

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

Doktori (Ph.D.) értekezés

Tézisek

Oszkó Albert

**Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék**

Szeged

2002.

Előzmények és célkitűzések

Az utóbbi néhány évtizedben bekövetkezett technikai fejlődés eredményeképpen a kutatók számára sokféle új felületvizsgáló módszer vált elérhetővé. A módszerek többségét kezdetben nagyon tiszta körülmények között, ideálisnak leírható felületek tanulmányozására alkalmazták. A szerzett tapasztalatok birtokában kísérletek történtek a gyakorlathoz közelebb álló minták és problémák vizsgálatára is. Ezen felületvizsgáló módszerek egyike a röntgen fotoelektron-spektroszkópia.

A röntgen fotoelektron-spektroszkópia által szolgáltatott információk sok esetben más módszerekkel el nem érhetők, néhány esetben az így szerzett ismeretek a különböző vizsgálatokkal nyert adatok megerősítését jelentik.

Az értekezésben tárgyalt munkákkal azt a célt tűztük ki, hogy bemutassuk a röntgen fotoelektron-spektroszkópia alkalmazhatóságát a katalizátorként használt szilárd anyagok felületének, aktív helyeinek jellemzésére, valamint az ezen felületeken lejátszódó heterogén katalitikus reakciók elemi lépéseinek tanulmányozására. A fémegykristály felületekre adszorbeált anyagok termikus stabilitásának vizsgálatával a katalitikus reakciók elemi lépéseinek feltáráshoz igyekeztünk közelebb jutni

Kísérleti módszerek

A 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 fémegykristály minták hűtése a kristályhoz ponthegeztéssel rögzített tantálcsepp folyékony nitrogénnel történt hűtésével, fűtése pedig a hasonló módon csatlakozó tantál- és volfrámszállakon átfolyó árammal történt.

A hordozós és hordozó nélküli porkatalizátorokból nyomott tabletták hőkezelése és a katalitikus reakciók az analízáló kamrához csatlakoztatott, attól szeleppel elválasztott előkezelő kamra áramlásos rendszerében történt.

Új tudományos eredmények

1. *Katalizátorként használt anyagok felületének jellemzése*

- 1.1. A MoO_3 és a hordozó nélküli alkálifém-molibdátok 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 az alkálifém-molibdátok fotoelektron-spektrumán a $\text{Mo}(3d_{5/2})$ pálya kötési energiája csak kevésbé változott. Ennek valószínű 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.
- 1.2. A WO_3 fotoelektron-spektrumán a $\text{W}(4f_{7/2})$ csúcs helyzete közel 1 eV-tal nagyobbak adódott (35,95 eV), mint a K_2WO_4 -on mért érték (35,0 eV). A különféle hordozóra 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 van 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 $\text{K}+\text{WO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{TiO}_2 > \text{WO}_3/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ sorrendben csökkent. A káliumtartalmú katalizátorokon kiszámítottuk a $\text{K}(2p)/\text{W}(4f)$ csúcs alatti területek arányát is. A $\text{K}+\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ katalizátor kivételével a K/W arány 1,4-3 között változott; a $\text{K}+\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ esetében a számított érték 25 körül volt. Az ezen az anyagon mért $\text{W}(4f_{7/2})$ kötési energia alapján arra következtettünk, hogy a káliummal történt adalékolás következtében nem képződik K_2WO_4 .
- 1.3. 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 $\text{Rh}(3d_{5/2})$ pálya kötési energiája, valamint a csúcs félértékszélessége csökkent, de a legmagasabb hőmérsékletű (673 K) kezelés után sem érték el a fémös ródiumra jellemző értékeket. A TiO_2 szubsztrát $\text{Ti}(2p)$ kötési energiája és félértékszélessége a kezeléseket követően gyakorlatilag nem változik. A $\text{Rh}(3d)$

csúcs alatti területek csökkenése a növekvő redukációs hőmérséklettel a diszperzitás csökkenésének következménye.

- 1.4. Az alumínium(III)ion vas(III)ionokkal történő helyettesítését Keggin-ion sókban XP spektrometriával vizsgálva megállapítottuk, hogy a csak vasat tartalmazó mintában a Fe^{3+} $\text{FeO}(\text{OH})$ formában van jelen. A vasat és alumíniumot is tartalmazó minták $\text{Fe}(2p)$ 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 következtettünk, hogy a váll megjelenése a Fe^{3+} -ionnak a Keggin-ion só oktaéderes pozíciójába történt beépülésével magyarázható.
- 1.5. 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 igazoltuk, hogy a MoO_3 egy része molibdén-karbidá alakult át.

2. *Katalizátorok felületi változásainak XP spektrometriai jellemzése adszorpció illetve katalitikus reakció során*

- 2.1. A SiO_2 és ZSM-5 hordozós Mo_2C katalizátor CO_2 -dal való kölcsönhatásáról megállapítottuk, hogy a CO_2 reakcióba lép a Mo_2C -dal. A reakció következményeként a Mo_2C részlegesen oxidálódik. A MoO_3 -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 Mo^{6+} volt. A reakciósebesség a szilícium-dioxid hordozós katalizátoron nagyobb volt, mint a zeolit-hordozós. A SiO_2 hordozós katalizátoron felvett $\text{Mo}(3d)$ XP spektrumok csúcs alatti területe a reakcióidő előrehaladtával nőtt. Ennek oka valószínűleg a Mo diszperzítésének növekedése.
- 2.2. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátorra 12,5 % C_3H_8 + 25 % CO_2/Ar gázkeveréket vezetve 873 K-en a $\text{Mo}(3d)$ spektrumok csak lassan módosultak. A lassú változást a $\text{CO}_2+\text{Mo}_2\text{C}$ reakcióban keletkezett Mo-O csoportok és a propán közti gyors reakcióval magyaráztuk.

- 2.3. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ illetve $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre adszorbeáltatott szénhidrogén-halogenid vegyületekben a $I_{(a)}$ -ra jellemző XP csúcs megjelenéséhez rendeltük a molekula disszociációját.
- 2.3.1 A metil-jodid molekulárisan adszorbeálódott a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen 90-100 K-en, disszociációja 140 K körül következett be. A molekulárisan kötött, nagyobb kötési energiájú (620,1 eV) állapot jelenléte a spektrumban 300-350 K-ig arra utal, hogy a CH_3I egy része erősen kötődik a felülethez.
- 2.3.2 A metilén-jodid expozíciótól függetlenül molekulárisan kötődött a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületre. A molekula disszociációja a kondenzált réteg deszorpciója után, 190 K körül indult meg és 250 K környékén fejeződött be.
- 2.3.3 A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen az etil-jodid molekulárisan adszorbeálódik 90 K-en. A $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ disszociációját bizonyító 618,9 eV kötési energiájú csúcs kialakulása 190 K-től vált szembeütővé. A 620,5 eV-os csúcs (molekulárisan adszorbeált $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) 275 K fölött nem volt megfigyelhető.
- 2.3.4 A propil-jodid $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ 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 helyzete alacsonyabb értékek felé tolódik el. 260 K fölött egyetlen, 618,6 eV kötési energiájú jóállapot látható, ami a molekula disszociációjából származó $I_{(a)}$ -dal azonosítható.
- 2.3.5 A felületen 100 K-en az allil-jodid a mért kötési energiák alapján kis expozícióknál részben disszociatíven adszorbeálódik. A kötési energia eltolódása nagyobb felületi koncentrációk esetén egy molekulárisan adszorbeált réteg kialakulását jelzi.
- 2.3.6 A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ -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 lejtátszódását bizonyító, az atomos jódra jellemző XP csúcs.
- 2.4 A káliummal adalékolt $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre 100 K-en adszorbeált CO_2 a káliumborítottság minden értéke mellett növelte a kilépési munkát. A koadsorbeált 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) következettünk. Nagyobb káliumborítottság ($\Theta_K = 1 \text{ ML}$) esetén a szén-dioxid adszorpció után már 115 K-en megindul a karbonát kialakulása.

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

Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Az elért eredmények elsősorban az alap kutatás területére tartoznak. A katalizátorfelületek elemi összetételének megismerése, valamint a felület katalitikus reakciók során bekövetkező változásának megismerése azonban segítséget nyújthat új, aktívabb és szelektívebb katalizátorok kifejlesztéséhez. A fémegykristály felületekre alacsony hőmérsékleten adszorbeáltatott próbamolekulák és a közti termékek reakcióinak feltárása a katalizátorok működésének elméleti megértésében nyújthat segítséget.

Publikációs jegyzék

A dolgozat anyagából megjelent közlemények:

1. F. Solymosi, L. Bugyi, **A. Oszkó**: Generation of C₂H₅ Species: Thermal and Photoinduced Dissociation of C₂H₅ 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. Szóke, 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. Tolmásov: 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 zeolitfélésekké
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 Ttransformation 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