

**A RÖNTGEN FOTOELEKTRON-SPEKTROSKÓPIA
ALKALMAZÁSA FELÜLETI REAKCIÓK
VIZSGÁLATÁBAN**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Oszkó Albert

**Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék
2002.**

B 3860



Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
A módszer elméleti alapjai	3
A fotoelektron spektrum jellegzetességei	7
Irodalomjegyzék	17
Általános kísérleti feltételek	17
Katalizátorként használt anyagok felületének jellemzése XP spektroszkópiával	22
Alkálifém-molibdátok XP spektroszkópiai jellemzése	22
Kísérleti rész	23
Kísérleti eredmények	23
Irodalomjegyzék	27
Káliummal adalékolt hordozós WO_3 és hordozós K_2WO_4 katalizátorok XP spektroszkópiai jellemzése	29
Kísérleti rész	29
Kísérleti eredmények	30
Irodalomjegyzék	32
Különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO_2 katalizátorok	33
Kísérleti rész	33
Kísérleti eredmények	34
Irodalomjegyzék	36
Az oktaéderes koordinációjú alumínium(III)ion helyettesítése vas(III)ionokkal Keggin-ion sókban	37
Kísérleti rész	38
Kísérleti eredmények	38
Irodalomjegyzék	42
Hordozós Mo alapú katalizátorok; a Mo_2C kialakulása	44
Kísérleti rész	44
Kísérleti eredmények	46
Irodalomjegyzék	48
Katalizátorok felületi változásainak XP spektrometriai jellemzése adszorpció illetve katalitikus reakció során	50
Hordozós Mo_2C kölcsönhatása CO_2 -dal különböző hőmérsékleten.	50
Kísérleti rész	50
Kísérleti eredmények	51
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$	51
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$	54
Irodalomjegyzék	56
Propán oxidatív dehidrogénezése CO_2 -dal hordozós $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron	57
Kísérleti rész	57
Kísérleti eredmények	57

Irodalomjegyzék	58
Szénhidrogén-jodidok adszorpciójának vizsgálata Mo₂C/Mo(111) felületen	60
Kísérleti rész	61
Kísérleti eredmények	62
Metil-jodid	62
Metilén-jodid	64
Etil-jodid	65
Propil-jodid	68
Allil-jodid	69
Fenil-jodid (jódbenzol)	70
Irodalomjegyzék	72
CO₂ adszorpciója káliummal adalékolt Mo₂C/Mo(100) felületen	74
Kísérleti rész	74
Kísérleti eredmények	75
Irodalomjegyzék	80
Rh(111) és oxigénnel módosított Rh(111) felületre adszorbeált alkil-jodidok	82
Kísérleti rész	82
Kísérleti eredmények	83
Irodalomjegyzék	87
Összefoglalás	88
Summary	92
A dolgozat anyagából megjelent közlemények	96
Egyéb megjelent közlemények	98
Konferencia előadásokban való részvétel	99
Köszönetnyilvánítás	100

Bevezetés

A felületi kémia és fizika tudományának fejlődése szoros kapcsolatban áll a mérési módszerek technikájának fejlődésével. Az anyagtudományban megszokott módon a különféle spektroszkópiai módszerek nyújtják a legsokoldalúbb információt. A tömbi fázishoz képest elhanyagolható mennyiségű atom vagy atomcsoport tulajdonságainak és reakcióinak tanulmányozása azonban külön nehézséget jelent. A feladat megoldásának egyik lehetséges módja olyan fajtájú és energiájú gerjesztő részecskék alkalmazása, amelyekkel csak a szilárdtest legfelső néhány atomrétege vizsgálható. A felületi spektroszkópiákban információhordozóként számba vehető részecskék közül az elektron messzemenően a legelterjedtebb, többféle okból. Az elektronok átlagos szabad úthossza a szilárdtestekben energiájuktól függően néhány tized nanométertől néhány nanométerig terjed. Az elektron energiája és impulzusa a felületi vagy felület közeli gerjesztésekre jellemző érték. Az elektronok jól fókuszálhatók, energiájuk elektromágneses térrel könnyen változtatható. Az elektronok hatékonyan detektálhatók. Elektrosztatikus lencsékkel az elektronnyaláb energia- és szögeloszlása analizálható. Végül, de nem utolsó sorban, a kísérlet befejeztével az elektronok távoznak a (vákuum)rendszerből.

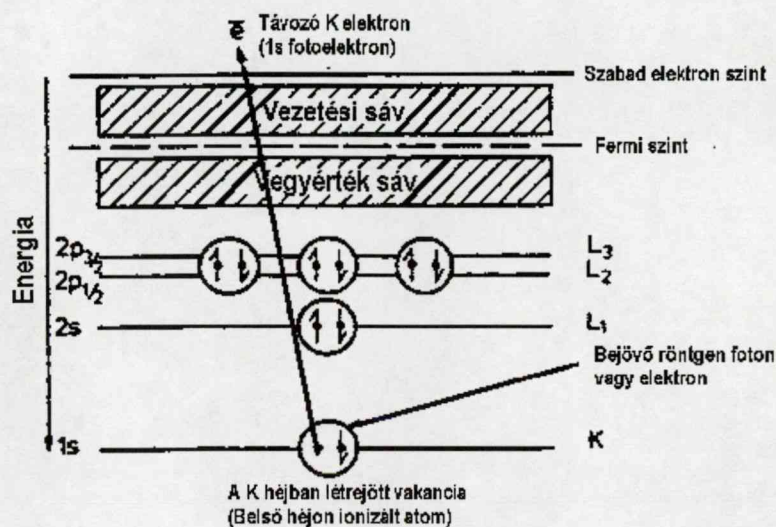
A röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) – más fotoemissziós technikákhoz hasonlóan – az optikai és az elektronspektroszkópiai módszereket kombinálja. Az XPS módszerrel a szilárdtest felületekről közvetlenül nyerhető információk sokfélesége és érzékenysége a többi módszerrel összehasonlítva rendkívül előnyös: az XPS egyszerre nyújt elemi, kémiai és mennyiségi információt. Az egyes atompályák kötési energiáin kívül a spektrumon a karakterisztikus energiavesztések és az Auger vonalak is megfigyelhetők. A kötési energiák változása a kémiai állapot és a kémiai környezet megváltozásáról ad információt. Monokromátor alkalmazásával a vegyértéksávbeli állapotokról is képet kaphatunk. Relatív érzékenysége igen jó: a mintában levő 0,1 % koncentrációjú összetevő általában különösebb nehézség nélkül kimutatható.

Az értekezésben bemutatott példákban a röntgen fotoelektron-spektroszkópiával a katalizátorokról illetve a heterogén katalitikus folyamatoknak a katalizátor felületére gyakorolt módosító hatásáról nyerhető információk minél szélesebb körét igyekeztem bemutatni. Az elméleti bevezetőt követő szakaszban a spektrum azon jellegzetességeit ismertetem, amelyek a bemutatandó kísérletsorozatokban előfordultak. A kísérletek taglalása két részre oszlik: az elsőben a katalizátorként használt anyagok felületi

jellemzésével foglalkozom. A második részben a felületek módosulását vizsgálom adszorpció illetve felületi reakció során. Az eredmények ismertetését megelőző kísérleti részben csak az adott kísérletsorozatra jellemző, az általánostól eltérő mérési körülményeket említem meg.

A módszer elméleti alapjai

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) eredete Hertz XIX. század végi munkásságáig nyúlik vissza. Hertz a fémek felületéből röntgenfény hatására kilépő elektronok sebességeloszlását vizsgálta. A jelenség neve fotoelektromos hatás, amelynek 1887-es felfedezése szintén az ő nevéhez fűződik.



1. ábra: A belső héjon kiváltott ionizáció sematikus ábrázolása

A fotoionizációs folyamatra – az energiamegmaradás tételének figyelembe vételével – a következő egyenlet írható fel:

$$E(N) + h\nu = E(N-1) + E_{kin} \quad (1)$$

ahol $h\nu$ a gerjesztő sugárzás energiája, $E(N)$ a rendszer kezdeti, N elektronos állapotának, míg $E(N-1)$ az immár csak $N-1$ elektront tartalmazó végállapotának energiája. E_{kin} a kirepülő fotoelektron mozgási energiája. A folyamat sematikus ábrázolása az 1. ábrán látható. Az egyenletben a pozitív ion visszalökődési energiája az elektron és az atom vagy molekula tömegarányának kis értéke miatt elhanyagolható. Az így leírt folyamat az ún. adiabatikus ionizáció. A fotonok elektronokon történő rugalmatlan szóródását (Compton effektus) a kis fotonenergiák miatt ugyancsak nem szükséges figyelembe venni. A vákuumszintre vonatkoztatott

$$E_B^v = E(N-1) - E(N) \quad (2)$$

energiakülönbséget kötési energiának nevezzük. Az (1) és (2) egyenletből

$$h\nu = E_{kin} + E_B^v \quad (3)$$

E_B^v kísérleti meghatározása a gerjesztő fotonok energiájának ismeretében tehát a fotoelektronok E_{kin} mozgási energiájának mérésével történhet. A mozgási energia meghatározásakor azonban figyelembe kell vennünk, hogy a szilárdtestekből távozó elektronok Φ_m kilépési munkája általában különbözik a spektrométerben érvényes Φ_{sp} kilépési munkától (2. ábra). Legyen – a valós körülményeknek megfelelően – a fotoelektron spektrométerben mért mozgási energiája E_{kin} , akkor a (3) egyenletet a 2. ábra szerint a következőképpen kell módosítanunk:

$$h\nu = E_{kin} + E_B^v - (\Phi_m - \Phi_{sp}) \quad (4)$$

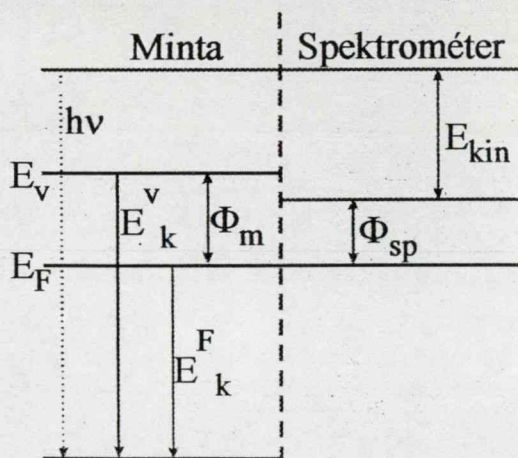
A szilárd, jó elektromos vezető testek esetében az elektronok kötési energiáját szokás a Fermi szinthez (jele E_B^F) viszonyítani. Az

$$E_B^F = E_B^v - \Phi_m \quad (5)$$

jelöléssel

$$h\nu = E_{kin} + E_B^F + \Phi_{sp} \quad (6)$$

a fotoelektron-spektroszkópiai mérések alapegyenletéhez jutunk.



2. ábra: Az elektronok mintabeli kötési energiája és a spektrométerben mért energiája közötti összefüggés

Φ_{sp} az adott mérőberendezésre jellemző, a vizsgált anyagtól független állandó. Értékét a gépkönyvben vagy a mérőszoftverben adják meg a gyártók. A (2) és (6) egyenletekből kitűnik, hogy a fotoelektronok energiája a gerjesztő részecskék energiáján kívül a

kezdeti és az ionizált végállapot energiájától is függ. A kezdeti állapot $E(N)$ energiája felírható az alábbi összegként:

$$E(N) = E_{HF} + E_{korr} + E_{rel} \quad (7)$$

A fenti egyenletben E_{HF} a kiinduló állapot Hartree-Fock módszerrel számított összen energiája, E_{korr} az egyrészecske közelítés hibáját korrigáló nemrelativisztikus összen energia járulék, E_{rel} pedig a relativisztikus hatásokat figyelembe vevő relativisztikus járulék. Hasonlóképpen az ionizált végállapotra:

$$E(N-1) = E'_{HF} + E'_{korr} + E'_{rel} \quad (8)$$

A végállapotban a kiinduló állapothoz képest egy elektronnal kevesebb van a rendszerben. E'_{HF} pontos kiszámításához az elektronok relaxációja miatt az $N-1$ elektron térbeli eloszlása nem vehető azonosnak az N elektront tartalmazó, E_{HF} számításához felhasznált eloszlással. Az önkonzisztens Hartree-Fock módszerrel azonban csak atomi rendszerek számíthatók pontosan és viszonylag könnyen, molekulák esetében a módszer a számítások bonyolultsága miatt nehézkes. Kézenfekvő, hogy E'_{HF} kiszámításakor mégis azokból az egyelektron hullámfüggvényekből induljunk ki, amelyekből E_{HF} számításakor is kiindultunk (az elektronpályák befagyása). Ekkor az így kapott E'_{HF} értéket egy E_R taggal helyesbíteniünk kell, hogy a helyes értéket kapjuk:

$$E'_{HF} = E''_{HF} + E_R \quad (9)$$

Koopmans tétele [1] szerint egy adott elektronpálya energia sajátértékének -1 -szerese megfelel az adott pályán levő elektron kötési energiájának, vagy annak az energiának, amely ahhoz szükséges, hogy az elektront az adott pályáról a végtelenbe mozgassuk, feltéve, hogy az atomban vagy a molekulában a többi elektronpálya változatlan marad – az elektronpályák befagynak. A sajátérték és az adiabatikus kötési energia különbsége az E_R relaxációs energia (ld. (9)). A tétel szerint tehát:

$$E''_{HF} - E_{HF} = -\varepsilon \quad (10)$$

ahol ε az energia sajátérték vagy pályaenergia. A (7)-(10) egyenletek együttes figyelembevételével:

$$E_B^v = -\varepsilon + E_R + \Delta E_{korr} + \Delta E_{rel} \quad (11)$$

A fenti egyenletben ΔE_{korr} illetve ΔE_{rel} a megfelelő tagok különbségét jelöli. Moser eredményei [2] alapján pl. neon atomra $-\varepsilon_{Is} = 891,7$ eV, $E_R = -23,1$ eV, $\Delta E_{korr} = 0,6$ eV, $\Delta E_{rel} = 0,8$ eV, $E_B^{elméleti} = 870,2$ eV, $E_B^{kísérleti} = 870,1 - 870,2$ eV.

Az XPS módszer kidolgozásának korai szakaszában felismerték, hogy azonos atomfajták ugyanazon törzselektron héjától származó csúcsok kötési energiái az illető atom különböző kémia kötésiállapotaiban mérhetően különböznek egymástól.

A kötési energiákban a kötésiállapot eltéréséből adódó változást – mágneses rezonancia spektroszkópiai analógiák alapján – kémiai eltolódásnak nevezték el.

A (11) egyenletből kiindulva:

$$\Delta E_k = (E_k)_1 - (E_k)_2 = -\Delta \varepsilon_k + \Delta E_R + \Delta^2 E_{korr} + \Delta E_{rel} \quad (12)$$

A fenti egyenletben ΔE_k a kémiai eltolódás mértéke, 1 és 2 pedig különböző kémiai kötésiállapotokat jelöl. Amennyiben feltesszük, hogy mind az ionizáció, mind a kémiai kötésiállapot megváltozásakor a korrelációs, relativisztikus és relaxációs járulékok nem változnak, akkor a kémiai eltolódás közvetlenül a pályaenergia megváltozásával egyenlő [3]:

$$\Delta E_k \approx -\Delta \varepsilon_k. \quad (13)$$

Érdemes a kémiai eltolódás fizikai alapjait egy másik egyszerű modellel is illusztrálni. A potenciálmodell bizonyos esetekben sikerrel alkalmazható a kémiai eltolódás leírására:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (14)$$

ahol E_i az i -edik atom adott törzselektron szintjének kötési energiája, E_i^0 az energia referencia pontja, q_i pedig az i -edik atom kötésiállapot által indukált töltése. Az egyenlet utolsó tagjaként szereplő összeg az i -edik atom helyén uralkodó, az őt körülvevő j -vel jelölt atomok, mint ponttöltések által keltett potenciált jelöli. E_i^0 és k elméletileg vagy kísérletileg meghatározandó állandók. Ha az atomot egy lényegében üres gömbnek tekintjük, amelynek a felszínén oszlik el a q_i vegyértéktöltés, akkor a klasszikus elektrodinamika szerint a gömb belsejében a potenciál q_i/r_v , ahol r_v a vegyértékpálya átlagos sugara. A vegyértékelektronhéj töltésének Δq_i megváltozása a gömb belsejében uralkodó potenciál $\Delta q_i/r_v$ -vel történő megváltozását vonja maga után. Ebből következik, hogy minden törzselektronhéj kötési energiája is ennyivel fog megváltozni. Továbbá, ha r_v növekszik, adott Δq_i esetén a kötési energia eltolódása csökken. A gyakorlatban

valóban azt találták, hogy minden olyan esetben, amikor a törzselektronhéj-vegyértékelektronhéj kölcsönhatás kicsi vagy elhanyagolható, adott atomfajtára nézve minden megfigyelt törzselektronhéj kötési energiájának kémiai eltolódása hasonló. Ennek a tapasztalatnak spektrumok kiértékelésében lehet jelentősége. Az egyenletből az is leolvasható, hogy a periódusos rendszer adott oszlopában lefelé haladva (hasonló Δq_i , növekvő r_v) a kémiai eltolódás csökken. A (14) egyenlet utolsó tagjában szereplő összeget jelöljük V_i -vel. Ekkor a kémiai eltolódás adott atomfajta adott törzselektron héjára két különböző kémiai kötésiállapotban:

$$E_i^1 - E_i^2 = k(q_i^1 - q_i^2) + (V_i^1 - V_i^2) \quad (15)$$

Az első tag ($= k\Delta q_i$) szerint a kötési energia növekedésével csökken az i -edik atom vegyértékhéjának elektronsűrűsége [4]. Molekulákból felépülő szilárd testekben a j atomok lényegében az i atomot körülvevő, ahhoz kémiaiilag kötődő atomok. Ionos szilárd testekben azonban az összegzést az egész kristályrácsra ki kell terjeszteni; a Madelung energiával kapcsolatos (15) egyenletbeli második tagot Madelung potenciálnak nevezik. Ez utóbbi azt fejezi ki, hogy egy ionos kristályban a kötési energia javarészt elektrosztatikus eredetű; a $\pm q$ töltésű ionok közül az azonos töltésűek taszítják, a különböző töltésűek pedig vonzzák egymást. Az ionok úgy rendeződnek a kristályban, hogy az iontörzsek közti rövid hatótávolságú taszító kölcsönhatás mellett a vonzó kölcsönhatás a lehető legerősebb legyen [5].

A potenciálmodell az előzőtől jelentősen eltér abban, hogy elhanyagolja a relaxációt. Más szóval, nem ad számot a törzselektron héjon létrehozott elektronhiány (lyuk) által a környező elektronokra gyakorolt polarizációs hatásról. A polarizációs hatás mind az i atombeli, mind a j atombeli elektronokra kiterjed.

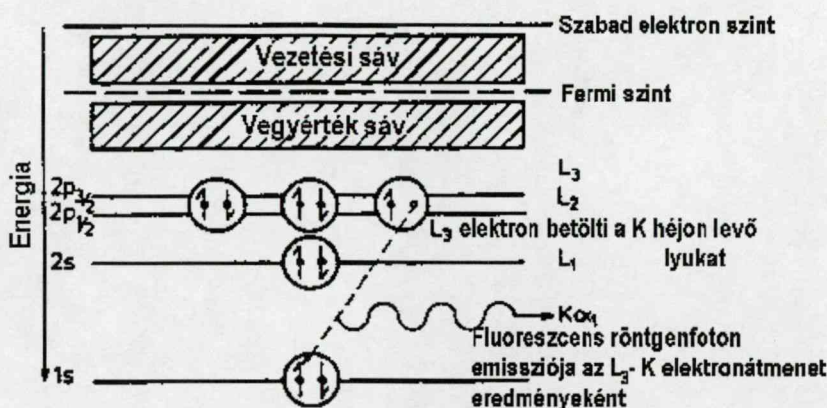
A kémia kötésiállapot különbözőségének több oka is lehet: a formális oxidációs állapot különbözősége, a molekuláris környezet különbözősége, a kristályrács különbözősége.

A fotoelektron spektrum jellegzetességei

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia elsődleges feladata a kötési energia – intenzitás függvény meghatározása.

A belső héjon történő ionizáció folyamatát az 1. ábra mutatja. Az ábra jobb illetve bal oldalán az atomi elektronszintek kétféle nevezéktanának megfelelő elnevezéseket tüntettük fel. Az elektronszinteket jelképező vonalakon levő karikákban a felfelé és lefelé mutató nyilakkal a Pauli-féle kizárási elv szerint az adott energianívón

található elektronokat jelöltük. Az ábra szerinti 1s pályáról kilökött elektron után visszamaradó lyuk véges idő elteltével egy magasabb energiájú héjról (pl. a 2p héjról) származó elektronnal betöltődik: az atom relaxálódik. A héjak közti energiakülönbség kétféle úton távozhat a rendszerből: röntgenfluoreszcencia vagy Auger elektron emissziója révén (3. és 4. ábra).

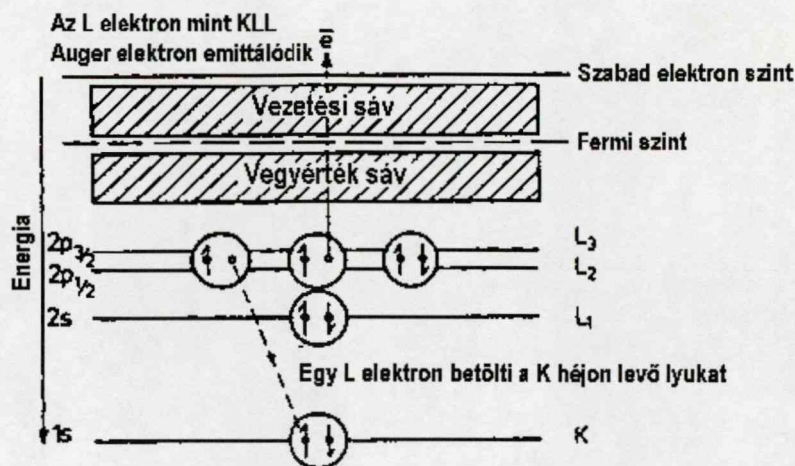


3. ábra: Relaxáció röntgenfluoreszcencia útján

Az első esetben karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik: a kirepülő röntgenfoton energiája a két héj energiakülönbségének megfelelő érték. Ez egyben azt is jelenti, hogy a vizsgálandó mintából az anyagi összetételtől függően többféle karakterisztikus röntgensugárzás is kilép. Megjegyezzük, hogy magának a mintát gerjesztő sugárzásnak a keletkezése is teljesen hasonló: a különbség mindössze annyi, hogy a belső héj ionizációját többnyire izzó fémszálból kilépő és elektromos térrel felgyorsított elektronoknak a röntgenágyú anódbevonatát képező anyagba való ütköztetésével érjük el. Az így keltett, $2p \rightarrow 1s$ átmenetből származó röntgensugárzást az anódbevonattól függően Mg K_α vagy Al K_α sugárzásnak nevezzük.

Nyilvánvaló, hogy ugyanazon törzselektron héjon bekövetkezett ionizáció után adott atomban csak egyféle relaxációs folyamat mehet végbe, így a 4. ábrán vázolt Auger elektron emisszió a röntgenfluoreszcenciával versengő folyamat. Az ábra alapján a K törzselektron héjon levő lyukat egy L₂ héjról származó elektron tölti be és a két héj közti energiakülönbség közvetlenül átadódik egy L₃ elektronnak, amely elhagyja az atomot és egy kétszeres pozitív töltésű ion marad vissza. A kirepülő Auger elektron jele KL_2L_3 . Az átmeneti valószínűségek jelentősen különbözhetnek egymástól. A K (1s) héjon történt ionizáció után az Auger elektron emissziója révén végbemenő

relaxációnak kb. 2 keV kötési energiáig messze nagyobb a valószínűsége, mint a röntgenfoton kibocsátásának. Hasonló igaz a K, L, M héjakra is. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy $Z \approx 32$ rendszámig az Auger elektron emisszió az elsődleges folyamat az atomok relaxációjában.



4. ábra: Relaxáció Auger effektus útján

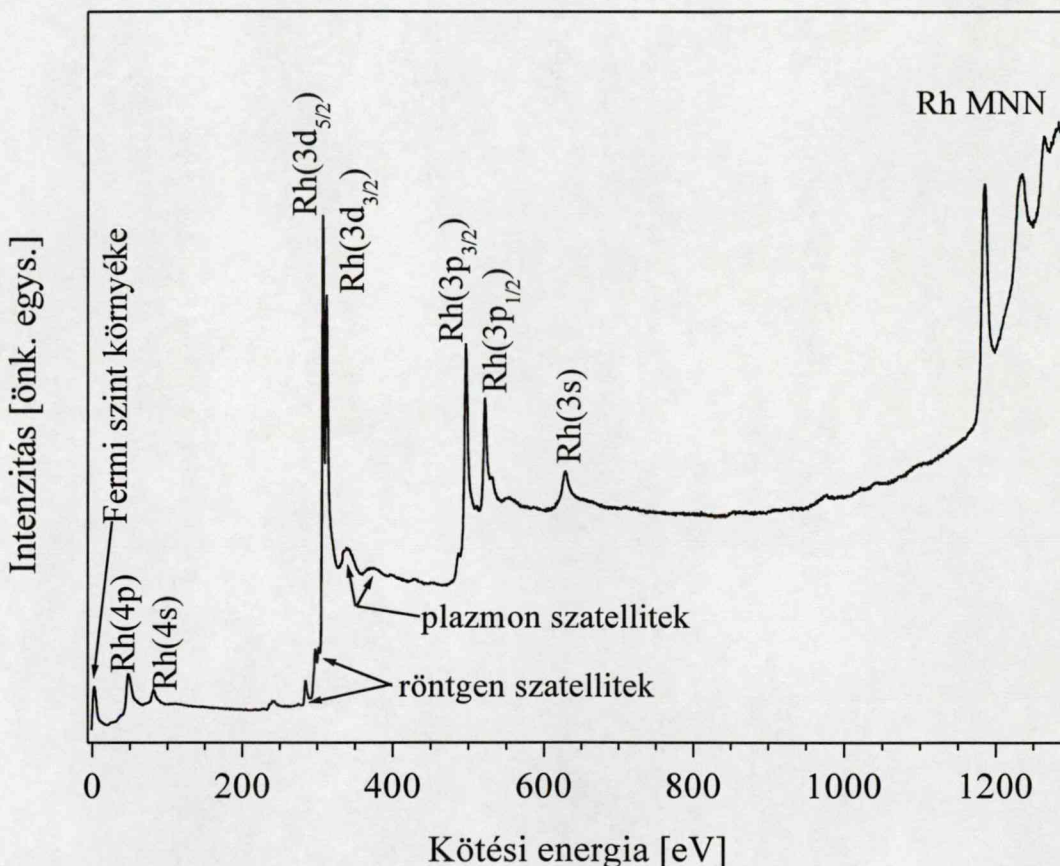
Míg a fotoelektronok kötési energiája a (6) egyenletből határozható meg, és függ a gerjesztő sugárzás energiájától, addig az Auger elektronok energiája független attól:

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3}$$

A relaxáció kétféle módjának versenyzése azt eredményezi, hogy egy adott mintában adott típusú atomok közül az egyik röntgenfluoreszcencia, a másik Auger elektron emissziója révén relaxálódik. Természetesen az Auger elektron is jelet vált ki az XP spektrométerben, így a spektrumon a fotoelektronoktól és az Auger elektronoktól származó csúcsok egyaránt megfigyelhetők (5. és 6.B ábra). Az Auger elektronok által keltett és a fotoelektron csúcsokon kívül a spektrumon más folyamatok is nyomot hagynak.

Egy tiszta Rh(111) felületen felvett áttekintő spektrum látható az 5. ábrán. A kis kinetikus energiák (nagy kötési energiák) irányában növekvő intenzitású háttéren csúcsok sorozata figyelhető meg. Egy adott karakterisztikus röntgensugárzás által keltett fotoelektron csúcs-sorozat a szilárdtest elektronjainak diszkrét kötési energiáit képezi le. Az ábrán látható, hogy a Rh(3p) és Rh(3d) csúcsok dublettet alkotnak. A jelenség oka a spin-pálya csatolás, mely minden $l \neq 0$ mellékvantumszámú pálya esetén fellép. Az atommag körül mozgó elektron elektromos töltése révén mágneses teret kelt,

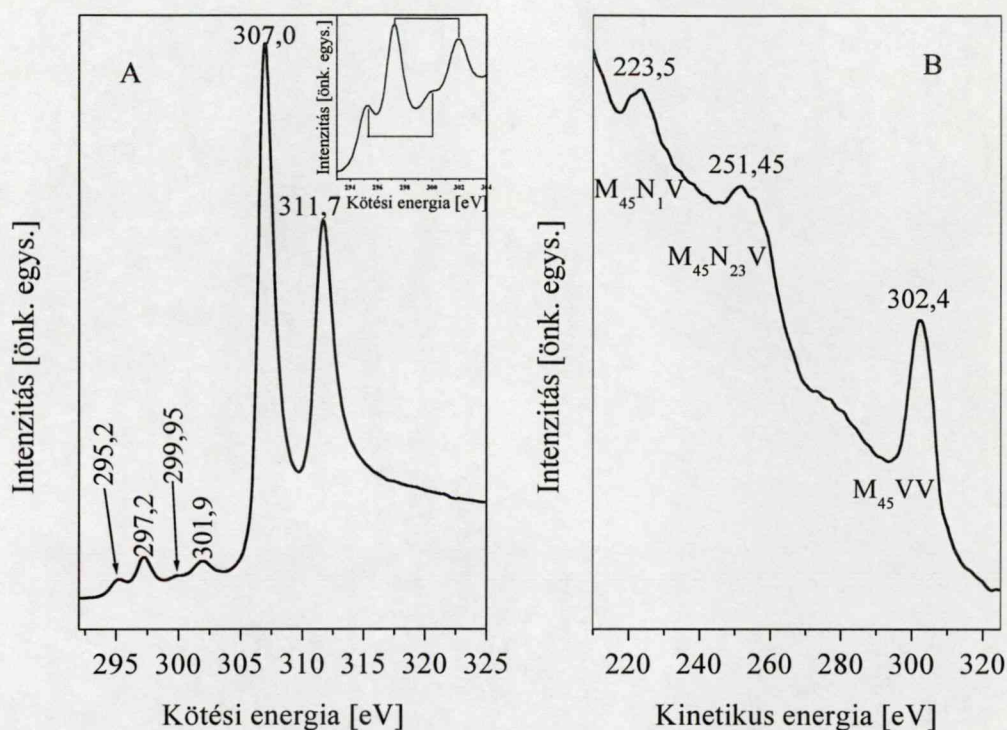
amelynek nagysága és iránya az elektron sebességétől és pályájának sugarától függ. Ez utóbbi két mennyiség meghatározza a pályamomentumot, amely – lévén az elektronpálya sugara kvantált – szintén kvantált. Az így meghatározott pályamomentum lehetséges értékei $l = 0, 1, 2, 3 \dots$. Az elektron sajátos belső tulajdonsága, a spin, szintén mágneses teret indukál, melyet az s spinkvantumszámmal jellemezhetünk, és lehetséges értékei $\pm 1/2$ ($\hbar/2\pi$ egységekben).



5. ábra: A Rh(111) felület áttekintő spektruma, feltüntetve a főbb jellegzetességeket.

Az elektron atombeli mozgását leíró Dirac-egyenletből következik, hogy centrális erőterben (jelen esetben az atommag terében) mozgó elektron energiája nem csupán az n és l kvantumszámoktól függ, hanem az s spinmomentumnak az l pályamomentumhoz képest elfoglalt helyzetétől is. Külön-külön sem az l , sem az s nem megmaradó mennyiségek, hanem vektori összegük, $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ lesz a mozgásállandó, melynek lehetséges értékei $j = l \pm s$ [6]. Adott l esetén tehát két csúcsot kapunk (6.A ábra) attól függően, hogy az elektronspin a pályamomentummal párhuzamosan vagy azzal ellentétes irányban áll. A két csúcs energiakülönbsége sok elektronvolt lehet, és adott n ,

l mellett a rendszámmal nő (a Mo(3d) pályára 3,15 eV, a I(3d) dublett esetén 11,5 eV), állandó n esetén pedig csökkenő l -lel nő (pl Rh(3p) > Rh(3d)). Az így meghatározott energianívók a mágneses kvantumszám $m = -j, -j+1, -j+2, \dots, 0, \dots, j-2, j-1, j$ lehetséges értékei szerint $2j+1$ -szeresen elfajultak. A dublett tagjainak intenzitásarányát az egyes tagok elfajultságának aránya határozza meg (1. táblázat).



6. ábra: (A) Rh(111) felületen felvett Rh(3d_{5/2})-Rh(3d_{3/2}) dublett spektruma. A röntgen szatellitek által keltett csúcsokat megjelöltük, és az inzerten nagyítva is bemutatjuk. (B) A Rh MNN Auger csúcsok a fotoelektron spektrumon. Az Auger elektron elnevezésében szereplő V a vegyértékhéjra utal.

Az áttekintő ábrán a különböző elektronhéjaktól származó csúcsok intenzitásában jelentős különbségeket fedezhetünk fel; pl. a Rh(3s) csúcs intenzitása jóval kisebb, mint a Rh(3d) csúcsé. A fotoelektron csúcsok intenzitását lényegében három tényező szabja meg: a fotoionizációs hatáskeresztmetszet, az instrumentális faktor és a minta járuléka.

A fotoionizációs hatáskeresztmetszet azt fejezi ki, hogy egy adott atom n, l kvantumszámokkal jellemzett elektronhéján 1 darab foton idő- és területegységenként milyen valószínűséggel vált ki ionizációt. A hatáskeresztmetszet adott n, l mellett a rendszámmal nő. Értékét – érzékenységi faktor néven – táblázatokból olvashatjuk ki. Az

érzékenységi faktor a gerjesztő sugárzás energiájától is függ. A gyakorlatban leginkább elterjedt Mg K_{α} és Al K_{α} sugárzás energiája közel áll egymáshoz, így nem követünk el lényegi hibát, ha a spektrumok kvantitatív értékelésekor mindkét esetben azonos faktorról számolunk.

Alhélj	j értéke	Területarány
s	$1/2$	–
p	$1/2, 3/2$	$1 : 2$
d	$3/2, 5/2$	$2 : 3$
f	$5/2, 7/2$	$3 : 4$

1. táblázat: A spin-pálya felhasadás paraméterei

A gerjesztő sugárzás energiájától való függés átvezet a fotoelektron csúcsok intenzitását ugyancsak befolyásoló instrumentális tényezőhöz. A sugárzás energiájától és intenzitásától függ, hogy a mintában milyen mélységben és számban keletkeznek fotoelektronok. Az analizátor belépő nyílásának mérete, illetve transzmissziója (luminozitása) további fontos járulékot képeznek. A vizsgálni kívánt minta oldaláról a fotoelektron csúcs intenzitását befolyásoló tényezők: a minta anyagi minősége, a minta adott összetevőjének eloszlása (diszperzitása), koncentrációja, a minta felületének durvasága (korrugációja), a mintafelület normálvektorának az analizátor belépő nyílása középvonalához viszonyított szöge [7].

Az áttekintő spektrum alsó, 0-20 eV közötti kötési energiájú tartománya a vegyértékelektronoktól származik. A vegyérték nívók olyan szorosan követik egymást, hogy XP spektroszkópiával nehezen bonthatók fel egyedi csúcsokra, ezért helyesebb a vegyértéksáv elnevezést használni. Szigetelők esetében a vegyértéksávot a vezetési sávtól a tiltott sáv választja el, míg jó elektromos vezetők esetén a két sáv átlapolódik. A legfelső betöltött energianívó a Fermi-szint, amelyhez fémes vezetők mérésekor a kötési energiaskala nullpontját szokás viszonyítani.

A fotoelektron, Auger- és vegyértéksávbeli csúcsokon kívül a spektrumon más, kis intenzitású csúcsok – szatellitek – is megfigyelhetők. A röntgen szatellitek a fotoelektron csúcs kis kötési energiájú oldalán jelennek meg. Eredetük a nem-monokromatikus gerjesztő sugárzásra vezethető vissza. A $K_{\alpha 1,2}$ fel nem bontott

dublettet létrehozó $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$ átmeneten kívül más kisebb valószínűségű, így kisebb intenzitású vonalat produkáló átmenetek is bekövetkeznek. Ilyen lehet például, ha a K héj ionizációja nem semleges atomban, hanem egyszeresen vagy többszörösen pozitív ionban következik be. Az elektronhéj relaxációja miatt a $2p \rightarrow 1s$ átmenet energiája is megváltozik. A folyamatban keletkezett (pl. $K_{\alpha 3,4}$) röntgenfotonok által létrehozott kis intenzitású csúcsok szintén láthatók a spektrumon (6.A ábra). Hasonló igaz a K_{β} sugárzásra is: ekkor az 1s héjon lévő lyukat egy vegyértékhéjről származó elektron tölti be. A röntgen szatellitok főbb jellemzőit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

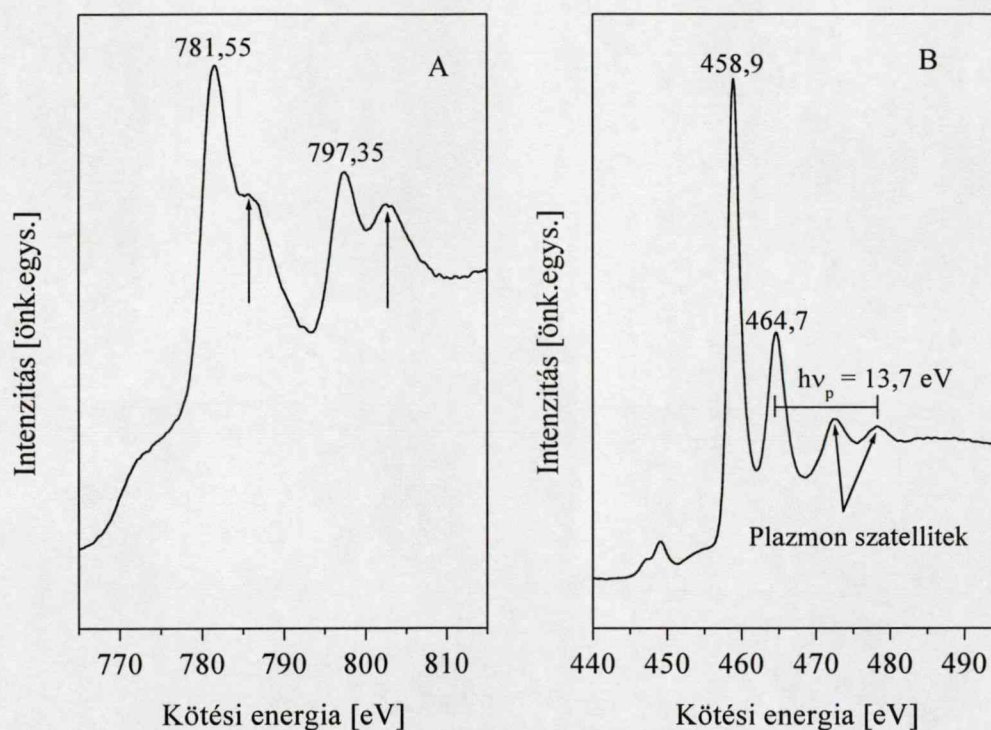
A ritkaföldfémek, néhány szerves vegyület, az alkálifém-halogenidek és az átmenetifémek fotoelektron spektrumán a csúcs nagy kötési energiák felé eső oldalán gyakran megfigyelhető a gerjesztéses (shake-up) szatellit (7.A ábra), amely az elektronhéjak relaxációjának következménye. Valamelyik törzselektronhéj ionizációjakor megváltozik a vegyértékelektronok által „érezett” Coulomb-potenciál. Az elektronok a többlet pozitív töltés felé mozdulnak, a felszabaduló potenciális energia pedig egy vegyértékelektront az egyik be nem töltött pályára gerjeszt. A szatellitcsúcs és a fotoelektron csúcs energiában mért távolsága megadja a vegyértékhéjjal közölt gerjesztési energiát. Ha a felszabaduló relaxációs energia elég nagy, a vegyértékhéjon lévő elektron eltávozhat az atomból, kétszeres pozitív töltésű iont hagyva hátra („shake-off”) [8].

Bizonyos átmenetifémek, amelyek 3d héjukon párosítatlan elektront tartalmaznak, illetve néhány lezártan 4f héjjal rendelkező ritkaföldfém spektrumán erős „shake-up” szatellitok láthatók. A „shake-up” szatellitok intenzitása gyakran összemérhető a fotoelektron csúcsával (7.A ábra). Ennek egyik magyarázata lehet a végállapotban a ligandumról a fém felé irányuló töltésátadás.

Ezzel érthetővé válik, hogy a nem lezárt héjú rendszerekben (pl. Cu^{2+} , $3d^9$) miért figyelhető meg „shake-up” szatellit, a lezárt héjúakban (pl. Cu^+ , $3d^{10}$) pedig miért nem. A rézen kívül a nikkell és a kobalt esetében a „shake-up” szatellitok léte vagy nemléte diagnosztikus célokat is szolgálhat megkönnyítve a fotoelektron csúcsaik kötési energiája szerint nehezebben megkülönböztethető oxidációs állapotok azonosítását.

A fotoelektron spektrum nagy kötési energiájú oldalán jelentkeznek a plazmon veszteségi csúcsok vagy plazmonszatellitok. A fémes vezetőkben a vezetési elektrongáz kollektív longitudinális mozgásállapota a plazmaoszilláció. A jelenség dielektrikumokban is létezik: a vegyértékelektronok tengere előre-hátra mozgást végez

az iontörzsekhez képest. A plazmaoszcillációk frekvenciája az adott anyagra jellemző, tehát az oszcillációk gerjesztéséhez is meghatározott energiára van szükség [5]. A szilárd testből távozó fotoelektron kifelé vezető útja során energiájának egy részét átadhatja az elektrontengernek. A folyamat egymás után többször is megismétlődhet, így a fotoelektron csúcs kis kinetikus energiák felé oldalán egymástól állandó távolságra lévő, csökkenő intenzitású csúcssorozat figyelhető meg (7.B ábra). A csúcsok egymástól való távolsága a plazmaoszcillációk gerjesztéséhez szükséges energiakvantummal egyezik meg.



7. ábra: (A) Co/ZSM-5 modellkatalizátor XP spektruma a jellegzetes shake-up szatellitakkal. (B) TiO_2 Ti(2p) spektruma a röntgen-szatellitakkal és a plazmon veszteségi csúcsokkal.

A spektrumon megfigyelhető különböző eredetű csúcsok a háttérre rakódnak. A csúcsok kis kinetikus energiák felőli oldalán a háttérszint lépcsőzetesen emelkedik. Ez a jellegzetesség a fotoelektronok szilárd testen belüli rugalmatlan szóródásának (energiavesztésének) eredménye: az atomból kirepülő elektronok az emisszió helye és a detektor között energiájuk egy részét elvesztik, és ezzel elvesz az általuk hordozott, az atomi energiaszintekre jellemző információ is. Mivel azonban ezek az energiavesztést szenvedett elektronok is eljutnak a detektorba és ott jelet váltanak ki, háttérként megjelennek a spektrumon.

Említettük, hogy a mintát gerjesztő karakterisztikus röntgensugárzást elektronoknak az anód anyagába való ütköztetésével hozzák létre. Az elektrodinamika szerint gyorsuló elektromos töltés elektromágneses sugárzást bocsát ki. Amikor az anód felé tartó elektronok az anód anyagába csapódnak, egy részük lefékeződik, és eközben folytonos spektrumú röntgensugárzást emittál. Ez az ún. fékezési vagy fehér sugárzás természetesen szintén gerjesztheti a mintát és az általa kiváltott fotoelektronok alkotják a spektrum kis kötési energiájú oldalán a háttér nagy részét.

Röntgen vonall	A $K \alpha_{1,2}$ vonaltól való távolság [eV]-ban és relatív intenzitás ($K \alpha_{1,2} = 100$)	
	Mg	Al
$K \alpha_1$	4,5 (1,0)	5,6 (1,0)
$K \alpha_3$	8,4 (9,2)	9,6 (7,8)
$K \alpha_4$	10,0 (5,1)	11,5 (3,3)
$K \alpha_5$	17,3 (0,8)	19,8 (0,4)
$K \alpha_6$	20,5 (0,5)	23,4 (0,3)
$K \beta$	48,0 (2,0)	70,0 (2,0)

2. táblázat: A Mg és Al röntgen szatellitek néhány jellemző adata [9].

Amint azt az elméleti bevezetőben említettük, a fotoelektron-spektroszkópiában a kötési energia nullpontjának a Fermi-szintet szokták választani. Jó elektromos vezető minták esetében ez így is van. Szigetelő minták esetében azonban a Fermi-szint nem jól definiált, ráadásul a minták statikus elektromossággal való feltöltődésével is számolni kell. A fotoemisszió miatti elektronvesztés folyamánként a minta felületén pozitív statikus elektromos tér épül fel. Ez a pozitív tér lassítja a mintából kilépő fotoelektronokat. A spektrométerrel jó elektromos kontaktusban lévő vezetők esetén az elektronok pótlódnak. Szigetelők, vagy a spektrométertől elszigetelt vezetők esetében azonban a veszteség a pótolhatónál nagyobb, így egy eredő elektrosztatikus tér alakul ki.

Nem monokromatikus röntgenágyú használatakor a fékezési röntgensugárzás a röntgen ablakból és a berendezés belső részeiből kis energiájú elektronokat vált ki. A pozitív mintafelület magához vonzza ezeket az elektronokat, így másodpercek alatt

kialakul egy néhány volt nagyságú stacionárius potenciál. A bekövetkezett kinetikus energia veszteség miatt a fotoelektron csúcsok kötési energiája a valóságosnál nagyobbak tűnik, tehát ha minden fotoelektron csúcs kötési energiájából levonjuk a mintafelület feltöltődése miatti eltolódást, megkapjuk a mintára jellemző kötési energiákat. A probléma ezek után a feltöltődés mértékének meghatározása. Az egyik legelterjedtebb módszer szerint a minta egyik ismert összetevőjének adott elektronhéjától származó fotoelektron csúcs kötési energiáját rögzítjük. A megfigyelt, illetve a rögzített kötési energia különbsége megadja a feltöltődés mértékét, amivel a kötési energiákat korrigálni kell.

Széles körben alkalmazott gyakorlat szerint a szennyezésként szinte mindig jelen lévő szén 1s pályájának kötési energiája az egyik ilyen rögzített energia érték. Az irodalomban 284,6-285,1 eV közötti értékeket említnek. Az értekezésben bemutatott példákban – a berendezés gyártójának referenciái alapján – a 285,1 eV-os értéket használtuk. Oxid hordozós katalizátorok esetében a hordozó kationja valamely fotoelektron csúcsa kötési energiájának rögzítése is lehetséges (pl. a Si(2p) kötési energia SiO₂-ban 103,4 eV). Minden olyan esetben ezt a módszert alkalmaztuk, amikor az egyik vizsgált rendszer valamelyik – változó mennyiségű és minőségű – összetevője valamilyen szénvegyület volt.

A spektrum fotoelektron csúcsainak megfigyelt ΔE félértékszélességét több tényező befolyásolja:

$$(\Delta E)^2 = (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_{sp})^2 + (\Delta E_c)^2 + (\Delta E_m)^2,$$

ahol ΔE_x a gerjesztősugárzás félértékszélessége, ΔE_{sp} a spektrométer, ΔE_m a minta, ΔE_c a vizsgált nívó járuléka [10]. A Mg K_α, illetve az Al K_α sugárzás természetes vonalszélessége 0,7 illetve 1 eV. A megfigyelt nívó vonalszélessége a Heisenberg-féle határozatlansági reláció alapján a fotoemisszió után visszamaradó ion átlagos élettartamától függ. Hosszabb élettartam keskenyebb fotoelektron csúcsot eredményez.

Végezetül megemlítjük a röntgen fotoelektron-spektroszkópia talán legfontosabb jellemzőjét: felületérzékenységet. A mintába behatoló fotonok intenzitása a jól ismert exponenciális törvény szerint csökken. A magnézium, illetve alumínium anódos röntgenágyúk 1253,6 illetve 1486,6 eV-os K_α fotonokat sugároznak, amelyek a minta felszínétől számított μm -es nagyságrendű mélységbe hatolnak be és váltanak ki fotoelektronokat. A fotoelektronok átlagos szabad úthossza azonban ennél jóval csekélyebb. Energiavesztés nélkül a minta felső ~ 1 nm-es rétegéből távozhatnak az

elektronok. A rögzített spektrum tehát a minta felületéről közvetít információt. Ez az a tulajdonság, mely az XPS-t kiemeli az analitikai technikák közül, és igazán nagy hatékonyságú kutatási módszerré teszi.

A dolgozatban példaként bemutatott kísérletsorozatokban végső soron a valamilyen okból bekövetkezett kötési energia-eltolódások alapján igyekeztünk a vizsgált rendszer tulajdonságaira ill. azok megváltozására következtetni. Az alább ismertetendő vizsgálatokban azért választottuk az XP spektroszkópia alkalmazását (is), mert közvetlen és pontos ismereteket nyújt a tanulmányozott felületek, illetve a felületre adszorbeált anyagok kémiai minőségéről, az összetevők elektronállapotának megváltozásáról.

Irodalomjegyzék

- [1] T. Koopmans, *Physica*, **1**, (1934).
- [2] C. M. Moser, *Chem. Phys. Letters* **12** (1971) 230.
- [3] U. Berg, *Fotoelektron-spektroszkópia*, Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugarakkal c. kötetben. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- [4] D. Briggs and J. C. Rivière, „*Spectral Interpretation*”, Practical Surface Analysis, szerkesztők D. Briggs és M. P. Seah, John Wiley & Sons, 1983.
- [5] Charles Kittel, *Bevezetés a szilárdtest-fizikába*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
- [6] Marx György, *Kvantummechanika*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971.
- [7] V. I. Nefedov, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP BV, Utrecht, 1988.
- [8] C. R. Brundle and A. D. Baker, *Electron Spectroscopy – Theory, Techniques and Applications*, Academic Press, 1977.
- [9] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, 1992.
- [10] *XSAM Surface Analysis System Operating Instructions*, Kratos Analytical Ltd., 1991.

Általános kísérleti feltételek

A dolgozatban bemutatott mérések Kratos XSAM 800 típusú fotoelektron-spektrométerrel készültek ultravákuum (UHV) körülmények között. A

turbomolekuláris, iongetter és titán szublimációs szivattyúkkal elérhető nyomás a kamra kifűtése után $1-2 \times 10^{-10}$ mbar volt. A nyomást Bayard-Alpert típusú ionizációs mérőfejjel mértük, a leolvasást nem korrigáltuk a különböző gázokra való érzékenység szerint. A berendezés saválló acélból készült, FAT (Fixed Analyser Transmission) üzemmódban működő elektrosztatikus félgömbanalizátorral ellátott eszköz. A berendezéshez tartozik két röntgenágyú, egy ionágyú, egy kisenergiájú elektronágyú, egy kapilláris cső, a mintát hordozó manipulátor és az előkezelő kamra.

Az egyik röntgenágyú kétanódos (dual-anode), az ék alakúra kiképzett anódvég egyik fele alumíniummal, a másik magnéziummal van bevonva. A másik, a minta átellenes oldalán elhelyezkedő röntgenforrás monokromatikus Al K_α sugárzást bocsájt ki.

A fémegykristály tömbből röntgendiffrakciós tájolás után közel kör alakú, 8 mm átmérőjű 1 mm vastag lapot vágunk ki. A tájolás pontossága $\pm 0,5^\circ$ volt. A kristályt a mintatartóra való felszerelés előtt gyémántpaszta sorozattal políroztuk, majd a szükséges tartókat és vezetékeket a kristálylap oldalához ponthegeztéssel rögzítettük: a kristályt egy tantállemez tartja, amely a másik végén csavarral csatlakozik a rézből kialakított mintatartó tömbhöz. A mintatartó tömbhöz két, rézből készült és csavarokkal összefogott pánttal rögzül a patkó alakú hűtő, amelynek ki- és bevezető csöve a manipulátor furatán keresztül csatlakozik a folyékony nitrogén szivattyúzását végző membránpumpához illetve a folyékony nitrogént tartalmazó Dewar-palackhoz. A minta hőmérsékletét a kristálylap oldalához ponthegeztett K típusú (chromel-alumel) termoelemmel mértük, amely a manipulátor gyárilag kialakított illesztésén keresztül csatlakoztatható a berendezés vezérlőpultjába beépített hőmérsékletmérő és -szabályzó készülékhez.

A mintákat a rajtuk átfolyó árammal fűtöttük; ehhez a kristály oldalának átellenes részeire mindkét oldalon 0,25 mm átmérőjű tantál drótpárt hegesztettünk, amelyek a mintatartó tömbhöz csavarral rögzített tantállemezekhez vezettek és azokra szintén ponthegeztéssel rögzültek. A jobb fűtőhatásfok elérése érdekében a kristály alá, azzal párhuzamosan kapcsolva egy 150 W-os fűtőszálat is beépítettünk.

A tantállemezekhez csavarral rögzítettük a kerámiagyűrűkből összeállított csövekben futó sokeres áramvezető rézdrótokat, amelyek a megszokott módon, a manipulátor furatában kialakított vákuumbiztos illesztésen keresztül vezettek a külvilágra. A fűtés AFKEL 206 tápegységgel történt. A fent leírt elrendezéssel a minta hőmérséklete 90 - 1400 K között volt szabályozható.

A mintatartó egység a manipulátorhoz csavarokkal csatlakozott. A manipulátor a tér mindhárom irányában mozgatható és a manipulátor hossz tengelyére merőlegesen dönthető. A pontos beállítást illetve az egyes pozíciók rekonstruálását a mozgató karokként működő csavarmikrométerek, a manipulátor hossz tengelyébe épített fokbeosztásos tárcsa és az analízátor furatán és az elektronlencse-rendszeren keresztül a mintát függőleges irányból megvilágító lézer segítette elő.

A minta tisztítása az ultranagy vákuumban általában a következőképpen történt: a kristályt 10^{-7} mbar parciális nyomású oxigénben 900 K-en 10 percig oxidáltuk, majd 5-10 másodpercre 1350-1400 K-re hevítettük. Az oxigén a felületről még magas hőmérsékleten sem távozik teljesen, ezért a maradék oxigéntől Ar^+ -ion bombázással szabadultunk meg (2kV, $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 5 perc), majd a kristályt ismét közel 1400 K-re fűtöttük. Ekkor viszont a fémbe levő szén a felületre szegregálódik, így az oxidáció – Ar^+ -ion bombázás ciklust addig ismételtük, amíg a kristály felületét az XP spektrum alapján szennyezőktől mentesnek ítéltük. Az ilyen felületet neveztük tisztának.

A próbamolekulaként használt – atmoszferikus nyomáson és szobahőmérsékleten legtöbbször folyadék halmazállapotú, kvarccsőben tárolt anyagokat – desztillálással tisztítottuk (freeze-pump-thaw). A gázokat ún. finombeengedő szelepeken keresztül egy réztárcsába forrasztott 0,1 mm átmérőjű kapillárison át vezettük az ultravákuum kamrában elhelyezett mintára. A kapilláris kilépő nyílásának távolsága a mintától a gázok beeresztése közben mintegy 2 cm volt.

A felületi karbidréteget etilénből vagy propilénből állítottuk elő: a felületre 200 Langmuir (L, $1\text{ L} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \times 1\text{ s}$) etilént vagy propilént vezettünk (exponáltunk) 900 K-en. A karbidréteg kialakulását a C(1s) csúcs megfelelő kötési energiájával illetve a C(KLL) Auger-jel jellegzetes hármas csúcsának kialakulásával igazoltuk.

A próbamolekulaként használt anyagokon kívül minden gázt további kezelés nélkül, legalább 99,99 % tisztaságban alkalmaztunk.

A mérés vezérlése és a mérési adatok feldolgozása SUN SPARCstation IPC számítógéppel történt (40 MHz-es SPARC processzor, 36 MB RAM, 2x207 MB merevlemez). A Kratos által kifejlesztett VISION szoftver, amely a mérést vezérli (online üzemmód) és lehetővé teszi az adatfeldolgozást (offline üzemmód), a SunOS 4.1.3. operációs rendszer SunView környezetében fut. A berendezés egytagú hálózatként üzemel, amelyben a számítógép az egyik soros porton keresztül vezérli a vezérlőpultban elhelyezkedő VME-t (Virtual Machine Environment). Az ebben levő

processzor szabályozza a vezérlőpult berendezésein keresztül a kamrába telepített egységeket.

Online üzemmódban a billentyűzetről kiválasztható a kívánt röntgenágyú és a fűtőszálak emissziós árama. A röntgenágyúk anódfeszültsége csak manuálisan állítható. Lehetőség van az analizátor néhány tulajdonságának beállítására, az elektronsokszorozó feszültségek programozására. Beállítható, hogy egy adott csúcst milyen széles tartományban, hányszor rögzítsen a gép, és hogy egy adott méréspontonál milyen hosszú ideig gyűjtse a beütéseket. Egy adott mérésben tetszőleges számú spektrumtartomány beállítható. Lehetőség van egy összetett mérés (pl. maratás-spektrumfelvétel-fűtés-spektrumfelvétel-anódváltás) folyamatábrájának grafikus megszerkesztésére, amit aztán a számítógép automatikusan végrehajt. Az elektronlencse-rendszer négyféle nagyítása (low, medium, high, SAXPS) szintén a billentyűzetről állítható.

Offline üzemmódban a görbék simíthatóak, deriválhatóak, integrálhatóak többféle algoritmus szerint. A spektrumokat lehet osztani/szorozni a kinetikus energiájukkal, görbéket lehet szorozni-osztani-összeadni-kivonni egy tetszőleges állandóval vagy egy másik görbével. A spektrumok normálhatóak, illetve a vízszintes (energia) tengely mentén eltolhatóak. Adott csúcshoz hozzá lehet rendelni egy tartományt. A tartományban levő, a mérési pontok által kirajzolt görbe aztán csúcspontfelbontással (dekonvolúcióval) több görbére bontható. A görbék alakja (Gauss, Lorenz, illetve a kettő konvolúciója), félértékszélessége (FWHM), helye, intenzitása illetve egymáshoz való viszonyuk beállítható. Az így megadott szintetikus görbéket a program az adott csúcsillesztő programok egyikével a mért görbéhez illeszti. Az így nyert görbeegyetlenből ismereteket kaphatunk nemcsak arról, hogy az adott csúcs milyen elemről ered, hanem arról is, hogy milyen oxidációs állapotok vannak jelen az adott csúcsban, milyen ezek egymáshoz való mennyiségi viszonya. Egyazon mintában levő többfajta elem görbéinek mennyiségi viszonyaiból megtudhatjuk az illető minta közelítő összetételét is.

A dolgozatban szereplő spektrumokat különböző paraméterekkel vettük fel. Általánosságban elmondható, hogy a röntgenágyúk anódfeszültsége 13-15 kV, az izzószálak emissziós árama 5-15 mA, az analizátor ún. *pass energy*-je 20-40 eV, a mérési pontok közötti lépésköz 50 meV volt. Egy méréspontonál 300-500 ms-ig gyűjtöttük a beütéseket és 5-10 spektrumot összegeztünk az adott mérési pontra jellemző állapot felvételéhez.

A kötési energia skála nullpontjának a vizsgált anyagtól függően a fém-minta Fermi-szintjét, a szennyezésként jelenlévő szén 1s pályájának rögzített kötési energiáját (285,1 eV) vagy a hordozó valamely kationja megadott elektronpályájának kötési energiáját tekintettük.

A katalizátorok hőkezelését és a katalitikus reakciókat az analizáló kamrához csatlakozó, attól kapuszeleppel elválasztott ún. előkezelő kamrában hajtottuk végre. Az előkezelő kamra fő részei a mintaátadó szerkezet, valamint a reaktor és a mintamozgató cső. A mintaátadó szerkezet az előkezelő kamra saválló acélidomokból összeállított vízszintes ágában helyezkedik el; lényegében egy hosszú, villás végződésű acélrúdból áll, melyet kívülről mágnessel mozgatunk. A villa pontosan illeszkedik az ugyancsak saválló acélból esztergált, korong alakú mintatartó oldalán levő egyik vájatba. Az előkezelő kamra evakuálása után a mintatartó felső lapján kimetszett korong alakú mélyedésben elhelyezkedő mintát a kapuszelep nyitása után az analizáló kamrába lehet juttatni. Az analizáló kamra előkezelő kamrával szemben levő oldalán található manipulátoron szintén van egy villás tartó, amely a minta átadásakor a mintatartó másik vájatába illeszkedve a mérések alatt hordozza a mintát és a mintatartót.

A katalizátorok hőkezeléséhez és a katalitikus reakciók lejátszódásához a mintatartót a rajta nyugvó mintával együtt a függőleges mintamozgató csőnek adjuk át. A mintatartó az alján levő ékkel illeszkedik a csőbe. A cső feltolásával a mintát és a mintatartót a szintén függőleges helyzetű, szabályozható hőmérsékletű (100 –1000 °C) kvarcreaktorba juttathatjuk. A gázokat áramlásmérő közbeiktatásával, célszerűen kialakított csatlakozásokon keresztül vezettük a reaktortérbe, ahonnan a mintatartó furatain és a mintamozgató cső alján távoztak. A hőmérsékletet a kvarcreaktor külső oldalán, közvetlenül a minta fölött elhelyezett K-típusú (chromel-alumel) termoelemmel mértük.

Az előkezelő kamra lehetővé teszi a reakciókban használt katalizátorok felületének vizsgálatát anélkül, hogy a minta levegővel érintkezne.

Katalizátorként használt anyagok felületének jellemzése XP spektroszkópiával

Alkálifém-molibdátok XP spektroszkópiai jellemzése

A metán parciális oxidációjának tanulmányozása a heterogén katalízis egyik kiemelkedő területe. A folyamat legaktívabb katalizátorai között a SiO_2 hordozós molibdén-oxid [1-14] és a vanádium-pentoxid [13-17] szerepel. Jobb katalitikus aktivitást értek el akár a metán akár az etán oxidációjában, amikor a MoO_3 -ot vagy a V_2O_5 -ot alkálifémekkel, alkálifém-molibdátokkal [12,18-20] vagy -vanadátokkal [21,22] adalékolták. Más megfigyelések szerint [11] az alkálifémek hátrányosan befolyásolják a metán formaldehiddé történő oxidációját.

Az irodalomban viszonylag kevés figyelmet szentelnek a hordozós és hordozó nélküli alkálifém-molibdátok katalitikus tulajdonságainak, jóllehet néhány SiO_2 és zeolit hordozós alkálifém-molibdát különféle reakciók hatékony katalizátorának bizonyult. Kiderült például, hogy a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ is nagyon jól katalizálja a metán-benzol átalakulást nem-oxidatív körülmények között [23]. Az etán oxidatív dehidrogénezésében a $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ bizonyult szelektívnek [18,19]. A $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátort a CH_4 formaldehiddé történő parciális oxidációjában találták aktívnak, amennyiben oxidálószerként oxigént használtak [24]. A röntgen-diffrakciós vizsgálatokból a különböző alkálifém-molibdátok kristályszerkezete régóta ismert. Szobahőmérsékleten a Li_2MoO_4 hexagonális fenacit [25], a Na_2MoO_4 spinell [26], a K_2MoO_4 és Rb_2MoO_4 monoklin [27,28], a Cs_2MoO_4 pedig ortorombos $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ szerkezetű [28,29]. Ezekben a vegyületekben a molibdén tetraédes koordinációjú [27]. A $[\text{MoO}_4]$ tetraéder az alkálifém-kationtól függően többé vagy kevésbé szabályos. Érdekes megemlíteni, hogy a szóbanforgó alkálifém-molibdátok és a megfelelő alkálifém-volframátok izomorfak, elsődlegesen a molibdén- és volfrámkationok hasonló mérete következtében [27,28,30]. Az alkálifém-molibdátok szerkezete és katalitikus tulajdonságai közötti kapcsolat jobb megértése céljából kezdtük vizsgálni ezeket a vegyületeket röntgen fotoelektron-spektroszkópiával.

Kísérleti rész

A hordozós katalizátorokat a SiO_2 hordozó (Cab-O-Sil) ammónium-heptamolibdát $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$ vagy a megfelelő alkálifém-molibdát, M_2MoO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (Aldrich), Rb, Cs) lúgos ($\text{pH} \sim 11$) oldatával történő impregnálásával állítottuk elő. A névleges MoO_3 tartalom 2 tömeg% volt. Amennyiben az impregnálás közben a pH érték csökkent, azt ammónium-hidroxid hozzáadásával $\text{pH} = 11$ értékre állítottuk vissza. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk, majd kiégettük 863 K-en 5 óráig. A $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ anyagból másféle mintát is készítettünk: ebben az esetben a zagy pH értékét nem állítottuk vissza $\text{pH} = 11$ -re. Ennek a katalizátornak a jele $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (I).

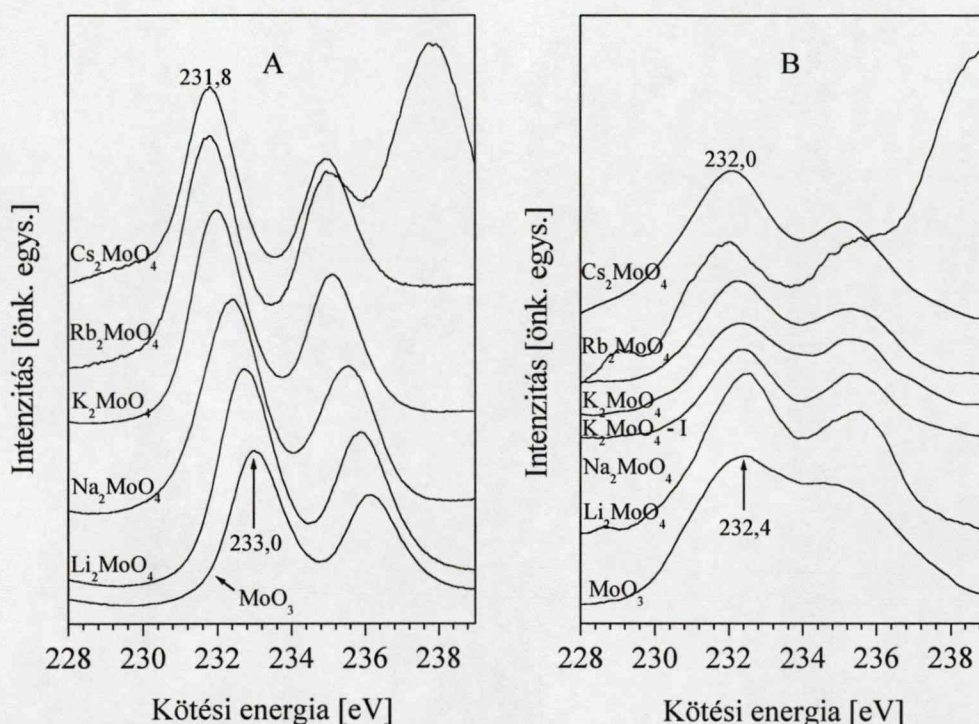
Kísérleti eredmények

A MoO_3 és az alkálifém-molibdátok fotoelektron spektruma a jellemző $\text{Mo}(3d)$ dublettet mutatta (8.A ábra). A $\text{Mo}(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája a MoO_3 -ban volt a legnagyobb (233,0 eV). A kötési energia a Li_2MoO_4 -tól (232,7 eV) a Rb_2MoO_4 -ig és a Cs_2MoO_4 -ig (231,8 eV) monoton csökkent az alkálifém-kation minősége függvényében. Hasonló eltolódás volt megfigyelhető az alkálifém-molibdátok Raman spektrumában is.

Hardcastle és Wachs [31] felállított egy függvényt ($\nu = 32895 \times e^{-2,073R}$), amelyben ν a Raman frekvencia (cm^{-1}), míg R a Mo-O kötéstávolság (Å). Az irodalomban talált kötéstávolságok (Na_2MoO_4 1,752 Å, Cs_2MoO_4 1,765 Å) és az általunk mért Raman eltolódások értékei (895 cm^{-1} és 884 cm^{-1}) jó közelítéssel az adott görbére esnek. Ez alapján egyértelműen mondhatjuk, hogy az egyes alkálifém-molibdátok Raman spektrumában megfigyelt eltolódás [24] a különböző Mo-O kötéshosszakkal magyarázható. Ismeretes, hogy minél kisebb a legrövidebb Mo-O kötés nyújtó rezgésének frekvenciája, annál szabályosabb (tetraéderhez közelebb) a szerkezet [31]. Eszerint az alkálifém-molibdátok sorában a Li_2MoO_4 a legkevésbé, míg a Cs_2MoO_4 a leginkább szabályos $[\text{MoO}_4]$ tetraédert tartalmaz. A Hardcastle-Wachs függvényből következik, hogy hosszabb kötéstávolsághoz kisebb Mo-O nyújtófrekvencia tartozik.

Még 1965-ben Cotton és Wing felállított egy másik összefüggést a Mo-O atomtávolság és a kötés erőállandója közt [32]. Ennek a görbének az alakja

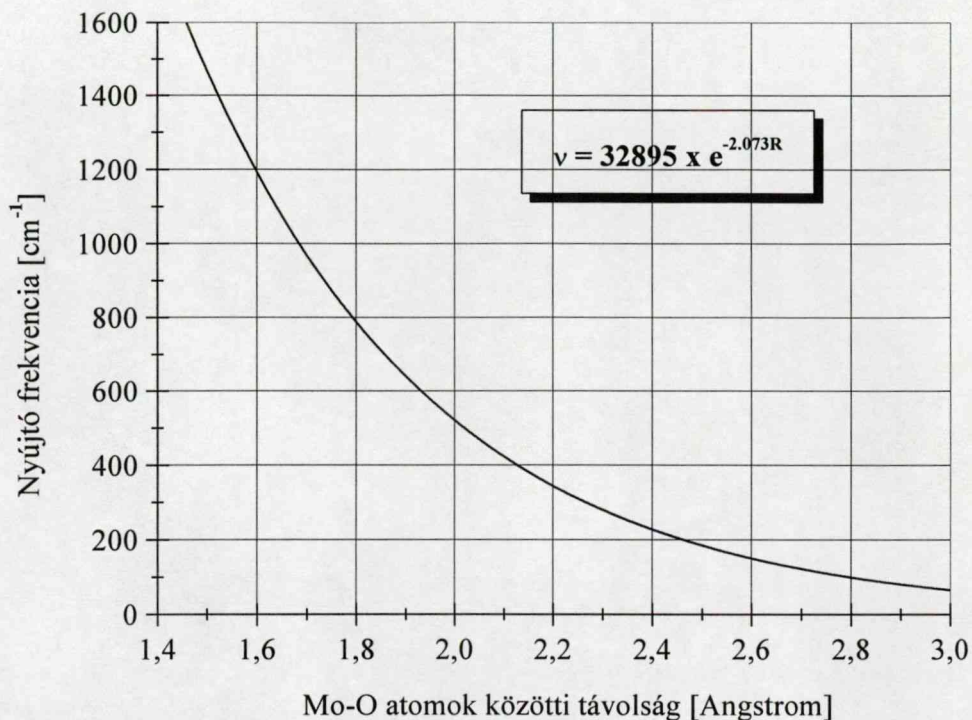
meglehetősen hasonló a Hardcastle- és Wachs-féle függvényéhez, és az összefüggés szerint nagyobb atomok közti távolsághoz kisebb erőállandó tartozik. Ha feltételezzük, hogy az erőállandó és a kötési energia egymással rokon fogalmak, akkor azt várhatjuk, hogy az alkálifém-molibdátok sorában a Li_2MoO_4 -tól a Cs_2MoO_4 -ig a $\text{Mo}(3d_{5/2})$ kötési energiáknak csökkennie kell.



8. ábra: A MoO_3 és az alkálifém-molibdátok XP spektruma a $\text{Mo}(3d)$ tartományban (A), SiO_2 hordozóra felvitt MoO_3 és alkálifém-molibdátok XP spektrumai. (B)

A Raman-spektrumok tanúsága szerint [24] ugyanis a nyújtó frekvenciák csökkennek, ennél fogva a kötéstávolságok – tehát az atomok közti távolságok – növekednek, ami kisebb erőállandót, ezáltal kisebb kötési energiát jelent. További következmény, hogy szabályosabb $[\text{MoO}_4]$ tetraéderben a kötési energiák kisebbek. Az XP spektrumok szerint valóban ez a helyzet. Az $\text{O}(1s)$ csúcs kötési energiáját a MoO_3 -ban 530,8 eV-nak mértük. Ez az érték 530,6 eV-nak adódott a Li_2MoO_4 esetében, a K_2MoO_4 -tól a Cs_2MoO_4 -ig pedig 530,0 eV-ot mértünk. Az alkálifém-molibdátokban a jellemző kötési energiák nagyon hasonlóak voltak a különféle alkálifém-sókban kapottakhoz. A Rb_2MoO_4 tartalmú minták XP spektrumán látható 238,5 eV-os csúcs a $\text{Rb}(3p_{3/2})$ elektronpályától ered. A $\text{Mo}(3d_{5/2})$ pályák kötési energiája a szilícium-dioxid hordozós alkálifém-molibdátokban a fentiekkel ellentétben minden esetben közel

azonos, 232,4-232,0 eV közötti érték. Ez azt jelenti, hogy a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ és a $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ esetében némileg kisebb, míg a többi SiO_2 -hordozós minta esetében nagyobb értékeket regisztráltunk (8.B. ábra, 3. táblázat), mint a hordozó nélküli minták esetében.



9. ábra: A különböző molibdátokra vonatkozó adatokból empirikusan levezetett Hardcastle-Wachs függvény. A vízszintes tengelyen a Mo-O atomok közötti távolság van felmérve.

A $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ XP spektrumán 229 eV-nál egy kis csúcs található, mely a $\text{Rb}(3p_{3/2})$ szatellit csúcsa. Ezt a $\text{Mg } K_{\alpha 3,4}$ sugárzás keltette, mivel ezekben az esetekben nem monokromatikus röntgen-forrást alkalmaztunk.

A különböző módon előállított $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátorok XP spektrumai gyakorlatilag nem tértek el egymástól, tehát a különböző módon készült katalizátorokban a $\text{Mo}(3d)$ pályáinak kötési energiái közel azonosak voltak.

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a SiO_2 hordozóra felvitt különböző alkálifém-molibdátokban a $\text{Mo}(3d)$ pályák kötési energiái közel azonosak, míg a hordozómentes mintákban ezek az értékek jelentősen függenek a kationtól. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a hordozós minták esetében a kation hatása a molibdátionra elhanyagolható.

A $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ esetében a $\text{Mo}(3d)$ pálya kötési energiájában a tiszta MoO_3 -hoz viszonyított csökkenés (3. táblázat) oka feltehetőleg az, hogy a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -ban a Mo különböző oxidációs állapotokban fordul elő, azaz a minta vákuumban részlegesen redukálódik. Ez az eredmény azt valószínűsíti, hogy az alkálifém-molibdátok katalitikus aktivitásában észlelt különbségeket [24] nem a felületi molibdátionok különböző oxidációs állapota értelmezheti.

Minta	Hordozó nélküli			SiO ₂ hordozós			
	Mo ⁶⁺		O ²⁻	Mo ⁶⁺		O ²⁻	Mo 3d/Si 2p Csúcs alatti területek aránya ^a
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s	
	Kötési energia [eV]			Kötési energia [eV]			
MoO ₃	233,0	236,1	530,8	232,4	234,8	533,1	0,0078
Li ₂ MoO ₄	232,7	235,9	530,6	232,4	235,5	532,9	0,0035
Na ₂ MoO ₄	232,4	235,6	530,3	232,4	235,6	532,8	0,0036
K ₂ MoO ₄	232,0	253,1	530	232,4	235,2	532,8	0,0054
Rb ₂ MoO ₄	231,8	235,0	530	232,0	235,2	532,9	0,0026
Cs ₂ MoO ₄	231,8	234,9	530	232,0	235,1	532,9	0,0091

^a Az adott csúcsokra vonatkozó érzékenységek arányát figyelembevéve

3. táblázat: A különböző alkálifém-molibdátok röntgen fotoelektron-spektroszkópiával mért néhány jellemző adata.

A 3. táblázat jobb oldali oszlopában a $\text{Mo}(3d)$ és a $\text{Si}(2p)$ csúcs alatti területének arányát tüntettük fel. Ismeretes, hogy a csúcs alatti terület a minta felületén levő atomok számával arányos. (Pontosabban abban a térfogatban levő atomok számával, ahonnan a fotoelektronok energiavesztés nélkül eljutnak a detektorba). Az adott fotoelektron csúcsokra vonatkozó érzékenységek figyelembevételével tehát a csúcs alatti területek aránya a megfelelő atomok számarányát adja meg. Mivel a hordozó minden katalizátor esetében SiO_2 volt, kijelenthetjük, hogy a felületi Mo atomok száma a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ mintán a legkisebb. Ugyanakkor a metán oxidációjában a legnagyobb CH_4 konverziót és termékképződést éppen ezen a katalizátoron figyeltük meg [32]. Ebből következően a

fajlagos sebesség – a felületi fématomokon időegység alatt lejátszódó reakciók száma – a $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátoron a legnagyobb.

Irodalomjegyzék

- [1] N. D. Spencer, C. J. Pereira, *AIChEJ* **33** (1987) 1808.
- [2] S. Kasztelan, J. B. Moffat, *J. Catal.* **106** (1987) 512.
- [3] S. Kasztelan, E. Payen, J. B. Moffat, *J. Catal.* **112** (1988) 320.
- [4] Y. Barbaux, A. R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J. B. Bonnelle, B. Grzybowska, *Appl. Catal.* **44** (1988) 117.
- [5] S. A. Driscoll, D. K. Gardner, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **147** (1994) 379.
- [6] K. Suzuki, T. Hayakawa, M. Shimizu, K. Takehira, *Catal. Lett.* **30** (1995) 159.
- [7] A. Parmaliana, F. Frusteri, A. Mezzapica, D. Miceli, M. S. Scurrrell, N. Giordano, *J. Catal.* **143** (1993) 262.
- [8] H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, J. H. Lunsford, *J. Amer. Chem. Soc.* **106** (1984) 4117.
- [9] S. Pak, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11786.
- [10] M. M. Khan, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **91** (1985) 263.
- [11] N. D. Spencer, C. J. Pereira, R. K. Graselli, *J. Catal.* **126** (1990) 546.
- [12] A. W. Sexton, E. MacGiolla Coda, B. K. Hodnett, *Catal. Today* **46** (1998) 127.
- [13] A. Parmaliana, F. Arena, *J. Catal.* **167** (1997) 57.
- [14] M. Faraldos, M. A. Banares, J. A. Andreson, H. Hu, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **160** (1996) 214.
- [15] R. G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M. M. Bashin, *Catal. Today* **37** (1997) 1.
- [16] M. M. Koranne, J. G. Goodwin, G. Marcelin, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 673.
- [17] A. W. Sexton, B. Kartheuser, C. Batiot, H. W. Zanthoff, B. K. Hodnett, *Catal. Today* **40** (1998) 245.
- [18] A. Erdőhelyi, F. Máté, F. Solymosi, *Catal. Lett.* **8** (1991) 229.
- [19] A. Erdőhelyi, F. Máté, F. Solymosi, *J. Catal.* **135** (1992) 563.
- [20] A. Erdőhelyi, K. Fodor, F. Solymosi, *J. Catal.* **166** (1997) 244.
- [21] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *Appl. Catal.* **39** (1988) L11.
- [22] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *J. Catal.* **129** (1991) 497.

- [23] A. Szőke., F. Solymosi, *Applied Catal. A: General* **142** (1996) 361
- [24] A. Erdőhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, A. Oszkó *J. Catal.* **199** (2001) 328.
- [25] W. H. Zachariasen, *Norsk. Geol. Tidsskr. B* (1926) 965.
- [26] I. Lindqvits, *Acta Chem. Scand.* (1950) 1066.
- [27] Gatehouse, B. M., and Leverett, P., *J. Chem. Soc. A* (1969) 849.
- [28] F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, G. D. Rieck, *Acta Crystallogr. B* **26** (1970) 1974.
- [29] W. Gonschorek, Th. Hahn, *Z. Kristallogr.* **138** ((1973) 167.
- [30] A. S. Koster, F. X. N. M. Kools, G. D. Rieck, *Acta Crystallogr. B* **25** (1965) 1704.
- [31] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **21** (1990) 683.
- [32] F. A. Cotton, R .M. Wing, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 867.

Káliummal adalékolt hordozós WO_3 és hordozós K_2WO_4 katalizátorok XP spektroszkópiai jellemzése

A hordozós WO_3 katalizátorok szintén aktívnak és szelektívnek bizonyultak a metán parciális oxidációjában [1-3]. A W/ZSM-5 katalizátoron a HCHO szelektivitás a diszperzitástól és a volfrám-oxid milyenségétől is függött [2]. Kimutatták, hogy mind a fajlagos felület, mind a fém-oxid mennyisége hatással van a volfrám-oxidok diszperzitására és ezáltal a katalitikus tulajdonságokra. A formaldehid-képződést a WO_3/SiO_2 katalizátor különféle típusú aktív helyeivel és azok sűrűségével hozták kapcsolatba [3].

Az alkálifém-volframátok hatása a metán parciális oxidációjában kevésbé kutatott terület. A hordozós Na_2WO_4 kiválóan katalizálta a metán oxidatív összekapcsolását [4-6]. Jiang és munkatársai felületi klaszterek kialakulását figyelték meg a Na_2WO_4/SiO_2 minta magas hőmérsékletű (1023 K) előkezelése során, melyet a SiO_2 felületén található WO_4 tetraéderek szerkezeti módosulásának tudtak be. Véleményük szerint ezek a módosult WO_4 tetraéderek a metán oxidatív összekapcsolásának aktív centrumai.

A hordozós volfrám-tartalmú katalizátorokat szerkezetét és a kálium adalékolás hatását vizsgáltuk XP spektroszkópiával.

Kísérleti rész

A katalizátorokat a hordozók ammónium-volframát vagy K_2WO_4 lúgos oldatával (pH ~ 11) történő impregnálásával állítottuk elő. A káliummal adalékolt minták esetében az ammónium-hidroxid oldathoz impregnálás előtt KOH oldatot adtunk. A káliumionok volfrámionokhoz viszonyított aránya ugyanaz volt, mint a K_2WO_4 esetében. Hordozóként az alábbi oxidokat használtuk: SiO_2 (Cab-O-Sil, 200 m^2/g), Al_2O_3 (Degussa P110 C1, 100 m^2/g), TiO_2 (Degussa P25, 150 m^2/g) és MgO (DAB6, 170 m^2/g). A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk, majd levegőn kiégettük (873 K, 5 óra).

Mérések előtt a katalizátorokat az XPS berendezéshez csatlakozó előkezelő kamrában oxigénáramban 773 K-en 1 óráig oxidáltuk. A 99,995 % tisztaságú oxigén

áramlási sebessége 40 ml/perc volt. Oxidáció után az előkezelő térrészt evakuáltuk, majd az átadó rendszer segítségével a mintát az analizáló kamrába továbbítottuk.

Az XP spektrumok felvétele a szokásos módon, Mg K_{α} gerjesztő sugárzás alkalmazásával történt. Az energiaskála referenciapontjaként a szén C(1s) pályájának 285,1 eV-on rögzített értékét vettük.

Kísérleti eredmények

A minták XP spektruma a jellegzetes W(4f) dublettet mutatta (10. ábra). A WO_3 -ban a W(4f_{7/2}) pálya kötési energiája jóval nagyobb volt (35,95 eV), mint a K_2WO_4 -ban (35,0 eV). A szilícium-dioxid hordozós K_2WO_4 -ban a megfelelő energiát nagyobbban találtuk (35,75 eV), mint a hordozó nélküli mintán. Értéke közel megegyezett a hordozó nélküli WO_3 -on mérttel (lásd 4. táblázat).

	W(4f) kötési energiák [eV]		K(2p) kötési energiák [eV]		Terület-arány ^a	K/W arány ^b
	4f _{7/2}	4f _{5/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}		
WO_3	35,95	38,1				
K_2WO_4	35,00	37,1	292,5	295,25		2,3
WO_3/SiO_2	35,75	37,55			4	
K + WO_3/SiO_2	35,7	37,4	293,4	295,8	7,7	25
K_2WO_4/SiO_2	35,7	37,85	293,4	296,2	1	3,0
K_2WO_4/Al_2O_3	36,0	37,8	293,2	296,15	1,3	1,9
K_2WO_4/TiO_2	35,85	37,95	292,85	295,55	4,8	1,4
K_2WO_4/MgO	36,05	37,75			0,9	-

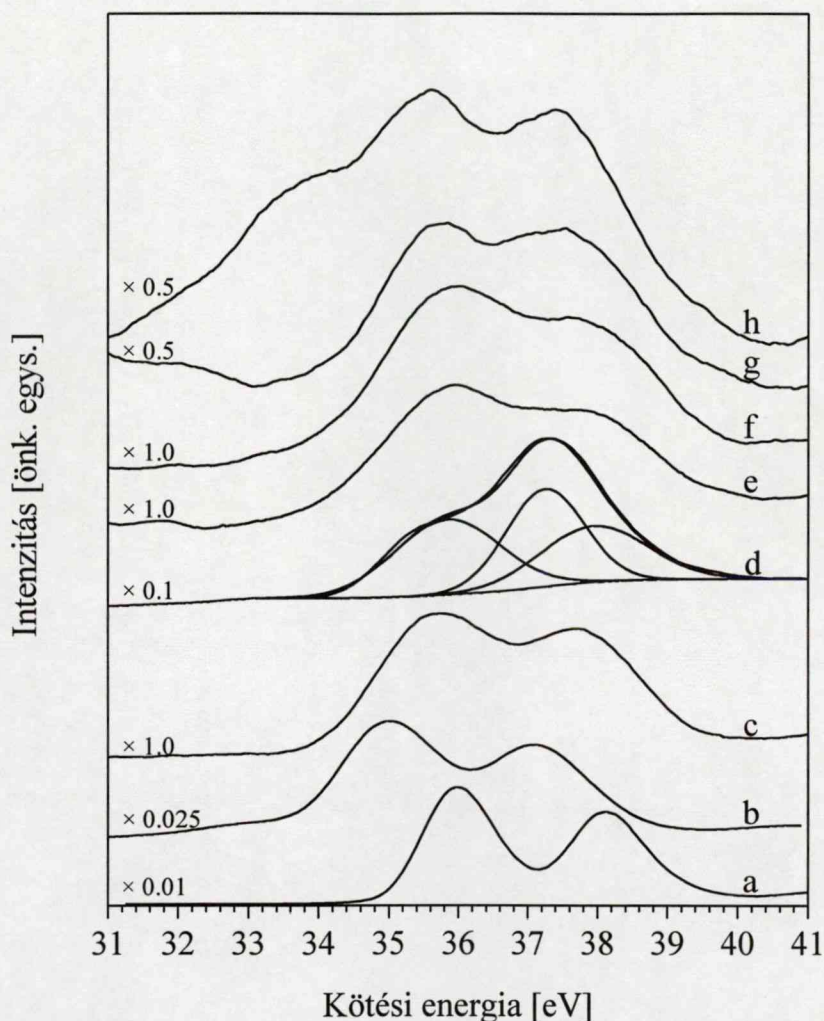
^a A W(4f) csúcs területe a K_2WO_4/SiO_2 mintára számított W(4f) területhez viszonyítva

^b A K/W arányt a következő egyenletből határoztuk meg:

$[K(2p) \text{ terület}]/[W(4f) \text{ terület}] \times S[W(4f)]/S[K(2p)]$, ahol S az adott atomi pályára vonatkozó érzékenységi tényező

4. táblázat: Volfrám tartalmú katalizátorok néhány, XP spektrometriával kapott adata

A SiO₂ hordozós WO₃-ra, a K+WO₃ mintára és a TiO₂ hordozós K₂WO₄-ra vonatkozó adatok közel azonosak voltak, ám az Al₂O₃ és a MgO hordozós K₂WO₄-on némileg magasabb kötési energiát mértünk. Az ábrán a K₂WO₄/TiO₂ minta felbontott spektruma szerepel: a 37,2 eV-os összetevő a Ti(3p) pályától ered. A K+WO₃/SiO₂ minta spektrumán ~34 eV kötési energiánál látható váll a K(3s) pályától származik.



10. ábra: Különböző volfrám-tartalmú katalizátorok W (4f) XP spektruma. (a) WO₃, (b) K₂WO₄, (c) K₂WO₄/SiO₂, (d) K₂WO₄/TiO₂, (e) K₂WO₄/MgO, (f) K₂WO₄/Al₂O₃, (g) WO₃/SiO₂, (h) K+ WO₃/SiO₂

A többi mintán ez a csúcs a viszonylag kis felületi káliumkoncentráció miatt nem volt detektálható. A hordozós K₂WO₄ és a K-mal adalékolt WO₃ mintán a K(2p) dublett kötési energiáit nagyobbban találtuk, mint a hordozó nélküli K₂WO₄ esetében. A táblázat tartalmazza a W(4f) csúcs alatti területeket a K₂WO₄/SiO₂ mintán mért W(4f) területhez mint egységhez viszonyítva. A csúcs alatti területek hányadosa a különböző

minták felületének atomi összetételére enged következtetni. Az ily módon meghatározott adatsor szerint a felületi volfrámatomok száma a $K+WO_3/SiO_2 > K_2WO_4/TiO_2 > WO_3/SiO_2 > K_2WO_4/Al_2O_3 > K_2WO_4/SiO_2 > K_2WO_4/MgO$ sorrendben csökkent. A kálium és volfrámatomok arányát szintén meghatároztuk. A számított arányok 1,4-3 között mozogtak, a $K+WO_3/SiO_2$ minta kivételével. Ebben az esetben rendkívül nagy felületi káliumkoncentrációt mértünk, a K/W arány 25 körül volt.

A hordozós katalizátorokon a W(4f) csúcs kötési energiája egy szűk sávban (35,7 – 36, 05 eV) mozgott. A kötési energiák közelebb álltak a WO_3 -ban mértetekhez, mint a K_2WO_4 -on kapotthoz. A W(4f) kötési energiák változatlanságából arra következtethetünk, hogy a volfrám oxidációs állapotát a hordozó nem befolyásolja, hatással van viszont a felületi W atomok számára (4. táblázat utolsó oszlopa). Feltételezhetjük, hogy a WO_3/SiO_2 káliummal való adalékolásakor nem történik K_2WO_4 képződés.

Irodalomjegyzék

- [1] M. A. Banares, L. J. Alemany, M. Lopez-Grandos, M. Faraldos, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **33** (1997) 73-
- [2] A. de Lucas, J. L. Valverde, P. Canizares, L. Rodriguez, *Appl. Catal. A: General* **172** (1998) 165.
- [3] A. de Lucas, J. L. Valverde, P. Canizares, L. Rodriguez, *Appl. Catal. A: General* **184** (1999) 143.
- [4] Z. C. Jiang, C. J. Yu, X. P. Fang, S. B. Li, H-L. Wang, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12870.
- [5] Z. Yu, X. Yang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **154** (1995) 163.
- [6] S. Pak, P. Qiu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **179** (1998) 222.

Különböző hőmérsékleten redukált Rh/TiO₂ katalizátorok

A szén-dioxid szinte kimeríthetetlen, könnyen hozzáférhető természetes szénforrás. Átalakítása más, iparilag hasznos vegyületekké a heterogén katalitikus kutatások egyik központi témája.

Az egyik leginkább tanulmányozott reakció a CO₂ katalitikus hidrogénezése. Hordozós Pt-fémeken a felületi fématomokon időegység alatt lezajlott reakciók száma – az ún turnover frekvencia – a CH₄ képződés esetében a Ru > Rh > Pt > ~ Ir ~ Pd sorrendben csökkent [1]. Hordozós Rh katalizátorokon [1-3,4] és Rh fólián [5] a CO₂ hidrogénezése folyamán a CH₄ képződés sebessége nagyobb, az aktiválási energia pedig kisebb volt, mint a CO hidrogénezésekor.

A hordozó nagymértékben befolyásolja a Rh fajlagos aktivitását. Ebből a szempontból a leghatékonyabbnak a TiO₂ hordozós, a legkevésbé hatékornak pedig a SiO₂ hordozós minta bizonyult [3,5,6]. A fajlagos sebességben mintegy ötvenszeres különbség mutatkozott a Rh/TiO₂ katalizátor javára.

Hordozós Rh katalizátoron a CO₂ nagy nyomáson (10⁶ Pa) végrehajtott hidrogénezésekor nemcsak metán, hanem metanol is keletkezett [7]. Amikor Rh/TiO₂ katalizátort alacsonyabb hőmérsékleten (533 K) redukáltak, nagy volt az aktivitás, de kicsi a metanolképződés szelektivitása. A minta magasabb hőmérsékleten végzett redukciója után a CO₂ konverziója csökkent, a metanolképződés szelektivitása pedig nőtt. Feltételezték, hogy a redukciós hőmérséklettől függő aktivitásváltozás nem csupán a fém fajlagos felületváltozásának, hanem a Rh oxidációs állapotában bekövetkezett változásnak is tulajdonítható. Ezt látszik alátámasztani, hogy a redukció hőmérsékletének 533 K-ről 673 K-re történt emelése után a fém fajlagos felülete ötszörösére, az aktivitás tízszeresére nőtt [7].

A Rh/TiO₂ katalizátoron a ródium elektronállapotának változását a redukció hőmérsékletével XP spektroszkópiával vizsgáltuk.

Kísérleti rész

A katalizátorokat a TiO₂ hordozó (Degussa P25; 50 m²/g fajlagos felületű) RhCl₃ × 3 H₂O (Johnson Matthey, 99,99 %) vizes oldatával (a Rh tartalom 4g/100 ml volt) történő impregnálásával állítottuk elő. A névleges Rh tartalom 1 tömeg% volt. A

mintát 383 K-en 3 óráig szárítottuk. A porból préselt ~10 mm átmérőjű tablettákat az XPS berendezéshez csatlakoztatott előkezelő részben 473 K-en 30 percig oxidáltuk (O_2 99,995 %), majd 40 ml/perc áramlási sebességű hidrogénben (H_2 99,995 %) különböző hőmérsékleten (473, 573, 673 K) redukáltuk. Az így előállított minták H_2 adszorpcióval meghatározott diszperzitása 56, 49 és 41 % volt. Ezt követően az előkezelő térrészt evakuáltuk, és a mintát az átadó rendszer segítségével az analizáló kamrába továbbítottuk.

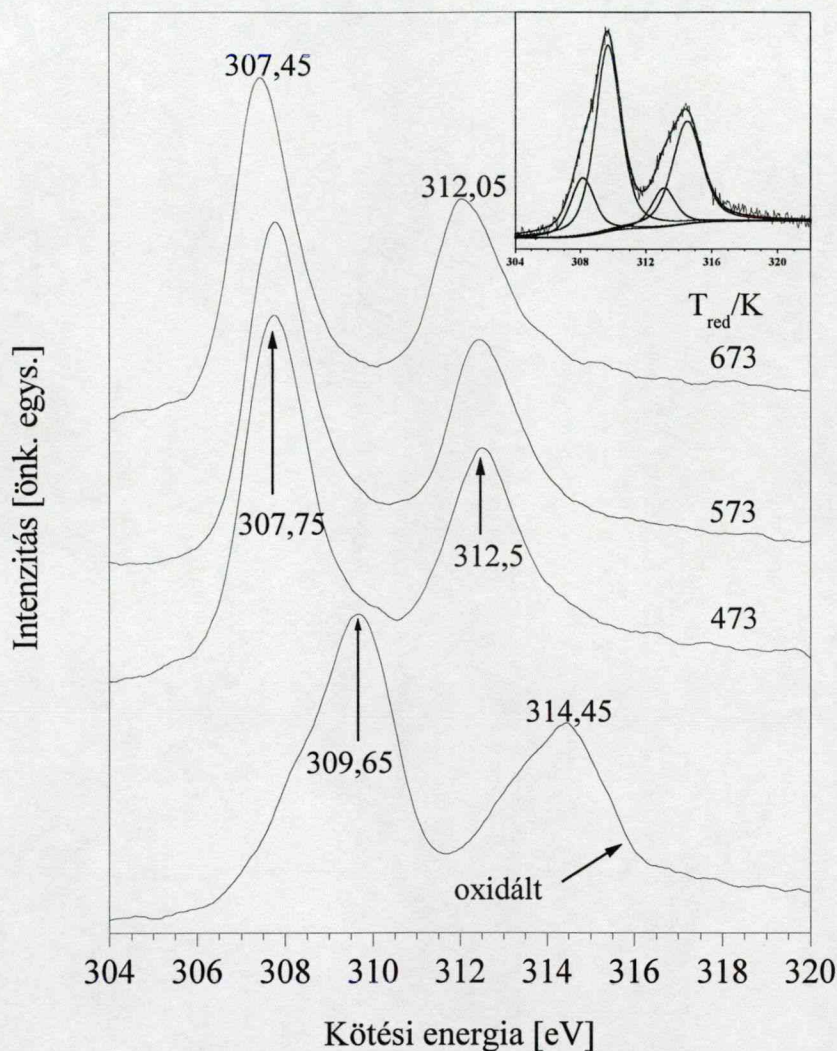
Az XP spektrumokat a szokásos módon Al K_α gerjesztő sugárzás alkalmazásával vettük fel. A kötési energiaskála referenciapontjának a $\text{C}(1s) = 285,1$ eV értéket vettük.

Kísérleti eredmények

A TiO_2 hordozós Rh katalizátor XP spektrumait a 11. ábra mutatja. A minta oxidációja után (473 K, 30 perc) a Rh ($3d_{5/2}$) pálya kötési energiája 309,65 eV volt, ami a Rh^{3+} -ionéhoz közeli érték. A dublett alakja és félértékszélessége ($\text{FWHM} = 2,45$ eV) alakja arra utal, hogy egyidejűleg többféle oxidációs állapot van jelen a mintában. A két Rh(3d) csúcs dekonvolúciója – akár Gauss függvényekkel, akár a tiszta Rh egykristályon felvett Rh(3d) spektrumot használva modellként – hasonló eredményre vezetett. A 473 K-en oxidált Rh/ TiO_2 katalizátoron kétféle Rh oxidációs állapot különíthető el: az egyik állapotban a Rh($3d_{5/2}$) pálya kötési energiája a Rh^{3+} -ionra jellemző 309,8 eV-os érték, míg a másik, kisebb intenzitású csúcs kötési energiája 308,0 eV körül van. Ez az érték egy alacsonyabb oxidációs állapot jelenlétére utal. A két csúcs intenzitásaránya körülbelül 3:1. Redukció után (473 K, 1 óra) a csúcs a kisebb kötési energiák felé tolódott; a Rh($3d_{5/2}$) elektronpálya kötési energiájának mért értéke 307,75 eV volt, 4,75 eV-tal elkülönülve a Rh($3d_{3/2}$) párjától. A Rh($3d_{5/2}$) csúcs félértékszélessége ebben az állapotban 1,75 eV volt. Az 573 K-en 1 óráig tartó redukció után gyakorlatilag ugyanazt a spektrumot kaptuk. A legmagasabb hőmérsékleten végzett redukciót (673 K, 1 óra) követően a Rh(3d) pályák kötési energiája tovább csökkent. A Rh($3d_{5/2}$) kötési energiát 307,45 eV-nak mértük, 1,6 eV-os félértékszélesség mellett. Ez az energia még mindig mintegy fél elektronvolttal nagyobb, mint a tiszta fémes ródiumba jellemző érték. Az egyre növekvő hőmérsékletű redukciók után a Rh($3d_{5/2}$) csúcsok félértékszélessége monoton csökkent, vagyis magasabb hőmérsékletű redukció fémesebb ródiumba állapottal eredményezett, ahogyan

az várható is volt. Hasonló jellegzetességeket figyeltek meg különféle hordozós Rh-on [8] vagy miután fémródiум felületére TiO_x -ot vittek fel [9].

Mason gondolatmenetét [10] követve mondhatjuk, hogy a nagyobb kötési energia a kisebb részecskeméret következménye.



11. ábra: A különböző hőmérsékleten redukált 1 % Rh/ TiO_2 katalizátor Rh(3d) XP spektrumai. Az inzert az oxidált minta összetevőire bontott spektrumát mutatja.

A diszperz rendszerben kevesebb a szomszédos atomok száma, mint a tömbi fázisban, ezért az árnyékoló elektronok száma is kevesebb. Ennek következtében a törzselektron héjon keletkezett lyuk árnyékolása kevésbé hatékony, vagyis az adott elektronpálya kötési energiája nagyobbak adódik.

Ami a TiO_2 hordozót illeti, a Ti(2p) spektrumokban semmiféle jellegzetes vagy jelentős változást nem tudtunk kimutatni. A különböző hőmérsékleten redukált

1 tömeg% Rh/TiO₂ katalizátorokon a Ti(2p_{3/2}) pálya kötési energiája 458,95-459,15 eV között véletlenszerűen változott. A csúcsok félértékszélessége is gyakorlatilag változatlan maradt (1,47-1,50 eV). A katalizátorok diszperzitása a növekvő redukciós hőmérséklettel csökkent. 473, 573 illetve 673 K-es redukció után 56, 49 illetve 41 %-ot mértünk. Ezek a változások az XP spektrumokon is tükröződnek: a Rh(3d) csúcs alatti terület a redukciós hőmérséklet emelkedésével csökken.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy az XP mérések alapján a 473 K-en fél óráig oxidált Rh/TiO₂ katalizátor Rh(3d) spektruma kétféle Rh állapot jelenlétét mutatta. Az egyre növekvő hőmérsékletű redukciók során a csúcsmaximum kisebb energiák felé tolódott el, azonban nem érte el a fémes ródiumra jellemző értéket. A Rh(3d) csúcs alatti terület csökkenése az emelkedő redukciós hőmérséklettel a fém diszperzitásának csökkenésére utal.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *J. Mol. Catal.* **8** (1980) 471.
- [2] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **162** (1996) 54.
- [3] M. A. Henderson, S. T. Worley, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1417.
- [4] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.* **68** (1981) 371.
- [5] B. A. Sexton, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **46** (1977) 167.
- [6] S. Ichikawa, *J. Mol. Catal.* **53** (1989) 53.
- [7] T. Inoue, T. Iizuka, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **46** (1989) 1.
- [8] M. Kawai, M. Uda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1654.
- [9] M. E. Levin, M. Salmeron, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **195** (1988) 429.
- [10] M. G. Mason, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 429.

Az oktaéderes koordinációjú alumínium(III)ion helyettesítése vas(III)ionokkal Keggin-ion sókban

Mindinkább az érdeklődés középpontjába kerül az olyan porózus anyagok előállítása, amelyekben a pórusméret a molekulaméretekkel összemérhető. A kitámasztott agyagásványok az ilyen típusú anyagok legígéretesebb képviselői közé tartoznak. Ezekben polioxo-metallátionok ékelődnek a szmektit rétegek közé. Leggyakrabban Keggin-szerkezetű, alumíniumot tartalmazó polihidroxi-csoportok az interkalátumok. Az ilyen ionok összetétele a $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ képlettel adható meg: 12 oktaéderes koordinációjú alumíniumion közrefogja a 13. tetraéderes koordinációjú alumínium(III)iont [1]. Az irodalomban beszámolnak arról, hogy mind a tetraéderes, mind az oktaéderes alumínium helyettesíthető Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , Re^{3+} , La^{3+} , Ge^{4+} és Mg^{2+} -ionokkal, bár a helyettesítés megtörténteire vonatkozó bizonyítékok nem egyértelműek. A többkomponensű fénoxid oszlopok kialakulásáról azonban megegyeznek a vélemények [2,3].

A vita onnan ered, hogy általában az oszlopos agyagásványt vizsgálják a Keggin-ion sók vagy oldatok helyett. Az előállítási folyamatot végiggondolva megállapíthatjuk, hogy a Keggin-ion szerkezet az agyag szuszpenzióban, illetve a polihidroxi-metallát oldatban, esetleg a minta szobahőmérsékleten történő szárítása után ismerhető fel utoljára. A magasabb hőmérsékletű kiégetés során – mely az oszlopok rögzítését szolgálja – fém-oxidok képződnek, és a Keggin-szerkezet többé már nem felismerhető.

A Keggin-ion tetraéderes pozíciójába Ge^{4+} beépülését Bertram és társai közölték [4]. A Keggin-ion tetraéderes pozíciójában levő alumínium(III)ion helyettesítését infravörös spektroszkópiai utalások nyomán [5] Parker és társai [6] ^{71}Ga NMR és röntgendiffrakció módszerével bizonyították. Más fémionok beépülésére nincs egyértelmű bizonyíték.

Ami a vasat illeti, kétféle nézettel találkozhatunk: a kutatók egyik csoportja úgy véli, hogy a vas izomorf módon beépíthető a Keggin-ion tetraéderes és oktaéderes pozíciójába egyaránt, és a vegyes fém-oxid oszlopok ténylegesen így képződnek [7-14]. Mások szerint a vas beépülése csak az oktaéderes pozícióba lehetséges, a tetraéderesbe nem, de a vegyes fém-oxid oszlopok létrejötte nem kizárható [15-17].

XPS kísérleteinkkel e vita eldöntéséhez szándékoztunk adatokat nyerni.

Kísérleti rész

A Keggin-ionok előállítása $0,25 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú AlCl_3 oldat parciális hidrolízisével történt. Az AlCl_3 oldat hidrolíziséhez 1 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH -ot használtunk az $\text{OH}:\text{Al} = 2$ arány eléréséig. Az oldatokat 333 K -en egy éjszakán át öregítettük. Keggin-ion só előállításához fölös nátrium-szulfát oldatot adtunk a Keggin-ion oldathoz. Egy hét elteltével a kristályokat elválasztottuk, enyhén savas oldattal öblítettük, szárítottuk és tároltuk. Az ily módon előállított minta jele Al_{13} .

Ugyanezt az eljárást megismételtük $0,25 \text{ mol/dm}^3$ FeCl_3 oldatból kiindulva. Ebben az esetben a részleges hidrolízis után csapadék képződött (kristályosodást a Na_2SO_4 oldat hozzáadása után sem tapasztaltunk). A csapadékot leszűrtük, desztillált vízzel mostuk, és szobahőmérsékleten szárítottuk. Ennek a mintának a jele Fe_{13} .

A minták harmadik csoportjának előállításához olyan oldatokat használtunk, amelyek mind AlCl_3 -ot, mind FeCl_3 -ot tartalmaztak. A $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+}$ arány $0,5 : 12,5$, $1 : 12$ és $4 : 9$ voltak. Az előállítás lépései megegyeztek az Al_{13} Keggin-ion só előállításának lépéseivel. Az így előállított minták jele $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{12,5}$, $\text{Fe}_1\text{Al}_{12}$ és Fe_4Al_9 .

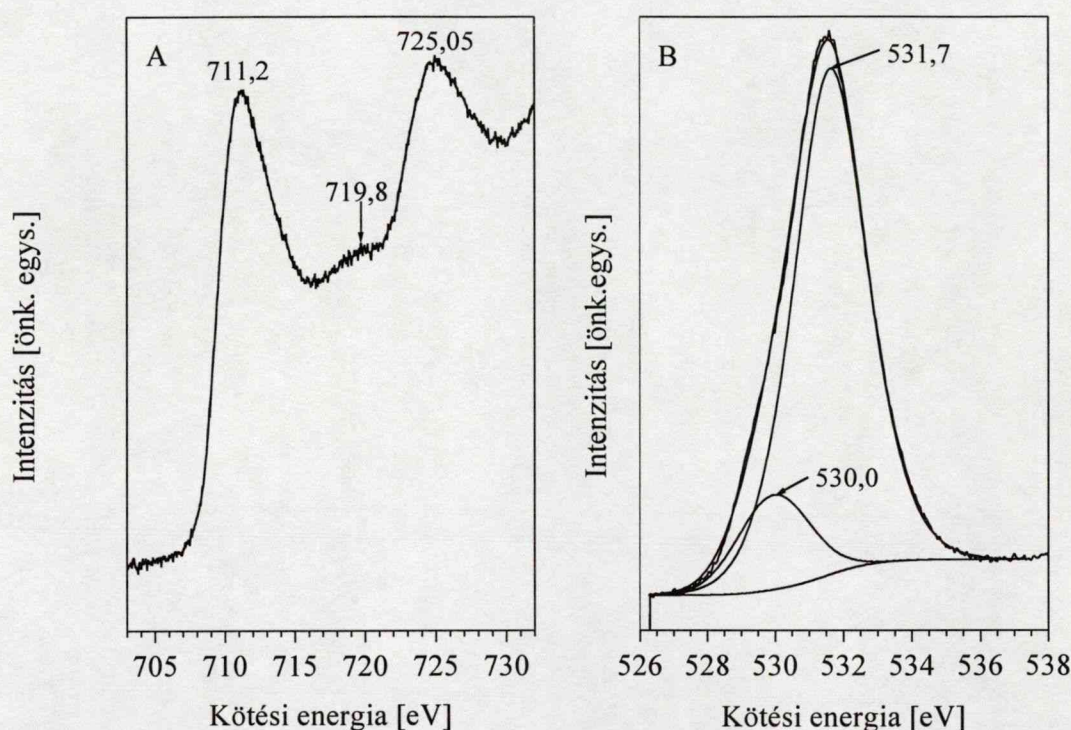
A mintákból préselt $\sim 1 \text{ cm}$ átmérőjű tablettákat további kezelés nélkül használtuk XP vizsgálatok céljára. A kötési energiákat a $\text{C}(1s) = 285,1 \text{ eV}$ értékhez viszonyítottuk.

Kísérleti eredmények

Elsőként meghatároztuk az $\text{Al}(2p)$ és az $\text{O}(1s)$ pályák kötési energiáját az Al_{13} mintában. Az $\text{Al}(2p)$ spektrum egyetlen $74,95 \text{ eV}$ energiájú csúcsból állt. XP spektroszkópiával a tetraéderes és az oktaéderes pozícióban lévő alumíniumot nem lehet megkülönböztetni. Az $\text{O}(1s)$ pálya spektruma egyetlen szimmetrikus csúcs volt, $532,15 \text{ eV}$ kötési energiával. Ez az érték $0,5 \text{ eV}$ -tal nagyobb, mint a tiszta Al_2O_3 -ra vonatkozó [18], és $1,1 \text{ eV}$ -tal kisebb, mint az $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ban mérhető [19].

A Fe_{13} minta XP spektrumán a $\text{Fe}(2p_{1/2})$ pálya kötési energiája $725,05$, a $\text{Fe}(2p_{3/2})$ pályáé pedig $711,2 \text{ eV}$ volt. A csúcsok energiái és energiakülönbsége egyaránt utalhat $\text{FeO}(\text{OH})$ -ra vagy Fe_2O_3 -ra [20-22]. A 12.A ábrán $719,8 \text{ eV}$ -nál széles gerjesztéses (shake-up) szatellit látható, amely $\text{Fe}(\text{III})$ ionra utal. A kérdést eldöntendő felvettük a Fe_{13} minta $\text{O}(1s)$ spektrumát is. A fotoemissziós csúcs maximuma $531,5 \text{ eV}$. Ez az érték $1,2 \text{ eV}$ -tal nagyobb, mint a Fe_2O_3 -ra vagy Fe_xO -ra jellemző kötési energia

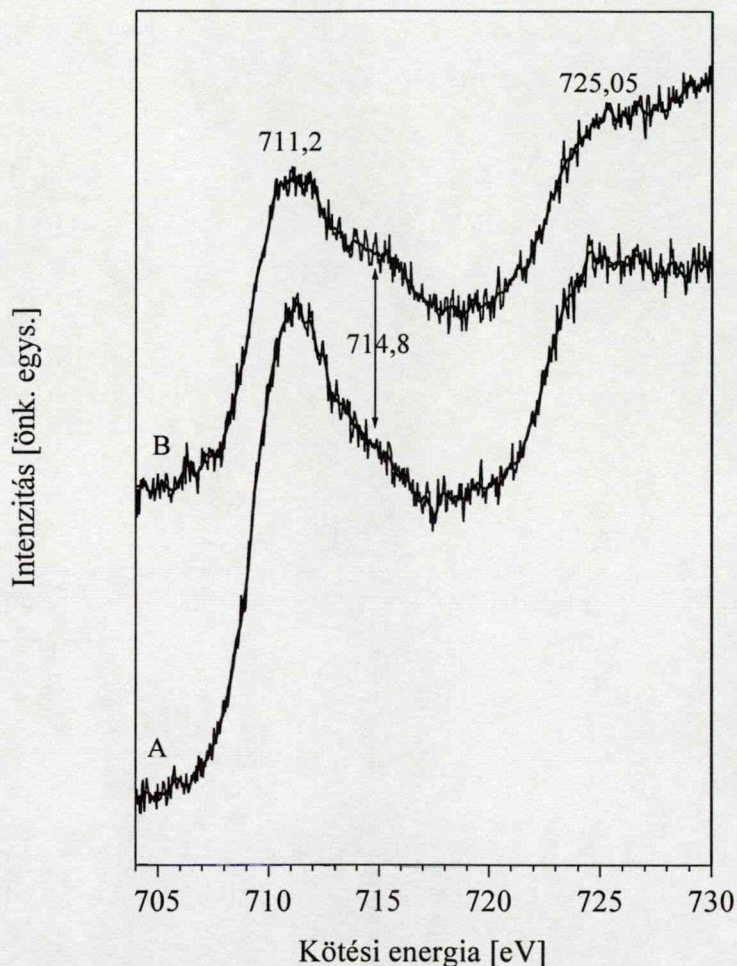
[22]. A csúcs felbontható két olyan összetevőre, melyek kötési energiája 530,0 illetve 531,7 eV (12.B ábra). Allen és munkatársai [20] a FeO(OH)-ban széles, 531,0 eV kötési energiájú O(1s) csúcsot figyeltek meg. Brundle és munkatársai monokromatikus Al K α gerjesztő sugárzás alkalmazásával különféle vas-oxidok és -hidroxidok nagyfelbontású spektrumait mérték meg [21]. A FeO(OH)-ra két jól elkülöníthető – 530,3 és 531,5 eV helyzetű – O(1s) csúcsot kaptak. Mindezeket összevetve arra a következtetésre juthatunk, hogy a Fe₁₃ minta inkább FeO(OH)-ot, mint tiszta vas-oxidot tartalmaz.



12. ábra: A Fe₁₃ minta jellegzetes XP spektrumai. (A) Fe(2p) (B) O(1s)

A továbbiakban tanulmányoztuk a vas(III)ion beépülését az Al₁₃ Keggin-ionba. A Fe_{0,5}Al_{12,5} mintában a Fe(2p_{3/2}) pálya kötési energiája a FeO(OH)-hoz hasonlóan 711,2 eV volt, ráadásként azonban a csúcs nagy kötési energiájú oldalán egy 714,8 eV kötési energiájú váll jelent meg (13. ábra). A csúcspont felbontás eredményeként a fenti két csúcs intenzitásaránya 5,28-nak adódott. A vastartalom növekedésekor a nagyenergiájú csúcs intenzitása is megnőtt (13. ábra). A Fe₄Al₉ mintában a két csúcs intenzitásának arányára 2,85-öt kaptunk. Ezekkel a változásokkal egyidejűleg természetesen a Fe(2p_{1/2}) tartomány is módosult. Az Al(2p) csúcs a vas-csúcs megjelenése után sem változott, ahogy az Al₁₃ mintán felvett O(1s) csúcs sem változott a vas megjelenésével. Singh és

Kodama megfigyelték [22], hogy savas közegben alumíniumionok jelenlétében vas-oxihidroxid kristályok képződnek. Kloridos oldatból β -FeOOH, míg vas-nitrát sókból kiindulva γ -FeOOH képződött. Mössbauer-spektroszkópiával Bakas és társai egyértelműen kimutatták [23] γ -FeOOH keletkezését kitámasztott agyagásványban. Vizsgálataikat a minta hőkezelése előtt végezték, tehát akkor, amikor a szerkezeti egységek még felismerhetők voltak.



13. ábra A Fe(2p) pálya röntgen fotoelektron spektruma a $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{12,5}$ (A) és a Fe_4Al (B) mintában.

A Mössbauer-paraméterek alapján arra következtettek, hogy a γ -FeOOH erősen torzult oktaéderes környezetben van. A torzult oktaéderes környezet kialakulása az alumínium vassal történt helyettesítésének, és/vagy a vas-oxihidroxid részecskék kis méretének tudható be. A vas- és alumíniumiont különböző arányban tartalmazó oldatokból készült Keggin-ion sók kémia analízise szerint a sókban a vaskoncentráció

legalább egy nagyságrenddel kisebb, mint ami a kiindulási oldatok vaskoncentrációja alapján várható.

A fentiekből az következik, hogy a Keggin-ion sókban a vas mennyisége nagyon kevés kell legyen, már amennyiben egyáltalán különbözik zérustól. Ezért a tetraéderes pozícióban levő alumínium(III) izomorf helyettesíthetőségét ki kell zárunk a valós lehetőségek közül. Az oktaéderes pozícióban lévő ion helyettesítésének valószínűsége szintén kicsi, ám a folyamat lejátszódása mégsem zárható ki.

A 714,8 eV kötési energiájú csúcs megjelenése a röntgen fotoelektron-spektrumon egyedi eset. Emlékeztetőül: ez a kötési energia több mint 3 eV-tal nagyobb, mint a Fe_{13} minta $\text{Fe}(2p_{3/2})$ csúcsának kötési energiája. Ennek az új spektrális jellemzőnek a megjelenése arra utal, hogy a vas kémiai környezete megváltozott. Látszólag egyszerű lenne ezt a csúcsot valamilyen – a beépülés közben képződött – Fe_xO csoportnak tulajdonítani. Az ilyen molekulák XP spektrumában a vas(II)iontól eredő 715 eV energiájú széles gerjesztéses (shake-up) szatellit csúcs figyelhető meg [24]. Ez a magyarázat azonban elégtelen, mivel a vasionok beépülése után a $\text{Fe}(2p_{3/2})$ és $\text{Fe}(2p_{1/2})$ csúcsok kötési energiája változatlanul a Fe(III) ionra jellemző 711,2 és 725,05 eV maradt. A vas(II)ionok esetén a $2p_{3/2}$ pálya kötési energiája 710 eV alatt van [21,25]. Ebben a tartományban nem láttunk emissziót.

Jóllehet XP spektrumuk alapján a tetraéderesen és oktaéderesen koordinált vas(III)ionok a tiszta vas-oxidokban alig megkülönböztethetők [21], úgy véljük, hogy a vaskationok bizonyos része beépült a Keggin-ionok oktaéderes pozíciójába, amelyben az oxigén koordináció a legnagyobb. Ennek a magas koordinációjú csoportnak a létrejötte mutatkozik meg a spektrumon a 714,8 eV kötési energiájú fotoemissziós csúcs megjelenésével. A csúcs intenzitása a minta vastartalmának növelésével nő. Továbbra is nyitott kérdés, hogy ez a jel ténylegesen egy $\text{Fe}(2p_{3/2})$ pályától ered, vagy pedig a fölös számú oxigén atom által indukált shake-up szatellit. Novakov és Prins szerint [26] a fölös oxigén nagyban növeli a shake-up folyamat (például a $d^8 \rightarrow d^{8*}$ átmenet) valószínűségét.

Irodalomjegyzék

- [1] J. F. Keggin, *Nature (London)* **131** (1933) 908.
- [2] I. Pálkó, A. Molnár, J. B. Nagy, J.-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, I. Kiricsi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1591.
- [3] C. Flego, L. Galasso, R. Millini, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: General* **168** (1988) 323.
- [4] R. Bertram, S. Schönherr, H. Götz, *Z. Chem.* **24** (1984) 225.
- [5] S. M. Bradely, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 2407.
- [6] Jr. O. W. Parker, R. Millini, I. Kiricsi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 571.
- [7] D. E. W. Vaughan, *US Pat.* 4 666 877 (1987).
- [8] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi, *Microporous Mater.* **6** (1996) 55.
- [9] N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, A. Kostapapas, K. Carrado, S. L. Suib, *Appl. Catal.* **39** (1988) 61.
- [10] D. Zao, G. Wang, Y. Yang, X. Gou, Q. Wang and J. Ren, *Clays Clay Miner.* **41** (1993) 317.
- [11] F. Bergaya, N. Hassoun, L. Gatinéau, J. Barrault, *Preparation of Catalysts V*, szerkesztők G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, 1991., 329. oldal.
- [12] F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gatinéau, *Clay Miner.* **28** (1993) 109.
- [13] A. Kostapapas, S. L. Suib, R. W. Coughlin, M. L. Occelli, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, szerkesztők P. A. Jacobs és R. A. van Santen, Elsevier, Amsterdam, 1989., 399. oldal.
- [14] K. A. Carrado, A. Kostapapas, S. L. Suib, R. W. Coughlin, *Solid State Ionics*, **22** (1986) 117.
- [15] R. Szostak, C. Ingram, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94** (1995) 13.
- [16] I. Pálkó, K. Lázár, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* **410-411** (1997) 547.
- [17] I. Kiricsi, Á. Molnár, I. Pálkó, Á. Fudala, J. B. Nagy, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 793.
- [18] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, 1992.
- [19] J. C. Fuggle, L. M. Watson, D. J. Fabian, S. Affrosman, *J. Phys. F* **5** (1975) 375.
- [20] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 1525.

- [21] C. R. Brundle, T. J. Chuang, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **68** (1977) 459.
- [22] S. S. Singh, H. Kodama, *Clays Clay Miner.* **42** (1994) 606.
- [23] T. Bakas, A. Moukarika, V. Papaefthymiou, A. Ladavos, *Clays Clay Miner.* **42** (1994) 634.
- [24] K. Wandelt, *Surf. Sci. Rep.* **2** (1982) 1.
- [25] C. S. Kurila, J. B. Butt, P. C. Stair, *Appl. Surf.Sci.* **32** (1988) 99.
- [26] T. Novakov, R. Prins, *Electron Spectroscopy*, szerkesztő D. A. Shirley, North-Holland, Amsterdam. 1972. 821. oldal.

Hordozós Mo alapú katalizátorok; a Mo₂C kialakulása

Napjainkban a katalízis- és környezetvédelmi kutatások egyik fő iránya a természetben nagy mennyiségben előforduló metán és szén-dioxid átalakítása más, technológiailag értékesebb – nagyobb szénatomszámú, illetve aromás – vegyületekké. Platina fémeken nem-oxidatív körülmények között könnyedén végbemegy a metán dehidrogéneződése, hidrogén és felületi szén mellett kevés etán is keletkezik [1-9]. A leginkább reaktív szénforma hidrogénezése során többféle nagyobb szénatomszámú szénhidrogén, sőt benzol is keletkezik [1-11]. A C₂ vegyületek képződését segítette, ha például Rh/SiO₂ katalizátort rézzel adalékoltak [10]. Lehetséges magyarázat, hogy a CH_x csoportok a ródiumról a rézre vándorolnak, ahol a fragmentumok kapcsolódása könnyebben végbemegy.

A hordozott Pt-fémek helyettesítésére – elsősorban anyagi okok miatt – olcsóbb katalizátorok alkalmazására is történtek kísérletek.

A benzol-szelektivitás szempontjából a MoO₃/ZSM-5 katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak: úgy tűnik, hogy a metán közvetlenül aromás termékekké konvertálható. Wang és társai 7,2 %-os metán konverzió mellett 100 % benzol szelektivitást észleltek, ám a számítás részleteit nem közölték. Feltételezésük szerint a metán a MoO₃-on történő polarizálódással aktiválódik, és a polarizált $H-CH_3^+$ molekula a H-ZSM-5 zeolit Brønsted savas helyein lép reakcióba [11,12]. Különböző oxid hordozós (SiO₂, Al₂O₃, ZSM-5, TiO₂, MgO) MoO₃ katalizátorokon a metán átalakulását nem-oxidatív körülmények között vizsgálva megfigyelték [13], hogy a termékképződést minden esetben egy rövidebb-hosszabb, hőmérséklettől is függő indukciós periódus előzi meg. Ezen idő alatt a konverzió mindössze 0,1-0,6 % volt.

Felmerül a kérdés, mi történik a katalizátorral ezen indukciós periódus alatt? Erre a kérdésre igyekeztünk választ adni az XP spektroszkópia módszerével.

Kísérleti rész

A hordozóként használt H-ZSM-5 zeolitot a Na-ZSM-5 (Si/Al = 55) ammónium-nitrát (1 M) vizes oldatával végrehajtott ioncseréjével állítottuk elő. A kapott anyagot levegőn kiégettük (863 K, 5 óra). A MoO₃/ZSM-5 katalizátor

előállításához a H-ZSM-5 zeolit hordozót ammónium-molibdát lúgos oldatával impregnáltuk. A névleges MoO_3 tartalom 2 tömeg% volt. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk, majd levegőn hőkezeltük (873 K, 5 h). A katalitikus mérések előtt a mintákat oxigénáramban 973 K-en kiégettük, majd 15 percig argonnal öblítettük.

A MoO_2 az Aldrich cég terméke volt. Más esetben a MoO_2 -ot MoO_3 (Aldrich) derivatográfban 813 K-en történő redukciójával állítottuk elő. A hordozós MoO_2 -ot 2 tömeg% MoO_3 /ZSM-5 hőmérséklet programozott redukciójával kaptuk. A legmagasabb redukciós hőmérséklet 808 K volt.

A tiszta MoO_3 hidrogénnel 973 K-en könnyedén fémmolibdéné redukálható. A hordozós MoO_3 hasonló kezelése során a redukció Mo^{4+} -nál megáll [14,15]. Hordozós zérus oxidációs állapotú molibdént Burwell nyomán [14,15] ugyanazzal a módszerrel állítottunk elő, mint amit a $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ elkészítéséhez használtak: a H-ZSM-5 hordozót száraz argonáramban 1173 K-re történő fokozatos felfűtéssel dehidroxileztük, majd 423 K-en $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t párologtattunk rá. Argonáramban (423 – 573 K) a $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t $\text{Mo}(\text{CO})_x$ csoportokra bontottuk, majd a mintát 973 K-en hidrogénezttük.

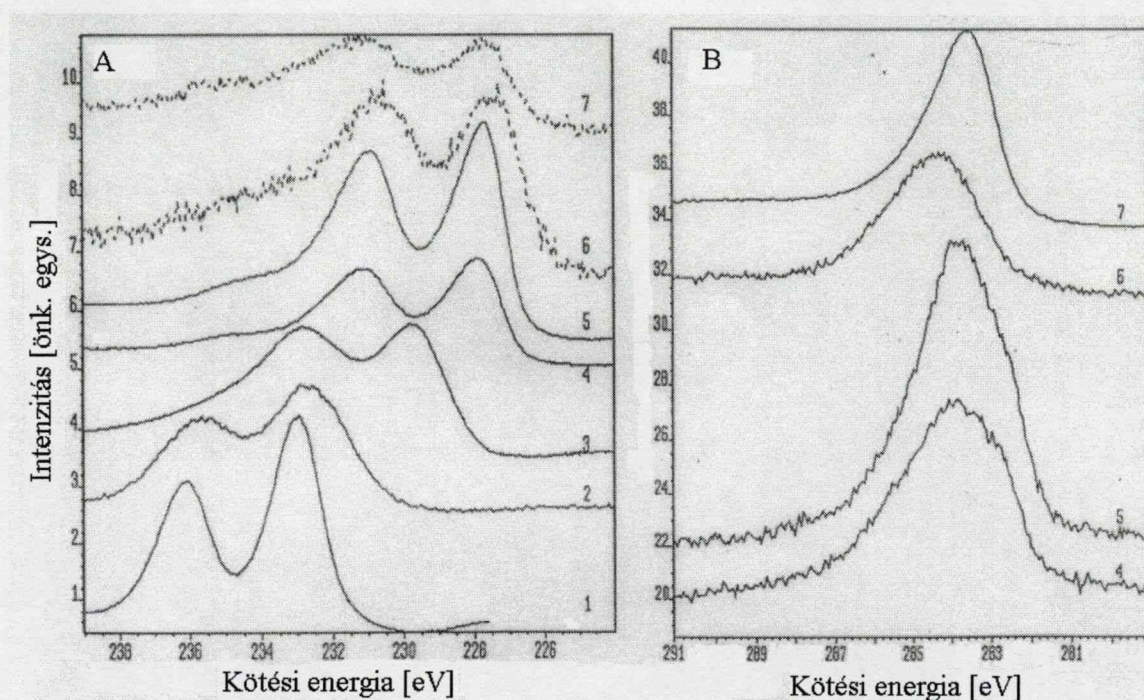
Hexagonális Mo_2C -ot Lee módszerével [16] állítottunk elő: körülbelül fél gramm MoO_3 -ot standard nyomáson 300 ml/perc áramlási sebességű, metánt és hidrogént 1:4 arányban tartalmazó gázkeverékben fűtöttünk egy kvarcreaktorban. A hőmérsékletet hirtelen 773 K-re emeltük, majd 30 K/óra sebességgel tovább fűtöttük 1023 K-re, és 3 óráig ezen az értéken tartottuk. Lee javaslatát követve a katalizátort 300 K-en levegővel deaktiváltuk. A köbös $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ katalizátort Mo_2N por karbidizálásával kaptuk [17]. A Mo_2N -et ammónia és MoO_3 hőmérséklet programozott redukciójával állítottuk elő [18].

Hordozós Mo_2C -ot többféleképpen is készítettünk. Az egyik módszer szerint H-ZSM-5 zeolitot háromszor desztillált vízben szuszpendáltunk, majd a fenti módon előállított Mo_2C -ot lassan, állandó keverés közben a ZSM-5 zagyhoz adtuk. A vizet állandó keverés mellett elpárologtattuk, majd a szilárd anyagot homogenizáltuk, kemencében 403 K-en szárítottuk, végül porrá őröltük. Mérésekhez a porból préselt tablettákat használtunk. Más esetekben a Mo_2C /ZSM-5 katalizátort MoO_3 /ZSM-5 karbidizálásával nyertük, hasonló módszerrel, mint amit a Mo_2C előállításakor követtünk. Zeolit hordozós molibdén-karbid $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /ZSM-5 dekarbonilezésével és 1:4 arányú CH_4/H_2 gázkeverékben történt karbidizálásával is létrehozható [18]. A Mo_2C tulajdonságainak részletes megismeréséhez Oyama és Haller összefoglaló műveire utalunk [19,20].

A felhasznált gázok (Linde) – az Ar és a H₂ kivételével – kereskedelmi tisztaságúak voltak. A hidrogént (99,95 %) oxigéncsapdával mentesítettük az oxigéntől. A többi szennyeződést 5A molekulaszűrővel távolítottuk el a folyékony nitrogén hőmérsékletén.

Kísérleti eredmények

Felvettük a különböző molibdén-oxid/hordozó katalizátorok spektrumát metán konverzió előtt, majd a reakció lejátszódása után is. Néhányat a 14. ábrán mutatunk be. Az oxidált, hordozó nélküli MoO₃ spektruma a jellegzetes Mo(3d) dublettet mutatja.



14. ábra: Molibdén-tartalmú katalizátorok XP spektruma a Mo(3d) (A) és a C(1s) tartományban (B): (1) MoO₃ (973 K-en 1 óráig oxidált), (2) 2 súly% MoO₃/ZSM-5 (973 K-en 1 óráig oxidált), (3) MoO₂ (Aldrich, Ar⁺-ionokkal 15 percig bombázott), (4) Mo₂C (Aldrich), (5) Mo₂C (Lee és társai módszerével készült [16]), (6) Mo₂C/ZSM-5 (a Mo₂C Mo(CO)₆-ból készült [18]), (7) 2 tömeg% MoO₃/ZSM-5 (973 K-en 2 óráig CH₄-nal kezelve). A (4-7) mintákat a fölős szén eltávolítása céljából 873 K-en 2 óráig H₂-nel kezeltük.

A Mo(3d_{3/2}) pálya kötési energiája 236,2 eV, míg a Mo(3d_{5/2}) pályáé 233,0 eV. Az O(1s) pálya kötési energiája 530,8 eV, ami az oxidokban található oxigén O(1s)

pályájára jellemző. Miután a MoO_3 -ot ZSM-5 hordozóra felvittük és levegőn 873 K-en kiégettük, a $\text{Mo}(3d)$ pályák kötési energiái kissé eltolódtak, 235,7 illetve 232,7 eV-ra. Miután ezt a mintát 973 K-en két óráig metánnal kezeltük, a $\text{Mo}(3d)$ dublett megfigyelt kötési energiái 231,2 és 227,9 eV voltak. Ezzel egyidejűleg intenzív $\text{C}(1s)$ csúcs jelent meg 283,8 eV-nál.

Minta	Kötési energia [eV]		
	$\text{Mo}(3d_{5/2})$	$\text{Mo}(3d_{3/2})$	$\text{C}(1s)$
MoO_3	233,0	236,2	
$\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$	232,7	235,7	
MoO_2	229,8	232,9	
Mo_2C (Aldrich)	228,0	231,1	283,85
Mo_2C^a	227,8	231,0	283,85
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}^b$	227,6	230,7	284,5
$\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}^c$	227,9	231,2	283,8

^a MoO_3 -ból ^b $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -ból ^c Metánnal kezelve 973 K-en 2 óráig

5. táblázat: Kötési energiák különböző molibdén-alapú katalizátorokban

Emlékeztetőül: A MoO_3 és a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ felületen a szén szennyeződéstől eredő $\text{C}(1s)$ csúcs nagyobb kötési energiánál, 284,9-285,1 eV-nál jelent meg. A MoO_2 esetében a $\text{Mo}(3d)$ csúcs-pár tagjainak kötési energiáját 232,9, illetve 229,8 eV-nál figyeltük meg. Ugyanebben a vegyületben az $\text{O}(1s)$ pálya kötési energiáját 529,8 eV-nál detektáltuk. Ezek az adatok jó egyezést mutatnak az irodalmi értékekkel. A $\text{MoO}_2/\text{ZSM-5}$ és $\text{Mo}^0/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a $\text{Mo}(3d)$ csúcs-pár kötési energiái 1 órás metán-kezelés után hasonlóak voltak, mint a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron mérték ugyanolyan kezelés után. A 14. ábrán összehasonlításul bemutatjuk a gyári (Aldrich) és a helyben előállított Mo_2C XP spektrumait is. A $\text{Mo}(3d_{5/2})$ pálya kötési energiáját 228,0 eV-nak (Aldrich), illetve 227,6-227,8 eV-nak mértük. A metán átalakításában használt $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron 227,9 eV-ot kaptunk. Ezek az értékek némileg kisebbek, mint a korábban más módszerekkel előállított molibdén-karbidokra vonatkozóak (229,0 eV [21] és 228,1-228,3 eV [22]), de jól egyeznek a Wang és társai által közölttel (227,8 eV) [11,12], amelyet a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron a metán benzollá való átalakítása közben keletkezett Mo_2C -on mérték.

A C(1s) csúcsok félértékszélessége viszonylag nagy volt (2,4 - 3,4 eV). Ez azt jelenti, hogy egyidejűleg többfajta, különböző kötési energiájú szén létezik a felületen. Bonzel és Krebs munkája nyomán tudjuk [23], hogy háromféle szerkezetű szén különböztethető meg: karbidos (283,3 eV), polimeres (~284,5 eV) és amorf vagy grafitos (285,0 eV).

Az általunk a Mo₂C-on mért 283,8 eV-os C(1s) kötési energia közel áll a Mo₂C-beli C(1s) pályának tulajdonított értékhez. Néhány molibdén-tartalmú katalizátorra vonatkozó kötési energia értéket az 5. táblázatban gyűjtöttünk össze.

A ZSM-5 hordozós MoO_x katalizátorok vizsgálata tehát világosan megmutatta, hogy a metán nemcsak redukálja az oxidokat 973 K-en, hanem a felület közeli MoO_x rétegek valamiféle molibdén-karbiddá alakulnak. Ugyanez igaz arra az esetre is, amikor a kiinduló anyag Mo⁰/ZSM-5 volt. A Mo(3d) és a C(1s) pályák kötési energiái jó egyezést mutatnak mind a kereskedelmi, mind a házilag előállított Mo₂C-ban mértekkel. Az egyezés kevéssé meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a Mo₂C előállítási körülményei nagyban hasonlítanak a metán konverziójakor alkalmazott körülményekhez. Következésképpen megállapíthatjuk, hogy a zeolit hordozós molibdén-oxidok és a metán erős kölcsönhatását követően a termékeloszlás drámai megváltozása a Mo₂C kialakulásával magyarázható. Eredményeinket azóta többen is megerősítették [24-36].

Irodalomjegyzék

- [1] R. A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.* **7** (1990) 1.
- [2] T. Koerts, R. A. van Santen, „*Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis (Budapest, 1992.)*” szerkesztők Gucci László, Solymosi Frigyes, Tétényi Pál, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993.
- [3] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R. A. van Santen, *J. Catal.* **138** (1992) 101.
- [4] M. Belgued, P. Pareja and H. Amariglio, *Nature*, **352** (1991) 789.
- [5] F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.* **11** (1991) 149.
- [6] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **16** (1992) 399.
- [7] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **141** (1993) 287.
- [8] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, A. Felvégi, *J. Catal.* **147** (1994) 272.
- [9] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Today* **21** (1994) 561.
- [10] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **34** (1995) 343.

- [11] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **21** (1993) 35.
- [12] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **30** (1995) 135.
- [13] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.* **32** (1995) 43.
- [14] R. L. Burwell, A. Brenner, *J. Mol. Catal.* **1** (1975/76) 77.
- [15] R. G. Bowman, R. L. Burwell, *J. Catal.* **63** (1980) 463.
- [16] J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **106** (1987) 125.
- [17] J. S. Lee, S. Locatelli, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **125** (1990) 157.
- [18] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 348.
- [19] S. T. Oyama, G. L. Haller, „*Catalysis, Specialist Periodical Reports*”, szerkesztők G. C. Bond, G. Webb, 5. kötet 333. oldal, The Chemical Society, London, 1981.
- [20] S. T. Oyama, *Catal. Today*, **15** (1992) 179.
- [21] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. M. Hardy, L. Gengembre, G. Leclercq, *J. Catal.* **117** (1989) 371.
- [22] M. J. Ledoux, C. P. Huu, J. Guille, H. Dunlop, *J. Catal.* **134** (1992) 383.
- [23] H. P. Bonzel, H. J. Krebs, *Surf. Sci.* **91** (1980) 499.
- [24] D. J. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **169** (1997) 347.
- [25] B. M. Weckhuysen, D. J. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Edit.* **36** (21) (1997) 2374.
- [26] S. T. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* **15** (1997) 1455.
- [27] Y. D. Liu, J. Lin, K. L. Tan, *Catal. Lett.* **50** (1998) 165.
- [28] J. L. Zeng, Z. T. Xiong, H. B. Zhang, G. D. Lin, K. R. Tsai, *Catal. Lett.* **53** (1998) 119.
- [29] Z. J. Wang, C. H. Rochester, J. A. Anderson, *J. Catal.* **184** (1999) 213.
- [30] J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** 3860.
- [31] Y. D. Xu, L. W. Lin, *Appl. Catal. A: General*, **188** (1999) 53.
- [32] D. Ma, Y. Y. Shu, X. H. Bao, Y. D. Xu, *J. Catal.* **189** (2000) 314.
- [33] Y. H. Kim, R. W. Borry, E. Iglesia, *Micropor. Mesopor. Mat.* **35** (2000) 495.
- [34] W. P. Ding, S. Z. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 506.
- [35] L. J. Men, L. Zhang, Y. Xie, Z. M. Liu, J. L. Bai, G. H. Sha, J. C. Xie, *Chem. Commun.* **18** (2001) 1750.
- [36] Y. Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* **206** (2002) 134.

Katalizátorok felületi változásainak XP spektrometriai jellemzése adszorpció illetve katalitikus reakció során

Hordozós Mo₂C kölcsönhatása CO₂-dal különböző hőmérsékleten.

A Mo₂C sok szempontból egyedülálló katalitikus tulajdonságokat mutat. A Mo₂C ugyancsak jó katalizátora a CO₂ szénhidrogénekké történő hidrogénezésének és a szintézisgázt termelő CH₄+CO₂ reakciónak [1,2]. A CO₂ fenti folyamatokban betöltött szerepének tisztázására a CO₂ és a Mo(100) egykristály felületen kialakított Mo₂C réteg kölcsönhatását ultravákuum körülmények között is vizsgáltuk [3,4]. A CO₂ gyengén és reverzibilisen kötődött a Mo₂C/Mo(100) felületre 100-200 K között. A felület káliummal történő adalékolása azonban drámaian megváltoztatta a Mo₂C reaktivitását a szén-dioxid irányában. A program részeként tanulmányoztuk a nagy fajlagos felületű ZSM-5 és SiO₂ hordozóra felvitt Mo₂C kölcsönhatását és reakcióját CO₂-dal az említett katalitikus reakciók hőmérséklet-tartományában.

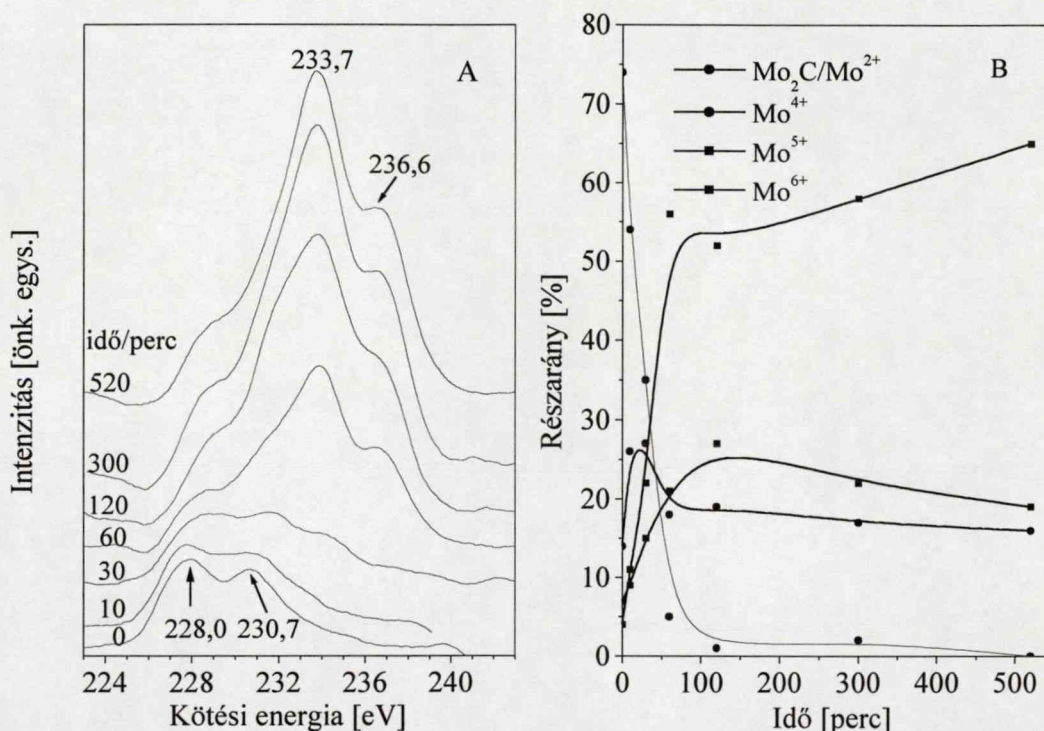
Kísérleti rész

A minták előkezelését és a kémiai reakciókat az UHV rendszerhez kapcsolódó előkezelő kamrában végeztük. A külön készülékben előállított hordozós Mo₂C mintákat az XPS berendezés előkezelő kamrájában 873 K-en 2 óráig tiszta hidrogénben reagáltattuk a fölös szén eltávolítása céljából. Ezután a szilárd (tablettázott) mintát 25 % CO₂ tartalmú áramló Ar+CO₂ gázkeverékben kezeltük a megadott hőmérsékleten. Időről-időre az előkezelő kamrából a gázokat evakuáltuk és a mintát az analízáló kamrába továbbítottuk. Az XPS méréseket a szokásos beállításokkal végeztük. A kötési energiákat a SiO₂ Si(2p) pálya kötési energiájához (103,4 eV) viszonyítottuk.

Kísérleti eredmények

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$

A 15.A. ábra a CO_2 -dal 873 K-en különböző ideig kezelt $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ Mo(3d) spektrumainak változását mutatja be. A kezdeti állapotban a Mo(3d) dublett kötési energiáit a Mo_2C -ra jellemző 228,0 és 230,7 eV-nak mértük. A spektrum alakja már 10 perces CO_2 -os kezelés után módosult, de a változások csak 30 perc után váltak szembetűnővé.

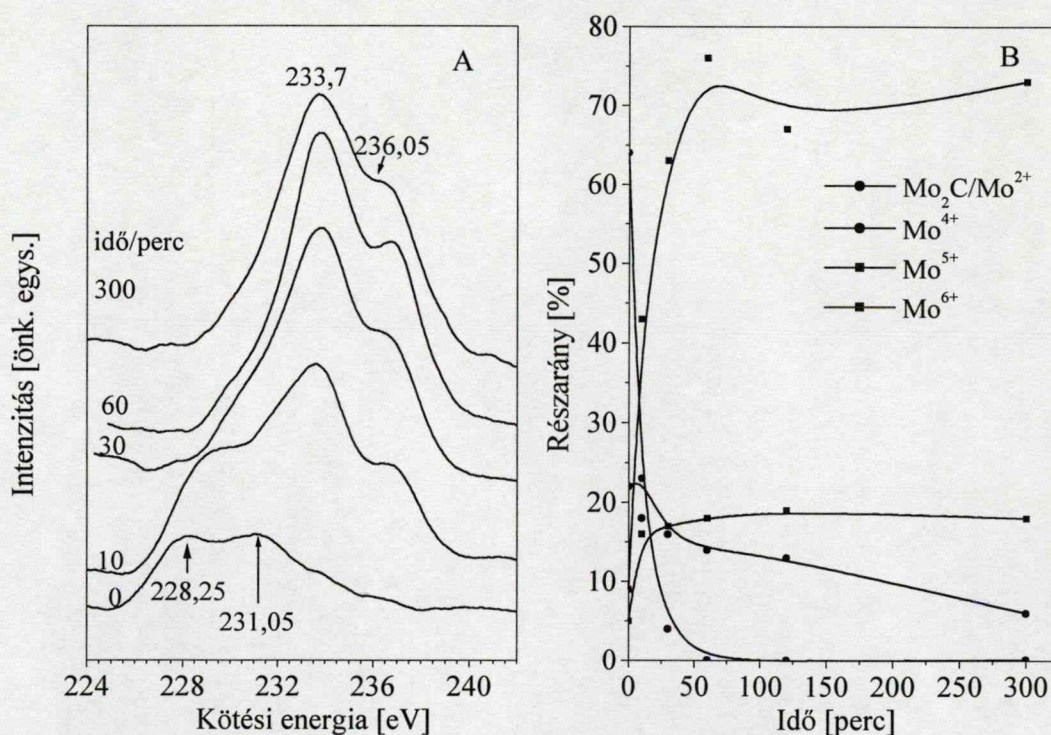


15. ábra: A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor Mo(3d) XP spektrumának (A) és a különböző oxidációs állapotú molibdénionok relatív csúcs alatti területeinek változása (B) az idő függvényében Ar + CO_2 (25%) áramló gázkeverékben 873 K-en.

A reakció előrehaladtával a Mo_2C -beli Mo(3d) csúcs (228,0 eV) válla redukálódott és a 230,7 eV-os csúcsot a kezelés idejének növelésével uralkodóvá váló – a $\text{Mo}(3d_{5/2})$ elektronpályától származó – 233,7 eV-os csúcs elfedi. A 233,7 eV maximális kötési energiájú jel nagyobb kötési energiák felé eső oldalán egy másik váll kezdett kialakulni 236,6 eV körül. Ez utóbbi – a $\text{Mo}^{6+}(3d_{3/2})$ pályától eredő jel – hosszabb reakcióidő után jól elkülönült. A spektrumsorozat másik jellegzetessége a $\text{Mo}^{6+}(3d)$ jelintenzitás

monoton növekedése a reakcióidővel. 520 perces kezelés után a csúcsmagasság mintegy tizenhét-szerese a CO₂ kezelést megelőzőének (15.B ábra). A reakcióidő növelésével megnőtt a felületen vagy felület közelében lévő Mo atomok száma: a C/Mo arány a kezdeti érték körülbelül negyedére csökkent a megfigyelt időtartam alatt.

A Mo(3d) spektrumot Mo₂C/Mo²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ és Mo⁶⁺ összetevőkre bontottuk. Bemenő paraméterekként az egyedi összetevők kötési energiáit – néhány tized eV bizonytalansággal –, a Mo(3d_{5/2}) – Mo(3d_{3/2}) energiakülönbségét (3,15 eV) és a két csúcs intenzitásarányát (3:2) adtuk meg. A csúcsok félértékszélességére előírtuk, hogy ez az érték minden egyes összetevőre megegyező legyen. A felbontás során Gauss-Lorenz függvényeket használtunk. Egy adott állapot illesztésének eredménye adta a bemenő paramétereket a sorozatban következő elem illesztéséhez.



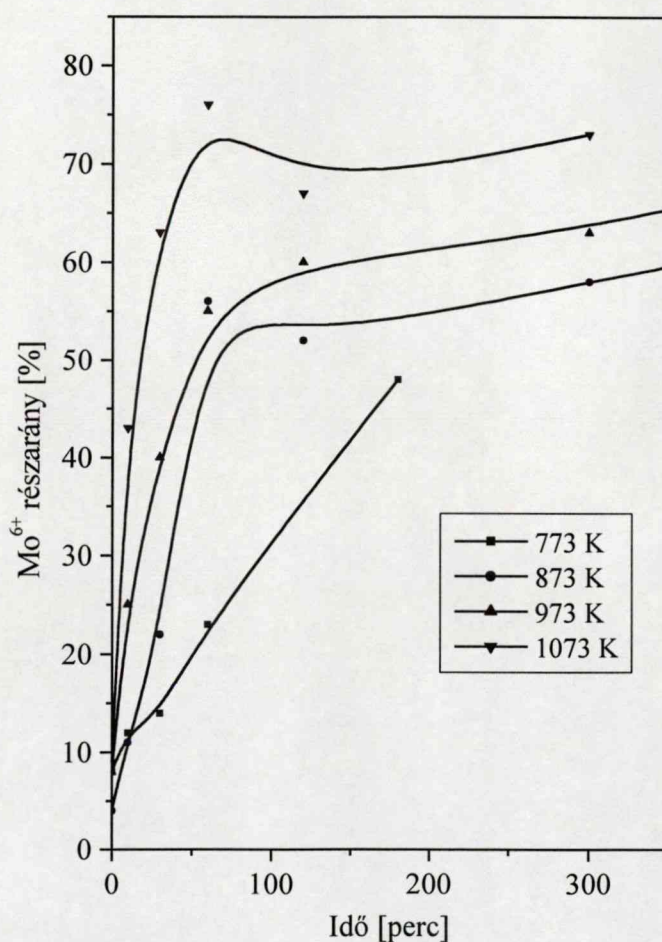
16. ábra: Az 1,4 % Mo₂C/SiO₂ katalizátor Mo(3d) XP spektrumának (A) és a különböző oxidációs állapotú molibdénionok relatív csúcs alatti területeinek változása (B) az idő függvényében Ar + CO₂ (25%) áramló gázkeverékben 1073 K-en.

A Mo(3d) pálya kötési energiáit a Mo₂C-ban illetve a Mo²⁺-ionban nem lehet megkülönböztetni, így ezeket közösen egy állapotnak vettük. Az ily módon kapott adatokból kiderül, hogy az előállítás során a MoO₃ nem alakult át teljesen Mo₂C-dá

(15.B ábra). A hidrogénes kezelés után a kiinduló minta megközelítő felületi összetétele: ~75 % $\text{Mo}_2\text{C}+\text{Mo}^{2+}$, ~14 % Mo^{4+} , ~7 % Mo^{5+} és 4 % Mo^{6+} .

A CO_2 -dal történt kezelés után a $\text{Mo}_2\text{C}+\text{Mo}^{2+}$ állapot részaránya meredeken csökken, míg a Mo^{6+} állapoté gyorsan nő. A kezdeti gyors változások után, a reakció körülbelül 100. percétől a felületi összetétel lassabban módosul. A vizsgált időtartam (520 perc) végére a $\text{Mo}_2\text{C}+\text{Mo}^{2+}$ állapot gyakorlatilag eltűnt. Ekkor a minta felületi összetétele ~65 % Mo^{6+} és 16-19 % Mo^{4+} és Mo^{5+} .

Hasonló viselkedést figyeltünk meg magasabb hőmérsékleteken is; ezekben az esetekben a Mo^{6+} (3d) csúcs intenzitása gyorsan nőtt a kezelési idő függvényében.



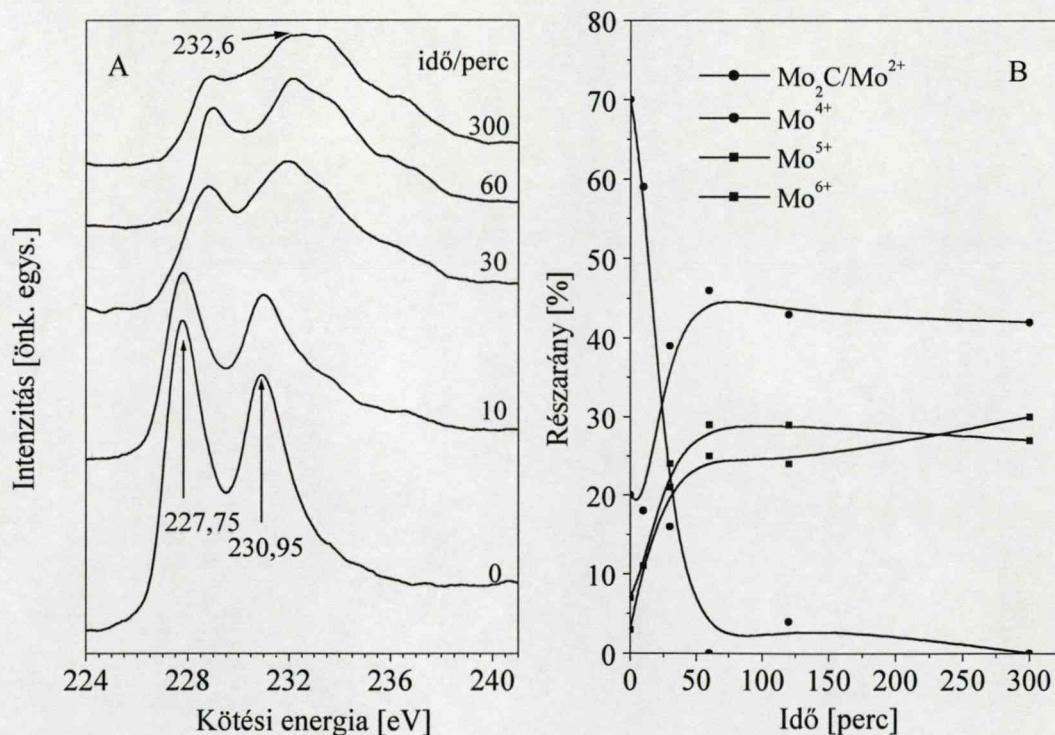
17. ábra: A Mo^{6+} oxidációs állapot részarányának változása az 1,4 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron $\text{Ar} + \text{CO}_2$ (25%) áramló gázkeverékben különböző hőmérsékleteken.

1073 K-en a Mo^{6+} (3d) csúcs kezdeti intenzitása már 10 perces CO_2 -os kezelés után három és félszeresére emelkedett, később gyakorlatilag ezen a szinten maradt. A CO_2 és a Mo_2C gyors reakcióját illusztrálja ezen a hőmérsékleten a 16.A ábra. A reakció első

10 perce után az összetett csúcs maximuma 233,7 eV-nál volt, és további mérési pontokban is állandó maradt. A ~228 eV-os, Mo_2C -beli $\text{Mo}(3d_{5/2})$ csúcs a reakció 30. perce után alig volt észrevehető. A végső összetétel (~0% $\text{Mo}_2\text{C} + \text{Mo}^{2+}$, ~13 % Mo^{4+} , ~17 % Mo^{5+} és ~70 % Mo^{6+}) gyakorlatilag a kezelés első órája után kialakult (16.B ábra). A 17. ábrán a Mo^{6+} állapot kialakulásának menetét ábrázoltuk $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron az általunk mért négy hőmérsékleten.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$

A zeolit hordozós mintákon a SiO_2 hordozós mintákétól eltérő új tulajdonság volt a kiinduló anyagon mért eleve nagy $\text{Mo}(3d)$ jelintenzitás, amely a magas hőmérsékletű reakciók alatt gyakorlatilag alig változott.

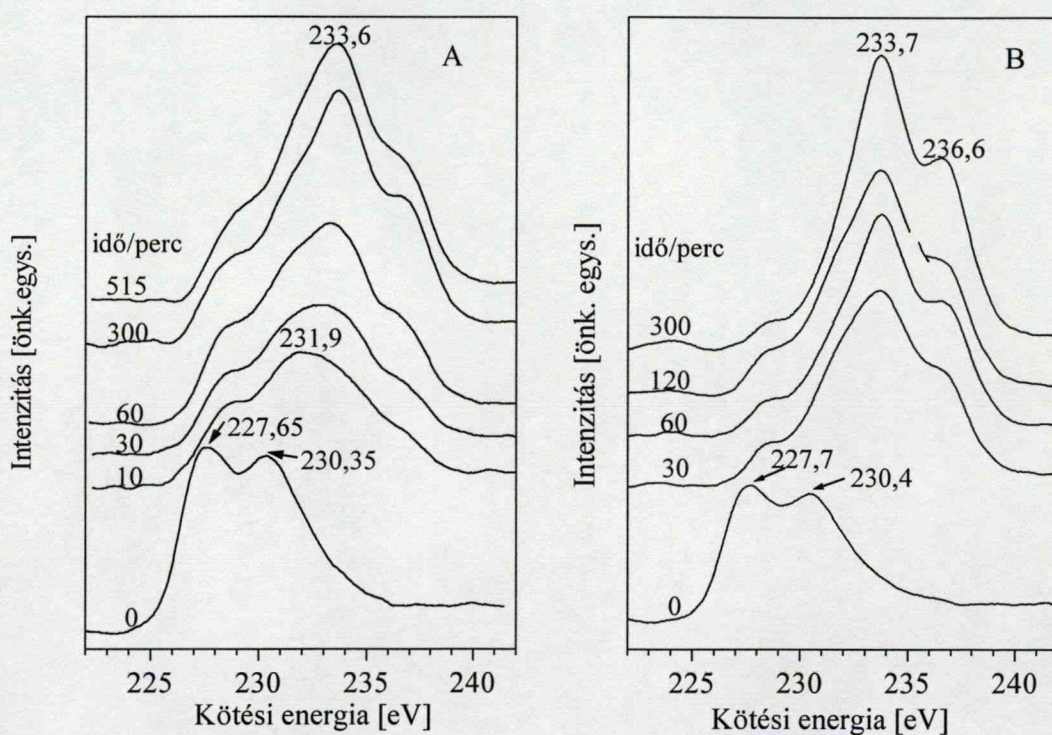


18. ábra: Az 1,4 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátor $\text{Mo}(3d)$ XP spektrumának (A) és a különböző oxidációs állapotú molibdénionok relatív csúcs alatti területeinek változása (B) az idő függvényében $\text{Ar} + \text{CO}_2$ (25%) áramló gázkeverékben 873 K-en.

A korábbi gondolatmenetünket követve, ez a jellegzetesség arra utal, hogy a molibdén-karbid a zeolit hordozón nagy diszperzitású. Ez indokolta, hogy a következő

méréssorozatokban a *pass energy*-t 20 eV-ra állítottuk, javítva ezzel a spektrumok felbontását.

A CO₂-dal nem kezelt minta Mo(3d) dublett kötési energiái 227,75 és 230,95 eV-nak adódtak (18.A ábra). A spektrumok dekonvolúciója alapján a kiinduló felületi összetétel a következő volt: Mo₂C+Mo²⁺ ~70 %; Mo⁴⁺ ~20 %; Mo⁵⁺ ~7 %; Mo⁶⁺ ~3 %. A CO₂-dal 873 K-en végzett kezelés hatására a megfigyelhető változások kb. 30 perc után kezdődtek el. Ezek a változások azonban nem voltak olyan drámaiak, mint amilyeneket a Mo₂C/SiO₂ katalizátoron láttunk (ld. 15.A ábra). A 18.B ábráról leolvashatóan a Mo₂C+Mo²⁺ állapot részaránya gyorsan 5 %-ra csökkent. A többi összetevő részaránya először nőtt, majd alig változott.



19. ábra: A Mo₂C/ZSM-5 katalizátor Mo(3d) XP spektrumának változása az idő függvényében Ar + CO₂ (25%) áramló gázkeverékben (A) 973 K-en, (B) 1073 K-en.

A SiO₂ hordozós mintákon elvégzett kísérletektől eltérően a zeolit hordozós minta esetében a Mo⁴⁺ állapotnak az összes többi állapot összegéhez mért részaránya volt a legnagyobb, mintegy 43 %. A Mo⁵⁺ és Mo⁶⁺ állapotokra számított adatok gyakorlatilag megegyeztek, részarányuk 27-30 %. Mindezekből az következik, hogy a Mo₂C szén-dioxid általi oxidációja zeolit hordozón 873 K-en kisebb mértékű, mint SiO₂ hordozón.

Magasabb hőmérsékleteken, 973-1073 K-en, jóval gyorsabban változtak a spektrumok (19. ábra). A 873 K-en kapott eredményektől eltérően, ezekben az esetekben már 30-60 perc kezelési idő után a Mo^{6+} állapot volt a domináns. A Mo^{4+} és Mo^{5+} állapotok részaránya közel azonos volt 973 és 1073 K-en egyaránt.

Összefoglalásképpen tehát elmondhatjuk, hogy a fotoelektron-spektroszkópiai mérések szerint a CO_2 és a Mo_2C reakciója kezdetben gyors volt, majd a folyamat lelassult. Mo^{4+} és Mo^{5+} átmeneti létrejöttét figyeltük meg. A 973-1073 K hőmérséklet-tartományban lezajlott reakcióban elsősorban Mo^{6+} képződött. A MoO_3 -dá történő teljes oxidáció még 1073 K-en több órás reakció után sem következett be. Az oxidáció a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ -höz viszonyítva gyorsabban játszódott le.

Irodalomjegyzék

- [1] G. S. Ranhotra, G. W. Haddix, A. T. Bell, J. A. Reimer, *J. Catal.* **108** (1987) 24.
- [2] A. J. Brungs, A. P. E. York, J. B. Claridge, C. Marquez-Alvarez, M. L. H. Green, *Catal. Lett.* **70** (2000) 117.
- [3] F. Solymosi, L. Bugyi, *Catal. Lett.* **66** (2000) 227.
- [4] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **461** (2000) 177.

Propán oxidatív dehidrogénezése CO₂-dal hordozós Mo₂C/SiO₂ katalizátoron

A propán és a Mo₂C/SiO₂ kölcsönhatásában a katalizátor felületén π - és di- σ kötésű propilén keletkezett a 373-573 K hőmérséklet-tartományban. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával a reakciótermékek között propilidint is azonosítottak. A CO₂ alig volt hatással ezen felületi formák képződésére. A Mo₂C felületen 773 K alatt a CO₂ molekulárisan és gyengén kötődött. A Mo₂C/ZSM-5 katalizátor hatásos az etán [1] és a propán [2] aromatizációjában. A SiO₂ hordozós Mo₂C aktívan katalizálta az etán oxidatív dehidrogénezését CO₂-dal mint oxidáló szerrel [3]. Az etilén szelektivitása 850-923 K között 90-95 % volt 8-30 % etán konverzió mellett.

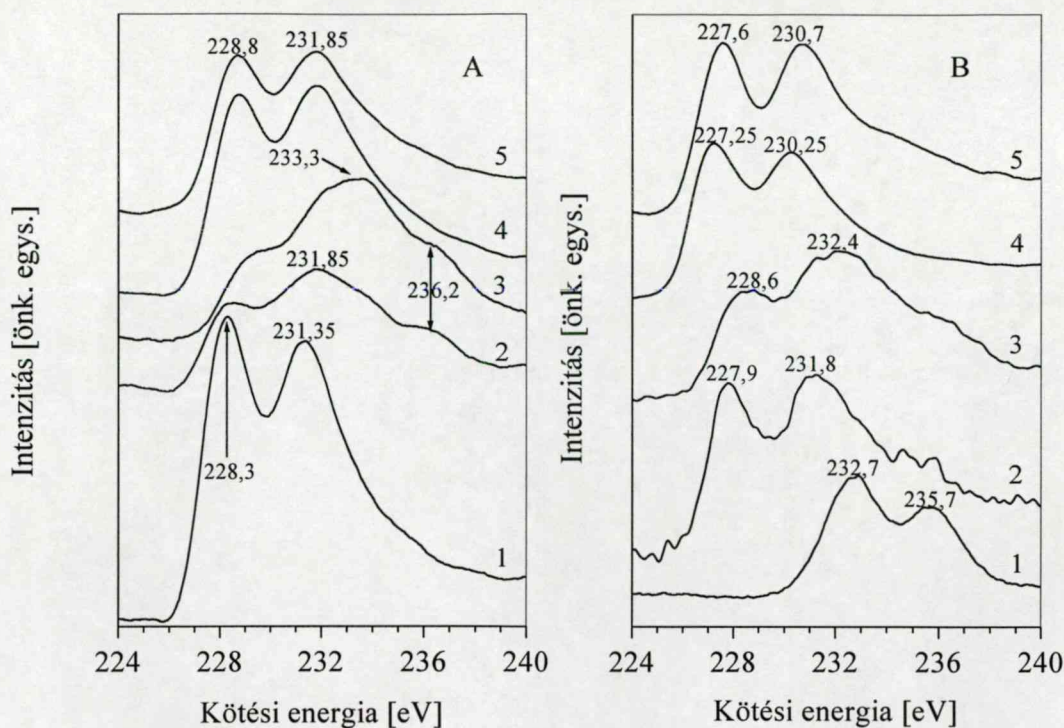
A kísérletsorozat folytatásaként a propán oxidatív dehidrogénezését vizsgáltuk hordozós Mo₂C katalizátoron. Oxidáló szerként szén-dioxidot használtunk, és XP spektroszkópiával követtük a katalizátor felületén a reakció következtében lejátszódó változásokat.

Kísérleti rész

Hordozós Mo₂C-ot a kiégetett MoO₃/SiO₂ katalizátor karbidizálásával állítottunk elő 973 K-en [4]. Az XPS vizsgálatokhoz a reakciókat az analizáló kamrához csatlakoztatott, attól kapuszeleppel elválasztott előkezelő kamrában hajtottuk végre. A reakciókban 12,5 % C₃H₈/Ar illetve 12,5 % C₃H₈ + 25 % CO₂/Ar gázkeveréket használtunk. Az áramlási sebesség 12 ml/perc volt.

Kísérleti eredmények

A CO₂-dal kezelt Mo₂C/SiO₂ katalizátor XP spektrumai a 20.A ábrán láthatók. 873 K-en a CO₂ viszonylag lassan reagál a Mo₂C-dal, de a molibdén oxidációjának jelei egyértelműek: 233,3 és 236,2 eV kötési energiájú – a Mo⁶⁺-ra jellemző – új csúcsok jelentek meg. A CO₂+C₃H₈ gázkeverék hatására a minta XP spektrumai alig változtak. Ez arra utal, hogy valamilyen gyors reakció ment végbe a propán és a CO₂+Mo₂C reakcióban keletkezett Mo-O csoportok között.



20. ábra: (A) a CO₂ és a CO₂+C₃H₈ (1:2) keverék hatása a Mo₂C/SiO₂ katalizátor XP spektrumára: (1) kezeletlen minta, (2) CO₂, 873 K, 30 perc, (3) 180 perc, (4) CO₂+C₃H₈, 873 K, 30 perc, (5) 180 perc. (B) Molibdén-tartalmú katalizátorok XP spektrumai: (1) MoO₃/ZSM-5, (2) MoO₃/ZSM-5 2 óra 973 K-en történt CH₄ kezelés után, (3) MoO₃/ZSM-5 5 óra 773 K-en történt C₂H₆ kezelés után, (4) MoO₃/SiO₂ 10 perc 873 K-en történt C₃H₈ kezelés után, (5) Mo₂C/SiO₂.

Az előzőekben említettük, hogy metánáramban a MoO₃ molibdén-karbiddá alakult 973 K-en [4-6]. Etánáramban ez az átalakulás jóval kisebb hőmérsékleten, 773 K-en végbement [7]. A propán is hatásos karbidizáló vegyületnek bizonyult: propánáramban a Mo₂C-ra jellemző kötési energiák már 10 perc után megjelentek az XP spektrumon (20.B ábra). Összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy 873 K-en a CO₂ oxidálja a Mo₂C-t, míg a szén-dioxid-propán gázkeverék hasonló hőmérsékleten több órás reakció után is csak kevésbé változtatja meg a Mo(3d) spektrum alakját.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A: General* **166** (1998) 225.
- [2] F. Solymosi, R. Németh, L. Óvári, L. Egri, *J. Catal.* **195** (2000) 316.
- [3] F. Solymosi, R. Németh, *Catal. Lett.* **62** (1999) 197.
- [4] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **165** (1997) 150.

- [5] J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, D. W. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **107** (1997) 257.
- [6] D. W. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *J. Catal.* **169** (1997) 347.
- [7] F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A: General* **166** (1998) 225.

Szénhidrogén-jodidok adszorpciójának vizsgálata $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen

A felülettudományi kutatásokban nyert eredményekkel szemben a leggyakrabban hangoztatott ellenérv az ún. nyomás-szakadék (pressure-gap), ami azt jelenti, hogy a felülettudományi kísérletekben alkalmazott nyomás (10^{-8} - 10^{-6} mbar) több nagyságrenddel kisebb, mint a „reális” katalitikus reakciókban. Aziránt kevés kétség merül fel, hogy a szerkezetre, a kötésre és a reakcióképességre vonatkozó, kis nyomáson elvégzett kutatásokból kapott ismeretek nagy nyomáson is igazak.

A felülettudományi kutatások egyik célja az elemi reakciólépések és a felületi köztitermékek azonosítása. A köztitermékek azonosítását megnehezíti, hogy azok rendszerint túlságosan rövid élettartamúak és kis felületi koncentrációban vannak jelen. Ezek a problémák viszont egyszersmind az elemi reakciólépések felderítését is akadályozzák. Még nagyobb nehézséget jelent azon folyamatok elemi reakciólépéseinek vizsgálata, amelyek vákuumban, fém egykristály felületeken egyáltalán nem mennek végbe. A legjobb példák az új kötések kialakulásával járó reakciók, minthogy az atomosan tiszta fémegykristály felületek nagy reakcióképessége inkább a kémiai kötések megbontásának kedvez.

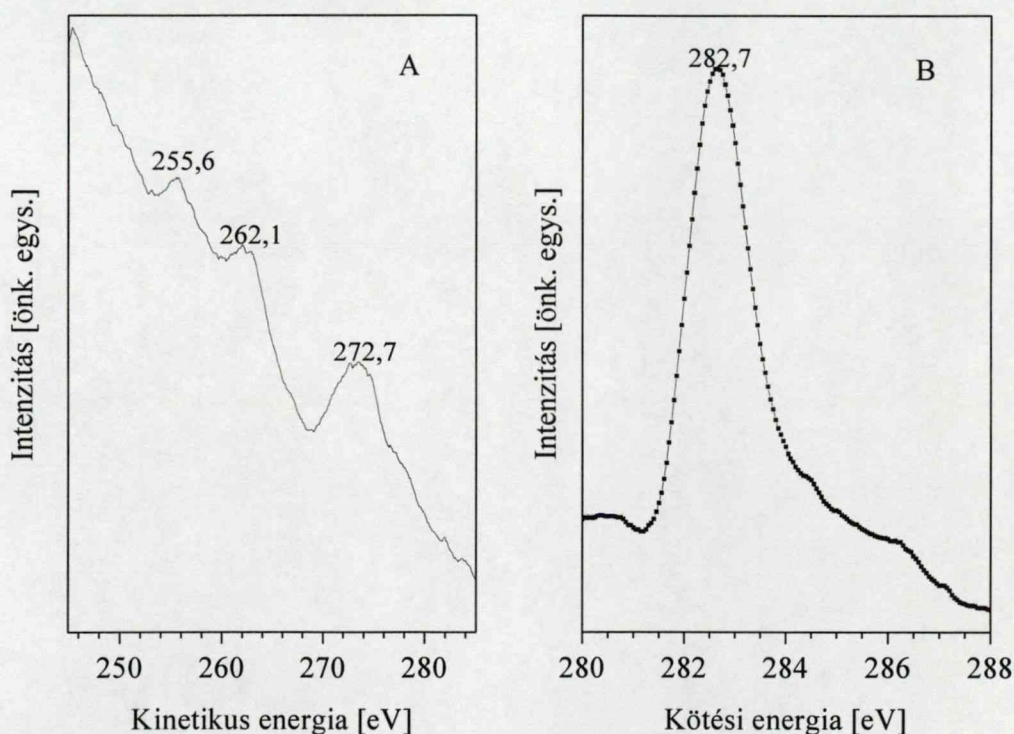
Az utóbbi 10-15 évben a technika, az elektronika és a számítástechnika fejlődésének köszönhetően jórészt sikerült felülkerekedni a fent említett nehézségeken. Olyan új mérési eljárások és módszerek hódítottak teret, amelyek lehetővé teszik a felületi köztitermékek koncentrációjának növelését, a köztitermékek azonosítását és az elemi reakciólépések feltárását.

Régóta tudott dolog, hogy a szénhidrogének szintézise a katalizátor felületen a legkisebb szénhidrogén fragmentek összekapcsolódásával és polimerizálódásával megy végbe. Ezek a fragmentek (CH_2 , CH_3 , C_2H_5 stb.) fontos szerepet játszanak a szénhidrogének parciális és teljes oxidációjában, a metanol szintézisben, oxigéntartalmú szénhidrogének létrejöttében, valamint a metán oxidatív összekapcsolásában is. A C_xH_y csoportok felületi kémiájának részletes vizsgálatát gátolta, hogy nehéz őket tartósan nagyobb koncentrációban előállítani a katalizátor felületén. Ez az akadály halogénezzett szénhidrogének alkalmazásával elhárult: e vegyületek disszociációja a kívánt C_xH_y csoportok viszonylag nagy felületi koncentrációjához vezetett [1].

A Rh(111) egykristály felületen elvégzett kísérletek igazolták, hogy a jód-vegyületek fémfelületeken végbemenő disszociációjának nyomon követésére az XPS alkalmas módszer; a $I(3d_{5/2})$ pálya kötési energiája atomos állapotban 1-1,5 eV-tal kisebb, mint amikor az adott jód-vegyület molekulárisan adszorbeálódik a felületen [2-10]. Ez a kötési energiakülönbség az XP spektroszkópia felbontóképességének határán belül van, a $I(3d_{5/2})$ pálya kötési energiájának változásai tehát egyértelműen jelzik a felületre adszorbeált anyag kötésiállapotában bekövetkező változásokat is.

Kísérleti rész

A méréssorozatban használt Mo(111) 99,99 %-os tisztaságú egykristály a Materials Research Corporation terméke volt.



21. ábra: A Mo_2C karbid kialakulásának bizonyítása az XP spektrumok alapján. (A) a jellegzetes hármas csúcsú C(KLL) spektrum. (B) a karbidos szénre jellemző kötési energiájú C(1s) csúcs.

A mintatisztítás során a fémfelületet először kapillárison bevezetett oxigénben (lokális nyomása kb. 10^{-7} mbar) többször felfűtöttük, majd Ar^+ -ionokkal bombáztuk (1-2 kV, 10^{-7} mbar Ar, 1000 K, 10 μA mintaáram 10-30 percig), végül az ultravákuumban

néhány percig 1270 K-re felfűtöttük. Szükség esetén a fenti lépéssort többször is megismételtük.

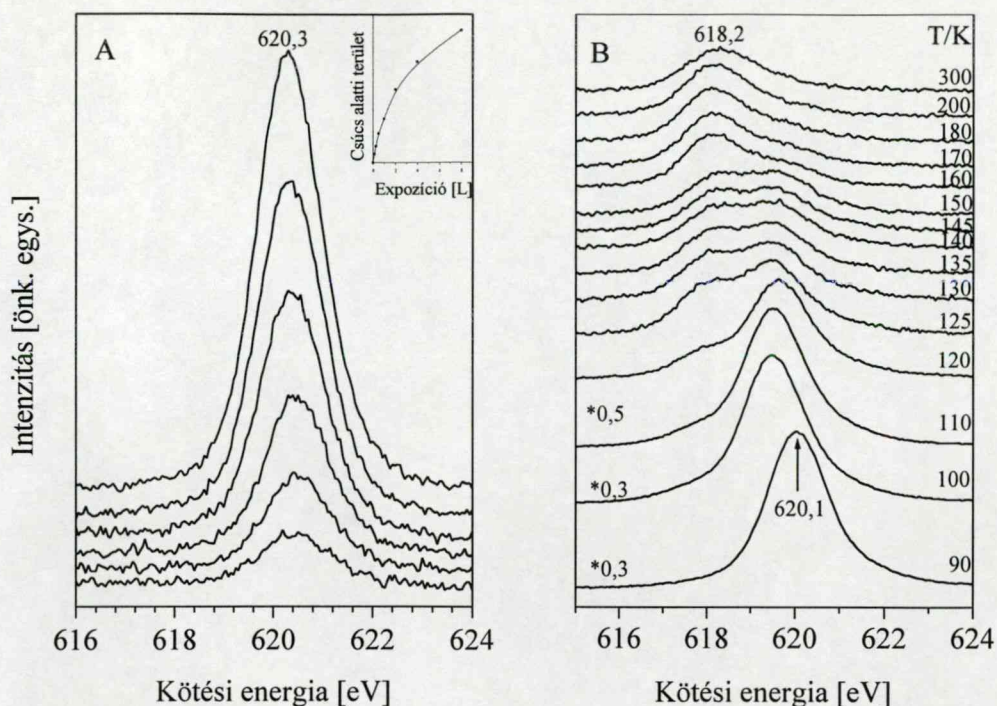
A mintát akkor tekintettük tisztának, ha XP spektroszkópiával megfigyelve a felületen nem láttunk szennyeződésektől eredő csúcsokat. A Mo(111) felületen a Mo₂C réteget Schöberl módszerét [11] követve hoztuk létre, ám etilén helyett propilént használtunk. A Mo(111) felületre kapillárison keresztül 200 L propilént vezettünk. A felület hőmérséklete 900 K volt. A propilén parciális nyomása a minta közelében mintegy 10⁻⁷ mbar volt. XPS-val felvettük a Mo(111) felület spektrumait a C(KLL) Auger csúcsoknak megfelelő tartományban, valamint a C(1s) fotoelektron csúcs környezetében is. A 255,6, 262,1 és 272,7 eV kinetikus energiánál megjelenő Auger csúcsok, valamint a 282,7 eV kötési energiánál detektált C(1s) csúcs bizonyította a Mo₂C/Mo(111) felület kialakulását (21. ábra). A CH₃I, C₂H₅I és CH₂I₂ a Merck, a C₃H₇I, C₃H₅I és C₆H₅I a Fluka cég terméke volt.

Kísérleti eredmények

Metil-jodid

A Mo₂C/Mo(111) felületre 90 K-en metil-jodidot adszorbeálva a I(3d_{5/2}) csúcs kötési energiája 620,3 eV (22.A ábra). A csúcsmaximum helyzete gyakorlatilag független volt a borítottságtól. A C(1s) kötési energia tartományban új csúcs fejlődött ki 284,85 eV kötési energiánál. A Mo₂C-beli C(1s) csúcs helyzete nem változott (23.B ábra).

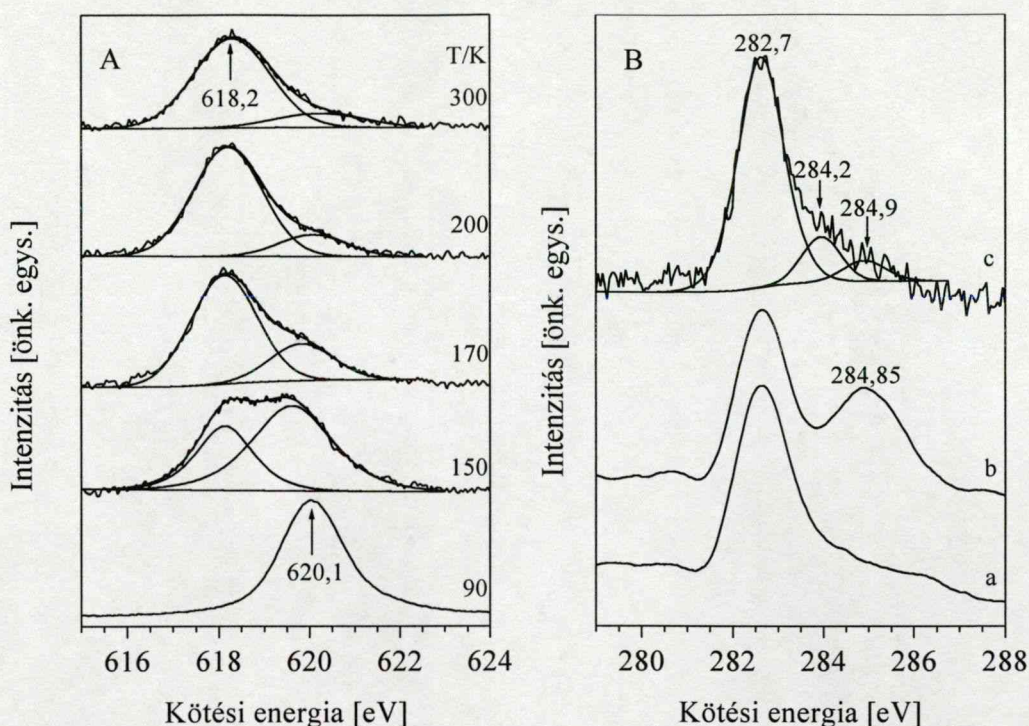
A különböző hőmérsékletre felfűtött adszorbeált réteg XP spektrumsorozata a 22.B látható. A 620,1 eV-os I(3d_{5/2}) csúcs intenzitása 130-140 K között – a kondenzált rétegek eltávolítása után – jelentősen lecsökkent, ezzel egyidejűleg egy alacsonyabb, 618,2-618,3 eV kötési energiájú I(3d_{5/2}) állapot jelent meg. Ez utóbbi csúcs a CH₃I disszociációjában keletkezett atomosan adszorbeált jódnak felel meg. A hőmérséklet növelésével a 620,1 eV-os csúcs nagysága tovább csökkent, míg a 618,2 eV-os csúcsé kissé tovább nőtt (23.A ábra). Az előző csúcs 300-350 K-en, míg az utóbbi 1100 K fölött tűnt el teljesen, miután az atomos jód deszorbeálódott a felületről.



22. ábra: A $Mo_2C/Mo(111)$ felület XP spektruma a $I(3d_{5/2})$ tartományban. (A) Az expozíció függvényében. Az adszorbeált anyagmennyiség 0,125, 0,25, 0,5, 1, 2 és 4 L volt. Az inzerten a csúcs alatti terület nagyságát ábrázoltuk az adszorbeált CH_3I mennyiségének függvényében. (B) A $I(3d_{5/2})$ spektrumok változása a kezelési hőmérséklet függvényében.

Az újonnan képződött $C(1s)$ csúcs intenzitása szintén jelentősen csökkent 150 K környékén. Az e hőmérséklet fölött megmaradó szénjel dekonvolúciója a karbidos széné mellett két kisebb intenzitású csúcs jelenlétét mutatta 284,2 és 284,9 eV-nál.

Az XPS mérések szerint tehát a CH_3I molekulárisan adszorbeálódik a $Mo_2C/Mo(111)$ felületen 90-100 K-en. A molekula disszociációja 140-150 K körül kezdődik. A molekulárisan kötött, nagyobb kötési energiájú állapot jelenléte a spektrumban 300-350 K-ig azt sugallja, hogy a CH_3I egy része erősen kötődik a felülethez.



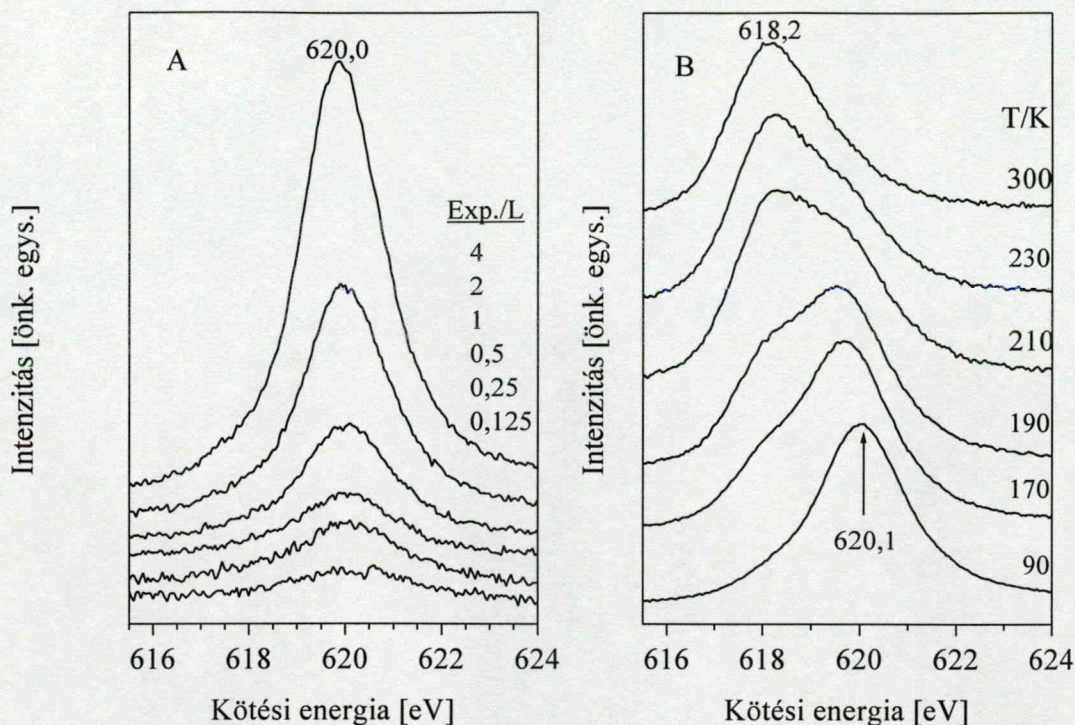
23. ábra: (A) A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületre 90 K-en adszorbeált CH_3I I($3d_{5/2}$) spektrumának hőmérsékletfüggése. (B) A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen felvett XP spektrumok a C($1s$) tartományban: (a) CH_3I adszorpció előtt (b) CH_3I adszorpció után 90 K-en (c) 200 K-re történt felfűtés után.

Metilén-jodid

Az expozíciótól függetlenül a I($3d_{5/2}$) csúcs kötési energiája 620,0 eV volt 90 K-en (24.A ábra). A csúcs alatti területet a CH_2I_2 expozíció függvényében ábrázolva monoton növekvő függvényt kapunk. A C($1s$) tartományban új, széles csúcs keletkezett, 285,1 eV kötési energia maximummal, amely szintén független volt az expozíciótól.

Az adszorbeált réteg hőmérsékletfüggését néhány kiválasztott pontban a 24.B ábrán mutatjuk be. A kondenzált réteg fűtése 170 K-ig nem okozott jelentős változást a I($3d_{5/2}$) spektrumban. Mind a I($3d_{5/2}$), mind a C($1s$) jel intenzitása 190 K-en nagymértékben lecsökkent. Ekkor volt megfigyelhető először egy 618,2 eV-nál egy új csúcs, amely a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb lett, miközben a 620,1 eV-os csúcs mindinkább csökkent, és 250 K környékén el is tűnt.

A C($1s$) csúcs helyzete és alakja nem módosult ilyen látványosan. Kötési energiája 285,0 eV volt 150 K-en, 200 K fölött a csúcs intenzitása radikálisan csökkent, kötési energiája pedig 283,9 eV-ra tolódott.



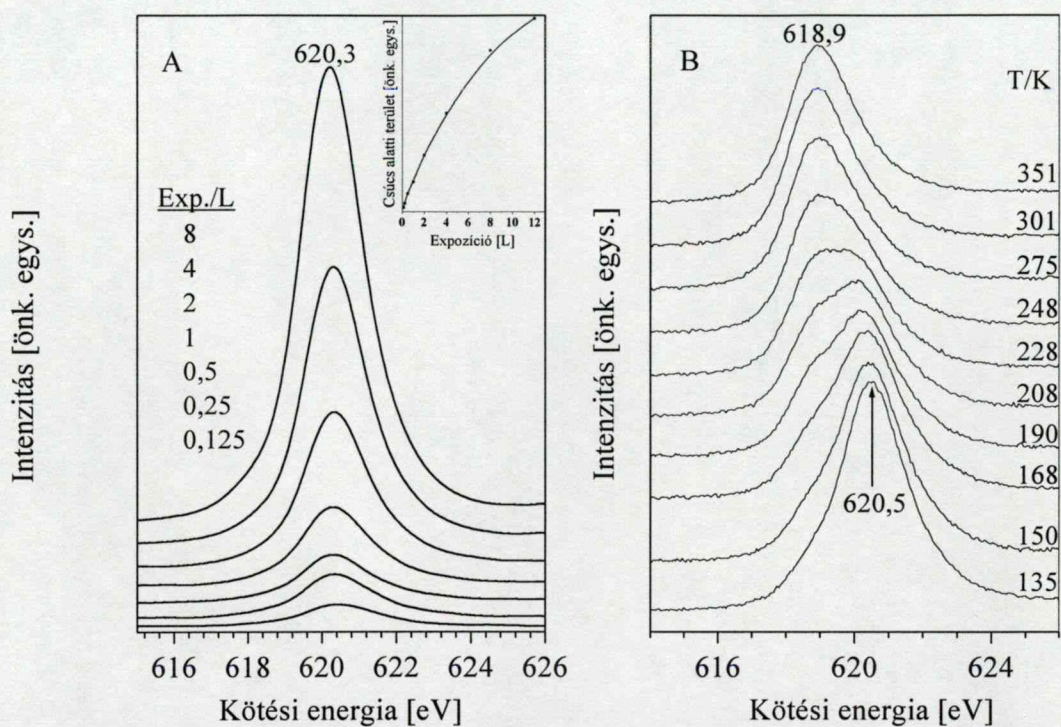
24. ábra: (A) A Mo₂C/Mo(111) felületre adszorbeált CH₂I₂ I(3d_{5/2}) spektruma az expozíció függvényében. (B) A felületre 90 K-en adszorbeált 4 L metilén-jodid I(3d_{5/2}) spektrumának hőmérsékletfüggése.

Az XPS eredményekből arra következtettünk, hogy a metilén-jodid 90 K-en molekulárisan adszorbeálódik a Mo₂C felületén. Disszociációja 150 K-en kezdődik, CH_{2(a)} és I_(a) felületi formák képződését eredményezve.

Etil-jodid

A Mo₂C/Mo(111) felületre 90 K-en etil-jodidot adszorbeáltatva a I(3d_{5/2}) csúcs kötési energiáját 620,3 eV-nak mértük (25.A ábra). A csúcs alatti terület az expozícióval növekedett. A C₂H₅I adszorpció után a C(1s) pálya kötési energiája 284,5 eV volt. A I(3d_{5/2}) spektrumok hőmérsékletfüggését néhány kiválasztott pontban a 25.B ábra mutatja. 150 K alatt a I(3d_{5/2}) és C(1s) spektrumok csak kissé változtak. Egy új, a C₂H₅I disszociációját bizonyító 618,9 eV-nál detektált sűcs kialakulása 190 K-től vált szembetűnővé. A 620,5 eV-os csűcs (molekulárisan adszorbeált C₂H₅I) 275 K fölött nem volt megfigyelhető.

A 6. táblázatban összefoglaljuk a különböző alkil-halogenid vegyületek spektrumainak főbb adatait a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen. Összehasonlításképpen a $\text{Mo}(111)$ egykristály felületen kapott értékeket is közöljük.



25. ábra: (A) A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületre adszorbeált $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ($3d_{5/2}$) spektruma az expozíció függvényében. Az insetben a csúcs alatti terület expozíciófüggését ábrázoltuk. (B) A felületre 130 K-en adszorbeált 8 L etil-jodid $\text{I}(3d_{5/2})$ spektrumának hőmérsékletfüggése.

		CH ₃ I		C ₂ H ₅ I		CH ₂ I ₂		C ₃ H ₇ I		C ₃ H ₅ I		C ₆ H ₅ I	
		I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.	I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.	I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.	I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.	I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.	I(3d _{5/2}) B.E.	C(1s) B.E.
Mo(111)	Expozíció	620,4	284,2	619,9	284,6	620,3	285,0						
	Felfűtés	620,3 – 618,2		620,1 - 618,4	284,8 - 284,0	619,8 - 618,4	285,0 - 284,1						
	Disszociáció hőmérséklet- tartománya [K]	150 – 200		130 - 300		150 – 275							
	FWHM maximum [K]	175		160		200							
Mo ₂ C/Mo(111) ^a vagy Mo ₂ C/Mo(100) ^b	Expozíció	620,3	284,85 (282,6)	620,3	284,5 (282,7)	620,0	285,1 (282,6)	619,8		618,5- 619,3		620,0	
	Felfűtés	620,1 – 618,2	284,85 (282,6)	620,5 - 618,9	284,5 (282,7)	620,1 - 618,2	285,4 (282,65)	619,8- 618,6		619,3- 618,5		620,0- 618,5	
	Disszociáció hőmérséklet- tartománya [K]	120 – 180		170 - 275		175 – 250		180 – 300		140 – 200		120 – 220 ^c 150 – 260 ^d	
	FWHM maximum [K]	135 – 150		230		200		220		160		160 ^c 220 ^d	

^a CH₃I, C₂H₅I és CH₂I₂ esetén

^b C₃H₇I, C₃H₅I és C₆H₅I esetén

^c 2 L expozíció

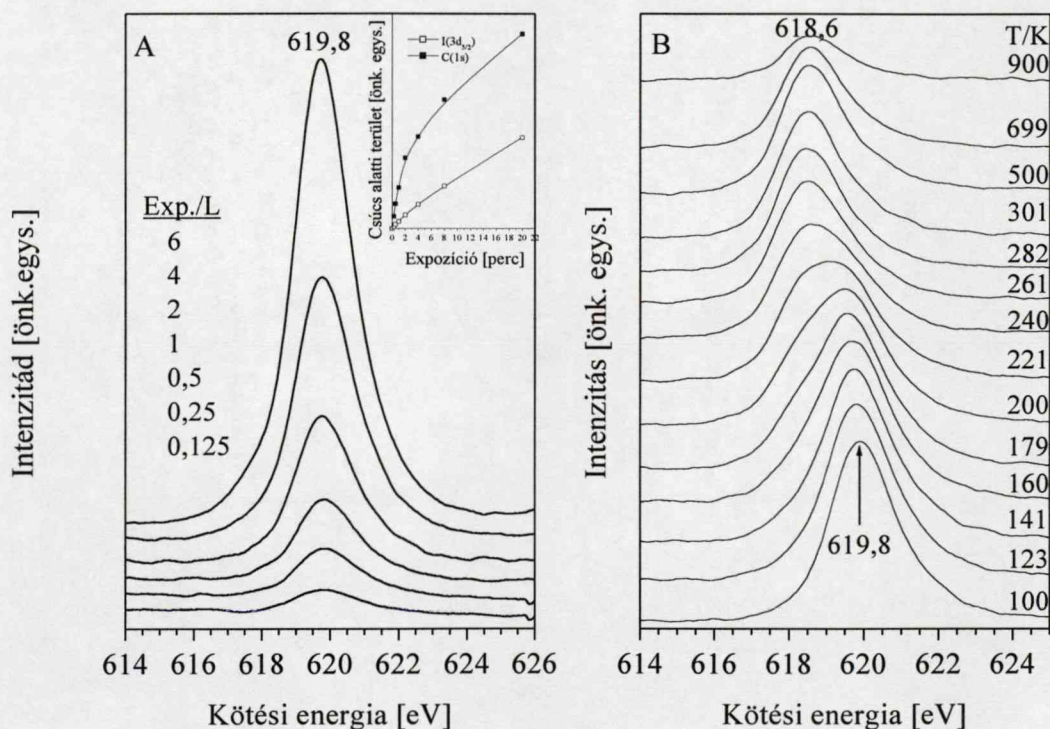
^d 4 L expozíció

6. táblázat: A Mo fémegykristály felületen létrehozott Mo₂C rétegre adszorbeált jódegyületek néhány XP spektrometriával mért jellemzője. A zárójeles C(1s) kötési energiák a karbidrétegre vonatkoznak.

Propil-jodid

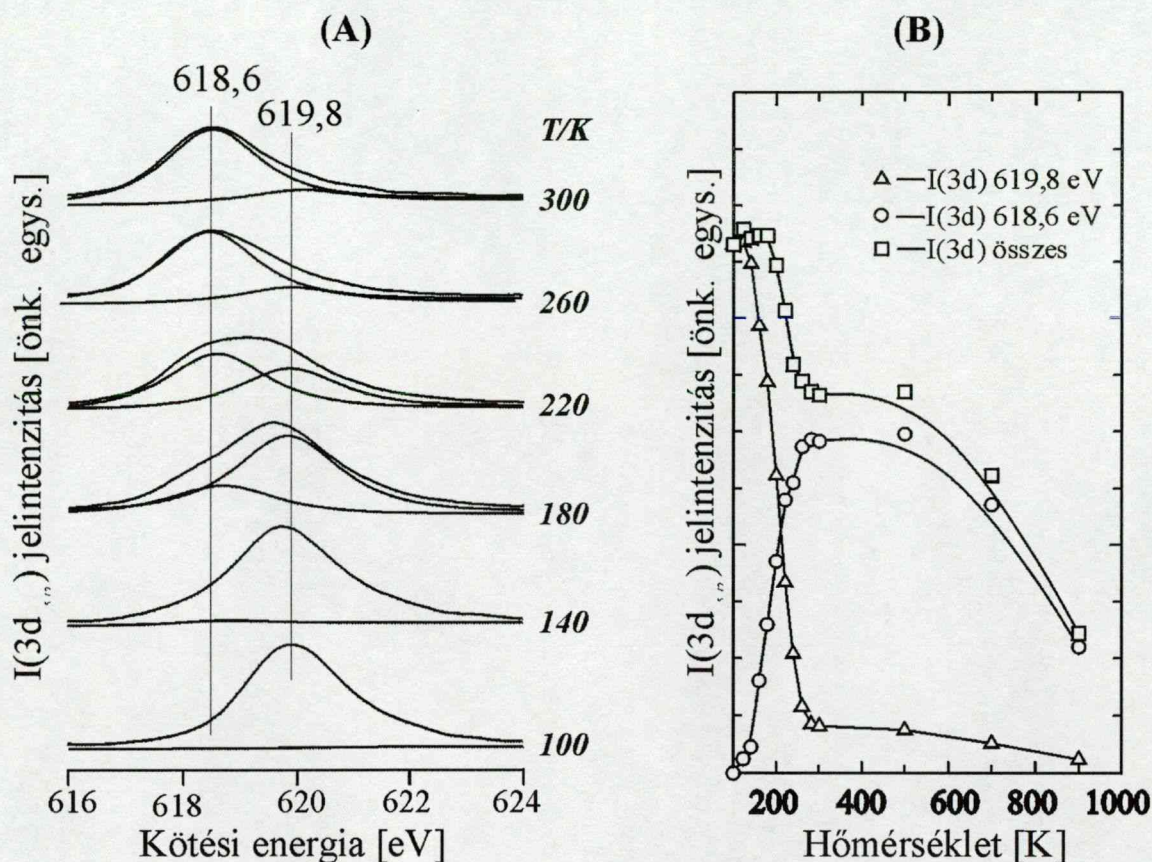
A propil-jodid $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre 100 K-en történt adszorpcióját követve a röntgen fotoelektron-pektrum $\text{I}(3d_{5/2})$ tartományában egyetlen 619,8 eV kötési energiájú csúcs kifejlődését észleltük (26.A ábra). A jódcsúcs alatti terület lineáris függése az expozíciótól (inzer) arra mutat, hogy a vizsgált expozíció tartományban a tapadási együttható értéke állandó.

A propil-jodiddal borított felület $\text{I}(3d_{5/2})$ XP spektrumának változását a hőmérséklet függvényében a 26.B ábra mutatja be. A 619,8 eV-nál lévő jel intenzitása a hőmérséklet emelkedésével csökken, ezzel egyidejűleg kiszélesedik és a $\text{I}(3d_{5/2})$ pálya kötési energiája alacsonyabb értékek felé tolódik el. 260 K fölött egyetlen csúcs látható 618,6 eV-nál.



26. ábra: (A) A propil-jodid $\text{I}(3d_{5/2})$ XP spektrumának függése az expozíciótól. Az inzerben a $\text{C}(1s)$ és a $\text{I}(3d_{5/2})$ jel csúcs alatti területeit ábrázoltuk az expozíció függvényében. (B) A $\text{I}(3d_{5/2})$ jel alakjának és pozíciójának hőmérsékletfüggése. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre 4 L propil-jodidot exponáltunk 100 K-en.

A mért spektrumok dekonvolúciója után a fent említett csúcsok intenzitásváltozása a hőmérséklet függvényében a 27. ábrán látható. A 619,8 eV kötési energiájú csúcs intenzitása a 140-260 K intervallumban nagymértékben csökkent, míg a 618,6 eV-os csúcsé nőtt.



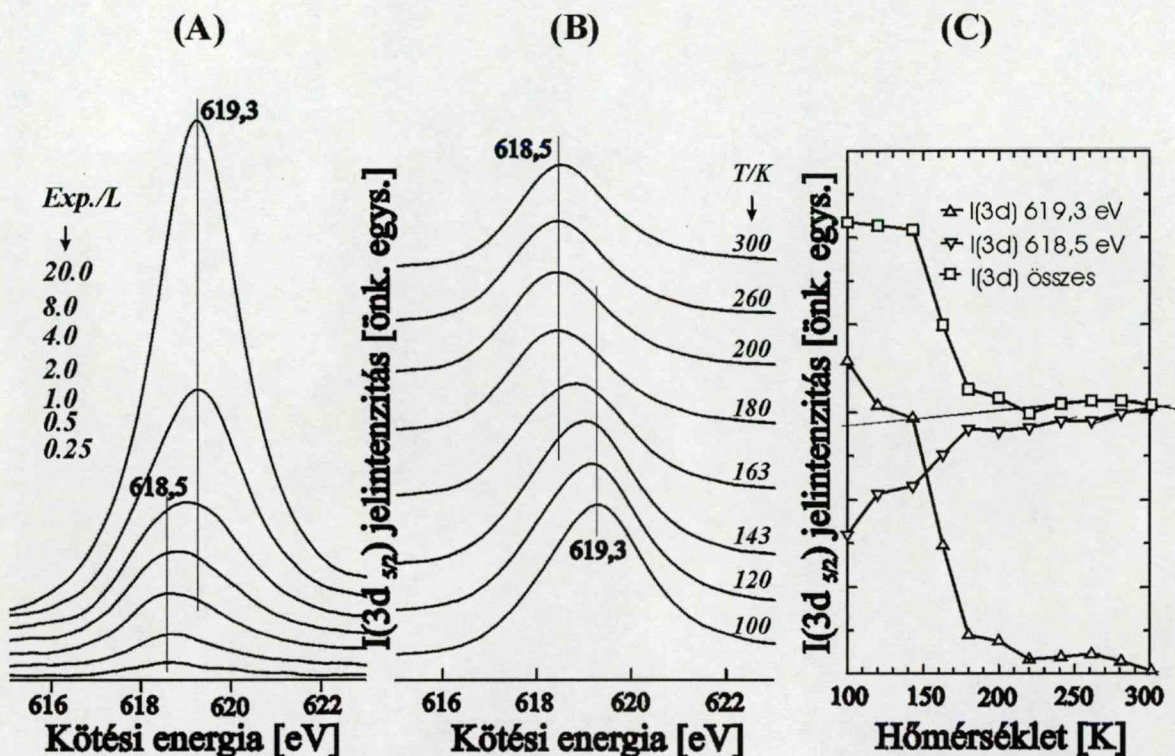
27. ábra: (A) A propil-jodid I(3d_{5/2}) csúcsának dekonvolúciója a felfűtési sorozat néhány pontjában. (B) Az egyes összetevők, illetve a teljes jódjel intenzitásának hőmérsékletfüggése. A Mo₂C/Mo(100) felületre 4 L propil-jodidot exponáltunk 100 K-en.

Allil-jodid

A Mo₂C/Mo(100) felületre 100 K-en exponált allil-jodid I(3d_{5/2}) spektrumát az expozíció függvényében a 28.A ábra mutatja.

Kis expozíciónál, 1,0 Langmuirig, a I(3d_{5/2}) csúcs kötési energiáját 618,5 eV-nak mértük. Nagyobb C₃H₅I expozícióknál a kötési energia 619,3 eV-ra tolódott. A spektrumok csúcsfelbontása azt mutatja, hogy a 618,5 eV-os csúcs maximális intenzitását ~2,0 L expozíciónál éri el. A szilárd felületekre atomosan adszorbeált I(3d_{5/2}) kötési energiája általában 618,0-618,5 eV között van, a molekulárisan adszorbeált pedig többnyire 619,0-620,5 eV között. A mért kötési energiák alapján tehát kis expozícióknál az C₃H₅I részben disszociatíven adszorbeálódik a Mo₂C/Mo(100) felületen. A kötési energia eltolódása 618,5 eV-ról 619,3 eV-ra nagyobb felületi koncentrációk esetén egy molekulárisan adszorbeált réteg kialakulását jelzi. A

28.C ábra alapján végzett becslés szerint 100 K-en monoréteg borítottság mellett a kemisorbeált C_3H_5I mintegy 50 %-a disszociálódott.



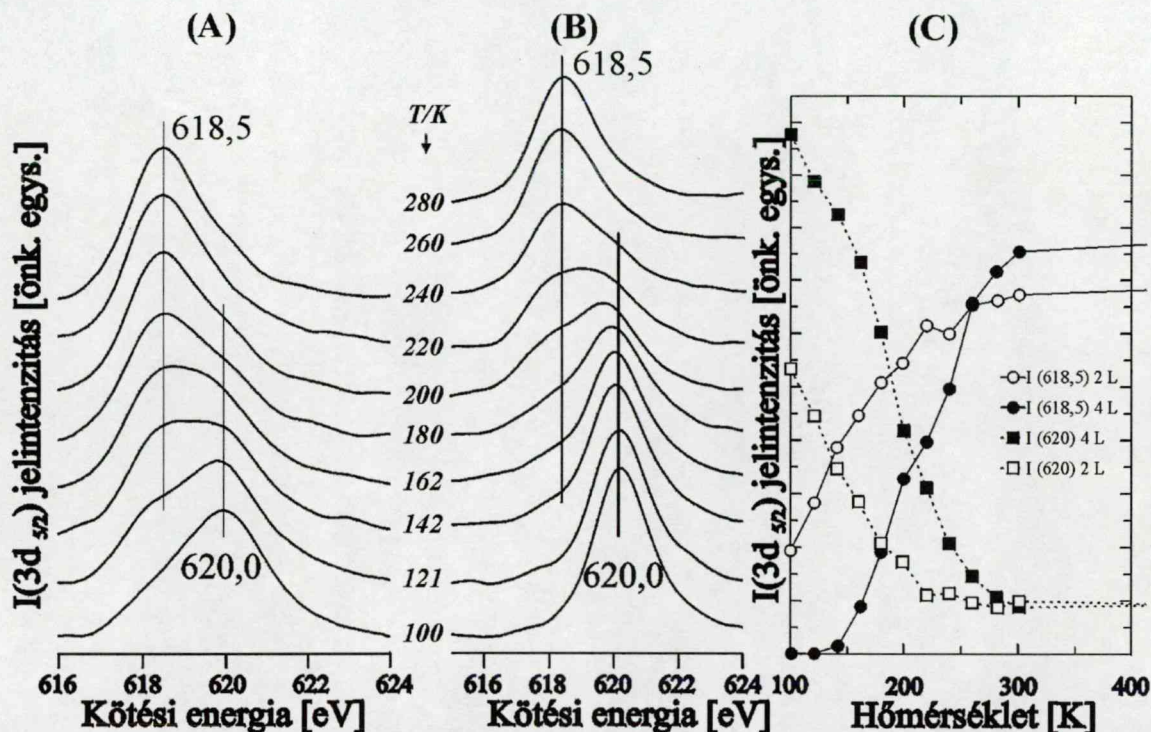
28. ábra: (A) A Mo₂C/Mo(100) felületre 100 K-en adszorbeált allil-jodid I(3d_{5/2}) spektrumának expozíciófüggése. (B) Az allil-jodid I(3d_{5/2}) spektrumának hőmérsékletfüggése. (C) A csúcsfelbontás alapján megállapított összetevők és a teljes jódjel intenzitásának hőmérsékletfüggése. A Mo₂C/Mo(100) felületre 100 K-en adszorbeált allil-jodid mennyisége 2,0 L volt.

A Mo₂C/Mo(100) felületre 100 K-en adszorbeált 2,0 L allil-jodid I(3d_{5/2}) XP spektrumának hőmérsékletfüggését a 28.B ábrán mutatjuk be. A felfűtés a 619,3 eV-os csúcs gyors csökkenéséhez, majd eltűnéséhez vezet 140-200 K között. Egyidejűleg a 618,5 eV-os csúcs intenzitása nő. A megfigyelt intenzitásváltozásokat a 28.C ábrán összegeztük.

Fenil-jodid (jódbenzol)

A jódbenzol felületi kémiájának egyik érdekessége a bifenil képződésének lehetősége. Néhány tanulmány ismeretes a C_6H_5I megkötődéséről fém vagy oxid felületen. A Cu(111) [12-14], Ag(111) [15] és Au(111) [16] felületeken a jódbenzol disszociál és az adszorbeált stabil fenil csoportokból bifenil képződik, ami $T_p = 370$ K-

en deszorbeálódik [13]. Ni(100) felületen a C_6H_5I -ből termikus disszociációval benzol és hidrogén keletkezik jelezve, hogy a fenil fragment instabilis. A Pt(111) felületen [17] az adszorbeált fenol termikus bomlásakor 490 K-en C_3H_3 species keletkezett.



29. ábra: (A) A $Mo_2C/Mo(100)$ felületre 100 K-en adszorbeált 2 L fenil-jodid $I(3d_{5/2})$ spektrumának hőmérsékletfüggése. (B) A $Mo_2C/Mo(100)$ felületre 100 K-en adszorbeált 4 L fenil-jodid $I(3d_{5/2})$ spektrumának változása a hőmérséklettel. (C) A csúcsebontás alapján megállapított egyes összetevők intenzitásának hőmérsékletfüggése.

A jódbenzol felületi kémiája a Pt(111) [18] és Pd(111) [19] felületeken jelentősen eltér az Ag(111) [15] vagy Cu(111) [12] kristálylapokon találtaktól. Bifenil képződését nem tapasztalták, hanem a fenil-csoport hidrogénvesztését mutatták ki monoréteg borítottságnál, ami C_6H_4 közttermék képződését eredményezte. A C_6H_4 -ből magasabb hőmérsékleten hidrogéneződéssel benzol, termikus bomlással pedig felületi szén és hidrogén képződik. Ezek a reakcióutak mind a koncentrációtól, mind a jódborítottságtól függték.

A halogénezett szénhidrogének mellett számos munka foglalkozik a benzol adszorpciójával és bomlásával tiszta és karbidizált fémfelületeken is. A karbidizált Mo(110) felületen 325-350 K között C_6H_4 képződését mutatták ki [20]. A karbidizálás a W(211) kristálylap reaktivitását erősen lecsökkentette [21], ami benzol-adszorpció után

egy magas hőmérsékleten ($T_p=730$ K) jelentkező hidrogén deszorpció csúcsot eredményezett.

Kísérleteinkben jódbenzolt exponálva a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre 100 K-en, a spektrumon megjelenő $\text{I}(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája (620,0 eV), független volt az expozíciótól a 0,25-4 Langmuir tartományban. A felületre 100 K-en exponált 2,0 L $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ réteget 120 K-re fűtve a 620,0 eV-os csúcs kiszélesedett, és egy váll jelent meg 618,5 eV-nál (29.A ábra). A váll 220 K-en csúcscsá fejlődött, a 620,0 eV-os csúcs pedig eltűnt.

Amikor a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre adszorbeált anyagmennyiséget 4 L-re növeltük, a 620,0 eV-os csúcs intenzitása csak 160 K-en csökkent, a 618,5 eV-os csúcs teljes kialakulása pedig 260 K-re tolódott (29.B ábra). A fent említett intenzitásváltozásokat a 29.C ábrán mutatjuk be. Az XP spektrumok dekonvolúciójából arra következtethetünk, hogy amikor 4 L volt a kiindulási felületi $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ koncentráció, az atomos jódra jellemző 618,5 eV-os csúcs 150 K-en jelent meg. Ezen a hőmérsékleten molekuláris $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ is távozott a felületről.

Irodalomjegyzék

- [1] B. E. Bent, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1361.
- [2] F. Solymosi, K. Révész, *Surf. Sci.* **280** (1993) 38.
- [3] F. Solymosi, K. Révész, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9145.
- [4] F. Solymosi, G. Klivényi, *J. Electr. Spectr.* **64/65** (1993) 499.
- [5] J. Raskó, I. Bontovics, F. Solymosi, *J. Catal.* **143** (1993) 138.
- [6] J. Raskó, F. Solymosi, *Catal. Lett.* **46** (1997) 153.
- [7] J. M. White, *Surf. Sci. Report* **13** (1991) 73.
- [8] F. Zaera, *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 260.
- [9] F. Zaera, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2651.
- [10] F. Solymosi, *Catalytic Activation and Functionalism of Light Alkanes*, szerkesztette E. G. Derouane, Kluwer, Dordrecht, 1998, 369. oldal.
- [11] Th. Schöberl, *Surf. Sci.* **327** (1995) 285.
- [12] M. Xi, B. E. Bent, *Surf. Sci.* **278** (1992) 19.
- [13] M. Xi, B. E. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7426.
- [14] M. Xi. Yang, M. Xi, H. Yuan, B. E. Bent, J. M. White, *Surf. Sci.* **341** (1995) 9.

- [15] G. J. Szulczewski, J. M. White, *Surf. Sci.* **399** (1998) 305.
- [16] D. Syomin, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **490** (2001) 265.
- [17] H. Ihm, J. M. White, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6202.
- [18] H. Cabibil, H. Ihm, J. M. White, *Surf. Sci.* **447** (2000) 91.
- [19] D. M. Jaramillo, D. E. Hunka, D. P. Land, *Surf. Sci.* **445** (2000) 23.
- [20] J. Eng, Jr., B. E. Bent, B. Frühberger, J. G. Chen, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 4044.
- [21] J. Eng, Jr., J. G. Chen, I. M. Abdelrehim, T. E. Madey, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9687.

CO₂ adszorpciója káliummal adalékolt Mo₂C/Mo(100) felületen

A Pt fémeken a CO₂ gyengén és reverzibilisen kötődik. Amikor a Pd(100) felületet K-mal adalékolták, a szén-dioxid megtapadása erősebbé vált, sőt magasabb hőmérsékleten a molekula disszociációja is bekövetkezett [1,2]. Ennek okát abban látják, hogy a káliummal módosított Pd(100) felületről nagyobb mennyiségben vándorolnak elektronok a szén-dioxid π^* pályájára, aminek következtében a lineáris CO₂ molekula meghajlik, és CO_{2(a)}⁻ felületi forma alakul ki. Ezt a felületi formát tekintik a CO₂ aktivált formájának, amelynek disszociációja CO_(a)-ra és O_(a)-ra könnyen lejátszódik. Hasonló jelenséget figyeltek meg Rh(111) [3-5], Pt(111) [6,7], Pd(111) [8,9] és Ru felületen is [10-12]. A CO₂+K/Rh(111) rendszerben a CO₂ disszociációja UV fény hatására már 100 K-en bekövetkezett [13,14]. Ezen eredmények indítottak minket arra, hogy a CO₂ adszorpcióját a K+Mo₂C/Mo(100) rendszerben is tanulmányozzuk. A kísérletsorozatban HREELS és TDS mellett XP spektroszkópiát is alkalmaztunk.

Kísérleti rész

A 99,99 % tisztaságú CO₂-ot a Linde cégtől vásároltuk. A Mo₂C/Mo(111) felületre kereskedelmi SAES getter forrásból párologtattuk a káliumot. A mintától 3 cm-re elhelyezkedő K forrást egyenárammal fűtöttük. A kálium párologtatása közben a minta hőmérséklete 250-300 K volt. A felületi K deszorpciót tömegspektrométerrel követtük. A deszorpciós csúcs hőmérsékletének és alakjának megváltozása ($T_p = 355$ K) jelezte a monoréteg kialakulásának befejeződését ($\Theta_K = 1,0$ ML¹), és a deszorpció megindulását a második atomrétegről.

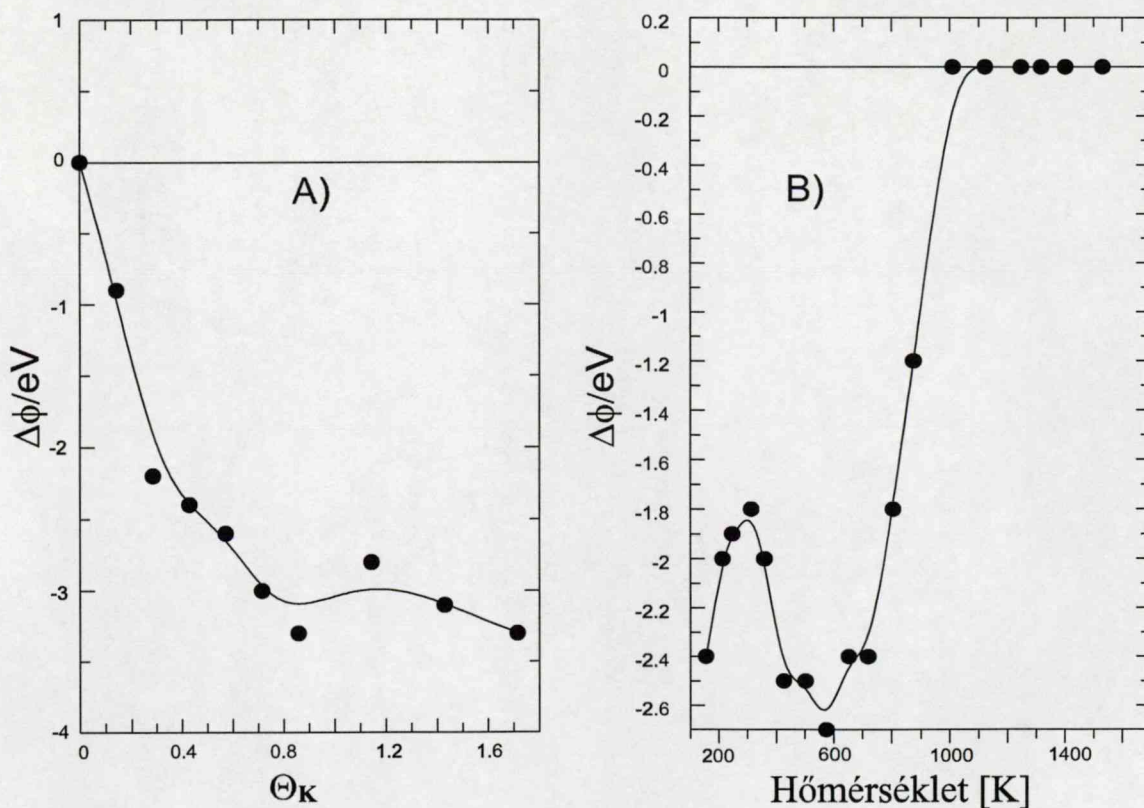
Az XP spektrométerrel a következő módon mértünk kilépési munka változást: a mintát -9 V negatív potenciálra kapcsoltuk, és figyeltük, hogy a szekunder elektronok kilépő élének helyzete miként változik a mintára adszorbeált anyagmennyiség (esetleg a minta hőmérsékletének függvényében).

¹ 1 ML (monolayer – monoréteg) borítottság esetén a felületi aktív helyek mindegyikéhez kötődik adszorbeált részecske. Az adszorbeált részecskék mennyisége ugyanazon borítottság esetén a felülettől és az adszorbeáltatott anyagtól függően változhat.

Kísérleti eredmények

A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felület kilépési munkájának változását a káliumborítottság függvényében a 30.A ábrán mutatjuk be. A borítottság növekedésével a kilépési munka fokozatosan csökkent. A csökkenés legnagyobb mértéke ($3,3 \pm 0,15$ eV) $\Theta_K = 0,8$ ML káliumborítottság környékén volt észlelhető. A borítottság további növelésével a rendszer kilépési munkája gyakorlatilag nem változott.

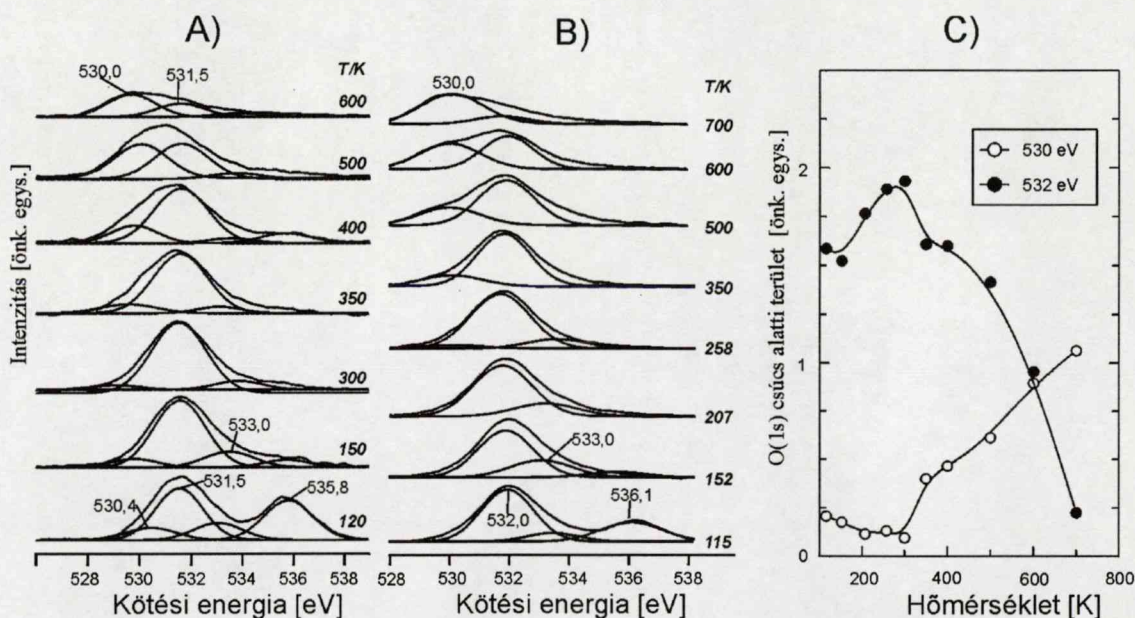
A felületre párologtatott káliumréteg XP spektrumán $\Theta_K = 0,1$ ML borítottság esetén a $\text{K}(2p_{3/2})$ csúcs kötési energiája 293,5, míg a $\text{K}(2p_{1/2})$ csúcsé 296,1 eV volt. Monoréteg borítottság fölött a kötési energiák magasabbra tolódtak: a megfelelő értékek 294,2 és 296,8 eV voltak.



30. ábra: A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felület kilépési munkájának változása (A) a Θ_K borítottság függvényében 100 K-en, (B) a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre koadsorbeált CO_2+K réteg felfűtése során. $\Theta_K = 1,0$ ML, a CO_2 expozíció 4 L volt.

A káliummal adalékolt felületre adszorbeált CO_2 a káliumborítottság minden értéke mellett növelte a kilépési munkát. A 30.B ábra alapján a kilépési munka 1 eV-tal

nőtt az 1 ML káliummal borított Mo₂C/Mo(100) felületre történt CO₂ adszorpciót követően. A koadzorbeált réteget 300 K-re fűtve a kilépési munka 0,4 eV-tal nőtt. A hőmérséklet további emelésével a kilépési munka 600 K-en felvette minimum értékét (-2,7 eV a tiszta felülethez képest), majd meredeken nőtt. A tiszta felületre jellemző értéket ~1000 K-en érte el. A CO₂ adszorpció előtt a felület – háttérgázból származó – CO szennyeződése miatt a spektrumon nagyon gyenge 531,0 eV kötési energiájú O(1s), és a Mo₂C-től eredő erős 283,0 eV kötési energiájú C(1s) jelet találtunk. A $\Theta_K = 1$ ML kálium borítottságú Mo₂C/Mo(100) felületre történő CO₂ adszorpció után az O(1s) jel kötési energiája 531,5 eV-ra módosult. Ezzel egyidejűleg új, 530,4, 533,0 és 535,8 eV kötési energiájú csúcsokat találtunk (31.A ábra legalsó görbe).

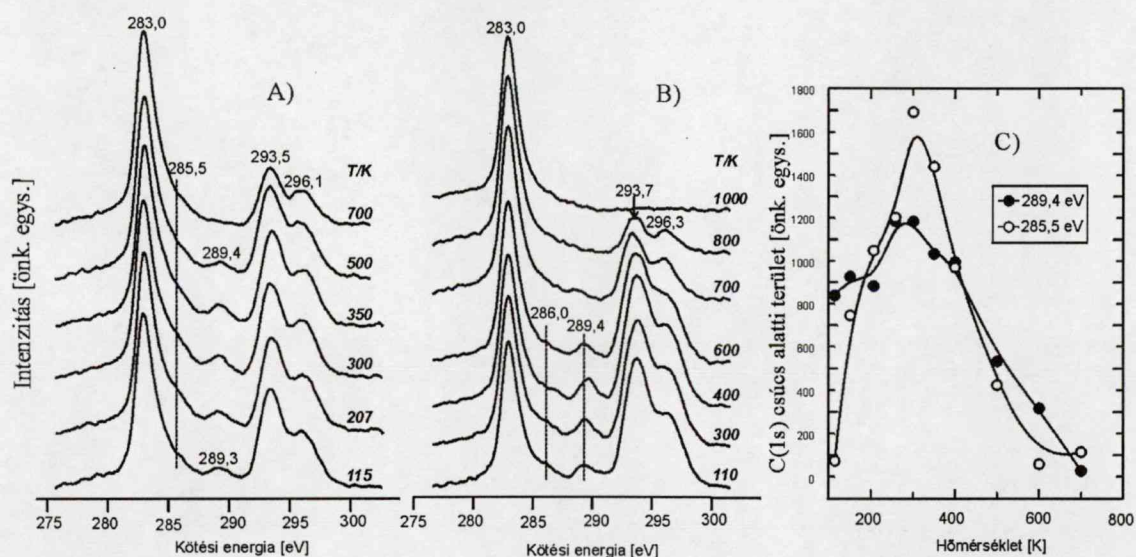


31. ábra: Az O(1s) pályának megfelelő kötési energia tartomány hőmérsékletfüggése a CO₂+K/Mo₂C rendszerben: (A) $\Theta_K = 0,1$ ML; (B) $\Theta_K = 1,0$ ML. (C) Az 530,0 és 532,0 eV kötési energiájú XP csúcsok alatti terület hőmérsékletfüggése $\Theta_K = 1,0$ ML kálium borítottság esetén. Az adszorbeált CO₂ mennyisége 12,0 L volt.

$\Theta_K = 1$ ML káliumborítottság esetén 532,0, 533,0 és 536,1 eV-nál rögzítettünk O(1s) csúcsokat az XP spektrumokon (31.B ábra alsó görbe). A C(1s) pályának megfelelő energiatartományban 285,5 és 289,3 eV helyzetű, kis intenzitású csúcsokat detektáltunk. A nagy intenzitású 283,0 eV-os C(1s) csúcs mellett a 285,5 eV-os csúcsot csak a polinomiális alapvonal korrekció után felbontott spektrumokon tudtuk azonosítani.

A különböző hőmérsékletekre felfűtött adszorbeált réteg felbontott O(1s) spektrumait mutatja a 31.A és 31.B ábra. $\Theta_K = 0,1$ ML káliumborítottság esetén az 535,8 eV-os csúcs kevéssel 150 K fölött eltűnt, míg az 531,5 eV-os csúcs helyzete egészen 600 K-ig nem változott. Ami a C(1s) tartományt illeti, az előbbi kísérletsorozatban a 285,5 eV-os csúcs nagysága 350 K-ig növekedett, utána fokozatosan csökkent, míg a 289,3 eV-os csúcs 350 K-ig nem változott, végül ~500 K-en eltűnt (32.A ábra).

$\Theta_K = 1$ ML kálium borítottság esetén az 536,1 eV-os csúcs már 152 K-en alig volt észrevehető az O(1s) spektrumon (31.B ábra). Az 532,0 eV kötési energiájú csúcs 500 K-ig stabilis volt. 350 K környékén egy ~530,0 eV energiájú váll kezdett kifejlődni.



32. ábra: A C(1s) pályának megfelelő kötési energia tartomány hőmérsékletfüggése a $\text{CO}_2 + \text{K}/\text{Mo}_2\text{C}$ rendszerben: (A) $\Theta_K = 1,0$ ML; (B) $\Theta_K = 2,0$ ML. (C) A 285,5 és 289,4 eV kötési energiájú XP csúcsok alatti terület hőmérsékletfüggése $\Theta_K = 1,0$ ML kálium borítottság esetén. Az adszorbeált CO_2 mennyisége 12,0 L volt.

A hőmérséklet emelkedésével a csúcs nőtt, míg az 532,0 eV kötési energiájú csúcs csökkent (31.C ábra). Ez utóbbi 700 K-ig volt megfigyelhető, míg az 530,0 eV-os csúcs még 1000 K-en is észrevehető a spektrumon. A 115 K-en történt CO_2 adszorpció után megfigyelt 289,3 eV energiájú C(1s) jel 300 K-ig kissé növekedett (32.A ábra). A 285,5 eV-os csúcs intenzitása 115 K-en elhanyagolható volt; az adszorbeált réteget 150, majd 300 K-re fűtve intenzitása jelentősen megnőtt. 300 K fölött mind a 289,3, mind a 285,5 eV-os csúcs intenzitása folyamatosan csökkent és 600 (289,3 eV) és 700 K (285,5

eV) hőmérsékleten el is tűntek. A C(1s) fotoelektron csúcsok területének hőmérséklet függését a 32.C ábra mutatja. A spektrumokról leolvasható, hogy a K(2p_{3/2}) csúcs kötési energiája (293,5, ill. 293,7 eV) $\Theta_K = 1,0$ L, ill. $\Theta_K = 2,0$ káliumborítottság esetén nem változott a felfűtés során.

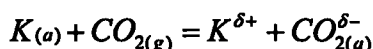
	K/Rh(111) [4]		Mo ₂ C (jelen munka)	
	O(1s) [eV]	C(1s) [eV]	O(1s) [eV]	C(1s) [eV]
<i>CO₂</i>				
$\Theta_K = 0,1$	534,0	292,0	535,8	
$\Theta_K = 1,0$	534,0	292,0	536,1	nem detektálható
<i>CO₂⁻</i>				
$\Theta_K = 0,1$	532,8	-	533,0	
$\Theta_K = 1,0$	532,8	290,5	533,0	nem detektálható
<i>CO₃²⁻</i>				
$\Theta_K = 0,1$	-	-	-	
$\Theta_K = 1,0$	531,7	289,0	532,0	289,0
<i>CO</i>				
$\Theta_K = 0,1$	531,4	286,4	531,5	
$\Theta_K = 1,0$	531,4	285,6	-	285,5
<i>O</i>				
$\Theta_K = 0,1$	530,4	-	530,0	
$\Theta_K = 1,0$	530,4	-	530,0	-

7. táblázat: Az adszorbeált atomcsoportokban mért kötési energiák káliummal adalékolt Mo₂C/Mo(111) felületen.

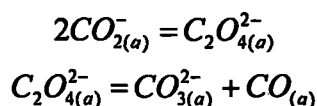
Egy másik kísérletben a Mo₂C/Mo(100) felületre két monoréteg káliumot vittünk fel, és erre a felületre 110 K-en CO₂-ot adszorbeáltattunk. A réteget 150 K-re fűtve az 536,1 eV-os O(1s) csúcs megszűnt, az 532,4 eV-os jel viszont kissé megnőtt. Egy váll jelent meg 529,5 eV-nál 300 K-en, amely a hőmérséklet emelkedésével tovább nőtt. Ez utóbbi csúcs helyzete és alakja megegyezik az adszorbeált oxigénével. A szén kötési energia tartományában egy új, 289,4 eV kötési energiájú jelet, valamint egy 286,0 eV energiájú vállat detektáltunk. A minta 400 K-re történő fűtésekor mindkét jel nagysága nőtt (32.B ábra). A 289,4 eV-os csúcs nagysága 600 K fölött csökkent, energiája 700 K-en 288,8 eV-ra tolódott, végül a csúcs 700-800 K között eltűnt a gyenge 286,0 eV-os jellel együtt.

A 7. táblázatban összegyűjtöttük a K+Mo₂C/Mo(100) felületre történő CO₂ adszorpció után az adszorbeátumok jellemző kötési energiáit. Összehasonlításként feltüntettük a K+Rh(111) rendszerre korábban nyert értékeket is.

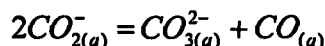
A Mo₂C-beli széntől származó intenzív C(1s) csúcs miatt az adszorbeált atomcsoportoktól eredő C(1s) csúcsokat nehéz megkülönböztetni. A nagymennyiségű káliummal adalékolt Mo₂C/Mo(100) felületre történt szén-dioxid adszorpció után 289,3 és 285,5 eV kötési energiájú új C(1s) csúcsokat figyeltünk meg az XP spektrumon. Az oxigén kötési energiatartományában két erősebb 536,1 és 532,0 eV kötési energiájú csúcs, valamint egy gyengébb, 533,0 eV kötési energiájú csúcs jelentkezett. A korábban vizsgált CO₂+K/Rh(111) rendszerrel való összehasonlítás alapján (7. táblázat) az 536,1 eV-os csúcsot a gyengén adszorbeált CO₂ oxigénjéhez rendeljük. A gyenge 533,0 eV-os jel a negatív töltésű CO₂-dal azonosítható, amely a kálium és a szén-dioxid direkt kölcsönhatásában keletkezett:



A HREELS módszerrel megfigyelt 1675 cm⁻¹ veszteségi csúcshoz hasonlóan ennek az XP csúcsnak a nagysága is lecsökkent a 150-300 K közötti hőmérséklet-tartományban, és 300 K fölött nem volt látható. A megfelelő C(1s) jelnek ~290,5 eV energia körül kellene megjelenie, ilyen jel azonban a C(1s) spektrumokon nem fedezhető fel. A 7. táblázat adataival való összehasonlítás azt sugallja, hogy a legintenzívebb 530,0 eV (O(1s)) és 289,3 eV (C(1s)) csúcsok a karbonát-csoport oxigénjének és szenének tulajdoníthatók. Ezt az elképzelést alátámasztja a jelek nagy hőstabilitása. Amennyiben elfogadjuk, hogy a karbonát a



vagy közvetlenül a



reakcióban keletkezett, akkor az adszorbeált szén-monoxidra utaló jelet is látnunk kellene. Mivel a karbonát-csoport, illetve a CO-beli oxigén O(1s) jelei hasonló kötési energiájúak, csak a C(1s) csúcsok kötési energiái alapján tehetünk különbséget. A gyenge 285,5 eV kötési energiájú jel minden valószínűség szerint a CO szenétől ered. Ez a jel csak 600 K fölött tűnt el (32.C ábra). A most tárgyalt rendszer figyelemre méltó sajátossága, hogy a karbonát kialakulása már 115 K-en megindul, és a karbonát mennyisége 200-250 K-ig növekszik (32.B ábra). Platinafémeken a negatív töltésű CO₂

diszproporcionálódása 200-250 K-en megy végbe [15]. Az O(1s) csúcs alatti terület változatlanságából következően az adszorbeált csoportok összmennyisége 500 K-ig nem változott. 350 K környékén azonban egy váll jelent meg 530,0 eV körül, ami felületi atomos oxigén képződésére utal. Ennek oka feltehetően a negatív töltésű CO₂ disszociációja:



esetleg a karbonát csoportok bomlása. Az XP spektrumok alátámasztják azt a HREELS mérések alapján levont következtetést, miszerint $\Theta_K = 0,1$ ML káliumborítottság mellett a CO₂ 100 K-en történő adszorpciója után kétféle adszorbeált állapot jön létre. Az egyikben az O(1s) csúcs kötési energiája 533,0 eV, ami a negatív töltésű CO₂ oxigénjétől származik, a másik állapotban az O(1s) kötési energia 535,8 eV, ami viszont a lineáris CO₂-beli oxigéntől ered. Ez utóbbi jel már 150 K körül megszűnik (31.A ábra). Egy további 531,5 eV kötési energiájú O(1s) csúcsot is megfigyeltünk, ami az adszorbeált szén-monoxidnak tulajdonítható. A nagyon gyenge ~530 eV O(1s) jel már alacsony hőmérsékleten megfigyelhető, ám nagysága 300 K körül megnő.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Berkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **201** (1986) L489.
- [2] F. Solymosi, A. Berkó, *J. Catal.* **101** (1986) 458.
- [3] F. Solymosi, L. Bugyi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **183** (1987) 2018.
- [4] J. Kiss, K. Révész, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **207** (1988) 36.
- [5] F. Solymosi, G. Klivényi, *Surf. Sci.* **315** (1994) 255.
- [6] Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4383.
- [7] Z. M. Liu, F. Solymosi, J. M. White, *Surf. Sci.* **245** (1991) 289.
- [8] S. Wohlrab, D. Ehrlich, J. Wambach, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **179** (1989) 59.
- [9] S. Wohlrab, D. Ehrlich, J. Wambach, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, *Vacuum* **41** (1990) 157.
- [10] J. Paul, F. M. Hoffmann, *Catal. Lett.* **1** (1988) 445.
- [11] J. Paul, F. M. Hoffmann, J. L. Robbins, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 6967.
- [12] F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, J. Paul, *Surf. Sci.* **316** (1994) 277.
- [13] F. Solymosi, G. Klivényi, *Catal. Lett.* **22** (1993) 337.

- [14] F. Solymosi, G. Klivényi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 8061.
- [15] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **65** (1991) 337.

Rh(111) és oxigénnel módosított Rh(111) felületre adszorbeált alkil-jodidok

A ródium alapú anyagokat a leghatékonyabb katalizátorok között tartják számon a szénhidrogének szintézisében és az oxigént tartalmazó szénhidrogén-származékok előállításában [1-5]. Jól katalizálják a $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakciót [6-8] és a metán dehidrogénezését nemoxidatív körülmények között [9,10]. A fenti reakciók elemi lépéseinek megismerése szempontjából elsődleges fontosságú a katalitikus folyamatban a Rh felületen képződő átmeneti termékek (CH_2 , CH_3 , C_2H_5) szerepének tisztázása és a Rh(111) felületen előzetesen létrehozott adszorbeált oxigén hatásának vizsgálata. A szénhidrogén-fragmenteket a megfelelő jódvegyületek termikus disszociációjával állítottuk elő.

Kísérleti rész

A méréssorozatban használt 99,99 % tisztaságú Rh kristályt növesztett egykristály rúdból vágták ki (Gyártó: Materials Research Corporation.). A minta tisztítását a kapillárison keresztül bevezetett, 99,999 % tisztaságú, 10^{-7} mbar parciális nyomású oxigénnel kezdtük 1000 K-en. Ezután ugyanezen a hőmérsékleten Ar^+ -ion bombázási ciklusok következtek (1-2 kV, 1×10^{-6} mbar argon, 3 μA) 20-30 percig. Végül a mintát néhány percig 1270 K-re fűtöttük. A CH_3I , CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ a Merck terméke volt. Ezeket az anyagokat felhasználás előtt desztillálással tisztítottuk.

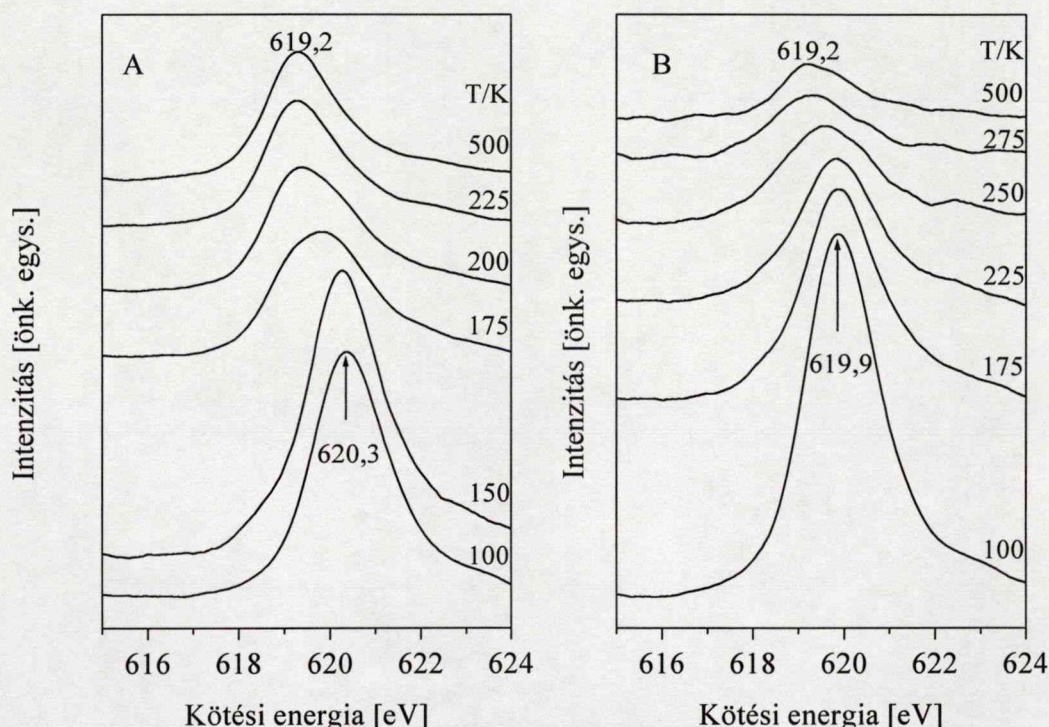
A Rh(111) felületre a jódvegyületeket 90 K-en, míg az oxigént 300 K-en adszorbeáltattuk. Exponálás közben a minta környezetében a lokális nyomás hozzávetőleg 10^{-7} mbar volt. Korábbi mérések szerint [11,12] a telítési oxigénkoncentráció a Rh(111) felületen 0,5 monorétegnek felel meg ($\Theta_{\text{O}} = 0,5$).

Az XPS mérésekben Mg K_{α} sugárzás volt a gerjesztő forrás. A kötési energiákat a fém Fermi szintjéhez viszonyítottuk. Ily módon a Rh($3d_{5/2}$) csúcs kötési energiája 307,2 eV-nak, félértékszélessége 40 eV *pass energy* mellett 1,65 eV-nak adódott.

Kísérleti eredmények

Metil-jodidot 100 K-en tiszta Rh(111) felületre adszorbeálva a $I(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiáját 620,3 eV-nak (33.A ábra), a $C(1s)$ csúcsét pedig 284,9 eV-nak mértük. A csúcsok helyzete gyakorlatilag független volt a borítottságtól. Ugyanezen jellemzőket találtuk az oxigénnel módosított ródium felületre is $\Theta_O = 0,4$ borítottságnál.

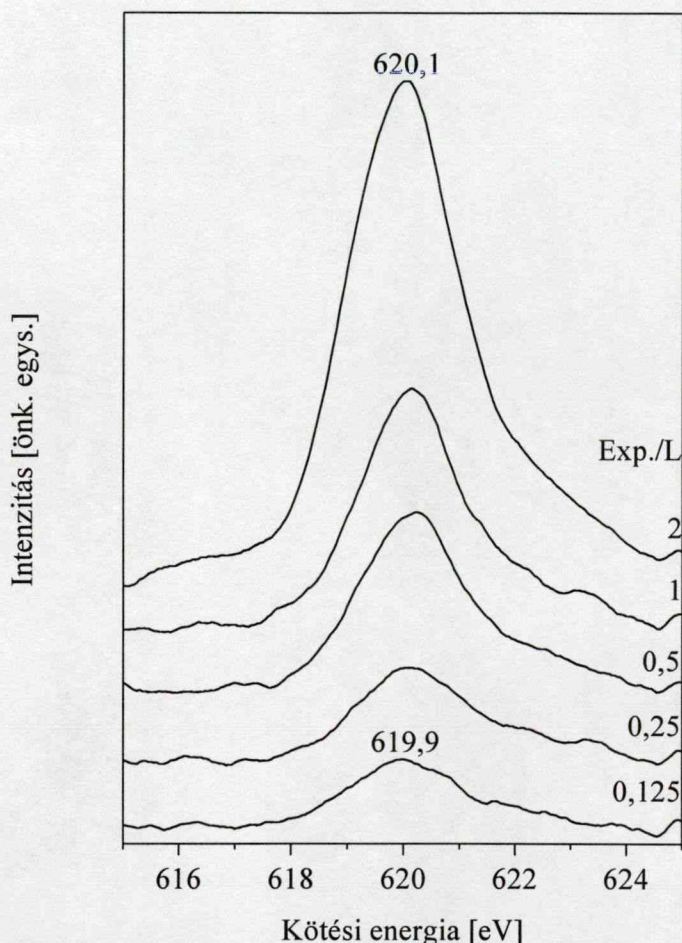
A 34. ábra a Rh(111) felület spektrumát mutatja 90 K-en az adszorbeált C_2H_5I mennyiségének függvényében.



33. ábra: A Rh(111) felületre 90 K-en adszorbeált 4 L CH_3I XP spektrumának hőmérsékletfüggése a $I(3d_{5/2})$ tartományban. (A) tiszta Rh(111) felületen, (B) oxigénnel adalékolt Rh(111) felületen ($\Theta_O = 0,4$).

Kis expozíciónál a $I(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája 619,9 eV volt. Nagyobb ráadott anyagmennyiség esetén ez az érték 620,1 eV-ra változott. A $C(1s)$ tartományban kevés C_2H_5I adszorpciója után 284,3 eV kötési energiával egy széles csúcsot detektáltunk. Nagyobb expozíciónál a csúcsmaximumot 285,2 eV-nál mértük. Az adszorbeált monoréteg felületi koncentrációját TPD és XPS mérések eredményei alapján számoltuk. A számítás során a $C(1s)$ csúcs jelintenzitását a telítési borítottságú CO $C(1s)$

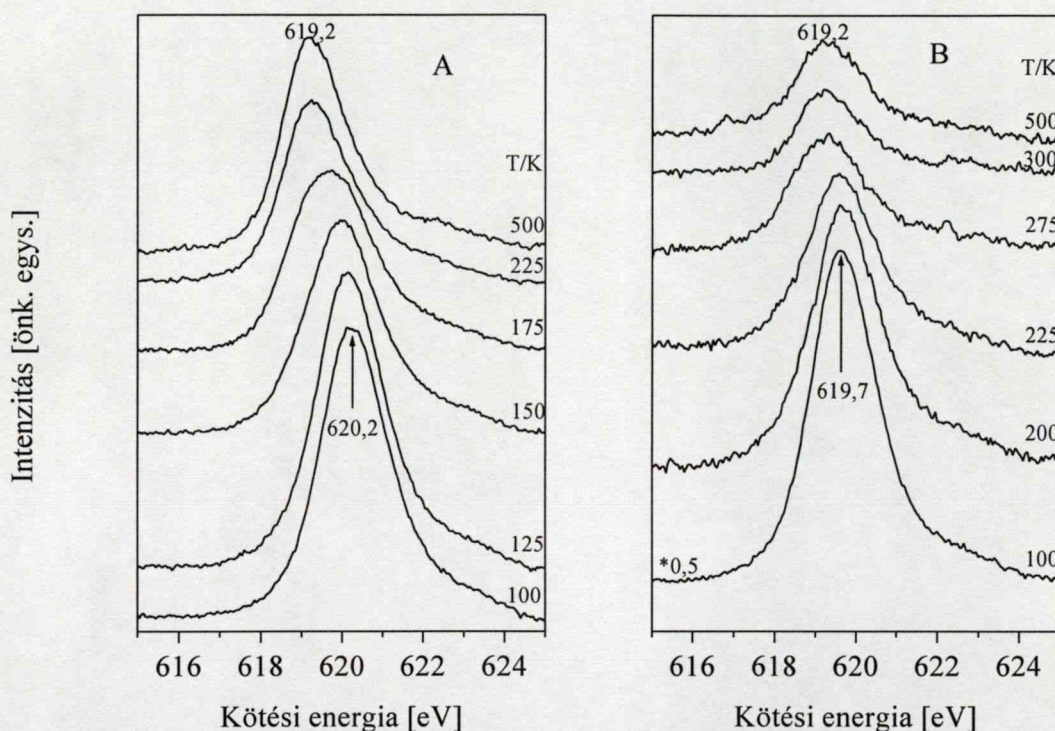
jelintenzitásával hasonlítottuk össze. Becslésünk szerint a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ felületi koncentrációja $1,1 \times 10^{15} \pm 30 \text{ molekula/cm}^2$. Telítési CO koncentrációnak $1,2 \times 10^{15} \text{ molekula/cm}^2$ értéket vettünk figyelembe.



34. ábra: A Rh(111) felület XP spektruma a I(3d_{5/2}) tartományban az adszorbeált C₂H₅I mennyiségének függvényében 100 K-en.

Az adszorbeált réteg XP spektrumának hőmérsékletfüggését néhány kiválasztott spektrumon a 35.A ábrán mutatjuk be. 150 K alatti hőmérsékleten a I(3d_{5/2}) és a C(1s) csúcsok csak kevésbé módosultak. Ennél magasabb hőmérsékleten viszont a kötési energiák jelentősen megváltoztak. A I(3d_{5/2}) kötési energiája végső értéket, 619,2 eV-ot, 225 K-en érte el. A C(1s) csúcs kötési energiája 150 K-en 285,1 eV volt, ami 200 K-en 284,3 eV-ra tolódott. 200 K fölött a C(1s) csúcs intenzitása mintegy 80 %-kal csökkent, és 283,8 eV-nál volt észlelhető. A fent bemutatott kísérletsorozatokat később kiterjesztettük oxigénnel borított Rh(111) felületre is (33.B és 35.B ábra).

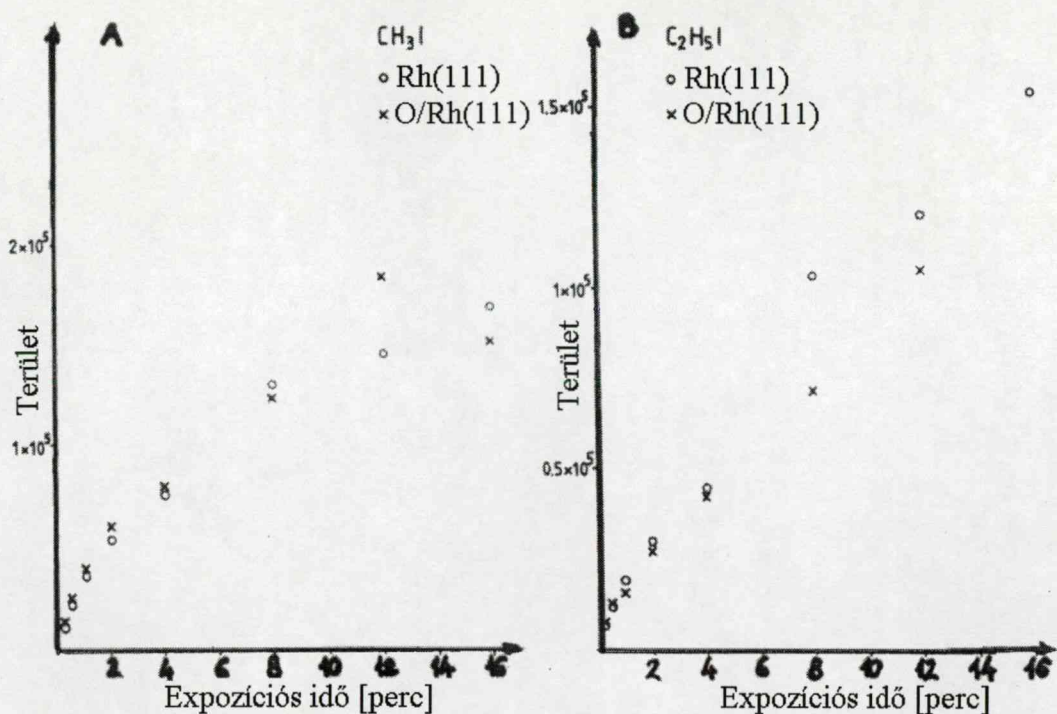
A 36.A ábrán a csúcs alatti területeket ábrázoltuk a CH_3I expozíció függvényében. Azt találtuk, hogy az adszorbeált CH_3I mennyisége a tiszta, illetve az oxigénnel módosított Rh(111) felületen gyakorlatilag ugyanaz. Az adszorbeált réteg spektrumainak hőmérsékletfüggését a 33. ábra mutatja. Míg a tiszta Rh(111) felületen az adszorbeált jód kötési energiája 175 K körül kezdett változni, és ez a változás 200 K-re be is fejeződött, addig az oxigénnel módosított felületen a változások ennél magasabb hőmérsékleten, 225-275 K hőmérséklet-tartományban játszódtak le (33.B ábra).



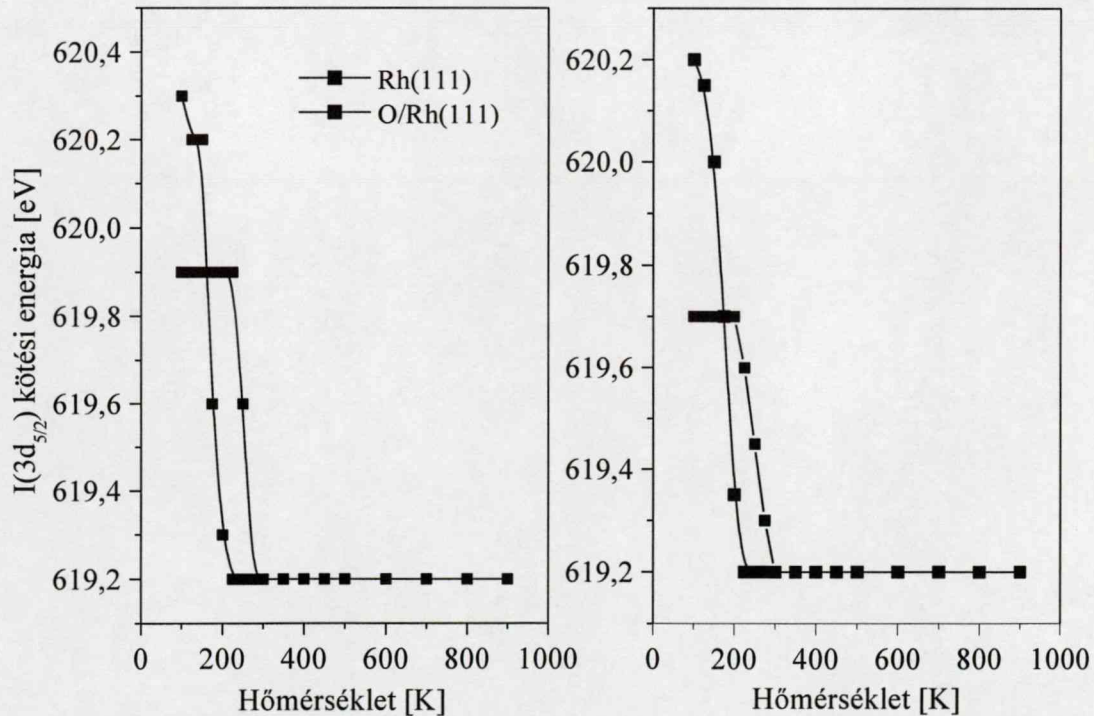
35. ábra: A Rh(111) felületre 90 K-en adszorbeált 4 L $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ XP spektrumának hőmérsékletfüggése a I(3d_{5/2}) tartományban. (A) tiszta Rh(111) felületen, (B) oxigénnel adalékolt Rh(111) felületen.

$$\Theta_{\text{O}} = 0,4.$$

A I(3d_{5/2}) csúcs intenzitása a 400-700 K tartományban változatlan maradt. A mérhető jelintenzitás 1100 K körül csökkent nullára, összhangban az Auger spektroszkópiai mérések eredményével [13]. A 36.B ábra szerint az $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ megtapadása az oxigénnel módosított Rh(111) felületen csak kissé különbözött a tiszta felületen mérttől $\Theta_{\text{O}} = 0,4$ oxigén borítottság esetén. A I(3d_{5/2}) csúcs kötési energiáját az adszorbeált anyagmennyiségtől függetlenül 619,7 eV-nak találtuk.



36. ábra: A Rh(111) felületen mért $\text{I}(3d_{5/2})$ csúcs alatti terület a CH_3I expozíció (A) és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ expozíció (B) függvényében 90 K-en tiszta (o) és oxigénnel adalékolt (x) felületen ($\Theta_{\text{O}} = 0,4$).



37. ábra: A $\text{I}(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiájának hőmérsékletfüggése tiszta és oxigénnel adalékolt Rh(111) felületen ($\Theta_{\text{O}} = 0,4$). Az adszorbeált anyag mennyisége 4 L CH_3I (A), 4 L $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (B)

A koadzorbeált réteg felfűtésekor a $I(3d_{5/2})$ csúcs (37. ábra) 225 K fölött 619,2 eV-ra tolódott, és intenzitása jelentősen csökkent. A tiszta ródium felületen a kötési energia eltolódása már 150 K körül elkezdődött, és 225 K körül be is fejeződött.

Összefoglalva tehát, a CH_3I és a C_2H_5I mennyisége tiszta, illetve oxigénnel módosított Rh(111) felületen megegyezik $\Theta_O = 0,4$ borítottság esetén, 95 K-en. Az oxigén azonban ezen molekuláknak felülethez való kötését módosítja oly módon, hogy az XP spektrumok tanúsága szerint a molekulák disszociációja magasabb hőmérsékleteken következik be. Ennek valószínű oka az, hogy az oxigénatomok a ródium aktív helyeinek egy részét elfoglalják, gátolva a CH_3I és a C_2H_5I disszociációját és elősegítve részleges deszorpciójukat.

Irodalomjegyzék

- [1] E. K. Poels, V. Ponc, „*Catalysis, Specialist Periodical Report*”, 6. kötet, 196. oldal, Royal Society of Chemistry, London, 1983.
- [2] F. Solymosi, I. Tombácz, M. Kocsis, *J. Catal.* **75** (1982) 78.
- [3] W. D. Keim, „*Catalysis in C₁ Chemistry*” Reidel, Dordrecht, 1983.
- [4] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.* **68** (1981).
- [5] E. Ramaroson, R. Kieffer, A. Kinnemann, *J. Chim. Phys.* **79** (1987) 749.
- [6] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* **61** (1990) 293.
- [7] F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.* **11** (1991) 149.
- [8] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **141** (1993) 287.
- [9] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **16** (1992) 399.
- [10] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **34** (1995) 343.
- [11] P. C. Wong, K. C. Hui, M. Y. Zhou, K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **16** (1986) L21.
- [12] X. Xu, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 6779.
- [13] F. Solymosi, G. Klivényi, *J. Electron Spectrosc.* **64/65** (1993) 499.

Összefoglalás

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia felületérzékeny analitikai vizsgáló módszer, amely az atomok törzselektronhéjáról kiváltott elektronok kinetikus energiáját méri. A gerjesztő sugárzás energiájának, a spektrométer kilépési munkájának és a fotoelektron kinetikus energiájának ismeretében meghatározható az adott atom adott elektronhéjáról származó elektron kötési energiája. Ez utóbbi az anyagi minőségen kívül a kémiai kötésállapottól és a kémiai környezettől is függ. Egy adott atomfajtától származó valamely fotoelektron csúcs alatti terület arányos az illető atomok számával az információs mélységben (helyesebben: térfogatban). Az XPS tehát egyazon mérésben elemi, kémiai és mennyiségi ismereteket nyújt a vizsgált anyagról. A fent említett jellemzők a fotoelektron-spektroszkópiát a katalizátorok, illetve a katalizátorok felületén végbemenő kémiai reakciók tanulmányozásának rendkívül hatékony eszközévé teszik.

A MoO_3 és a hordozó nélküli alkálifém-molibdátok fotoelektron spektrumán a $\text{Mo}(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája a MoO_3 -ban volt a legnagyobb (233,0 eV). A kötési energia a Li_2MoO_4 -tól (232,7 eV) a Rb_2MoO_4 -ig és a Cs_2MoO_4 -ig (231,8 eV) monoton csökkent. A kötési energia csökkenése a kötéstávolságok növekedésére vezethető vissza, ami végeredményben az alkálifém-kationok méretnövekedésének következménye. A SiO_2 hordozós MoO_3 és alkálifém-molibdátok fotoelektron spektrumán a $\text{Mo}(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája csak kevésbé változott. Ennek lehetséges oka az, hogy a hordozón a kation hatása az anionra elhanyagolható. A különféle módon előállított $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátorokban a $\text{Mo}(3d)$ dublett kötési energiái közel azonosak. A $\text{Mo}(3d)/\text{Si}(2p)$ csúcs alatti területek arányából a felületi fématomok számarányára, a reakciósebességek ismeretében pedig ebből az aktív helyeken időegység alatt lejátszódó reakciók számára (turnover frequency) következtettünk.

A WO_3 fotoelektron spektrumán a $\text{W}(4f_{7/2})$ csúcs kötési energiája közel 1 eV-tal nagyobbak adódott (35,95 eV), mint a K_2WO_4 -on mért érték (35,0 eV). A különféle hordozókra felvitt K_2WO_4 , a SiO_2 hordozós WO_3 , valamint a káliummal adalékolt WO_3/SiO_2 katalizátor esetében a $\text{W}(4f_{7/2})$ kötési energia értékei közelebb voltak a WO_3 -ban mérthez (35,7-36,05 eV), mint a hordozó nélküli K_2WO_4 -belihez. A hordozó tehát a volfrámatomok elektronjainak kötési energiájára alig volt hatással. A $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ katalizátor XP spektrumán a $\text{W}(4f)$ csúcs területét egységnek véve meghatároztuk a W

atomok számát az egyes mintákon. Eszerint a W atomok száma a $K+WO_3/SiO_2 > K_2WO_4/TiO_2 > WO_3/SiO_2 > K_2WO_4/Al_2O_3 > K_2WO_4/SiO_2 > K_2WO_4/MgO$ sorrendben csökkent. A káliumtartalmú katalizátorokon kiszámítottuk a $K(2p)/W(4f)$ csúcs alatti területek arányát is. A $K+WO_3/SiO_2$ katalizátor kivételével a K/W arány 1,4-3 között változott; a $K+WO_3/SiO_2$ esetében a számított érték 25 körül volt. Az ezen az anyagon mért $W(4f_{7/2})$ kötési energia alapján arra következtettünk, hogy a káliummal történt adalékolás következtében nem képződik K_2WO_4 .

Az oxidált (473 K, 30 perc) Rh/TiO_2 XP spektruma alapján megállapítottuk, hogy a felületi ródium egy része +3 oxidációs állapotú, másik része pedig alacsonyabb oxidációs állapotban van. A két állapotban levő atomok számaránya körülbelül 3:1. Az egyre magasabb hőmérsékleten végzett redukciókat (473, 573 és 673 K, 1 óra) követően a $Rh(3d_{5/2})$ csúcs kötési energiája, valamint félértékszélessége csökkent, de a legmagasabb hőmérsékletű kezelés után sem érték el a fémes ródiumra jellemző értékeket. A TiO_2 szubsztrát $Ti(2p)$ kötési energiája és félértékszélessége a kezelések következtében gyakorlatilag nem változik. A $Rh(3d)$ csúcs alatti területek csökkenése a növekvő redukciós hőmérséklettel a diszperzitás csökkenésének következménye.

Az alumínium(III)ion vas(III)ionokkal történő helyettesítését Keggin-ion sókban – tudomásunk szerint elsőként – XP spektrometriával vizsgálva megállapítottuk, hogy a csak vasat tartalmazó mintában a Fe^{3+} minden valószínűség szerint $FeO(OH)$ formában van jelen. A vasat és alumíniumot is tartalmazó minták $Fe(2p)$ spektrumain új, Fe^{3+} -iontól eredő váll jelent meg a fotoelektron csúcs nagy kötési energiák felé eső oldalán. A váll intenzitása a vastartalom növelésével nőtt. Irodalmi előzmények alapján arra következtetésre jutottunk, hogy a váll megjelenése a Fe^{3+} -ion a Keggin-ion só oktaéderes pozíciójába történt beépülésével magyarázható.

Felvettük különböző ZSM-5 hordozós és hordozó nélküli molibdén-alapú katalizátorok spektrumát. Megállapítottuk, hogy a metán nem-oxidatív körülmények közötti átalakulását megelőző indukciós periódus alatt a hordozós molibdén-oxid katalizátorok redukálódnak. A különféle módon előállított Mo_2C -tartalmú katalizátorok molibdén és széntartományban felvett spektrumával történt összehasonlítás alapján arra következtettünk, hogy a MoO_3 egy része molibdén-karbiddá alakult át. Megállapították, hogy ez a vegyület felelős a metán aktiválásáért és a képződött CH_x csoportok összekapcsolódása is ezeken a helyeken megy végbe.

A SiO_2 és ZSM-5 hordozós Mo_2C katalizátor CO_2 -dal való kölcsönhatását vizsgáltuk különböző hőmérsékleten. Megállapítottuk, hogy a CO_2 reakcióba lép a

Mo₂C-dal. A reakció következményeként a Mo₂C részlegesen oxidálódik. A MoO₃-á történő teljes oxidáció több órás magas hőmérsékletű (1073 K) kezelés után sem ment végbe. A 973-1073 K hőmérséklet-tartományban mindkét hordozón a legnagyobb részarányban előforduló oxidációs állapot a Mo⁶⁺ volt. A reakciósebesség a szilícium-dioxid hordozós katalizátoron nagyobb volt, mint a zeolit hordozóson. A SiO₂ hordozós katalizátoron felvett Mo(3d) XP spektrumok csúcs alatti területe a reakcióidő előrehaladtával nőtt. Ennek oka vélhetőleg a Mo diszperzitásának növekedése.

A Mo₂C/SiO₂ katalizátorra 12,5 % C₃H₈ + 25 % CO₂/Ar gázkeveréket vezetve 873 K-en a Mo(3d) spektrumok csak lassan módosultak. A lassú változást a CO₂+Mo₂C reakcióban keletkezett Mo-O csoportok és a propán közti gyors reakcióval magyaráztuk.

A metil-jodid molekulárisan adszorbeálódott a Mo₂C/Mo(111) felületen 90-100 K-en. A molekulárisan kötött, nagyobb kötési energiájú (620,1 eV) állapot jelenléte a spektrumban 300-350 K-ig arra utal, hogy a CH₃I egy része erősen kötődik a felülethez.

A metilén-jodid expozíciótól függetlenül molekulárisan kötődött Mo₂C/Mo(111) felületre. A molekula disszociációja a kondenzált réteg deszorpciója után, 190 K körül indult meg és 250 K környékén fejeződött be.

A Mo₂C/Mo(111) felületen az etil-jodid molekulárisan adszorbeálódik 90 K-en. A C₂H₅I disszociációját bizonyító 618,9 eV kötési energiájú csúcs kialakulása 190 K-től vált szembetűnővé. A 620,5 eV-os csúcs (molekulárisan adszorbeált C₂H₅I) 275 K fölött nem volt megfigyelhető.

A propil-jodid Mo₂C/Mo(100) felületre 100 K-en történt adszorpciójakor felvett röntgen fotoelektron spektrumok a vegyület molekuláris adszorpciójára utalnak. 160-260 K között a molekuláris adszorpció jel csökken, ezzel egyidejűleg kiszélesedik és kötési energiája alacsonyabb értékek felé tolódik el. 260 K fölött egyetlen, 618,6 eV kötési energiájú csúcs látható, ami a molekula disszociációjából származó I_(a)-dal azonosítható.

A felületen 100 K-en az allil-jodid a mért kötési energiák alapján kis expozícióknál részben disszociatívén adszorbeálódik. A kötési energia eltolódása nagyobb felületi koncentrációk esetén egy molekulárisan adszorbeált réteg kialakulását jelzi.

A Mo₂C/Mo(100)-on 100 K-en a jódbenzol – függetlenül az expozíciótól – molekulárisan adszorbeálódott. A molekula disszociációja függött a felület

borítottságától. 2 L esetében 120 K-en, 4 L esetében 150 K-en jelentkezett a vegyület disszociációjának lejátszódását bizonyító, az atomos jódra jellemző XP csúcs.

A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre párologtatott káliumréteg csökkentette a felület kilépési munkáját. A káliummal adalékolt felületre 100 K-en adszorbeált CO_2 a káliumborítottság minden értéke mellett növelte a kilépési munkát. A koadszorbeált réteget 300 K-re fűtve a kilépési munka nőtt. A növekedést az adszorbeált negatív töltésű szén-dioxid diszproporcionálódása és a karbonátcsoport bomlása során keletkező atomcsoportoknak tulajdonítottuk. Az adszorbeált káliumréteg jelentősen módosítja a CO_2 adszorpcióját és reakcióképességét: a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre a CO_2 gyengén és reverzibilisen kötődött. Kis káliumborítottság ($\Theta_K = 0,1 \text{ ML}$) esetén kétféle adszorbeált CO_2 -állapotra ($\text{CO}_{2(a)}^-$ és lineárisan adszorbeált CO_2) következtettünk. Nagyobb káliumborítottság ($\Theta_K = 1 \text{ ML}$) esetén a szén-dioxid adszorpció után már 115 K-en megindul a karbonát kialakulása.

A metil-jodid és az etil-jodid expozíciótól függetlenül molekulárisan adszorbeálódott 100 K-en mind a tiszta, mind az oxigénnel módosított $\text{Rh}(111)$ felületen. A koadszorbeált oxigén jelentéktelen hatással volt az adszorbeált anyagmennyiségre. A felületi oxigénréteg jelentősen megnövelte az adszorbeált metil- és etil-jodid termikus stabilitását: disszociációjuk a tiszta $\text{Rh}(111)$ felülethez képest 50-100 K-nel magasabb hőmérsékleten következett be. A jelenség okát a felületi aktív helyek oxigénatomok általi blokkolásában látjuk.

Summary

X-ray photoelectron spectroscopy is a surface sensitive analytical technique that provides information about the energy of electrons ejected from the inner shells of atoms. The energy of the exciting radiation, the work function of the spectrometer and the kinetic energy of the outgoing photoelectron determine the binding energy of an electron in a given shell of a given type of atom. The binding energy depends not only on the atom from which the electron originates, but also on the chemical state and chemical environment of this atom. The peak area is proportional to the number of atoms in the information depth generating the peak in question. So X-ray photoelectron spectroscopy is able to give elementary, chemical and quantitative information of the material under investigation in a single measurement. The features mentioned so far make photoelectron spectroscopy a highly efficient tool for studying catalysts surfaces and reactions occurring on the surfaces of catalysts.

On the spectra of MoO_3 and unsupported alkali metal molybdates the $\text{Mo}(3d_{5/2})$ binding energy was found the highest (233.0 eV) in MoO_3 . The binding energy continuously decreased from Li_2MoO_4 (232.7 eV) to Rb_2MoO_4 and Cs_2MoO_4 (231.8 eV). The decrease of the binding energies can be explained by the increase of bonding lengths, which in turn is the consequence of the growing alkali metal cation size. There were only minor changes in the $\text{Mo}(3d_{5/2})$ binding energies on the spectra of SiO_2 supported MoO_3 and alkali metal molybdates. A possible reason is that the influence of cation on the anion is negligible on the support. The binding energies of the $\text{Mo}(3d)$ doublets were nearly the same in $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts prepared in different ways. The number of surface active sites can be obtained from the $\text{Mo}(3d)/\text{Si}(2p)$ peak area ratios, and, knowing the reaction rates, the turnover frequencies can also be calculated.

On the spectra of WO_3 the $\text{W}(4f_{7/2})$ binding energy was nearly 1 eV higher (35.95 eV) than that measured in K_2WO_4 (35.0 eV). The $\text{W}(4f_{7/2})$ binding energies measured in K_2WO_4 on various supports as well as on WO_3/SiO_2 (35.7-36.05 eV) were closer to that found in WO_3 , than to the value detected in K_2WO_4 . From this it follows that the support has only minor effect on the charge of tungsten atoms. Taking as unit the $\text{W}(4f)$ peak area on the XP spectrum of the $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst, we determined the number of tungsten atoms in the different samples. The number of W atoms decreased in the $\text{K}+\text{WO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2 > \text{WO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ order. The $\text{K}(2p)/\text{W}(4f)$ peak area ratios were also calculated for the

potassium containing catalysts. The K/W ratio varied between 1.4-3 with the exception of K+WO₃/SiO₂; in this latter case its calculated value was cca. 25. From the W(4f_{7/2}) binding energy measured on this catalyst we concluded that doping with potassium does not lead to K₂WO₄ formation.

The XP spectra of oxidized (473 K, 30 min) Rh/TiO₂ revealed that a part of surface Rh is in the +3 oxidation state. The rest of the metal atoms is less oxidized. The ratio of the number of atoms in the two states is about 3:1. Following the reductions at increasing temperatures (473, 573 and 673 K, 1 hour) the binding energies and full widths at half maximum (FWHM) of the Rh(3d_{5/2}) peak decreased, but they did not reach the values characteristic of metallic Rh even after the reduction at the highest temperature. There are practically no changes in the Ti(2p) binding energies and FWHMs of the TiO₂ support. The decrease of the Rh(3d) peak areas with the increasing reduction temperature is the consequence of the dispersity decrease.

We studied the substitution of Al³⁺ ions for Fe³⁺ ions in Keggin ion salts with XP spectrometry – as far as we know – for the first time. We demonstrated that in the sample containing only iron, Fe³⁺ ions are present possibly in FeO(OH) form. On the Fe(2p) spectra of the samples containing both iron and aluminum, a new shoulder – originating from Fe³⁺ ions – was detected on the high binding energy side of the photoelectron peak. The intensity of the shoulder increased with increasing iron content. Based on literature data we came to the conclusion that the appearance of the shoulder can be explained by the incorporation of Fe³⁺ ions into the octahedral positions of the Keggin ion salt.

We recorded the XP spectra of unsupported and ZSM-5 supported Mo-based catalysts. We established that supported molybdenum-oxide catalysts are reduced during the induction period that precedes the conversion of methane under non-oxidative conditions. Comparing the Mo(3d) and C(1s) spectra to those obtained on Mo₂C-containing catalysts prepared in different ways, we concluded that part of the MoO₃ was transformed into Mo₂C. This compound is thought to be responsible for the mild activation of methane. The coupling of CH_x species formed also takes place on these sites.

We examined the interaction of SiO₂ and ZSM-5 supported Mo₂C catalysts with carbon dioxide. We established that CO₂ reacts with Mo₂C and as a consequence the latter gets partially oxidized. The complete oxidation into MoO₃ was not achieved even after several hours of interaction at the highest temperature (1073 K) applied. On both

supports the share of the Mo^{6+} oxidation state was the greatest in the 973-1073 K temperature range. The reaction rate was higher on the SiO_2 supported catalysts than on the zeolite supported ones. The Mo(3d) peak areas of the XP spectra obtained on the SiO_2 supported samples gradually increased with the increase of reaction time. The reason of this is very likely the increase of Mo dispersity.

After the introduction of 12.5 % C_3H_8 + 25 % CO_2/Ar gas mixture onto the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ catalyst at 873 K, the Mo(3d) spectra only slightly changed. We explained the slow rate of changes by the fast reaction of propane and Mo-O groups formed in the $\text{CO}_2+\text{Mo}_2\text{C}$ reaction.

Methyl iodide adsorbed molecularly on the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ surface at 90-100 K. The presence of the molecularly bonded state, characterized by 620.1 eV binding energy, up to 300-350 K may be related to the fact that a fraction of adsorbed CH_3I is bonded strongly to the surface.

Methylene iodide adsorbed molecularly on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ surface independently of the exposure. The dissociation of the molecule began at 190 K, after the desorption of the condensed layer. The dissociation was complete at around 250 K.

Ethyl iodide adsorbed molecularly on the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ surface at 90 K. The dissociation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ – characterized by the development of a peak with 618.9 eV binding energy – became obvious from 190 K. The 620.0 eV peak due to molecularly adsorbed $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, could not be detected above 275 K.

Photoelectron spectra taken after the adsorption of propyl iodide on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface at 100 K refer to molecular adsorption of the compound. Between 160-260 K the intensity of the peak originating from molecularly adsorbed $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ decreased. At the same time the peak broadened and its binding energy shifted to lower values. Above 260 K a single peak at 618.6 eV could be detected; this peak is due to $\text{I}_{(a)}$ species formed in the dissociation of $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$.

According to measured binding energies, allyl iodide adsorbs partially dissociatively at low exposures on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface at 100 K. The shift of the binding energies at higher surface concentrations is due to the formation of a molecularly adsorbed layer.

Independently of the exposure phenyl iodide adsorbed molecularly on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface at 100 K. The dissociation temperature of the molecule depended on the coverage. Exposing the surface to 2 L phenyl iodide the XP peak

assigned to the dissociation of the molecule appeared at 120 K, while at 4 L exposure it developed only at 150 K.

The potassium adlayer evaporated on Mo₂C/Mo(100) surface decreased the work function of the surface. Exposing the K + Mo₂C/Mo(100) surface to CO₂ at 100 K led to the increase of the work function at all K coverages. Heating the co-adsorbed layer to 300 K also increased the work function. This increase was attributed to the disproportionation of negatively charged CO₂⁻ and to the species formed in the decomposition of carbonate groups. Adsorbed potassium significantly modified the adsorption and reactivity of CO₂: it bonded weakly and reversibly on clean Mo₂C/Mo(100) surface. At low potassium coverage ($\Theta_K = 0,1$ ML) we could distinguish two kinds of adsorbed CO₂ states: CO_{2(a)}⁻ and linearly adsorbed CO₂. At higher coverage ($\Theta_K = 1$ ML) the formation of carbonate species after CO₂ exposure started already at 115 K.

Methyl and ethyl iodide adsorbed molecularly both on clean and oxygen pre-covered Rh(111) at 100 K regardless of the exposure. Coadsorbed oxygen had only a minor effect on the uptake. The surface oxygen layer significantly enhanced the thermal stability of methyl and ethyl iodide: the dissociation of the molecules took place at temperatures 50-100 K higher than those observed on clean Rh(111) surface. We think the reason of this phenomenon is the blocking of surface active sites by oxygen atoms.

A dolgozat anyagából megjelent közlemények

1. F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó: Generation of C₂H₅ Species: Thermal and Photoinduced Dissociation of C₂H₅I on Rh(111)
Langmuir **12**, (1996) 4145-4152
2. L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi: Oxidation of Adsorbed CH₃ and C₂H₅ Species on Rh(111) [Effects of Coadsorbed Species on the Chemistry of CH₃I on Rh(111)]
Journal of Catalysis **159**, (1996) 305-312
3. F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó : Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts
Journal of Catalysis **165**, 150-161, (1997)
4. F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó: Formation and Reactions of CH₃ Species over Mo₂C/Mo(111) Surface
Catalysis Letters **57** (1999) 103-107
5. A. Oszkó, J. Kiss, I. Kiricsi: XPS Investigations on the Feasibility of Isomorphous Substitution of Octahedral Al³⁺ for Fe³⁺ in Keggin Ion Salts
Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999) 2565-2568
6. F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, I. Horváth: Generation and Reactions of CH₂ and C₂H₅ Species on Mo₂C/Mo(111) Surface
Journal of Catalysis **185** (1999) 160-169
7. L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi: Spectroscopic Study on the Formation of CO₂⁻ on K-promoted Mo₂C/Mo(100) Surface
Surface Science **461** (2000) 177-190

8. A. Erdőhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, **A. Oszkó** : Partial Oxidation of Methane on Silica Supported Different Alkali Metal Molybdates
Journal of Catalysis **199** (2001) 328-337
9. A. Erdőhelyi, R. Németh, A. Hancz, **A. Oszkó**: Partial Oxidation of Methane on Potassium Promoted WO_3/SiO_2 and on $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$
Applied Catalysis A: General **211** (2001) 109-121
10. F. Solymosi, R. Németh, **A. Oszkó**: The Oxydative Dehydrogenation of Propane with CO_2 over Supported Mo_2C Catalyst
Studies in Surface Science and Catalysis **136** (2001) 339-344
11. É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, **A. Oszkó**, A. Erdőhelyi: CO_2 Hydrogenation on Rh/TiO_2 Previously Reduced at Different Temperatures
Topics in Catalysis **20** (2002) 107-117
12. F. Solymosi, **A. Oszkó**, T. Bánsági, P. Tolmascov: Adsorption and Reaction of CO_2 on Mo_2C Catalyst
Journal of Physical Chemistry, megjelenés alatt

Egyéb megjelent közlemények

1. Z. Homonnay, A. Vértes, Á. Cziráki, A. **Oszkó**, Gy. Menczel, L. Murgás: Mössbauer Study of Al₆(Fe, Mn) Formation in Al-rich Al-Fe-Mn Alloys
J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles **139** (1990) 127-134
2. F. Solymosi, J. Raskó, E. Papp, A. **Oszkó**, T. Bánsági: Catalytic Decomposition and Oxidation of CH₃Cl on Cr₂O₃-doped SnO₂
Applied Catalysis A: General **131** (1995) 55-72
3. G. Galbács, J. Sneider, A. **Oszkó**, F. Vanhaecke, L. Moens: X-ray Photoelectron Spectroscopic and Atomic Force Microscopic Studies of Pyrolytically Coated Graphite and Highly Oriented Pyrolytic Graphite Used for Electrothermal Vaporization”
Journal of Analytical Atomic Spectroscopy **12** (1997) 951-955
4. P. Fejes, J. B. Nagy, J. Halász, A. **Oszkó**: Heat-treatment of Isomorphously Substituted ZSM-5 and its Structural Consequences
An X-ray Diffraction, ²⁹Si MAS-NMR, XPS and FT-IR Spectroscopy Study
Applied Catalysis A: General **175** (1998) 89-104
5. Fejes Pál, Kiricsi Imre, Kukovecz Ákos, Kovács Kristóf, Lázár Károly, Marsi István, **Oszkó Albert** és Bánvölgyi György: Vas beépítése szodalitok szerkezetébe és átalakításuk más, vasat tartalmazó zeolitféleségekké
Magyar Kémiai Folyóirat **107** (2001). 107-115
6. Z. Kónya, J. Kiss, A. **Oszkó**, A. Siska, I. Kiricsi: XPS Characterization of Catalysts During Production of Multiwalled Carbon Nanotubes
Phys.Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 155-158
7. P. Fejes, I. Kiricsi, K. Kovács, K. Lázár, I. Marsi, A. **Oszkó**, A. Rockenbauer, Z. Schay: Incorporation of Iron in Sodalite Structures and their Transformation into Other Iron Containing Zeolites – Synthesis of Fe-NaA (LTA)
Applied Catalysis A: General **223** (2002) 147-160

Konferencia előadásokban való részvétel

1. G. Galbács, F. Vanhaecke, J. Sneider and **A. Oszkó**: Study of Topographical and Compositional Changes on Pyrolytic Graphite Sample Holder Surfaces Used in ETV-ICP Spectroscopy
European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Gent, 1997. január
2. F. Solymosi, L. Bugyi, **A. Oszkó**: Methane Conversion into Benzene: Reaction of CH₂, CH₃ and C₂H₅ Species on Mo₂C/Mo(111) Surface
16th Meeting of the North American Catalysis Society, Boston (Massachusetts), USA 1999. május 30 - június 4.
3. A. Erdőhelyi, R. Németh, A. Hancz, **A. Oszkó**: Partial Oxidation of Methane on K Promoted WO₃/SiO₂ and on K₂WO₄/SiO₂ Catalysts
12th International Congress on Catalysis
Granada, Spanyolország, 2000. július 9-14.
4. **A. Oszkó**, R. Németh, J. Raskó, A. Erdőhelyi: Spectroscopic Characterization of Alkali Metal Molybdates
XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids
Budapest, 2000. augusztus 27-31
5. E. Nigro, F. Testa, R. Aiello, P. Lentz, A. Fonseca, **A. Oszkó**, P. Fejes, A. Kukovecz, I. Kiricsi, J. B. Nagy: Synthesis and Characterization of Co-containing Zeolites of MFI Structure
13th International Zeolite Conference
Montpellier, Franciaország, 2001.
6. F. Solymosi, R. Németh, **A. Oszkó**: The Oxidative Dehydrogenation of Propane with CO₂ over Supported Mo₂C Catalyst
6th Natural Gas Conversion Conference
Girdwood, Alaszka, 2001. június

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Dr. Solymosi Frigyesnek, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának a kutatási lehetőségért és szerteágazó szakmai támogatásáért.

Sokirányú segítségéért köszönet illeti Dr. Erdőhelyi Andrást, a Szegedi Tudományegyetem Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszékének tanszékvezető egyetemi tanárát és Dr. Kiss János tudományos tanácsadót, az MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport vezetőjét.

A disszertáció alapos és kritikus lektorálásáért, ötleteiért és tanácsaiért Dr. Raskó János tudományos főmunkatársnak tartozom köszönettel. Hasonló segítségemre volt Dr. Bánsági Tamás tudományos főmunkatárs is.

A tanszék és a kutatócsoport minden munkatársának köszönöm a szakmai segítséget, a mindennapi beszélgetésekben adott tanácsokat.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm feleségemnek, Oszkóné Wessenauer Natáliának a sok-sok noszogatást, bátorítást és kitartást a munka elkészültének kissé hosszúra nyúlt ideje alatt.