (C-C kötés hasítás). Az általunk javasolt, a lejátszódó folyamatokat leíró reakcióegyenletek:



A fent leírtak rendszerezése, összefoglalása és szemléltetése céljából készült az 22. ábra, ami bemutatja a különböző felületek lejátszódó lehetséges folyamatokat.

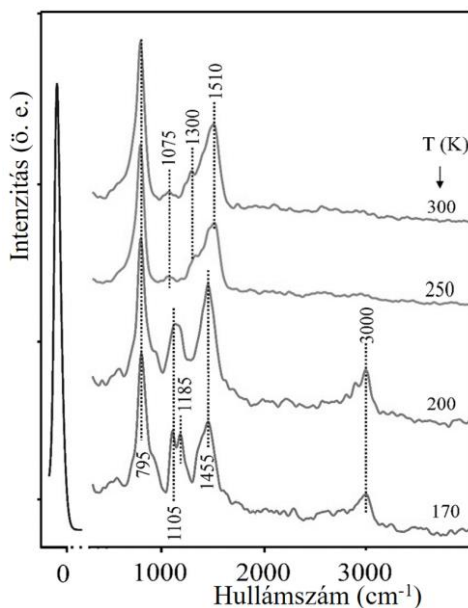


22. ábra Sematikus modell a különböző mennyiségű arannyal borított h-BN/Rh(111) minta felületekről, amely szemléleti az etanol lehetséges adszorpciós viselkedését a felület preparációjának függvényében

## 5.2 Az acetaldehid eredményei tiszta és módosított Rh egykristályon

Etanollal végzett kísérleteink során a deszorpciós termékek analízisekor az arany borítottság függvényében acetaldehid keletkezését tapasztaltuk. Viszont, a HREEL spektrumokon az acetaldehid felületi azonosításával kapcsolatos akadályok (h-BN fonon módusok zavaró hatása, a kis koncentráció és az etanol/etoxi jelenléte) leküzdése érdekében, célszerűnek tűnt megvizsgálni közvetlen az acetaldehid deszorpcióját Au/h-BN/Rh(111) felületen (23. ábra). Ez amiatt is releváns információ volt, hogy eldönthessük

érdemes-e az acetaldehiddel mélyrehatóbban foglalkozni, illetve további kísérleteket végrehajtani.



23. ábra Au/h-BN/Rh(111) felületen 170 K-en adszorbeált ~25 L acetaldehid HREEL spektrumai különböző hőmérsékleteken,  $\theta_{\text{Au}}=1$  MR

Méréseinket az etanolos kísérletekhez hasonló módon és a legaktívabbnak vélt 1 MR arany borítottság alkalmazásával végeztük. 170 K-es adszorpciót követően megjelentek a molekulárisan kötődött acetaldehidre jellemző csúcsok, azonban a hőmérséklet növelésének hatására már 250 K-en alig látható módon volt jelen a felületen. Ez arra világított rá, hogy az acetaldehid deszorpciója az Au/h-BN/Rh(111) felületen 300 K alatt teljes és mindössze 250 K hőmérsékletig stabil. Következésképpen az etanolos kísérletek folyamán e hőmérséklet fölött nem várható az acetaldehid felületi formájának detektálása HREELS módszerrel. Bizonyára keletkezését követően azonnal (rövid élettartam) deszorbeálódik a felületről. Alacsonyabb hőmérsékleten (< 300 K) az acetaldehid felületi jelenléte nem zárható ki, hiszen az itt megjelenő veszteségi csúcsok ugyanúgy fellelhetők az etanolos spektrumokon is.

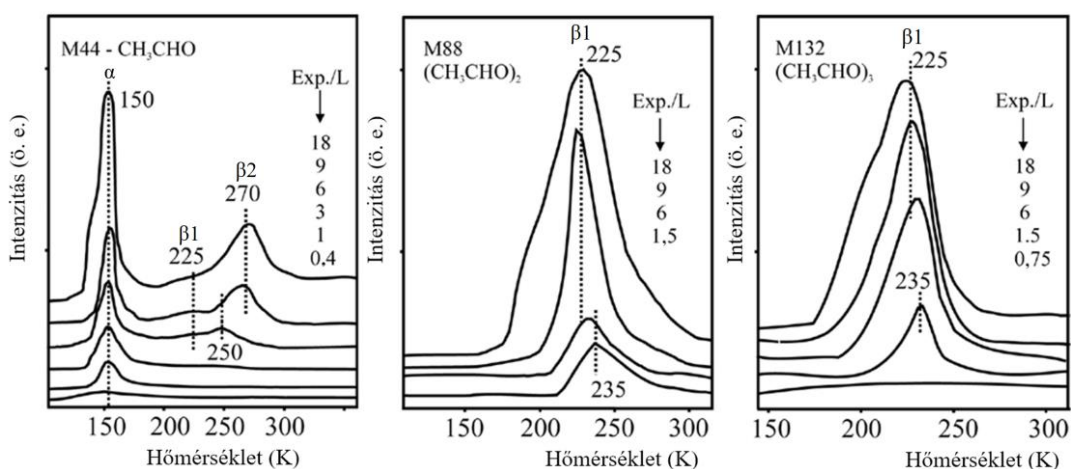
Ezek a felismerések is motivációt nyújtottak ahhoz, hogy egy az etanollal végzett kísérletekhez hasonló terv alapján dolgozzunk az acetaldehiddel tiszta és módosított Rh egykristály felületeken. Egyrészt alaposabb megértést biztosítva az etanolos eredményekhez, másrészt az acetaldehid adszorpciók tulajdonságait, esetleges felületkémiai reakciókat tanulmányozhassuk az eddigi alapján ígéretesnek mondható, Rh(111) egykristályon hordozott, Au/h-BN határfelületi rendszeren.

Továbbá a kutatócsoportunk korábbi eredményei acetaldehid adszorpcióját követően tiszta Rh(111) felületen érdekes eredményeket hoztak az acetaldehid polimerizációjával kapcsolatosan, melyek a maga mérései idején is tisztázásra vártak. Tekintve, hogy a h-BN-en tervezett kísérleteink folytatásaként szintúgy első lépésben az acetaldehid adszorpcióját szeretnénk volna a tiszta, a h-BN-del fedett és az Au/BN/Rh(111)-en tisztázni, így részletesebb méréseket végeztünk az acetaldehid esetében Rh(111)-en is

### 5.2.1 Acetaldehid tiszta Rh(111) felületen

Először megvizsgáltuk az acetaldehid adszorpció tulajdonságait tiszta Rh(111) felületen, ugyan az irodalomban már ismert, viszont kísérletsorozatunk számára alapot szolgáltatott ez a kezdő lépés.

Az acetaldehid adszorpcióját és bomlását első körben TPD technikával követtük a 2; 16; 18; 28; 29; 44; 88 és 132-es atomi tömegszámoknál, további méréseket hajtottunk végre a H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>CHO molekulák tömegszámaira is, illetve ezek két- és háromszoros értékeire. Ezt mutatja be az 24. ábra, növekvő mennyiségű acetaldehid expozíciót hajtottunk végre 100 K-en tiszta Rh(111) egykristály felületére.

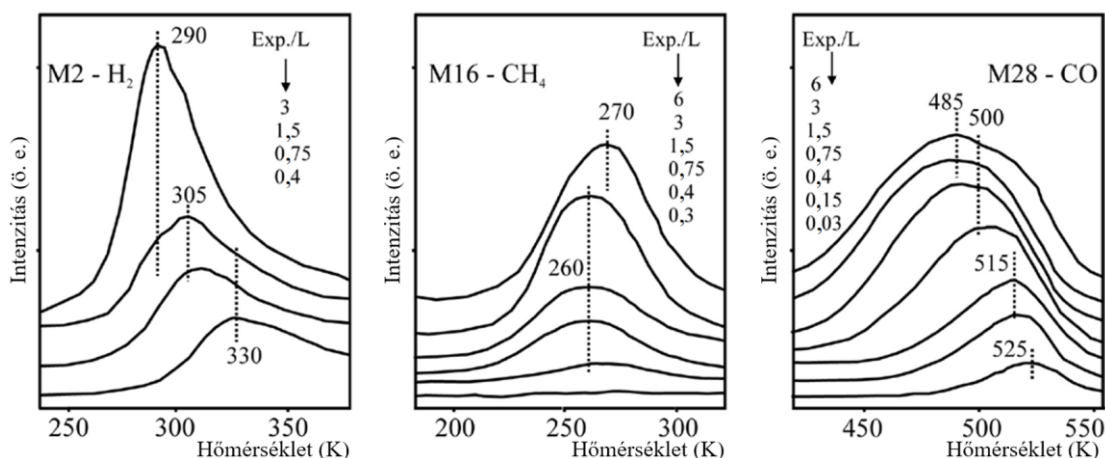


24. ábra A monomer (CH<sub>3</sub>CHO (M44)) és annak dimer (M88), illetve trimer (M132) oligomer formáinak kialakulását követő TPD görbék, növekvő CH<sub>3</sub>CHO expozíciót követően 100 K-en Rh(111)-en

Kísérleteink során nem tapasztaltunk acetaldehid deszorpciót 0,4 L expozíció alatt, illetve egészen 1 L mennyiségű expozícióig egy csúcsot találtunk 150 K deszorpció hőmérséklettel. További expozíció hatására sem tudtuk telíteni az említett csúcsot, így elmondható, hogy ez a csúcs a fizisorbeált fázishoz (kondenzált fázis) rendelhető (α fázis). Azonban 3 L expozíció felett azt tapasztaljuk, hogy a 44-es tömegszámnál egy új

csúcs jelenik meg 250 K-nél, egy 225 K-es vállal, melyek sorrendben az ún.  $\beta_2$  és  $\beta_1$  fázisok. A  $\beta_2$  eltolódik 270 K felé a telítődés hatására, 18 L és nagyobb expozíciók alkalmazása esetén. Az 24. ábra mutatja az acetaldehid dimer (M88) és trimer (M132) formáinak deszorpcióját. A két ábra sorozat hasonlóságot mutat a monomer  $\beta_1$  csúcsával, pozíciójukban és lefutásukban is. A csúcsok a következő intenzitás arányokat jelzik: monomer : dimer : trimer = 100 : 10 : 1. Ezek a TPD görbék igazolják az acetaldehid dimer és trimer formáinak képződését a minta felületén. Megfigyeléseink arra utalnak, hogy a felületen a dimer és trimer forma jelenléte is kedvezményezett, megtalálhatóak a felületen.

Az arányokból arra is következtethetünk, a 88-as tömegszámú csúcshoz tartozó deszorpció részben a deszorbeálódott trimer forma fragmentációs nyomai. Azonban, a  $\beta_2$  csúcs jelentősen eltérő pozícióban szerepel, nevezetesen ~15-45 K-nel magasabb hőmérsékleten. Ezt a monomer azon hányadához/részához rendelhetjük, amely ugyan a felületen adszorbeálódik (kemisorpció), de nem vesz részt a polimerizációban vagy egy stabilabb felületi forma disszociációs nyoma (pl. valamilyen lineáris polimer struktúra). A felületi polimerizáció során a felületi részecskék növekedhetnek akár három dimenzióban is. Hasonló viselkedést találtak Ru(001) felületen [146], javaslatuk szerint a polimerizáció (három dimenzióban) a felületen történik multiréteges borítottságnál. A 25. ábra az acetaldehid adszorpcióját követően felvett hőmérséklet programozott deszorpciók eredményeket mutatja  $H_2$ -re,  $CH_4$ -re és CO-ra. A bomlástermékek összetételének eloszlása összhangban van az irodalomban tapasztalt eredményekkel [121].

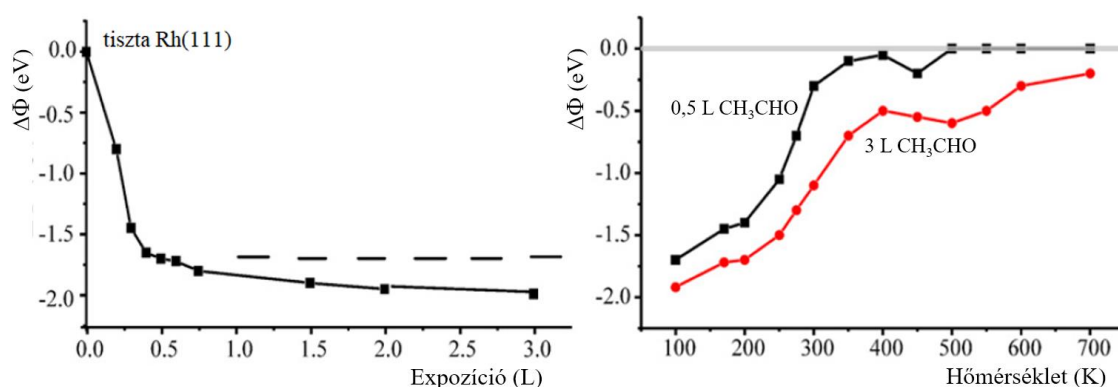


25. ábra Acetaldehid 170 K-es expozícióját (5 L) követő TPD görbék, tiszta Rh(111) egykristály felületen, deszorpciók termékek meghatározása: hidrogén (M2), metán (M16), illetve szén-monoxid (M28)



A hidrogén 300 K-es csúcsmaximummal deszorbeálódik, metán deszorpcióját csak kis mértékben figyeltük meg 280 K környékén. Az acetaldehid tehát 250-270 K körüli hőmérsékleten deszorbeálódik vagy elbomlik, metánt és felületi szénhidrogéneket, CO-t és H<sub>2</sub>-t eredményezve 250-400 K hőmérsékleten.

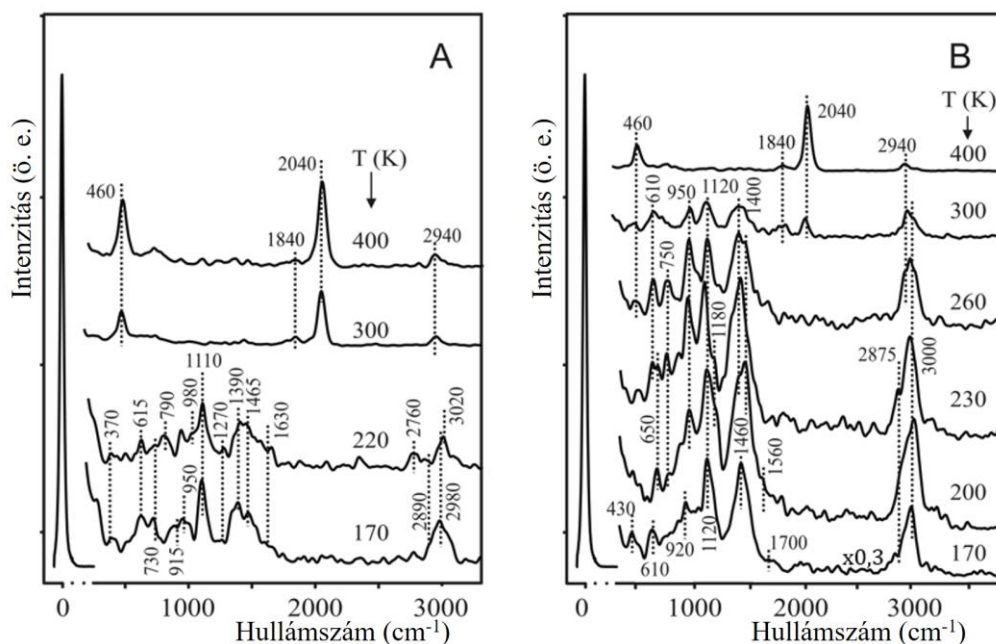
A kilépési munka méréseink alapján elmondható, hogy a teljes bomlás után, magas hőmérsékleti kezelés hatására sem kapjuk vissza a mintánk felületének kiindulási állapotát, ami maradék szénlerakódásra utal. Ezt a minta magas hőmérsékletű oxidációjával tudjuk eltávolítani. Az 26. ábra a kilépési munkaméréseinket ábrázolja, amelyeket Auger-elektron-spektroszkópiai vizsgálataink ugyancsak alátámasztanak, a bomlás hőmérséklet szerinti lefolyása és a visszamaradó szén tekintetében.



26. ábra A Rh(111) egykristály felület kilépési munkájának megváltozása a mélyhőmérsékleten (160 K) történő növekvő mennyiségű acetaldehid expozíciók után, illetve az azt követő felfűtés hatására

Így elmondható, hogy az acetaldehid egy része teljesen elbomlik maradvány szénre, szén-monoxidra és hidrogénre. Az acetaldehid különböző expozíciójú HREEL spektrumai láthatóak a 27. ábrán, a tiszta Rh(111) felületen 170 K hőmérsékleten, majd az azt követő hőkezelés közben.





27. ábra Felfűtés hatása 0,4 L (A) és 10 L (B) acetaldehid adszorpciója után tiszta Rh(111) felületen 170 K hőmérsékleten

Az acetaldehid adszorpcióját követően alacsony expozíció mellett ( $\sim 0,4$  L), 170 K hőmérsékleten a következő csúcsokat azonosítottuk: 615, 730, 950, 1110, 1390, 1465, 1630 és  $2980\text{ cm}^{-1}$ . Ez alapján elmondható, hogy az acetaldehid molekulárisan kötődik meg 170 K-en a felületen, melyet a lenti táblázat adatai is alátámasztanak. Az acetaldehid lehetséges adszorpciós formáinak jellemző rezgéseit a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat Az acetaldehidre és a felületen képződő lehetséges termékekre jellemző vibrációs sávok különféle egykristály felületeken és a hozzájuk tartozó hullámszám értékek  $\text{cm}^{-1}$  mértékegységben megadva

Rezgési mód	Kristályos $\text{CH}_3\text{CHO}$ [147]	0,17 L $\text{CH}_3\text{CHO}$ Ru(001) 110K [146]	$\text{CH}_3\text{CHO}$ Ru(001) 300K [146]	$\eta^1(\text{O})$ - $\text{CH}_3\text{CHO}$ Pt(111) 90 K [144]	$\eta^2(\text{C,O})$ - $\text{CH}_3\text{CHO}$ Rh(111) [121]	0,4 L $\text{CH}_3\text{CHO}$ Rh(111) 220K jelen munka	10 L $\text{CH}_3\text{CHO}$ Rh(111) 200K jelen munka
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2980			2984		3020	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2930	2970	2955		2980	2980	3000
$\nu(\text{CH})$	2905		2740			2760	2875
$\nu(\text{CO})$				1667	1460	1270	1460
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1443, 1400			1430			1400
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1385, 1347	1395	1365	1365	1380	1390	
$\nu_a(\text{OCO})$	1187, 1158, 1122	1340					1560
$\nu_s(\text{OCO})$	1083, 1040	1095					1180
$\nu(\text{CC})$			1105	1130	1135	1110	1120
$\rho(\text{CH}_3)$	973, 933	915	970	913	950	915	950
$\delta(\text{CH})$	850, 835		755			790	750
$\delta(\text{OCO})$		605					650
$\delta(\text{CCO})$			675	607	610	615	

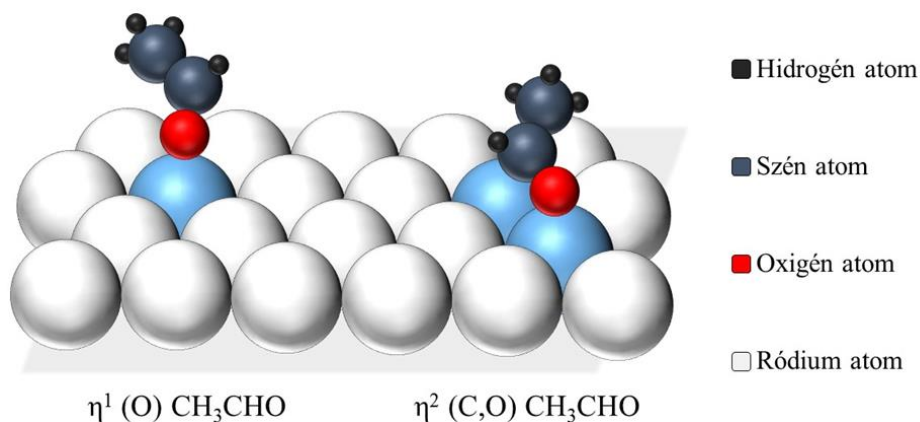
A jellegzetes  $\nu(\text{CO})$  csúcs hiánya körülbelül  $1700 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél az acetaldehid többrétegű (monoréteg feletti) adszorpcióját zárja ki. C. J. Houtman és M. A. Barteau korábbi munkájuk során megfigyelték, az  $1460 \text{ cm}^{-1}$  -nél megjelenő veszteségi csúcs a 143 K-es spektrumon az  $\eta^2(\text{C,O})$ -acetaldehid,  $\nu(\text{CO})$  módusához rendelhető az acetaldehid deutériumos adszorpció mérésekkel való összehasonlítás alapján [121]. Hasonló borítottságnál és hőmérsékleten mért eredményeink hasonlóak a megfigyeléseikhez, azonban mi egy  $1630 \text{ cm}^{-1}$ -es vállat is megfigyeltünk, ami szintén ugyanolyan típusú rezgéseket jelent.

A felületi réteg 220 K-re való felmelegítésével szinte az összes csúcspozíció változatlan maradt, de új csúcsok jelentek meg 790, 1270 és  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ -nél. Egy korábbi munkában Henderson és munkatársai hasonló tulajdonságokat észleltek az etenon (ketén) Ru(001) felületen történő hidrogénezése után, és azt javasolták, hogy e veszteségek megjelenése lehet az  $\eta^2(\text{C,O})$ -acetaldehid képződésének egyértelmű jele a felületen [146]. Bár az utóbbi csúcsok a felületi réteg 265 K-es fűtése után csökkentek, nem történt más jelentős változás. Ez jól egyezik a TPD eredményünkkel, azaz, hogy nem figyeltünk meg deszorpciót ebben a hőmérsékleti régióban, amely a  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -hoz kapcsolódik. Habár az  $\eta^2(\text{C,O})$ -acetaldehid létezésének néhány jelentős bizonyítékát észleltük, nem zárhatjuk ki az  $\eta^1(\text{O})$ -acetaldehid jelenlétét ebben a hőmérsékleti tartományban (160-220 K).

Figyelembe véve azt is, hogy a 220 K-nél  $1630\text{ cm}^{-1}$ -es csúcsot detektálhatunk, ami valószínűleg megfelel azon típusú acetaldehid  $\nu(\text{CO})$  csúcsának, amely az csak egy oxigénnel kapcsolódik a ródiumhoz. A hőmérsékletet 300 K-re növelve, a kép drasztikusan változik. Majdnem az összes csúcs, ami az acetaldehidhez és a szénhidrogén-fragmentekhez köthető eltűnik és két új csúcs dominál a spektrumon  $460$  és  $2040\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ezeken kívül két további veszteségi csúcs is megjelent, egy gyenge váll  $1840\text{ cm}^{-1}$ -nél és egy kis csúcs  $2940\text{ cm}^{-1}$ -nél. Az említett csúcsokból az első két csúcs és a váll sorrendben, a  $\nu(\text{M-CO})$  fémfelülethez kötődő CO jellegzetes vibrációi, a lineárisan kötött, illetve kis mennyiségű hármas szimmetriájú helyeken kötött CO-hoz rendelhető. A következő kísérletünkben  $\sim 10\text{ L}$  (27.B ábra) acetaldehidet adszorbeáltunk 170 K-en a tiszta Rh(111) felületen. Bár az adszorpció hőmérséklet kissé meghaladta a 150 K-t, ahol a multiréteg acetaldehid többsége deszorbeálódik, megfigyeltünk  $\sim 160\text{ K}$ -nél egy TPD deszorpció csúcsot, amely valószínűsíthetően az acetaldehid kondenzált fázisának fennmaradó részéből származik. Ezen kívül, az  $1700\text{ cm}^{-1}$ -nél a  $\nu(\text{CO})$  csúcs is megfigyelhető. 170 K hőmérsékleten további csúcsokat figyeltünk meg  $430$ ,  $610$ ,  $920$ ,  $1120$ ,  $1460$  és  $3000\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ha az eredményeket az acetaldehid kristályos formájával hasonlítjuk össze (2. táblázat), az eredmények között jó egyezés mutatkozik. A hőmérsékletet 200 K-re növelve a csúcshelyzetekben kisebb eltolódásokat figyelhetünk meg, és három új csúcs is megjelenik  $650$ ,  $1180$  és  $1560\text{ cm}^{-1}$  értékekkel. Enyhe eltolódás történt a kisebb hullámszámok felé  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ -nél is.

Ezek az eredmények meglehetősen eltérő képet mutatnak, a korábbi alacsony expozíciós esethez képest, ugyanis az  $\eta^2\text{-(C,O)}$ -acetaldehidhez kapcsolódó korábban említett veszteségek hiányoznak. Korábbi TPD eredményeink miatt azt feltételezzük, hogy a nagy expozícióknál dimerek és valószínűleg trimerek alakulnak ki ebben a hőmérséklet-tartományban. Ezért nagyon valószínű, hogy a HREELS vizsgálatoknál, 200 K-es hőmérsékletnél jelenlévő új csúcsok a felületi polimerek képződéséből származnak (hasonlóan az acetát képződéshez) és a fent említett csúcsok O-C-O rezgésekhez tartoznak (2. táblázat). A réteg 260 K-re történő felmelegítése után további fontos változások következtek be. A 200-230 K-nél jelen lévő  $650$  és  $1180\text{ cm}^{-1}$ -es csúcsok eltűntek a spektrumból, és az  $1090\text{ cm}^{-1}$ -es csúcs visszahúzódott  $1120\text{ cm}^{-1}$ -re. Mindazonáltal az összes csúcs intenzitása csökkent. Ez a hőmérséklet tartomány különösen érdekes, mivel itt az acetaldehid deszorpcióját figyeltük meg ( $\sim 225\text{--}270\text{ K}$ ) a TPD-ben, de csak nagyobb expozíció esetén ( $\sim 1\text{ L}$  fölött). Figyelembe véve a HREELS csúcsok csökkenését és az acetaldehid egyidejű deszorpcióját, feltételezzük, hogy a

felületi polimerek részben disszociálnak ezen a hőmérsékleten, illetve deszorbeálódnak a felületről acetaldehid monomer, dimer és trimer formájában. A felületen létező lehetséges kötődési szerkezetek sematikus modellje a 28. ábrán kerül szemléltetésre.



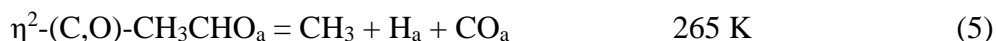
28. ábra Az egyes acetaldehid adszorpciós formák sematikus golyómodellje, amelyek a tiszta Rh(111) felületen tapasztalhatók [tp29]

Tovább fűtve a felületet, 300 K-re a maradék csúcsok intenzitása jelentősen csökkent, de még mindig megfigyelhetők 610, 950, 1110, 1400 és 2930  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Ezek a különböző szénhidrogén felületi formáknak tulajdoníthatók, melyek az acetaldehid dekarbonilezése után maradtak a felületen. Ugyanakkor, kis új csúcsok jelentek meg 460, ~1800 és 2030  $\text{cm}^{-1}$ -nél (CO felületi rezgések), ellentétben a kis expozíciós mérésekkel ezen a hőmérsékleten még mindig nem uralták a spektrumot. A CO veszteségek egyértelmű jelei annak, hogy az acetaldehid CO-ra,  $\text{CH}_x$ -re és  $\text{H}_2$ -re történő bomlása folyamatban van. 400 K-nél csak a CO adszorpcióra jellemző csúcsokat figyelték meg, azonban 500 K felett minden csúcs eltűnt a spektrumból. A TPD eredmények megerősítik ezt a megfigyelést a  $\text{H}_2$  és a CO deszorpciójával ~300 és ~470 K hőmérsékleteken.

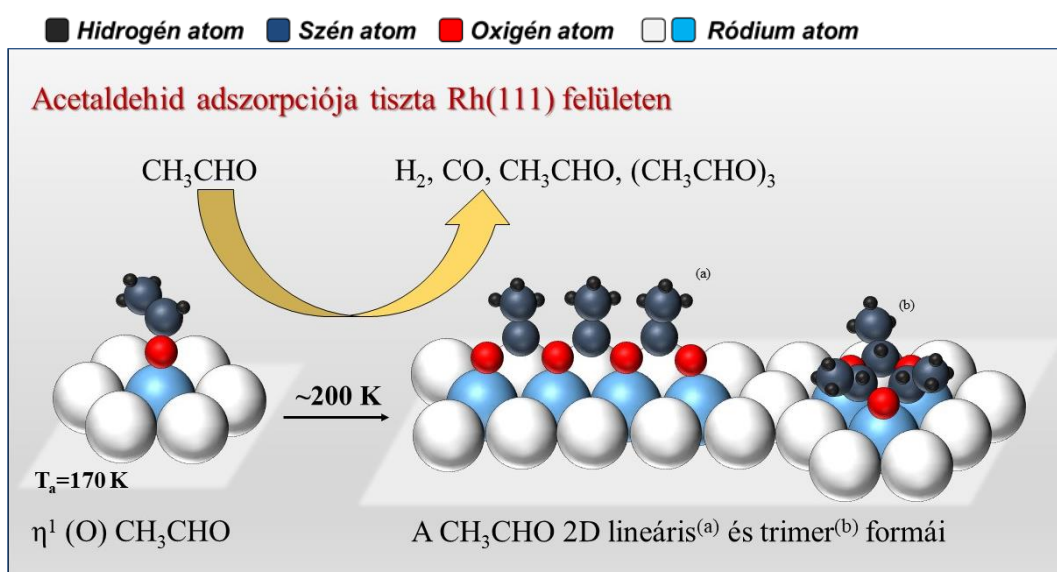
A HREELS ábrák vizsgálatakor elmondható, hogy jelentős különbség van a két expozíciós sorozat között. Míg nagyobb borítottságnál 300 K-en főként szénhidrogén fragmentek voltak még jelen a felületen, alacsonyabb acetaldehid expozíció esetén a CO-hoz tartozó veszteségek domináltak a szobahőmérsékletű spektrumokon. Ez különböző adszorpciós formákat és disszociációs mechanizmusokat jelez. Ez a jelenség valószínű, hogy az acetaldehid polimer formájának létezésével hozható összefüggésbe.

A HREELS bizonyította az O-C-O csoport rezgés jelenlétét, ami a nagy borítottságnál az acetaldehid molekulák közötti kapcsolatot teremti meg. Ez megerősítette a TPD eredményeken alapuló elképzelésünket, hogy van egy hajtóerő a dimerek és trimerek képződésére a felületen, nagyobb expozícióknál. Ezzel szemben kis expozíciót követően

(< telített egyrétegű), ahol az acetaldehid molekulák képesek a ródium felszínére adszorbeálódni egymástól távol, itt főleg  $\eta^2$ -(C,O)-acetaldehid képződés volt tetten érhető 200-300 K-en. Majd ez a forma 300 K-en teljesen disszociált CO-ra, H<sub>2</sub>-re és CH<sub>x</sub>-re. A tapasztalt eredményeinket a következőkben felsorolt reakcióegyenletekkel magyarázhatjuk:



Az acetaldehid tiszta Rh(111) egykristályon mutatott adszorpciós viselkedését a következő sematikus modell foglalja össze (29. ábra).

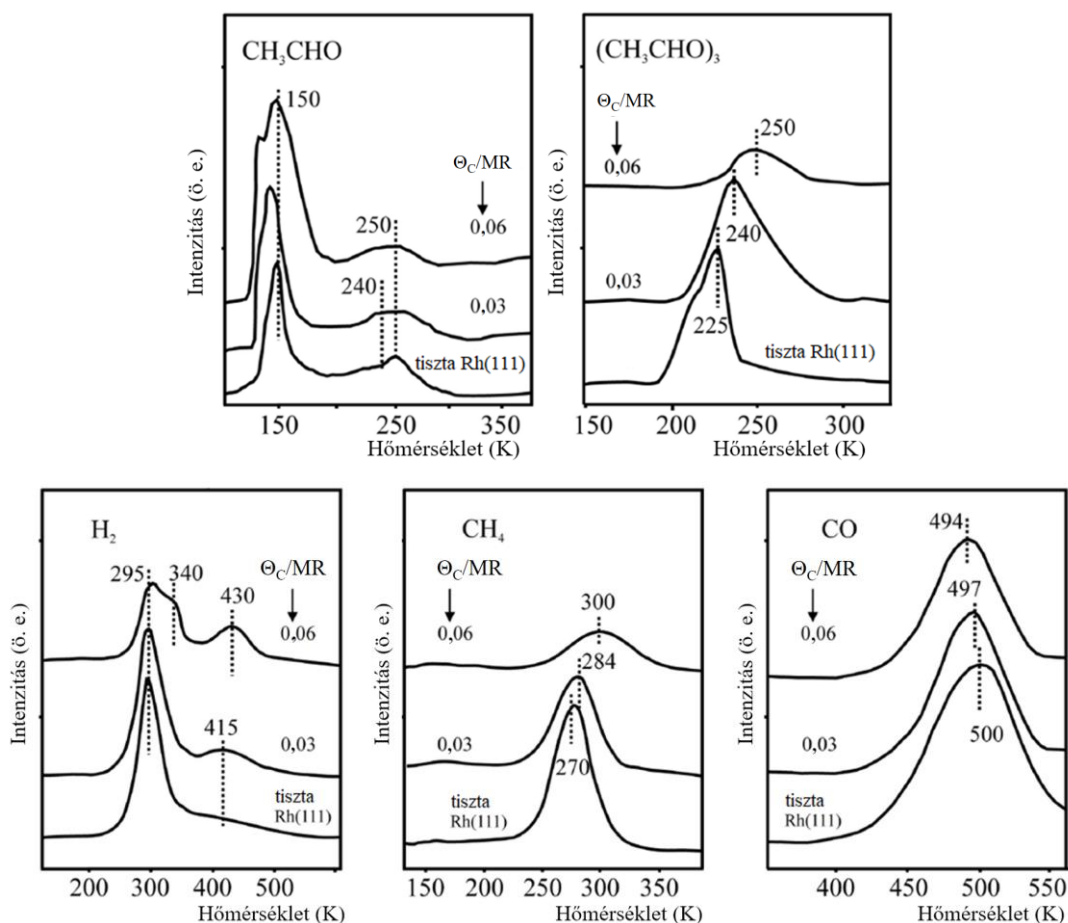


29. ábra Acetaldehid adszorpciója tiszta Rh(111) felületen, szemléltetésre szánt sematikus golyómodell

### 5.2.2 Acetaldehid szénrel módosított Rh(111) felületen

A következő kísérleteinkben azt vizsgáltuk miként befolyásolja a felületi maradék szén, kvázi-szennyező, az acetaldehid adszorpcióját és reakcióútjait. Ez logikus elképzelésnek tűnt, hiszen a tiszta Rh(111) felületen végzett acetaldehydes méréseink

kísérleteiben mindig maradvány szén jelenlétét figyeltük meg a mintán, amely a bomlás során keletkezett szénhidrogének visszamaradó nyoma. Célunk az volt, mintegy eltávolodva a tiszta ródium egykristálytól, hogy kissé a gyakorlati katalitikus körülmények irányába mutató vizsgálatokat végezzünk. A maradvány szén előállításához acetaldehid ciklikus expozícióját és magas hőmérsékletű termikus kezelését alkalmaztuk. Ez a módszer biztosított számunkra ~0,03 MR szén borítottságot a felületen ciklusonként (AES eredmények alapján), így szabályozni tudtuk a felületre kerülő C mennyiségét. Annak érdekében, hogy pontosan ismerjük a keletkezett szén mennyiségét az acetaldehid adszorpcióját és bomlását követően, a mintánkat 700 K hőmérsékletre fűtöttük, majd 250 K hőmérsékleten oxigén expozíciót alkalmaztunk feleslegben. Az oxidáció kizárólag szén-dioxid fejlődésével járt, 390-420 K deszorpciós hőmérséklettartományban. Szén-monoxid képződését nem tapasztaltuk. A hőmérséklet programozott deszorpciós technikával elvégzett méréseink eredményeit mutatja be az 30. ábra.



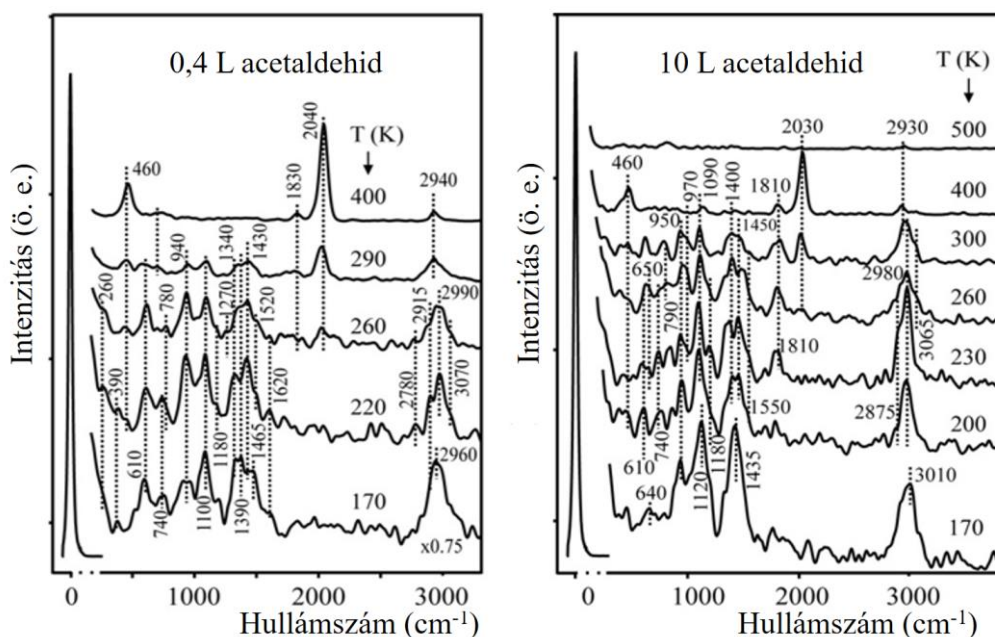
30. ábra A felületi szén ( $\Theta_C$ ) adalékot tartalmazó Rh(111) mintáról felvett TPD görbék összevetve a tiszta Rh(111) felülettel, 6 L acetaldehid expozíció mély-hőmérsékleten, az egyes anyagfélésegeknek megfelelően feltüntetve: acetaldehid monomer, acetaldehid trimer, hidrogén, metán és szén-monoxid

A 30. ábrát szemlélve megállapíthatjuk, hogy már csekély mennyiségű felületi szén is markáns változásokat okoz az acetaldehid adszorpciós tulajdonságaiban, illetve reakcióútjában, már akkor is, ha kis mennyiségben volt jelen C a mintán ( $\theta_c=0,03$  MR, kis borítottság).

A minta felületén kemisorpcióval kötött acetaldehid mennyisége csökken, ugyanakkor ezzel párhuzamosan a kondenzált fázis mennyisége (fizisorbeált réteg, multiréteg) nőtt. Ennek oka, hogy a felületi szén atomok elfoglalják az adszorpciós centrumokat, azok száma csökken, így ugyanannyi expozícióval több második (illetve n-edik) réteg béli acetaldehid molekulát mérünk, mint tiszta Rh(111) felületen. Szembetűnő megfigyelés, a trimerizációs folyamat gátlása, jelentős visszaszorulása. A kézenfekvő magyarázat szerint, az egykristályon helyet foglaló szén atomok elfoglalják a megfelelő aktív helyeket, így gátolják az acetaldehid trimer képződését. Azonban, egyfajta stabilizáló hatásuk is kimutatható, nevezetesen deszorpciós termékek magasabb hőmérsékleten hagyják el a minta felületét a tiszta Rh(111) mintánál tapasztaltakhoz képest. A  $H_2$  egészen 430 K, míg a  $CH_4$  300 K hőmérsékletig maradt a felületen, a tiszta felületen mért ~410 K, illetve 270 K hőmérsékletekhez képest. Érdekes észrevétel, hogy a CO deszorpciós hőmérsékletének csúcsmaximuma nem követi az imént említett  $H_2$  és  $CH_4$  csúcsait, sőt inkább csökken a deszorpciós hőmérséklet. Ennek oka a CO molekula adszorpciós pozíciójában keresendő. Nevezetesen, energetikai szempontból a legstabilabbak a hármas szimmetriájú kötőhelyek (*three-fold hollow site*), ezt követik a híd (*bridge*) és végül a lineáris (*on-top*) pozíciók. A felületi C miatt a CO molekulák a kevésbé stabil kötőhelyeken tudnak csak adszorbeálódni, viszont a hidrogén tartalmi termékek esetén nem okoz efféle szituációt a szén hatása.

A TPD mérések után HREELS méréseket végeztünk, hogy teljesebb képet kapjunk az acetaldehid adszorpciós tulajdonságairól szénnel dekorált Rh(111) felületen. A többféle expozíciót 170 K hőmérsékleten hajtottuk végre, majd fűtési sorozatot mértük, az így kapott HREEL spektrumok eredményei a 31. ábrán láthatók.





31. ábra A termikus kezelés hatása a HREEL spektrumokra, melyeket 0,4 L és 10 L acetaldehid adszorpciót követően vettünk fel, szénnel fedett Rh(111) felületről,  $T_a=170$  K és  $\theta_c=0,06$  MR

Kisebb mennyiségű (0,4 L) adszorpció esetén a megfigyelések kis mértékben, de emlékeztetnek a tiszta felületen szerzett tapasztalatokra. Az acetaldehidre jellemzően, mind a metil, mind a szénváz módusok megjelentek a spektrumon. Továbbá, a karakterisztikus  $\nu(\text{C-O})$  rezgési módust is azonosítani tudtuk  $1620\text{ cm}^{-1}$  hullámhossz értéknél. Ebből arra következtetünk, az  $\eta^1\text{-(O)-acetaldehid}$  adszorpciós forma képződése az elsődleges, kedvezményezett  $170\text{ K}$  hőmérsékleten, logikusan szterikus okokra visszavezetve, annak ellenére, hogy ez a forma kevésbé stabil (termikusan) a felületen. Ugyanis jelentős csökkenést tapasztalunk a csúcsintenzitásokban, vagyis a minta felületéről az előbb említett acetaldehid forma nagy része deszorbeálódik már  $220\text{ K}$  hőmérsékletre történő fűtést követően. Ezt követően,  $220\text{ K}$  felett megfigyeltük az  $\eta^2\text{-(C,O)-acetaldehid}$  jelenlétére utaló csúcsokat,  $780$ ,  $1270$  és  $\sim 2780\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél, a tiszta minta esetén tapasztaltakhoz hasonlóan. A kép nem változott jelentősen  $260\text{ K}$  hőmérsékletre való fűtés után sem. Nem találtunk felületi oligomerizációra utaló nyomokat, viszont megjelentek a karakterisztikus CO csúcsok  $1830$  és  $2040\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél, sőt  $290\text{ K}$  hőmérsékleten már ezek uralták a spektrumot. Ez arra enged következtetni, hogy az acetaldehid disszociáció fő útvonala - tiszta mintán C-C kötéshasadáson keresztül - nem mutat jelentős eltérést kis mennyiségű felületi szén borítottság esetén a tiszta Rh felülethez képest. A várakozásoknak



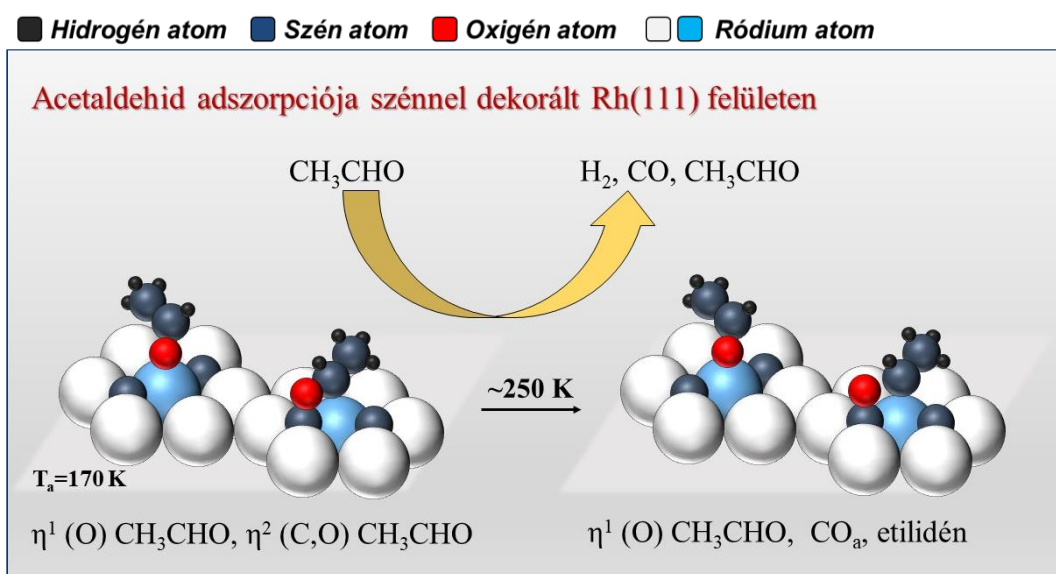
megfelelően, nagyobb expozíció (10 L) esetén, megfigyeléseink hasonlóak a tiszta Rh(111) felületen kapottakhoz.

Mindazonáltal, az oligomerizációhoz köthető rezgések, amelyek a oligomer, illetve polimer képződésére utalnak megjelentek 230 K hőmérsékleten 650, 1180, 1550 (váll) és 1120 cm<sup>-1</sup> hullámszám értékeknél, ez utóbbi ~1090 cm<sup>-1</sup> felé tolódott, azonban a tiszta felületen mért intenzitásoktól elmaradt a szénnel dekorált mintán regisztrált csúcsok nagysága. Egy másik figyelemreméltó eltérés, hogy a hármas szimmetriájú helyeken kötött CO molekulához köthető csúcs már 230 K hőmérsékleten megjelenik 1810 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál. E csúcs alacsony hőmérsékleten történő megjelenése arra enged következtetni, hogy a tiszta felületen javasolt reakcióúton túlmutató, attól eltérő elemi reakciólépéseken keresztül valósul meg az acetaldehid bomlása. Egy korábbi irodalom szerint, Sijaj és munkatársai az acetaldehid karbonil kötésének hasítását vizsgálták  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C felületén [148]. Eredményeik szerint, RAIRS méréseik során  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  rezgési módust azonosítottak, ami etilidén felületi spéciesz jelenlétéhez köthető. Ez egyértelmű bizonyítéka a C-O kötés hasadásának, a felületi karbid rétegen. A 10 L acetaldehid expozíciós méréseink szerint, 230 K hőmérséklettől szimultán jelen vannak a hármas szimmetriájú helyen kötött CO (1810 cm<sup>-1</sup>) és az etilidénre jellemző karakterisztikus csúcsok is 970 és 1120 cm<sup>-1</sup> -nél. Noha a szén-monoxid képződése már 230 K hőmérsékleten elindul, a deszorpciós hőmérséklet ennek megfelelően, ehhez igazodva nem csökkent számottevően. Az általunk javasolt magyarázat, szerint az acetaldehid adszorpciója lejátszódik a hármas szimmetriájú helyeken szereplő C atomokon is, így elsősorban  $\eta^1(\text{O})\text{-CH}_3\text{CHO}_a$  intermedier keletkezik, amely valójában a felületi szén atom (C<sub>a</sub>) segítségével alakul  $\eta^2(\text{C,O})\text{-CH}_3\text{CHO}_a$  intermedier formává, ahol a C atom az acetaldehidhez tartozik. Ennél a felületi formánál az oxigén-szén (acetaldehid szén atomja) kötés meggyengül, így C-O kötés hasadást indukál a felületi maradvány C atom. Íme, az általunk javasolt reakcióút elemi reakciólépései:



Összességében a TPD és a HREELS technikákkal mért adatokból, a következő tapasztalatokat vonhatjuk le. A szén depozit csökkenti a megkötött acetaldehid mennyiségét, redukálja a polimer képződésére vonatkozó hajlamot, ugyanakkor bizonyos mértékű stabilizáló hatást mutat a deszorpciós termékek irányába.

Az irodalmi előzményekhez illeszkedve, azt mondhatjuk, hogy a felületi szén blokkolja az aktív fém kötőhelyeket. Kritikus szerep jut a felületi szén atomoknak, ha az acetaldehid disszociációját vizsgáljuk, nevezetesen  $1810\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél megjelenik a hármas szimmetriájú helyen megkötődő CO molekulára jellemző veszteségi csúcs a HREEL spektrumon. Ezért eltérő disszociációs mechanizmust feltételezünk, a szén atomok elősegítik a C-O kötés szakítását már 60-70 K-nel alacsonyabb hőmérsékleten, mint tiszta Rh(111) egykristály felületen. Az alábbi sematikus modellen szemléltetem, illetve összegzem az acetaldehid szén atomokkal dekorált Rh(111) felületen mutatott adszorpció tulajdonságait (32. ábra).



32. ábra Az acetaldehid adszorpció tulajdonságainak bemutatása, szénnel borított Rh(111) felületen, szemléltetésre szánt sematikus összefoglaló

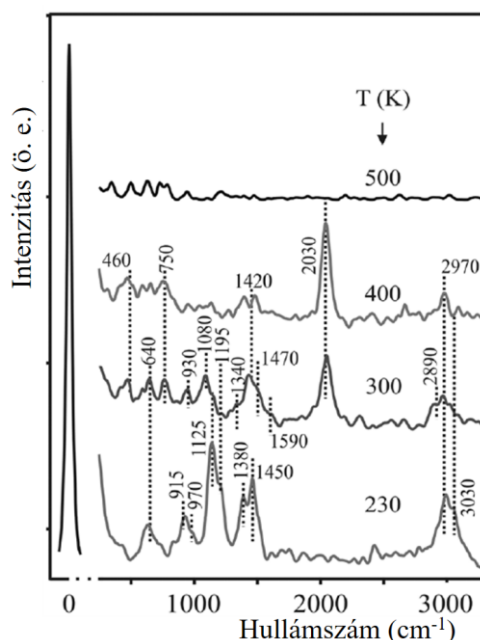
### 5.2.3 Acetaldehid arannyal módosított Rh(111) felületen

Következő kísérlet sorozatunkban az arany hatását vizsgáltuk meg az acetaldehid adszorpciójára tiszta Rh felület módosításával. Kísérleteinkben 500 K-en párologtattuk az aranyat a tiszta Rh(111) egykristály felületre, majd lehűtöttük a mintát 170 K-re és ezen a hőmérsékleten adszorbeáltattuk a felületre az acetaldehidet a korábbiakhoz hasonlóan 5 L gázexpozíciót alkalmazva. Az arany leválasztás közben azért választottuk a minta hőmérsékletét 500 K-nek, hogy elkerüljük háttérből származó CO adszorpciót és kiküszöböljük az Au és Rh atomok ötvöződését [73]. Erre azért volt szükség, mert 500 K-nél kisebb hőmérsékleten a háttérből származó CO zavaró hatással lehet méréseinkre, azonban ennél magasabb hőmérséklet alkalmazása sem szerencsés, mert akkor

számolnunk kell az arany és a ródium felületi ún. *subsurface* ötvöződésével, amely szintén negatív hatással lenne a méréseinkre.

Megfigyelték, hogy ~0,5 MR aranyat párologtatva a ródium egykristály felületre, majd a felületi réteget 5 perc 1000 K-re fűtve, nanoméretben rendeződött a felületen az arany és a ródium.  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  területű,  $2 \times 1$  arany és ródium felületi ötvözetek jöttek létre, melyekben alternáló arany és ródium sorok foglalnak helyet [73]. Először azonban megvizsgáltuk az acetaldehid adszorpcióját ennél a borítottságnál, termikus kezelés (5 perc, 1000 K) nélkül, hogy lássuk a rendezett és rendezetlen *szigetes* felület közötti különbségeket. Ezért választottuk ezt a 0,5 MR kitüntetett Au borítottságot.

Így a minta preparációja során, a tiszta Rh(111) egykristály minta felületére leválasztott arany mennyisége jellemzően 0,5 MR felületi borítottságnak felelt meg. Ezt követően vettük fel HREEL spektroszkópia segítségével a 33. ábrán látható felfűtési sorozatot.



33. ábra Arany (0,5 MR) hatásának vizsgálata az acetaldehid adszorpciójára, 5 L expozíciót követően Rh(111) felületen felvett HREEL spektrumok  $T_a=170 \text{ K}$ ,  $T_p=500 \text{ K}$

Ha szemügyre vesszük a 33. ábrát, látszik, hogy 170 K-en megjelentek az adszorbeált acetaldehid rezgésekhez rendelhető veszteségi csúcsok. A minta hőmérsékletének emelésével párhuzamosan, 300 K-en megjelent több, az  $\eta^2\text{-(O,C)-CH}_3\text{CHO}$  felületi forma jelenlétére utaló csúcs is 640, 750, 930, 1080, 1125, 1195, 1340, 1420, 2890 és 2970  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél. Ez összhangban van Houtman és Barteau munkájával

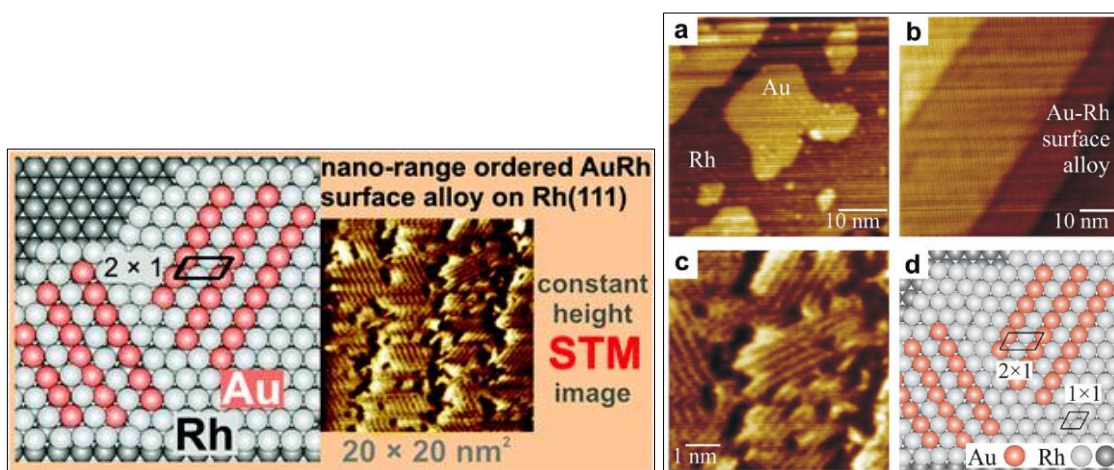
[121], valamint az irodalomból ismert, Ru(0001) egykristályon elvégzett mérések eredményeivel is [146].

Mindazonáltal, a  $640\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcsok és az  $1590\text{ cm}^{-1}$  helyen szereplő váll a szobahőmérsékleten végzett mérések esetén, a felületi oligomerek képződésének jelei lehetnek, mert ezek a jelek tipikusan a  $\delta(\text{OCO})$ , illetve  $\nu_a(\text{OCO})$  rezgési módokhoz tartoznak. Tehát nem zárhatjuk ki a szomszédos  $\eta^1\text{-(O)-CH}_3\text{CHO}$  molekulák egymás közötti interakcióját, melyek oligomerek, illetve polimerek kialakulását eredményezik. Az intenzív csúcs  $2030\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél szobahőmérsékleten CO jelenlétére utal, ami feltehetően a ródium atomokhoz kapcsolódó  $\eta^2$ -acetaldehid molekulák disszociációjából származik. Az irodalmi előzményekből jól ismert, hogy a CO szobahőmérséklet felett nem stabil, más szóval  $300\text{ K}$  hőmérsékleten, illetve a fölött deszorbeálódik az arany felületéről.

Gondolatébresztő a felismerés, miszerint az arannyal dekorált ródium egykristály felületén a szén-monoxidhoz rendelhető csúcs, már  $300\text{ K}$  hőmérsékletre történő felfűtést követően is dominálja a spektrumot ( $2030\text{ cm}^{-1}$ ) úgy, hogy nincs hozzájárulás egyéb karakterisztikus CO csúcsoktól pl.  $1860\text{ cm}^{-1}$  értéknél. A tiszta Rh(111) felülettel összehasonlítva a mérési eredményeket hasonlóságot vélünk felfedezni, azonban a csúcsok intenzitása kissé csökkent, de a pozíciók nem változtak. Továbbá két szembetűnő különbséget találunk. Az egyik a  $2026\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél, már  $170\text{ K}$ -en megjelenő, szén-monoxid  $\nu(\text{CO})$  rezgéséhez köthető csúcs. Ez arra utal, hogy sajnos mégsem tudtuk kiküszöbölni az arany párologtatást követően az összes háttérből származó szén-monoxidot és az valószínűleg a néhány perces visszahűtés alatt, az acetaldehid adszorbeáltatása előtt került a felületre. Habár a csúcs intenzitása összemérhető az egyéb csúcsokkal, az azonban nem jelenti azt, hogy a CO mennyisége is zavaró lehetett az acetaldehid reakcióútjára, hiszen a CO, mint dipólusos molekula a HREEL dipól szóródási mechanizmusaként detektálva erős hozzájárulást ad a spektrumhoz még kis koncentráció esetén is, ha a kiválasztási szabálynak megfelel a geometriája. Felfűtés hatására megfigyelhető, hogy a szén-monoxid csúcs intenzitása növekszik és ezzel párhuzamosan csökken az acetaldehid csúcsainak intenzitása. Mindez arra utal, hogy az acetaldehid a szabadon maradt ródium adszorpciós centrumokon, melyek elhelyezkedése vélhetően szigetszerű, megkötődve a tiszta felülethez hasonló módon disszociál CO-ra és  $\text{H}_2$ -re.

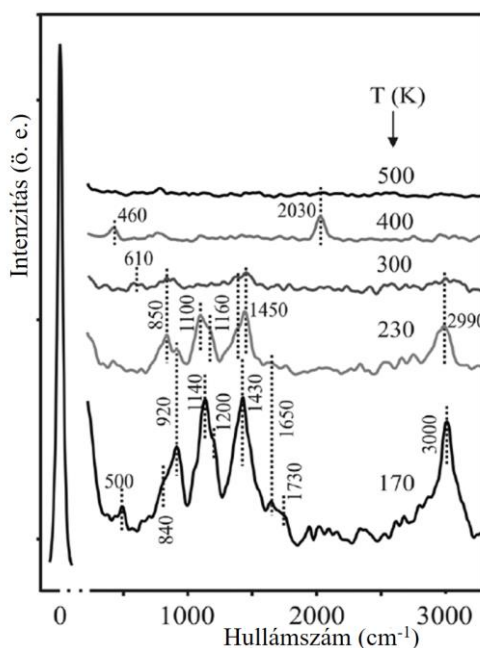
A következő kísérleteinkhez a kutatócsoportunk, fent említett, korábbi eredményeit felhasználva preparáltunk mintánkat oly módon, hogy nanostrukturált rendezett arany-

ródium felületi ötvözetet alakítsunk ki. Ugyanis a csoport munkatársai, megvizsgálták az arany párologtatást követően a Rh(111) felület morfológiáját és a lehetséges felületi ötvözet kialakulását és annak szerkezetét. A korábbiakat röviden ismételve, ~0,5 MR aranyat párologtatva a tiszta Rh(111) felületre, majd a mintát 5 perc 1000 K-re fűtve, nanoméreteken rendeződött, felületi ötvözet alakul ki, melyben alternáló arany és ródium sorok foglalnak helyet (34. ábra).



34. ábra A ródium/arany kétfémes felület sematikus modellje 5 perc, 1000 K termikus kezelést követően [73]

Ennek megfelelően preparáltuk a minta felületét (0,5 MR Au, 500 K-en), majd 5 percen keresztül 1000 K hőmérsékleten tartottuk a mintát az acetaldehid adszorpcióját megelőzően. Ezt követően, 170 K hőmérsékleten adtuk rá az acetaldehidet, hogy adszorpcióját ezen a kétfémes nanostruktúrára tanulmányozhassuk. Az így kapott HREELS mérési eredményeket foglalja össze az 35. ábra.



35. ábra Acetaldehid adszorpciót (5 L, 170 K-en) követően felvett HREELS felfűtési sorozat, a termikus kezelésnek alávetett (1000 K, 5 perc) Au/Rh(111) mintán

Jól látható, 170 K-en nem jelent meg ebben az esetben a szén-monoxid, ez arra utal, hogy a felületen kevesebb az elérhető megfelelő adszorpciós centrum. Ugyanannyi arany, illetve ródium atom foglal helyet a mintán, mint az előző kísérletben azonban a rendezett struktúra kialakulása miatt számottevően csökken a megfelelő adszorpciós centrumok száma, hiszen 170 K-en az aranyon nem, csupán az alkalmas ródium kötőhelyeken tudna megkötődni a CO, melyből kevesebb van. Az általunk kapott csúcsok rendre 500, 840, 920, 1120, 1200, 1430, 1650, 1730 és 3000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél jelentek meg. Ennek tudatában, kijelenthető az acetaldehid molekuláris és multiréteges adszorpciója a felületen, amit az 1730  $\text{cm}^{-1}$  helyen szereplő csúcs is alátámaszt, ami a kondenzált fázisban lévő molekulák  $\nu(\text{CO})$  nyújtó rezgési módusához tartozik [149]. A rendezetlen nanostrukturált mintán (termikus kezelés nélküli) kapott tapasztalatokkal összehasonlítva, eltolódást tapasztalunk a kicsivel nagyobb hullámszámok felé a csúcspozíciókban, azonban a csúcsok intenzitása már 300 K-re jelentős mértékben lecsökken, szinte eltűnnek a spektrumról. Érdekes megfigyelés, hogy a 610 és 750  $\text{cm}^{-1}$  helyeken lévő csúcsok ugyancsak hiányoznak a spektrumról, annak ellenére, hogy a ~1650  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál lévő csúcs továbbra is jelen van. E finom eltérések a HREEL spektrumokon arra engednek következtetni, hogy eltérő az acetaldehid adszorpciós viselkedése ezen a rendszeren, az előző kísérletsorozatban tapasztaltaktól. Az eltérések,  $\eta^2\text{-(O,C)-CH}_3\text{CHO}$  adszorpciós forma hiánya, az acetaldehid gyenge adszorpciója a

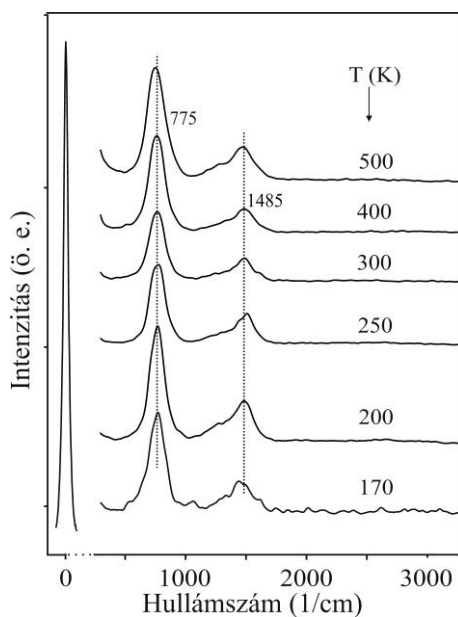
felületi arany atomokon, a preaparált minta felületén a felületi additívok csökkent stabilitása. További fűtés hatására, 400 K hőmérsékleten láthatunk 2030 cm<sup>-1</sup>-nél CO-ra utaló csúcsot. Habár a csúcsok intenzitása elmarad a tiszta Rh(111) egykristály mintán kapott csúcsok intenzitásától, mégis hasonlóságot találunk az ott tapasztaltakkal, erre utal a 610 cm<sup>-1</sup> helyen jelen levő csúcs is. A disszociációs termékek között szén-monoxidot találunk, ezt indikálja a kis intenzitású csúcs a 400 K hőmérsékleten felvett görbén. Ez a felületi réteg a korábbi eredmények alapján, kis számban tartalmaz hármas szimmetriájú ródium adszorpciós helyeket az alternáló arany-ródium sorok miatt. Az acetaldehid jellemzően ún. *on-top* adszorpciós formában kötődik meg a ródium atomok tetején, tipikusan  $\eta^1$ -(O) alakban. Ez lehet az oka, hogy az acetaldehid bomlása az arany felületén nem történhet meg, ez a hőmérséklet ugyanis nem kedvez az acetaldehid bomlásához nélkülözhetetlen C-C kötés szakadásnak, továbbá az abból származó CO adszorpciójához nincs szabad hely a ródiumon az arany atomok miatt, viszont a bomlás hőmérsékletén nem kötődik meg.

Összefoglalva, az acetaldehid adszorpciós viselkedését az arannyal dekorált ródium egykristály felületen, elmondható, hogy az irányadó a megfelelő adszorpciós helyek száma, elsősorban ez fogja meghatározni a történéseket. Nevezetesen, az Au-Rh felületi ötvözetben mindössze csekély számú olyan ródium atom helyezkedik el, amelynek minden szomszédja maga is ródium atom, azaz kizárólag ródium atomok veszik körül. Így minimális számú a tiszta Rh(111) felületen létező megfelelő adszorpciós centrumok száma, amelyeken a disszociációs folyamatok lejátszódhatnak. Ez azt fogja eredményezni, hogy az acetaldehid mély-hőmérsékletű adszorpciója után, a felületen jellemzően alacsony koordinációjú ( $\eta^1$ -(O) forma) molekulák vannak jelen, amelyek disszociáció nélkül deszorbeálódnak már 300 K hőmérséklet alatt. Az acetaldehid kisebb hányada fog *két lábbal* ( $\eta^2$ -(O,C) forma) kötődni a felülethez, amennyiben talál erre alkalmas pozíciót (távol az arany atomoktól, szabad ródium atomok), majd a tiszta Rh(111) felületén tapasztaltakhoz hasonlóan szén-monoxid képződése mellett disszociál.

#### 5.2.4 Acetaldehid arannyal módosított h-BN/Rh(111) felületen

Ezek után arra kerestük a választ, vajon hogyan módosulnak az acetaldehid adszorpciós tulajdonságai, ha a Rh egykristály és a felületére párologtatott Au közé egy atomi réteg vastagságú elektromos szigetelőt illesztünk. Így az Au párologtatás előtt 2D hexagonális bór-nitrid nanohálót hoztunk létre a Rh(111) egykristály minta felületén a korábbiakban bemutatott, illetve az irodalomból ismert módon [71]. Első lépésként h-

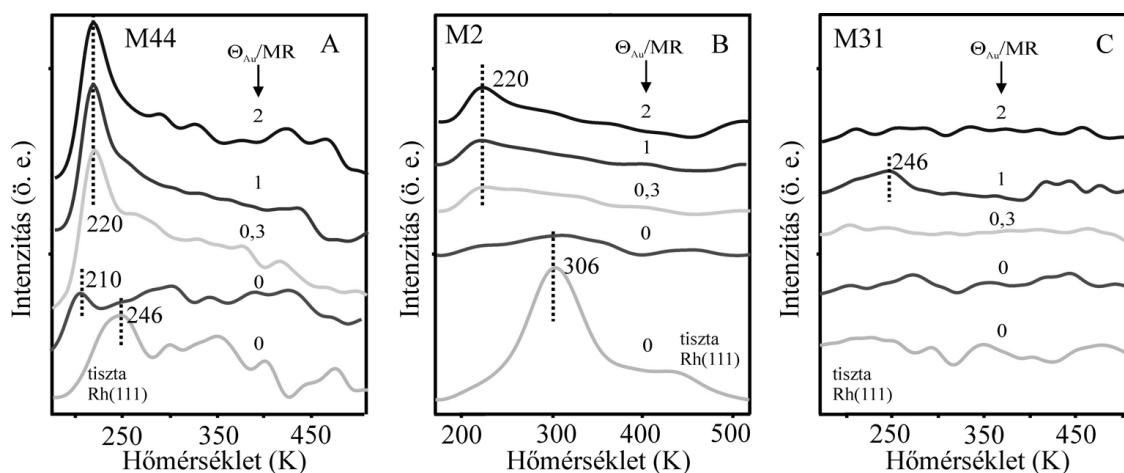
BN/Rh(111) rétegre adszorbeáltattuk az acetaldehidet, 5 L expozíciót alkalmazva, majd erről HREEL spektrumokat rögzítettünk (36. ábra). Borazin magas hőmérsékletű bontásával (1000 K, 5 perc expozíció), h-BN monoréteget hoztunk létre a Rh(111) egykristály felületén. Ezt követően adtuk rá az acetaldehidet, az eddigi méréseknél is alkalmazott, általunk elérhető legalacsonyabb hőmérsékleten, 170 K-en, ezután a felfűtési sorozatot 500 K hőmérsékletig végeztük.



36. ábra Az acetaldehid (5 L) 170 K hőmérsékletű h-BN/Rh felületre történő adszorpcióját követő felfűtési sorozatról készített HREEL spektrumok

Kizárólag a h-BN fonon rezgéseitől származó veszteségi csúcsok láthatóak a spektrumon 775 és 1485 cm⁻¹ hullámszámoknál 170 K hőmérsékleten. Nincs acetaldehid jelenlétére utaló jel, nem kötődött meg ezen a hőmérsékleten és a felfűtés során sem detektáltunk észlelhető változást a spektrumokon az általunk elérhető legnagyobb mérési érzékenység mellett. Hőmérséklet programozott deszorpciós méréseink során kapott eredményeink is megerősítik az előző észlelést, miszerint az acetaldehid 170 K-en nem, vagy nagyon kis mértékben kötődik meg a bór-nitriden. Azonban a két módszer érzékenységében lévő különbségnek köszönhetően kis eltérés tapasztalható, mely szerint a TPD mérések során kismértékű acetaldehid adszorpció figyelhető meg 200 K hőmérséklet környékén, vonatkozó mérési eredményeinket a 37. ábra szemlélteti.



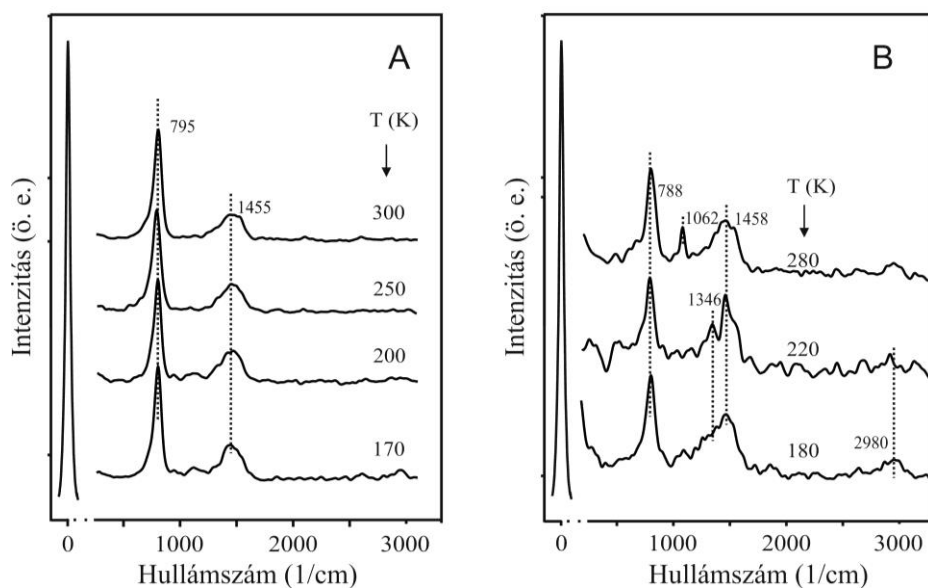


37. ábra Különböző arany borítottságok mellett felvett TPD görbék a h-BN/Rh(111) felületen, acetaldehid (M44), hidrogén (M2) és etanol (M31)

A 37. ábrasorozat azt mutatja, hogy a különböző tömegszámoknál követtük az acetaldehid és a lehetséges termékek deszorpcióját növekvő arany borítottság esetén is a h-BN/Rh(111) felületen. Ezzel a mérésorozattal a tiszta h-BN/Rh(111) rendszer vizsgálatát kiterjesztettük az arannyal borított h-BN/Rh(111) rendszeren kapott eredményekre.

Itt mindenképp hangsúlyoznom kell, hogy a borítottság mértékének jellemzésére általában monoréteg kifejezést használjuk. Viszont, jelen esetben a h-BN réteg felületén az Au monoréteg definíciója megegyezik a tiszta Rh(111) felületen meghatározott monoréteg definícióval, ahol is az arany nedvesítette a ródiumot és egy monoréteg a ródium szinte teljes elfedését jelentette. A h-BN esetén természetesen az 1 MR még nem jelenti a h-BN nanoháló teljes mértékű borítottságát. Hiszen az, annak szerkezete (*pore-wire* periodikus korrugáció) miatt, arany nanorészecskék kialakulását segíti elő. A h-BN  $\sim 2,1$  nm hosszúságú pórusátmérője és  $\sim 3$  nm pórustávolsága egyenletes eloszlást és részecskeméretet eredményezhet [91]. Minden esetben ugyanazt az acetaldehid expozíciót alkalmaztuk (5 L) és a mérések során a  $H_2$  (M2),  $C_2H_5OH$  (M31) és az  $CH_3CHO$  (M44) és  $CH_4$  (M16), CO (M28) termékek deszorpcióját követtük, utóbbi kettőnél nem figyeltünk meg deszorpciót. Az eredmények alapján elmondható, hogy a tiszta felülethez képest jelentős a változás. A bór-nitriden acetaldehid deszorpciója csekély mértékben figyelhető meg. Azonban, az arany borítottság növelésével ennek mértéke kissé nő egészen a legnagyobb alkalmazott borítottságig (2 MR), ahol ez a trend megáll és némiképp megfordul. Az M2-nél megfigyelhető deszorpció ugyan a hidrogén kismértékű deszorpciójára is utalhat, azonban a csúcsok az acetaldehidhez tartozó

görbékkel (M44) történő hasonló lefutása inkább arra utal, hogy az anyamolekula hozzájárulása (fragmentációja) figyelhető meg az MS spektrumokon. Metán és szén-monoxid keletkezését nem figyeltük meg, ahogy más bomlástermék jelenlétére utaló jelet sem tapasztaltunk. Etanol esetében ugyan egy kis csúcs detektálható 1 MR Au borítottságnál, 246 K hőmérsékletnél, de ennek intenzitása alig megkülönböztethető a zajtól, így annak elfogadásához további megerősítő mérések (HREELS) szükségesek. A TPD mérések alapján elmondható, hogy kismennyiségű arany növeli az adszorbeált acetaldehid mennyiségét, azonban az arany nanorészecskéket körülvevő inert hordozó jelenléte miatt annak további bomlása nem kedvezményezett. Nincs az acetaldehid disszociációjának lejátszódásához megfelelő adszorpciós centrum, így az intakt deszorbeálódik. A TPD vizsgálatok megerősítésére és az esetlegesen végbemenő felületi folyamatok tisztázására HREEL spektrumok vizsgálatával igyekeztünk választ kapni. Ezért HREEL spektrumokat vettünk fel különböző hőmérsékleten acetaldehid mélyhőmérsékletű expozíciója után, az Au/h-BN/Rh(111) rendszerről, ezt mutatja be a 38. ábra.

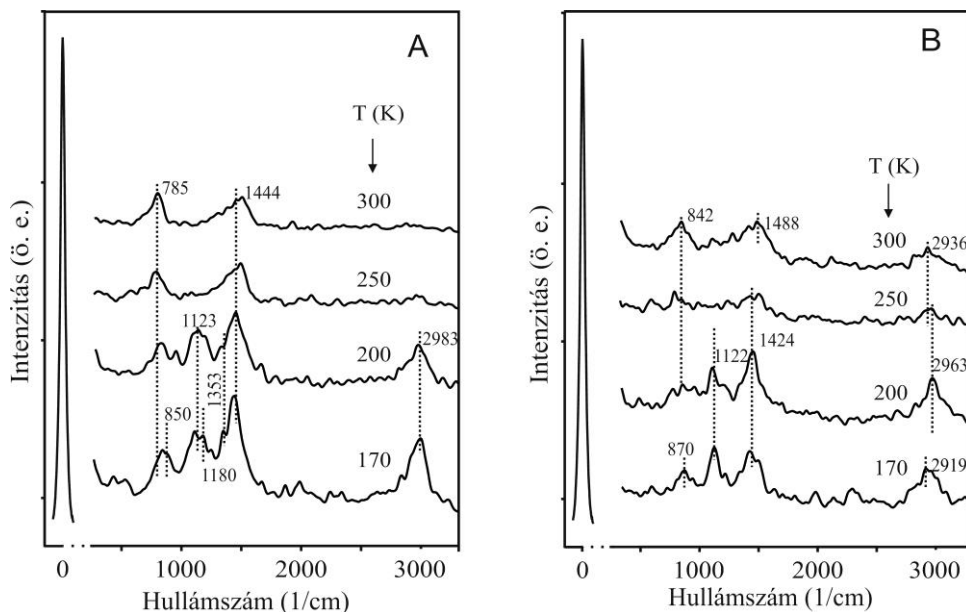


38. ábra Hőmérséklet hatásának vizsgálata a HREEL spektrumokra 0,3 (A) és 1 (B) MR-es Au borítottság esetén h-BN/Rh(111) felületen

A fenti HREELS ábra szintén az Au/h-BN/Rh(111) rendszeren végzett vizsgálatok eredményeit mutatja be, folyamatosan növekvő arany borítottság mellett. A 38.A ábrán 170 K hőmérsékleten csak a h-BN fonon rezgéseinek veszteségi csúcsai azonosíthatóak a spektrumon 795 és 1455  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámoknál, összhangban a 37. ábrán látottakkal.

A hőmérséklet növelésének hatására sem történik változás, nem tapasztaljuk új csúcsok megjelenését. Ebben az esetben, 0,3 MR borítottságnál nem történt tehát nem változott a felület aktivitása, az acetaldehid megkötésének elősegítésére, vagy az a módszer detektálási határa alatt történt. A 38.B ábrán a h-BN csúcsok mellett azonban, már az acetaldehidhez köthető csúcsok is megjelentek, a nagyobb mennyiségű aranyra (1 MR) köszönhetően. Az acetaldehidhez tartozik a  $2980\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál emelkedő csúcs, melynek kis intenzitása azt jelzi, hogy az acetaldehid még mindig csak csekély mennyiségben kötődik a felületre 180 K-en. Következtetésképp elmondható, hogy az arany képes ugyan megnövelni az acetaldehid stabilitását ezen a hőmérsékleten a h-BN felületén és az acetaldehid  $\nu(\text{CH})$  csúcsa még 220 K-en ugyancsak megfigyelhető.

Ezt követően azonban, a 280 K-es hőmérsékletre tartozó spektrumon érdekes jelenséget tapasztalunk. A h-BN-re jellemző csúcsok mellett megjelent egy új csúcs  $1062\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ennek a csúcsnak a megjelenése kissé eltérő reakciómechanizmust sugall a korábbi felületeken tapasztaltakhoz képest, amelyre már a TPD eredményeink is utaltak. A 280 K-en mért HREEL spektrum jó egyezést mutat az Au/h-BN/Rh(111) rendszerben adszorbeáltatott etanol 200 K-es spektrumával. Ez a jelenség arra utalhat, hogy ugyan kis mértékben (feltehetően a h-BN hibahelyek közelében) lehetőség van az acetaldehid hidrogénezésére is. Irodalomban találtunk erre utalást, ahol Au(111) felületen atomos hidrogén adszorpciót követően etanol keletkezett acetaldehid adszorpciót követően, az amúgy inert arany felületén [150]. Tovább növelt felületi arany borítottság mellett is rögzítettünk HREEL spektrumokat acetaldehid expozíció után az Au/h-BN/Rh(111) mintáról, ezeket mutatja be a 39. ábra.



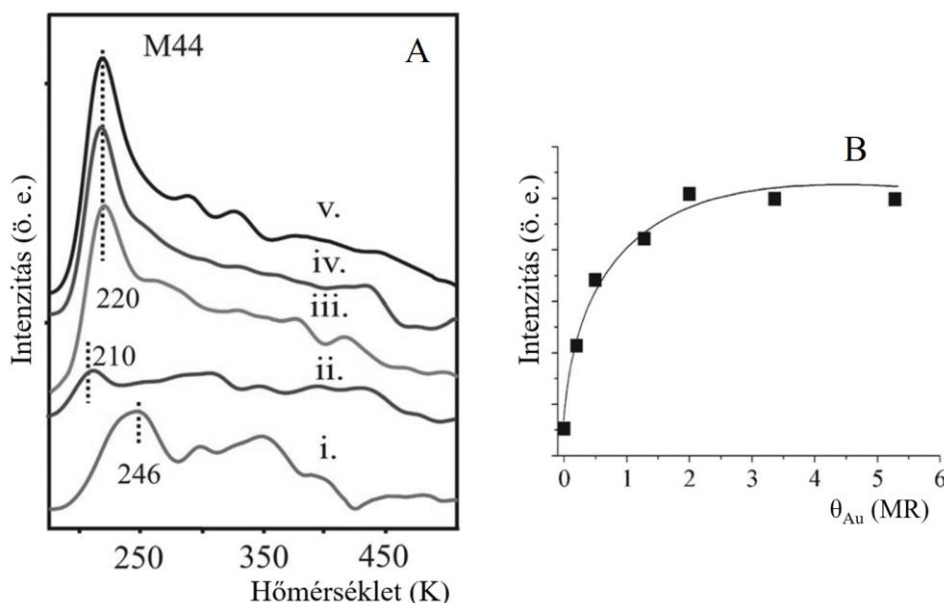
39. ábra Hőmérséklet hatásának vizsgálata a HREEL spektrumokra 2 (A) és 5 (B) MR-es Au borítottság esetén BN/Rh(111) felületen

Tovább növelve az arany borítottságot kijelenthető, hogy az arany megnöveli az acetaldehid stabilitását. Ennek megfelelően 2, illetve 5 MR-es borítottság esetén már 170 K hőmérsékleten is az acetaldehidre jellemző csúcsok uralják a spektrumot, olyannyira, hogy a h-BN-re jellemző csúcsokat teljesen elfedik, azok egyáltalán nem látszanak. A 39.A ábrán látható eredményeket a dolgozatban korábban ismertetett eredményekkel összevetve, összhang figyelhető meg a tiszta Rh(111), illetve az Au/Rh(111) felületen mért acetaldehid HREELS csúcsaival. Még 200 K-en is csak acetaldehidet láthatunk, majd 250 K-re fűtve a mintát eltűntek az acetaldehid csúcsok, és előtűntek a h-BN karakterisztikus veszteségei. A h-BN-hez köthető fonon csúcsok intenzitás arányai nem mutatják a tiszta h-BN-re jellemző értéket, ami az arany árnyékoló hatásának köszönhető.

Etanol vagy egyéb termék jelenlétére vonatkozó bizonyítékot nem találtunk a spektrumokon. Amikor a 39.B ábrán látható kísérletet végeztük, az arany borítottság beállításánál arra törekedtünk, hogy addig párologtassuk az aranyat a h-BN rétegre, míg számunkra el nem tűnnek a h-BN-re jellemző fonon csúcsok a HREEL spektrumról. Így szerettünk volna egy olyan felületet kialakítani, ahol vélhetően az arany már teljes mértékben fedi a h-BN monoréteget. Ezt, a korábbi monoréteg definíciót használva 5 MR-nél értük el. Itt még inkább az a megfigyelés tapasztalható, hogy a megjelenő csúcsok teljesen megegyeznek a korábbi alacsony hőmérsékleten kapott acetaldehid

spektrumokkal, mely az acetaldehid molekuláris adszorpcióját jelzi. Mindkét esetben (2 és 5 MR) a megfigyelt veszteségi csúcsok rendre az acetaldehidhez rendelhető karakterisztikus csúcsok, azonban pozíciójukban finom eltolódás jelentkezett: ~850, 1120, 1180, 1350, 1425 és 2980  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél 170 K hőmérsékleten.

A réteget 200 K-re felfűtve ugyancsak minimális változások figyelhetők meg az amúgy sajnos kifejezetten zajosnak mondható spektrumon. A C-H vegyértékrezgés tartományában a csúcs maximum kissé magasabb hullámszám értékek felé tolódott. Összhangban a hőmérséklet-programozott deszorpciós méréseink eredményeivel, az arannyal borított h-BN/Rh(111) felületen a fő folyamat az acetaldehid molekuláris deszorpciója (~220 K-en), nem regisztráltunk disszociációs folyamatra utaló jeleket. A 40. ábrán látható eredmények segítségével összehasonlítjuk, miként változik a különböző felületeken az acetaldehid stabilitása, a felvett TPD görbék alapján.



40. ábra Különböző mintákon felvett TPD görbék (A), 170 K hőmérsékleten történő 5 L acetaldehid expozíció után, tiszta (i), illetve h-BN nanoréteggel fedett (ii) Rh(111), 0,3; 1; 2 MRE Au borítottság (iii-v) h-BN/Rh(111) felületen, és (B) az M44 atomi tömegegységnél mért integrált TPD csúcs alatti területek nagysága a különböző Au borítottság függvényében, h-BN/Rh(111) felületen

A fenti ábra alapján, megerősíthetjük, hogy kizárólag a molekuláris acetaldehid deszorpció járul hozzá a fenti csúcsokhoz, így praktikus ezeket összevetni.

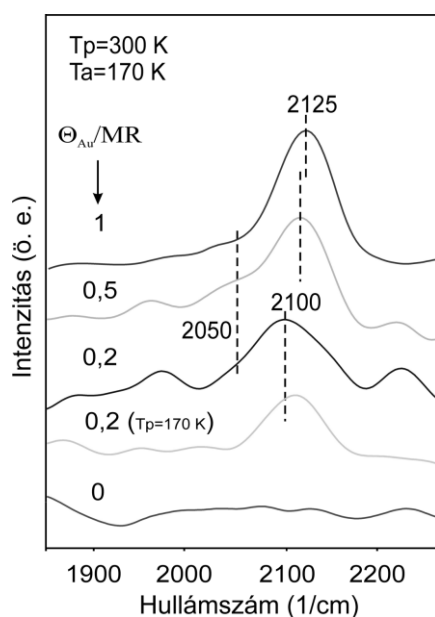
Tiszta Rh(111) felületen a deszorpció hőmérséklete ~300 K, ezen a mintán (i.) a legnagyobb mértékű az acetaldehid termikus stabilitása, erősebb kölcsönhatásban van a

felülettel. A deszorpció mértéke (csúcs alatti terület) ugyan kisebb, de ennek oka az acetaldehid bomlása, nagyobb arányban bomlik el az acetaldehid és nem deszorbeálódik molekulárisan. A tiszta h-BN-en (ii.) minden szempontból visszaesés figyelhető meg. Kisebb mennyiségben kötődik meg acetaldehid (deszorbeálódik) és alacsonyabb deszorpciós csúcsmaximumnál. Tehát jóval gyengébb kötődés, szinte alig érezhető a hordozó ródium felület hatása a monorétegen. Ezt követően egyre nagyobb arany mennyiségnél (iii.-v.) egyre nagyobb intenzitás figyelhető meg a molekuláris deszorpciós csúcsnál, viszont ezzel együtt a deszorpciós csúcs hőmérsékletek is alacsonyabbak. A tiszta h-BN/Rh(111) felülethez képest azonban pozitív eltolódás (*shift*) figyelhető meg a magasabb hőmérséklet felé. Más szóval, a h-BN-hez képest nőtt az aranyon az acetaldehid stabilitása. Ezekkel az eredményekkel összhangban van a 40.B ábra (ahol a tiszta Rh nincs feltüntetve), de a tiszta h-BN-től induló borítottság függvényében egyértelmű az arannyal dekorált felületeken az arany stabilizáló hatása az acetaldehid adszorpciójára, mely telítésbe hajlik ~2 MR borítottság felett. Az acetaldehid adszorpciós viselkedése - telítés egy bizonyos arany borítottság esetén - további erősíti elképzeléseinket az arany nanorészecskék aktív helyeiről. Nevezetesen az él és sarok atomok kiemelet szerepet játszanak az arany acetaldehid felé mutatott stabilizáló hatásáról. A TPD és HREELS mérések szerint egyféle acetaldehid (M44) deszorpció történik arannyal dekorált h-BN/Rh(111) felületen. Nem találtunk a tiszta Rh(111) egykristály felületen tapasztaltakhoz hasonló folyamatokra, oligomerizációra, illetve polimerizációra utaló jelet ezen a felületen. Eredményeink alapján, az oligomerek képződési hajlama és a polimerizáció lehetősége csak akkor magas, ha a fém szubsztrát és az acetaldehid közötti kölcsönhatás erős. Ebben az esetben a fém befolyásolhatja a töltéseloszlást és így elősegíti a szomszédos molekulák kapcsolódását.

Az acetaldehiddel végzett kísérletek az Au/h-BN/Rh(111) rendszeren (telítés egy bizonyos arany borítottság esetén) további erősítik elképzeléseinket az arany nanorészecskék aktív helyeinek szerepéről. Nevezetesen az él, sarok és határfelületi (*interface*) atomok kiemelt szerepet játszanak az arany acetaldehid felé mutatott stabilizáló hatásában.

Ahogy azt korábban tárgyaltam, Au(111) felületen atomos hidrogén előzetes adszorpciójával sikeresen hidrogéneztek acetaldehidet etanollá [150]. Tiszta arany felületen azonban nem tapasztaltak aktivitást. A legnagyobb arany borítottság mellett elvégzett kísérleteink is ehhez hasonló állapotot mutatnak. A hőmérsékletet 250 K-re emelve már nem láthatunk adszorbeált anyagféleség jelenlétére utaló csúcsokat a

spektrumon, ami egyezik az Au(111) gyenge katalitikus aktivitásával, nem teszi lehetővé a magasabb hőmérsékletű adszorpciót és a disszociációt a felületen. A különböző arany borítottságoknál megfigyelt eltérő viselkedést szeretnénk volna CO adszorpció kísérlettel is megvizsgálni. Annak tükrében lehettek ezek a mérések biztatók, hogy az irodalomban CO adszorpció kísérletek során azt találták, hogy a CO molekula lineáris IR csúcsa arany nanorészecskéken (ahol a nanorészecske peremén kismértékű negatív töltést számoltak elméleti kutatásoknál) kis vörös eltolódást szenvedett a tömbi aranyon mérhető értékekhez képest [100]. A 41. ábrán mutatom be az általunk elvégzett kísérletek eredményeit. Minden esetben telítési CO borítottságot alkalmaztunk (15 L expozíció).



41. ábra CO adszorpciót követő HREEL spektrumok különböző arany borítottságok esetén h-BN/Rh(111) felületen

Látható, hogy az arany mennyiségének növelésével a  $\nu(\text{CO})$  csúcs pozíciója kissé magasabb értékek felé tolódik. A  $2100\text{ cm}^{-1}$  csúcspozíció eltér a várakozásainktól, ugyanis az említett negatív töltésű arany nanorészecskék esetében  $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéket mértek, ami nagyobb eltolódás a gázfázisú ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ) értékhez viszonyítva, mint esetünkben. Az azonban a kis intenzitású csúcsok alapján is elmondható, hogy nem zárható ki a  $2050\text{ cm}^{-1}$ -nél egy váll jelenléte. A kérdés tisztázása érdekében nagyobb felbontás mellett és alacsonyabb mintahőmérsékleten további méréseket kellene végezni, amire a doktori munkám ideje alatt nem nyílt ezidáig lehetőségünk.

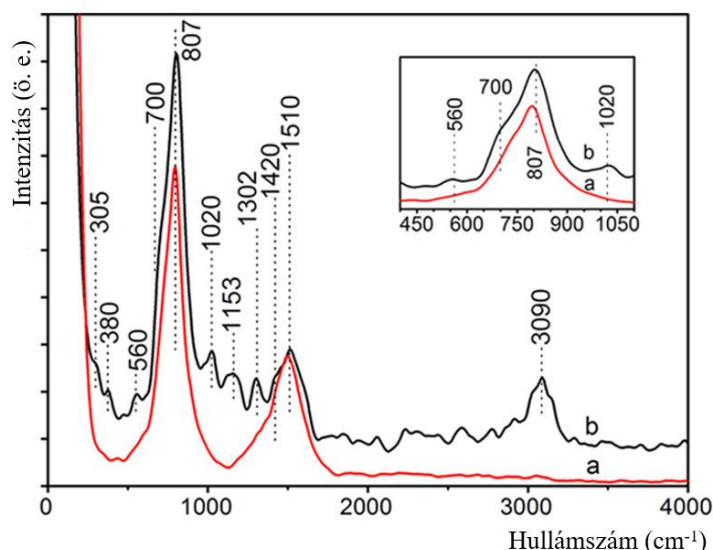
### 5.3 A bór-nitrid nanoháló molekulaadszorpció folyamatokban

#### 5.3.1 Azobenzol molekulakapcsoló adszorpciója bór-nitrid nanohálón

Kutatásaink következő állomásaként választottuk a h-BN felületen történő molekulaadszorpció folyamatok tanulmányozását. Ezt tettük azért, hogy minél részletesebb képet kapjunk a h-BN/Rh(111) rendszer adszorpció sajátosságairól, illetve megvizsgáljuk, hogy valóban inert hordozóként tud-e szolgálni. Így azt a tulajdonságát igyekeztünk kihasználni a h-BN monorétegnek, hogy csökkenti a kialakuló kölcsönhatást az adszorbeált részecske és a hordozó fém egykristály között. Ez a korábban ismertetett eredményeink alapján is logikus következtetés, hiszen a h-BN/Rh(111) rendszerről viszonylag alacsony hőmérsékleten lejátszódó deszorpciót tapasztaltunk etanol [140] és acetaldehid [141] esetén is. Várakozásaink szerint, lehetőségünk nyílik minél inkább izolált módon tanulmányozni a molekulaadszorpciót a h-BN/Rh(111) rendszeren, anélkül, hogy a Rh egykristály számottevően beleavatkozna a felületen zajló folyamatokba. Ugyanis az irodalom szerint szilárd felületeken, pl. fém egykristályok, a hordozó fém nagymértékben befolyásolja a molekuláris kapcsolási folyamatokat, melyeket ezért nehéz fókuszáltan vizsgálni [151].

Első lépésként a célmolekula (azobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), molekuláris kapcsoló) adszorpcióját tanulmányoztuk alacsony hőmérsékleten. Célunk az volt, hogy az azobenzol jelentős ( $\sim 100$  L) mértékű expozíciójával multiréteges borítottságot elérve feltérképezzük az azobenzol molekula energiavesztési spektrumát, az általunk használt ródium egykristály szubsztráton a h-BN nanoháló fonon rezgéseinek azobenzol spektrumára gyakorolt árnyékoló hatását minimálisra csökkentve. Ezt vetettük össze h-BN réteg azobenzol adszorpció előtti fonon veszteségi spektrumával 170 K-en. Annak érdekében, hogy a molekuláris kapcsolás HREELS módszerrel való követhetősége a h-BN-en működjön, egyértelmű azonosításokat kell találnunk a molekula egyes rezgési módusaira a h-BN fonon veszteségi csúcsai mellett. Ezirányú méréseink eredményei a következő, 42. ábrán láthatóak.





42. ábra A hexagonális bór-nitrid felület fonon veszteségi (a) és a h-BN felületre multiréteges borítottsággal (100 L) felvitt azobenzol HREEL spektruma,  $T_a = 170$  K

A 42. ábra (a) görbájén azonosítható a tiszta h-BN/Rh(111) felületéről készült HREEL spektrumokon két megjelenő intenzív csúcs. Az egyik a  $795\text{ cm}^{-1}$ , a második egy két részre bontható sávot mutat a spektrumon  $\sim 1450$  és  $1510\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél. Disszertációmban a korábbi eredmények taglalásakor - a h-BN fonon rezgéseinek elemzésekor - már bemutatásra kerültek az említett veszteségi csúcsok, de itt is fontos feleleveníteni az eredmények értékeléséhez, hogy előbbi az ún. TO (tranzverzális optikai) fonon, síktól eltérő polarizációval, majd sorrendben a következő a TO síkban polarizált és végül a longitudinális optikai (LO) fonon rezgési módusához rendelhető. A h-BN felületre adszorbeált azobenzol veszteségi csúcsait a 42. ábra (b) figyelhetjük meg. Azt tapasztaltuk, hogy az azobenzol főbb csúcsai egybeesnek a h-BN saját fononrezgéseinek csúcsaival, ez kis mértékben nehezíti az azobenzol azonosítását, illetve a csúcsok rezgésekhez való rendelését. A h-BN csúcsok azonban kiszélesedtek és pozíciójuk mellett intenzitásuk is változott kissé. Továbbá új csúcsok jelentek meg a két fő csúcs mellett, melyek közül legerősebb a  $3090\text{ cm}^{-1}$  hullámszám értéknél megjelenő C-H vegyértékrezgéshez rendelhető. Az irodalomban található FT-IR mérések, illetve DFT számolások eredményeinek segítségével azonban a csúcsokat a megfelelő rezgési módusokhoz rendelhetjük, melyet a 3. táblázatban foglaltam össze, jelölve a rezgés síkbeli (i) és síktól eltérő (o) mivoltát (i - in plane és o - out of plane).

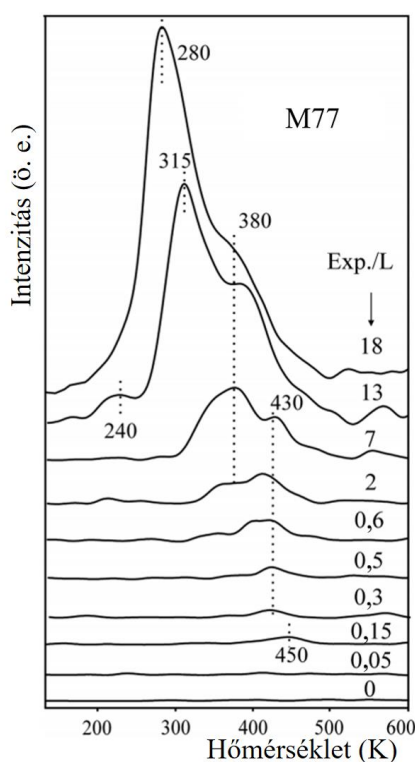
3. táblázat Az azobenzol karakterisztikus rezgési módusai  $\text{cm}^{-1}$  értékekben

Rezgési mód	FT-IR Spektrum [152]	DFT számolt értékek/1 [153]	DFT számolt értékek/2 [154]	Argon mátrix (15 K) [155]	Jelen munka
i - $\nu(\text{C-H})$	3066	3085	3143	3095	3090
i - $\nu(\text{C-C})$	1490	1493	1486	1482	1510
i - $\nu(\text{C-C})$	1400	1399	1364	1448	1420
i - $\delta(\text{C-N})$	1300	1300	1295		1302
i - $\nu(\text{C-C})$	1153	1152	1145	1071	1153
i - $\nu(\text{C-C})$	1022	1023	1018	1025	1020
o - $\tau(\text{C-C})$	780	776	771		807
o - $\tau(\text{C-C})$	688	689	679	694	700
o - $\tau(\text{C-C})$ , $\delta(\text{C-C})$		545	538	531	560
o - $\tau(\text{C-C})$		403	405		380

Megjelentek az azobenzolra jellemző C-H vegyértékrezgések, C-C vegyérték, illetve forgási (torziós) rezgések, valamint C-N, C-C ollózó rezgési módusok. Az 1510, 1420, 1153, 1020  $\text{cm}^{-1}$  értékeknél megjelenő vegyértékrezgési módusok az azobenzol C-C kötéseikhez rendelhetőek. A 380, 560, 700, illetve 807  $\text{cm}^{-1}$  értékeknél a C-C kötések torziós rezgéseinek hozzájárulásai mutathatók ki. A spektrumok elemzése alapján összefoglalható, hogy a csúcsok átlapolódása miatt, az azobenzol adszorpciójának és deszorpciójának nyomon követésében a 3090  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál található csúcs, amely a C-H vegyérték rezgéshez tartozik, fontos szerepet játszhat, ugyanis ez az egyetlen csúcs, amely teljesen elkülönül a h-BN saját fononrezgéseitől. A mérést mély hőmérsékleten végeztük (170 K), nagy expozíció mellett (100 L), így irodalmi eredmények alapján az azobenzol vélhetően multiréteges borítottságban van jelen a felületen. Kísérleteink során azért alkalmaztunk alacsony hőmérsékletet, mert az irodalom szerint az azobenzol molekula alkalmas molekulakapcsolási reakció végrehajtására, ún. cisz-transz fotoizomerizációra [156], mely folyamatot távlati célként szintén szeretnénk vizsgálni. A cisz-transz átalakulás hőmérséklet hatására történő automatikus lejátszódása az alacsony hőmérséklet alkalmazásával kizárható.

Elsősorban az azobenzol monoréteg kialakítása a számunkra érdekes folyamat, ahol közvetlen a h-BN felülethez kapcsolódó molekulák átalakulásaira koncentrálhatunk. Ahhoz, hogy a felület borítottságára, illetve az azobenzol termikus stabilitására, a h-BN/Rh(111) rendszere, vonatkozó információkat szerezzünk, hőmérséklet programozott deszorpció méréseket végeztünk.

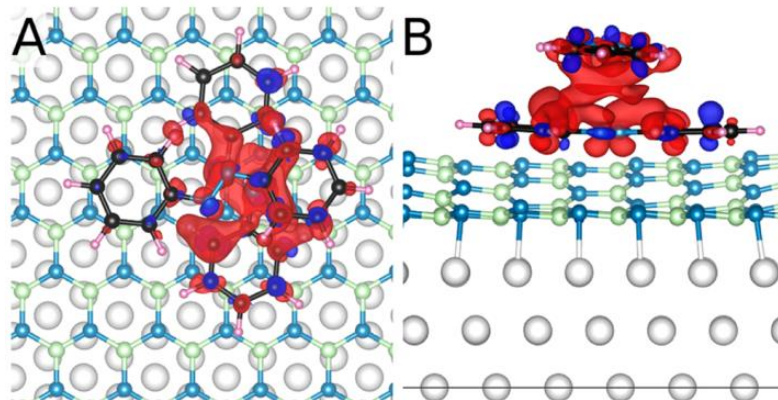
A borítottság meghatározására jó módszer a hőmérséklet programozott deszorpciós mérésorozat (TPD), melyben növekvő azobenzol expozícióval kezelt rétegeket egyenletes (lineáris) fűtési sebességgel fűtöttünk, majd a deszorbeálódó termékeket analizáltuk. A méréseink során 170 K hőmérsékleten adszorbeált molekulák deszorpcióját az 51 m/z és 77 m/z tömegszámoknál követtük, utóbbi szerepel a 43. ábrán. Ennek oka, hogy az irodalom alapján itt várhatjuk a legszemléletesebb, legintenzívebb csúcsokat, tehát praktikusan nyomon követhetjük a deszorpciós folyamatokat. A méréseket 170 - 800 K terjedő hőmérséklettartományban végeztük. Egyenletes fűtést alkalmaztunk vizsgálataink során, melynek sebessége  $4 \text{ K s}^{-1}$  volt.



43. ábra Az azobenzol M77 értéknél felvett TPD görbéi növekvő azobenzol expozíció mellett ( $T_a = 170 \text{ K}$ ) a h-BN/Rh(111) felületen

A méréseinket a multiréteg kialakulásának kezdetéig végeztük, hiszen az irodalomból jól ismert, az azobenzol multirétege  $\sim 240 \text{ K}$  hőmérsékleten deszorbeál [157]. Jelen munkában kizárólag a monoréteges borítottság tartományára helyeztük a fókuszot. Kis borítottságok esetén a deszorpciós csúcsmaximum 430-450 K hőmérsékletnél található, ami lépcsőzetesen tolódik el 380 K felé az expozíciót  $\sim 7 \text{ L}$  mennyiségre növelve. Ez összefüggésben állhat a felület heterogenitásával, nevezetesen megkülönböztethetünk az adszorpció szempontjából energetikailag eltérő helyeket. A pórusokban történő

adszorpció folyamata kedvezőbb, stabilabb kötődést eredményez, mint az éleken (wire) történő adszorpció. Továbbá nem zárhatjuk ki a molekulák közötti laterális kölcsönhatások kialakulását sem az adszorpció során. Ezt erősíti a kutatócsoportunkban elvégzett sűrűségfunkcionál elméleti (DFT) számítások is (44. ábra).

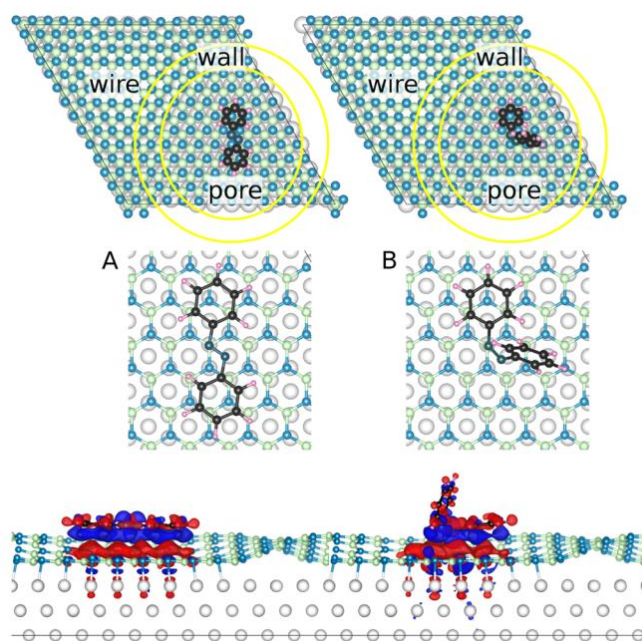


44. ábra DFT számításokból származó 3D töltésátvitel vizualizációja, felülnézet (A) és oldalnézet (B), amely bemutatja az azobenzol molekula-molekula (intermolekuláris) kölcsönhatását két azobenzol molekula között h-BN/Rh(111) felületen [158]

Folytatva a 43. ábra eredményeinek bemutatását, növelve az azobenzol expozícióját egy újabb csúcs válik elkülöníthetővé 315 K hőmérsékletnél, sőt, az expozíció mennyiségének növelésére 280 K felé tolódik és intenzitása tovább nő. Feltehetően ezek az energetikailag kedvezőtlenebb adszorpciós helyeken megkötődött molekuláktól származó csúcsok, vagyis az éleken (wire) és fal (wall) pozíciókból származókhoz köthetők. Ezt erősíti, hogy 320 K-en az STM eredmények szerint már vannak szabad adszorpciós pozíciók az említett kötőhelyeken. A tapasztalt nagymértékű intenzitás növekedés sem meglepő, hiszen a pórusokon elfoglalható adszorpciós helyek száma (STM és DFT alapján) összemérhető a fal és él régiók együttes pozícióival. Továbbá a korábbi tanulmányok, amelyeket Au(111) és Ag(111) egykristályokon végeztek azobenzol adszorpciójával kapcsolatban, rávilágítottak, hogy a monoréteg deszorpciójának kezdeti hőmérséklete hajlamos eltolódni kisebb hőmérsékletek felé nagyobb borítottságú rétegek esetén [157]. Ezt tipikusan az azobenzol-azobenzol, vagyis a laterális intermolekuláris kölcsönhatások okozzák. Éppen ezért, nem zárhatjuk ki annak lehetőségét, hogy a pórusokban kötött molekulák szintén hozzájárulnak a 280 K hőmérsékletnél lévő csúcshoz 18 L expozíció esetén. Érdekes megfigyelés, egy kis éles csúcs 240 K-nél, ami nem nő az expozíció növelésével, miközben a 280 K-es csúcs igen. Egy lehetséges magyarázat erre a jelenségre, a mintatartóról származó deszorpció zavaró

hatása. Viszont, egy másik sokkal valószínűbb indoklás, hogy az adszorpció során, ha a pórusokban befejeződik a monoréteges borítottság kialakulása, a következő réteg növekedése párhuzamosan történik az energetikai szempontból kedvezőtlenebb adszorpciós helyeken és a monoréteg tetején. Úgyis mondhatnánk, hogy a növekedés egyfajta valószínűségi modellt követ, amely közel azonos valószínűségeket mutat (*sticks where it hits*). Ez magyarázza miért nem figyelhetünk meg szignifikáns növekményt a multiréteg hozzájárulásától (240 K), amikor 13-ról 18 L-ra növeljük az expozíció mennyiségét, amivel feltehetően már elérjük a monoréteges borítottságot felületen. A hőmérséklet programozott deszorpciós kísérletek bemutatták a h-BN nanoháló struktúrájából eredő felületi adszorpciós helyek heterogenitását, az adszorbeált gáz mennyiségének növelésével párhuzamosan a deszorpciós maximumok eltolódnak az alacsonyabb hőmérsékletek felé. A stabilitás trend a következő: pórus - fal - él (pore-wall-wire) régiók szerint csökken az energetikailag kedvezményezett adszorpciós helyek sora a h-BN monorétegen, amit a DFT és STM eredmények is megerősítenek.

A három különböző adszorpciós centrum eltérő kötéserősségére vonatkozó DFT számításokat is végeztek a csoportban, ami megerősítette a molekula adszorpciós tulajdonságairól azon feltételezéseket, miszerint a h-BN különböző régióihoz különböző adszorpciós energiák sorolhatók (45. ábra).



45. ábra DFT számításokból származó 3D vizualizáció, amely a legstabilabb adszorpciós helyeket mutatja a transz (A) és a cisz (B) azobenzol molekula számára a h-BN/Rh(111) rendszeren

Röviden összefoglalva, a DFT számításoknál a kötési energiát a 3. egyenlet alapján számítják.

$$E_{ads} = E_{sub+mol} - E_{sub} - E_{mol}$$

3. egyenlet Kötési energiák számítására használt egyenlet, DFT számítások során  
(általában eV mértékegységben)

Az adszorpció (kötési) energiája ( $E_{ads}$ ) egyenlő lesz az összegzett szubsztrát és molekula energiájának ( $E_{sub+mol}$ ) és a szubsztrát ( $E_{sub}$ ), illetve a molekula ( $E_{mol}$ ) összegének különbségével. Más szavakkal, az  $E_{ads}$  megmutatja, energetikailag mennyivel kedvezőbb a molekula számára az adszorpció, mint az, ha a szubsztráttól végtelen távolságra távolodik, vagyis minél nagyobb negatív energiaértéket kapunk, annál erősebb az adszorpció. A fenti rendszerre vonatkozó DFT számítások eredményeit foglalja össze a 4. táblázat.

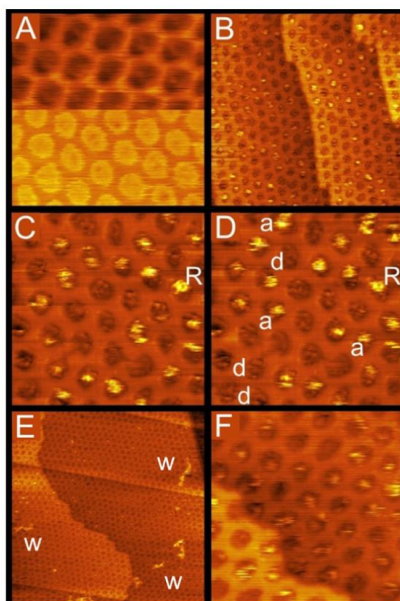
4. táblázat A DFT számítások eredményeit összefoglaló, azobenzol izomerekre vonatkozó, a h-BN különböző régióin számolt adszorpciós energiákat bemutató táblázat

relatív teljes energiatartomány (eV)		
transz-azobenzol		
	pórus (pore)	0,00-0,08
	fal (wall)	0,04-0,27
	élek (wire)	0,33-0,45
cisz-azobenzol		
	pórus (pore)	0,82-0,91
	fal (wall)	0,88-1,14
	élek (wire)	1,17-1,25

A fenti táblázat további erősíti az eddigieket, miszerint nem igazán tudunk meghatározni olyan kitüntetett adszorpciós helyet a h-BN nanohálón, amely dominálna, csupán finom eltérések mutatkoznak, a pórus - fal - élek sorrendben nő az adszorpciós energia (vagyis csökken az adszorpció stabilitása). Ugyanakkor az megállapítható, hogy a DFT számításokból, hogy a transz izomer adszorpciója kedvezményezett, a cisz izomer adszorpciójához képest.

A jelen esetben megfigyelt jelenség vélhetően azt mutatja, hogy a pórus telítése (csúnya szóval *feltöltődése*) azobenzollal, akár multirétegesen is, párhuzamosan zajlik a fal vagy él adszorpciós helyek betöltésével. A pórusban történő adszorpció kedvezményezett jellegét szobahőmérsékletű STM mérések is igazolják, ahol a 320 K-es kísérletben

periodikus elhelyezkedést (a h-BN pórus periodicitásával) figyeltek meg a kutatócsoportban. Az STM mérés eredményeit az 46. ábra szemlélteti.

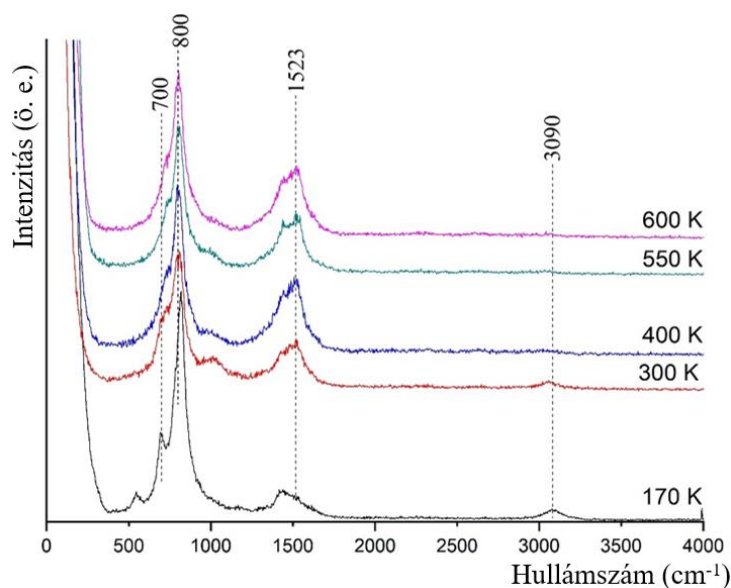


46. ábra Szobahőmérsékleten (320 K) rögzített STM felvételek tiszta (A) és különböző mennyiségű azobenzol expozíció után h-BN/Rh(111) rendszeren: 30 L (B-D) és 90 L (E,F). A képek mérete: 20x20 nm<sup>2</sup> (A, C, D, F), 50x50 nm<sup>2</sup> (B) és 100×100 nm<sup>2</sup> (E)

$U_t = -1$  V  $I_t = 20$  pA

Következő kísérletünkben az azobenzol/h-BN/Rh(111) rendszeren HREELS felfűtési sorozatot végeztünk 170 K-tól 600 K-ig, az így kapott eredmények a 47. ábrán kerülnek bemutatásra. A 170 K-es spekuláris geometria mellett felvett spektrumon fellelhetőek a korábban ismerttetett azobenzolra jellemző csúcsok.





47. ábra Az azobenzol HREEL spektrumai a hőmérséklet függvényében 100 L expozíciót követően a h-BN/Rh(111) felületen ( $T_a=170$  K), spekuláris geometria

Ezek intenzitás csökkenését eredményezi a hőmérséklet 300 K-re való növelése. Elsősorban az 550, a  $\sim 800$  és a  $3090\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcsok intenzitása csökkent. Ezek a csúcsok sorrendben a C-C és C-H kötések rezgéseikhez rendelhetőek. Spekuláris geometriában, dipól szórási mechanizmus esetében az utóbbi veszteség akkor jelenhet meg, amennyiben a molekula nem a felülettel párhuzamosan helyezkedik el. Az intenzitás drasztikus csökkenése azt is jelenti, hogy a gyengén kötött réteg eltűnésével a felületen maradó kemisorbeált rétegben jelentősen kisebb a felület síkjával szöget bezáró (nem párhuzamos orientációjú) molekulák száma. Az in-plane (síkban polarizált) polarizációval bíró módusokhoz rendelhető hullámszám értékek a fenti táblázatban (3. táblázat) külön jelölve megtalálhatóak. Csak akkor jelennek meg számottevő intenzitással az in-plane polarizációval rendelkező átmenetek, ha a molekula síkja szöget zár be a felülettel. Tehát a kemisorbeált molekulák nagy része a felülettel párhuzamos orientációval adszorbeálódik a minta felületén. Az ábrán jól látható az is, hogy a veszteségi csúcsok intenzitásának csökkenése, pozíciójuk változásával is együtt járt. Szobahőmérséklettől ismét a h-BN fonon veszteségei dominálnak a spektrumon, de az infravörös spektrumban nagyon intenzív  $\tau(\text{C-C})$  módus  $700\text{ cm}^{-1}$ -nél jól látható vállként jelen van. A 700 és  $3090\text{ cm}^{-1}$  csúcsok mellett  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ -nél is megfigyelhető egy új váll, mely a mély-hőmérsékletű méréseknél nem volt kivehető. Ez a váll a hőmérséklettel kissé  $975\text{ cm}^{-1}$  felé tolódik, és jelenléte arra utal, hogy a bór-nitriden felül található még



adszorbatum is a vizsgált felületen. A 400 K-en végzett mérés spektrumán látható, hogy a  $3090\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő csúcs intenzitása további jelentős mértékű csökkenésen ment keresztül a 300 K-en mért értékhez képest, míg az alacsonyabb hullámszámoknál említett h-BN-hez köthető csúcsok intenzitása nem, vagy alig változott. Ez a síkbeli rezgésekhez kötött intenzitáscsökkenés és vele párhuzamosan a síktól eltérő rezgések erős jelenléte arra utal, hogy a felülettel szögben álló molekulák száma tovább csökken, míg a fekvők száma változatlan.

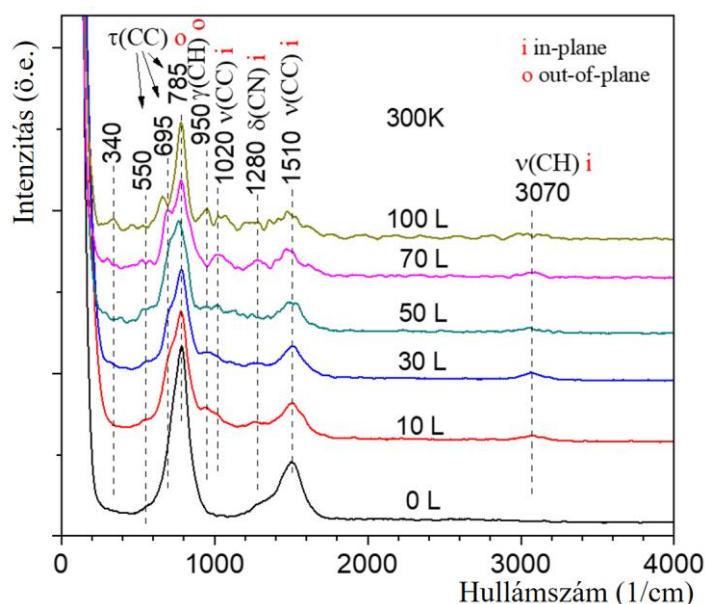
A jelenség azzal magyarázható, hogy a hőmérséklet növelésével a deszorpcióhoz szükséges energia biztosított, a kemisorbeált molekulák egy része, vélhetően elsőként a felületre *le nem fekvő*, vagy a nanoháló falain megkötött molekulák el tudnak távozni, így a jelintenzitás alacsonyabb. A h-BN csúcsai mellett megjelenő síkra merőleges rezgésekhez köthető azobenzol veszteségek leginkább csak a h-BN csúcsok vállaként jelennek meg, viszont ott stabilan jelen vannak. Az azobenzol döntő hányada 600 K hőmérsékleten deszorbeálódott a HREEL spektrum alapján, így visszanyertük a korábban bemutatott, kiindulási h-BN-re jellemző fonon spektrumot.

Az azobenzol disszociációjára nem utal semmi a HREEL spektrumokon, nem találtunk a molekula bomlására utaló jelet. Amennyiben összehasonlítjuk a korábbi TPD eredményeket a HREEL spektrumokkal megállapíthatjuk, hogy a gyengén kötött réteg deszorpciója valóban befejeződik 300 K-ig. A TPD szerint azonban jelentős mennyiségben marad azobenzol a felületen 300 K felett is, míg a HREELS csúcsok sokkal kisebb intenzitással jelennek meg, főleg a C-H régióban. Ugyanakkor a HREEL spektrum is, a síkra merőleges rezgések által, azt sugallja, hogy a molekulák egy része egészen 600 K-ig a felületen van.

E kettősség oka, hogy az azobenzol molekula síkjában lévő kötésekhez rendelt rezgések nem dipól aktívak abban az esetben, amikor a molekula a felülettel párhuzamosan fekszik, így azok a spekuláris készülék-geometria mellett rögzített spektrumon nem jelennek meg. A TPD deszorpciós csúcsmaximum 500-550 K körül már egybehangzik a spektroszkópiás eredményekkel, miszerint 600 K-en és afelett az azobenzol nagyrésze távozott a felületről.

Annak kiderítésére, hogy a molekula mely rezgései dipól aktívak a h-BN/Rh(111) felületen 300 K-en, szobahőmérsékletű adszorpciós kísérletekre volt szükségünk spekuláris és attól eltérő, ún. off-spekuláris HREELS mérési geometriáknál. Az adszorpciós geometria meghatározásának céljából elsőként a növekvő expozíció hatását vizsgáltuk szobahőmérsékleten. A mérési sorozatot a 48. ábra mutatja be.

Azt tapasztaltuk, hogy az expozíció növelésével a síkra merőleges rezgésekhez, 695 és 950  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámoknál szereplő csúcsok már 10 L expozíció mellett is megfigyelhetők a spektrumon, azonban a síkbeli 3070  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál várható csúcs egészen 70 L expozícióig nem jelent meg jól detektálható mértékben. E vizsgálatokkal célunk volt meghatározni azt az expozíciós időt és nyomás értéket, mellyel megfelelő mennyiségű azobenzolt tudunk a felületre juttatni, a szögfüggő HREELS mérések elvégzéséhez. Ezek alapján a következő méréseknél 100 L expozíciót alkalmaztunk.



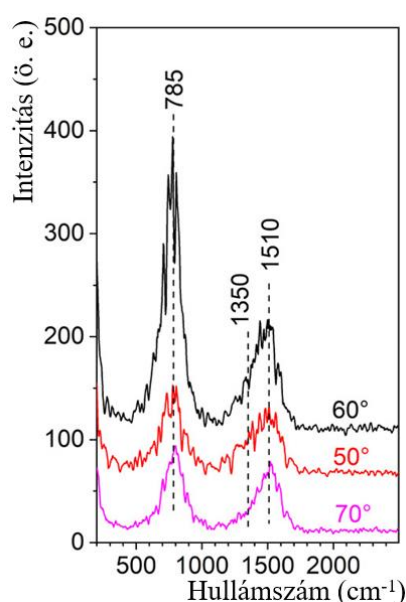
48. ábra Azobenzol HREEL spektrumai h-BN/Rh(111) felületen növekvő expozíció mellett

Érdemes megjegyezni, hogy a megkötődési valószínűség (*sticking coefficient*) ezen a hőmérsékleten kisebb, mint a TPD méréseink esetén alkalmazott adszorpciós hőmérséklet esetében (itt 300 K hőmérsékleten végeztük méréseinket, 170 K helyett). Figyelemre méltó a  $\nu(\text{C-H})$  rezgéshez rendelhető, 3070  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál lévő csúcs gyenge mivolta, hiszen az infavörös (IR) spektroszkópiás méréseknél ez az egyik legintenzívebb csúcs.

Ez arra enged következtetni, hogy a C-H kötések a felülettel párhuzamosan helyezkednek el, vagyis a molekula a felülettel párhuzamosan adszorbeálódik a bór-nitriden. Noha, a felülettel párhuzamos rezgési módusokhoz tartozó csúcsok (1000-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) láthatóak, az impakt szórás mechanizmus nem elhanyagolható mértékben járul hozzá a jelenlétükhöz. Az irodalomból ismert, hogy spekuláris geometria esetén a dipól szórás mechanizmusból fakadó folyamatok uralják a spektrumokat. Más szóval, spekuláris

detektálási geometria mellett a dipól szórási folyamatok eredményeit látjuk a legintenzívebb csúcsokkal. Azonban, ha megváltoztatjuk készülékünk geometriai paramétereit jelentős csökkenést tapasztalunk a dipól szórási folyamatok hozzájárulásában, emellett az impakt szórási folyamatok hozzájárulásai is csökkennek, viszont jóval kisebb mértékben.

A felületen lévő azobenzol molekula orientációjának még pontosabb meghatározása érdekében, szükség van a h-BN nanoháló szögfüggő vizsgálatára is annak érdekében, hogy megtudjuk milyen változásokkal jár a h-BN HREEL spektrumára a detektálási szög változtatása. A vizsgálathoz 50, 60, 70° fokos detektálási szögek (a minta normálisához képest, mely a minta síkjára állított merőleget jelent) mellett vettük fel a tiszta h-BN réteg veszteségi spektrumát 300 K-en. A kapott eredményeket a 49. ábra mutatja be.

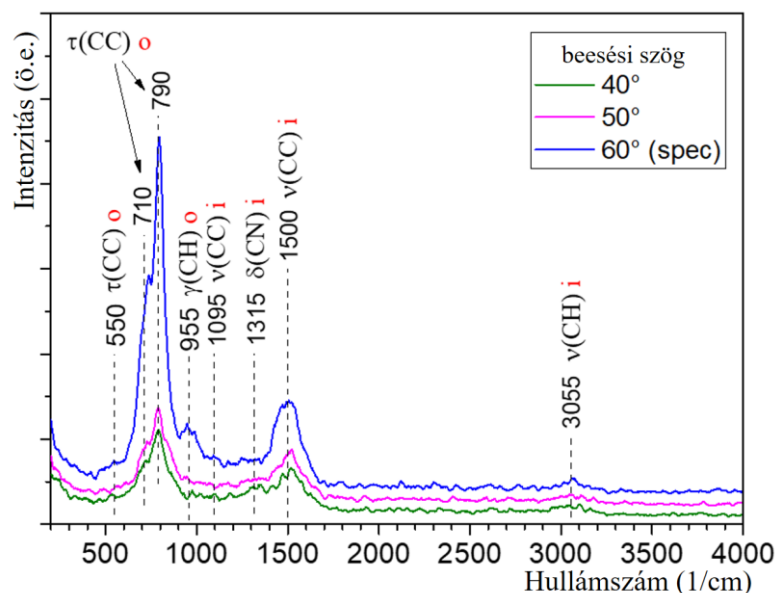


49. ábra A h-BN réteg szögfüggő HREEL spektrumai, a különböző színek a különböző mérési geometriákat jelölik, a 60° jelöli a spekuláris geometriát, amikor a felületre beeső elektronnyaláb és a felület normálisa által bezárt szög megegyezik a felületet elhagyó nyaláb és a felület normálisa által bezárt szöggel; a spektrumokat nem normálták az elasztikus csúcsra

A normálistól való eltérés szögének növelésével az intenzitások rendre meredeken csökkennek (nem csak ebben a kísérletben, ez általánosan is igaz), így ez jelen kísérletsorozat eredményében is igaz. A két intenzív bór-nitrid csúcs intenzitásának csökkenése 785, 1518 cm<sup>-1</sup>-nél, illetve az 1365 cm<sup>-1</sup>-nél található vállak csökkenése is

megfigyelhető, azonban az első csúcs már  $10^\circ$  eltérésre is közel a harmadára csökken, addig az LO csúcs csak kb. a felére mérséklődik  $20^\circ$  változtatásra is. A csúcsok változásai arra utalnak, hogy a h-BN réteg fonon rezgései rendelkeznek a felületre merőleges komponenssel, dipól aktívak. Más szavakkal, a h-BN nanoháló közel párhuzamos a felülettel, ennek eredménye, hogy a síktól eltérő rezgések dipól jellege miatt ezeknél a csúcsoknál nagy intenzitás csökkenés tapasztalható. A BN hullámszó struktúrája ugyan okoz egy kisebb dipól aktivitást (és ennek következtében detektálási szögváltozás esetén csúcs intenzitás csökkenést) a síkbeli rezgések esetében is, de a nanoháló korrugációja ( $\sim 0,2$  nm) jóval kisebb a szuperszerkezet periodicitásánál ( $\sim 3,2$  nm), így ez kisebb mértékben jelenik meg a spektrumokon. Ezeket a jelenségeket fontos figyelembe venni az azobenzol réteg tanulmányozásánál, hiszen a BN fonon csúcsok intenzitásának csökkenése is hatással lesz az azobenzol/h-BN/Rh(111) rendszer viselkedésére a szögfüggő kísérletek során.

Ezen kísérleteket követően elvégeztük a szögfüggő méréseket azobenzol adszorpciót (100 L) követően is. Az említett sorozat spektrumai a 50. ábrán láthatóak. A  $60^\circ$ -os detektálási szög mellett felvett spektrum esetén megtalálhatóak a korábban ismertett tipikus azobenzol rezgési módusaihoz tartozó csúcsok.



50. ábra Az azobenzol/h-BN/Rh(111) rendszer szögfüggő HREEL szobahőmérsékletű spektrumai

A  $710$ , illetve  $790\text{ cm}^{-1}$ -nél található csúcsok intenzitáscsökkenése jelentős mértékű, míg az  $1500$ ,  $3055\text{ cm}^{-1}$  értékeknél lévő jelek sokkal kisebb mértékben csökkennek a

detektálási szög függvényében. Az utóbbi két hullámszámnál található módus *in-plane* rezgési módus, ami azt jelenti, hogy a rezgés a molekula síkjában történik. A 710, illetve 790  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcsok azonban *out-of-plane* rezgési módusok. A 3055  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értéknél elhelyezkedő csúcs, ami C-H nyújtási rezgéshez tartozik, jóformán invariáns a detektálás szögének megváltoztatására.

Elmondható tehát, hogy míg az *out-of-plane* módusok jele erősen csökken, addig az *in-plane* módusok intenzitása közel változatlan, vagy kissé csökken a detektálási szög változtatására. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a molekula a felülettel párhuzamosan helyezkedik el, ugyanis ellenkező esetben az *in-plane* módusok intenzitása is jelentősen csökkenne a szög változtatásával. A dipól aktív szórással a detektorba jutott elektronok mennyisége ugyanis már a spekuláristól csak kismértékben eltérő detektálási szögeknél is jelentősen csökken. A síkbeli rezgések nem csökkentek, nem dipól aktívak, tehát nincs a felületre merőleges rezgési komponensük. A *fekvő* helyzet a molekula transz izomerének jelenlétére utal, ugyanis transz helyzetben a gyűrűk egy síkban találhatóak, míg a cisz-izomer esetén a gyűrűk egy bizonyos szöget zárnak be egymással, azaz lenne olyan rezgési *in-plane* módus, mely dipól aktív lenne a HREEL spektrumon, és a szög változtatásával intenzitása csökkenne. Elmondható tehát, hogy szobahőmérsékleten döntő többségében, a felületen lévő molekulák transz izomer formában foglalnak helyet, mely kulcsfontosságú a további cisz-transz molekulakapcsolás szempontjából.

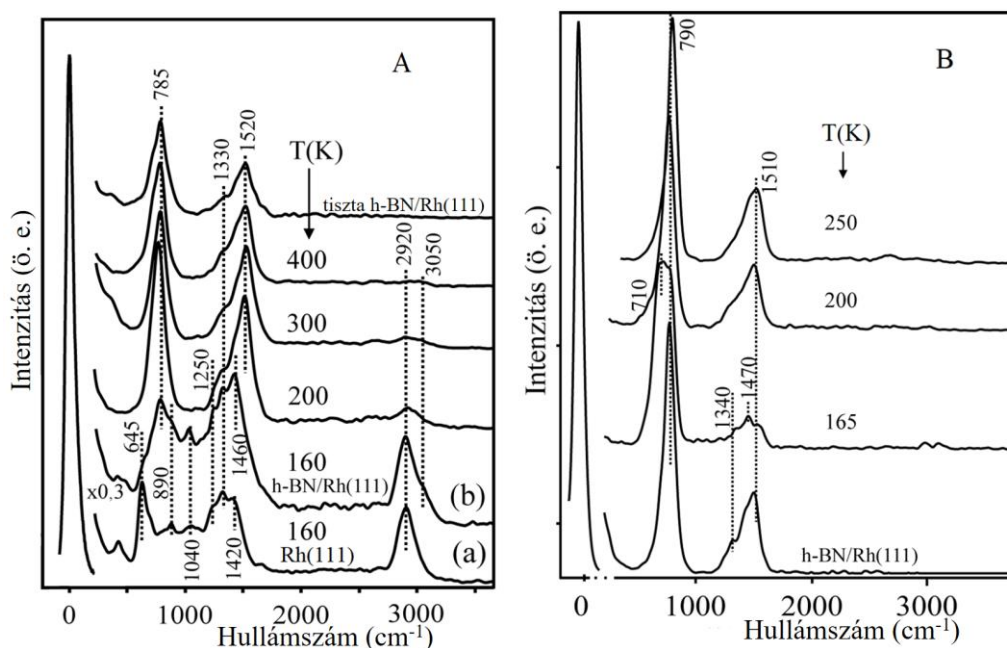
Összegezve a szögfüggő méréseket, elmondható, hogy a molekula adszorpciós geometriája jellemzően párhuzamos a h-BN nanoháló felületével és a transz izomer a domináns forma szobahőmérsékleten. Hiszen, ha mindkét benzol gyűrű orientációja párhuzamos a minta felületével, akkor következésképp a molekula döntően transz konformációval fog elhelyezkedni a felületen. Ezek alapján kijelenthető, hogy a h-BN nanoháló lehetővé teszi katalitikusan aktív egykristály minták (esetünkben Rh(111)) felületén is a molekulakapcsolós vizsgálatok kivitelezését, azáltal, hogy egy kellően inert 2D szubsztrátként viselkedik a hordozó fém és a molekula között. A távlati céljaink között szerepel, hogy az azobenzol molekulakapcsolási reakcióját, az ehhez megfelelő hullámhosszúságú lézer segítségével indukáljuk ezen a h-BN/Rh(111) felületen, amely remek molekulaadszorpciós templátként szolgált kísérleteink során.

### 5.3.2 Ciklohexén és benzol adszorpciója bór-nitrid felületén

Az eddigi eredményeinkre támaszkodva, munkánk következő lépésében tovább foglalkoztunk a h-BN nanoháló molekulaadszorpciós folyamatokban mutatott tulajdonságainak vizsgálatával. A benzol és a ciklohexén adszorpcióját tanulmányoztuk a h-BN/Rh(111) rendszeren. Egyfelől azért, hogy képet kapjunk adszorpciós tulajdonságaikról mintánk felületén, másfelől távlati célként lebegett előttünk valamilyen bór-nitrid-szén heteroszerkezet kialakítása a ródium egykristály felületén. Egyrészt a h-BN nanoháló felületén, ezzel létrehozva egy *szendvics-szerkezetet*, amelyben a két vezető réteg között helyezkedik el a monoréteg vastagságú elektromos szigetelő (V/Sz/V - pl. grafén/h-BN/Rh(111) heterostruktúra). Másrészt, azzal a lehetőséggel is számoltunk, hogy szénnel módosítjuk a meglévő h-BN réteget és nem egy újabb réteg alakul ki a h-BN tetején, hanem 2D szén-bór-nitrid heterostruktúra alakulhat ki.

A méréseink következő lépéseként tehát ciklohexén és benzol adszorpcióját, deszorpcióját analizáltuk h-BN/Rh(111) minta felületén, a h-BN monoréteg molekulaadszorpciós templátként való alkalmazásának tanulmányozása céljából. A TPD méréseink során, ciklohexén ( $C_6H_{10}$ ) deszorpcióján kívül a lehetséges disszociációs termékeket (benzol, hidrogén) is követtük tömegspektrométerrel. A ciklohexén molekuláris formában kötődött meg, majd multiréteges borítottság alakult ki a h-BN monoréteg felületen a vizsgált expozícióknál 160 K-en. Hőmérséklet emelés hatására a ciklohexén széles hőmérsékleti tartományban 180-400 K között disszociáció nélkül deszorbeálódott a h-BN/Rh(111) minta felületéről, ezt követően nem figyeltünk meg további deszorpciót. A vizsgált hőmérséklet tartományban (160-900 K) nem találtunk disszociációs termék deszorpciójára utaló jeleket, nem játszódott le dehidrogénezési folyamat. A benzol ( $C_6H_6$ ) esetében is hasonló megfigyeléseink voltak, de ott a molekula deszorpciója már 210 K körül lejátszódott, ezután nem regisztráltunk további deszorpciót. A vizsgált hőmérséklet tartományban (160-700 K) nem találtunk disszociációs termék deszorpciójára utaló jeleket, tehát nem játszódott le hidrogénezési, illetve dehidrogénezési reakció.

Ismereteink bővítése érdekében, illetve, hogy teljesebb képet kapjunk a lejátszódó folyamatokról HREEL spektrumokat rögzítettünk. Első lépésként tiszta felületre ciklohexént, illetve benzolt adszorbeáltattunk alacsony hőmérsékleten (160 K), hogy közvetlen információkat nyerjünk a molekulárisan kötött ciklohexén, illetve benzol veszteségi spektrumáról (51. ábra).



51. ábra Ciklohexén (A) (3 L) és benzol (B) (3,3 L) 160 K-es adszorpcióját követően mért HREEL spektrumok (a) tiszta egykristályon (b) bór-nitriddel borított Rh(111) felületen, különböző hőmérsékleteken, illetve a tiszta h-BN/Rh(111) felületről felvett görbe

A ciklohexén esetén az (a) görbén megfigyelt veszteségi csúcsok a következők voltak: 645, 890, 1040, 1250, 1330, 1420 és 2920  $\text{cm}^{-1}$ , amelyek jó egyezést mutatnak a folyadék fázisú ciklohexén IR spektrumával [159], ez alapján a ciklohexén molekuláris formában (és multirétegben) van a felületen. A (b) spektrumnál 160 K-en adszorbeáltattuk a vizsgált molekulát h-BN/Rh(111) mintára. Bár kis eltolódást és enyhe intenzitásnövekedést figyelhetünk meg, a csúcsok többsége változatlanul megjelent a tiszta felületen tapasztaltakhoz hasonlóan. Jelentős különbség, a 645  $\text{cm}^{-1}$ -nél tiszta felületen megjelenő szénváz torziójához rendelhető sáv a bór-nitriden lényegesen kisebb intenzitással figyelhető meg. Továbbá, ~3050  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy váll jelent meg a C-H vegyértékrezgési régióban, mely az olefinos  $\nu(\text{C-H})$  rezgési módhoz köthető inkább, mintsem a benzolra jellemző  $\text{sp}^2$  karakterű (C-H)-hoz, ez összhangban van azzal, hogy a benzol képződésére utaló nyomot TPD méréseink során sem találtunk. Ez a csúcs 200 K hőmérséklet felett eltűnt a spektrumról. Az adszorbeált molekulát jellemző sávok mellett a h-BN fonon rezgési sávjai is megjelentek 785, 1330 és 1520  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél. Lényegesen csökkent a ciklohexénhez rendelhető csúcsok intenzitása a 200 K hőmérséklet eléréseével, ami a nagymértékű deszorpciójának köszönhető, továbbá a bór-nitridtől származó csúcsok intenzitása nőtt. A 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  régióban megfigyelhető

(C-H) tartomány jelzi, hogy még észlelhető mennyiségben van szénhidrogén a felületen, de a h-BN sávok erősödése miatt az alacsonyabb hullámszám tartomány értékelése nehezebb. Amint, magasabb hőmérsékletre fűtjük az adszorbeált réteget, a ciklohexén jellemző sávjai eltűntek, így a TPD eredményekkel összhangban, 400 K felett teljes a molekula deszorpciója a felületről. A Rh(111) egykristály mintára kialakított h-BN réteget is ábrázoltam (tisztá h-BN/Rh(111)) a spektrumsorozat záró görbéjeként, az adszorpciós spektrumok értelmezésének megkönnyítése (teljes deszorpció észlelése) érdekében.

A benzol adszorpciót követően felvett spektrumokat szemlélve (51. ábra B), ahol a kezdeti h-BN/Rh(111) rétegre 3,3 L benzolt adszorbeáltunk 160 K-en, azt tapasztaltuk, hogy a bór-nitridhez kapcsolható első csúcs kiszélesedett, új veszteségi csúcsok jelentek meg 710, 1470 és 3000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél. Ezek egyezést mutatnak a tiszta Rh(111) felületen mért, a benzol multirétegről kapott eredményekkel, ahol a 160 K hőmérsékleten szintén megjelentek hasonló veszteségi csúcsok 680, 1410 és 3070  $\text{cm}^{-1}$ -nél. A 710  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcsról elmondható, hogy a fémeken történő adszorpciót követően, a spekuláris geometriánál létező HREELS kiválasztási szabály előírja, hogy csak azok a veszteségek jelennek meg a spektrumon, melyek rendelkeznek a felületre merőleges dipólus momentum megváltozással. Ez akkor igaz, ha a molekula a minta felületével párhuzamosan, tehát *fekvő* pozícióban található a felületen.

Így kijelenthető, hogy a h-BN/Rh(111) felületén a benzol monoréteges borítottságnál elsősorban a felülettel párhuzamosan adszorbeálódik. Ezek után a mintát felfűtöttük 200, majd 250 K-re melynek hatására a benzolhoz köthető veszteségi csúcsok eltűntek a spektrumról és visszakaptuk a bór-nitridre jellemző karakterisztikus fonon veszteségi csúcsokat. Ez alapján elmondható az is, hogy a benzol csak gyenge, másodlagos kölcsönhatásokkal kötődik a h-BN monoréteghez, hiszen 200 K hőmérséklet elérésével teljes a deszorpciója felületről. A ciklohexénre és benzolra jellemző rezgési módok és a hozzájuk tartozó hullámszám irodalmi és általunk mért értékei az 5. táblázatban találhatóak.



5. táblázat A ciklohexén és benzol molekulákra jellemző rezgési módok általános jelöléseikkel különböző egykristály felületeken és a hozzájuk tartozó hullámszám értékek  $\text{cm}^{-1}$  mértékegységben megadva

Rezgési mód	$\text{C}_6\text{H}_{10}$ folyadék fázis [159]	$\text{C}_6\text{H}_{10}$ Pt(111) [160]	$\text{C}_6\text{H}_6$ Pt(111) [161]	$\text{C}_6\text{H}_{10}$ h- BN/Rh(111) jelen munka	$\text{C}_6\text{H}_6$ h-BN/Rh(111) jelen munka
gyűrű deformációs	175	170			
gyűrű def.	280	245			
gyűrű def.	393	385			
gyűrű def.	452				
C-C-C +C-C-H					
v(fém-C)		545	360		
váz torzió	640,670	640		645	
$\omega(\text{C-H})$ síktól eltérő			570,830		710
$\delta(\text{C=C})$ síktól eltérő	620				
v(C-C)	810	780,840			
v(C-C)	905, 917	900, 960	1420	890	1470
v(C-C) + $\rho(\text{CH}_2)$	1038	1040		1040	
$\omega(\text{C-H})$ síkbeli			1130		
$\rho(\text{CH}_2)$	1138	1180			
$\tau(\text{CH}_2)$	1241, 1264	1225		1250	
$\omega(\text{CH}_2)$	1321-1350	1320		1330	
$\delta(\text{CH}_2)$	1438-1456	1455		1460	
v( C=C)	1653				
v(-C-H)	2840-2993	2870, 2935	3000	2920	3000
v(=C-H )	3026,3065			3050	

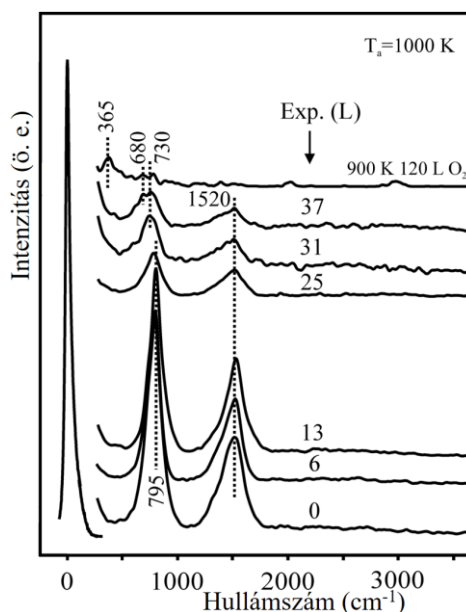
Ezek fényében megállapítható, hogy a ciklohexén és a benzol molekulárisan kötődik meg a h-BN felületen, de csak gyenge kölcsönhatásban van a szubsztráttal és nincs jele disszociációnak. A hőmérséklet növelésének hatására jelentős része deszorbeálódik már 300 K alatt, azonban a ciklohexén molekulák kis hányada (a C=C kötésre jellemző veszteségek hiánya miatt feltételezhetően di- $\sigma$  kötéssel) egészen ~400 K-ig a felületen marad. Nem figyeltük meg magasabb hőmérsékleten sem egyéb termék keletkezését, illetve a HREEL spektrumokon sem találtunk ciklohexén, illetve benzol bomlására utaló jeleket.

### 5.3.3 Grafén kialakításának tanulmányozása h-BN/Rh(111) felületen

Kutatásunk következő lépéseként a ciklohexén és benzol expozícióját mintánkra magas hőmérsékleten vizsgáltuk. Ennek célja heterostruktúrák kialakításának tanulmányozása a Rh(111) egykristály felületén, akár grafén/h-BN/Rh(111) [162–164] vagy grafén-hBN/Rh(111) [165–167] elrendezésben. Előbbi esetben a h-BN monorétegen alakulna ki a grafén, illetve szén réteg, utóbbi esetben a h-BN monoréteget

megbontva és/vagy a hibahelyekre, illetve szén heteroatomként beépülve alakul ki a vegyes, laterális szerkezet a ródium egykristályon.

A vizsgálatainkat a ciklohexénnel kezdtük, a molekulát 1000 K hőmérsékleten adtuk a korábbi kísérleteknél részletesen bemutatott módon a h-BN/Rh(111) minta felületére növekvő expozícióval, a folyamatot HREELS módszerrel követtük (52. ábra).

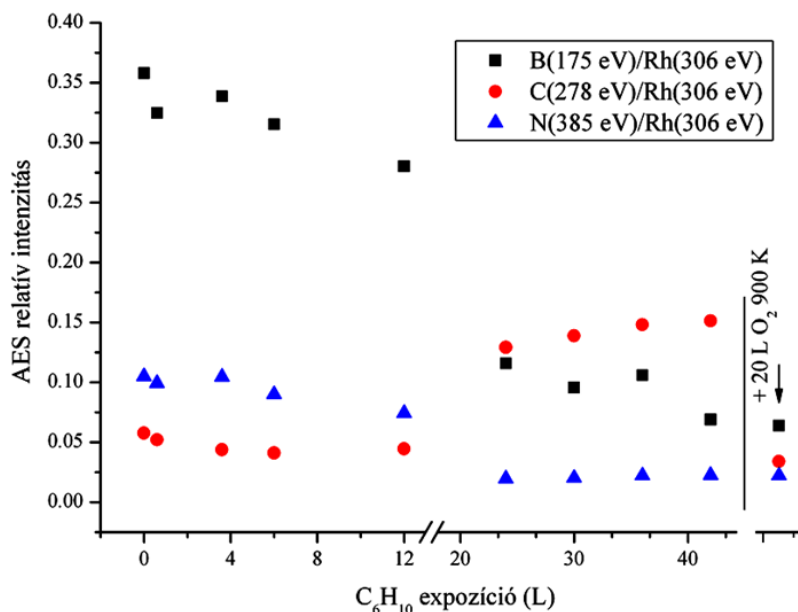


52. ábra h-BN/Rh(111) minta felületén rögzített HREEL spektrumok, ciklohexén növekvő mennyiségű expozíciója 1000 K hőmérsékleten, illetve az így létrehozott rétegről 900 K-es oxidációt követően felvett spektrum

Megfigyeltük, hogy egyre nagyobb mennyiségű ciklohexén hozzáadásával, a bór-nitridhez rendelhető fonon csúcsok intenzitásai jelentősen csökkentek, és a kisebb hullámhosszak felé tolódtak, valamint 37 L expozíciónál  $680 \text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelent egy új csúcs. Az intenzitás csökkenésére kétféle magyarázatot adhatunk. Az egyik, a felületre adott molekula mennyiségének növelésével vagy fokozatosan befedtük a bór-nitrid réteget, így az leárnyékolja a h-BN réteget a HREELS számára. A másik lehetőség, hogy a h-BN réteg folytonossága megszűnt, bomlásával párhuzamosan szén struktúra alakult ki a felületen. Ennek eldöntése érdekében 900 K hőmérsékleten oxidáltuk a mintát, így eltávolítva róla a keletkezett szén réteget (52. ábra, fenti görbe). Eredményeink szerint, a bór-nitridhez rendelhető csúcsok teljesen hiányoznak az ezt követően felvett spektrumról. A szén-hidrogén magas hőmérsékletű bontásával és az azt követő (900 K-es) oxidációval a h-BN réteget is eltávolítottuk a mintáról. Párhuzamosan

a kutatócsoportban végzett kísérletek alapján az ép, hibahely mentes bór-nitrid 900 K-es oxidációval nem távolítható el.

A HREELS méréseinknél alkalmazott expozíciós mennyiségek és körülmények között tanulmányoztuk a folyamatokat Auger-elektron-spektroszkópiával is. A kapott bór, nitrogén és szén jeleket a ródium jeléhez viszonyítva (relatív csúcsintenzitások) ábrázoltuk az 53. ábrán.

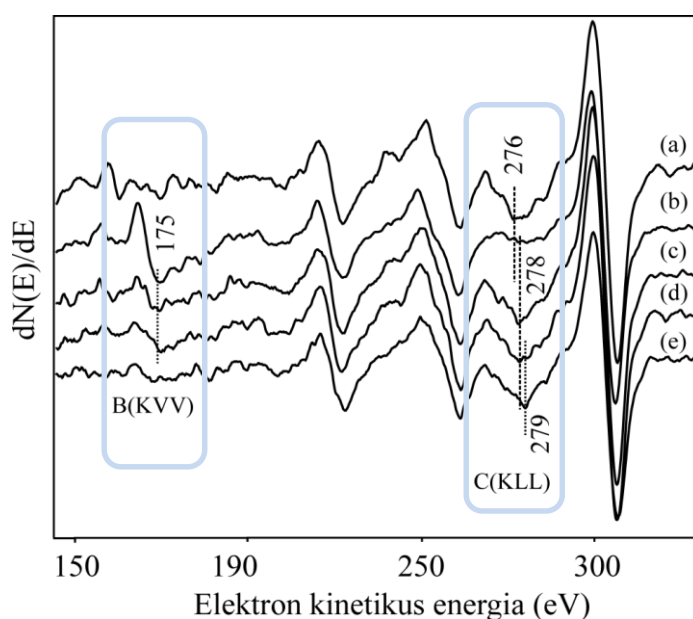


53. ábra AES méréseink során kapott relatív csúcsintenzitások változása a ciklohexén expozíció függvényében ( $T_a=1000$  K)

A ródium jele – az AES módszer több atomi réteg vastagságról nyújt információt - nem mutatott jelentős változást a kísérlet során. Az expozíció mennyiségének növelésével eleinte nem észleltünk változást, majd ~24 L mennyiség elérésével drasztikusan változtak a relatív AES intenzitások. A szénhez tartozó jel megnőtt, a bór és nitrogén jelei csökkentek. Az expozíció további növelésével a bór és nitrogén relatív AES intenzitásai a zajszint alá kerültek, a széné ellenben tovább nőtt. Ezek után oxidáltuk a mintát, a bór és a nitrogén jele zajszint alatt maradt és a szén jele eltűnt, a várakozásoknak megfelelően. Következésképp az általunk megvizsgált körülmények között az AES eredmények is megerősítik, hogy a ciklohexén magas hőmérsékletű bontásával ~40 L expozíciót követően a h-BN réteget szinte teljes mértékben eltávolítottuk a mintáról az oxidáció ehhez már nem járult hozzá jelentős mértékben. Mérésorozatunkban azonban, megfigyelhetünk egy olyan expozíciós mennyiséget (~ 24 L), ahol mind a szén jele, mind

a h-BN-re utaló B jel az Auger spektrumokon megfigyelhető, továbbá a HREELS eredmények még a h-BN jelenlétét szintén igazolják. Ezekben az állapotokban a BN és a szén struktúra vélhetően egyszerre, egymás mellett szigetszerűen, azonban teljesen beborították a ródium felületét.

Az ily módon szénnel módosított h-BN rétegről szeretnénk volna eldönteni, hogy pontosan milyen jellegű a felületen a h-BN mellett megjelenő szénforma, illetve sikerült-e grafént előállítanunk. Ennek érdekében az AES mérésekben a derivált spektrumok C (KLL) átmeneteitől származó jeleit vizsgáltuk, hogy különbséget tudjunk tenni az egyes szénformák között (54. ábra). A szén grafitos és karbidos jele alakjában és pozíciójában is különbözik egymástól, illetve a karbidos és a grafén szén jelének pozíciójában is eltérést fedezhetünk fel. Az utóbbit kissé (~3 eV-tal) nagyobb kinetikus energiánál figyelték meg korábbi munkákban [168].



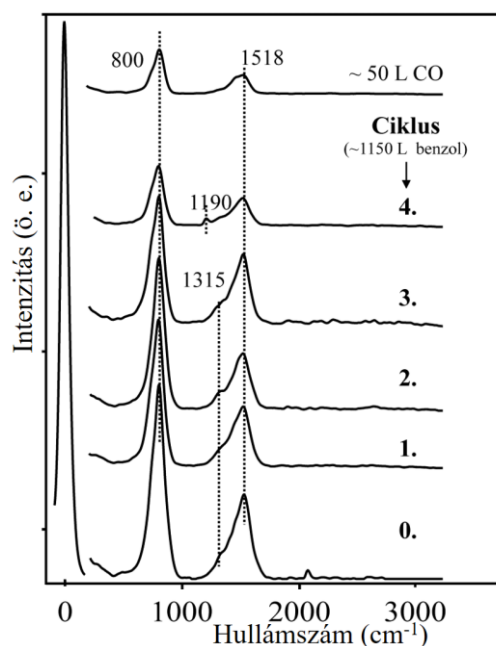
54. ábra Különböző módon előkezelt minták Auger spektrumai (a) 3 L  $C_6H_{10}$  800 K Rh(111), (b) 12 L  $C_6H_{10}$  1000 K h-BN/Rh(111), (c) 24 L  $C_6H_{10}$  1000 K h-BN/Rh(111), (d) 30 L  $C_6H_{10}$  1000 K h-BN/Rh(111), (e) 90 L  $C_2H_4$  1000 K Rh(111)

Méréseink során összehasonlítottuk az alacsonyabb hőmérsékleten (800 K) tiszta Rh(111) felületen kialakított, feltételezhetően karbidos minta szén jelét (a), a tanulmányozni kívánt szénformákat h-BN/Rh(111) felületen (b-d), és az irodalomban található recept szerint eténnel, 1000 K-en preparált grafén réteget (e).

A spektrumokon megjelentek a bemutatott energiatartományban fellelhető ródium (MNN) átmenetekhez tartozó AES jelek, továbbá azokon felül  $\sim 175$  eV-nál a bórra (KVV) és a 276-279 eV energiatartományban a szénre (KLL) jellemző derivált csúcsok. Látható, hogy a karbidos szén jelétől (a)  $\sim 2$  eV eltéréssel jelent meg a ciklohexénnel h-BN rétegen létrehozott szén csúcsa (c-d), viszont jóval közelebb esik a tőle maximum 1 eV-tal nagyobb kinetikus energiáknál tapasztalható, az eténnel tiszta Rh(111)-en 1000 K-en preparált minta szén jeléhez (e), ami az irodalmi adatok alapján grafénhez rendelhető [168].

Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a kialakított rétegben a h-BN/Rh(111) felületen vagy a felület módosításával grafénre utaló szén AES információkat kaptunk. A kapott eredményeink alapján egyértelműen nem jelenthető ki, hogy volt-e olyan állapot, amikor a grafén a h-BN réteg tetején és nem annak bomlásával, amellet alakult-e ki.

Eredményeink alapján, arra a következtetésre jutottunk, hogy érdemes lenne egy kisebb hidrogén tartalmú (a ciklohexénhez képest), illetve nagyobb C/H arányú hat szénatomos, gyűrűs szénhidrogénnel történő grafén előállítását is kipróbálnunk. Olyan szénvegyület alkalmazását szerettük volna kipróbálni a grafén előállításához, melynek hatására a bór-nitrid réteg folytonossága nem sérül, viszont egybefüggő szén réteget tudunk létrehozni a felületen. Választásunk praktikusán a benzolra esett, amely szerepel az irodalomban is, mint lehetséges prekursor grafén előállításában [169]. Ebből adódóan, a benzol magas hőmérsékletű adszorpcióját vizsgáltuk a h-BN/Rh(111) minta felületén a korábban bemutatott szándéktól vezérelve, nevezetesen, hogy *V/Sz/V szendvics-szerkezetet* alakítsunk ki. A Rh(111) felületén a benzol monoréteges borítottságnál elsősorban a felülettel párhuzamosan adszorbeálódik [170]. Benzol magas hőmérsékletű adszorpcióját követően kapott HREELS eredmények láthatóak a következő ábrán (55. ábra).

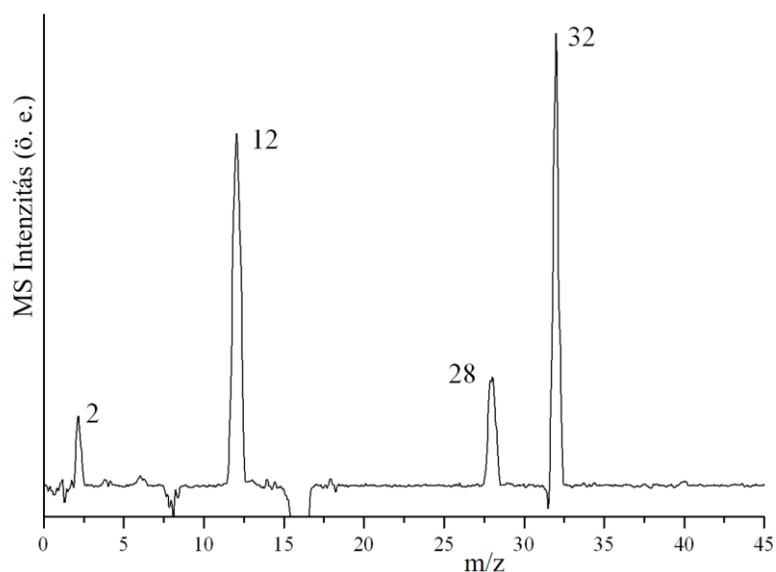


55. ábra Az expozíció hatása a HREEL spektrumokra benzol 1000 K-es adszorpcióját követően h-BN/Rh(111) felületen, illetve az így létrehozott rétegről felvett CO adszorpció spektrum

Négy cikluson keresztül adtunk benzolt a h-BN/Rh(111) felületre 1000 K hőmérsékleten. Egy ciklus  $1,6 \times 10^{-7}$  mbar 20 perc benzol 1000 K hőmérsékletű dózist jelent, mely megfelel  $\sim 1100$  L expozíciónak. A benzol egyre nagyobb mennyiségű hozzáadásával, a bór-nitridhez rendelhető fonon csúcsok intenzitásai jelentősen csökkentek. Az intenzitás csökkenésére kétféle magyarázatot adhatunk. A felületre adott molekula mennyiségének növelésével vagy fokozatosan elfedtük a bór-nitrid réteget, ezért az leárnyékolta a h-BN réteget a HREELS számára, vagy pedig a h-BN réteg folytonosságában hiányosság keletkezett és deszorpció történt.

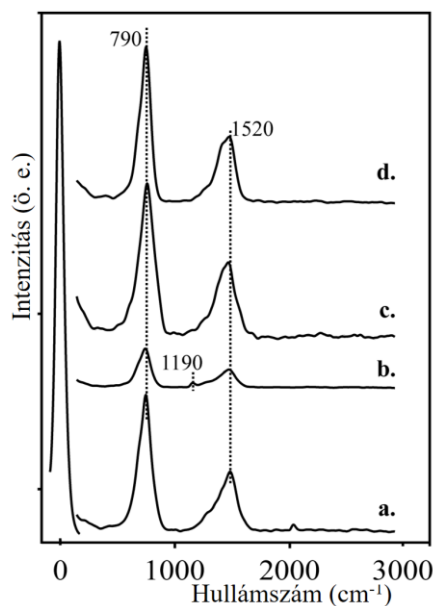
Ennek eldöntése érdekében szén-monoxidot adszorbeáltunk a felületre 5 percen át  $6,7 \times 10^{-7}$  mbar nyomás mellett 300 K hőmérsékleten (ez jóval nagyobb mennyiség, mint ami a tiszta Rh(111) felület telítéséhez elegendő). A kísérlet megmutatja, van-e a CO molekulák számára elérhető szabad ródium atom a felületen, ami a bór-nitrid monoréteg folytonosságában tetten érhető defektust jelöli. A spektrumon, nem jelentek meg a CO-hoz rendelhető veszteségi csúcsok. Két eset lehetséges, egyrészt, reményeink szerint nem bontottuk el a bór-nitrid réteget a korábbiaktól (ciklohexénnél mért eredmények) eltérően, hanem az megmaradt a teljes felületen, azonban sikeresen hoztunk létre a felületén szén-hidrogén bontásával valamilyen szén réteget, aminek köszönhetően a h-BN fonon HREELS csúcsai intenzitásukban csökkentek. Másik lehetőség, hogy a korábbi

kísérletekhez hasonlóan ugyan megbontottuk a réteget, de a keletkező grafén film következtében nem tud bekötődni a CO a szabad Rh felületre. A két eset közül természetesen az első eset az, mely elsődleges céljainknak megfelelő és reményeink szerint a keletkező szén réteg (grafén) árnyékolta le a BN nanohálót a HREELS számára. Ennek eldöntésére a következő kísérletsorozatot végeztük el. A mintát 900 K hőmérsékleten oxidáltuk és közben tömegspektrométerrel analizáltuk is a vákuumtérbe jutó gázfázisú termékeket (56. ábra).



56. ábra A h-BN/Rh(111) minta felületén létrehozott C réteg 900 K-es oxidáció során és a minta fűtése nélkül oxigénben felvett tömegspektrumok különbségi ábrája

Az oxidáció során, a minta fűtése nélkül oxigénben felvett spektrumokhoz képest, jelentős hozzájárulást figyeltünk meg, többek között a 16 és 28 tömegszámoknál, mely CO keletkezésére utal, tehát a minta felszínéről szenet oxidáltunk le. Ezzel párhuzamosan az oxigénes kezelést követően, a szén réteg eltávolítása után visszamaradt rétegről felvett HREEL spektrumokon (57. ábra) a bór-nitridhez rendelhető csúcsok intenzitásának növekedéséről számolhattunk be.



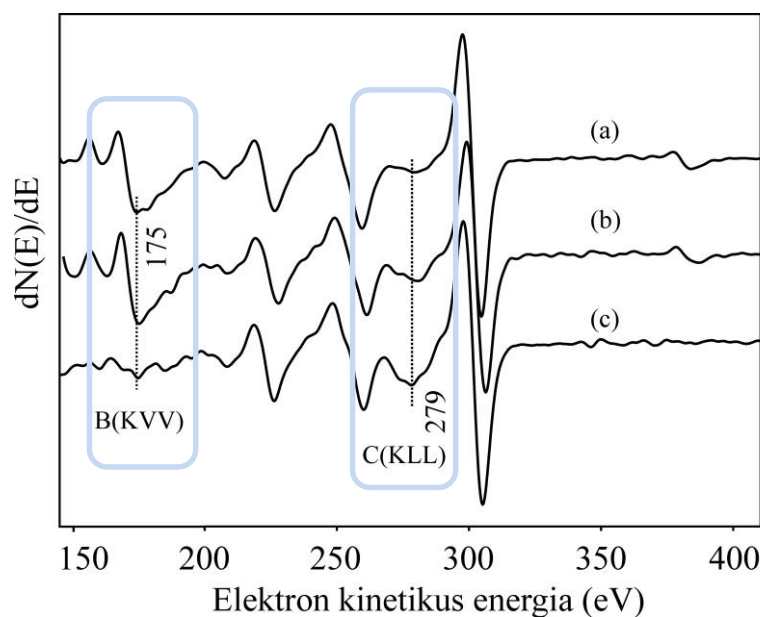
57. ábra HREEL spektrumok: (a) tiszta h-BN/Rh(111) minta felületről, (b) benzol 1000 K-es adszorpcióját követően (4. ciklus, összesen ~4400 L), (c) 900 K-en történő oxidálás után és (d) telítési CO adszorpció után

Az oxidációt követően visszakapott BN rétegre még CO-t is adszorbeáltunk 5 perc  $6,7 \times 10^{-7}$  mbar nyomáson 300 K hőmérsékleten (d). Ugyanazt tapasztaltuk, mint első CO adszorpciónál, a spektrumon nem jelentek meg a CO-hoz rendelhető tipikus veszteségi csúcsok. Ez egyértelműen igazolta, hogy a benzol magas hőmérsékletű bontásával és az azt követő oxidációval a h-BN réteget nem távolítottuk el a mintáról, az ép maradt, a kialakuló szén réteget a h-BN/Rh(111) minta felületén hoztunk létre.

Sikeresen alakítottunk ki szén struktúrát a h-BN/Rh(111) felületen a h-BN film eltávolítása, roncsolása nélkül. Más szavakkal megfogalmazva, reverzibilis módon, a h-BN nanoháló épségének megtartásával hoztunk létre szén réteget a mintánk felületén.

Rendelkezésünkre álló AES hengertűkör analizátorral igyekeztünk azonosítani ezt a szén réteget is a ciklohexénnél is alkalmazott módon. Az előzőekben vizsgált, szénrel módosított h-BN rétegről szeretnénk volna eldönteni, hogy milyen jellegű a felületen a BN felületén megjelenő szénforma. Ennek érdekében az AES mérésekben a derivált spektrumok C (KLL) átmeneteitől származó jeleit vizsgáltuk, hogy különbséget tudjunk tenni az egyes szénformák között (58. ábra).





58. ábra Különböző módon előkezelt minták Auger spektrumai. (a) kiindulási h-BN/Rh(111) réteg, (b) 2300 L  $C_6H_6$  1000 K h-BN/Rh(111), (c) 90 L  $C_2H_4$  1000 K Rh(111)

Az előbbieken részletezett információkat röviden ismételve, a karbidos és a grafén szén jelének pozíciói eltérnek, utóbbit nagyobb ( $\sim 3$  eV-tal) kinetikus energiánál figyelték meg [168]. Összehasonlítottuk a tiszta h-BN/Rh(111) felületről felvett Auger spektrumot (a), a benzol magas hőmérsékletű bontásával előállított szénformáról készült felvételt h-BN/Rh(111) felületen (b), és az irodalomban található recept szerint eténnel, 1000 K-en tiszta Rh(111)-en preparált grafén réteget (c). A spektrumokon megjelentek a bemutatott energiatartományban fellelhető ródium (MNN) átmenetekhez tartozó AES jelek, továbbá azokon felül  $\sim 175$  eV-nál a bórra (KVV) és a 279 eV kinetikus energiánál a szénre (KLL) jellemző derivált csúcsok, ami az irodalmi adatok alapján a grafénhez rendelhető. Ezek alapján, a benzollal kialakított rétegben a h-BN/Rh(111) felületen grafénre utaló szén AES információkat kaptunk.

Összegzésképp elmondható, hogy benzol magas hőmérsékletű adszorpciójával sikerült grafén, illetve grafén-szerű C réteget létrehoznunk a h-BN/Rh(111) minta felületén úgy, hogy a h-BN nanoháló a detektálási határainkhoz mérten ép maradt. A ciklohexén magas hőmérsékletű adszorpciójával azonban egy olyan monoréteges szén-h-BN laterális heterostruktúrát sikerült létrehoznunk, amiben a szén réteg a h-BN monoréteg elbomlásakor keletkező szabad ródium „szigetekbe” épült be. Másszóval, a nagyobb hidrogén tartalmú molekula a h-BN réteg folytonosságát megbontotta és disszociációját

követően beépült a szén a hordozó felületén lévő molekulaadszorpciós templátba grafén szerű struktúrát kialakítva. Mindazonáltal további vizsgálatok indokoltak, hogy még teljesebb képet kapjunk és részletesebb információkhoz jussunk a lejátszódó folyamatokról.

## 6. Összefoglalás

Doktori tevékenységem, kutatási munkájának jelentős részét a vegyipari technológiai, illetve gazdasági szempontból egyaránt releváns ródium (Rh) egy (111) kristálytani orientációjú minta felületén végeztem. A vizsgált anyagok közé tartozott az etanol, az acetaldehid (etanal), a benzol, a ciklohexén és az azobenzol. Kísérleteink során a tiszta Rh(111) felületén és a különféleképp módosított mintán is végeztünk méréseket. Tipikus felületmódosítás, amikor hexagonális bór-nitrid (h-BN) monoréteget hoztunk létre a Rh egykristály felületén borazin prekursor molekula magas hőmérsékletű expozíciójával. Továbbá felületmódosítás lehet, amikor a tiszta Rh(111) egykristály felületét arannyal dekoráljuk PVD technika segítségével, illetve ezek kombinációja, amikor a h-BN nanoháló felületére választunk lesz aranyat.

A h-BN monoréteg egy önszerveződő, nagymértékben korrugált kétdimenziós réteg. Összetett tulajdonságai révén vonzó kutatási témát biztosít a felületén lejátszódó katalitikus reakciók tanulmányozására és molekula adszorpció templátként való alkalmazására. A nanoháló különlegessége ugyanis, hogy a h-BN korrugációja miatt egyes régiók közelebb vannak a hordozó fém (esetünkben Rh(111)) szubsztráthoz (pórusok, pore), más régiói távolabb (élek, wire). Így egyrészt a molekulák adszorpciójakor eltérő kötéserősségű régiókat tudunk megkülönböztetni, illetve a pórusok mérete összhangban van azzal a mérettartománnyal, melyben fém pl. arany nanorészecskéket előállítva, fokozott katalitikus aktivitást tapasztalhatunk. Emiatt a h-BN/Rh(111) rendszeren további módosításokat is végrehajtottunk egyes mérések alkalmával, ugyanis arany fizikai gőzleválasztásával (PVD), Au/h-BN/Rh(111) összetett minta-felületet alakítottunk ki, hogy részletesebben megismerjük az etanol és az acetaldehid adszorpcióját, illetve katalitikus reakcióit ezen a rendszeren.

A másik fontos tulajdonsága a h-BN nanohálónak, amelyet igyekeztünk kihasználni molekulaadszorpció folyamatokban, hogy elektromos szigetelő és kémiai szempontból ellenálló (inert). Ezért drasztikus mértékben csökkenti a felületre adszorbeált molekulák és a hordozó Rh közötti kölcsönhatást, így lehetőségünk nyílt az azobenzol molekuláris kapcsoló adszorpció tulajdonságainak vizsgálatára, a hordozó szubsztrát befolyásoló interakcióit kiküszöbölve. Célunk az volt, hogy az azobenzol expozíciójával multiréteges borítottságot elérve feltérképezzük az azobenzol molekula energiaveszteségi spektrumát, az általunk használt fém szubsztráton a h-BN nanoháló fonon rezgéseinek azobenzol spektrumára gyakorolt árnyékoló hatását minimálisra csökkentve. Ezután tovább tanulmányoztuk a h-BN/Rh(111) rendszer alkalmazhatóságát molekulaadszorpció

folyamatokban, így benzol és ciklohexén adszorpcióját vizsgáltuk mintánk felületén. Távlati célként, szándékunkban állt tanulmányozni különféle heterostruktúrákat, illetve azok kialakításának lehetőségét. Számoltunk akár az egymáson kialakuló szerkezettel, amikor az imént említett gyűrűs molekulákból a h-BN monoréteg tetején épül ki szén réteg pl. grafén, illetve olyan esettel is, amikor a ródiumon létrehozott h-BN réteget szénnel módosítjuk, vagyis a C beépül a h-BN rétegbe, 2D laterális szén-bór-nitrid struktúrát eredményezve.

A két alapjaiban összefüggő, de mégis kissé eltérő témában méréseinket nagyfelbontású elektron energiavesztési spektroszkópiás (HREELS), Auger-elektron-spektroszkópiás (AES) és hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) technikákkal, ultravákuum (UHV) kamrában végeztük. A rutinszerűen megvalósítható, jellemző elérhető vákuum mértéke  $\sim 5 \times 10^{-10}$  mbar nyomás volt.

A bór-nitrid rétegen kontrollált méretű ( $\sim 2,1$  nm átmérőjű) arany nanorészecskéket hoztunk létre. A létrejött arany nanoklaszterek méretének és borítottságának hatását tanulmányoztuk az etanol adszorpciójára és reakcióira a vizsgált felületi rétegben. Megfigyeltük, hogy a bór-nitrid felülethez képest az arany borítottság növelésével kezdetben az etanol stabilizációja történik, ellenben ez a hatás az arany párologtatás jelentős növelésével (a teljes BN réteg befedésével) már nem annyira meghatározó. Míg a tömbi arany kevésbé reaktív, az arany nanorészecskék katalitikus aktivitást mutatnak. A felületen adszorbeálódott etanol HREELS, illetve TPD vizsgálatai során a deszorbeálódó gázok analízisakor, az arany borítottság függvényében csak acetaldehid és hidrogén keletkezését regisztráltuk, a bomlási reakció ezen a ponton megállt. Kijelenthetjük, hogy szelektíven állítottunk elő hidrogént irreverzibilis reakcióban, szén-monoxid szennyező melléktermék képződése nélkül.

Ezt követően megvizsgáltuk az acetaldehid adszorpció tulajdonságait tiszta Rh(111)-en, különböző arany borítottságok esetén tiszta ródium egykristály felületén, illetve a fent leírt 2D h-BN filmen, amely templátként viselkedett az arany fém nanoklaszterek számára. Az így kialakított rétegen szintén követtem az acetaldehid adszorpció, illetve felületi kémiáját.

Acetaldehid adszorpciójakor sikeresen azonosítottunk két különböző adszorpció formát HREELS segítségével. Ezek az  $\eta^1\text{-(O)-CH}_3\text{CHO}_a$  és az  $\eta^2\text{-(O,C)-CH}_3\text{CHO}_a$  felületi formák. Elmondható, hogy TPD módszer segítségével sikeresen azonosítottuk az acetaldehid dimer, illetve trimer formáit azok deszorpcióját követően. A tiszta felületet módosítva, aranyat párologtattunk a Rh(111) egykristály felületre. Adszorpció

kísérletekkel sikerült igazolnunk az 500 K hőmérsékleten párologtatott réteg felületi átalakulását, mely a hőmérsékleti kezelés hatására (5 perc, 1000 K) játszódtott le,  $2 \times 1$  struktúrájú arany-ródium felületi ötvözetet eredményezve. A h-BN/Rh(111) felületen is végeztünk kísérleteket arany nanorészecskék kialakítását követően. Először acetaldehidet adtunk a h-BN/Rh(111) felületre, majd többféle arany borítottság esetén is megvizsgáltuk az acetaldehid adszorpcióját. Az arany hatására jelentős nőtt az acetaldehid stabilitása 170 K hőmérsékleten, azonban nem figyeltük meg annak bomlását. Az arany nanorészecskék mérete (az arany borítottsága) is szerepet játszott a folyamatokban. Sikerült bizonyítanunk, hogy a korábbi etanolos kísérletek esetében az aranyat körülvevő kedvező adszorpciós centrumok hiánya gátolta az acetaldehid további bomlását.

Ezt követően, az azobenzol/h-BN/Rh(111) rendszert és az azobenzol adszorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk. A molekulát a h-BN/Rh(111) felületre vittük fel, azonosítását és rezgési módusainak meghatározását HREELS mérésekkel végeztük el. Az irodalomban talált mérésekkel, számolásokkal összevetve igazoltuk az azobenzol jelenlétét a felületen. A kötési energia viszonyairól a TPD mérések segítségével fontos információkat nyertünk, melyek az azobenzol molekuláris kapcsolóként való tanulmányozásánál hasznosnak bizonyulhatnak. Az adszorpciós geometria meghatározása, illetve a fizisorbeált/kemisorbeált réteg stabilitásának vizsgálata kiemelkedő fontosságú volt munkánk során. A molekula orientációjának meghatározására szögfüggő HREELS méréseket végeztünk, és azt tapasztaltuk, hogy az azobenzol molekula szobahőmérsékleten, monoréteges borítottságnál, fekvő helyzetben helyezkedik el a felületen, amely amellett, hogy kizárja az egyéb adszorpciós geometriák jelenlétét, a transz izomer megjelenésére utal. A molekula stabilitásának vizsgálatát TPD módszerrel, illetve felfűtési sorozatokkal végeztük el. Tapasztalataink szerint, a fizisorbeált réteg deszorpcióját követően, az erőbben kötött, kemisorbeált réteg 450 K hőmérséklet elérésével deszorbeálódik a mintáról. A TPD és DFT eredmények szerint is a három különböző energiával bíró kötési hely létezésével kell számolnunk. A molekula disszociációjára utaló nyomokat a HREEL spektrumon nem találtunk. Tehát az általunk alkalmazott templát (h-BN) jó alapot nyújt az azobenzol, mint molekulakapcsoló lézerfényvel való kapcsolásához mind stabilitása, mind kellő inertsége révén.

Ezek után tovább tanulmányoztuk a h-BN réteg adszorpciós tulajdonságait, ciklohexén és benzol adszorpcióját, illetve bór-nitrid-szén heterostruktúrák kialakításának lehetőségeit vizsgáltuk a Rh(111) felületen. Adszorpciós vizsgálataink során, TPD és HREELS eredményeink azt igazolják, hogy a benzol és a ciklohexén is molekulárisan,

disszociáció nélkül deszorbeálódik a h-BN/Rh(111) minta felületéről, viszonylag alacsony hőmérsékleten (~300K). További kísérleteinkben benzol és ciklohexén magas hőmérsékletű (1000 K) bontásával kíséreltük meg előállítani a grafén/h-BN heterostrukturákat. A rendelkezésünkre álló AES, TPD és HREELS módszerekkel követve jellemeztük a molekulák bomlását és a grafén réteg kialakulását. Méréseink során kétféle heterostrukturát sikerült kialakítanunk. Egyrészt létrehoztunk ciklohexén magas hőmérsékletű bontásával egy grafén és h-BN szigetekkel teljesen fedett Rh(111) felületet, illetve ezen felül egy olyan grafén alapú szén struktúrát, amely a h-BN/Rh(111) felületen, a h-BN film eltávolítása, roncsolása nélkül benzol 1000 K-es adszorpcióját követően alakult ki.

## 7. Summary

I carried out my doctoral work and research on the surface of rhodium (Rh), which is relevant from both a technological and economic point of view of chemical industry, in a (111) crystallographically oriented sample. Test substances included ethanol, acetaldehyde, benzene, cyclohexene and azobenzene. In our experiments, we performed measurements on the surface of pure Rh (111) and on the differently modified sample as well. A typical surface modification is when a hexagonal boron nitride (h-BN) monolayer is formed on the surface of the Rh single crystal by high temperature exposure of a borazine precursor molecule. Furthermore, there may be a surface modification when the surface of the pure Rh(111) single crystal is decorated with gold using the PVD technique, or a combination thereof when gold is selected for the surface of the h-BN nanomesh.

The h-BN monolayer is a self-assembling, highly corrugated two-dimensional layer. Due to its complex properties, it provides an attractive research topic for studying catalytic reactions on its surface and using it as a molecule as an adsorption template. The special feature of the nanomesh is that due to the corrugation of h-BN, some regions are closer to the substrate of the support metal (in our case Rh(111)) (pores, pore), other regions are further away (edges, wire). Thus, on the one hand, during the adsorption of the molecules, we can distinguish regions with different bond strengths, and the size of the pores is in accordance with the size range in which metal e.g. by producing gold nanoparticles, increased catalytic activity can be observed. For this reason, additional modifications were made to the h-BN / Rh(111) system during some measurements, namely, by physical vapor deposition (PVD) of gold, an Au / h-BN / Rh(111) composite sample surface was formed to learn more about ethanol and the adsorption and catalytic reactions of acetaldehyde on this system.

Another important property of the h-BN nanomesh, which we tried to exploit in molecular adsorption processes, is that it is electrically insulating and chemically resistant (inert). Therefore, it drastically reduces the interaction between the molecules adsorbed on the surface and the support Rh, allowing us to study the adsorption properties of the molecular linker of azobenzene, eliminating the interactions affecting the support substrate. Our aim was to map the energy loss spectrum of the azobenzene molecule by exposing azobenzene to multilayer coverage, minimizing the shielding effect of the h-BN nanoparticle phonon vibrations on the azobenzene spectrum on the metal substrate we used. We then further studied the applicability of the h-BN / Rh(111) system in molecular adsorption processes, such as the adsorption of benzene and cyclohexene on the surface of our sample. As a

long-term goal, we intended to study various heterostructures and the possibility of their formation. We have even taken into account the structure formed on each other, when a carbon layer is formed on top of the h-BN monolayer from the above-mentioned cyclic molecules, e.g. graphene, as well as the case where the h-BN layer formed on rhodium is modified with carbon, i.e. C is incorporated into the h-BN layer, resulting in a 2D lateral carbon-boron nitride structure.

On the two fundamentally related but slightly different topics, our measurements were performed in an ultra-vacuum (UHV) chamber using high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), Auger-electron spectroscopy (AES), and temperature-programmed desorption (TPD) techniques. The routinely achievable typical available vacuum was  $\sim 5 \times 10^{-10}$  mbar.

Gold nanoparticles of controlled size ( $\sim 2.1$  nm in diameter) were generated on the boron nitride layer. The effect of the size and coverage of the formed gold nanoclusters on the adsorption and reactions of ethanol in the investigated surface layer was studied. We observed that ethanol stabilization is increasing initially, with increasing gold coverage relative to the boron nitride surface, whereas this effect was no longer so significant with a great increase in gold evaporation (covering the entire BN layer). While bulk gold is less reactive, gold nanoparticles show catalytic activity. During the HREELS and TPD studies of ethanol adsorbed on the surface, only the formation of acetaldehyde and hydrogen was recorded as a function of the gold envelope, the decomposition reaction stopped at this point.

We then investigated the adsorption properties of acetaldehyde on pure Rh(111), on a pure rhodium single crystal surface with different gold coverages, and on the 2D h-BN film described above, which acted as a template for gold metal nanoclusters. I also followed the adsorption and surface chemistry of acetaldehyde on the layer formed in this way.

Acetaldehyde adsorption was successfully identified in two separate different adsorption forms using HREELS. These are  $\eta^1$ - (O) -CH<sub>3</sub>CHO<sub>a</sub> and  $\eta^2$ - (O,C) -CH<sub>3</sub>CHO<sub>a</sub> surface forms. It can be said that the TPD method successfully identified the dimeric and trimeric forms of acetaldehyde after their desorption. By modifying the clear surface, gold was evaporated on the Rh(111) single crystal surface. We were able to confirm the surface transformation of the layer evaporated at 500 K by adsorption experiments, which took place under the effect of temperature treatment (5 min, 1000 K), resulting in a gold-rhodium surface alloy with a structure of 2 $\times$ 1. Experiments were also performed on the



h-BN / Rh(111) surface after the formation of gold nanoparticles. First, acetaldehyde was added to the h-BN / Rh(111) surface, and then the adsorption of acetaldehyde was examined for several gold coverages. Gold significantly increased the stability of acetaldehyde at 170 K, but no decomposition was observed. The size of the gold nanoparticles (gold coverage) also played a role in the processes. We were able to demonstrate that in previous ethanol experiments, the lack of favorable adsorption centers surrounding gold inhibited further degradation of acetaldehyde.

Subsequently, the azobenzene / h-BN / Rh(111) system and the adsorption properties of azobenzene were studied. The molecule was applied to the h-BN / Rh(111) surface, and its identification and determination of its vibration modes were performed by HREELS measurements. Compared to the measurements and calculations found in the literature, we confirmed the presence of azobenzene on the surface. We obtained important information about the binding energy conditions using TPD measurements, which may prove useful in the study of azobenzene as a molecular switch. The determination of the adsorption geometry and the study of the stability of the physisorbed / chemisorbed layer were of paramount importance in our work. To determine the orientation of the molecule, angle-dependent HREELS measurements were performed and it was found that the azobenzene molecule is lying on the surface at room temperature, monolayer coverage, which, in addition to excluding the presence of other adsorption geometries, indicates the appearance of the trans isomer. The stability of the molecule was examined by TPD method and heating series. In our experience, after desorption of the physisorbed layer, the more strongly bound, chemisorbed layer is desorbed from the sample at a temperature of 450 K. According to the TPD and DFT results, we have to reckon with the existence of three bonding sites with different energies. No traces of dissociation of the molecule were found on the HREEL spectrum. Thus, the template we use (h-BN) provides a good basis for the coupling of azobenzene as a molecular switch with laser light through both its stability and sufficient inertness.

After that, we further studied the adsorption properties of the h-BN layer, the adsorption of cyclohexene and benzene, and the possibilities of forming boron nitride-carbon heterostructures on the Rh(111) surface. In our adsorption studies, our TPD and HREELS results confirm that both benzene and cyclohexene are molecularly desorbed from the surface of the h-BN / Rh(111) sample at a relatively low temperature (~300 K) without dissociation. In our further experiments, we tried to produce graphene / h-BN heterostructures by high temperature (1000 K) decomposition of benzene and

cyclohexene. Following the available AES, TPD and HREELS methods, we characterized the degradation of the molecules and the formation of the graphene layer. During our measurements we managed to form two types of heterostructures. On the one hand, we created a Rh(111) surface completely covered with graphene and h-BN islands by high-temperature decomposition of cyclohexene, and on the other hand, a graphene-based carbon structure on the h-BN / Rh(111) surface to remove the h-BN film. formed without adsorption of benzene after 1000 K adsorption.

## 8. Publikációs lista

### Írásos közlemények

*Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények*

1. Adsorption, polymerization and decomposition of acetaldehyde on clean and carbon-covered Rh(111) surfaces

I Kovács, A P Farkas, Á Szitás, Z Kónya, J Kiss

*Surf Sci* 664 (2017) 129-136

**IF<sub>2017</sub>=1,83**

2. Effect of Gold on the Adsorption Properties of Acetaldehyde on Clean and h-BN Covered Rh(111) Surface

A P Farkas, Á Szitás, G Vári, R Gubó, L Óvári, A Berkó, J Kiss, Z Kónya

*Top Catal* 61 (2018) 1247-1256

**IF<sub>2018</sub>=2,32**

3. Selective transformation of ethanol to acetaldehyde catalyzed by Au/h-BN interface prepared on Rh(111) surface

A P Farkas, Á Szitás, D Jurdi, K Palotás, J Kiss, Z Kónya

*Appl Catal A-Gen* 592 (2020) 117440-117449

**IF<sub>2020</sub>=5,01**

4. Adsorption of Azobenzene on Hexagonal Boron Nitride Nanomesh Supported by Rh(111)

Á Szitás, R Gubó, T Pásztor, A P Farkas, T Ajtai, L Óvári, K Palotás, A Berkó, Z Kónya

*J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 14182-14194

**IF<sub>2020</sub>=4,19**

**ΣIF=13,35**

### Konferencia előadások

1. Modification of h-BN nanomesh, template for adsorption and catalytic reactions

Á Szitás, A P Farkas, K Palotás, J Kiss, Z Kónya

18th International Conference on Thin Films & 18th Joint Vacuum Conference - Budapest, Hungary 22-26 November 2020

2. Azobenzol molekuláris kapcsoló adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata h-BN nanoháló felületén

Szitás Á, Farkas A P, Óvári L, Palotás K, Berkó A, Gubó R, Pásztor T, Kónya Z  
Magyar Fizikus Vándorgyűlés - Sopron, Magyarország 2019. augusztus 21-24.

3. A. P. Farkas, Á. Szitás, G. Vári, L. Óvári, A. Berkó J. Kiss, Z. Kónya  
Effect of gold on the adsorption properties of acetaldehyde on clean and h-BN/Rh(111) surface

European Conference on Surface Science, ECOSS-33, 2017, Aug. 27 – Sept. 1, Szeged

4. K. Palotás, A. P. Farkas, Á. Szitás, D. Jurdi, R. Gubó, T. Pásztor, L. Óvári, J. Kiss, A. Berkó, Z. Kónya

Comparison of the adsorptions of ethanol and azobenzene molecules on single-layer hexagonal boron nitride on Rh(111)

DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 15-20. März 2020

5. Felületi adalékok hatása az acetaldehid reakcióújtaira Rh(111)-en, HREELS és TPD vizsgálatok

Szitás Á, Farkas A P, Kovács I, Kónya Z, Kiss J

Kémiai Előadói Napok - Szeged, Magyarország 2017. október 17.

#### Nemzetközi konferenciákon szereplő posztterek

1. Imre Kovács, Arnold Péter Farkas, Ádám Szitás, Zoltán Kónya, János Kiss, Frigyes Solymosi  
Reaction pathways of adsorbed acetaldehyde on the clean and modified Rh(111) surface  
European Conference on Surface Science, ECOSS-33, 2017, Aug. 27 - Sept. 1, Szeged

2. Ádám Szitás, Arnold Péter Farkas, Imre Kovács, Zoltán Kónya, János Kiss  
Adsorption, polymerization and decomposition of acetaldehyde on clean and carbon-covered Rh(111) surfaces  
European Conference on Surface Science, ECOSS-33, 2017, Aug. 27 - Sept. 1, Szeged

3. Ádám Szitás, Arnold P Farkas, János Kiss, Zoltán Kónya  
Phonon spectra of the clean and metal-modified h-BN monolayer  
MPS'18, 21-24 August 2018, Budapest

4. Ádám Szitás, Arnold P Farkas, Viktória Faur, János Kiss, Zoltán Kónya  
Preparation and characterisation of graphene-like carbon layer on h-BN nanomesh  
European Conference on Surface Science, ECOSS-34, 26<sup>th</sup>-31<sup>st</sup>, August 2018, Aarhus  
Denmark
5. Ádám Szitás, Arnold P. Farkas, Viktória Faur, János Kiss, Zoltán Kónya  
Preparation and Characterisation of Graphene-like Carbon Layer on h-BN Nanomesh  
8<sup>th</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN-8), 2018.  
október 7-10. Szeged, Magyarország
6. K. Palotás, A. Farkas, Á. Szitás, D. Jurdi, R. Gubó, T. Pásztor, T. Ajtai, L.  
Óvári, J. Kiss, A. Berkó, Z. Kónya  
Comparison of the adsorptions of ethanol and azobenzene molecules on single-layer  
hexagonal boron nitride on Rh(111)  
Virtual DPG-Frühjahrstagung (DPG Spring Meeting) of the Surface Science Division,  
1-4 March 2021
7. Krisztián Palotás, Arnold Farkas, Ádám Szitás, Dániel Jurdi, Richárd Gubó,  
Tibor Pásztor, Tibor Ajtai, László Óvári, János Kiss, András Berkó, and Zoltán Kónya  
Analysis of ethanol and azobenzene molecular adsorptions on single-layer hexagonal  
boron nitride on Rh(111)  
ICN+T online July 12-15, 2021

## Köszönetnyilvánítás

Itt szeretném megköszönni azt a mérhetetlen mennyiségű türelmet és biztatást, továbbá segítséget, amelyet az elmúlt években kaptam a kutatócsoportban és a tanszéken egyaránt. Különleges köszönettel tartozom témavezetőimnek *Dr. Kónya Zoltánnak* és *Dr. Farkas Arnold Péternek*, akik a disszertáció elkészítéséhez vezető úton készséggel egyengették pályám és irányt mutattak a kutatói szemlélet elsajátításához.

Ugyancsak hálával tartozom a kísérletekben való szakmai segítségnyújtásért és sokszor hasznos tanácsokért *Dr. Kiss Jánosnak*, *Dr. Óvári Lászlónak*, *Dr. Berkó Andrásnak*, *Dr. Bánsági Tamásnak*, *Dr. Deák Lászlónak*, *Dr. Kovács Imrének*, *Dr. Palotás Krisztiánnak* és természetesen az MTA-SZTE Felületkémi és reakciókinetikai kutatócsoport minden tagjának.

A mindennapi munka során nyújtott baráti támogatásért és bátorításért köszönet illeti *Dr. Gubó Richárd*, *Dr. Szent Imre*, *Vári Gábor* és *Pásztor Tibor* urakat.

A biztos háttér és a lelki nyugalom szintén nélkülözhetetlen feltétele volt és lesz munkámnak, amelyet családom és a párom biztosít számomra, ezúton szeretnék nekik is hálás köszönetet mondani.

## Irodalomjegyzék

- [1] Conrad H, Ertl G, Latta EE. Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces. *Surf Sci* 1974;41:435–46. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90060-0).
- [2] Christmann K, Ertl G, Pignet T. Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface. *Surf Sci* 1976;54:365–92. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90232-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90232-6).
- [3] Christmann K, Schober O, Ertl G, Neumann M. Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces. *J Chem Phys* 1974;60:4528–40. <https://doi.org/10.1063/1.1680935>.
- [4] Christmann K, Behm RJ, Ertl G, Van Hove MA, Weinberg WH. Chemisorption geometry of hydrogen on Ni(111): Order and disorder. *J Chem Phys* 1979;70:4168–84. <https://doi.org/10.1063/1.438041>.
- [5] Imbihl R, Behm RJ, Christmann K, Ertl G, Matsushima T. Phase transitions of a two-dimensional chemisorbed system: H on Fe(110). *Surf Sci* 1982;117:257–66. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90506-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90506-4).
- [6] Antonatos N, Ghodrati H, Sofer Z. Elements beyond graphene: Current state and perspectives of elemental monolayer deposition by bottom-up approach. *Appl Mater Today* 2020;18:100502. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100502>.
- [7] Novoselov KS, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto AH. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* (80- ) 2016;353:aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>.
- [8] Novoselov KS. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80- ) 2004;306:666–9. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [9] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183–91. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [10] Bhimanapati GR, Glavin NR, Robinson JA. 2D Boron Nitride. *Semicond. Semimetals*, vol. 95. 1st ed., Elsevier Inc.; 2016, p. 101–47. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2016.04.004>.
- [11] Wang J, Ma F, Sun M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Adv* 2017;7:16801–22. <https://doi.org/10.1039/c7ra00260b>.
- [12] Kiss J, Kovács I. Recent Developments in Rh Heterogeneous Catalysts. *Catalysts* 2021;11:416. <https://doi.org/10.3390/catal11040416>.
- [13] Kiss J, Sági A, Tóth M, Kukovecz Á, Kónya Z. Rh-induced Support Transformation and Rh Incorporation in Titanate Structures and Their Influence on Catalytic Activity. *Catalysts* 2020;10:212. <https://doi.org/10.3390/catal10020212>.
- [14] Kovács I, Kiss J, Kónya Z. The Potassium-Induced Decomposition Pathway of HCOOH on Rh(111). *Catalysts* 2020;10:675. <https://doi.org/10.3390/catal10060675>.
- [15] Sági A, Rajkumar T, Kiss J, Kukovecz Á, Kónya Z, Somorjai GA. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal Letters* 2021;151:2153–75. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03477-5>.
- [16] Mertens SFL, Hemmi A, Muff S, Groning O, De Feyter S, Osterwalder J, et al. Switching stiction and adhesion of a liquid on a solid. *Nature* 2015;534:676–9. <https://doi.org/10.1038/nature18275>.
- [17] Liao Y, Cao W, Connell JW, Chen Z, Lin Y. Evolution of Moire Profiles from van der Waals Superstructures of Boron Nitride Nanosheets. *Sci Rep* 2016;6:1–10. <https://doi.org/10.1038/srep26084>.
- [18] Koitz R, Seitsonen AP, Iannuzzi M, Hutter J. Structural and electronic properties

- of a large-scale Moiré pattern of hexagonal boron nitride on Cu(111) studied with density functional theory. *Nanoscale* 2013;5:5589–95. <https://doi.org/10.1039/c3nr00709j>.
- [19] Tonkikh AA, Voloshina EN, Werner P, Blumtritt H, Senkovskiy B, Güntherodt G, et al. Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications. *Sci Rep* 2016;6:23547. <https://doi.org/10.1038/srep23547>.
  - [20] Thaler M, Steiner D, Menzel A, Mittendorfer F, Bertel E. Single-domain h-BN on Pt(110): Electronic structure, correlation, and bonding. *Phys Rev Res* 2020;2:043156. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.043156>.
  - [21] Han Y, Feng S, Cao K, Wang Y, Gao L, Xu Z, et al. Large Elastic Deformation and Defect Tolerance of Hexagonal Boron Nitride Monolayers. *Cell Reports Phys Sci* 2020;1:100172. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100172>.
  - [22] Georgantzinos S, Kariotis K, Giannopoulos G, Anifantis N. Mechanical properties of hexagonal boron nitride monolayers: Finite element and analytical predictions. *Proc Inst Mech Eng Part C J Mech Eng Sci* 2020;234:4126–35. <https://doi.org/10.1177/0954406220919461>.
  - [23] Satawara AM, Shaikh GA, Gupta SK, Gajjar PN. Structural, electronic and optical properties of hexagonal boron-nitride (h-BN) monolayer: An Ab-initio study. *Mater Today Proc* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.589>.
  - [24] Mei H, Zhong Y, He D, Du X, Li C, Cheng N. Elastic, electronic and optical properties of new 2D and 3D boron nitrides. *Sci Rep* 2020;10:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64866-9>.
  - [25] Cho H, Park S, Won D-I, Kang SO, Pyo S-S, Kim D-I, et al. Growth kinetics of white graphene (h-BN) on a planarised Ni foil surface. *Sci Rep* 2015;5:11985. <https://doi.org/10.1038/srep11985>.
  - [26] Fang H, Bai S-L, Wong CP. “White graphene” – hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management. *Compos Commun* 2016;2:19–24. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2016.10.002>.
  - [27] Ma Y, Ajayan PM, Yang S, Gong Y. Recent Advances in Synthesis and Applications of 2D Junctions. *Small* 2018;14:1–19. <https://doi.org/10.1002/sml.201801606>.
  - [28] Dean CR, Young AF, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotechnol* 2010;5:722–6. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>.
  - [29] Wrigley J, Bradford J, James T, Cheng TS, Thomas J, Mellor CJ, et al. Epitaxy of boron nitride monolayers for graphene-based lateral heterostructures. *2D Mater* 2021;8:034001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abea66>.
  - [30] Tsuji Y, Kitamura Y, Someya M, Takano T, Yaginuma M, Nakanishi K, et al. Adhesion of epoxy resin with hexagonal boron nitride and graphite. *ACS Omega* 2019;4:4491–504. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00129>.
  - [31] Orofeo CM, Suzuki S, Kageshima H, Hibino H. Growth and low-energy electron microscopy characterization of monolayer hexagonal boron nitride on epitaxial cobalt. *Nano Res* 2013;6:335–47. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0310-1>.
  - [32] Kim G, Jang AR, Jeong HY, Lee Z, Kang DJ, Shin HS. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil. *Nano Lett* 2013;13:1834–9. <https://doi.org/10.1021/nl400559s>.
  - [33] Kostoglou N, Polychronopoulou K, Rebholz C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum* 2015;112:42–5. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.11.009>.



- [34] Liu Z, Xue Q, Zhang T, Tao Y, Ling C, Shan M. Carbon Doping of Hexagonal Boron Nitride by Using CO Molecules. *J Phys Chem C* 2013;117:9332–9. <https://doi.org/10.1021/jp402297n>.
- [35] Auwärter W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surf Sci Rep* 2019;74:1–95. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.10.001>.
- [36] Pakdel A, Bando Y, Golberg D. Nano boron nitride flatland. *Chem Soc Rev* 2014;43:934–59. <https://doi.org/10.1039/c3cs60260e>.
- [37] Rigosi AF, Levy AL, Snure MR, Glavin NR. Turn of the decade: versatility of 2D hexagonal boron nitride. *J Phys Mater* 2021;4:032003. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abf1ab>.
- [38] Ali K, Fernández L, Kherelden MA, Makarova AA, Piš I, Bondino F, et al. Atomically-Precise Texturing of Hexagonal Boron Nitride Nanostripes. *Adv Sci* 2021;2101455. <https://doi.org/10.1002/advs.202101455>.
- [39] Lopes JMJ. Synthesis of hexagonal boron nitride: From bulk crystals to atomically thin films. *Prog Cryst Growth Charact Mater* 2021;67:100522. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100522>.
- [40] Morscher M, Corso M, Greber T, Osterwalder J. Formation of single layer h-BN on Pd(1 1 1). *Surf Sci* 2006;600:3280–4. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.06.016>.
- [41] Čavar E, Westerström R, Mikkelsen A, Lundgren E, Vinogradov AS, Ng ML, et al. A single h-BN layer on Pt(1 1 1). *Surf Sci* 2008;602:1722–6. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.03.008>.
- [42] Müller F, Hüfner S, Sachdev H. Epitaxial growth of boron nitride on a Rh(1 1 1) multilayer system: Formation and fine tuning of a BN-nanomesh. *Surf Sci* 2009;603:425–32. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.10.033>.
- [43] Chen PJ, Colaianni ML, Yates JT. The thermal dissociation of decaborane on Si(111)-(7×7) and doping effects in the near surface region. *J Appl Phys* 1992;72:3155–60. <https://doi.org/10.1063/1.351477>.
- [44] Baazi T, Knystautas EJ. Hexagonal boron nitride synthesis by nitrogen ion implantation of boron films. *Thin Solid Films* 1993;232:185–93. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90007-C](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90007-C).
- [45] Bertóti I, Mohai I, Mohai M, Szépvölgyi J. Surface modification of multi-wall carbon nanotubes by nitrogen attachment. *Diam Relat Mater* 2011;20:965–8. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.05.011>.
- [46] Ota K, Kinjo R. A Neutral and Aromatic Boron-Rich Inorganic Benzene. *Angew Chemie Int Ed* 2020;59:6572–5. <https://doi.org/10.1002/anie.201915790>.
- [47] Rokuta E, Hasegawa Y, Suzuki K, Gamou Y, Oshima C, Nagashima A. Phonon dispersion of an epitaxial monolayer film of hexagonal boron nitride on ni(111). *Phys Rev Lett* 1997;79:4609–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4609>.
- [48] Nakanishi S, Horiguchi T. Surface Lattice Constants of Si(111), Ni(111) and Cu(111). *Jpn J Appl Phys* 1981;20:L214–6. <https://doi.org/10.1143/JJAP.20.L214>.
- [49] Mahvash F, Paradis E, Drouin D, Szkopek T, Siaj M. Space-Charge Limited Transport in Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride. *Nano Lett* 2015;15:2263–8. <https://doi.org/10.1021/nl504197c>.
- [50] Hadid J, Colambo I, Boyaval C, Nuns N, Dudin P, Avila J, et al. Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni foils. *2D Mater* 2021;8:045007. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac1502>.
- [51] Petrović M, Hoegen MH, Meyer zu Heringdorf F-J. Equilibrium shape of single-

- layer hexagonal boron nitride islands on iridium. *Sci Rep* 2019;9:19553. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56000-1>.
- [52] Joshi S, Eciya D, Koitz R, Iannuzzi M, Seitsonen AP, Hutter J, et al. Boron nitride on Cu(111): An electronically corrugated monolayer. *Nano Lett* 2012;12:5821–8. <https://doi.org/10.1021/nl303170m>.
- [53] Chen T-A, Chuu C-P, Tseng C-C, Wen C-K, Wong H-SP, Pan S, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111). *Nature* 2020;579:219–23. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2009-2>.
- [54] Farwick Zum Hagen FH, Zimmermann DM, Silva CC, Schlueter C, Atodiresei N, Jolie W, et al. Structure and Growth of Hexagonal Boron Nitride on Ir(111). *ACS Nano* 2016;10:11012–26. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05819>.
- [55] Berner S, Corso M, Widmer R, Groening O, Laskowski R, Blaha P, et al. Boron Nitride Nanomesh: Functionality from a Corrugated Monolayer. *Angew Chemie Int Ed* 2007;46:5115–9. <https://doi.org/10.1002/anie.200700234>.
- [56] Arias P, Ebnoussir A, Ciobanu C V., Kodambaka S. Growth Kinetics of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Layers on Pd(111). *Nano Lett* 2020;20:2886–91. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00704>.
- [57] Hemmi A, Cun H, Brems S, Huyghebaert C, Greber T. Wafer-scale, epitaxial growth of single layer hexagonal boron nitride on Pt(111). *J Phys Mater* 2021;4:044012. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac0d9e>.
- [58] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J. Boron nitride nanomesh. *Science* (80- ) 2004;303:217–20. <https://doi.org/10.1126/science.1091979>.
- [59] de Lima LH, Greber T, Muntwiler M. The true corrugation of a h-BN nanomesh layer. *2D Mater* 2020;7:035006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab81ae>.
- [60] Hwang Y, Chung YC. Comparative study of metal atom adsorption on free-standing h-BN and h-BN/Ni (1 1 1) surfaces. *Appl Surf Sci* 2014;299:29–34. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.172>.
- [61] Iannuzzi M. Ar Implantation at the hBN/Rh(111) Nanomesh by ab Initio Molecular Dynamics. *J Phys Chem C* 2015;119:22198–207. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06774>.
- [62] McKee WC, Patterson MC, Frick JR, Sprunger PT, Xu Y. Adsorption of transition metal adatoms on h-BN/Rh(111): Implications for nanocluster self-assembly. *Catal Today* 2017;280:220–31. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.030>.
- [63] Gubó R, Vári G, Kiss J, Farkas AP, Palotás K, Óvári L, et al. Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) with gold. *Phys Chem Chem Phys* 2018;20:15473–85. <https://doi.org/10.1039/c8cp00790j>.
- [64] Mahvash F, Eissa S, Bordjiba T, Tavares AC, Szkopek T, Sijaj M. Corrosion resistance of monolayer hexagonal boron nitride on copper. *Sci Rep* 2017;7:42139. <https://doi.org/10.1038/srep42139>.
- [65] Gómez Díaz J, Ding Y, Koitz R, Seitsonen AP, Iannuzzi M, Hutter J. Hexagonal boron nitride on transition metal surfaces. *Theor Chem Acc* 2013;132:1350. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1350-z>.
- [66] Düll F, Meusel M, Späth F, Schötz S, Bauer U, Bachmann P, et al. Growth and stability of Pt nanoclusters from 1 to 50 atoms on h-BN/Rh(111). *Phys Chem Chem Phys* 2019;21:21287–95. <https://doi.org/10.1039/c9cp04095a>.
- [67] Düll F, Steinhauer J, Späth F, Bauer U, Bachmann P, Steinrück HP, et al. Ethylene: Its adsorption, reaction, and coking on Pt/h-BN/Rh(111) nanocluster arrays. *J Chem Phys* 2020;152:224710. <https://doi.org/10.1063/5.0011616>.

- [68] Dong G, Fourré EB, Tabak FC, Frenken JWM. How boron nitride forms a regular nanomesh on Rh(111). *Phys Rev Lett* 2010;104:3–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.096102>.
- [69] Lawrence J, Sosso GC, Đorđević L, Pinfold H, Bonifazi D, Costantini G. Combining high-resolution scanning tunnelling microscopy and first-principles simulations to identify halogen bonding. *Nat Commun* 2020;11:2103. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15898-2>.
- [70] Jones L, Wang S, Hu X, ur Rahman S, Castell MR. Maximising the resolving power of the scanning tunneling microscope. *Adv Struct Chem Imaging* 2018;4:7. <https://doi.org/10.1186/s40679-018-0056-7>.
- [71] Farkas AP, Török P, Solymosi F, Kiss J, Kónya Z. Investigation of the adsorption properties of borazine and characterisation of boron nitride on Rh(1 1 1) by electron spectroscopic methods. *Appl Surf Sci* 2015;354:367–72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.060>.
- [72] Kaiser N. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Appl Opt* 2002;41:3053. <https://doi.org/10.1364/ao.41.003053>.
- [73] Óvári L, Berkó A, Vári G, Gubó R, Farkas AP, Kónya Z. The growth and thermal properties of Au deposited on Rh(111): Formation of an ordered surface alloy. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18:25230–40. <https://doi.org/10.1039/c6cp02128j>.
- [74] Palotás K, Óvári L, Vári G, Gubó R, Farkas AP, Kiss J, et al. Au-Rh Surface Structures on Rh(111): DFT Insights into the Formation of an Ordered Surface Alloy. *J Phys Chem C* 2018;122:22435–47. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05744>.
- [75] Óvári L, Berko A, Balázs N, Majzik Z, Kiss J. Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(HO) surface studied by STM and LEIS. *Langmuir* 2010;26:2167–75. <https://doi.org/10.1021/la902674u>.
- [76] Li Z, Gao F, Wang Y, Calaza F, Burkholder L, Tysoe WT. Formation and characterization of Au/Pd surface alloys on Pd(1 1 1). *Surf Sci* 2007;601:1898–908. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.028>.
- [77] Krupski K, Moors M, Jóźwik P, Kobiela T, Krupski A. Structure determination of Au on Pt(111) surface: LEED, STM and DFT study. *Materials (Basel)* 2015;8:2935–52. <https://doi.org/10.3390/ma8062935>.
- [78] Okumura M, Fujitani T, Huang J, Ishida T. A Career in Catalysis: Masatake Haruta. *ACS Catal* 2015;5:4699–707. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01122>.
- [79] Hutchings GJ. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. *J Catal* 1985;96:292–5. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90383-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90383-5).
- [80] Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today* 1997;36:153–66. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- [81] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chem Lett* 1987;16:405–8. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>.
- [82] Haruta M. Spiers Memorial Lecture: Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles. *Faraday Discuss* 2011;152:11–32. <https://doi.org/10.1039/c1fd00107h>.
- [83] Hashmi ASK, Hutchings GJ. Gold Catalysis. *Angew Chemie - Int Ed* 2006;45:7896–936. <https://doi.org/10.1002/anie.200602454>.
- [84] Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and

- photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* 2016;229:80–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>.
- [85] Alshammari A, Kalevaru VN, Martin A. Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions. *Catalysts* 2016;6. <https://doi.org/10.3390/catal6070097>.
- [86] Brihuega I, Michaelis CH, Zhang J, Bose S, Sessi V, Honolka J, et al. Electronic decoupling and templating of Co nanocluster arrays on the boron nitride nanomesh. *Surf Sci* 2008;602. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.040>.
- [87] Fukamori Y, König M, Yoon B, Wang B, Esch F, Heiz U, et al. Fundamental insight into the substrate-dependent ripening of monodisperse Clusters. *ChemCatChem* 2013;5:3330–41. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300250>.
- [88] Bose S, García-García AM, Ugeda MM, Urbina JD, Michaelis CH, Brihuega I, et al. Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn. *Nat Mater* 2010;9:550–4. <https://doi.org/10.1038/nmat2768>.
- [89] Brihuega I, García-García AM, Ribeiro P, Ugeda MM, Michaelis CH, Bose S, et al. Experimental observation of thermal fluctuations in single superconducting Pb nanoparticles through tunneling measurements. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2011;84:1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104525>.
- [90] Koch HP, Laskowski R, Blaha P, Schwarz K. Adsorption of small gold clusters on the h-BN/Rh(111) nanomesh. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2012;86:1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155404>.
- [91] Patterson MC, Habenicht BF, Kurtz RL, Liu L, Xu Y, Sprunger PT. Formation and stability of dense arrays of Au nanoclusters on hexagonal boron nitride/Rh(111). *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2014;89:1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205423>.
- [92] Elumalai G, Noguchi H, Lyalin A, Taketsugu T, Uosaki K. Gold nanoparticle decoration of insulating boron nitride nanosheet on inert gold electrode toward an efficient electrocatalyst for the reduction of oxygen to water. *Electrochem Commun* 2016;66:53–7. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.021>.
- [93] Will M, Atodiresei N, Caciuc V, Valerius P, Herbig C, Michely T. A Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ir(111) as a Template for Cluster Superlattices. *ACS Nano* 2018;12:6871–80. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02127>.
- [94] Will M, Hartl T, Boix de la Cruz V, Lacovig P, Lizzit S, Knudsen J, et al. Growth, Stability, and Electronic Decoupling of Pt Clusters on h-BN/Ir(111). *J Phys Chem C* 2021;125:3880–9. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10136>.
- [95] Chen Y, Cai J, Li P, Zhao G, Wang G, Jiang Y, et al. Hexagonal Boron Nitride as a Multifunctional Support for Engineering Efficient Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction. *Nano Lett* 2020;20:6807–14. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02782>.
- [96] Liu JX, Yang M, Jiang RF, Zheng XC, Liu P. Hexagonal boron nitride supported ruthenium nanoparticles as highly active catalysts for ammonia borane hydrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:17708–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.175>.
- [97] Lin CA, Wu JCS, Pan JW, Yeh CT. Characterization of boron-nitride-supported Pt catalysts for the deep oxidation of benzene. *J Catal* 2002;210:39–45. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3638>.
- [98] Wang L, Wang Y, Zhang CW, Wen J, Weng X, Shi L. A boron nitride nanosheet-supported Pt/Cu cluster as a high-efficiency catalyst for propane dehydrogenation. *Catal Sci Technol* 2020;10:1248–55. <https://doi.org/10.1039/c9cy02313e>.

- [99] Li Z, Wei W, Li H, Li S, Leng L, Zhang M, et al. Low-Temperature Synthesis of Single Palladium Atoms Supported on Defective Hexagonal Boron Nitride Nanosheet for Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *ACS Nano* 2021;15:10175–84. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02094>.
- [100] McKee WC, Patterson MC, Huang D, Frick JR, Kurtz RL, Sprunger PT, et al. CO Adsorption on Au Nanoparticles Grown on Hexagonal Boron Nitride/Rh(111). *J Phys Chem C* 2016;120:10909–18. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01645>.
- [101] Marie Freiburger E, Späth F, Bauer U, Düll F, Bachmann P, Steinhauer J, et al. Selective Oxygen and Hydrogen Functionalization of the h-BN/Rh(111) Nanomesh. *Chemistry* 2021. <https://doi.org/10.1002/chem.202101946>.
- [102] Späth F, Steinhauer J, Düll F, Bauer U, Bachmann P, Steinrück H-P, et al. Reaction of Hydrogen and Oxygen on h -BN. *J Phys Chem C* 2020;124:18141–6. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05299>.
- [103] Venegas JM, Zhang Z, Agbi TO, McDermott WP, Alexandrova A, Hermans I. Why Boron Nitride is such a Selective Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Angew Chemie - Int Ed* 2020;59:16527–35. <https://doi.org/10.1002/anie.202003695>.
- [104] Wu P, Lu L, He J, Chen L, Chao Y, He M, et al. Hexagonal boron nitride: A metal-free catalyst for deep oxidative desulfurization of fuel oils. *Green Energy Environ* 2020;5:166–72. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.03.004>.
- [105] Song T, Dong J, Li R, Xu X, Hiroaki M, Yang B, et al. Oxidative Strong Metal–Support Interactions between Metals and Inert Boron Nitride. *J Phys Chem Lett* 2021;12:4187–94. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00934>.
- [106] Herrera-Reinoza N, dos Santos AC, de Lima LH, Landers R, de Siervo A. Atomically Precise Bottom-Up Synthesis of h-BNC: Graphene Doped with h-BN Nanoclusters. *Chem Mater* 2021;33:2871–82. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00081>.
- [107] Luo X, Cheng Z, Liu Z, Xu L, Zhai X, Wan W, et al. Dual-band perfect absorber based on a graphene/hexagonal boron nitride van der Waals hybrid structure. *J Phys D Appl Phys* 2021;54:375303. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac0ca3>.
- [108] Geim AK, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures. *Nature* 2013;499:419–25. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [109] Gotterbarm K, Zhao W, Höfert O, Gleichweit C, Papp C, Steinrück H-P. Growth and oxidation of graphene on Rh(111). *Phys Chem Chem Phys* 2013;15:19625. <https://doi.org/10.1039/c3cp53802h>.
- [110] Oshima C, Itoh A, Rokuta E, Tanaka T, Yamashita K, Sakurai T. Hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene/monolayer h-BN on Ni(111). *Solid State Commun* 2000;116:37–40. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00268-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00268-4).
- [111] Tang S, Wang H, Zhang Y, Li A, Xie H, Liu X, et al. Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free chemical vapor deposition. *Sci Rep* 2013;3:1–7. <https://doi.org/10.1038/srep02666>.
- [112] Yankowitz M, Xue J, LeRoy BJ. Graphene on Hexagonal Boron Nitride. *J Phys Condens Matter* 2014;26:303201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/30/303201>.
- [113] Pathem BK, Claridge SA, Zheng YB, Weiss PS. Molecular switches and motors on surfaces. *Annu Rev Phys Chem* 2013;64:605–30. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110045>.
- [114] Szymański W, Beierle JM, Kistemaker HAV, Velema WA, Feringa BL.

- Reversible photocontrol of biological systems by the incorporation of molecular photoswitches. *Chem Rev* 2013;113:6114–78. <https://doi.org/10.1021/cr300179f>.
- [115] Franckaerts J, Froment GF. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. *Chem Eng Sci* 1964;19:807–18. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85092-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85092-2).
- [116] Favre TLF, van der Lee G, Ponc V. Heterogeneous catalytic insertion mechanism of the C2 oxygenate formation. *J Chem Soc Chem Commun* 1985:230. <https://doi.org/10.1039/c39850000230>.
- [117] Ichikawa M. Catalysis by Supported Metal Crystallites from Carbonyl Clusters. II. Catalytic Ethanol Synthesis from CO and H<sub>2</sub> under Atmospheric Pressure over Supported Rhodium Crystallites Prepared from Rh Carbonyl Clusters Deposited on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Bull Chem Soc Jpn* 1978;51:2273–7. <https://doi.org/10.1246/bcsj.51.2273>.
- [118] Houtman C, Barteau MA. Reactions of Methanol on Rh(III) and Rh(III)-(2×2)<sub>0</sub> Surfaces: Spectroscopic Identification of Adsorbed Methoxide and η<sup>1</sup>Formaldehyde. *Langmuir* 1990;6:1558–66. <https://doi.org/10.1021/la00100a006>.
- [119] Xu X, Friend CM. Selective β-elimination in the reaction of 2-propanol to acetone on Rh(111)-p(2 × 1)-O. *Surf Sci* 1992;260:14–22. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90013-V](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90013-V).
- [120] Papageorgopoulos DC, Ge Q, King DA. Synchronous thermal desorption and decomposition of ethanol on Rh{111}. *J Phys Chem* 1995;99:17645–9. <https://doi.org/10.1021/j100049a027>.
- [121] Houtman CJ, Barteau MA. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh(111) surface. *J Catal* 1991;130:528–46. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90133-O](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90133-O).
- [122] Gazsi A, Koós A, Bánsági T, Solymosi F. Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts. *Catal Today* 2011;160:70–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.007>.
- [123] Wang N, Feng Y, Guo X, Ni S. Continuous high-purity hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of ethanol over modified lithium silicate. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:10119–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.225>.
- [124] Çelebi Y, Aydın H. An overview on the light alcohol fuels in diesel engines. *Fuel* 2019;236:890–911. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.138>.
- [125] Tóth M, Varga E, Oszkó A, Baán K, Kiss J, Erdohelyi A. Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support. *J Mol Catal A Chem* 2016;411:377–87. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.010>.
- [126] Argo AM, Odzak JF, Goellner JF, Lai FS, Xiao FS, Gates BC. Catalysis by oxide-supported clusters of iridium and rhodium: Hydrogenation of ethene, propene, and toluene. *J Phys Chem B* 2006;110:1775–86. <https://doi.org/10.1021/jp0548523>.
- [127] Sharma YC, Kumar A, Prasad R, Upadhyay SN. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;74:89–103. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.049>.
- [128] Raskó J, Kiss J. Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl Catal A Gen* 2005;287:252–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.003>.
- [129] Houtman CJ, Brown NF, Barteau MA. The Chemistry of Acetates on the Rh(111) Surface. *J Catal* 1994;145:37–53.

- <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1005>.
- [130] Kovács I, Farkas AP, Sztítás Á, Kónya Z, Kiss J. Adsorption, polymerization and decomposition of acetaldehyde on clean and carbon-covered Rh(111) surfaces. *Surf Sci* 2017;664:129–36. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.05.016>.
  - [131] Chemistry P. The polymerization of acetaldehyde at low temperatures. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci* 1949;196:363–78. <https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0033>.
  - [132] Henderson MA, Zhou Y, White JM. Polymerization and Decomposition of Acetaldehyde on Ru(001). *J Am Chem Soc* 1989;111:1185–93. <https://doi.org/10.1021/ja00186a004>.
  - [133] McCabe RW, Dimaggio CL, Madix RJ. Adsorption and Reactions of Acetaldehyde on Pt(S)-[ 6( 11 1) X (1 00)]. *J Phys Chem* 1985;89:854–61.
  - [134] Davis JL, Barteau MA. Polymerization and Decarbonylation Reactions of Aldehydes on the Pd(111) Surface. *J Am Chem Soc* 1989;111:1782–92. <https://doi.org/10.1021/ja00187a035>.
  - [135] Roy JR, Laliberté MA, Lavoie S, Castonguay M, McBreen PH. Adsorption states of acetaldehyde and butane-2,3-dione on Ni(1 1 1). *Surf Sci* 2005;578:43–56. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.01.009>.
  - [136] Linke R, Curulla D, Hopstaken MJP, Niemantsverdriet JW. CO/Rh(111): Vibrational frequency shifts and lateral interactions in adsorbate layers. *J Chem Phys* 2001;115:8209–16. <https://doi.org/10.1063/1.1355767>.
  - [137] Dubois LH, Somorjai GA. The chemisorption of CO and CO<sub>2</sub> on Rh(111) studied by high resolution electron energy loss spectroscopy. *Surf Sci* 1980;91:514–32. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90348-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90348-9).
  - [138] Föhlisch A, Nyberg M, Hasselström J, Karis O, Pettersson LGM, Nilsson A. How carbon monoxide adsorbs in different sites. *Phys Rev Lett* 2000;85:3309–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3309>.
  - [139] Solymosi F, Kiss J. Impurity effects in the adsorption and dissociation of CO<sub>2</sub> on Rh. *Surf Sci* 1985;149:17–32. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(85\)80010-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(85)80010-8).
  - [140] Farkas AP, Sztítás Á, Jurdi D, Palotás K, Kiss J, Kónya Z. Selective transformation of ethanol to acetaldehyde catalyzed by Au/h-BN interface prepared on Rh(111) surface. *Appl Catal A Gen* 2020;592:117440. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117440>.
  - [141] Farkas AP, Sztítás Á, Vári G, Gubó R, Óvári L, Berkó A, et al. Effect of Gold on the Adsorption Properties of Acetaldehyde on Clean and h-BN Covered Rh(111) Surface. *Top Catal* 2018;61:1247–56. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0979-1>.
  - [142] Lee AF, Gawthorpe DE, Hart NJ, Wilson K. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{ 111 }. *Surf Sci* 2004;548:200–8. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.11.004>.
  - [143] Davis JL, Barteau MA. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). *Surf Sci* 1990;235:235–48. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90799-E](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90799-E).
  - [144] Zhao H, Kim J, Koel BE. Adsorption and reaction of acetaldehyde on Pt( 111 ) and Sn/Pt( 111 ) surface alloys. *Surf Sci* 2003;538:147–59. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00602-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00602-2).
  - [145] Lopez-Salido I, Lim DC, Dietsche R, Bertram N, Kim YD. Electronic and Geometric Properties of Au Nanoparticles on Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Tunneling Microscopy (STM). *J Phys Chem B* 2006;110:1128–36.

- <https://doi.org/10.1021/jp054790g>.
- [146] Henderson MA, Zhou Y, White JM. Polymerization and decomposition of acetaldehyde on ruthenium(001). *J Am Chem Soc* 1989;111:1185–93. <https://doi.org/10.1021/ja00186a004>.
  - [147] Furukawa J, Saegusa T, Tsuruta T, Fujii H, Tatano T. High polymerization of acetaldehyde by alumina—a new method of preparation of polyether. *J Polym Sci* 1959;36:546–546. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203613057>.
  - [148] Siaj M, Reed C, Oyama ST, Scott SL, McBreen PH. Dissociation of Acetaldehyde on  $\beta$ -Mo 2 C To Yield Ethylidene and Oxo Surface Groups: A Possible Pathway for Active Site Formation in Heterogeneous Olefin Metathesis. *J Am Chem Soc* 2004;126:9514–5. <https://doi.org/10.1021/ja048640f>.
  - [149] Bu Y, Breslin J, Lin MC. Adsorption and Thermal Decomposition of Acetaldehyde on Si(111)-7 $\times$ 7. *J Phys Chem B* 1997;101:1872–7. <https://doi.org/10.1021/jp963858c>.
  - [150] Pan M, Flaherty DW, Mullins CB. Low-Temperature Hydrogenation of Acetaldehyde to Ethanol on H-Precovered Au(111). *J Phys Chem Lett* 2011;2:1363–7. <https://doi.org/10.1021/jz200577n>.
  - [151] Leyssner F, Hagen S, Óvári L, Dokić J, Saalfrank P, Peters M V., et al. Photoisomerization Ability of Molecular Switches Adsorbed on Au(111): Comparison between Azobenzene and Stilbene Derivatives. *J Phys Chem C* 2010;114:1231–9. <https://doi.org/10.1021/jp909684x>.
  - [152] D Craver C. The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra. 1977.
  - [153] Biswas N, Umapathy S. Density Functional Calculations of Structures, Vibrational Frequencies, and Normal Modes of trans - and cis -Azobenzene. *J Phys Chem A* 1997;101:5555–66. <https://doi.org/10.1021/jp970312x>.
  - [154] Kurita N, Tanaka S, Itoh S. Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Studies on the Stable Structures and Vibrational Properties of trans - and cis - Azobenzenes . *J Phys Chem A* 2002;104:8114–20. <https://doi.org/10.1021/jp001307n>.
  - [155] Duarte L, Fausto R, Reva I. Structural and spectroscopic characterization of E- and Z-isomers of azobenzene. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:16919–30. <https://doi.org/10.1039/c4cp00240g>.
  - [156] Han M, Ishikawa D, Honda T, Ito E, Hara M. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chem Commun* 2010;46:3598. <https://doi.org/10.1039/b921801g>.
  - [157] Schulze M, Bronner C, Tegeder P. Adsorption energetics of azobenzenes on noble metal surfaces. *J Phys Condens Matter* 2014;26:355004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/35/355004>.
  - [158] Sztítás Á, Gubó R, Pásztor T, Farkas AP, Ajtai T, Óvári L, et al. Adsorption of Azobenzene on Hexagonal Boron Nitride Nanomesh Supported by Rh(111). *J Phys Chem C* 2020;124:14182–94. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01725>.
  - [159] Neto N, Di Lauro C, Castellucci E, Califano S. Vibrational spectra and molecular conformation of cyclenes—I Vibrational assignment and valence force field of cyclohexene and cyclohexene-d10. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc* 1967;23:1763–74. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80059-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80059-X).
  - [160] Chen JG, Frühberger B. Similarities in the decomposition and dehydrogenation of cyclohexene on (4  $\times$  4)-CMo(110) and Pt(111). *Surf Sci* 1996;367:L102–10. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00993-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00993-4).
  - [161] Lehwald S, Ibach H, Demuth JE. Vibration spectroscopy of benzene adsorbed on



- Pt(111) and Ni(111). *Surf Sci* 1978;78:577–90. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90234-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90234-0).
- [162] Yan Z, Peng Z, Sun Z, Yao J, Zhu Y, Liu Z, et al. Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates. *ACS Nano* 2011;5:8187–92. <https://doi.org/10.1021/nn202829y>.
- [163] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C-C, Zhang L, Xie G, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater* 2013;12:792–7. <https://doi.org/10.1038/nmat3695>.
- [164] Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh AL, Zhou Y, Xu W, et al. Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nat Commun* 2015;6:6519. <https://doi.org/10.1038/ncomms7519>.
- [165] Sutter P, Cortes R, Lahiri J, Sutter E. Interface Formation in Monolayer Graphene-Boron Nitride Heterostructures. *Nano Lett* 2012;12:4869–74. <https://doi.org/10.1021/nl302398m>.
- [166] Thomas J, Bradford J, Cheng TS, Summerfield A, Wrigley J, Mellor CJ, et al. Step-flow growth of graphene-boron nitride lateral heterostructures by molecular beam epitaxy. *2D Mater* 2020;7:035014. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab89e7>.
- [167] Geng D, Dong J, Kee Ang L, Ding F, Yang HY. In situ epitaxial engineering of graphene and h-BN lateral heterostructure with a tunable morphology comprising h-BN domains. *NPG Asia Mater* 2019;11:56. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0162-6>.
- [168] Dong G, van Baarle DW, M. Frenke JW. Graphene Formation on Metal Surfaces Investigated by In-situ STM. *Adv. Graphene Sci., InTech*; 2013. <https://doi.org/10.5772/56435>.
- [169] Jang J, Son M, Chung S, Kim K, Cho C, Lee BH, et al. Low-temperature-grown continuous graphene films from benzene by chemical vapor deposition at ambient pressure. *Sci Rep* 2015;5:17955. <https://doi.org/10.1038/srep17955>.
- [170] Treanor M-J, Garrido Torres JA, Bromley CJ, Früchtl HA, Schaub R. Benzene Adsorption on Rh(111): A New Perspective on Intermolecular Interactions and Molecular Ordering. *J Phys Chem C* 2018;122:11890–904. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02798>.