

A HANGYASAV FELÜLETKÉMIAJA TISZTA, OXIGENNEL ES KÁLIUMMAL
MÓDOSÍTOTT Rh(111) és Pd(100) EGYKRISTÁLYLAPOKON

Egyetemi doktori disszertáció

Kovács Imre

okl. vegyész

MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportja

SZEGED

1990

Tartalomjegyzék	oldal;
1. <u>Bevezetés</u>	1
2. <u>A kísérleti körülmények és módszerek ismertetése</u>	5
2.1. Az ultravákuum biztosítása	5
2.2. Az alkalmazott felületanalitikai módszerek áttekintése	7
2.2.1. Auger Elektron Spektroszkópia, AES	7
2.2.2. Elektron Energia Veszteségi Spektroszkópia, EELS ..	9
2.2.3. Ultraibolya Fotoelektron Spektroszkópia, UPS ..	9
2.2.4. Kilépési munka mérése, $\Delta\Phi$	10
2.2.5. Kisenergiájú Elektronok diffrakciója, LEED	11
2.2.6. Termikus Deszorpciós Spektroszkópia, TDS	11
2.3. Irodalom	13
3. <u>A felületi oxigén és kálium hatása a CO, H₂O és CO₂ deszorpciójára Rh(111) és Pd(100) felületeken</u>	14
3.1. A <u>Rh(111)</u> és <u>Pd(100)</u> felületek	14
3.2. <u>Oxigén</u> adszorpciója Rh-on és Pd-on	16
3.3. <u>Kálium</u> adszorpciója Rh és Pd felületen	19
3.4. A <u>CO</u> adszorpciója tiszta és adalékolt Rh-on és Pd-on	20
3.4.a A szénmonoxid reakciója felületi oxigénnel	21
3.4.b A CO adszorpciója káliumos felületen	23
3.5. H ₂ O adszorpciója Rh(111)-en és Pd(100)-on	25
3.5.a A víz adszorpciója oxigénnel borított felületen ..	27
3.5.b A víz adszorpciója káliummal adalékolt Rh felületen	27
3.6. A <u>széndioxid</u> adszorpciója fémeken	29
3.6.a Oxigén hatása a CO ₂ adszorpciójára a Rh(111)-en ..	30
3.6.b A CO ₂ adszorpciója K-os Rh(111) és Pd(100) lapon ..	30
3.7. Irodalom	32



4. <u>A hidrogén adszorpciója a káliummal adalékolt Pd(100)-on</u> . . .	34
4.1. Bevezetés	34
4.2. Kísérleti eredmények	36
4.2.1. Termikus deszorpciós mérések, tiszta Pd lapon . . .	36
4.2.2. A H_2 deszorpciója a K-mal adalékolt Pd(100)-ról . .	37
4.2.3. A hidrogén adszorpciója szobahőmérsékleten	40
4.2.4. <u>Deutérium</u> deszorpciója a K/Pd(100)-ról	42
4.2.4.1. Alacsony hőmérsékletű adszorpció után	42
4.2.4.2. A szobahőmérsékletű adszorpció után	44
4.2.5. Kilépési munka változásának követése	45
4.2.6. EELS eredmények	46
4.3. A kísérleti eredmények értelmezése	48
4.4. A felületi réteg elektromos szerkezete	53
4.4.1. A $\Delta\Phi$ eredmények alapján	53
4.4.2. EELS eredmények alapján	54
4.5. A szobahőmérsékletű adszorpciós kísérletek értékelése	54
4.6. Következtetések	56
4.7. Irodalom	57
5. <u>A HCOOH adszorpciója Rh(111) felületen és reakciója</u> <u>preadszorbeált oxigénnel</u>	59
5.1. Bevezetés	59
5.2. Kísérleti eredmények	60
5.2.1. Termikus deszorpciós eredmények	60
5.2.2. EELS mérések	63
5.2.3. UPS eredmények	64
5.2.4. Kilépési munka mérése	66

5.2.5. LEED mérések	67
5.3. <u>Oxigénnel adalékolt felületről</u> kapott eredmények	67
5.3.1. TDS eredmények	67
5.3.2. A felület UPS vizsgálata	69
5.4. A kísérleti eredmények értékelése	71
5.4.1. <u>Tiszta felületen</u> a HCOOH adszorpciója és reakciói	71
5.4.2. Az adszorbeált HCOOH <u>spektroszkópiai</u> vizsgálata ..	74
5.4.3. <u>Oxigénnel adalékolt felületen</u> lejátszódó reakciók	77
5.5 Irodalom	80
<u>6. A hangyasav adszorpciója és bomlása a K/Rh(111) felületen</u>	82
6.1. Bevezetés	82
6.2. Kísérleti eredmények, a HCOOH adszorpciója <u>T=100K-en</u>	
6.2.1. TDS eredmények	82
6.2.2. UPS mérések	89
6.2.3. Kilépési munka változásának követése	91
6.3. A kísérleti eredmények értelmezése	92
6.3.1. Ha a K borítottság kicsi, $\theta_K < 0.1$	93
6.3.2. Ha a K borítottság nagy, $\theta_K = 0.33$	94
6.4. HCOOH reakciói a K-os Rh(111) felületen	
<u>szobahőmérsékletű adszorpciót követően</u>	100
6.4.1. TDS eredmények	100
6.4.2. UPS vizsgálatok	104
6.4.3. A kilépési munka változásának követése	105
6.5. A mérési eredmények értékelése	107
6.6. Irodalom	110

7. <u>Hangyasav adszorpciója a tiszta, oxigénnel és káliummal</u> <u>módosított Pd(100) felületen</u>	112
7.1. Bevezetés	112
7.2. Hangyasav adszorpciója a <u>tiszta Pd(100) felületen</u>	112
7.2.1. TDS eredmények	112
7.2.2. AES eredmények	115
7.2.3. EELS eredmények	115
7.2.4. A kísérleti eredmények értelmezése	115
7.3. <u>Oxigén hatása</u> a HCOOH adszorpciójára Pd(100)-on	120
7.3.1. Az eredmények értelmezése	122
7.4. A HCOOH reakciója <u>káliummal</u> a Pd(100) felületen	123
7.4.1. Kísérleti eredmények	123
7.4.2. A kísérleti eredmények értelmezése	127
7.5. Irodalom	130
8. <u>A formiátkomplex stabilitása néhány átmeneti és másodfajú</u> <u>fém felületén</u>	132
8.1. Irodalom	136
9. <u>Az eredmények összefoglalása</u>	137

Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben az ultravákuumtechnika és az elektronika fejlődésével megjelent anyagszerkezet vizsgálati módszerek új lehetőségeket biztosítottak a kísérleti felületkutatás számára is. Természetesen az első időszakot az úttörő vizsgálatok, a kutatási módszerek kidolgozása jellemezte.

Az ismeretek bővülésével és az egyes újabb módszerek elterjedésével a felülettudomány is több irányban fejlődött, pl. szilárdtestfizika, félvezető eszközök fejlesztése, felületkémia, katalízis, stb. ;

Kezdetben az alapvető módszerek pl. AES, LEED, téremissziós mikroszkópia kifejlődése lehetővé tette, hogy a szilárd-gáz határfelületben uralkodó kölcsönhatásokat az elemi folyamatok szintjén, ellenőrzött körülmények között vizsgálják. Elsősorban nagytisztaságú fémfelületeken tanulmányozták a gázok adszorpcióját és az azt befolyásoló tényezőket. A felületi reakciókban kialakuló átmeneti termékek azonosítása, a képződésüket, stabilitásukat befolyásoló tényezők megállapítása további spektroszkópai módszerekkel (UPS, XPS, EELS, HREELS, stb.) vált lehetővé.

A hordozóra felvitt fémkatalizátorok és a rajtuk megkötött anyagok szerkezetének felderítésére egyéb módszerek is kialakultak, ilyenek például az infravörös spektroszkópia (IR), a fotoelektron-spektroszkópia (XPS) és a röntgenabszorpciós él finomszerkezetének vizsgálata (EXAFS, NEXAFS).

E számos mérési módszerrel lehetővé vált, hogy a katalitikus folyamatok elemi lépéseit felderítve, a felületi komplexek reakcióképességét bizonyos esetekben befolyásolhassuk vagy a folyamatok irányát megváltoztathassuk, a fellépő káros mellékreakciók kiváltó okait megszüntethessük.

A felületkémia és katalízis kutatási módszerei egymásra épülnek, amit jól példáznak a CO és CO₂ átalakításával, hidrogénezésével, az ammónia szintézissel és a környezetvédelem számára fontos CO+NO reakcióval kapcsolatos vizsgálatok is. A környezet számára mérgező anyagok, mint CO és NO, egymással hatástalaníthatók.

Az említett folyamatok energetikai szempontból is fontosak. A gazdaságilag értéktelen CO₂-ből további hasznosításra is alkalmas szénhidrogéneket, alkoholokat állíthatunk elő. Az átmeneti fémek jó katalizátorai ezeknek a folyamatoknak. A könnyű platinafémek aktívak a Fischer-Tropsch szintézisben, a CO+H₂ és CO₂+H₂ reakciókban is.

Az említett hidrogénezési folyamatokban a Rh és Pd alapú katalizátorok a metán és más szénhidrogének mellett, CH₃OH előállítására is alkalmasak. Alkáli fémekkel adalékolásával katalizátorokon a C₂-C₅ termékek képződése növelhető.

A fenti folyamatok fontos felületi köztiterméke a formiátkomplex. Annak érdekében, hogy mélyebb bepillantást nyerjünk a formiát viselkedésébe és a hordozott fémeken végbemenő folyamatokba, mindenképpen szükségesnek látszott megvizsgálni a viselkedését külön a hordozókon és külön a fémeken.

A formiát keletkezését ultravákuum körülmények között Rh lemezen az intézetünkben már kimutatták. Ezekben a kísérletekben a fém felületén formiátkomplexet a hangyasav bomlásának köztitermékeként sikerült kimutatni.

Az előbbi kísérletek folytatásaként a hangyasav adszorpcióját és bomlását tanulmányoztuk Rh(111) és Pd(100) felületeken. Megvizsgáltuk, hogy a bomlás során kialakul-e formait és az milyen tulajdonságokkal rendelkeznek. Továbbá tanulmányoztuk, hogy a felületen elektropozitív (kálium) illetve elektronegatív (oxigén) adalék jelenléte milyen változásokat eredményez a HCOO csoport felületi reakcióiban.

A későbbiekben megállapítottuk, a hangyasav ill. formiát bomlástermékei és az adalékok között további felületi reakciók is végbemennek. Ezért, és a folyamatok részleteinek jobb megismerése érdekében külön tisztáznunk kellett a hangyasav bomlástermékei és az adalékolt felület között fellépő kölcsönhatásokat is.

A csoportunkban végzett korábbi kutatások során több egyszerű vegyület, például CO, CO₂, H₂ és H₂O kölcsönhatását a tiszta és K-mal adalékolt Rh(111) felületen már felderítették. A Pd(100) felületen is megvizsgálták a K hatását a CO és CO₂ adszorpciójára. Az oxigénnel adalékolt Rh(111)-en a CO, H₂O, CO₂ valamint a K-os Pd(100) felületen a H₂ adszorpció tulajdonságait külön tisztáznunk kellett.

A fentebb említett katalitikus folyamatok kiindulási anyagai és ugyanakkor az adszorbeált HCOOH és HCOO bomlás-termékei a H_2 , CO_2 , H_2O , CO. Célszerűnek látszik a felsorolt vegyületek felületkémiáját, elsősorban a tiszta és adalékolt Rh(111) és Pd(100) fémeken tapasztalt viselkedésüket, a teljesség igénye nélkül, szintén összefoglalni (3. és 4. fejezet).

Közvetlenül a HCOOH reakcióinak tanulmányozása során kapott eredményeket a belőlük készült dolgozatok szerkezetét megtartva mutatjuk be (5.6.7. fejezet). A formiátkomplex felületi tulajdonságait a Rh és Pd valamint a velük szomszédos fémek felületén a 8. fejezetben foglaljuk össze.

2. A kísérleti körülmények és módszerek ismertetése

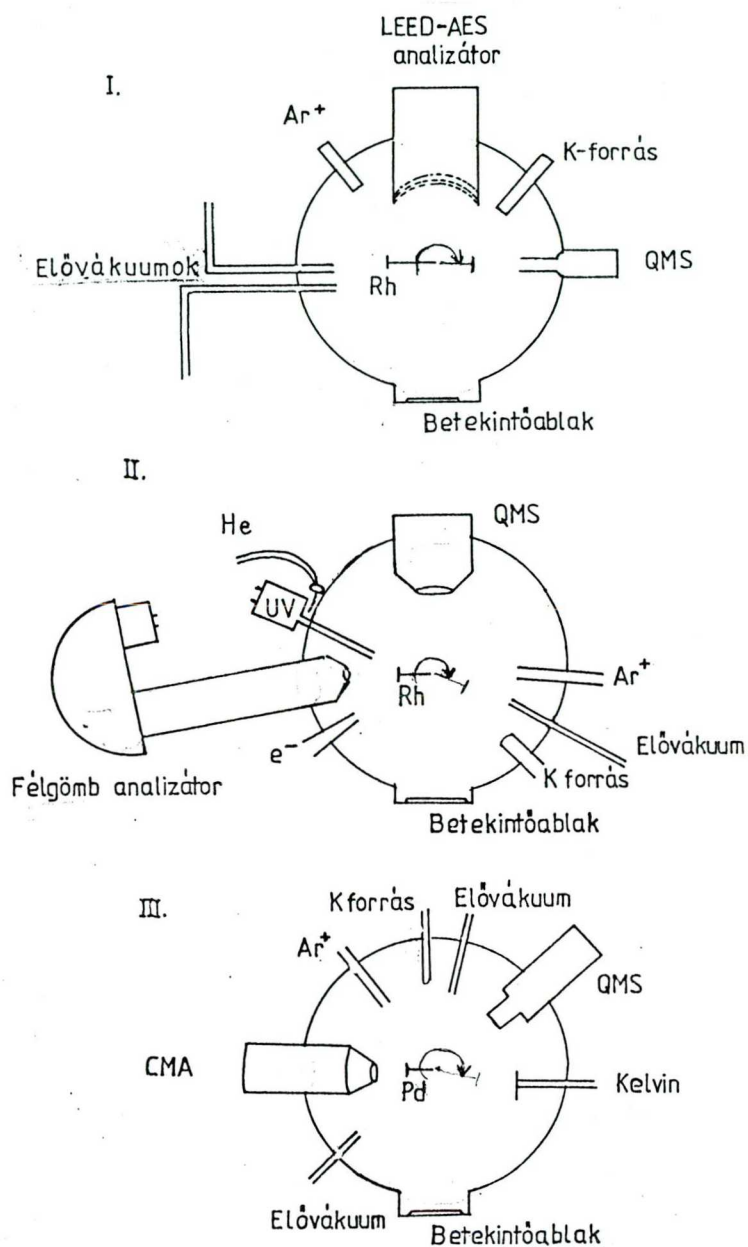
2.1. Az ultravákuum biztosítása

Kísérleteinket rozsdamentes acélból készült ultravákuum kamrában végeztük. A háttérnyomás 10^{-9} - 10^{-10} mbar volt. A vákuummal szemben támasztott követelmények azért ilyen szigorúak, hogy a háttérben levő gáz adszorpciója ne befolyásolja a vizsgálni kívánt gáz megkötődését, illetve a felület tisztaságát.

Az ultravákuum (UHV) eléréséhez kétféle szivattyú-rendszert használtunk: 1. változat 4A zeolittal töltött szorpciós szivattyúkkal biztosítjuk az elővákuumot és kb. 10^{-2} mbar elérésekor az iongetter szivattyúkkal szivatjuk tovább a kamrát. 2. típus: rotációs szivattyú - olajcsapdával - biztosítja az elővákuumot egy turbomolekulás szivattyúnak. Mindkét esetben az elért végvákuumot javítja még a titánszublímációs szivattyú és rendszer kifűtése is.

A kamrákba a következő készülékek [1] vannak beépítve: elektronenergia analizátor, tömegspektrométer, argonion ágyú, vákuummérő stb. . A kísérleteknél használt három kamra elrendezése vázlatosan az 1. ábrán látható. Ezekből kettő az első, egy pedig a második típusú szivattyú-rendszerrel van ellátva.

A gázok bevezetésére finombeersztő szelepekkel ellátott, az UHV kamrával kapillárisal összekapcsolt, elővákuum-rendszert használtunk.



1. ábra: I. Vákuumkamra: egy VG-AES-LEED , négy rácossal el-
látott fékezőtér-es elektron energia analízátorral (RFA),
II. Vákuumkamra: Leybold gyártmányú félgömb analízátorral,
ultraibolya sugárforrással III. Vákuumkamra: Hengertükör
analízátorral (CMA) Mindhárom készülékben van még kvadrupol
tömegspektrométer, káliumforrás, vákuummérő

A mintát növesztett egykristályból, a kívánt orientáció szerint, $\pm 1^\circ$ fok pontossággal vágattuk le. Ezt követően különböző fokozatú gyémánt polírozó pasztával políroztuk. A mintát egy manipulátor tartja az UHV kamrában, ahol fűtéssel és argonion bombázással még a hasznáلتbavétel előtt tovább tisztítottuk. A felületen nyomokban előforduló szennyezést oxigénnel távolítottuk el. A felület tisztaságát Auger-spektroszkópiával ellenőriztük. A kristály cseppfolyós levegővel hűtve és egyenárammal fűtve, a 100-1200K tartományban, tudtuk változtatni, amit chromel-alumel termoelemmel mértünk.

Kísérleteinkhez, nagytisztaságú (99.99-99.999%) gázokat használtunk, melyeket a Messer-Griesheim és a Linde cégektől vásároltunk. A folyadékok esetén, azok gőzét vezettük a mintára, de előtte tisztítottuk: átdestilláltuk, a HCOOH-t szárító anyagon szárítottuk, majd a "fagyasztás és szivatas" módszerét többször ismételve elértük, hogy a folyadék felett csak annak gőze volt. Így próbáltuk meg elkerülni az esetleges szennyeződések, mint a H₂O, az oldott levegő, és egyéb illékony szerves oldószer jelenlétét.

2.2. Az alkalmazott felületanalitikai módszerek áttekintése

2.2.1. Auger Elektron Spektroszkópia, AES [2]

Az AES-t elsősorban a felületi szennyezők kimutatására, preadszorbeátum koncentrációjának becslésére, a felületen visszamaradó anyag azonosítására használtuk.

Az Auger-folyamat: A primer elektron (vagy foton vagy ion) kilök egy erősebben kötöttet. A belső héj ionizációja gerjesztett állapotot jelent a kiinduláshoz képest. A relaxáció során egy magasabb nívóról betöltődik a lyuk. Egy harmadik, a tulajdonképpeni Auger-elektron, távozik.

Az AES elektron energiája nem függ E_p -től, csak a folyamatban résztvevő elektron állapotok befolyásolják.

A gyakorlatban, egy elektron ágyúból konstans, $E_p > 2500-5000 \text{ eV}$, energiájú elektronokat bocsátunk a felületre és a visszajövő elektronok kinetikus energiáját mérjük.

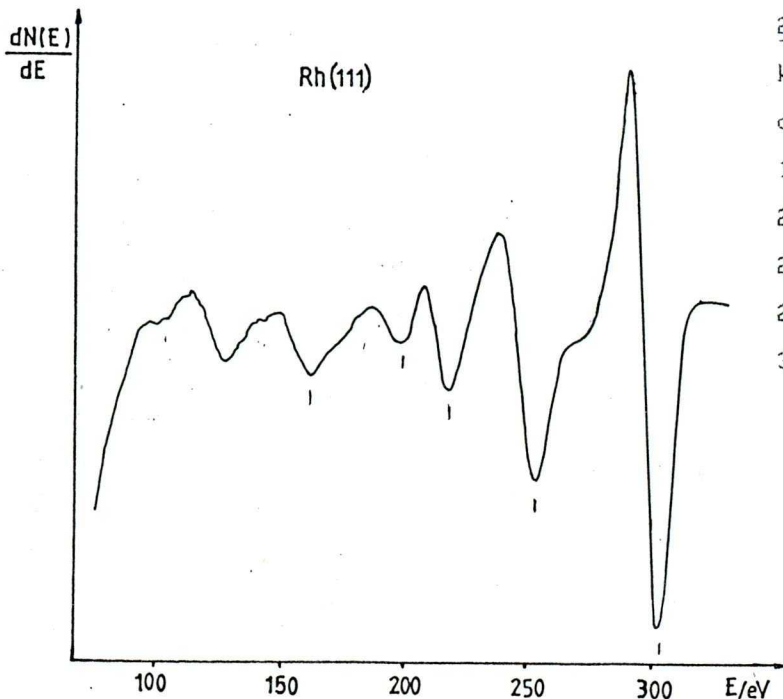
Az Auger-elektronok az illető kémiai elemre jellemzőek. Az energiájuk kiszámítható a következő módon:

$$E_{\text{Auger}} = E_X - E_{Y1} - E_{Y2} - \Delta\Phi$$

ahol, E_X, E_{Y1}, E_{Y2} : a jelölt pályán lévő elektron potenciális energiája

$\Delta\Phi$: a felület kilépési munkája

A módszer hátránya, hogy kémiai, szerkezeti változásokra nem igazán érzékeny. A 2. ábrán a Rh minta AES spektrumát mutatjuk be.



2. ábra A Rh(111)-ről készült AES. A főbb csúcsok és átmenetek

175 eV	M_V	N_I	N_{III}	[3]
208 eV	M_V	N_{III}	N_{III}	
225 eV	M_V	N_I	N_V	
258 eV	M_V	N_{III}	N_V	
303 eV	M_V	N_V	N_V	

2.2.2. Elektron Energia Veszteségi Spektroszkópia, EELS

Itt is konstans (többnyire 70-100eV) energiájú primer elektronokkal gerjesztjük az alapfém illetve az adszorbeátum betöltött pályáin lévő elektronokat, amelyek egy másik pályára lépnek át. Az átmenet energiájával (ΔE) gyengített elektronok a spektrumban az $E_{\text{gyengített}}$ energiánál intenzitás növekedést okoznak. (Méréseinkben a ΔE többnyire néhányszor 10 eV.)

$$\Delta E = E_{\text{primer}} - E_{\text{gyengített}}$$

Az átmenet energiájából a kémiai minőségre következtethetünk, de megfigyelhetjük a felületi és térfogati plazmonrezgések közötti átmeneteket is. Az azonosításnál ismerni kell inverz fotoelektron spektroszkópiával vagy elméleti számításokkal meghatározott üres állapotok potenciálját és a betöltött állapotokat pl. UPS mérésekből. Ennek hiányában - az egyszerűbb esetektől eltekintve - az átmenetek ismerete csak "újjlennyomat módszerrel" hasznosítható.

2.2.3. Ultraibolya Fotoelektron Spektroszkópia, UPS

A módszer alapja az Eistein-féle fotoelekromos kölcsönhatás. Monokromatikus UV fényel világítjuk meg a felületet. A hélium atomok gerjesztéssel $h\nu=21.2\text{eV}$ ($\text{HeI}\alpha$) és $h\nu=40.8\text{eV}$ ($\text{HeII}\alpha$) energiájú fotonokat bocsátanak ki. (A He nyomása befolyásolja a kettő megoszlását. Az UPS méréseinknél a $\text{HeII}\alpha$ használatával a másik zavaró hatását kiküszöböltük.)

A fotonok által kilökött elektronokat a kinetikus energiájuk szerint analizáljuk. A monokromatikus gerjesztésből következően, a szilárd test esetén az elektronok állapotsűrűség függvényét kapjuk. A felületre adszorbeáltatott anyagmolekulapályáihoz tartozó állapotsűrűségeket is meg tudjuk állapítani.

$$E_{\text{kinetikus}} = h\nu - E_{\text{kötési}} - \Delta\Phi$$

A spektrumokon, a felület Fermi-szintjéhez viszonyítva, a kötési energia értékeit szokás feltüntetni. Gázfázisú anyagok UP spektrumát a vákuumszinthez viszonyítják. A két állapotban rögzített spektumok összevetésénél a kilépési munka ill. ionizációs energia értékeket kell figyelembe venni.

2.2.4. Kilépési munka mérése, $\Delta\Phi$

A vákuumszint és a szilárdtest Fermi-szintje közötti potenciál különbséget nevezzük kilépési munkának. Meghatározására több módszert is alkalmaztunk:

1. Kelvin - szondával, a rezgőkondenzátoros módszerrel
2. A HeI α fotonok által keltett elektronok megjelenési potenciáljának változásából. (HeI α esetén $h\nu=21.2\text{eV}$)
3. $E_p \approx 100\text{ eV}$ -os elektronokkal keltett szekunder elektronok megjelenési potenciáljának követésével.

A $\Delta\Phi$ mérések jól alkalmazhatók nagy dipólus momentumú anyagok adszorpciójának, és ezek rétegei és az alapfém közötti elektronátmenetek követésére, a dipólusmomentum számítására.

2.2.5. Kisenergiájú elektronok diffrakciója, LEED

Ha egy kristályt olyan energiájú elektronokkal bombázunk, amelyek de'Brouglie-hullámhossza összemérhető a rácspontok távolságával, azok diffrakciót szenvednek, szabályos kétdimenziós rács esetén annak reciprokl rácsát leképezve.

A módszer alkalmas egykristályok felületének és az adszorbeátum rendeződésének leképezésére.

2.2.6. TDS, Termikus Deszorpciós Spektroszkópia

A módszer alapja, hogy az adszorpciót követően egyenletesen fűtött mintáról a vákuumtérbe távozó anyagot kvadrupól tömegspektrométerrel (QMS) analizáljuk.

A TDS kísérleteink során a minta és a QMS készülék egymással szemben, kb. 1-3 cm távolságban van. A háttérnyomás 10^{-9} - 10^{-10} mbar, több nagyságrenddel kevesebb, mint deszorbeálódó anyag parciális nyomása a QMS belépő nyílásánál.

A nyomásváltozás a készülékben szivatas mellett :

$$dP/dt = Q/V - S P/V \quad \text{ahol: } P: \text{ a nyomás}$$

V: a térfogat , Q: a fejlődő gáz fluxusa

S: az effektív szívássebesség

A fűtés indulása előtt a háttérnyomás állandó: $Q_0 = S P_0$

Feltételezve, hogy az elszívás nem változik a deszorpció alatt, a mérleg egyenlet a következő alakban írható fel:

$$A \cdot R_d(t) = S \Delta P / kT + (V/kT) (dP/dt)$$

ahol: A: a minta felülete , R_d : a deszorpcó sebessége

$\Delta P = P - P_0$: a nyomásnövekedés , k: a Boltzmann állandó,

Az előbbi egyenlet a $\tau_p = V/S$ a karakterisztikus szívássebesség és az $a = A k T/V$ behelyettesítésével:

$$dP/dt + \Delta P/\tau_p = a R_d(t)$$

Itt használhatjuk ki azt a tényt, hogy a nagy szívássebesség esetén a $\tau_p \rightarrow 0$, így a deszorpció sebessége közvetlenül a nyomásváltozással arányos. R_d így közvetlenül a tömegspektrométer jel intenzitásával lesz arányos.

A deszorpció sebességi egyenlet általános alakja:

$$R_d = -dN/dt = f(T, N), \text{ ahol } t: \text{ idő,}$$

T: hőmérséklet

N: felületi anyag mennyiség

Egy m-ed rendű deszorpcióra az Arrhenius paraméterekkel:

$$R_d = k_m N^m = N^m k_m^0 e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

Az eredeti sebességi egyenletet átírhatjuk figyelembe véve a lineáris fűtéssebességet ($\beta = (T - T_0)/t$):

$$-dN/dT = (N^m k_m^0 / \beta) \exp(-E_m/RT)$$

Az általunk vizsgált esetekben az $m=0, 1.$ és $2.$ rendű reakciók a leggyakoribbak. A csúcshőmérsékletet behelyettesítve, a kapott egyenletek felhasználhatók az aktiválási energia meghatározására. Az elsőrendű esetben az E, k_1^0 , valamint T_p független a kezdeti borítottságtól, a csúcs aszimmetrikus és az $E - T_p$ lineáris. Az előbbi egyenlet a $10^{13} < k_1^0/\beta < 10^8$ (K^{-1}) és $\pm 1.5\%$ pontossággal az

$$E_1/RT_p = \ln(k_1^0 T_p/\beta) - 3.64$$

un. Redhead - egyenlettel adható meg [4]. Részletesebb ismertetés található Menzel összefoglalójában [5].

A kinetikai paraméterek meghatározására egy másik eljárást dolgoztak ki Chan és munkatársai [6], amely a csúcs félértékszélességét és szimmetriáját figyelembe véve a k^0 érték is meghatározható E_1 értékek mellett, $m=1$ valamint 2 esetén.

Irodalom

1. Az ilyen típusú készülékek, elektronenergia analizátorok leírása több monográfiában is megtalálható :

Siklós Tivadar (szerkesztő): Szilárdtestkutatás újabb eredményei 5. és 6. kötetek. Gergely György (szerkesztő) Szilárdtestfelület-vizsgálatok új módszerei I,II , Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979.

2. Az egyes spektroszkópiák részletesebb ismertetése megtalálható még [1], mellett:

G.Ertl, J.Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1974 ; J.H.D.Eland, Photoelectron Spectroscopy, Butterworths, London, 1974
Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Edited by H.Ibach , Springer-Verlag, 1977.

3. J.T.Grant, T.W.Haas, Surface Sci. 21 (1970) 76

4. P.A.Redhead, Vacuum 12 (1962) 203

5. D.Menzel, Desorption Phenomena

Interactions on Metal Surfaces, Ed. R.Gomer,
Springer-Verlag, 1975,

6. C.M.Chan, R.Avis, W.H.Weinberg,

Appl.Surface Sci., 1 (1978) 360

3. A felületi oxigén és kálium hatása a CO, H₂O, és CO₂ deszorpciójára Rh(111) és Pd(100) felületeken

A következőkben összefoglaljuk a Rh-on és Pd-on a HCOOH bomlásakor képződő termékek adszorpciójára vonatkozó legfontosabb ismereteket. Itt említjük meg azokat a kiegészítő kísérleteket is, amelyeket a fenti folyamatok jobb megismeréséért végeztünk.

1. A Rh(111) és Pd(100) felületek

Mindkét fém kristályszerkezete lapcentrált köbös (fcc). Az előkezelések során a felület számottevő átrendeződést nem szenvedett. A tiszta felületek (1x1)-es LEED képet mutatnak. Az (111) felületen az atomok elrendeződése az 1. ábrán, míg az (100)-on a 2. ábrán látható [1]. A vizsgált felületeken az adatok néhány lehetséges elrendeződését is bemutatjuk.

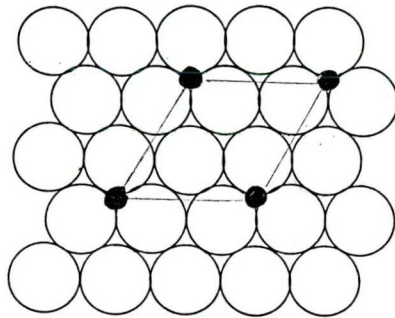
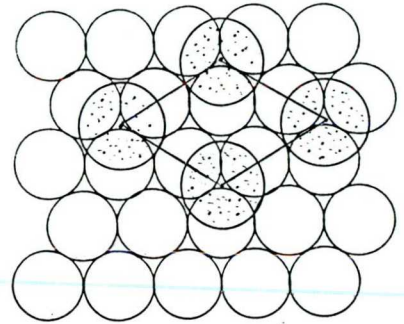
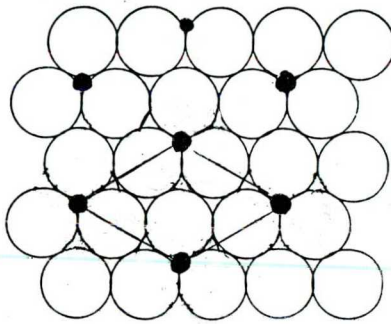
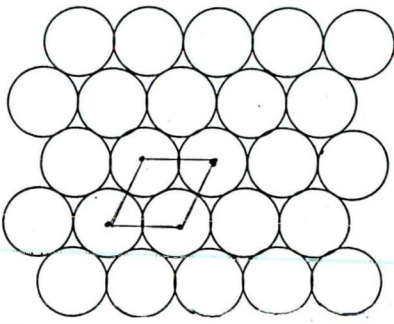
A Rh és Pd egykristályaink nagy tisztasága ellenére, jelentős a szennyezőanyag tartalmuk, elsősorban B, S, P, és C, amit a felületről Ar⁺ bombázással távolítottunk el. Kézenfekvőnek tűnik, hogy az említett anyagok hatását is megvizsgálhatnánk a felületi reakciókban. Ezek az adalékok viszont kevésbé érdekesek, mivel a felületet általában mérgezik, és az adszorpciót gátolják.

A felületi B és Si azonban Rh-on a felületi oxidréteg kialakulását segíti elő [2]. A bór hat a CO₂ és H₂O adszorpciójára is. (lásd. később).

Megemlítjük, hogy a felületkémia módszerei lehetővé teszik ötvözetek felületének és a többféle adalék hatásának vizsgálatát is. Ezen munka keretei között azonban csak az O_(a) és az K_(a) szerepével kívánunk foglalkozni.

1. ábra: A RhC(111) lapon előforduló leggyakoribb elrendeződések

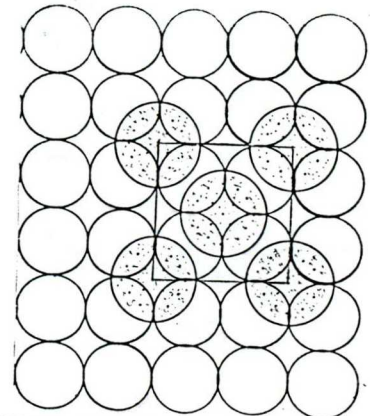
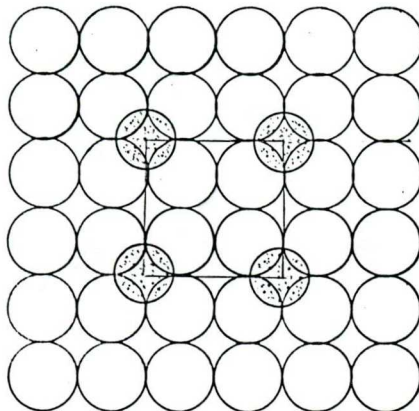
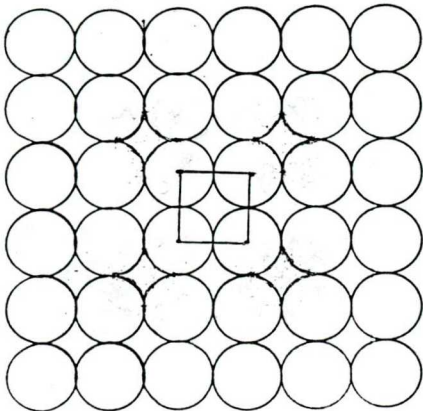
(1×1) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$
 tiszta RhC(111) CO + RhC(111) K + RhC(111)



$P(2 \times 2) O + RhC(111)$

2. ábra: A Pd(100) lapon előforduló leggyakoribb elrendeződések

(1×1) $p(2 \times 2)$ $c(2 \times 2)$
 Pd(100) K + Pd(100) K + Pd(100)



3.2. Oxigén adszorpciója Rh-on és Pd-on

Az oxigént a Pd és Rh fémekre 300K-en vezetve, az disszociatíven kötődik meg [3-6]. Ha alacsony hőmérsékletű a minta, akkor az adszorpció molekuláris [4]. Felfűtés hatására az O_2 részben távozik a felületről, az ottmaradó pedig disszociál.

A Rh(111) felületen az atomosan kötött oxigén telítési koncentrációja 8×10^{14} atom/cm² $\Theta_O=0.5$ -nak felel meg. Az előbbi állapot a Pd(100) lapon is $\Theta_O=0.5$ -nél telítődik.

A felületi koncentráció meghatározása AES, LEED valamint TDS módszerekkel történhet.

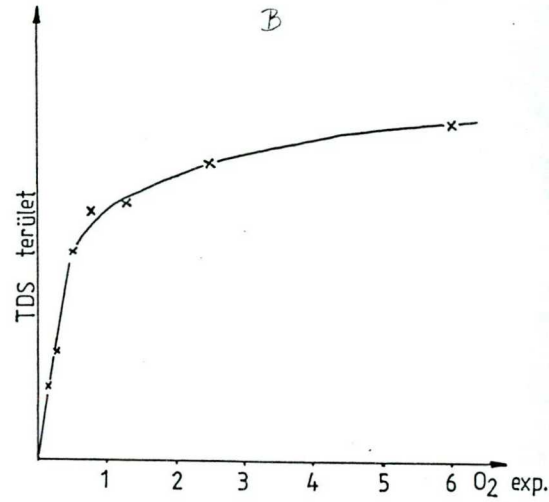
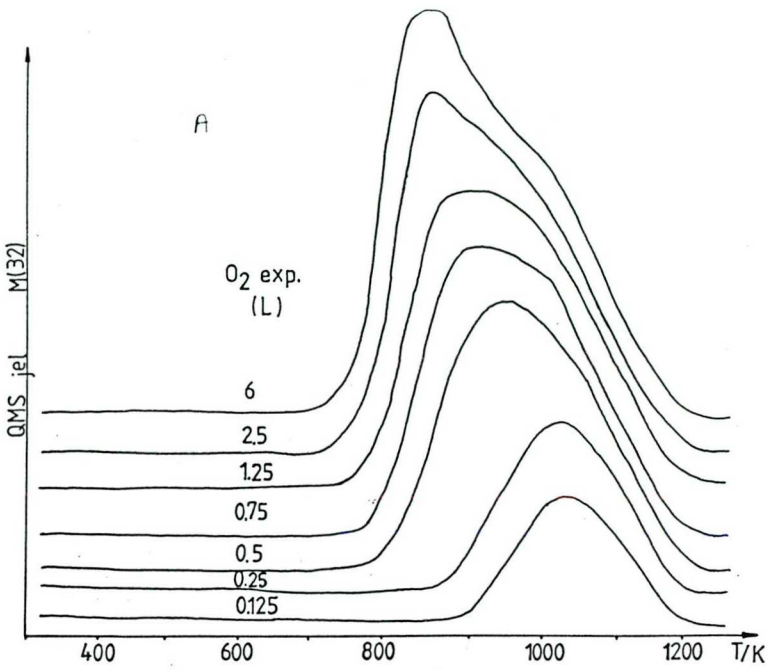
Az oxigénnel teljesen borított felületen az atomok rendezett elhelyezkedése $c(2 \times 2)$ LEED képet eredményez Pd(100)-on [5], a Rh(111) lapon is ezt találták [3], bár a [4] munka szerzői ezt nem erősítették meg (1. és 2. ábra). A Pd(100) felületen több elrendeződés is kialakulhat [5].

A felület kilépési munkáját az oxigén adszorpciója növeli, mindkét felület esetén a telítésnél $\Delta\Phi \sim 1$ eV-tal.

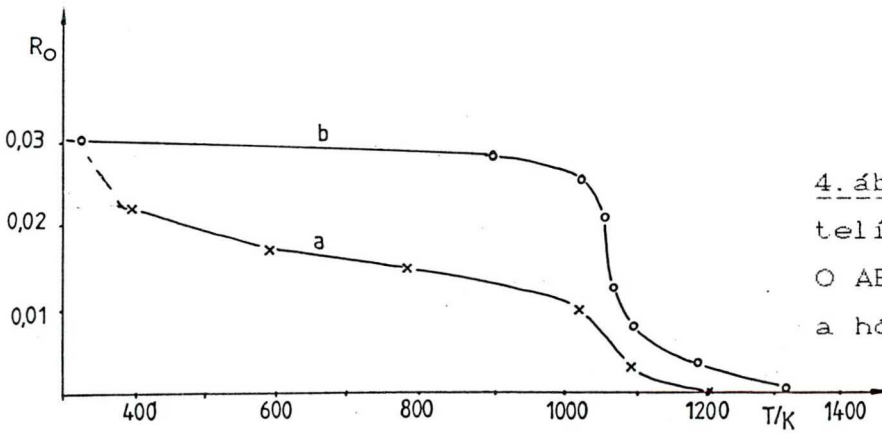
A hőmérséklet növekedése 600K felett asszociatív, azaz másodrendű deszorpciót eredményez (3. ábra).

A Rh(100) és (111) felületeken a mélyhőmérsékletű adszorpció (~100K) után a fiziszorbeált O_2 deszorpcióját ~150K körül észlelték [4].

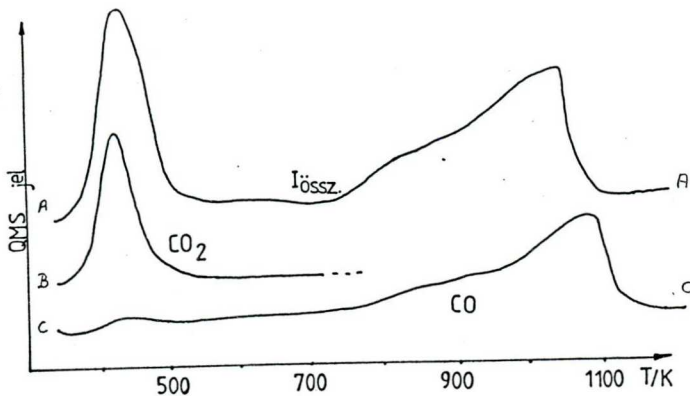
A Rh-mal kapcsolatos kutatások során az irodalomban felmerült, hogy az adszorbeált rétegből a fém belseje felé irányuló diffúzió is lejátszódhat. Ez a folyamat a LEED intenzitás 400K feletti csökkenésének magyarázataként



3. ábra: Az oxigén deszorpciója Rh(111) felületről (A),
A TDS csúcs alatti terület változása az O₂ expozíciójával (B)



4. ábra: Az oxigénnel telített Rh(111) minta O AES jelének változása a hőmérséklettel



5. ábra: A nem eléggé tiszta Rh felületről az oxigén expozíciót követő TDS mérések (A) az össziónáram, (B) a CO₂, (C) CO

merült fel [4]. Mivel ez a tény a Rh felületeken tanulmányozott reakciók értelmezésében fontos szerephez juthat, mi is ellenőriztük AES valamint TDS mérésekkel.

Oxigénnel telített felületű Rh minta hőmérsékletét lépcsőzetesen növelve a felület összetételét AES-sel követtük. Az eredményt, a 4. ábra "a" görbéje mutatja. Az oxigén koncentráció csökkenését tapasztaltuk mi is 400-500K tartományban.

Elvégeztük a kísérletet úgy is, hogy független, új adszorpciót követően fűtöttük a kristályt a kívánt hőmérsékletre, és csak ezt követően fordítottuk az elektronágyú elé. Az AES mérés után tiszta Rh felületet állítottunk elő az újabb adszorpció számára. Ezt a kísérletet más-más hőmérsékletre való fűtéssel is megismételtük. Az eredményül kapott $R_0 - T$ függvény a 4. ábra "b" görbéje. $R_d ?$

Megállapítottuk: az adszorbeált oxigén jelenlétét valóban zavarta az AES kivitelezése. Az okok között szerepel az elektronsugár hatása, az un. "beam-hatás", (pl. deszorpció). Hasonló jelenséget Fisher és Schmiegel is tapasztalt [4]. A jelenség magyarázatául a filamentről jövő CO valamint a mintába magasabb hőmérsékleten, Ar^+ bombázás során beépült szén és az oxigén reakcióját tétélezték fel.

A továbbiakban TDS méréseket végeztünk (5. ábra). Először a tömegspektrométert összes ion detektálására alkalmas állásba kapcsoltuk. Így az oxigénnel telített felületről felvett TDS két csúcsot mutatott, ha előzőleg AES mérés is történt. (A TDS kísérlet alatt a minta mögött volt az elektron-

ágyú.) Az AES-t kihagyva, nem kaptuk az első csúcsot.

A QMS jelét az M=44-es tömegszámánál követve, az oxigénes felület AE spektrumát előbb rögzítve, CO_2 képződést tapasztaltunk, sőt CO-t is.

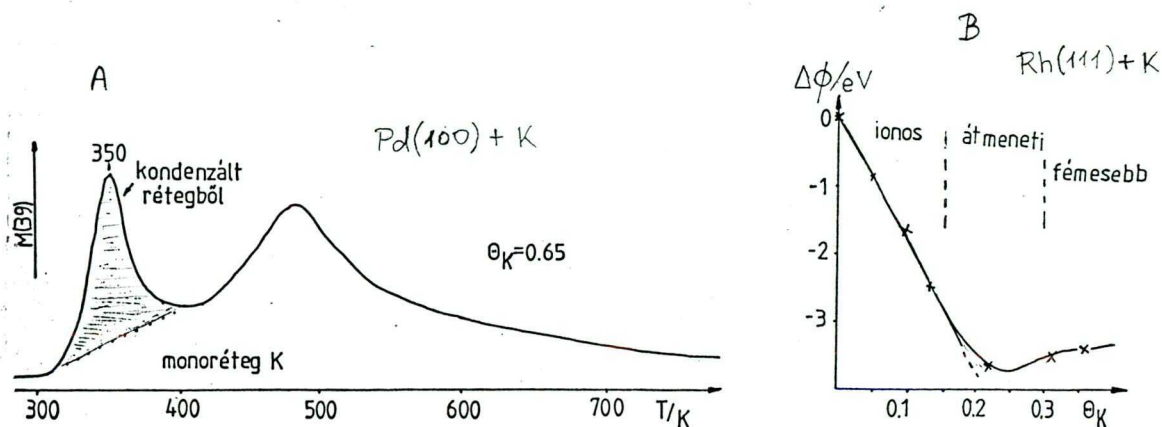
A széndioxid fejlődése ugyanazon a hőmérsékleten következett be, mint a $\text{CO}+\text{O}$ felületi reakció tanulmányozásakor (lásd. később). A CO a $\text{C}+\text{O}$ reakcióban képződött.

Megállapítottuk, hogy az elektronágyú filamentjének jó kigázosítása, és az Ar^+ bombázást követően a minta széntartalmának ellenőrzése és O_2 -nel való csökkentése indokolt.

3.3. Kálium adszorpciója Rh és Pd felületen

A kálium nagy tapadási valószínűséggel kötődik meg az átmenetifémek felületén [8-11]. TDS módszerrel megállapítható, hogy az adszorpció erőssége változik a borítottsággal. (A 6. ábrán a Pd(100) felületről $\Theta_k=0.65$ esetén kapott TDS van). A telítési borítottságot a kondenzált réteghez rendelhető csúcs megjelenésénél állapítjuk meg. Így a felületi Pd ill. Rh atomokra vonatkoztatott telítési érték $\Theta_k=0.36$ a Rh(111), és $\Theta_k=0.5$ a Pd(100) lapokon, ami a szorosabb illeszkedésű lapon $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [11], a Pd-on $c(2 \times 2)$ LEED képpet ad. A megfelelő elrendeződések az 1. és 2. ábrán láthatóak.

A felület kilépési munkáját az adszorbeált alkáli atomok igen nagy mértékben képesek csökkenteni [8]. A minimumban ennek eredő értéke 2-3eV körül van. A Θ_k függvényében a $\Delta\Phi$ változása a Rh-on és Pd-on hasonló (6/B ábra) és [9].



6. ábra: (A) A K deszorpciója, monorétegnél nagyobb θ_K esetén (B) A $\Delta\Phi$ változása a θ_K -val, a három fő szakasszal.

A kicsi θ_K értékeknél a keletkező dipólok egymásrahatása kicsi, azonban a koncentráció növekedésével a dipól-dipól kölcsönhatás is fellép, ami a $\Delta\Phi$ -t kissé növeli. Az első réteg teljes kiépülésekor pedig már a fémesebb K-mal számolhatunk. Ekkor a $\Delta\Phi$ a fém K-ra jellemző érték.

A fémes jelleg előtérbe kerülését jelzi az EELS módszerrel megfigyelt 2.1eV-nál levő veszteségi csúcs is, amely a K-hoz tartozó plazmonrezgéssel függ össze [9].

3.4. A CO adszorpciója tiszta és adalékolt Rh-on és Pd-on

A felületkémiail kutatások szempontjából a szénmonoxid a legrészletesebben vizsgált gázok közé tartozik. Átmeneti fémek felületén molekulárisan kötődik meg, de a disszociációja is előfordul [12]. A platinafémeken és szoba-hőmérsékleten csak molekuláris adszorpcióval találkozhatunk.

A CO molekula tengelye merőleges a felületre. A kötődésmódja hasonlít a fémkarbonilokban találhatóhoz. A molekulának a szén felőli végén levő 5σ molekulapályáról elektron adódik át a fém felé, míg onnan a betöltetlen $2\pi^*$ pályára elektron áramlik vissza.

A CO molekula disszociációját 300K-es adszorpciót követően nem észlelték, de megállapították, hogy az (111) lapon ugyan nem, de nyitottabb, lépcsős felületen és magasabb hőmérsékleten és nyomáson az már bekövetkezik [13].

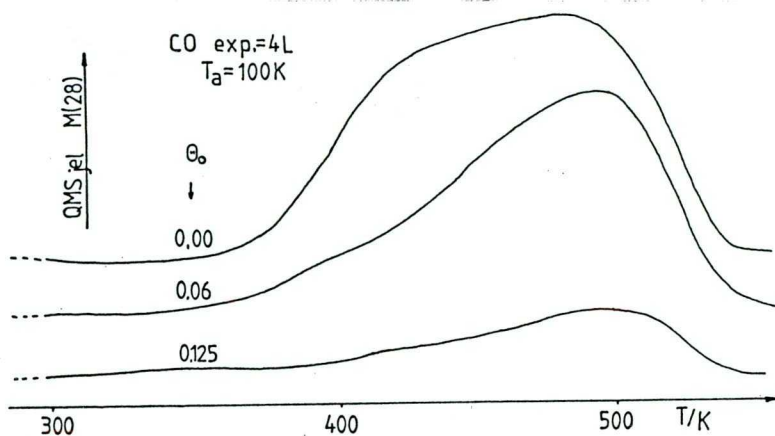
A Rh(111) felületen a CO adszorpciója rendezetten megy végbe. A kialakuló elhelyezkedés függ a borítottságtól. A telített felület borítottsága $\Theta_{CO}=0.75$ -nek felel meg [14], és a kilépési munkája 1eV-tal nagyobb.

A CO TDS-iban, eltérő kiindulási Θ_{CO} esetén, a deszorpció csúcshőmérséklete változik (490-520K). Ennek oka nem az esetleges másodrendű deszorpció, hanem a különböző kötődési módokban keresendő.

A Pd(100) felületre vonatkozó adatok minőségileg alig térnek el a ródiumra vonatkozóktól [12].

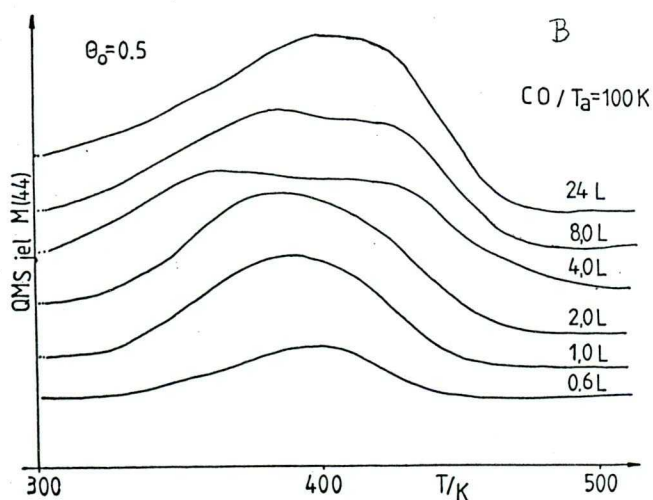
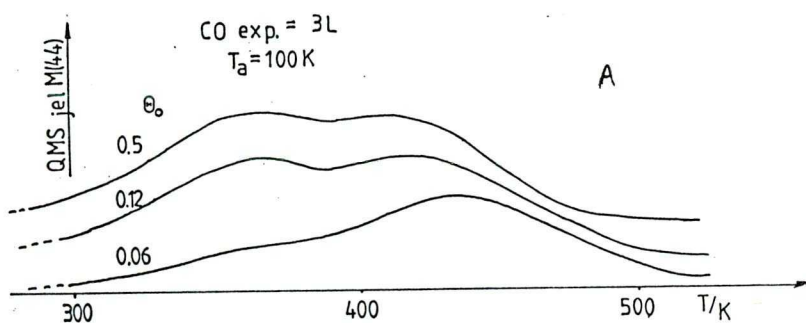
3.4.a. A szénmonoxidreakciója felületi oxigénnel

Oxigénnel borított felületről a CO adszorpcióját követően Θ_O függvényében csökkenő mennyiségben kapunk CO-t. Ezzel párhuzamosan a CO_2 mennyisége növekszik. A CO_2 egyrésze a tömegspektrométerben fragmentálódik. Ezért a CO TDS görbéje a tényleges szénmonoxid deszorpció mellett jelentkező új csúcsot is mutat (7. ábra). Az oxigén teljesen el is reagál. A 8. ábra a CO_2 képződését mutatja be.



write for?

7. ábra: A CO deszorpciója a θ_0 -t növelve



8. ábra: A CO₂ fejlődése: (A) a θ_0 függvényében (állandó CO expozíció mellett) (B) $\theta_0 = 0.5$ változtatva a CO expozíciót

Más kutatók is hasonló eredményekre jutottak Rh(111) [15/a], valamint Pd(100) felületen [15/b] vizsgálva a reakciót. Szemben az oxigén nélküli esettel, a vegyes rétegben a CO molekula ferdén kötődik a felülethez (annak normálisával 10° -os szöget bezárva). Az adszorbeált rétegben molekula elektronszerkezete nem változik a felületi reakció kezdetéig [16].

A CO + O reakció a platinafémek felületén Ertl és munkatársai szerint Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint megy végbe. A felületen az adszorbeátumok külön, szigetekben helyezkednek el [12,17]. A domének szélén képződik a CO₂. A keletkezett CO₂ deszorpciójának szögeloszlása a Θ_0 -val változik (Rh(111) [17a] és Pd(111) [17b]). Kis Θ_0 esetén $\cos^5 \alpha$, míg több oxigén jelenlétében a deszorpció irányítottsága még kifejezettebb.

3.4.b. A CO adszorpciója káliumos felületeken

A tiszta Rh illetve Pd mintára növekvő kálium mennyiséget adva, a szénmonoxid deszorpciója a nagyobb hőmérsékletek felé tolódik [11,18]. Ezt más alkáli fémekkel borított átmeneti fémen is tapasztalták [19]. Mind a Pd, mind Rh esetében, ha $\Theta_k > 0.2$, a szénmonoxid 700K körül deszorbeálódik [20]. A kálium deszorpciója szintén erre a hőmérsékletre tolódik.

LEED méréssel kimutatták, hogy mind a K, mind a CO kölcsönösen rendezetten helyezkedik el az adszorbeált rétegben [18].

A kilépési munka változások is jelentős elektromos kölcsönhatásra, egymást kompenzáló dipólusok létrejöttére utalnak.

A jelenség egyik lehetséges magyarázata, hogy a kálium elektront ad át a felületnek, ahonnan így nagyobb visszacsatolás, esetleg új hibridizáció után, megváltozott, erősebb kötés léphet fel. A Blyholder-modellen kívül más magyarázatokat is találunk az irodalomban. Egyes szerzők kétdimenziós ionrácsot, mások direkt kölcsönhatást vagy valamilyen $K_x(CO)_y$ vegyület kialakulását vélik a jelenség magyarázatának [8,21].

Valószínű, hogy az alapfém, annak orientációja, a jelenlévő alkáli atomok és CO mennyisége, az egymáshoz viszonyított arányuk, valamint a hőmérséklet is együttesen befolyásolja az egyensúlyt.

A vegyes réteg deszorpciója után a C felhalmozódást a C Rh és Pd felületekről azaz a CO korábbi disszociációjának maradványát nem mutatták ki.



3.5. H₂O adszorpciója Rh(111)-en és Pd(100)-on

Könnyű platinafémeken a víz csak alacsony hőmérsékleten és molekuláris formában kötődik meg [22], nagy tapadási valószínűséggel, még nagy borítottságok esetén is.

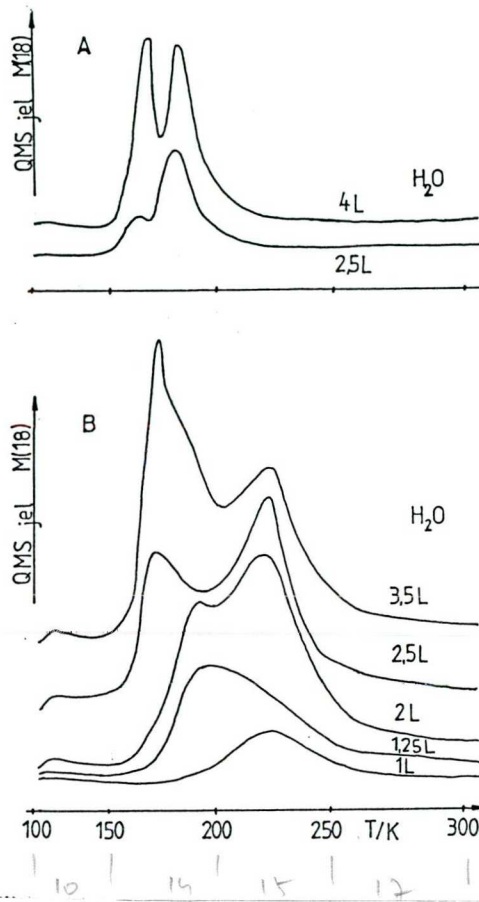
A víz az adszorbeált rétegből két csúcsban deszorbeálódik (9A. ábra). A mélyebb hőmérsékletű (α) csak nagyobb borítottságú felületről észlelhető, $T_{\max} = 160-175\text{K}$. A borítottsággal az α állapot csúcshőmérséklete is növekszik. Ez az állapot nem telítődik. Már ebből a két ismérvből is megállapíthatjuk, hogy az α -t a jégrétegek lebomlásához rendelhetjük.

További stabilabb állapot (β) deszorpcióját észlelték mind a Pd [23], mind a Rh [24] esetén $T=180-190\text{K}$ csúcshőmérséklettel. Ez már kisebb expozíciók után is megjelenik (9/A. ábra).

Más fémeken pl. Ag, Cu, csak α TDS csúcsot kaptak, β -t a Rh, Pd, Pt esetén, további deszorpciós állapotokat pl. a Ru, Re egykristályokról kaptak [22].

A víz disszociációját nem észlelték Rh(111) [24] és Pd(100) lapon sem [23].

A megkötődött víz hosszútávú rendezettségét sikerült kimutatni a Rh(111) esetén - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ [25]-, míg a Pd-on nem [22]. Vibrációs spektroszkópiával (HREELS) Ibách Pt(100) felületen önálló H₂O molekulát tudott azonosítani [26] (ezt Cu(100), Pd(100) és Pd(100)p(1x1)H felületeken is észlelték [22,23]), de csak nagyon kis borítottságok esetén. Az adszorbeált víz molekulák között a hidrogén-hidak kialakulása könnyen bekövetkezhet.



9. ábra: (A) A H₂O deszorpciója Rh(111) felületről
(B) A H₂O deszorpciója oxigénnel borított Rh) lapról, $\Theta_0 = 0.5$

A vízmolekulák dimerizációját több módszerrel is megfigyelték; ESDAID módszerrel* (a rövidtávú rendeződésre érzékeny módszer) [22], HREELS technikával (a $\nu(\text{O-H})$ kötés frekvenciájának követésével) [23,26], ARUPS-el, a H-donor és H-akceptor típusú vízmolekulák molekulapályáinak együttes jelenlétéből is megállapították [27,28].

* / Az ESDIAD: elektron hatására az adszorbeált rétegből deszorbálódó ionok szögeloszlását fényképezi le; HREELS: az EELS nagyfelbontású változata, az infravörös spektroszkópia megfelelője; ARUPS: szögfüggő UPS /

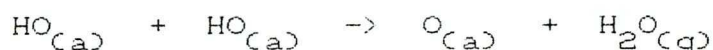
3.5.a. A víz adszorpciója oxigénnel borított felületen

Az oxigénnel borított Rh-ra vezetett víz termikus deszorpció spektrumában új csúcsot találtunk. T=220-225K-nél (9B. ábra). Pd(100) felületről az oxigén hatására létrejött új állapot deszorpciója 248-256K között következik be. Az új állapot kialakulását a következő reakcióval értelmezhetjük :



A hidroxil csoportok képződését igazolták Pd [23], Ni [29], Ag [30], Cu [31] fémek felületein is.

A TDS során a fordított irányú reakció megy végbe :



Az oxigén szerepe azonban nem mindig egyértelmű. Mint ahogy a [22] összefoglalóból kitűnik, az oxigén hatása többféle is lehet, gátolhatja a víz disszociációját, esetleg hatástalan. A Ni, Pt, Ag, Cu, Pd kristályok felületén valamint méréseink szerint Rh(111) lapon az oxigén elősegíti a disszociációt.

3.5.b A víz adszorpciója káliummal adalékolt Rh felületen

Különböző mértékben K-mal adalékolt Rh(111) felületre H₂O-t vezetve, új csúcsokat észleltek a víz deszorpciójában [32]. Kis θ_k értékek esetén, ($0 < \theta_k < 0.15$) 250K-nél, míg nagy θ_k -nál egészen 570K-ig stabilizált rétegből észleltek a

víz fejlődését [32]. A fejlődött víz mennyisége nő a Θ_K -val. Monoréteg K réteg esetén csak 6L víz expozíció felett kezd telítődni az erősen stabilizált réteg. Ezt követően kialakultak a gyengébben stabilizált víz csúcsai, a β_2 , a β_1 , és végül az α is. Az utóbbi kialakulásához kb. 4-szer annyi vizet kellett a mintára vezetni.

Kis Θ_K értékek esetén a K nagyrészt ionos formában van a felületen már a víz adszorpciója előtt. Hatása tehát a hordozó fémen át érvényesülhet, de számolnunk kell a K^+ körüli hidrátburok kialakulásával is. Az ílymódon erősebben kötött víz deszorpciója eredményezte a 250-300K-nél jelentkező csúcsot.

Nagyobb mennyiségű kálium a felületen már fémesebb, kevésbé ionos jellegű K atomokból áll. Tekintettel a felület nagyobb fedettségére, a víz és a kálium között már közvetlen kölcsönhatás is felléphet. Ezt a folyamatot Pt felületen Bonzel és munkatársai XPS módszerrel is vizsgálták, és K-OH képződését sikerült igazolniuk [33] :



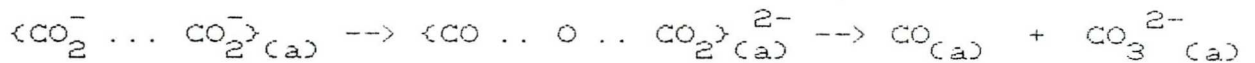
Az így keletkezett felületi hidroxid elbomlása csak 570K felett következett be. A vizet fém kálium felületére vezetve, a keletkezett hidroxid csak kevéssel magasabb hőmérsékleten, 580K felett bomlott el [34].

A Rh(111) lapon is feltehetően K-OH alakult ki, amelynek bomlása 500-600K között, $T_{max}=570K$ -nél következett be. Ezzel együtt a H_2 deszorpciója is, magasabb hőmérsékleten - mint a $H_2/Rh(111)$ esetén - megjelent.

3.6. A széndioxid adszorpciója fémeken

A kevésbé reaktív, de alacsony hőmérsékletre hűtött fémeken a CO_2 -nak csak a fiziszorpcióját észlelték Pt [35], Rh [36], Pd [37]. Az aktívabb fémek felületén a felfűtés hatására a fiziszorbeált réteget eltávolítva, a még megmaradó széndioxid CO_2^- formában kapcsolódik pl. Mg [38], Al [39]. Az említett ion másik széndioxid molekulákkal dimereket [40,41] ill. klasztereket képez [42]. A további reakcióknak ez lehet a kiindulási formája.

A felületen CO_2^- diszproporcionálódhat a következő mechanizmus szerint :



A termékek további bomlásokkal átalakulhatnak . Így egyrésztük deszorbeálódik, de esetenként felületi C is marad a fémén pl. [39] .

Az általunk vizsgált Rh(111) és Pd(100) felületeken a széndioxid csak fiziszorpcióval kötődik meg. A deszorpciója már alacsony hőmérsékleten, $T_{\text{max}}=160\text{K}$ -en bekövetkezik [36,37].

Magasabb (300 K fölötti) hőmérsékleten és lépcsős felületeken a disszociációt nem zárhatjuk ki, de ezért az igen kis mennyiségű felületi szennyezés is felelős lehet. Az inaktívnak talált (111) felületen B szennyeződés hatására, de hidrogén jelenlétében is bekövetkezik a disszociáció [36].

3.6.a. Oxigén hatása a CO₂ adszorpciójára a Rh(111)-en

A széndioxid aktiválására oxigénnel borított felületen is kínálkozhat lehetőség. Egyes átmenetifémeken a karbonát forma kialakulását is észlelték (Ag [43,44], Ni [45]).

Munkánk során megvizsgáltuk a preadszorbeált oxigén hatását a CO₂ adszorpciójára a Rh(111) kristálylapon. Az alkalmazott kísérleti körülmények mellett azonban sem 100K-en, sem 300K-en adszorbeáltatva nem észleltük új, stabilisabb állapot megjelenését a TD spektrumban.

Hasonló eredményt kaptak az OCa)+CO₂ kölcsönhatás vizsgálatában a Pt(111)-en is [35] .

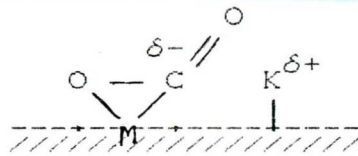
3.6.b. A CO₂ adszorpciója K-os Rh(111) és Pd(100) lapon

A káliummal adalékolt felületen igen nagy változásokat észleltek a széndioxid megkötődésében és a további reakcióiban is [35,37-40]. A CO₂ tapadási valószínűsége ugrásszerűen nőtt. A TD spektrumok nagymértékben átalakultak. A Pd esetén a CO₂-t 100K-en vezetve a felületre, a deszorpció csúcshőmérséklete Θ_K -val nőtt [37]. A Rh(111) esetében a kisebb K borítottságnál alacsonyabb hőmérsékleten, de monoréteg K esetén a CO₂ deszorpciója már magas hőmérsékleten (720K) következett be. A K/Rh felületre 300K-en vezetve a CO₂-t, 420 és 482K-nél is észlelték deszorpcióját. A magas hőmérsékletű csúcs itt is megjelent

[40]. A K mennyiséggel a CO képződése azaz a CO_2 disszociációja is növekedett, mindkét T_{adsz} esetén.

Spektroszkópiai módszerekkel, pl. XPS, UPS, HREELS, EELS sikerült azonosítani az egymásba átalakuló formákat.

A fiziszorbeált forma elektronszerkezete, az UPS adatok szerint, nem változott pl. Pt [46] és Cu [47] felületeken. Az erősebben stabilizált állapotban a CO_2 molekula π^* pályájára elektron kerül. A molekula hajlított formában kötődik meg [48,49]. A kálium a Rh és Pd felületeken ezt az elektronátmenetet segíti elő.



Az alacsony hőmérsékleten klasztereket képező CO_2^- diszproporcionálódott, és a kálium jelenlétében kialakult a stabilizált CO és a karbonát anion is. Az utóbbi bomlását észlelték 500K feletti hőmérsékleteken [37,40].

Irodalom

1. C.-M. Chan, P. A. Thiel, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg,
Surface Sci., 76 (1978) 296
P. W. Plamberg, Surface Sci., 25 (1971) 598
2. S. Semancik, G. L. Haller, J. T. Yates, Jr.,
Appl. Surface Sci., 10 (1982) 546
3. P. A. Thiel, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg,
Surface Sci., 82 (1979) 22
4. G. B. Fisher, S. J. Schmieg, J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983) 1064
5. S.-L. Chang, P. A. Thiel, J. Chem. Phys., 88 (1988) 2071
6. S.-L. Chang, P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 296
7. P. C. Wong, K. C. Hui, M. Y. Zhou, K. A. R. Mitschell,
Surface Sci., 165 (1986) L21
8. H. P. Bonzel Surface Sci. Reports, 8 (1988) 43
9. A. Berkó, F. Solymosi, Surface Sci., 187 (1987) 359
10. H. W. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen,
G. A. Somorjai, Surface Sci. 172 (1986) 466
11. J. E. Crowell, G. A. Somorjai, Appl. Surface Sci. 19(1984)73
12. T. Engel, G. Ertl, Advances in Catalysis, 28 (1979) 1
13. D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai,
Surface Sci. 103 (1984) L134
14. P. A. Thiel, E. D. Williams, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg
Surface Sci., 84 (1979) 54
- 15/a. C. T. Champbell, J. M. White, J. Catal., 54 (1978) 289
/b. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, Surface Sci., 76 (1978) 323
E. M. Stuve, R. J. Madix, C. R. Brundle, Surface Sci., 146 (1984) 155
16. G. Odörfer, E. W. Plummer, H.-J. Freund, H. Kühlenberg,
M. Neumann, Surface Sci., 198 (1989) 331
- 17/a T. Matsushima, T. Matsui, M. Hashimoto,
J. Chem. Phys., 81 (1984) 5151
/b T. Matsushima, H. Asada, J. Chem. Phys., 85 (1986) 1658
18. A. Berkó, F. Solymosi, J. Chem. Phys., 90 (1989) 2492
19. M. Kiskinova, J. Vac. Sci. Technol. A5, (1987) 852
20. A. Berkó, F. Solymosi, Surface Sci., 171 (1986) L498
21. P. A. Schultz, C. H. Patterson, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 1061
D. Lackey, D. A. King, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1, 83 (1987) 2001
22. P. A. Thiel, T. E. Madey, Surface Sci. Reports 7 (1987) 211

23. E. M. Stuve, S. W. Jorgensen, R. J. Madix, Surface Sci., 146 (1984) 179
C. Nyberg, C. G. Tengtal, P. Uvdal, S. Anderson,
J. Electr. Spectr. & Rel. Ph. 38 (1986) 299
- 24/a. J. Kiss, F. Solymosi, Surface Sci., 177 (1986) 191
b. F. T. Wagner, T. E. Moylan, S. J. Schmieg, Surface Sci., 195 (1988) 403
25. R. I. Hedge, J. M. White, Surface Sci., 157 (1985) 17
26. H. Ibach, S. Lehwald, Surface Sci., 91 (1980) 187
27. D. Schemeisser, F. J. Himpsel, G. Hollinger, B. Reihl, K. Jacobi,
Phys. Rev. B, 27 (1983) 3279
H. Umeyama, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 99(1977)1316
28. C. Nöbl, C. Benndorf, T. E. Madey, Surface Sci., 157 (1985) 29
29. C. Benndorf, C. Nöbl, T. E. Madey, Surface Sci., 138 (1984) 292
30. K. Bange, T. E. Madey, J. K. Sass, E. M. Stuve, Surface Sci., 183 (1987)
31. K. Bange, D. E. Grider, T. E. Madey, J. K. Sass, 334
Surface Sci., 136 (1984) 38
32. L. Bugyi, F. Solymosi, előkészületben
33. M. Kiskinova, G. Pirug, H. P. Bonzel, Surface Sci., 150 (1985) 319
34. H. P. Bonzel, G. Pirug, A. Winkler, Surface Sci., 175 (1986) 287
35. Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi, J. M. White,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 4383
36. F. Solymosi, J. Kiss, Surface Sci., 149 (1985) 17
J. Kiss, K. Révész, F. Solymosi, Surface Sci., 207 (1988) 36
37. A. Berkó, F. Solymosi, J. Catal., 101 (1986) 458
38. R. G. Copperthwaite, P. R. Davies, M. A. Morris, M. W. Roberts
Catalysis Letters, 1 (1988) 11
39. A. F. Carley, D. E. Gallagher, M. W. Roberts,
Spectrochimica Acta, 43A (1987) 144
40. F. Solymosi, L. Bugyi, J. Chem. Soc. Far. Trans. 1, 83 (1987) 2105
41. M. Knapp, D. Kreisle, O. Echt, K. Sattler, K. Reznagel,
Surface Sci., 156 (1985) 313
42. G. Klivényi, Diplomamunka, 1989
43. R. J. Madix, J. L. Solomon, J. Stöhr, Surface Sci., 197 (1988) L253
44. K. C. Prince, G. Paolucci, J. Electron. Spectr. Rel. Ph., 37 (1985) 181
45. R. J. Behm, C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983) 1223
46. P. R. Norton, P. J. Richards, Surface Sci., 119 (1975) 567
47. P. R. Norton, R. L. Trapping, Chem. Phys. Lett., 49 (1976) 207
48. N. K. Ray, A. B. Anderson, Surface Sci., 119 (1982) 35
49. B. Bartos, H. -J. Freund, H. Kuhlenberg, M. Neumann, H. Lindner,
K. Müller, Surface Sci. 179 (1987) 59
H. -J. Freund, H. Behner, B. Bartos, G. Wedler, H. Kuhlenberg,
M. Neumann, Surface Sci. 180 (1987) 550

4. A hidrogén adszorpciója a káliummal adalékolt Pd(100) felületen

4.1. Bevezetés

A palládium igen sokoldalúan alkalmazható katalizátor. Nagyon jó katalizátora a H_2+CO gázkeverékből a metanol előállításának [1]. A termodinamikailag még kedvezményezettebb reakciót, a CH_3OH szintézisét CO_2 -ből is katalizálja [2]. A szénhidrogének izomerizációs reakcióit, hidrogénezését is elősegíti [3, 4]. Az említett reakciókat befolyásolja a palládium hidrid fázisainak egymásba történő átalakulása is [4,5]. A PdH_x rendszerben kialakuló fázisok hatását a katalizált reakcióra részletes összefoglaló munkákban is ismertették [3,6,7]. A palládium tömbben az α - β fázisátalakulást tanulmányozták pl. mágneses szuszceptibilitás méréssel [8], röntgendiffrakcióval is [6,7].

4.1.a. Az egykristályokon

A hidrogén a Pd felületeken nagy tapadási valószínűséggel kötődik meg ($s_0=0,5-0,7$), ami a felület orientációjával kis mértékben változik [9]. A megkötött hidrogén mindegyik felületen kismértékű kilépési munka növekedést okoz. A hidrogén deszorpciója a felületi koncentrációja szerint változó hőmérsékleten következik be. Mindhárom felület esetén a β csúcs T_{max} értéke a 310 -380K között változott.

Alacsony hőmérsékletű adszorpciót követően észlelték másik (α) állapot kialakulását is. Ez az állapotot a felszín

alatti rétegekben kialakult hidrid bomlásához rendelték [10,11]. Ennek deszorpciója szűk intervallumban, nulladrendű kinetikát követve történik. Deutériumot adszorbeáltatva, ez az állapot gyengébben jelent meg [11].

Deutériummal az (111) felületen végeztek méréseket [11,12]. Megállapították, hogy a H_2 és D_2 deszorpció csúcshőmérsékletei közötti különbség a relatív borítottsággal változik [12].

Mélyebben a felszín alatt levő rétegekbe a H(Ca) diffúziója 200K felett kezdődik meg [13]. Ebből az állapotból magasabb hőmérsékleten kaptak deszorpciót, néhány 100L H_2 expozíciója után, Yates és mkt. (111) felületen [14], az (110) felületről Ertl és mkt. [15] és Pd (100) felületen Behm és társai [16], 600 K feletti csúcshőmérséklettel.

A hidrid fázis kialakul aktívszén és SiO_2 hordozóra felvitt Pd katalizátoron is [17].

Más fémeken is sikerült dúsítani a felszín alatti állapotokat, de ennek mértéke nem érte el a Pd-nál tapasztaltat és az elbomlása is előbb bekövetkezett [18].

4.1.b. Alkáli adalékolt felületek és a hidrogén kölcsönhatása

A fentebb említett katalitikus reakciókban vizsgálták a K szerepét. Ezzel kapcsolatban merült fel, hogy tisztázzuk a Pd fém felületén kialakuló K - H kölcsönhatás főbb vonásait.

A hidrogén tartalmú vegyületek elbomlása a káliummal adalékolt felületen magas hőmérsékleten mutatkozó H_2 deszorpciót eredményezett [19,20]. A Pd-mal rokon fémek

felületén ilyen viselkedést nem tapasztaltak [21,22].

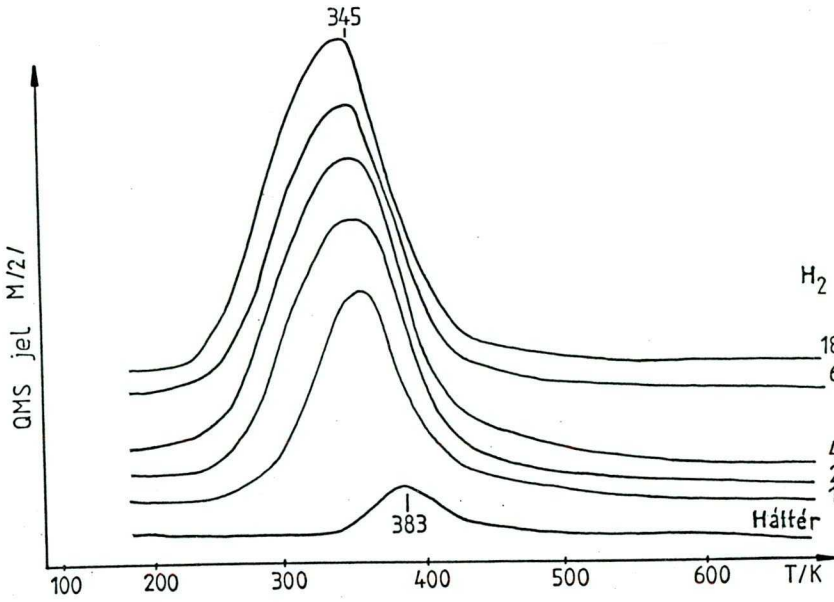
Az alkáli fémekkel borított átmeneti fémek felületén vizsgálták a hidrogén adszorpcióját (pl. a Fe [23], W [24], Pt [25], Ni [26,27], Mo [28]). Megállapították, hogy a K ill. Cs adalék jelenléte gátolja a H_2 molekula tapadását. A K atomnak mind a hosszútávú [26], azaz elektromos, mind a rövidtávú [24,27,28], blokkoló hatását kimutatták. Az adszorbeátumok (K és H atomok) között erős dipól-dipól kölcsönhatást találtak pl. [24], a kálium atomok pozitív, míg a H negatív töltésűek.

A Pt felületén a K stabilizáló hatását ugyan kimutatták, de a használt módszerrel (SIMS szekunder ionok tömegspektrometriás mérése), K-H vegyület kialakulását nem igazolták [25].

4.2. Kísérleti eredmények

4.2.1. Termikus deszorpció mérések a tiszta Pd-on

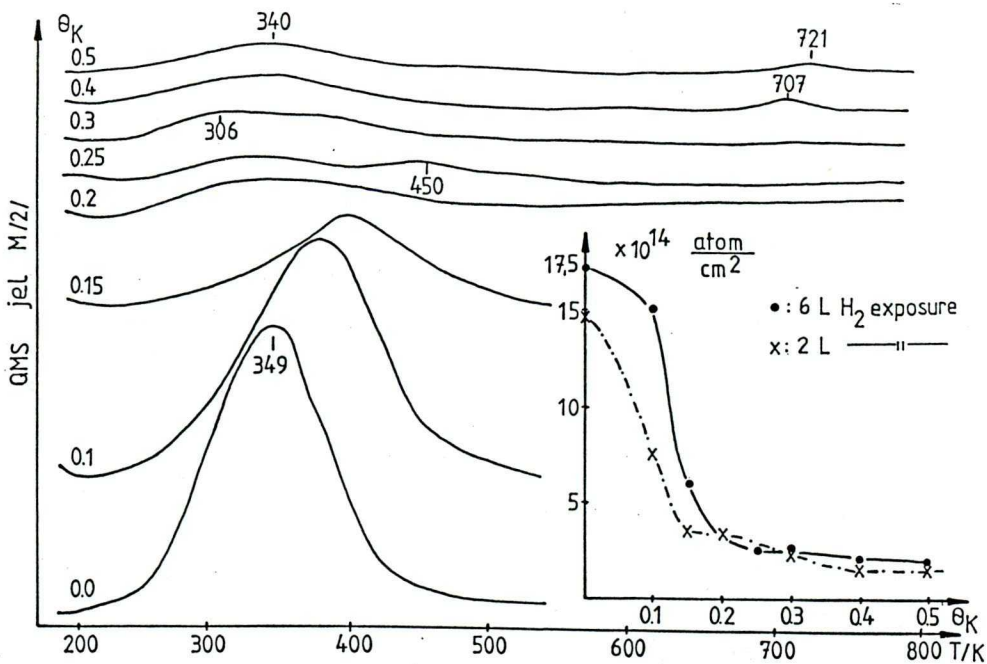
A tiszta Pd(100) felületre 100K-en vezetve a H_2 -t, az nagy tapadási valószínűséggel, disszociatíven kötődik meg. A minta hőmérsékletét egyenletesen emelve a hidrogén deszorpciója 180-380K között következik be. A β - H_2 állapot T_{max} értéke a borítottsággal csökken, ami másodrendű, asszociatív deszorpcióra jellemző (1.ábra). Kis borítottságnál a $T_{max}=383K$, míg a felület telítődésekor $T_{max}=345K$.



1. ábra A H_2 deszorpciója Pd(100)-ról

4.2.2 A H_2 deszorpciója a K-mal adalékolt Pd(100)-ról

A 2. ábrán mutatjuk be, hogyan változik a káliumos felületre vitt azonos mennyiségű (6L) H_2 deszorpciója a θ_K függvényében. A legszembetűnőbb, hogy a T_{max} értéke nagymértékben tolódik a magasabb hőmérsékletek felé. A K a hidrogén megtapadását ugyan csökkentette, de a HCa)-t stabilizálta. A T_{max} értéke kb. 100K-nel nőtt a tiszta felületen tapaszt-

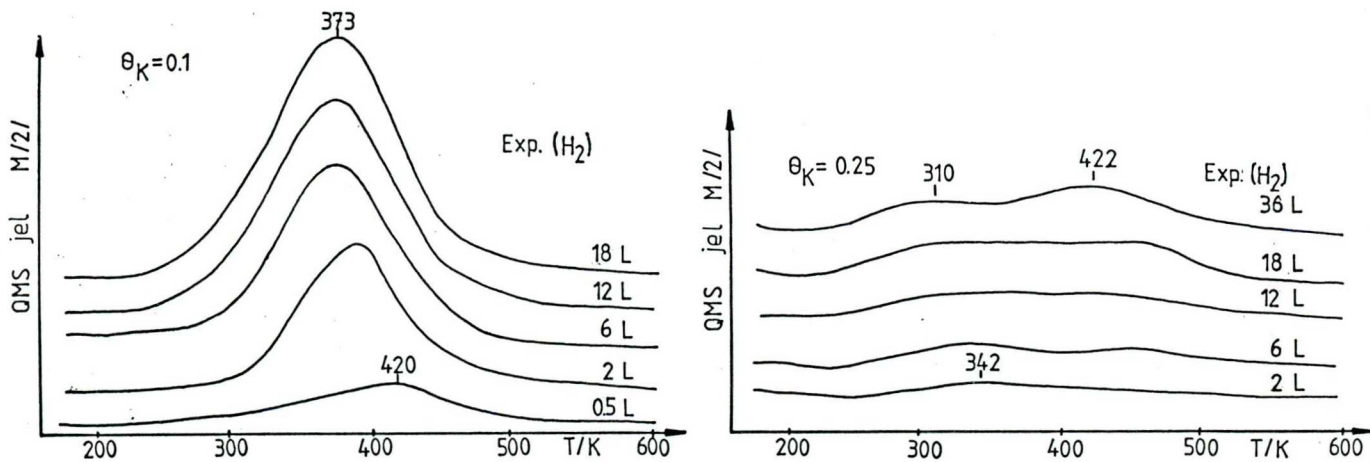


2. ábra A H_2 deszorpciója eltérő θ_K esetén (6L H_2)

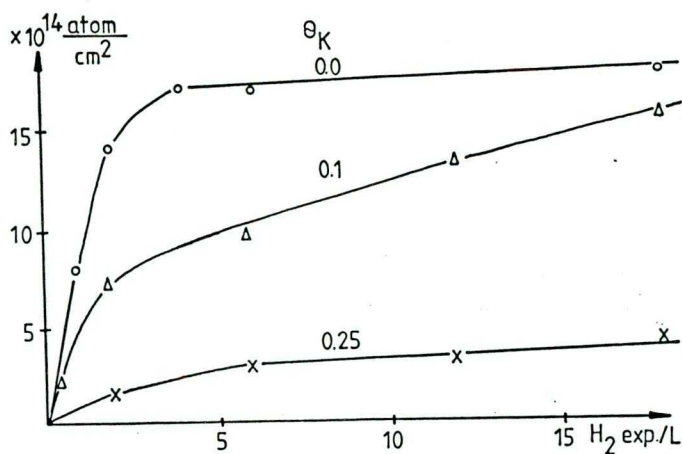
talhoz képest, ha $\theta_k=0.25$ volt. Az említett csúcs (β) $\theta_k=0.3$ és ennél nagyobb értékeknél nem alakult ki. Egy széles, $T_{max}=340K$ -nel jellemezhető csúcs még látható volt. Egyidejűleg a 707-721K tartományban is kaptunk deszorpciót.

A fejlődött H_2 mennyiségét a K borítottság függvényében a 2. ábra melléklete mutatja.

Megvizsgáltuk a különböző K fedettségű felületeken a H_2 felvétel alakulását, ha annak expozícióját változtattuk. A 3. ábra állandó, $\theta_k=0.1$ és 0.25 kálium borítottság értékek mellett a H_2 expozíció hatását mutatja. A kevés K csak kisebb eltérést okozott a tiszta Pd(100)-hoz képest. Nagyobb volt az eltérés $\theta_k=0.25$ -nél. A mintára még 6-8-szor több H_2 -t vezetve is csak kevés anyag felvételét észleltük. A deszorpció két csúcsban jelentkezett. A TDS csúcsmaximumok 342-310K és 450-422K közötti hőmérsékleteknél voltak. A 4. ábra a felvett anyagmennyiség alakulását mutatja a $\theta_k=0.00, 0.1$ és 0.25 mellett.



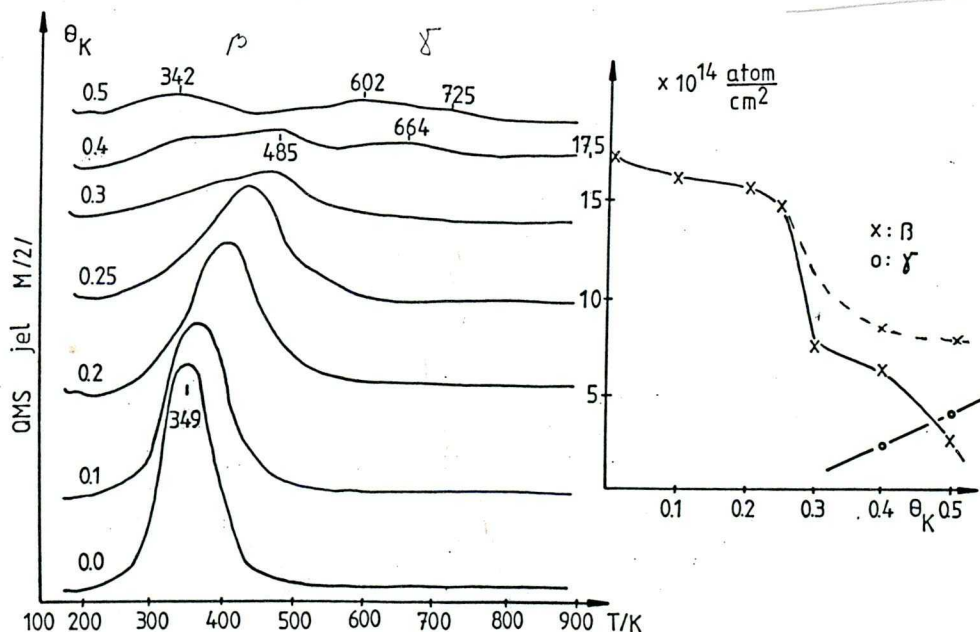
3. ábra A H_2 deszorpciója K-os Pd(100)-ról: $\theta_k=0.1$ (A), 0.25 (B)



4. ábra: A különböző K borítottság esetén a megkötött H₂

Egy további méréssorozatot is végeztünk, amelyben a K-nak a hidrogén megtapadását és/vagy disszociációját gátló szerepét próbáltuk kiküszöbölni. Az adszorpció sorrendjét felcseréltük, és állandó, 6L H₂ expozíció mellett, változtattuk a mintára adott K dózist. A kapott TDS görbéket az 5. ábrán láthatjuk.

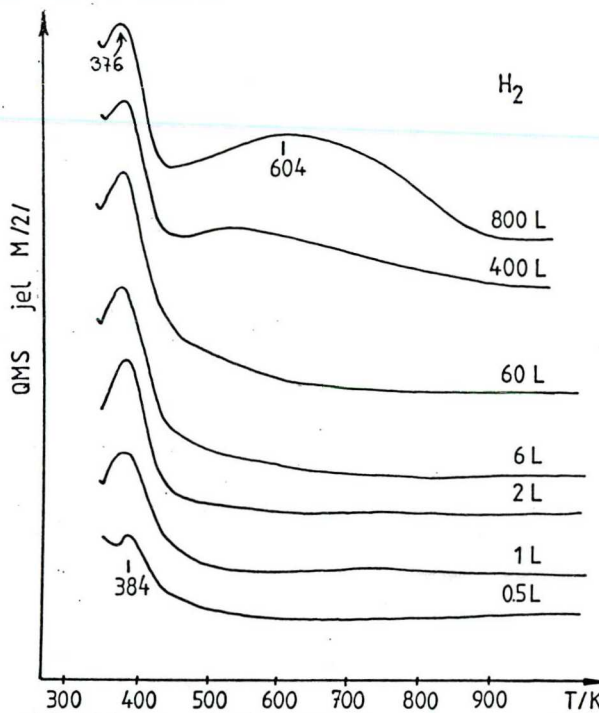
A magas hőmérsékleten jelentkező csúcs itt nagyobb. A sok K jelenlétében, a β -csúcs területe (az 5/b. ábrán látható) másképpen változott a θ_K -val, mint a 2/b. ábrán. Nagymértékű



5. ábra A hidrogénnel telített felületről a K adszorpciója után a H₂ fejlődése (A), a visszakapott H₂ a θ_K függvényében (B)

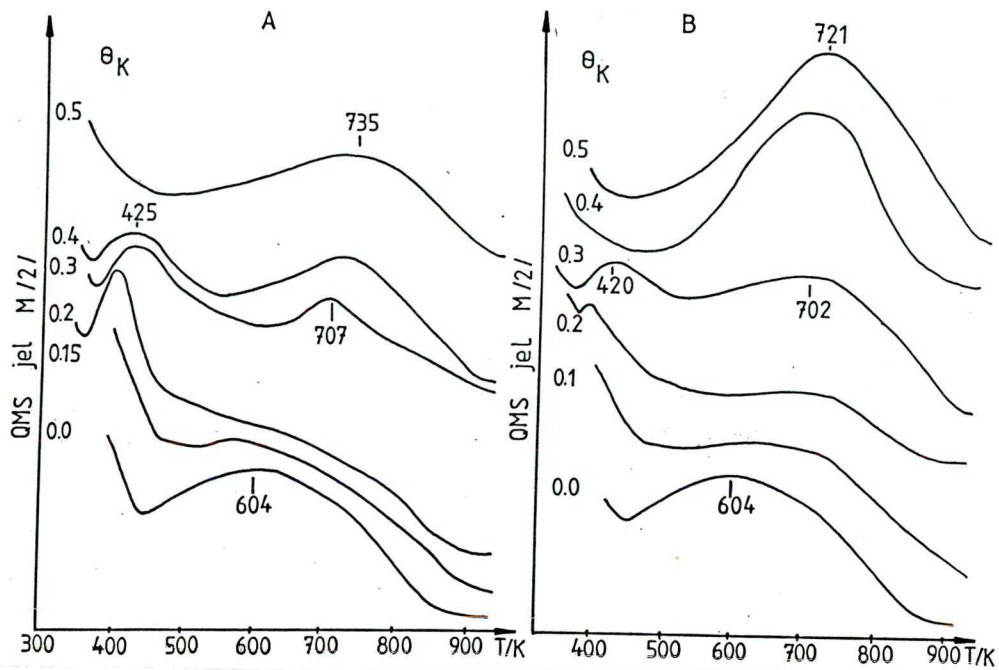
4.2.3. A hidrogén adszorpciója szobahőmérsékleten

A 6. ábra a $T_{\text{adsz}} = 300\text{K}$ -es Pd(100) felületen 0.5L expozíciójakor megkötődött H_2 deszorpcióját mutatja be. A 0.5-6L expozíció után $T_{\text{max}} = 380-384\text{K}$ -nel jellemezhető deszorpciót kaptunk. Az említett deszorpció állapot csúcshőmérséklete valamint területe 1-2L felett nem változott. Több H_2 -t, néhány 100L-t exponálva kialakult egy új, széles csúcs magas hőmérsékleten.



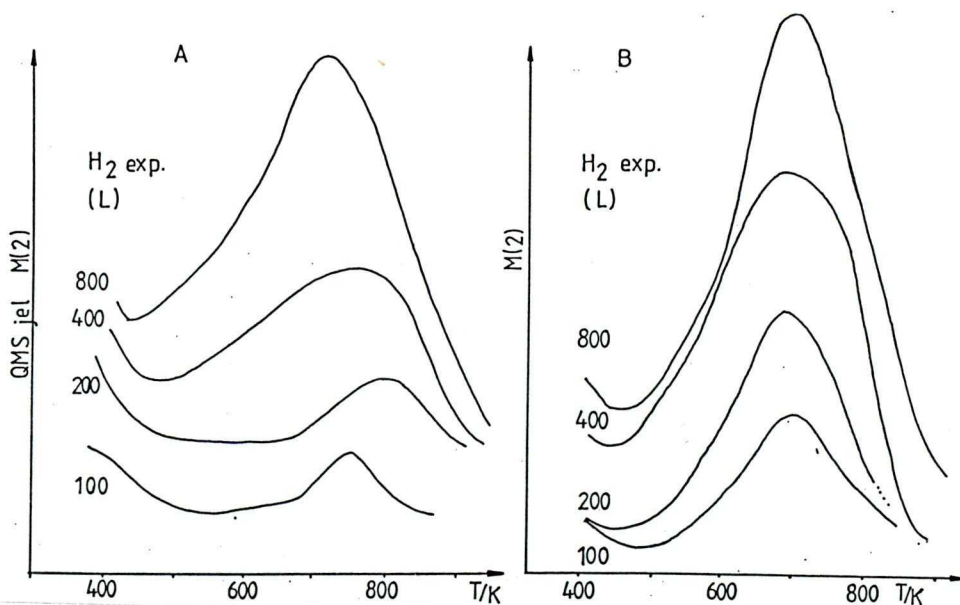
6. ábra: A H_2 fejlődése 300K-es expozíció után

A Pd(100)-ra 800L H_2 -t vezetve, annak deszorpciója a korábban is megfigyelt $T_{\text{max}} = 376\text{K}$ -nél jelentkező állapot (β) mellett, 450K felett, új TD állapotban jelentkezik és ez 604K-nél érte el a maximális deszorpció sebességét. A mintára adott kálium ezt az állapotot is befolyásolja, mind a kétféle adszorpció sorrend alkalmazásakor (7. ábra). A deszorpció maximumok több, mint 100K-nel eltolódtak a magasabb hőmérsékletek felé.



*H₂ expozíció?
500K?*

7. ábra: A K hatása a H₂ deszorpciójára, a T_{adsz} = 300K



8. ábra: A H₂ expziciót változtatva 300K-en, $\theta_K = 0.5$ -nél
(A) előbb a K-ot, (B) előbb H₂-t vezetve a Pd(100)-ra

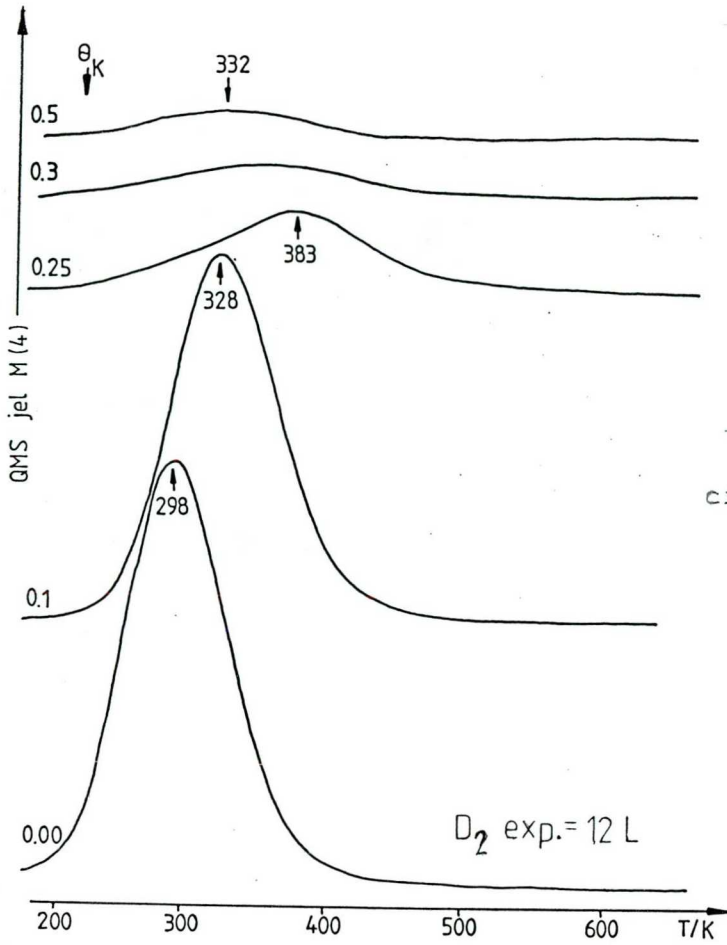
Közepes Θ_k értékeknél (0.3-0.4) $T_{\max} = 420$ ill. 425K-nél jelentkezik a tiszta felületen 376K-nél kapott csúcs. Több K hatására ez az állapot már nem alakult ki.

Megvizsgáltuk a H_2 expozícióját változtatva, $\Theta_k = 0.5$ -nél a H_2 deszorpcióját (8. ábra). Jelentős eltérést tapasztaltunk a tiszta felületen végzett kísérletekhez képest (6. ábra). A hidrogén fejlődés maximuma több 100K-nel magasabb hőmérsékleten volt minden expozíciónál.

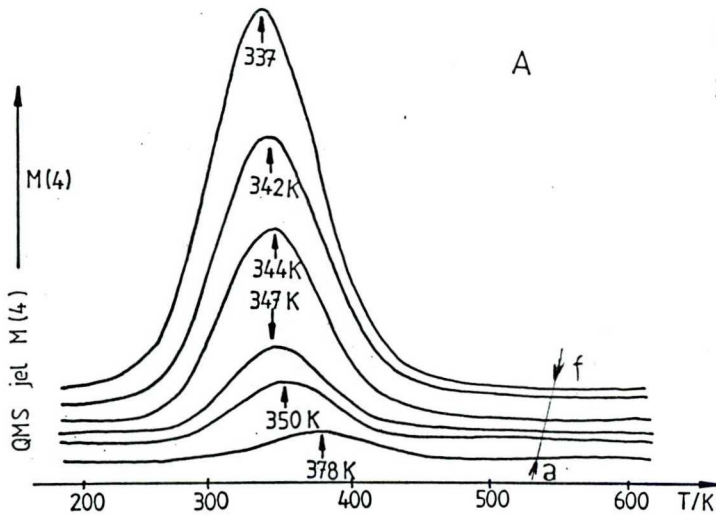
4.2.4. Deutérium deszorpciója a K/Pd(100)-ról

4.2.4.1. Alacsony hőmérsékletű adszorpció után

A 9. ábrán a Θ_k -t változtatva D_2 deszorpcióját mutatjuk be. Az alkalmazott expozíció mindig ugyanannyi, 12 L volt. Az exponált D_2 mennyiség függvényében, két Θ_k értéknél is, megvizsgáltuk annak deszorpcióját (10. ábra).



9. ábra: A D_2 deszorpciójának változása Θ_K -val



10. ábra: A D_2 expozíciójának hatása K jelenlétében

$\Theta_K = 0.1$ (A)

0.25 (B)

D_2 exp. :

(A)

(B)

a : 0.5 L D_2

g : 2 L D_2

b : 1 ---

h : 4 ---

c : 1.5 ---

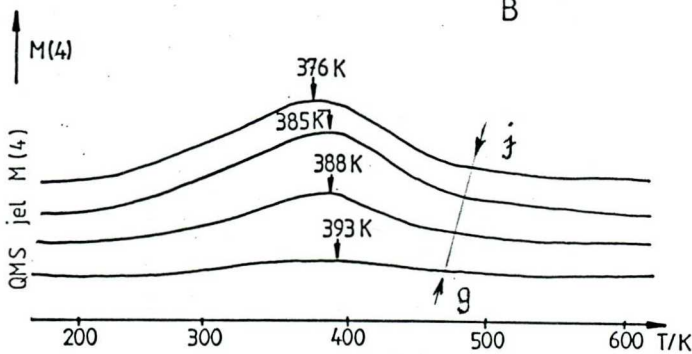
i : 12 ---

d : 2 ---

j : 20 ---

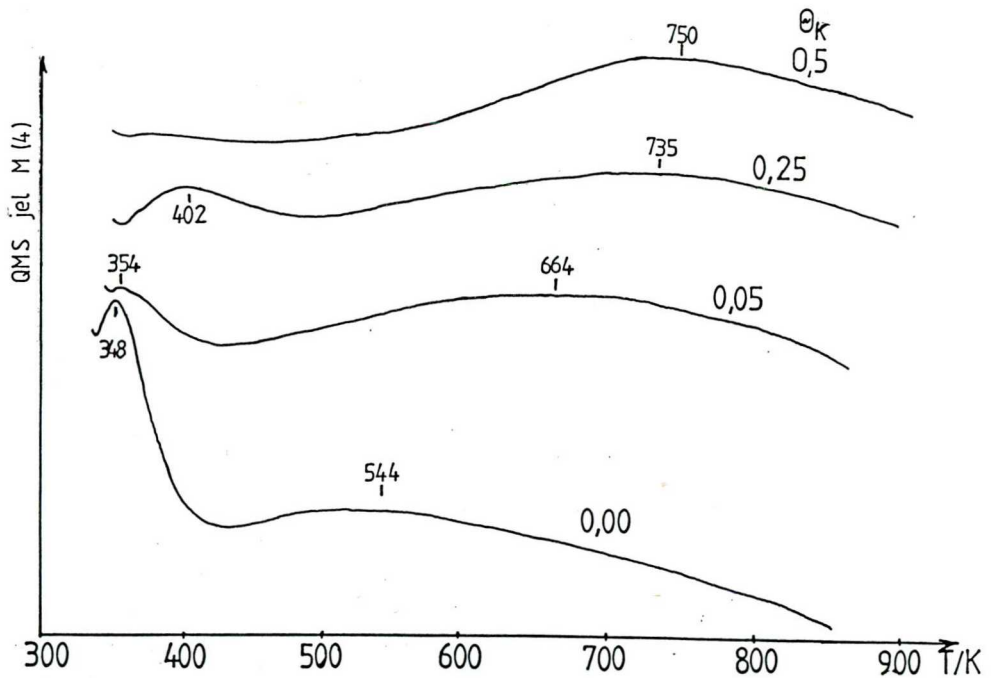
e : 4 ---

f : 20 ---



4.2.4.2. A szobahőmérsékletű adszorpció után

A Pd(100) felületre 800L D₂-t vezetve, a TDS-ben T_{max}=544K-nél kaptunk deszorpciót (11.ábra). A K adatok jelenlétében az említett csúcs kb. 200K-nel a magasabb hőmérsékletek felé tolódott. Az adszorpció sorrendjét felcserélve nagyobb eltérést tapasztaltunk, mint a H₂-nel végzett kísérletekben. (Az utóbbi eredményét nem mutatjuk be.)



11.ábra: A D₂ deszorpciója K-os felületről, az adszorpció hőmérséklete 300K volt

4.2.5. Kilépési munka változásának követése

A tiszta Pd(100) felületen a H_2 megkötődése (100 K) a felület kilépési munkáját 0.25eV-tal növelte. A kálium jelenléte a felületen a kilépési munka csökkenését idézi elő: $\Theta_K \sim 0.15$ -nél a $\Delta\Phi = -4.15$ eV, a változás legnagyobb értéke.

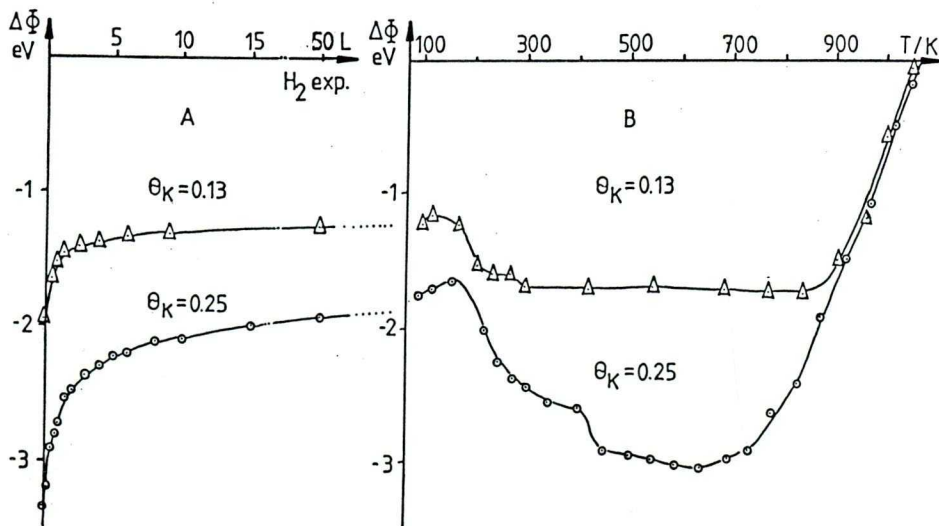
Két K koncentráció esetén, hidrogént vezetve a felületre (100 K) növekedett a kilépési munka (12. ábra). A hidrogén expozíció 5 ill. 15L értékénél nagyobb mennyiség a $\Delta\Phi$ értékét már nem befolyásolta. A hidrogén által okozott növekedés:

$\Theta_K = 0.1$ 0.70 eV

0.15 ?
0.13

$\Theta_K = 0.25$ 1.50 eV

A K és H_2 adszorpciója után a mintát felfűtve a kilépési munka kismértékben nőtt, majd ~200 K után csökkent. A $\Theta_K = 0.25$ esetén 400K közelében egy újabb csökkenést is tapasztaltunk. A hőmérséklet emelése 700K felett, a mintáról távozó anyagok miatt (TDS eredmények), a kilépési munka növekedését idézi elő.



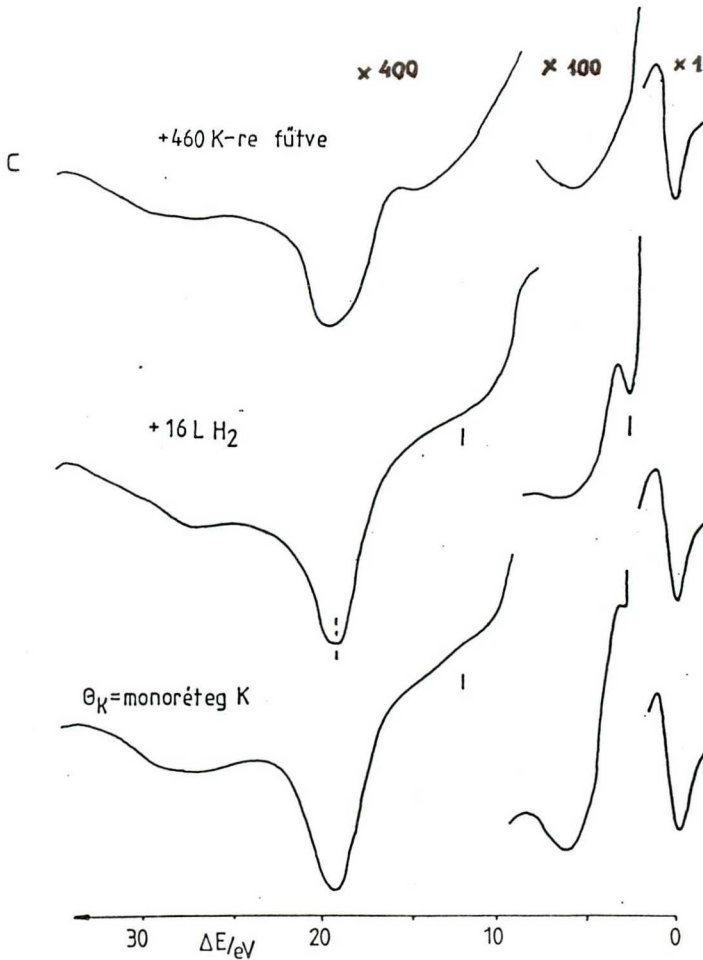
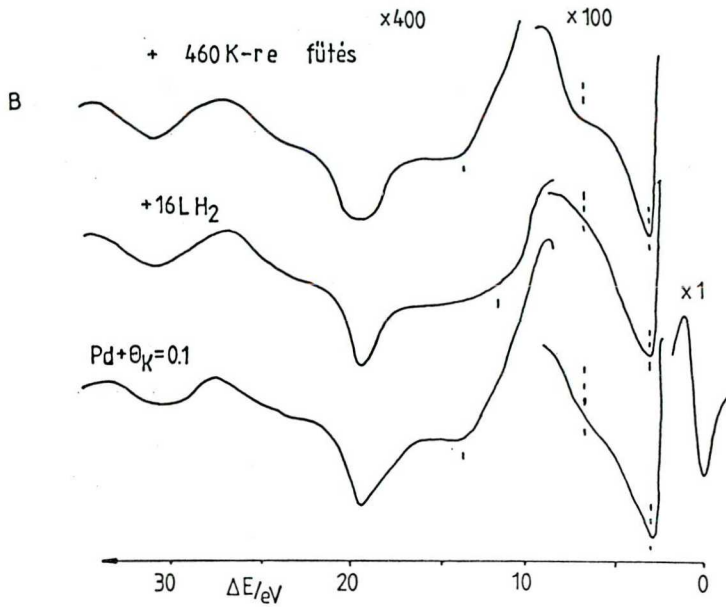
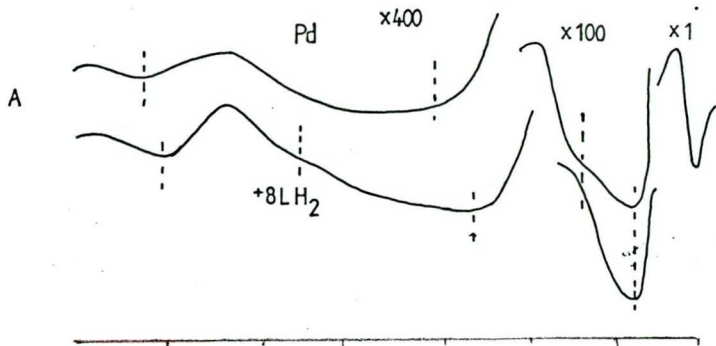
12. ábra: A kilépési munka változása a $K+H_2$ adszorpció hatására (A) és a felfűtés alatt (B)

4.2.6. EELS eredmények

Tiszta Pd felületre 8 L H₂-t vezetve, annak EEL spektrumában csak kis mértékű változást tapasztaltunk, elsősorban a 4-7 és 13.5 eV körül. Az előbbi tartományban az intenzitás 4 eV-nál nőtt, míg 6.5 eV-nál csökkent. Az intenzitás kismértékű növekedését tapasztaltuk 13.5 eV-nál is. (A tárgyalt spektrumok a 13. ábrán láthatók.)

Kétféle K borítottság mellett rögzítettük a felület EEL spektrumát. A K hatására a Pd-ra jellemző spektrum átalakul. A $\theta_k=0.1$ értéknél a legjellegzetesebb változás egy erős veszteségi csúcs megjelenése 19.5eV-nál. Ha erre a felületre hidrogént is juttattunk a spektumban további változások is történtek. A 10-12eV tartományban növekedés tapasztalható és csökkent a 6.6eV-nál korábban meglévő csúcs.

Monoréteg K-mal borított Pd lap EEL spektruma nagyobb mértékben változott. A legfigyelemre méltóbb változás, az alapvonalból alig kiemelkedő, 2,5eV-nál kialakult új csúcs. Az említett csúcs megerősödött ha hidrogént is juttattunk a mintára. Az intenzitása kb. 10-szeres növekedést mutatott. Kisebb mértékű változást tapasztaltunk még, a 19.5eV-nál megfigyelt csúcs helye eltolódott 19eV-ig.



13. ábra:

Pd + K + H₂

EELS vizsgálata

(A) K nélkül

(B) θ_K=0.1

(C) θ_K=0.3

4.3. A kísérleti eredmények értelmezése

A TD mérések megmutatták, hogy a káliummal adalékolt felületen kevesebb hidrogén tud megkötődni. Ennek magyarázatát a tapadási valószínűség csökkenésében kereshetjük. Az 3. ábra alapján meghatározhatjuk a kezdeti tapadási valószínűség értékeket és ezeket a kálium koncentrációja szerint ábrázolva (14/a ábra) egyenest kapunk. Az egyenes egyenlete :

$$S_{O, \Theta_K} = S_{O, \Theta_K=0} (1 - n \Theta_K) \quad (*)$$

Ahol az S_{O, Θ_K} a káliummal borított felületen a hidrogén kezdeti tapadási valószínűsége, az $S_{O, \Theta_K=0}$ az előbbi érték a tiszta felületen. A meredekségnek $n = 3,6$ adódott. Hasonló összefüggést állapítottak meg a Mo-en [28], Pt-n [25], és Ni-n [27] is. Ugyanakkor White és munkatársai Pt(111)-n exponenciális függést találtak [26]. A K/Pt atomarány 0,09 értékénél az adszorpció teljesen gátolt. A K tehát hosszútávú hatást gyakorolt a Pt (111) felületen. Ez azt jelenti, hogy a Pt kristály elektronszerkezetét megváltoztatva a K a H_2 adszorpciós lehetőségét csökkentette.

Az esetünkben a kapott lineáris függésből következik, hogy adszorpciós helyet blokkoló hatásával van dolgunk. (A K atom maga körül 3,6 H_2 adszorpciós helyet foglal le az elsőként érkező hidrogén molekula előtt) .

A Rh(111) egykristály felületen is hasonló viselkedést tapasztaltak [29].

Az adszorpció sorrendjének felcserélésekor tapasztaltuk, hogy a felületről deszorbeált H_2 mennyisége lassabban csökkent a Θ_K növekedésével (a K adszorpciója előtt ugyanannyi H_2 -t rávezetve telítettük a felületet). Viszont azt várhatnánk, hogy ugyanannyi H_2 deszorbeálódjon (lásd. később).

A 2. és 5. ábrán bemutatott adatok egybevetéséből világosan kitűnik, hogy a fordított expozíció esetén azért mégis több hidrogén van stabilizált állapotban. A β - H_2 csúcs területe lassabban csökken a Θ_K -val. A $\Theta_K=0,4$ értéknél még megfigyelhető ($T=485$ K) a β - H_2 csúcs, ami még további 35 K-nel jobban stabilizált, mint a 2. ábrán a $\Theta_K=0,25$ esetén kapott legmagasabb érték. A β - H_2 csak nagy K fedettségénél tűnik el, de lényegesen több a magasabb hőmérsékleten fejlődött H_2 .

Monoréteg K esetén a fejlődött összes H_2 csak a fele az előzetesen a mintára adottnak. Feltehető, hogy az adszorpció közben deszorbeálódott a HCa) egy része. Sokkal valószínűbb az a feltevés, hogy a felület alatti rétegekbe diffundált hányad a TDS során a távolabbi kristálylap(ok) felé ment és a tömegspektrométert így elkerülte.

A Pd különleges hidridképző hajlama okozhatja, hogy a megkötött HCa) atomok egy része oldódik a fémtömbbe. Feltételezhetjük a K jeleléteiben a HCa) számára lehetséges minimális energiájú állapotok [9,30] nem a felület síkja felett, hanem inkább annak közelében és az első Pd atomréteg alatt vannak. Ezért a hőmérséklet lassú (H atom mozgásával összevetve) növekedése aktiválhatja az átmenetet a HCa) és HColdott) között.

A deutériummal ugyanazokat a tendenciákat tapasztaltuk, mint a H_2 esetében. A TD spektrumokban a $T_{max,D}$ értékek a legtöbb esetben kb. néhányszor 10K-nel kisebbek, mint a hasonló körülmények között a $T_{max,H}$ -k (Ag felületen 7 K különbséget találtak [31]). A Pd felületeken a PdH_x fázisok keletkezése miatt, a diffúzió sokkal nagyobb szerephez jut. A két izotóp diffúziós állandójának nagy eltérése [6,32] okozza az un. fordított izotóp effektust. A D_2 alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódik, a borítottságtól függően a Pd(111) felületen 10-40 K közöttváltozó eltérést kaptak a két izotóp TD csúcshelyek között [11,12].

Az adszorpció alatti kölcsönhatásokra az izotermák analíziséből is következtethetünk.

A 3. ábra "izoterma" adataiból megszerkesztettük a 14/b. ábrán látható $\frac{S}{S_0} \leftrightarrow (\Theta)_H$ függvényt. A kapott görbék illesztettük Behm és munkatársai által is alkalmazott kinetikai modellek alapján [9]. Ők azt találták, hogy az elsőrendű modell jobban illeszkedik a kísérleti adatokhoz. A tiszta felületről kapott adatok kismértékű eltérésének oka feltehetően az adszorpciós hőmérsékletek különbözősége. Az elsőrendű kinetikát feltételező modell szerint a tapadási valószínűség felírható:

$$S = S_0(1 - \Theta) / (1 - K\Theta) \quad (**)$$

összefüggés szerint. A mi eredményeinknél, a tiszta Pd(100) + H_2 rendszerre, is ez volt jobban alkalmazható.

A $\Theta_K=0.1$ értékénél a kezdeti tapadási valószínűséget $S=(0,65)^{-1} \times S'$ értékkel vettük figyelembe. Ennél a Θ_K -nál ez a modell kisebb Θ_H értékeknél még jól illeszkedő, de a $\Theta_H > 0,5$ esetében ez már nem mondható el. A legjobb illeszkedésnél a $K=0,25$ ($\Theta_K=0,1$ felületen). Jobb leírást ad ebben az esetben a másodrendű modell, amely a következő összefüggést tételezi fel:

$$S / S_0 = (1 + K (f^{-1}(\Theta) - 1))^2 \quad (***)$$

$$f(\Theta) = 1 - \Theta - \frac{2\Theta(1-\Theta)}{(1 - 4\Theta(1-\Theta)[1 - \exp(-\frac{W}{kT})])^{0.5} + 1}$$

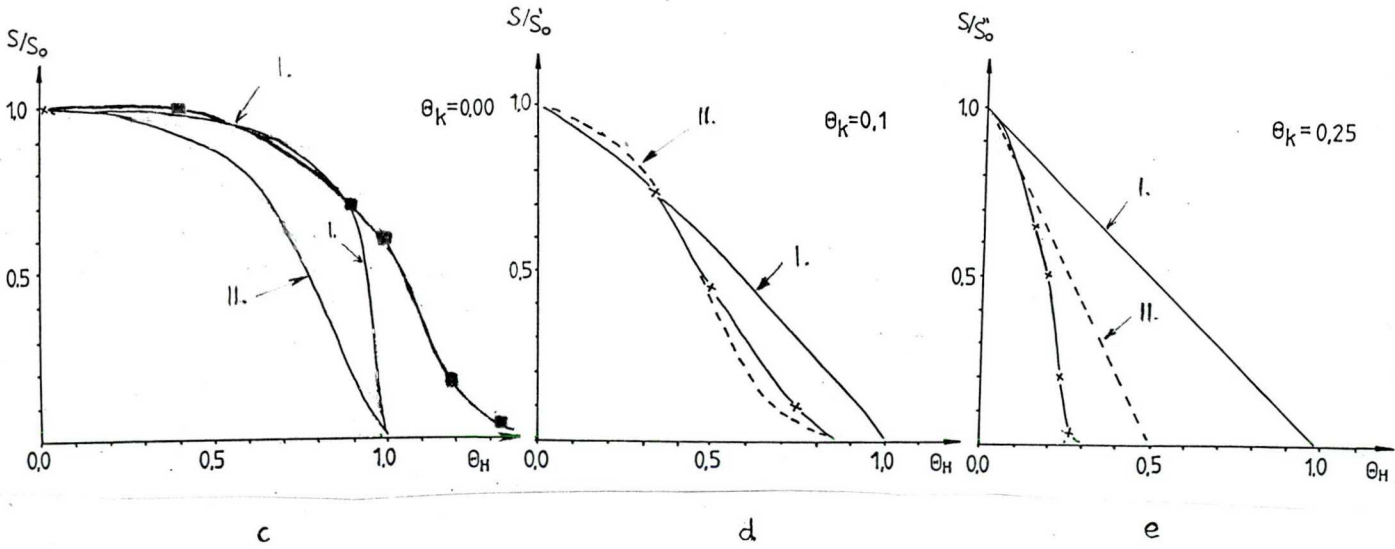
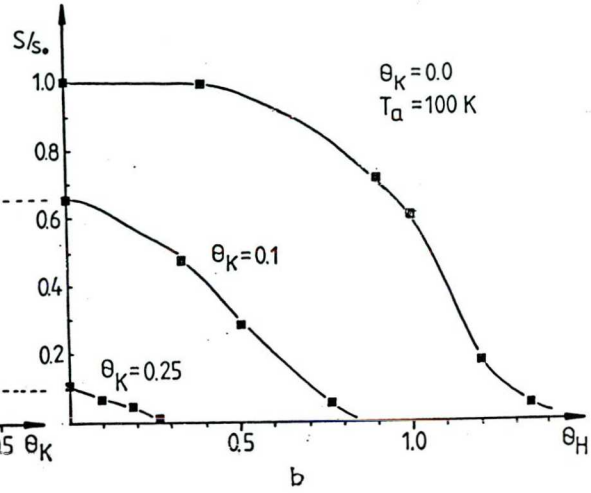
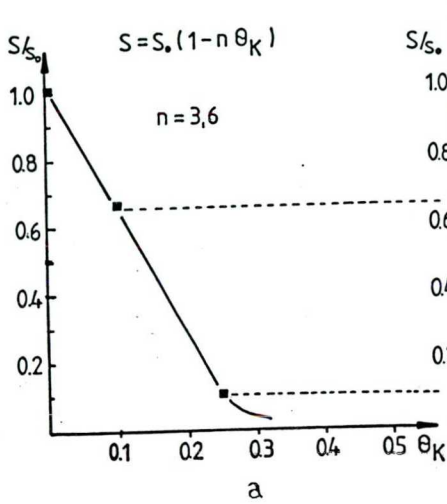
ahol K: állandó, $\Theta = \Theta_H$ az a hidrogén borítottság
 T: hőmérséklet k: Boltzman állandó
 W: kölcsönhatási energia

Természetesen itt is $S=S'/0.65$ -öt vettünk figyelembe $\Theta_K=0,1$ esetén, $\Theta_K=0.25$ -nél $S=10 \times S'$ -t. A modellek a következő paraméterek mellett adták a legjobb leírást:

Pd(100)	Elsőrendű	Másodrendű modell	
Θ_K	K	K	w / kJ
0.0	0.75 ^[9]	0.05 ^[9]	2 ^[9]
0.0	0.95	0.05	0.0
0.1	0.25	0.25	2
0.25	0.0	1	83.6

S/S_0 (at $\theta_H=0$) v. K coverage

S/S_0 v. hydrogen coverage



14/a ábra: A kezdeti tapadási valószínűség változása a θ_K -val

b ábra: A tapadási valószínűség (S) változása a θ_H -val

c-e ábrák: A kinetikai modellezés eredményei :

a kísérleti adatok az I. és II. rendű modellek illetve

A kinetikai modellek eredményeiből látszik, hogy a három vizsgált esetben az adszorpciós folyamatok mechanizmusa eltér. (A modellezés eredményei a 14c-e ábrákon láthatók.)

A tiszta felületen az elsőrendű modell illeszkedik a legjobban. A kölcsönhatási energia nem annyira taszító, hanem inkább vonzó adszorbeátum-adszorbeátum kölcsönhatásokra utal.

Kevés kálium jelenlétben a másodrendű kinetika igen jó leírást adott. A w értéke nagyobb taszító erők működésére utal, mint a K mentes esetben.

A $\Theta_K=0.25$ -nél, bár a másodrendű modell áll közelebb a mérési eredményekhez, nem kaptunk jó egyezést. A taszító erők két nagyságrenddel nagyobbak (20 kcal/mol \approx 82 kJ/mol).

4.4. A felületi réteg elektromos szerkezete

4.4.1. A $\Delta\Phi$ eredmények alapján

Nagymértékű elektronátadás történt tehát a K+Pd réteg és a H(Ca) között és feltehetően negatív dipólok keletkeztek.

Papageorgopoulos [14] részletes vizsgálata szerint: 1. a $\Theta_{\text{alkáli}} - \Delta\Phi$ függvény minimum helyét befolyásolta a hidrogén megkötődése, lel. 2
A kilépési munka értéke nő, ha fennáll a $\Theta_{\text{alkáli}} > \Theta_{\text{min}}$ feltétel, H_{adsz} hatására a kilépési munka értéke nő. Nagyobb Θ_K értékeknél a K kevésbé ionos, az első réteg telítődésénél a felület tulajdonságai hasonlítanak a fém K-éra. A Pd-H dipólusmomentuma a K/Pd réteg kilépési munka értékét így tovább növeli.

4.4.2. EELS eredmények alapján

A hidrogénnel borított tiszta Pd felület EEL spektrumában tapasztalt jellegzetességek értelmezéséhez meg kell fontolnunk, hogy a H(1s) a Pd-mal kölcsönhatásba lépve semleges állapotban marad [9]. Az egyetlen elektronjának hullámfüggvénye könnyen átlapolódik a fém d pályáival.

A hidrogén adszorpcióját vizsgálták EELS módszerrel Pt(997) [34], Pt(111) [35] és Ni(100) felületeken. A lépcsős Pt felületen 12 eV-nál kaptak változást a H₂ adszorpcióját követően. A vizsgálatokból megállapítható, hogy a hidrogén a fém EEL spektrumán nagy változást nem okoz. A felületi plazmonrezgéseket kissé befolyásolva az ezekhez rendelhető rezgések intenzitása módosul. UPS [37,38] és inverz fotoelektron spektroszkópiával [39] nyert adatok egybevetésével a 13.5 eV-nál kapott veszteséget azonosíthatjuk. Egy elektronnak a fém-H kötéshez rendelhető pályáról a Fermi-szint feletti állapotba történő gerjesztéséhez szükséges energia. A Pd(111) felületen 7,9eV-nál kaptak a a felületen lévő hidrogénhez rendelhető csúcsot [36,37]. Az elméleti számítások is ezt támasztják alá [30].

4.5. Szobahőmérsékletű adszorpciós kísérletek értékelése

Palládium felületekről magas hőmérsékleteken jelentkező H₂ deszorpciót kimutatták: Pd(110) Ertl [15], Yates [14] és Kovalinka [17] aktívszénen hordozott Pd-ről is.

Jól ismert, hogy az oldott H és D átdiffundál a Pd tömbön és a túlóldadra érve ott rekombinálódik. Az így deszorbeált molekulák szögelosztását mérve, Comsa és társai [40], megállapították, hogy kétféle, un. lassú és gyors deszorpciós mechanizmus szerint távoznak a molekulák a felületről. Schröter és társai pedig kimutatták [41], hogy a deszorbeált molekulák nem követik a Maxwell-Boltzmann statisztikát. A molekulák rotációs hőmérséklete kisebb, mint az várható lenne. Ez is jelzi, hogy nem egyensúlyi lépések előzték meg a molekula molekula deszorpcióját. Ez magyarázza, hogy a deszorpció igen széles, a 450-750 K közötti tartományban következett be.

Mint kimutattuk a K jelenlétében a hidrogén molekula megkötődése igen gátolt. A nagyobb H_2 mennyiségekből, mégis megkötődik kb. annyi, mint amikor a fordított adszorpciós sorrendet alkalmaztuk, azaz előbb a H_2 -t vezettük a mintára. Itt feltételezhető egy olyan mechanizmus is, amely szerint a H_2 molekula disszociáció nélkül hatol be a mélyebb rétegekbe.

Monoréteg K mennyiségnél megvizsgáltuk, hogyan változik a H_2 deszorpciója az expozíciója függvényében. Mindkét adszorpciós sorrendnél jelentősen magasabb T_{max} -nál volt a hidrogén fejlődése. A tiszta felületről a kisebb expozíciók után (6. ábra.) a deszorpció inkább alacsonyabb hőmérsékletnél, míg a K-os felületről ez mindenkor legalább 700 K környékén következett be (9. ábra), szűkebb intervallumban. Azokat a csatornákat, amelyekben keresztül a fentebb említett "diffúziós - deszorpciós" lépések történnek,

adszorbeátumok, pl. S, C befolyásolhatják [41]. Esetünkben a kálium szerepe is ebben nyilvánulhat meg. Amíg ott van a felületen a kifelé diffundáló H_{oldott} -at visszatartja. Amikor a kálium távozik a diffúzió "hirtelen" megindulhat. Az adszorpció és abszorpció elemi lépéseit is ezért befolyásolja a sorrend. Ha a felületen előbb van a H, akkor K adszorpciója azt befelé tolja. Ez aztán később ér vissza a felszínre a felfűtéskor.

Nem zárhatjuk ki, egy felületi komplex keletkezését sem. Szervetlen kémiai úton előállítható egy Na_2PdH_2 hidrid is [43]. Hasonló komplexhidrid képződését mutatták ki Al felületen alkáli fémek és a hidrogén izotópok kölcsönhatásában is [44].

4.6. Következtetések

Megállapítottuk: a K- H_2 között erős, a kémiai kötés nagyságrendjébe tartozó erők lépnek fel, az adszorpció során. A β - H_2 állapot deszorpciója az adszorbeált H atomok erős stabilizációját mutatja.

Magasabb hőmérsékleten a hidrogén beoldódik a Pd kristály belsejébe is. Ez a folyamat akkor is végbe megy, ha a felület egy réteg K atommal fedett. A beoldódott mennyiség kb. 1-2-szer lesz csak több ha az adszorpció sorrendjét megfordítjuk. A PdH_x fázisok átrendeződése és elbomlása a felületi K-mal befolyásolható. Tehát a Pd-hidrid, amely egyes katalitikus folyamatokban a katalizátor dezaktiválódását idézi elő, befolyásolható felületi K-mal.

Irodalom

1. Foutsma, M. L., Elek, L. F., Ibarbia, P. A., Risch, A. P., Rahó, J. A.,
J. Catalysis, 52, (1978) 157
2. Ramaroson, E., Kieffer, R., Kiennemann, A.,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1981) 645
3. R. J. Kokes, Catalysis Reviews, 6 (1) 1-20 (1972)
4. A. Borodzinski, R. Dus, R. Frank, A. Janko, W. Palczewska,
Proc. 6th Int. Congr. Catal, London (1976)
5. A. Janko, W. Palczewska, I. Szymerska, J. Catalysis, 61 (1980) 264
6. Lewis, F. A., The palladium hydrogen system, Academic Press,
New York, (1967)
7. W. Palczewska, Advances in Catalysis, 24 (1975) 245
8. Frieske, E. Wicke, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 77 (1973) 48
9. K. Christmann, Surface Sci. Reports, 9 (1988) 1
10. G. E. Gdowski, T. E. Felter, R. H. Stulen,
Surface Sci., 181 (1987) L147
11. G. E. Gdowski, R. H. Stulen, R. H. Felter,
J. Vac. Sci. Technol., A5(4) (1987) 1103
12. G. E. Gdowski, T. E. Felter, J. Vac. Sci. Technol., A4(4) (1986) 1409
13. G. D. Kubiak, R. H. Stulen, J. Vac. Sci. Technol., A4(4) (1986) 1427
14. X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, Surface Sci., 203 (1988) L672
15. H. Conrad, G. Ertl, E. E. Latta, Surface Sci., 41 (1974) 435
16. R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Surface Sci., 99 (1980) 320
17. J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten, J. Catalysis, 48 (1977) 374
I. Pálinlő, F. Notheisz, M. Bartók, J. Mol. Catal., közlés alatt
18. J. T. Yates, Jr., C. H. F. Peden, J. E. Houston, D. W. Goodmann
Surface Sci., 160 (1985) 37
19. F. Solymosi, A. Berkő, J. Phys. Chem. 93 (1989) 12
20. F. Solymosi, I. Kovács, előkészületben
21. F. Solymosi, A. Berkő, T. I. Tarnóczy, J. Chem. Phys., 87 (1987) 6745
22. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, J. Phys. Chem., 92 (1988) 796
23. G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, Surface Sci., 111 (1981) L711
24. C. A. Papageorgopoulos, J. M. Chen, Surface Sci., 39 (1973) 283
25. X. L. Zhou, J. M. White, Surface Sci., 185 (1987) 450

26. X. L. Zhou, S. Akhter, M. E. Castro, J. M. White,
Surface Sci., 195 (1988) L145
27. Y. -M. Sun, H. S. Luftman, J. M. White, Surface Sci., 139 (1984) 379
28. M. -L. Ernst-Vidalis, M. Kamaratos, C. Papageorgopoulos
Surface Sci., 189/190 (1987) 276
29. L. Bugyi, F. Solymosi, előkészületben
30. A. Haroun, L. Stauffer, H. Dreyssé, R. Riedinger,
Phys. Rev. B., 38 (1988) 12150
31. X. -L. Zhou, J. M. White, B. Koel, Surface Sci., 211 (1989) 201
32. C. H. Male, J. L. Brand, B. G. Kochler, S. M. George,
Surface Sci., 188 (1987) 312
33. R. Dus, E. Nowicka, Z. Wolfram, Surface Sci., 216 (1989) 1
34. K. Christmann, G. Ertl, Surface Sci., 60 (1976) 365
35. K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, Surface Sci., 54 (1976) 365
36. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann,
J. Chem. Phys., 60 (1974) 4528
37. W. Eberhardt, F. Greuter, E. W. Plummer,
Phys. Rev. Lett., 46 (1981) 1085
38. F. Greuter, I. Strathly, E. W. Plummer, W. Eberhardt,
Phys. Rev. B, 33 (1986) 736
39. W. Reimer, Th. Fink, J. Küppers, Surface Sci., 193 (1988) 259
40. G. Comsa, R. David, Surface Sci. Rep., 5 (1985) 145
41. L. Schröter, G. Ahlers, H. Zacharias, R. David
J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 45 (1987) 403
42. I. Chorkendorff, J. N. Russel, Jr., J. T. Yates, Jr.
Surface Sci., 182 (1987) 375
43. D. Noréus, J. Tomkinson, Chem. Phys. Lett., 154 (1989) 439
44. J. Paul, F. M. Hoffmann, Surface Sci., 194 (1988) 419

5. A HCOOH adszorpciója Rh(111) felületen és reakciója preadszorbeált oxigénnel

5.1. Bevezetés

Hordozott Rh katalizátorokon lejátszódó katalitikus reakcióknak a formiát egyik felületi köztiterméke. A jelenlétét infravörös spektroszkópiával kimutatták a vízgáz konverziós reakcióban [1], a metanol képződésében és bomlásában [2], a CO és CO₂ metanációja során is [3-7]. A H₂ + CO₂ alacsony hőmérsékleten való kölcsönhatásában is ki tudták mutatni az adszorbeált formiátra jellemző sávokat [8-10]. A formiát-csoportazonban nem a fémhez, hanem a hordozóhoz kapcsolódik. Az utóbbi időben kimutatták, hogy a hordozón lévő formiátot metánná lehet alakítani a Rh-on lévő aktivált hidrogénnel. A Rh mellett, de a hordozón kötődött formiátról bebizonyították, hogy aktív szerepe van a CO és CO₂ hidrogénezésében is [11]. Ezekhez az ismeretekhez értékesen járultak hozzá Deluzarche és munkatársai is [12-14], akik a formiát detektálására egy érzékeny kémiai módszert fejlesztettek ki. Meggyőző bizonyítékokat szolgáltatottak arra, hogy a formiát a CH₃OH szintézis fontos köztiterméke. Deluzarche és munkatársai által készített összefoglaló munkában [14] további információk találhatóak a formiát szerepére a más katalizátorokon végbemenő CO+H₂ és a CO₂+H₂ reakciókban is.

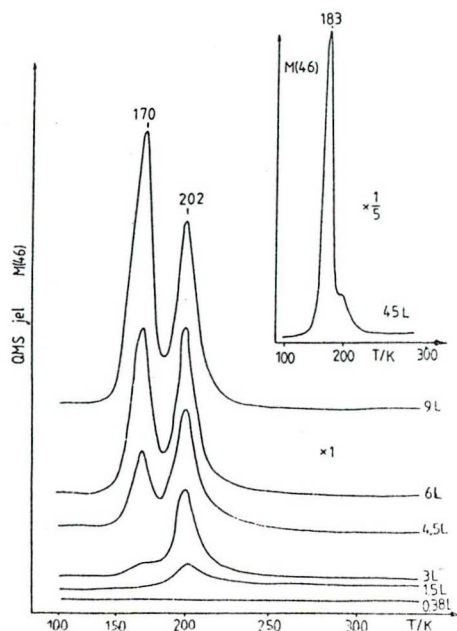
Azért, hogy tisztázhassuk a formiát csoport szerepét a

fentebb említett folyamatokban, többet kell tudnunk a felületi tulajdonságairól és a tiszta fémeken végbemenő reakcióról. Korábban már vizsgálták a HCOOH adszorpcióját polikristályos Rh-on [15]. Jelen munkánkban a Rh rendezett, (111) felülete és a HCOOH közötti kölcsönhatást vizsgáltuk. Ehhez kapcsolódóan megvizsgáltuk a preadszorbeált oxigén hatását is. Külön munkában számoltunk be [16] a kálium adalék hatásáról a HCOOH adszorpciójában és bomlásában.

5.2. Kísérleti eredmények

5.2.1. Termikus deszorpció eredmények

Az 1. ábrán a $T=100\text{K}$ -es Rh(111) lapra vezetett HCOOH mennyiségét változtatva kapott TD görbéket mutatjuk be. Kis expozíciók után csak egy csúcsot (β) kaptunk. $T_{\max}=202\text{K}$ volt, ami az expozícióval nem változott. Nem kaptunk deszorpciót $M=46$ -os tömegszámnál, ha $<0.5\text{L}$ HCOOH mennyiséget adtunk a mintára. Egy másik (α) csúcs kialakulását figyelhettük meg, ha több mint 5L savat exponáltunk. A $T_{\max}=170\text{K}$ -nél volt, ami tovább növekedett a borítottság nöttével. Míg a β állapot $\sim 6\text{L}$ -nál telítődött az α csúcs esetében ezt 45L -t exponálva sem érték el (1. ábra).

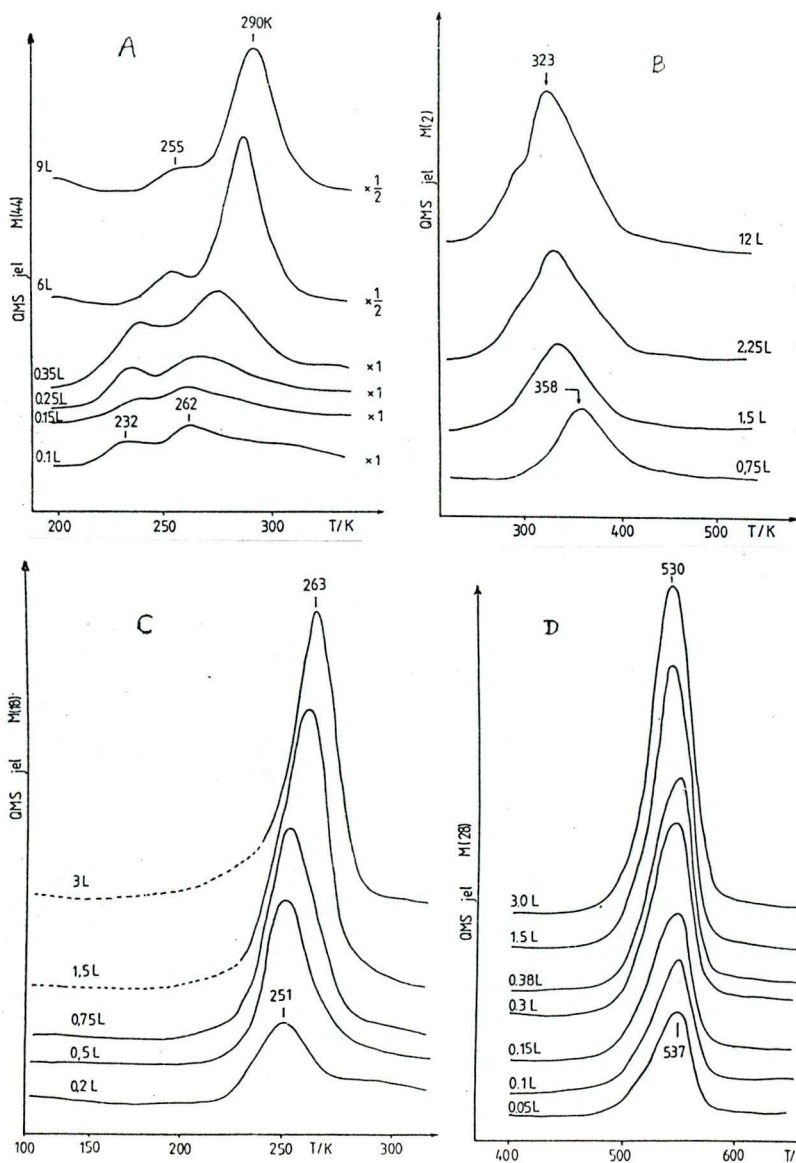


1. ábra:

A hangyasav termikus deszorpciója a Rh(111) felületről a 100K -en történt adszorpcióját követően

A csúcs alatti területekből és figyelembe véve az elszívást és a HCOOH-ra vonatkozó tömegspektrométer érzékenységet, a β állapot koncentrációja 5.5×10^{13} HCOOH molekula/cm². Az ilyen módon számított koncentráció adatok pontossága Christmann és Demuth véleménye szerint [18], esetenként $\pm 50\%$, mivel az effektív szívássebesség és az érzékenységi faktorok kalibrációja bizonytalan.

A hangyasav deszorpciója mellett, CO₂, H₂, H₂O és CO képződését is megfigyeltük magasabb hőmérsékleten, ami utal egy sokkal erősebben adszorbeálódott forma létére, és annak bomlása eredményezné ezeket a termékeket (2. ábra).

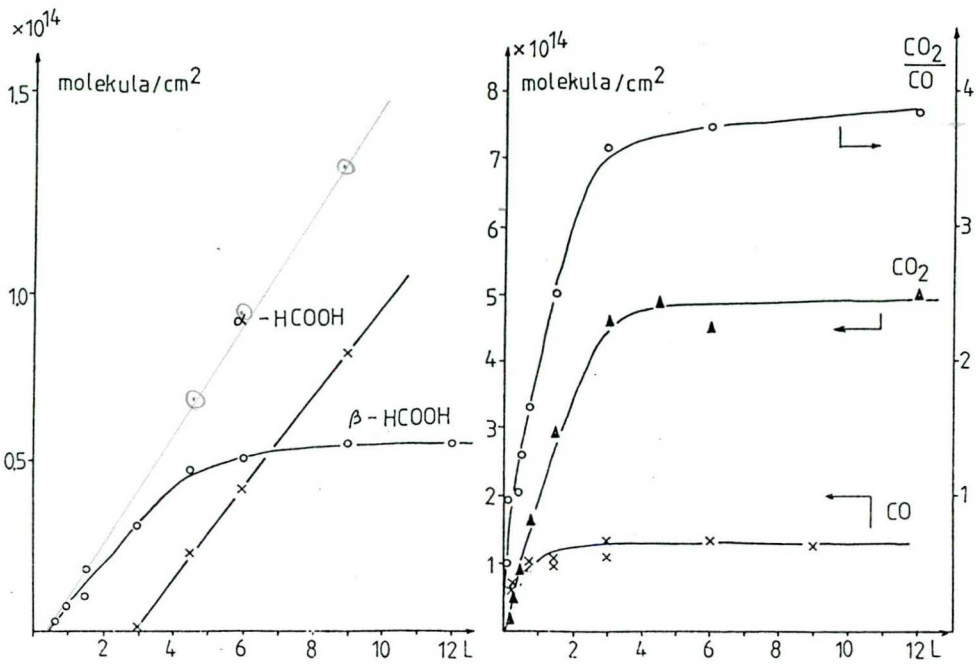


2. ábra: A HCOOH bomlás-termékeinek deszorpciója a $T_a = 100\text{K}$ -en történt adszorpciója után.

CO₂ (A), H₂ (B),
H₂O (C), CO (D)

Már egészen kis expozíciók után a CO_2 két csúcsban β_1 ($T_p=232\text{K}$) és β_2 ($T_{\text{max}}=262\text{K}$) jelent meg. A mintára vezetett HCOOH mennyiség növekedésével mindkét jellemző hőmérséklet felfelé tolódott, 255K a β_1 és 290K a β_2 (2A. ábra). A β_2 állapotban deszorbeálódó CO_2 mennyisége a HCOOH expozícióval nagymértékben növekszik, míg a β_1 esetén az kisebb mértékű. A széndioxid deszorpciójával ellentétben a H_2 deszorpció maximuma 358K -ról 323K -re csökken le a sav mennyiségének növekedésével. Nagyobb expozíciók után 293K -nél egy váll is megjelent (2B ábra). Több hangyasav alkalmazásakor 293K -nél egy váll jelent meg a TDS-ben. A termékek között kis mennyiségben megjelent víz is (2C ábra): a deszorpció maximuma 251 - 263K között volt. A CO magasabb hőmérsékleten jelent meg, a T_{max} -a kis mértékben csökkent 537K -ről 530 -re (2D. ábra).

A 3. ábrán a deszorbeálódott anyagmennyiségeket a felvitt HCOOH függvényében ábrázoltuk. A H_2 és a CO_2 mennyisége 10 - 12L expozíciója közelében érte el a telítést, míg a víz és CO esetén ez már 2 - 3L között bekövetkezik. A H_2/CO_2 arány minden borítottságnál közelítőleg 1 , a CO_2/CO arány kisebb mint 1 , a kis expozícióknál, a telítésnél pedig 4 . Ez jelzi, hogy a felület bomlásának sztöchiometriai viszonyai megváltoztak. Az erősen kötött formiát felületi koncentrációja $6.3 \times 10^{14} \text{ HCOO}/\text{cm}^2$. Ezt a $\text{CO}+\text{CO}_2$ értékből számítottuk, feltételezve, hogy a formiát bomlásából származnak. A kezdeti tapadási valószínűség (S_0) az kemisorbeálódott HCOOH expozíció függéséből meghatározva közel 1 -nek adódott.

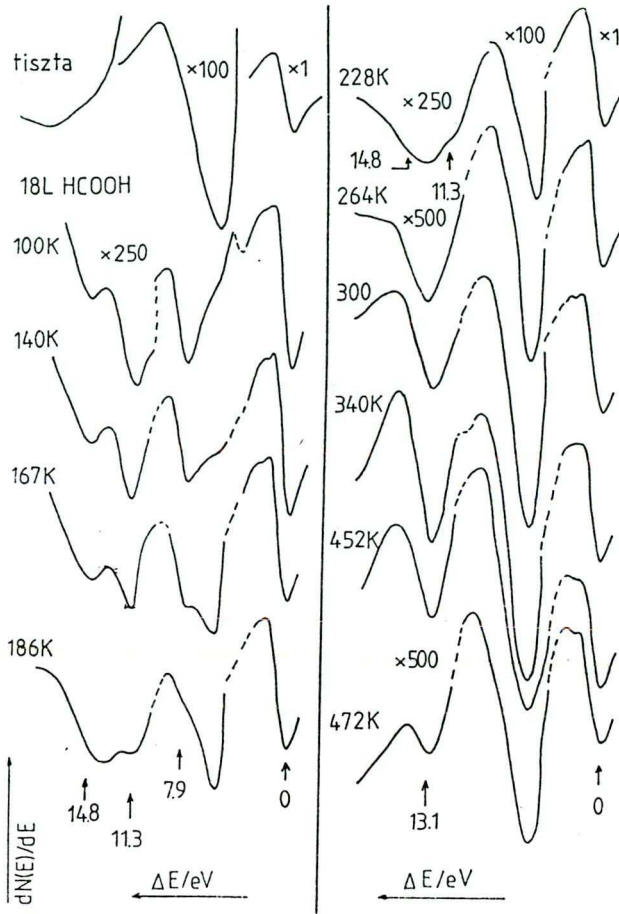


3. ábra: A deszorbeálódott anyagmennyiségek felületi koncentrációiban kifejezve és ezek változása a mintára vezetett HCOOH mennyiségével

5.2.2 EELS mérések

A tiszta Rh(111) mintáról kapott EEL spektrum a korábban mások által részletesen tárgyaltakkal [19,20] jól egyezett. Kevés HCOOH-t (0.3L) vezetve a mintára 100K-en egy új veszteségi csúcsot kaptunk 11.3 eV-nál, amelynek intenzitása a borítottsággal növekedett és kb. 2L-től kezdve 7.9eV és 14.8 eV-nál új veszteségek jelentek meg.

A 18L HCOOH-val teljesen borított minta felfűtésekor a 7.9 eV-os veszteség intenzitása csökkent és 186K körül eltűnt. Jelentősen gyengültek a 11.3 és 14.8 eV körül észlelt csúcsok, 160K-ig gyorsabban, majd az felett kisebb mértékben. Ezek 228K-ig megfigyelhetők voltak. Magasabb hőmérsékleten 13.1 eV-nál emelkedett ki egy csúcs. Intenzitása 340K-ig nőtt, majd csökkent és 500K felett eltűnt (4. ábra) .

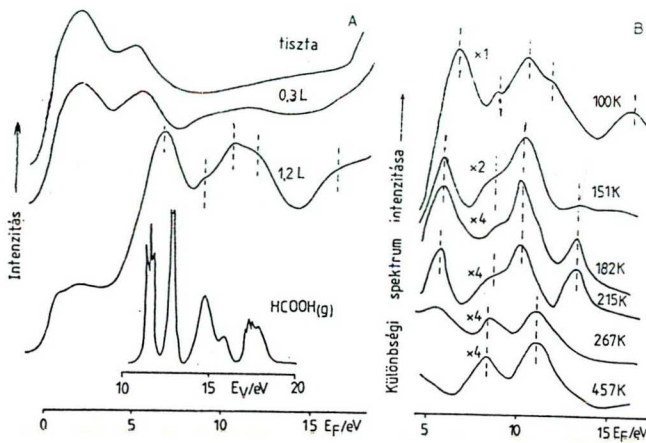


4. ábra

A tiszta és HCOOH-val borított Rh(111) lap EEL spektruma és a hőmérséklet növekedésének hatása

5.2.3. UPS eredmények

Rh(111) kristálylapra 100K hőmérsékleten adszorbeáltatott HCOOH HeII fotoelektron spektrumát az 5A. ábrán láthatjuk. Kiseb mennyiség (0.3L) exponálása után 5.3 eV-nál kaptunk csúcsot és látszik még egy gyengébb, szélesebb is 8-12 eV között. Nagyobb mennyiségű savat vezetve a mintára 6.2, 8.9, 10.5, 11.9 valamint 16.2 eV-nál kaptunk csúcsokat. Ezek a csúcsok kemisorbeált HCOOH formának felelnek meg. További hangyasav adszorpció hatására az iménti csúcshelyek a magasabb energiák felé tolnak. Az legalacsonyabb energiájú csúcs eltolódása volt a legkifejezettebb. Egyidejűleg a Rh d-sávjának intenzitása jelentősen csökkent.



5. ábra

A tiszta és HCOOH-val borított Rh(111) lap UP spektruma (A), a gázfázissal összevetve A fűtés hatása (B)

A minta *profil? Azon?* lépcsőzetes felfűtésekor a 16.2 eV-os csúcs szűnt meg 151K-nél, a kezdetben 6.2 eV-nál levő 5.3 eV-ig tolódott. Az 5B. ábrán jól látható új fotoemisziós sáv jelent meg 13.2 eV-nál 151K felett, ami formiát anion képződését jelzi (lásd később). Az összes UPS csúcs, a 13.2 eV-os kivételével, 151 és 200K között gyengült. A 13.2 eV-os sáv intenzitásának csökkenése csak 215K-nél magasabb hőmérsékleten kezdődött. Ez a csúcs 249K körül tűnt el teljesen. Másik két új fotoelektron emissziós csúcs is megjelent 267K hőmérséklet felett 8.1 és 11.2eV-nál (ami a formiát elbomlásából származó szénmonoxidnak tulajdonítható). Intenzitásuk 267K -tól egészen kb. 386K-ig növekedett és ezután 457K felett kezdett gyengülni. A tiszta ródiumra jellemző spektrumot 522K körül visszakaptuk. A megfigyelt UPS adatokat a I. táblázatban foglaljuk össze:



I. táblázat: A tiszta és oxigénnel adalékolt Rh(111) felületen kötött HCOOH UPS csúcsai

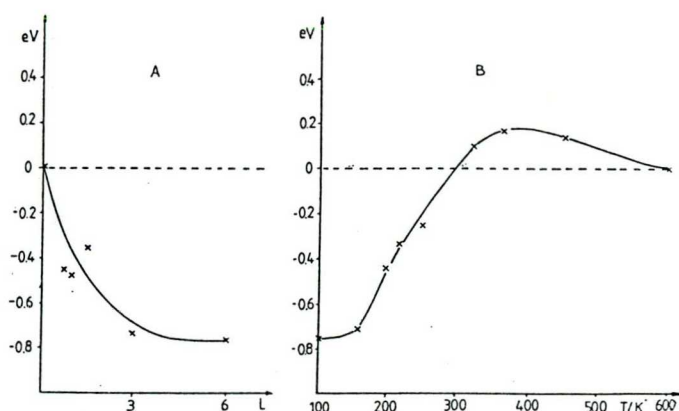
	T /K	E_F /eV
Tiszta Rh(111)	100	6.2, 8.9, 10.5, 11.9, 16.2
	151-249	5.3, 8.6, 10.2, 13.2
	267-522	8.1, 11.2
Oxigénes felület	100	6.0, 8.1, 9.1, 10.9, 15.1
	215-350	5.0, 7.8, 9.2, 13.1

5.2.4. Kilépési munka mérések

A kilépési munka változását az EEL spektrum kezdeti szakaszának követésével határoztuk meg [17].

A Rh(111) felületre 100K-en adszorbeáltatott HCOOH 0.75 eV-tal csökkenti a felület kilépési munkáját a β állapot telítődésénél (lásd 6. ábra).

A hangyasavval telített felületet felfűtve a kilépési munka gyorsan nőtt a tiszta felületnek megfelelő értéket 300K körül érte el. Ezt követően is nőtt még 360K-ig, de azután az adszorpció előtti értékre csökkent 550K-nél.



6. ábra: A $\Delta\Phi$ változása a HCOOH adszorpciója hatására (A), és telítés után a mintát felfűtve (B)

5.2.5. LEED mérések

Megkíséreltük a Rh(111) felületen a HCOOH adszorpció hatására esetleg kialakuló hosszútávú rendezettséget mutató állapot vagy állapotok megfigyelését. A tiszta Rh(111) felület éles (1x1) szerkezetet mutatott. A HCOOH adszorpciója 100K-en nem eredményezett új LEED szerkezetet, viszont a háttérintenzitás tekintélyes növekedését láttuk 170-180K-re melegítve a mintát, a gyengén kötött hangyasavat eltávolítva, sem kaptunk másmilyen LEED képet.

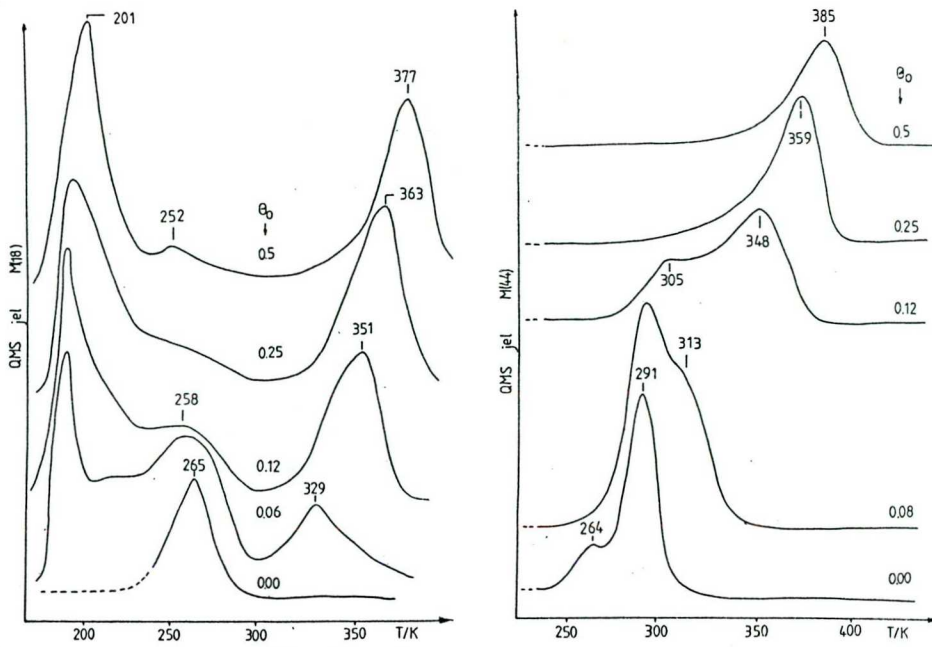
5.3. Oxigénnel adalékolt felületről kapott eredmények

A Rh(111) felületen a disszociatív kötéző oxigén hatását, mind a HCOOH megkötődésére, mind annak bomlási folyamataira, TDS és UPS módszerrel vizsgáltuk. Az oxigén borítottságot AES módszerrel kalibráltuk [21] (lásd. a 3. fejezetben).

5.3.1. TDS eredmények

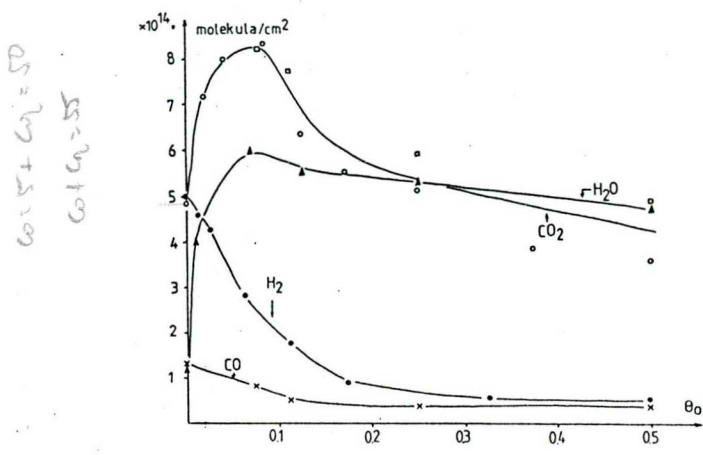
A preadszorbeált oxigén nagyon kis hatást gyakorol a kondenzált és kemisorbeált HCOOH deszorpciójára. A deszorpciós maximumok alig változtak és az α ill. β állapotban deszorbeált mennyiségek sem változtak az oxigén borítottsággal.

Sokkal szembetűnőbb hatást tapasztaltunk a bomlástermékek követésekor (7. ábra). A CO_2 TD görbe magasabb hőmérsékletű oldalán egy váll jelent meg $\Theta_{\text{O}}=0.08$, kicsi oxigén borítottságnál. A deszorpciós csúcshőmérséklet 313K-ről ($\Theta_{\text{O}}=0.08$) egészen 385K-ig ($\Theta_{\text{O}}=0.5$) nőtt. Ugyanakkor a tiszta Rh-on jelentkező alacsonyabb hőmérsékleten tapasztalt csúcs megszűnt.



7. ábra: A víz (AD) és CO₂ képződése az oxigénnel adagolt Rh(111) felületre vezetett HCOOH bomlásából

A CO₂ mennyisége a $\theta_0 = 0.08$ -ig nőtt, majd csökkent. A víz képződésében is változást tapasztaltunk. A korábban 265K-nél tapasztalt H₂O mennyisége lecsökkent és $\theta_0 = 0.06$ esetén két további deszorpciós állapot is megjelent, nagyobb oxigén borítottságot alkalmazva ezek tovább nőttek. A hidrogén mennyisége θ_0 növekedésével gyorsan csökkent, amit a csúcshőmérséklet növekedése is kísért. $\theta_0 = 0.3$ felett csak nagyon kevés H₂-t kaptunk (csak a tizedét annak, amit a tiszta felületről). Hasonló csökkenést figyeltünk meg ha CO mennyiségében is (8. ábra).



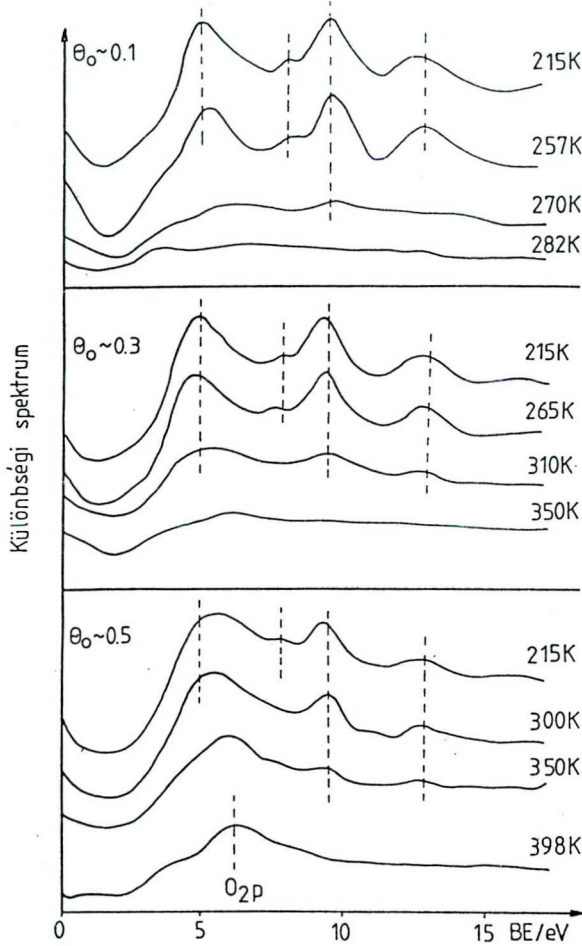
8. ábra: A képződött H₂, CO, CO₂ és H₂O mennyiségének változása a θ_0 értékkel

A 8. ábra a képződött termékek mennyiségét tünteti fel az oxigén borítottság függvényében. Ebből látszik, hogy a CO_2 és CO együttes mennyiségének $\Theta_{\text{O}}=0.1$ körül maximuma van, ami azt is jelenti, hogy ez az oxigén mennyiség megnöveli az irreverzibilisen kötött hangyasav, azaz formiát koncentrációját. Ezen eredmények értelmezéséhez, külön kísérletekben megvizsgáltuk a preadszorbeált oxigén hatását a H_2O és CO_2 deszorpciójára $\text{Rh}(111)$ felületről. A tiszta és oxigénes felületről a H_2O és a CO_2 még jóval alacsonyabb hőmérsékleten távozik a felületről, mint az oxigénnel borított $\text{Rh}(111)$ felületre adszorbeálthatott HCOOH bomlásából. Az utóbbi esetből, H_2O és CO_2 magasabb hőmérsékletű deszorpciójából, a felületi formiát stabilizációjára következtethetünk.

5.3.2. A felület UPS vizsgálata

Az oxigénnel borított felületen adszorbeált HCOOH fotoemissziós spektrumát a 9. ábrán láthatjuk. Az oxigén adszorpciója egy erős csúcsot okoz $5.7-6.0$ eV-nál. A hangyasav 100K -en történt adszorpciója hasonló képet mutatott, mint a tiszta felületen, de minden csúcs az alacsonyabb kötésienergiák felé tolódott ($6.0, 8.1, 9.1, 10.9, 15.1$ eV). A csúcsok intenzitása (ugyanolyan HCOOH mennyiség mellett) változatlan maradt. A mintát magasabb hőmérsékletre fűtve a fotoemissziós csúcsok intenzitása csökkent. Egy új négy jellemző csúcsból álló szerkezet mutatkozott 185K -en, hasonlóan az oxigén nélküli esethez,

melyet a formiát képződéséhez rendelhetünk. A 13.1 eV-os csúcs megjelenése a spektrum tipikus jellemvonása. A minta hőmérsékletének további emelése 215-265K-ig az intenzitások általános növekedését okozta. Az UPS csúcsok a $\Theta_{\text{O}}=0.1-0.3$ tartományban voltak a legintenzívebbek.



9. ábra

A kemisorbeált HCOOH UP spektrumai különböző felületi oxigénborítottság esetén. Az állandó, 2.4L sav adszorpciója után a kondenzált (α) réteget 215K-en eltávolítottuk.

A fotoemissziós mérésekből megállapíthatjuk :

1. Az UPS csúcsok magasabb hőmérsékletig stabilak az oxigénnel adalékolt felületen, mint a tiszta Rh(111) esetén
2. Semmi jelét nem tapasztaltuk egyéb, az oxigénnel történő reakcióból származó, köztiterméknek.

A csúcsok detektálhatóságának legmagasabb hőmérséklete az oxigén borítottsággal a következőképpen alakult :

Θ_{O}	0.0	0.1	0.3	0.5
$T_{\text{HCOO}^-, \text{max}} / \text{K}$	249	270	310	350

$\approx 13.2 \text{ eV} - 0.2 \text{ eV}$

5.4. A kísérleti eredmények értékelése

5.4.1. Tiszta felületen HCOOH adszorpciója és reakciói

A hangyasav a 100K hőmérséletű Rh(111) felületre készsége-
sen, nagy tapadási valószínűséggel adszorbeálódik, s ez
csak kis mértékben csökken a monoréteges borítottság felett.
Az adszorpció véletlenszerű eloszlást mutat, ami abból is
látszik, hogy a LEED méréseink semmiféle hosszútávú
rendezettségre nem utaltak, még a gyengén kötött HCOOH
távoztása után sem.

A hangyasavnak a Rh felületre 100K-en történt adszorbeál-
tása után a HCOOH két állapotban deszorbeálódik. Az erőseb-
ben kötött forma, β , $T_{\max} = 202\text{K}$ csúcshőmérséklettel, 48kJ/mol
aktiválási energiával deszorbeálódik. Ez az állapot 6L -nál
telítődik, a felületi koncentrációja 5.5×10^{13} HCOOH
molekula/ cm^2 . A kilépési munka ($\Delta\Phi$) egyidejű csökkenéséből
látszik, hogy kifelé pozitív véggel álló dipólok képződtek.
Feltételezzük, hogy a molekula a hidroxil végen kapcsolódik
a felülethez és így az O-H kötés erősen perturbálódott. A
gyengén kötött HCOOH (α) felépülése a kemisorbeált réteg
kialakulása után azonnal megkezdődik.

Az ílymódon kialakult kondenzált rétegek egymásra épülése
telítődés nélkül történik. A deszorpciójuk aktiválási
energiája 42kJ/mol . A deszorpcióban megfigyelt β csúcs a
monoréteg, míg az α a többrétegű adszorpcióhoz rendelhető.
Az utóbbi T_{\max} értéke a más fémeken is megfigyelt HCOOH

multirétegének deszorpciójával jó egyezést mutatott [22-25].

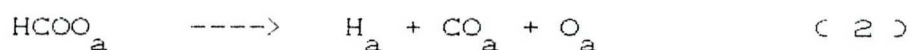
Abból a tényből, hogy magasabb hőmérsékleten bomlás-termékek deszorpcióját is észleltük következik, hogy egy harmadik, irreverzibilisen adszorbeált HCOOH forma is létezik a felületen. Az irreverzibilisen kötött átmeneti termék koncentrációja (az észlelt CO és CO₂ mennyiségéből számítva) (6.3×10^{14}) molekula/cm², az összes kemisorbeált HCOOH mennyiség pedig 6.9×10^{14} molekula/cm². Figyelembe véve, hogy a felületi Rh atomok száma az (111) felületen 1.59×10^{15} atom/cm², minden második Rh atomra egy hangyasav molekula jut.

Mivel a CO₂ gyengén kötődik a tiszta Rh(111)-hez, a deszorpciója a formiát bomlását mutatja. (A 100K-en adszorbeáltatott CO₂, azonos borítottság esetén, már alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódik, lásd a 3. fejezet.)

A 2. ábrán bemutatott TD spektrumokból látszik, formiát bomlása 200K körül kezdődik meg :



Míg az (1) reakció a formiát bomlásának fő útja a C-H kötés hasadása, de a kisebb mennyiségű H₂O és CO termelődése a C-O kötés szakadásának feltételezését is indokolja. :



amelyet egy második reakcióban víz képződése kísér .

Feltételezhető, hogy az előbbi két reakcióban, (1) és (2), elbomló formiát nem azonos módon kötődik, ill. helyezkedik el a felületen. A továbbiakban az első típust A-nak, a második típust B-nek nevezzük el.

A víz deszorpciója a tiszta Rh(111) felületről 170K felett történik, $T_{\max} = 182\text{K}$ [27] csúcshőmérséklettel. A jelen esetben azonban víz lényegesen magasabb hőmérsékleten, a $T_{\max} = 252\text{--}268\text{K}$, deszorbeálódik. Ez azt sugalja, hogy a víz képződése egy reakciókontrollált lépésben történik. Mivel a képződött CO deszorpciója jól egyezik azzal, amikor a mitára előzőleg CO-t vezettünk, az deszorpciókontrollált lépésben történik. Az a tény, hogy mind a H_2O , mind a CO a telítési koncentrációt eléri kis HCOOH kiindulási mennyiség esetén, és a CO_2/CO arány változása (0.5-ről kb. 4-ig nő) is jelzi, hogy a B forma a jellemzőbb a kis borítottságok tartományában.

Másik lehetőségként felmerül, hogy a Rh felületén különösen aktív helyek vannak, amelyek erős kötést létesítenek a formiát oxigénjével, elősegítve a C-O kötés hasadását. A formiát kötődési módjainak az azonosítására további HREELS méréseket tervezünk.

A CO képződésének magyarázatát a CO_2 disszociációjában is kereshetjük. Korábbi mérések egyértelműen bizonyították [26], hogy a körültekintően tisztított Rh(111) kristálylapon a CO_2 nem disszociál (a két kísérletsorozatban ugyanazt a mintát használtuk). Viszont a tömbből szegregálódott bór jelenlétében igen [26]. A HCOOH bomlásakor polikristályos lemezen észlelt több CO is a minimális bór hatásának tulajdonítható [16]. Ezt alátámasztják az EEL spektrumok is. A HCOOH-val borított lemezt 300K fölé fűtve 9,5eV-nál egy intenzív veszteségi csúcs jelentkezett.

A 9.5eV-nál jelentkező veszteségi csúcs nagy valószínűséggel valamilyen bóroxid formához rendelhető, ami felületi bór és oxigéntartalmú vegyület reakciójában képződött [27]. Ezt a veszteséget soha nem tapasztaltuk sem a tiszta Rh felületen [20,26,27], sem a hangyasavval végzett kísérletek során. Meg kell azonban még említeni, hogy a hidrogén jelenléte elősegítheti a CO_2 disszociációját. Ezt hordozott Rh-on [5-10] és Rh(111) kristálylapon is észlelték [26]. Azonban az elbomlott széndioxid mennyisége a hasonló körülmények között sokkal kevesebb volt, mint a jelen esetben.

5.4.2. Az adszorbeált HCOOH spektroszkópiai vizsgálata

A fémfelületeken megkötődött hangyasavat fotoemissziós spektroszkópiával Au [28], Ni [28] és Cu [22,28] felületeken vizsgálták, de platinafémeken még nem. A Rh(111)-ra mélyhőmérsékleten adszorbeáltatott HCOOH fotoelektronspektruma jó egyezést mutat a korábban leírtakkal [28]. A megjelent csúcsok a következő képpen rendelhetők HCOOH molekulapályáihoz :

UPS csúcs /eV	6.4	8.5	10.5	11.9	16.2
MO_{HCOOH} pálya	10a és 2b	9a	1b	8a és 7a	6a

Az észlet spektrum a gázfázisú fotoemissziós vizsgálatokkal is jól egyezik [28]. Egy szembetűnő eltérés, hogy míg a gázfázisú spektrumban a 10a és 2b pályákhoz rendelt emisszió jól elkülönül, addig az adszorpciót követően felvett

spektrumban egy széles, összeolvadt csúcsot kaptunk. Hangyasav dimerizációját ill. jég-szerű polimer képződését tételezhetjük fel a jelenség magyarázatául. Hasonlóan, mint a Cu és Ni felületen is észlelték, a H-hídkötés kialakulása miatt a monomer 10a és 2b pályái pertubálódnak.

A hangyasav disszociációját, azaz formiát képződését megfigyelték a fentebb említett fémek felületén is. Ezt a megállapítást jól érzékelhető spektroszkópai változások is alátámasztották. Négy, a formiát molekula ~~pályáihoz~~ rendelhető csúcs jelent meg, ezek azonosítása [22,28,29,30] szerint:

UPS csúcs /eV	3.7-4.9	8.1	9.6	13.2
MO _{formiát}	1a ₂ 6a ₁ 4b ₂	1b ₁	3b ₂ 5a ₁	4a ₁

A megkötődött formiát UPS spektruma az SCF-MO számításokkal is jól egyezik [31]. Az említett fotoelektron csúcsok az adalék ill. szennyezés mentes Rh(111) felületre vitt HCOOH-ból 151K-en alakultak ki. A megfigyelt spektrumot a más fémeken tapasztaltakkal, valamint elméleti adatokkal összevetve megállapítható, hogy a leggyengébben kötött pályákhoz rendelhető energia értéke kismértékű, Rh hatásának tulajdonítható perturbációt szenved. Kisebb mértékű volt ez a hatás Ni [28], Cu [28] és Ag [29] felületeken.

Amikor a felületet 240K-re tovább fűtöttük, a formiáthoz rendelt pályák eltűntek, miközben két új csúcs alakult ki. Az utóbbiak az adszorbeált CO 5σ/1π valamint 4σ elektronpályái-

hoz rendelhetjük [32,33]. A szénmonoxid deszorpciójával egyszerre, 522K-en a tiszta felület jellemzőit kaptuk vissza.

Nem tapasztaltunk más adszorbeált formára utaló jeleket, ami például adszorbeált széndioxidra utalna, mivel az a bomlás egyik fő terméke. Ez is összhangban van azzal a korábbi megfigyeléssel [26], hogy a CO_2 gyengén kötődik a Rh-hoz és a formiát bomlás hőmérsékletén - 200-250K - azonnal deszorbeálódik.

A 100K-en megkötődött HCOOH elektron energia veszteségi spektruma hasonló a polikristályos Rh lemezen megfigyelthez [15]. A veszteségek eredetét korábban már ismertették, de UPS adatokkal nem vetették egybe. A fotoemissziós adatokból az adszorbeált HCOOH betöltött pályáinak helyzetét meghatározva, a veszteségi energiák - 7.9, 11.3, 14.8eV - a $10a, 2b$ a $9a, 1b$ és a $8a, 7a$ pályákról az üres $3b$ vagy $11a$ pályára történő átmenethez rendelhetők. A HCOOH említett betöltetlen pályái a 1.6 - 2.0 eV-tal a Fermi-szint felett helyezkednek el. A hangyasavval fedett Rh kristályt 228K-re fűtve ill. a HCOOH -t 300K-en vezetve a mintára 13.1 eV-nál kialakult veszteségi csúcs, minden kétséget kizáróan a felületi reakcióban keletkezett $\text{CO}(a)$ képződését jelzi [15,20,26].

A $\text{HCOOH}(a)$ és $\text{CO}(a)$ által okozott veszteségi csúcsok hőmérsékletfüggése összhangban van TDS és UPS eredményekkel.

5.4.3. Oxigénnel adalékolt felületen lejátszódó reakciók

Preadszorbeált oxigén hatását más molekulák adszorpciójára igen részletesen vizsgálták, Roberts és mts. [34,35], Madix és mts. [24,36,37], valamint Solymosi és mts. [38-43].

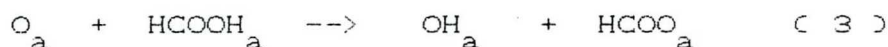
A hangyasav és a Rh(111) kristálylap kölcsönhatását az előzetesen a felületre vitt oxigén megváltoztatja:

(i) megnöveli a sav disszociációját és a felületi formiát mennyiségét 1.3 szorosára növeli (8. ábra).

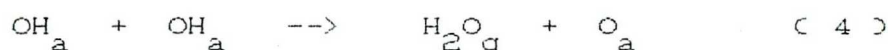
(ii) megnöveli a formiát termikus stabilitását kb. 80-100K-nel, amit a TDS és UPS adatok is megerősítettek. (7. és 8. ábra)

A molekulárisan megkötődött HCOOH-t az oxigén adalék csak kismértékben befolyásolta.

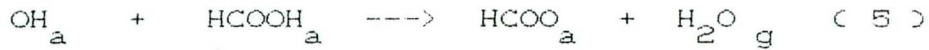
A Rh(111) felületén az oxigén minőségileg hasonló módon reagált a HNCO [38] és a CH₃OH [39] molekulákkal. Az oxigén promotáló hatását a hangyasav disszociációjára, a következő reakcióval értelmezhetjük:



A felületi oxigén tehát Brönsted-bázisként reagál a HCOOH-val, elvonja a savas hidrogént [24]. A keletkezett OH_a csoportok egy további reakciója T_{max}=215K-nél távozó H₂O-t eredményeznek [44] :



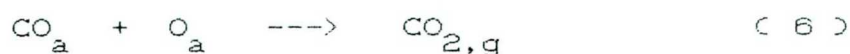
A TDS görbék tanúsága szerint a 184-200K körül nagy vízmenység deszorbeálódik. Ez indokolja, hogy az utóbbi két, (3) és (4), reakción kívül, még egy harmadik végbemenetelét is feltételezhetjük:



Figyelemre méltó az oxigén stabilizáló hatása a Rh-on kialakuló formiát csoportra. Az, hogy az oxigén elreagál a protonnal (s végül a keletkező víz deszorbeálódik) megnöveli a formiát élettartamát és stabilitását. Ez azt is jelenti, hogy lecsökken a visszafelé irányuló reakció, az asszociatív deszorpció lehetősége. Az O adatom másik hatása, hogy elfoglalja azt a helyet, ami a formiát bomlásához, a keletkező termékek (CO, H) megkötődéséhez kellene. Ez a hatás akkor jelentős, ha az átmeneti állapot kialakulásához lényegesen nagyobb hely kell és azt még a keletkezett erősen kötődött komponensek is elfoglalják. Ez azonban nem olyan jelentős, mint az NCO és CH₃O bomlásában.

A preadszorbeált oxigén stabilizálhat még egy ligandum hatás révén is (az NCO csoport + O/Rh(111) reakciójában is kimutatták), amikor ionosabbá, ezáltal stabilabbá válik a kötés [38]. Az észlelt frekvencia eltolódás a ν_{as} (NCO) rezgés esetében [38,40] alátámasztja ennek lehetőségét. Ehhez hasonló kölcsönhatást az oxigénnel adalékolt felületen kialakult formiát esetében is feltételezhetünk. Párhuzamosan egy stabilabb szerkezetbe történő átrendeződés is fellelhető.

A bomlástermékek összetételében történt változás, a CO_2 és H_2O mennyisége nőtt a CO és H_2 rovására, ez a következő oxidációs reakciók végbemenetelét jelenti:



és/vagy



Az oxigén borítottsággal a formiát bomlásnak iránya változik. Abból a tényből, hogy a preadszorbeált oxigén hatására mind a CO_2 , mind a H_2O deszorpciója közel azonos hőmérsékleten következik be (329-377K), azok ugyabban a felületi reakcióban, a formiát direkt oxidációjában, keletkeznek. Ugyanezt tételezték fel az Au(110)-on végzett kísérletek alapján [24].

Irodalom

1. D. C. Grenoble, M. M. Estadt, D. F. Ollis, *J. Catalysis*, 67 (1981) 90
2. A. Kienemann, J. P. Hindermann, R. Brault, H. Idriss, *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.*, 31 (1986) 46
3. F. Solymosi, I. Tombácz, M. Kocsis, *J. Catalysis* 75 (1982) 78
4. M. Ichikawa, K. Shikakura, *Proc. 7th Intern. Congr. on Catalysis, Tokyo, 1980, Part B*, p.925
5. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catalysis*, 68 (1981) 371
6. M. A. Henderson, S. D. Woorley, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1417
7. T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Mol. Catalysis*, 17 (1982) 381
8. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77 (1981) 2645
9. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, *J. Catalysis*, 65 (1980) 428
10. Y. Tanaka, T. Iizuka, K. Tanabe *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78 (1981) 2215
11. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catalysis*, 72 (1981) 166
12. A. Deluzachre, J. P. Hindermann, R. Kieffer, J. Cressely, R. Stupler, A. Kienemann, *Spectra 2000*, 75 (1982) 27
13. A. Deluzachre, J. P. Hindermann, A. Kienemann, R. Kieffer, *J. Mol. Catalysis*, 31 (1985) 295
14. A. Deluzachre, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kienemann *Rev. Chem. Intermed.*, 6 (1985) 625
15. F. Solymosi, J. Kiss, *J. Catalysis*, 81 (1983) 95
16. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 796
17. S. Anderson, U. Jostell, *Surface Sci.*, 46 (1974) 625
18. K. Christmann, J. E. Demuth, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 6318
19. J. Kiss, F. Solymosi, *Surface Sci.*, 135 (1983) 243
20. F. Solymosi, A. Berkó, T. I. Tarnóczy, *Surface Sci.*, 141 (1984) 533
21. P. A. Thiel, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg, *Surface Sci.*, 82 (1979) 72
22. M. Bowker, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 102 (1981) 542
23. B. A. Sexton, R. J. Madix *Surface Sci.*, 105 (1981) 177
24. D. A. Outka, R. J. Madix *Surface Sci.*, 179 (1987) 361

25. N. R. Avery, *Appl. Surface Sci.*, 11/12 (1982) 774
26. F. Solymosi, J. Kiss, *Surface Sci.*, 149 (1985) 17
27. J. Kiss, F. Solymosi, *Surface Sci.*, 177 (1986) 191
28. R. W. Joyner, M. W. Roberts,
Proc. Roy. Soc. (London) A, 350 (1976) 107
29. M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 120 (1982) 262
30. B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery,
Surface Sci., 155 (1985) 366
31. S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 349
32. C. L. Allyn, T. Gustafsson, W. W. Plummer,
Chem. Phys. Letters 47, (1977) 127
33. D. E. Peebles, H. C. Peebles, J. M. White,
Surface Sci., 136 (1984) 463
34. M. W. Roberts, *Advan. Catalysis* 29 (1980) 55
35. S. A. Isa, R. W. Joyner, M. H. Matloob, M. W. Roberts,
Appl. Surface Sci., 5 (1980) 345
36. R. J. Madix *Advan. Catalysis*, 29 (1980) 1
37. M. A. Barteau, M. Bowker, R. J. Madix,
Surface Sci., 94 (1980) 303
38. F. Solymosi, A. Berkó, T. I. Tarnóczy,
Appl. Surface Sci., 18 (1984) 233
39. F. Solymosi, T. I. Tarnóczy, A. Berkó,
J. Phys. Chem., 88 (1984) 6170
40. M. Surman, S. R. Bare, P. Hofmann, F. Solymosi, D. A. King,
Surface Sci., 146 (1984) 144
41. F. Solymosi, J. Kiss, *Surface Sci.*, 104 (1981) 181
42. F. Solymosi, A. Berkó, *Surface Sci.*, 122 (1982) 275
43. F. Solymosi, L. Bugyi, *Surface Sci.*, 147 (1984) 685
44. J. J. Zink, W. H. Weinberg,
J. Vacuum Sci. Technol., 17 (1980) 188

6. A hangyasav adszorpciója és bomlása a K/Rh(111) felületen

6.1. Bevezetés

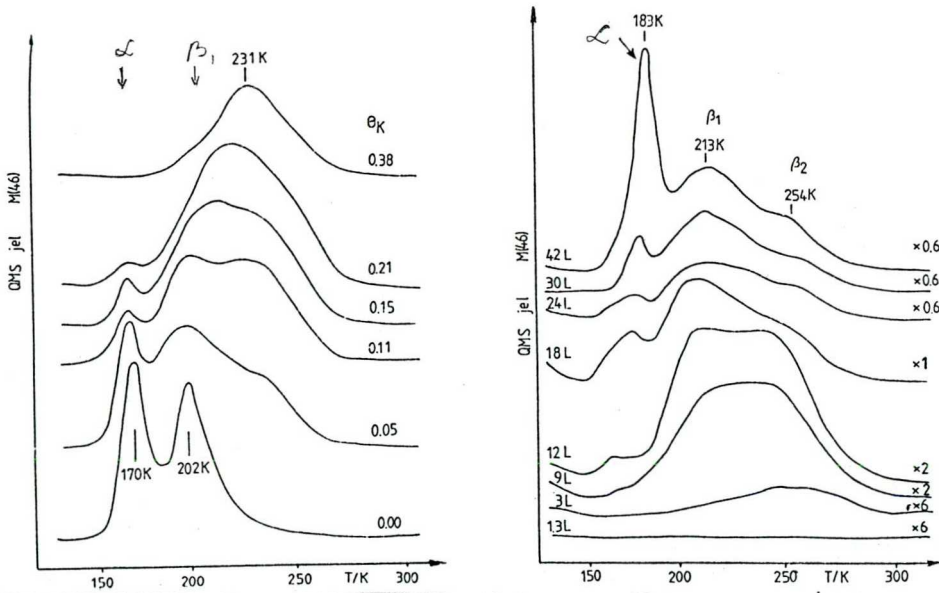
A korábbi munkánkban beszámoltunk a HCOOH és a tiszta illetve oxigénnel adalékolt Rh(111) felület kölcsönhatásáról [1]. Ahogy ezt korábban is kihangsúlyoztuk [1,2], a Rh katalizátoron kialakuló formiát egy igen fontos átmeneti termék az oxigéntartalmú vegyületek képződésében. Ebben a fejezetben ismertetjük a kálium adalékok hatását a HCOOH kötődésére és bomlására a Rh felületen. Ezek a vizsgálatok hozzájárulnak annak megértéséhez, hogy mi a szerepe a káliumnak a Rh katalizátoron lejátszódó CO és CO₂ hidrogénezési reakciókban. Ehhez kapcsolódóan megvizsgálták a kálium hatását a CO₂ [3], H₂ [4], H₂O [4], és CH₃OH [5] adszorpciójára a Rh(111) felületén. Eltekintve korábbi munkánktól, nem vizsgálták még alkálifémek és HCOOH reakcióját tiszta fémek felületén.

6.2. Kísérleti eredmények, a HCOOH adszorpciója T=100K-en

6.2.1. TDS eredmények

Az első méréssorozatban megvizsgáltuk a K hatását a HCOOH molekuláris deszorpciójára majd a bomlástermékek fejlődésére. Ehhez állandó, 6L expozíciót használtunk, ami az

adaléktól mentes felületen a β állapot telítéséhez elegendő volt. A termikus deszorpciós görbéket az 1. és 2. ábrák, a megkötődött ill. deszorbeálódott anyagok koncentráció változásait pedig a 3. ábra mutatja be. Az 1/A ábrán látható, amint a Θ_k értéke növekszik, a β állapotú HCOOH deszorpciójának maximuma a magasabb hőmérsékletek felé tolódott. A gyengén kötött α állapotú sav deszorpciója, konstans HCOOH alkalmazása mellett, a Θ_k növekedtével jelentősen csökkent, $\Theta_k=0.38$ esetén megszűnt. A monoréteg káliummal borított felületen, hogy az α állapot kialakuljon 3-szor nagyobb expozíciót kellett alkalmazni. A β állapotú HCOOH mennyisége nőtt $\Theta_k=0.15$ -ig, majd csökkent, miközben a csúcs kiszélesedett, jelezve egy β_2 csúcs megjelenését.



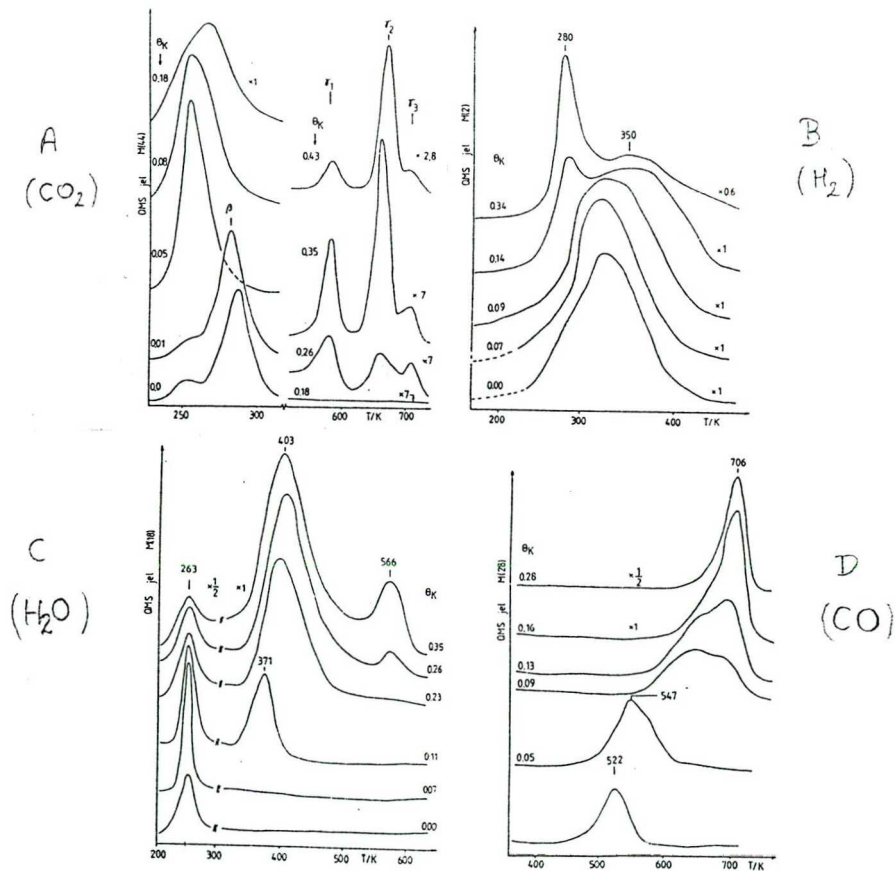
1. ábra: A HCOOH TD spektrumai: (A) 6L-t exponálva eltérő Θ_k -nál (B) a $\Theta_k=0.33$ és a HCOOH mennyiségét változtatva

A termékek közül a CO_2 deszorpciója, jól reprodukálhatóan, az alacsonyabb hőmérsékletek felé (286K-ról 255K-ig) tolódott a $\Theta_k < 0.1$ tartományban, ezt kismértékű mennyiségi

$T = ?$
10K?

növekedés is kísérte. Ez a TDS csúcs azonban lecsökkent a monomolekulás K borítottságnál. A $\Theta_k > 0.26$ K koncentráció esetén új csúcsok is kialakultak: γ_1 (580K), γ_2 (660K), γ_3 (706K). Ezek intenzitása növekedett a K mennyiségével. A képződött CO_2 mennyisége a K borítottsággal $\Theta_k = 0.08$ -ig nőtt, majd konstans maradt (3. ábra).

A H_2 deszorpciója alig változott $\Theta_k = 0.09$ -ig, de a nagyobb értékeknél egy éles csúcs (α) alakult ki, a korábbi β pedig kiszélesedett (2B. ábra). A hidrogén mennyisége a széndioxidhoz hasonlóan változott (3. ábra). A H_2/CO_2 arány közel 1 volt a vizsgált K borítottságok mellett.

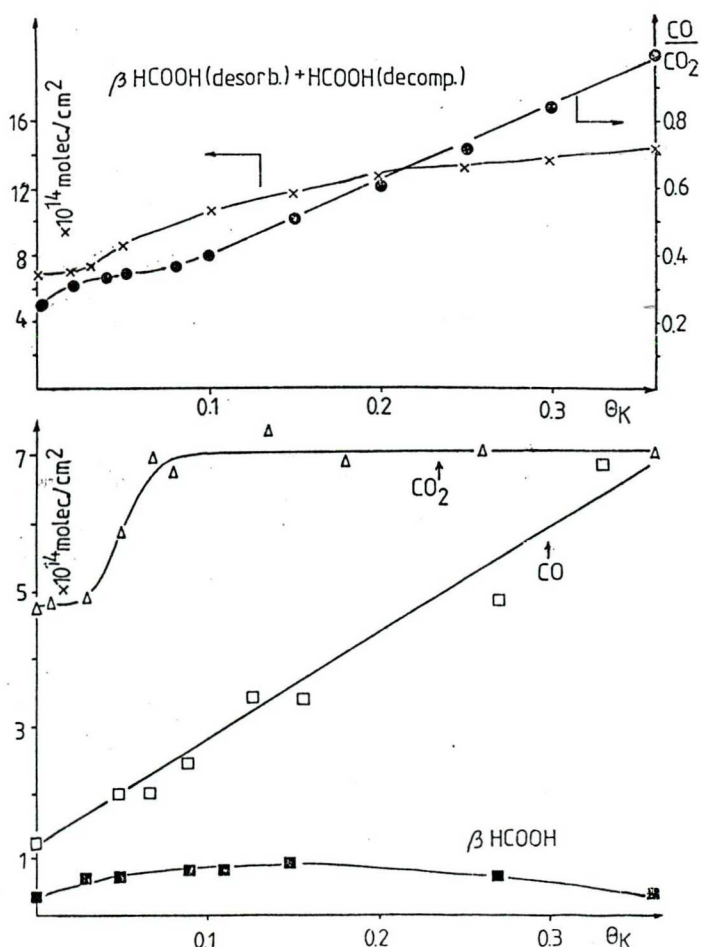


2. ábra: Allandó hangyasav^{GL?} mennyiség mellett a Θ_k növekedésének hatása a termékek képződésére

A H₂O képződésében is jelentős növekedést tapasztaltunk a K-os felületről (2C. ábra). A T_p=263K-es csúcs megnövekedett és $\Theta_k=0.07$ felett magasabb hőmérsékleten (371-403K) is képződött víz. A még nagyobb káliumborítottságnál, $\Theta_k > 0.23$ felett, T= 566K-nél is képződött H₂O. A monorétegű K a víz deszorpciót a 6-szorosára növelte.

A CO fejlődésében is jelentős változások történtek. A tiszta felületnél 522K-nél tapasztalt deszorpció $\Theta_k=0.09$ hatására 670K-re tolódott, és $\Theta_k=0.16$ -nál már elérte a legmagasabb értéket 706K-t (2D. ábra). A szénmonoxid mennyisége is kb. 6-szorosára nőtt (3. ábra).

A 3. ábra a megkötődött HCOOH és a képződött termékek koncentrációjának változását mutatja a kálium borítottság függvényében.



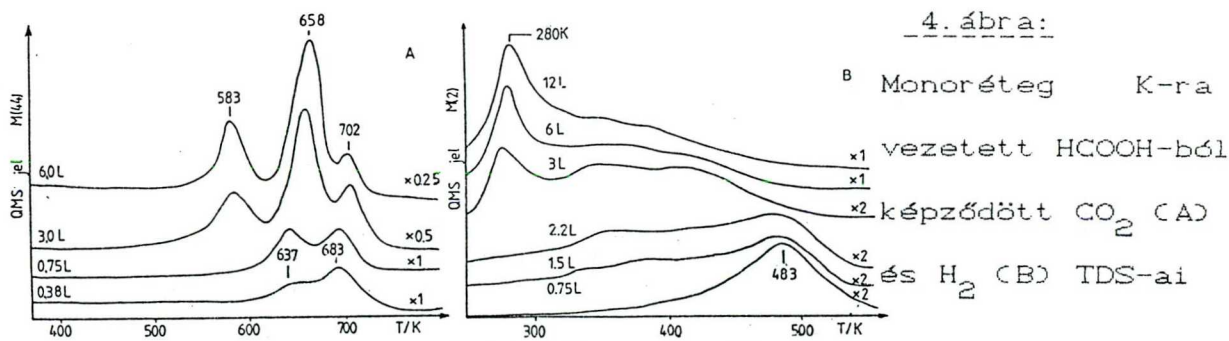
3. ábra (A) a kemiszorbeált HCOOH mennyiségének és a CO/CO₂ aránynak, míg (B) a széntartalmú termékek mennyiségének változása a Θ_K -val

H? ✓

A következő kísérletekben megvizsgáltuk a HCOOH expozíció hatását $\Theta_k=0.33$ borítottságú felületen. A HCOOH fejlődéséből kitűnik, hogy a magasabb hőmérsékletig stabil β_2 állapot alakul ki előbb 253K-nél (1B. ábra), s tovább növelve az expozíciót kialakult a β_1 , majd az α csúcs is, valamivel magasabb hőmérsékleten, mint a tiszta mintán. Ugyanezt tapasztaltuk $\Theta_k=0.1$ -nél is.

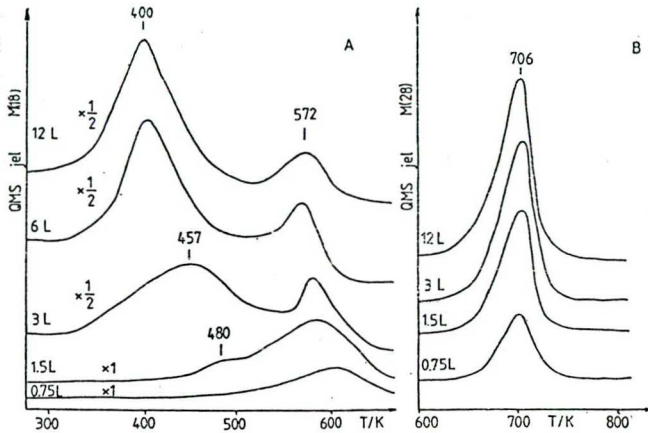
A CO₂ képződésében előbb a γ_2 és γ_3 csúcsok alakultak ki (4A. ábra). Több savgőzt vezetve a mintára a deszorpció maximumok magasabb hőmérsékletnél mutatkoztak és a γ_2 lett az intenzívebb. A harmadik csúcs (γ_3) kialakulása 1.5L felett kezdődött $T_{max}=583K$ -nél.

Hasonlóan alakult a H₂ fejlődése is. Kis borítottság esetén T=483K-nél alakult ki egy aszimmetrikus csúcs (4B. ábra). Tovább növelve a HCOOH mennyiségét, kialakult a 280K-nél egy élesebb és e felett, 330-500K között egy elhúzódsó deszorpció állapot.



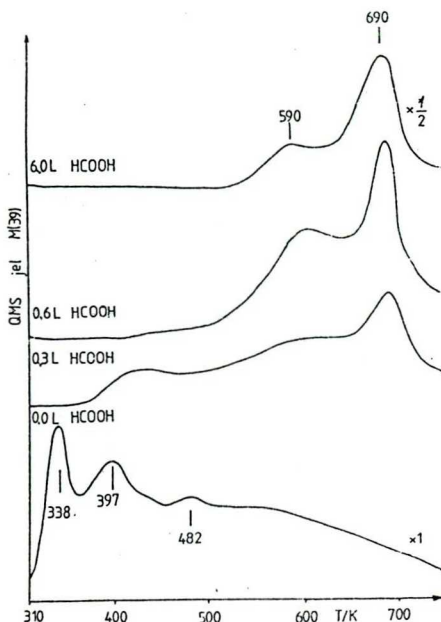
Amint az az 5A ábrán látszik, a H₂O fejlődése egy új, γ állapotban (572-600K között) jelentkezett. Nagyobb hangyasav mennyiség hatására kialakult 480K-nél a β csúcs is, melynek csúcshőmérséklete a borítottsággal csökkent, amiből másodrendű

deszorpcióra lehet következtetni. Minden TDS görbén megfigyeltünk még egy nagyon kicsi, α állapot is 263K-nél, ez nem változott a rávitt HCOOH borítottsággal. A CO deszorpció maximuma a HCOOH dózistól nem függött, ennél a Θ_k értéknél mindig 700-706K között volt (5B. ábra).



5. ábra: HCOOH- ból a H₂O (A) és CO (B) képződése mono-réteg K-mal borított Rh(111) lapon

A kálium kötésienergiája is megváltozik a tiszta Rh(111) felületen tapasztalható képest, amikor a hangyasavval és annak bomlástermékeivel reagál. Az alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódó kálium már 0.6L HCOOH rávezetése után eltűnik, és nagyrészt két csúcsban jelenik meg, T=590 és 690K-nél.



6. ábra: Monoréteg K deszorpciója a rávezetett HCOOH mennyiségét változtatva

A TD spektrumokból számított adatokat a következő táblázat foglalja össze:

I. Táblázat :

A kálium monorétegével borított Rh(111)-re $T_{adsz}=100K$ -on HCOOH adszorpciója után kapott TDS eredmények összefoglalása

h. Θ_{max} ?

termék	T_{max} /K	E / kJ mol ⁻¹
HCOOH (α)	183	31.6 *
HCOOH β_1	213	51.3
HCOOH (β_2)	254	61.5
CO ₂ (β)	260	63.0
CO ₂ (γ_1)	583	145.2
CO ₂ (γ_2)	658	165.1
CO ₂ (γ_3)	702	175.9
CO	706	175.4
H ₂ (α)	280	65.5
H ₂ (β)	483	87.4 **
H ₂ O (α)	257	65.8
H ₂ O (β)	400	58.9 **
H ₂ O (γ)	572	171.9 **

- Az aktiválási energia (E) értékeket ahol más megjegyzés nincs a Redhead formula alapján számítottuk a T_{max} és $10^{13} s^{-1}$ preexponenciális faktor értékkel számoltunk.

* A deszorpció kezdeti szakaszának (R_d) logaritmusát az $1/T$ függvényében ábrázolva, származtatuk E-t.

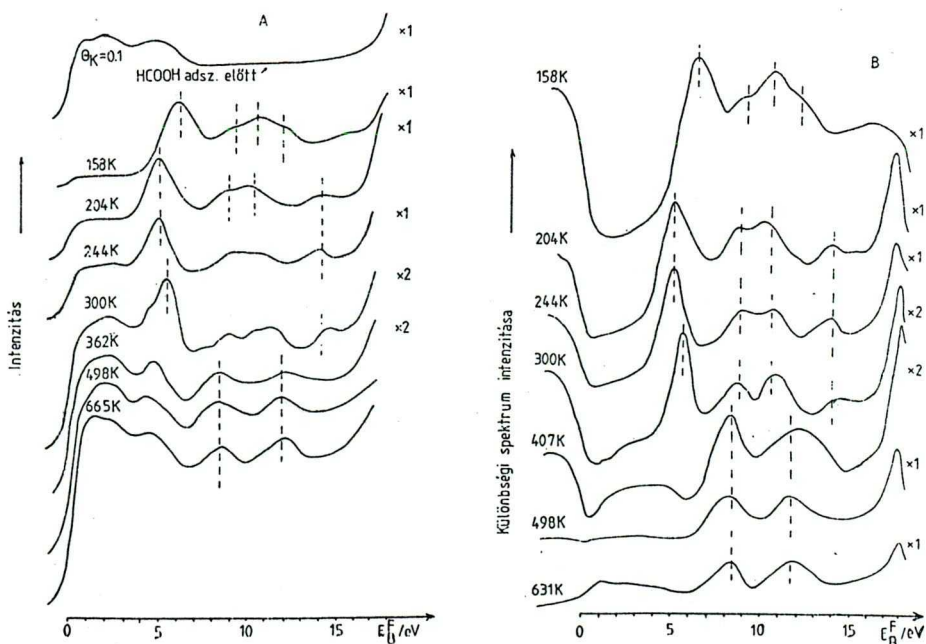
** A TDS csúcs félértékszélességéből és T_{max} -ból, felhasználva a Chan-féle módszert [lásd 2. fejezet], kaptuk meg E-t.

6.2.2. UPS mérések

A kálium megkötődése a Rh vegyértéksávjának intenzitását visszaszorítja. Összevetve a tiszta és K-mal adalékolt felület spektrumát, egy a kálium hatására létrejött széles, kis intenzitású csúcsot láthatunk 5.7eV körül. Ezt más egykristályokon is megfigyelték: K/Fe(110) [7], Na/Ag(110) [8], K/Ni(100) [9], K/Ru(001) [10], K/Cu(100) [11].

Kis és nagy káliumborítottság mellett is végeztünk UPS méréseket. A káliumos felületekre kemisorbeálódott HCOOH spektrumai 158K-en is hasonlóak voltak a tiszta felületen megfigyeltékhez. A jellemző csúcsok (6.2, 9.1, 10.5 és 12.0 eV) csak kismértékben tolódtak el [1].

A $\Theta_K=0.1$ felület esetében a 12eV-nál látott pálya 204K-nél már eltűnt, és 14.2eV-nál kialakult egy újabb. Egyidejűleg a 6.2eV-os csúcs 5.2eV-ig tolódt. Ezek a változások hangyasav deszorpcióval és a formiát kialakulásával magyarázhatók [1,12-15]. A különbségi spektrumon jól látható, hogy 17.4eV-nál a K(3p) emissziója jelentősen megnövekedett (7B. ábra).

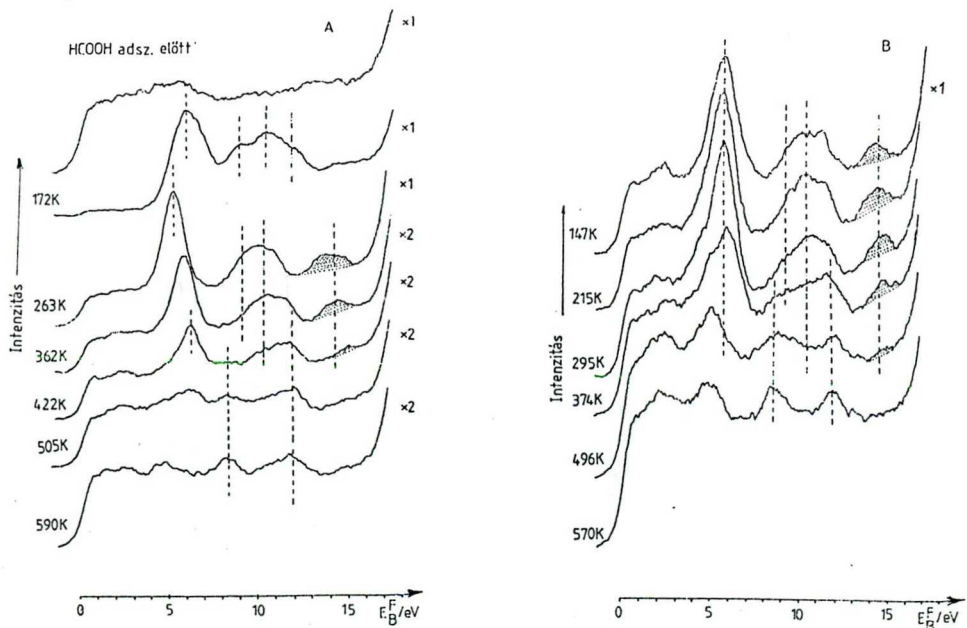


7. ábra: A minta fűtésének hatása az UP spektrumokra (A)

Különbségi spektrumok, (HCOOH+K)/Rh - K/Rh (B), $\Theta_K=0.1$, $T_{adsz}=100K$

Nem tapasztaltunk további változást 244K-ig. A hőmérsékletet tovább emelve mind a négy csúcs (5.2, 8.9, 10.3 és 14.2eV) intenzitása csökkenni kezdett. A felületet tovább fűtve a felületi formák elbomlását 300-362K között észleltük. Kialakult, 362K-en, két, új fotoemissziós csúcs 8.4 és 11.9eV kötésienergiánál. Az utóbbiak nagy valószínűséggel adszorbeált CO-hoz rendelhetők [16]. Az eltűnésüket 665K körül tapasztaltuk.

Amikor a Rh-ot előzetesen több, $\Theta_k = 0.36$, káliummal borítottuk, a 11.9eV-os csúcs eltűnése valamint a 6.2eV-os csúcs 5.2eV-ig tolódása 213-230K között megtörtént és 14 - 14.2 eV-nál kialakult még egy új (8A. ábra). Valamivel nagyobb hőmérsékleten (263K felett) kezdődött a csúcsok intenzitásának csökkenése, az eltűnésüket 422K-nél észleltük.



8. ábra: A HeII spektrumok változása a minta fűtésekor $\Theta_k = 0.33$, $T_{\text{adsz.}} = 100\text{K}$. A HCOOH expozíciója 2.4L (A) 0.6L (B)

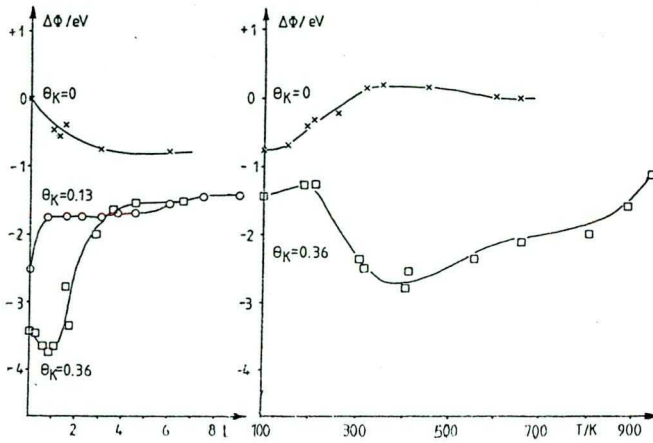
A különbségi spektrumban a CO-ra jellemző, 8.4 és 11.9 eV-os csúcsok 362K-nél már jól látszódnak, és egészen 667K-ig láthatók voltak. Egy új, rosszul elkülönülő csúcs alakult ki 11.0eV-nál, ami először 422K hőmérsékleten és felette fordul elő. Ez utóbbi szintén 667K-nél tűnt el.

Másként alakultak a spektrumok amikor HCOOH-nak csak kis mennyiségét, 0.6L-t vezettünk a K-os mintára. A TDS eredményekkel összhangban (1B. ábra), az adszorbeált formiátra jellemző sávok kialakulását már 147K-en megfigyelhettük. Azok intenzitása 295K felett kezdett csökkenni és 500K körül tűntek el. Ezeket a változásokat is a CO jellemzőinek megjelenése kísérte.

6.2.3. Kilépési munka változásának követése

A tiszta Rh(111) felületre adott K atomok okozta $\Delta\Phi$ változást már korábban vizsgálták [3-5] és részletesebben ismertettük a 3. fejezetben. A tiszta Rh-ra vezetett HCOOH a felület kilépési munkáját csökkenti ($\Delta\Phi = -0.75\text{eV}$), de K jelenlétében a fordított hatást tapasztaltuk. A $\Theta_k = 0.36$ esetében a HCOOH kis mennyisége tovább csökkenti ugyan a kilépési munkát, de a további adszorpció nagy mértékben növeli azt (9A. ábra). A mintát lépcsőzetesen felfűtve először a 180-350K tartományban a kilépési munka csökken (9B. ábra). Ennek a HCOOH deszorpciója és bomlása az oka. Ebben az állapotban a $\Delta\Phi$ érték még mindig nagyobb, mint HCOOH adszorpciója előtt, ez is jelzi a felületi reakció termékei még a felületen vannak. A kilépési munka a

hőmérséklet további növelésére lassan nő. A tiszta felületre jellemző értéket csak 1150K-nél éri el (9. ábra).



9. ábra: A kilépési munka változása a HCOOH adszorpcióját követően a K-os felületen $T=100K$ -en (A) és a minta fokozatos fűtésének hatására.

6.3. A kísérleti eredmények értelmezése

A HCOOH adszorpciójának és bomlásának főbb jellemvonásai a K-mal adalékolt Rh(111) felületen: A termikus deszorpció mérések megmutatták, hogy a β állapotú HCOOH deszorpciója növekszik $\theta_K=0.15$ -ig. A β csúcs kiszélesedett és a magasabb hőmérsékletű oldalán az alakja változott. Egy stabilabb állapot létezését bizonyítja a görbe alakja. Az irreverzibilisen kötött formiát koncentrációja is növekedett. Ezt a fotoemissziós csúcsok intenzitásnövekedése, valamint a magasabb hőmérsékleten képződött H_2 és CO_2 mennyisége is jelez. A kálium mennyiségével a formiát stabilitása és a termékek között a CO/CO_2 arány is nőtt. A kálium hatása a keletkezett

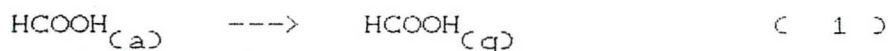
termékek magasabb hőmérsékletű deszorpciójában is megmutatkozott.

Indokoltnak látszik a további tárgyalást kettéválasztani a kis, $\Theta_k < 0.1$ és a nagy, $\Theta_k = 0.36$, káliumborítottság esetére. Amint azt a kilépési munka mérések a Rh(111) felület esetében [3-5], de más fémekre adszorbeált alkálifémeknél is találták, kisebb borítottságnál az adatok ionos, míg nagyobb borítottság esetén inkább fémes jellegűek. Ennek megfelelően ahogy máshol is tették [3-5] itt kettéválasztjuk a tárgyalást :

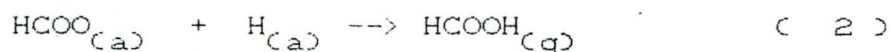
6.3.1. Ha a K borítottság kicsi, $\Theta_k < 0.1$

A hangyasav molekula még könnyedén kötődhet olyan Rh atomhoz, adszorpciós helyhez, amelyet a K jelenléte alig befolyásol. Ezt erősítik, mind a HCOOH, mind a bomlástermékek TD görbéi (1. és 2. ábrák).

A tiszta felületen kialakult β HCOOH állapot a



reakcióval értelmezhető, de emellett a rekombinatív deszorpció is lejátszódhat [1]:



A K-mal adalékolt Rh felületre HCOOH-t vezetve a kialakuló $\Delta\Phi$ változás tanúsága szerint az adszorbeált molekulán nagy negatív töltés alakulhat ki, ami egy a K-os felületről a

HCOOH üres molekulapályájára (π) történt elektron átadásával értelmezhető. Ez a visszacsatolás közvetlenül a formiát és a K/Rh felület között megy végbe. A formiát tehát erősebben kötődik felülethez és az asszociatív deszorpció valószínűsége is csökken. Ez maga után vonja a magasabb hőmérsékleten bekövetkező asszociatív deszorpció megjelenését, valamint a több irreverzibilisen kötött formiát keletkezését, amint a TD eredmények mutatják. Az utóbbiakat még alátámasztja a fotoelektron spektrumokban formiáthoz rendelt csúcsok [1,12-15] (5.2, 9.1, 10.0 és 14.2 eV) nagyobb intenzitása is.

Ezenkívül megállapíthatjuk, hogy magasabb hőmérsékletekig (330K -ig) maradtak meg a K-os felületen a formiátra jellemző csúcsok. (A tiszta felületen 267K alatt már teljesen eltűntek.) Ez tehát egyértelműen mutatja, hogy a formiát stabilizálása már $\Theta_k=0.1$ esetén bekövetkezik.

Az HCOOH visszaképződését a káliumnak az $H_{(a)}$ -ra gyakorolt kismértékű stabilizáló hatása is befolyásolja. (A hidrogén deszorpciós görbe maximuma 356K-ról 400K-re tolódott.)

6.3.2. Ha a K borítottság nagy, $\Theta_k=0.33$:

A hangyasav és kálium közötti kölcsönhatás a megkötődött HCOOH mennyiségétől is függ, ezért a továbbiakban a tárgyalást a kis és nagy felületi koncentrációra is szétválasztjuk.

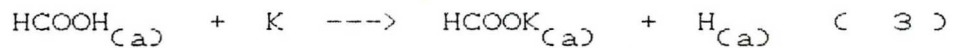
6.3.2.a. Csak kevés (<1L) HCOOH-t exponálva

Ebben az esetben HCOOH deszorpcióját nem észleltük. A fe-

lületen a megkötött HCOOH 1.5×10^{14} molekula / cm^2 koncentrációban van jelen. A mellette lévő K koncentrációja kb. 4-szer nagyobb, 5.75×10^{14} atom / cm^2 [3]. Az UPS spektrumokból megállapítható, hogy a hangyasav már 150K-en teljesen disszociálódott. A formiát jeletős hőstabilitást mutatott, a bomlása ugyan megkezdődött 300K felett, de csak 500K körül volt teljes (8B. ábra). A termékek között közel azonos mennyiségben a H_2 , CO , CO_2 és kevés H_2O is volt. A termékek viszonylag magas hőmérsékleten távoztak csak a felületről:

Termék	A desz. maximuma / K
H_2	483
CO	706
CO_2	637 és 683
H_2O	605

Az eredmények értelmezésénél feltételezhetjük a közvetlen reakciót is, azaz felületi káliumformiát képződését:



A tömbfázisú káliumformiát egy viszonylag stabilis vegyület [17,18]. A bomlása 573K felett kezdődik meg, amit két, egyidejűleg végbemenő reakcióval jellemezhetünk:



és

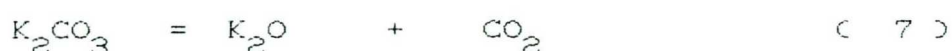


Mindkét bomlási reakció 723K-en befejeződik. A gázatmoszférától függően további reakciók is lejátszódnak.

Inert gázban a legjellemzőbbek:



és



Függetlenül a reakcióúttól, a végtermékek egymáshoz viszonyított mennyisége, a $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2$ arány, 1:1:1, ami az itt ismertetett eredményekkel összhangban van.

Az UPS eredmények nem bizonyítják, hogy a felületi reakció is az ismertetett mechanizmus szerint menne végbe, mivel oxalátra vagy karbonátra jellemző fotoemissziós csúcsokat nem sikerült azonosítani. Ezt a keresett átmeneti termékek kis koncentrációja valamint, a CO $5\sigma/1\pi$ és a $3e'/1a_2''$ CO_3 csoport pályái közötti erős átlapolás, 8.4eV-nál, is akadályozta. Megjegyezzük, hogy az 5.5-6.0 eV-nál látszó fotoemissziós csúcs azonosítása sem egyértelmű a nagy HCOOH expzíciók után 290-590K között. Az utóbb említett csúcs a K-OH-nak is tulajdonítható.

Nem tekinthető ellentmondásnak, hogy a formiátkomplex bomlása alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint azt a tömbfázisú káliumformiát esetében tapasztalták. A K_2CO_3 a Fe lemezen [19] és Rh(111) lapon [3], valamint a Cs_2CO_3 az Ag(111) felületen [20] is alacsonyabb hőmérsékleten bomlik el.

A Rh-on lévő kálium a képződött termékek kötési energiáját is jelentősen megnöveli [3,4,21], amint azt a 3. fejezetben részletesebben ismertettük. Összevetve az egyes termékek maximális deszorpciós csúcshőmérsékletét ugyanezen anyagok-

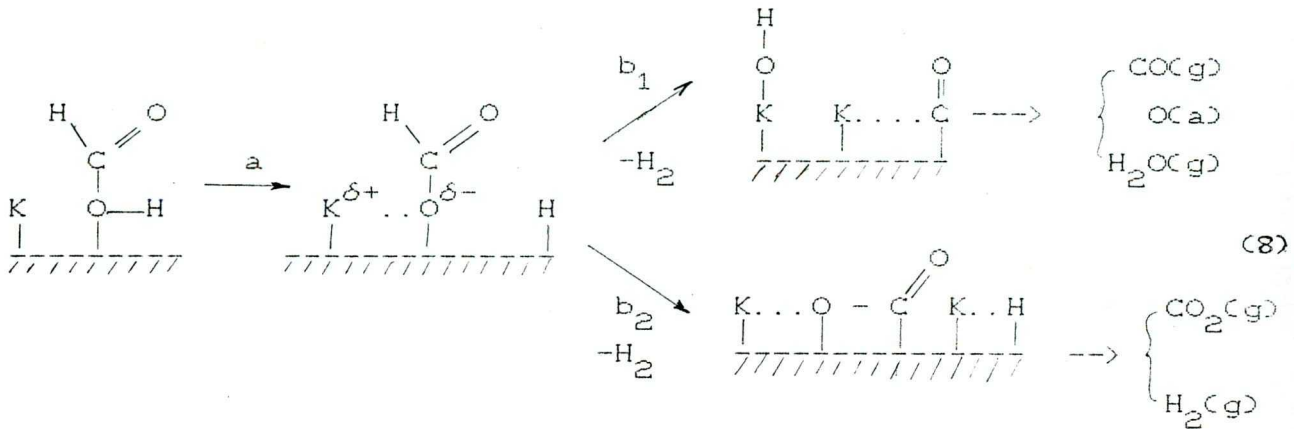
nak a K/Rh(111)-en történt adszorpciója utáni deszorpcióval [3,4,21], a H_2 fejlődése, $T_{max}=483K$ -nél, egy felületi reakció által kontrollált lépésben történik (4) és/vagy (5) reakció), míg a CO deszorpciókontrollált lépésben képződött. A HCOOH és K reakciójában keletkezett H_2 (3. lépés) a kálium hatására kissé stabilizálódott és 325-425K között deszorbeálódott. CA monorétegű K-mal borított Rh felületről a H_2 fejlődés maximális hőmérséklete 387-400K volt [4]). A szén-dioxid hasonló hőmérsékleten keletkezett, mint a Rh(111)-en kialakult K_2CO_3 bomlása esetén [3], ami a fenti reakciómechanizmust támasztja alá.

6.3.2.b Sok, ($>1L$) HCOOH-t exponálva

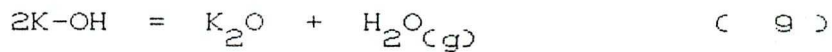
A nagy HCOOH expozíció annak molekuláris deszorpciójának megjelenését is előidézi. (1B. ábra). A formiát UPS csúcsai ugyan erősebbek voltak, de már alacsonyabb hőmérsékleten (422K) eltűntek, szemben az előzőekben látottakkal. Ebből az következik, hogy a felületen megkötött HCOOH mennyiségével, azaz a formiát/K aránnyal fordítottan változik a formiát stabilizációja. A magas hőmérsékleten (483K-nél, lásd 4. ábra), deszorbeált H_2 mennyisége, amit a formiát oxaláttá vagy karbonáttá alakulásához rendeltünk, (4. és 5. lépés) fogyott. Hasonló tulajdonságot tapasztalták a CH_3OH és monorétegű K reakciójában is Rh felületen. A $CH_3OH_{(a)}$ mennyiségének növekedése a felületi metoxi csoport egyértelmű destabilizálódását vonta maga után [5].

A nagy HCOOH expozíció után keletkezett H_2 fele 300K

alatt (280K-es csúcshőmérsékletnél), a másik része 320-450K között fejlődött, amit jeletős víz képződése is kísért. Ez is a kölcsönhatás megváltozását mutatja a nagyobb HCOOH koncentrációnál. Ebben az esetben a kálium az egy ponton kötődött formiátot stabilizálja:



A (8) reakció szerint keletkező H₂ gyakorlatilag azonos módon keletkezik, mint a K mentes felületen. Az erős K-O kötés kialakulása a C-O kötés hasadását eredményezi, ami a CO képződéshez vezet. Következő lépésben a K-O a hidrogénnel reagál, a víz pedig a K-OH dehidratációjából keletkezik :

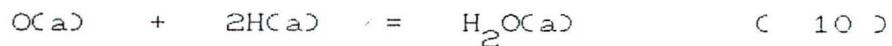


Az OH csoportok kialakulása magyarázza az 5.2eV-nál látott fotoemissziós csúcs 6.2 eV-re változását 290K hőmérsékletnél. (Az OH(a) csoport oxigénjének magányos elektronpárja kb. 5.5-6.0eV-nél eredményez UPS csúcsot [22].) Az említett csúcs intenzitása 350K felett csökkent és 590K-en tűnt el, ami összhangban van az 9. egyenlet szerint, a 350K és 600K között a víz deszorpcióval (5A. ábra).

Az utóbbi folyamatok a CO TD spektrumában nem látszódtak,

mivel annak képződése deszorpciókontrollált lépésben történik a K-mal adalékolt Rh(111) felületen. A formiát alacsonyabb hőmérséletű bomlásában keletkezett CO_2 -ot - ami 600K-ig a felületen maradt - szintén stabilizálta a kálium, feltehetően karbonát formájában.

A szénmonoxid (és víz) képződésének másik útja, a CO_2 disszociációja CO-ra és O-re. A körültekintően tisztított Rh(111) felületen a CO_2 csak molekulárisan, fiziszorpcióval kötődik [23], a K adatomok a molekula szakadását is előidézik, amellett, hogy a stabilizálják is azt [3]. A CO_2 -nak kb. 50%-a disszociáciált, $\theta_k = 0.3$ értékénél. A felületen a CO_2 -ből kialakult O(a) és H(a) vizet eredményez a következő reakció szerint:



Ha az iménti reakció a tiszta felülethez hasonlóan [24], a K/Rh(111) felületen is kis valószínűséggel megy végbe, akkor az ílymódon keletkező CO és H_2O nem lehet jelentős.

A kálium deszorpciója is az adszorbeált rétegben uralkodó erős kölcsönhatásokra utal (6. ábra). Hasonló stabilizációt találtak a K/Rh(111) felületen a CO_2 [3], H_2O [4], CH_3OH [5], NO [25] megkötődését követően is. A kálium stabilizációját a felületi reakció bomlástermékeinek a jelenléte okozza, hiszen a formiát csak alacsonyabb hőmérséletekig létezik. A kálium $T_{\text{max}} = 590\text{K}$ -nél történő deszorpciója a víz (9) egyenlet szerinti képződésével függ össze, a $T_{\text{max}} = 690\text{K}$ -nél látható, pedig a CO és CO_2 deszorpciójával.

6.4. HCOOH reakciói a K-os Rh(111) felületen
a szobahőmérsékletű adszorpciót követően (*)

A HCOOH-t a 300K-en tartott tiszta Rh(111) felületre vezetve a felületen csak CO megkötődését tudtuk kimutatni. Egyéb termékek csak igen nagy expozíció után voltak láthatók a TDS mérések során. Spektroszkópiai módszerek, UPS, EELS valamint $\Delta\Phi$ eredmények a minta felületén csak a CO jelenlétét igazolták.

Megvizsgáltuk továbbá, hogy káliummal adalékolt felületen a HCOOH-t 300K-en adszorbeáltatva azok a felületi formák alakulnak-e ki, mint a 100K-es adszorpció és azt követően a minta 300K-re fűtése esetén.

6.4.1. TDS eredmények

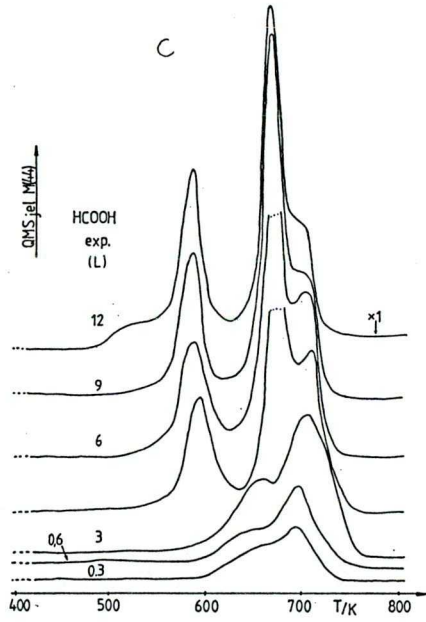
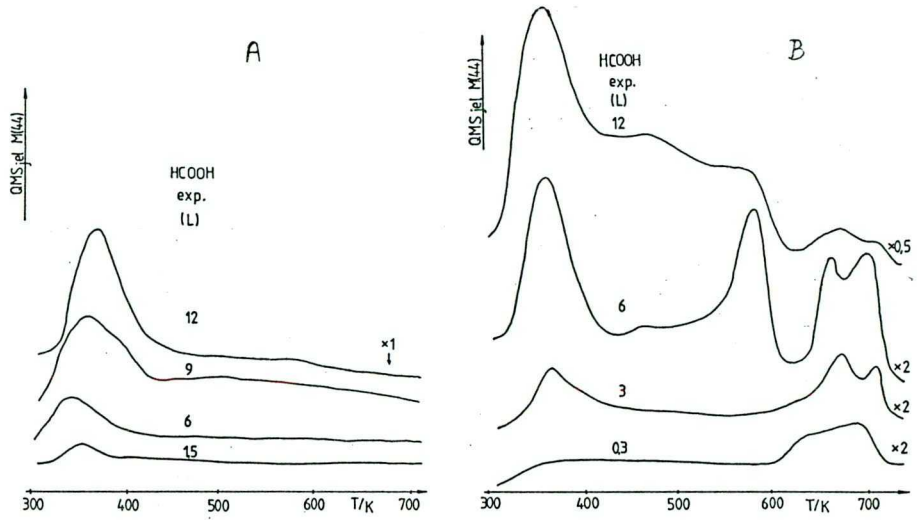
A széndioxid deszorpcióját megvizsgáltuk három Θ_k érték-nél is (10. ábra). Már a kevés kálium mennyiséggel borított felületről is észletük CO_2 deszorpcióját. A TDS görbék maximuma 344-371K között volt. A $T_{\text{adsz}}=100\text{K}$ -ról indított

* A fejezet további részei eddig nem közölt eredményeken alapulnak

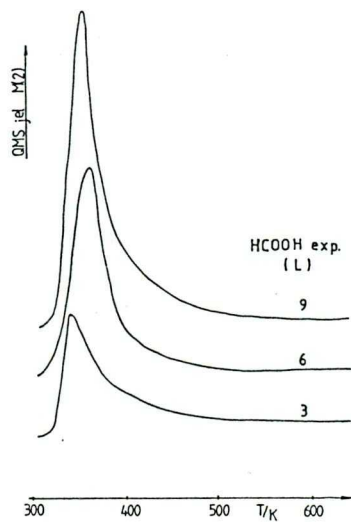
TDS-ek itt nem mutattak deszorpciót ebben a hőmérséklet-tartományban. A nagy Θ_k esetén, a korábban is tapasztalt, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ TDS csúcsok fejlődtek ki. A közepes borítottságnál, a megkötődött HCOOH/K arány szerint, a két szélső eset jellemzői mutatkoztak meg. Az eredményeket táblázatosan is összefoglaltuk :

II. Táblázat

	Θ_k	HCOOH	A	TDS maximumok / K /			
	1	L	α	β	γ_1	γ_2	γ_3
CO ₂	0.1	1.5	344				
"		12	371				
"	0.2	0.3	364			640	687
"		6-12	365	462	580	660	700
"	0.3	0.3				659	697
"		6-9			592	665	699
"		12		530		11	
CO	0.3				593		690
K	0.3	-			593		700
H ₂	0.3	3-9	350-360				
H ₂ O	0.1	6	376				
"	0.2	6	366	500			
"	0.3	6	380		590		

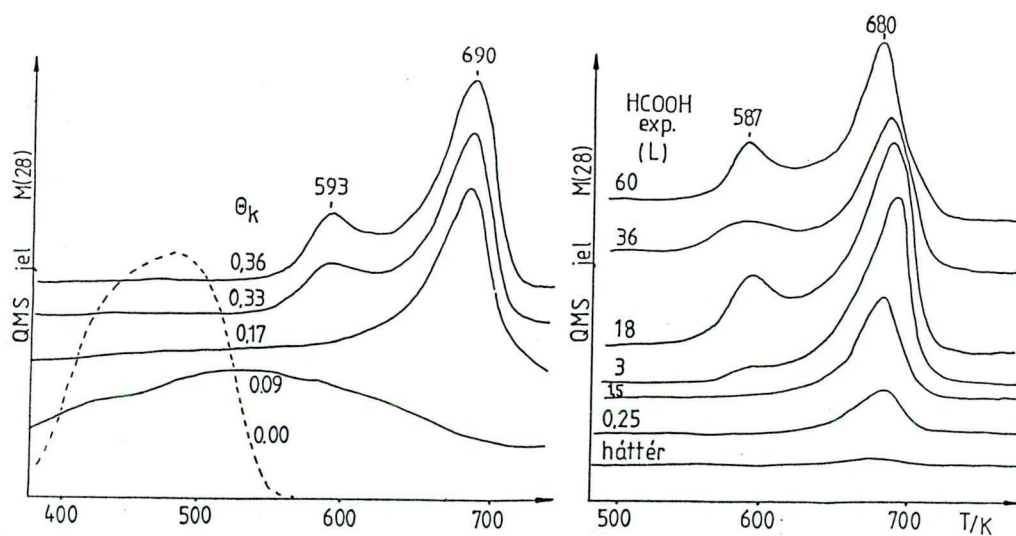


10. ábra: A CO_2 deszorpciója K-mal borított Rh felületre 300K-en vezetett HCOOH bomlásából
 $\Theta_K=0.1$ (A), $\Theta_K=0.2$ (B)
 $\Theta_K=0.3$ (C)



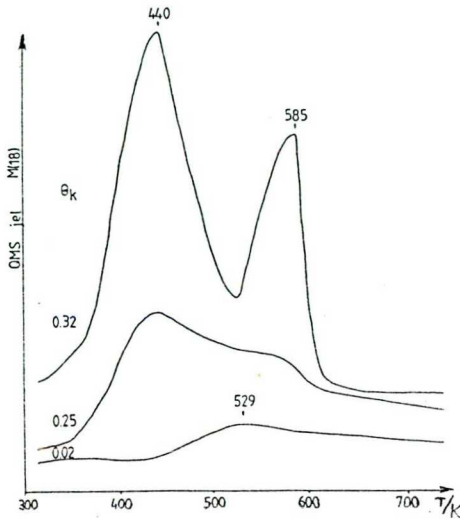
11. ábra: A H_2 deszorpciója monoréteg K-mal borított Rh felületen a HCOOH bomlásából

A H_2 deszorpciója eltért a 100K-ról indított TD-kben megfigyelt esettől. Csak a monoréteges K borítottságnál kapunk deszorpciót, a szobahőmérséklet közelében $T_{max}=357K$ -nél (11. ábra). Magasabb hőmérsékleteknél már nem észleltük H_2 fejlődését! A $T_a=300K$ hőmérsékleten hidrogénnel nem telítődik a felület. Nem kapunk olyan, az adszorbeált hidrogénhez rendelhető TD csúcst, mint az alacsonyabb hőmérsékletű expozíciók után. (Valamilyen H-t tartalmazó komplex bomlása is eredményezhetne hidrogén fejlődést.) A CO deszorpciójának csúcshőmérséklete hasonlóan változott a θ_K -val, mint ahogyan korábban is láttuk (12. ábra). Ezzel szemben a mennyisége csökkent. A monoréteg káliummal borított felületről nyert CO deszorpció 2/3 része a tiszta felületről kapottnak.



12. ábra: A CO fejlődése HCOOH-ból a θ_K (A), és monoréteg K esetén a HCOOH expozíció függvényében (B). $T_{adsz}=300K$

Már minimális mennyiségű K jelenléte esetén észleltük H_2O deszorpcióját $T_{max} = 529K$ -nél (13. ábra). Nagyobb Θ_k értékeknél két csúcsban fejlődött jelentős mennyiségű víz.



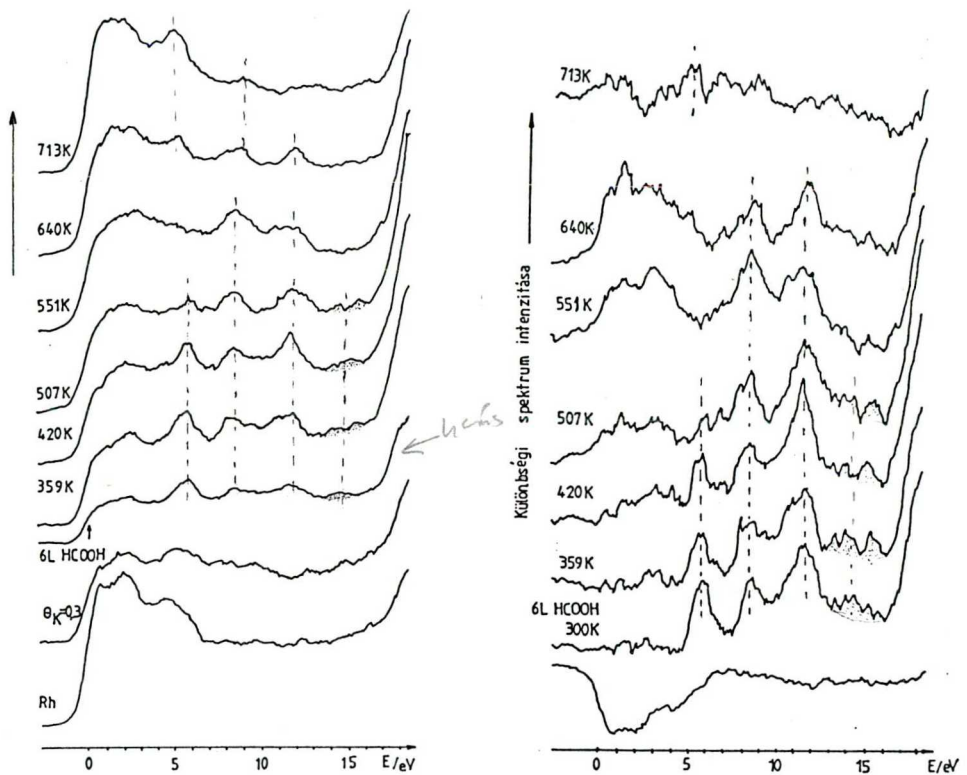
13. ábra: A H_2O deszorpciója a káliummal borított Rh felületre 300K-en vezetett $HCOOH$ bomlásából

6.4.2. UPS vizsgálatok

A tiszta $Rh(111)$ kristálylapra szobahőmérséleten 0.5-6L $HCOOH$ -t vezetve és rögzítve a felület ~~a~~ fotoelektron spektrumát, abban csak két csúcs található, amelyeken kívül más jellegzetesség nagyobb expozícióknál sem figyelhető meg. A két csúcs, 8.2 és 11.4eV -nál, az adszorbeált CO $5\sigma/1\pi$ és 4σ molekulapályáihoz rendelhető. Megrősíti ezt a megállapítást, hogy a mintát felfűtve, 500K felett a tiszta Rh felületre jellemző görbét kaptuk vissza.

Monoréteg káliummal borított felület UP spektrumának jellegzetességeit az előző fejezetben már ismertettük. A káliumos felületre 6L $HCOOH$ -t vezetve négy új csúcs jelent meg 5.8, 8.5, 11.8, 14.3 eV kötési energiánál. (A spektrumokat a 14. ábrán mutatjuk be.)

A hőmérsékletet felemelve 359K-re mind a négy csúcs megmaradt, de 420K-t elérve a 14.3eV-nál már nem kapunk csúcsot. Az 5.8eV-nál kapott elektron emisszió 507K-nél még látható, közben a maximuma 5.9eV-ig tolódott. A további két csúcs sokkal nagyobb stabilitású, még 640K-en is megfigyelhetők. A még magasabb hőmérsékleteken 5 eV-nál alakult ki csúcs, miközben a tiszta Rh-ra jellemző állapotok is láthatóvá váltak.



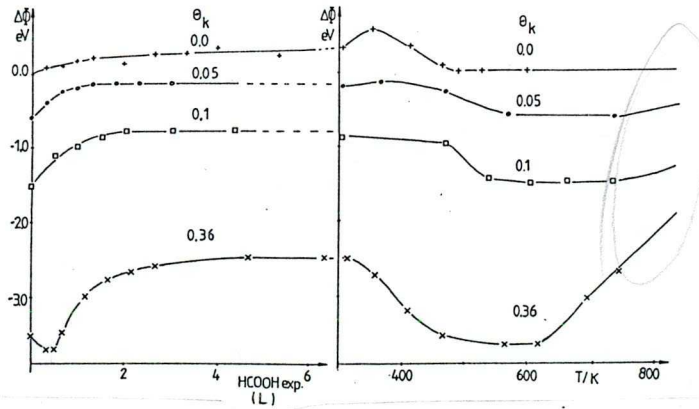
a $\Theta_K=0.36$, 300K-en 6L HCOOH-t exponálva, majd felfűtve
14. ábr

6.4.3. A kilépési munka változásának követése

A tiszta felületre vezetett HCOOH kilépési munka növekedést okozott, 6L expozíciója 0.3eV-ot. A kilépési munka tovább nőtt T=350K-re fűtve a mintát. Ezt követően a $\Delta\Phi$ csökkent és 500K felett elérte az adszorpció előtti értéket.

A kálium hatását, ezzel a módszerrel, három különböző θ_k értéknél is megvizsgáltuk. A HCOOH megkötődése a $\Delta\Phi$ értékét növelte (15. ábra). Kivétel a nagy mennyiségű K-ra az adszorpció kezdeti szakaszában tapasztalt kb. 0.2eV további csökkenés. Amikor már több, mint 1L az adszorbeáltatott HCOOH mennyisége, itt is $\Delta\Phi$ növekedés tapasztalható.

A felfűtés hatására a tiszta és kevés K-ot tartalmazó esetben előbb maximumot (350-400K között), majd közel a HCOOH adszorpcióját megelőző $\Delta\Phi$ értékkel, egy minimumot kaptunk (15. ábra). A legnagyobb K borítottság esetén a hőmérséklet nöttével azonnal csökkenés indult el. A T- $\Delta\Phi$ görbék minimuma után, 600K felett, kilépési munka növekedést láthatunk. A Φ értéke azonban még kb. 750K-nél is elmarad a tiszta mintára jellemzőtől. Ezt feltehetően kevés, de nagy dipólusmomentumú adszorbeátum jelenléte okozta.

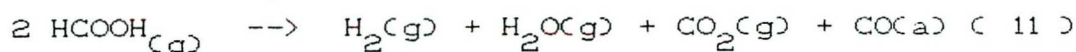


15. ábra: A K/Rh felület kilépési munkájának változása a HCOOH hatására (A) és a felfűtés hatására (B)



6.5. A mérési eredmények értékelése

A bemutatott eredmények szerint a Rh(111) kristálylapra a HCOOH-t 300K-en vezetve a következő bruttó reakció megy végbe :



Azt, hogy a sav a felületen már szobahőmérsékleten elbomlik és azon csak CO kötődik meg, minden módszer egyértelműen alátámasztja.

A kálium jelenlétében a kölcsönhatások megváltoznak. Ezt a megállapítást, mind a termékek fejlődésének, mind a felület spektroszkópai jellegzetességeinek megváltozása alátámasztja. A termékek közül is elsősorban a CO₂ és H₂ kimutatása a leginkább figyelemre méltó.

A CO₂ deszorpciójában megfigyelt TDS állapotok közül csak a γ csúcsok jelenlétét tapasztalták 300K felett, Rh(111)-K-CO₂ tanulmányozása során a szobahőmérsékletű adszorpciók után szintén voltak ilyen állapotok [3].

A H₂ deszorpciója is másként alakult, mint vártuk. Nem jelent meg a korábban magashőmérsékleten megfigyelt H₂ deszorpció. Csak monoréteg kálium esetén észletünk hidrogén képződést. Ezzel szemben minden $\Theta_k > 0.00$ esetén jelen volt az igen magas hőmérsékletekig stabilizált H₂O.

A K+HCOOH-val borított felület UPS vizsgálata alátámasztja a formiát képződését, 3. reakció lejátsszódik.

A formiát bomlása 420K-nél már megkezdődik.

A képződött HCa) egy része rekombináció után feltehetően deszorbeálódik. A formiát továbbomlásakor (420K-en) a másik hidrogén is leszakad. Ennek deszorpcióját nem észleljük H₂ formában.

A kilépési munka mérések azt mutatják, hogy a felületen a töltések elrendeződése hasonló, mint a 100K-es adszorpció után megfigyeltük. A monoréteg K-ra vezetett HCOOH, a K atomok között működő erők ellenére, azok ionizációját fokozza. Így a kilépési munka csökken, de több HCOOH-t adva a felületre a kialakuló ellentétes töltésű réteg $\Delta\Phi$ növekedést eredményez.

A formiátból a bomlása után feltehetően oxalát ill. további bomlás után karbonát képződött. A K által stabilizált CO és a HCa) és OCa) reakciójában keletkező OH csoportok jelenléte zavarja az UPS eredmények pontos azonosítását.

Az eltérések a 100K-es adszorpciót, majd 300K-re fűtést követően kialakult felülettel összevetve:

1. A hangyasav molekulárisan nem kötődik meg
2. A káliumos felületen a 3. reakció szerint, azonnal kialakul a formiát.
3. A kialakult formiát 420-507K-ig van a felületen.
4. A TDS eredmények szerint a bomlási folyamatok másként mennek végbe. A hidrogén helyett, ami csak monoréteg K esetén és csak alacsony T_{\max} értéknél jelent meg, nagymennyiségben víz képződött.

5. A kialakult felületi komplexek bomlása során a keletkező termékek együttes deszorpcióját figyelhettük meg több hőmérséklettartományban is. Káliummal adalékolt felületek esetén több esetben is megfigyeltek ilyen viselkedést. Itt az is érdekes, hogy a H_2 valamint H_2O T_{max} értékei is egybeesnek széntartalmú termék deszorpciójával, bár az egyezés nem olyan kifejezett, mint a K és CO valamint CO_2 esetén a CO [21], CO_2 [3] vagy $HCOOH$ [6] adszorpciója után.

Irodalom

1. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, *Surface Sci.*, 192 (1987) 47
2. A. Deluzachre, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kienemann
Rev. Chem. Intermed., 6 (1985) 625
3. F. Solymosi, L. Bugyi, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 7 (1986) 21
4. A. Berkó, I. Kovács, F. Solymosi, előkészületben
5. A. Berkó, T. I. Tarnóczy, F. Solymosi
Surface Sci., 189/190 (1987) 238
6. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács,
J. Vac. Sci. Technol., A, 5 (1987) 1108
7. G. Broden, H. P. Bonzel, *Surface Sci.*, 84 (1979) 106
8. D. Briggs, R. A. Marbrow, R. M. Lambert,
Surface Sci., 65 (1977) 314
9. Y. M. Sun, H. S. Luftman, J. M. White, *Surface Sci.*, 139 (1984) 379
10. W. Eberhardt, F. Hoffmann, R. DePaola, D. Heskett, L. Strathy,
E. W. Plummer, H. R. Moser, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985) 1856
11. D. Heskett, L. Strathy, E. W. Plummer,
Phys. Rev. B, 32 (1985) 6222
12. R. W. Joyner, M. W. Roberts,
Proc. Roy. Soc. (London) A350, (1976) 107
13. M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 120 (1982) 262
14. B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery,
Surface Sci., 155 (1985) 366
15. M. Bowker, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 102 (1981) 542
16. D. E. Peebles, H. C. Peebles, J. M. White,
Surface Sci., 136 (1984) 463
17. T. Meisel, Z. Halmos, K. Seybold, E. Pungor,
J. Thermal Anal., 7 (1975) 73
18. J. R. Sabboh, P. Bianco, Habkadjian,
J. Bull. Soc. Chim. Fr., (1964) 2304
19. H. P. Bonzel, G. Broden, H. J. Krebs,
Appl. Surface Sci., 16 (1983) 373
20. R. B. Grant, Ch. A. J. Harblach, R. M. Lambert, S. Aun Tan,
Faraday Symp. Chem. Soc., 8 (1986) 21

21. J. E. Crowell, G. A. Somorjai,
Appl. Surface Sci., 19 (1984) 73
22. C. Benndorf, C. Nöbl, T. E. Madey, Surface Sci., 138 (1984) 292
23. F. Solymosi, J. Kiss, Surface Sci., 149 (1985) 17
24. P. A. Thiel, J. T. Yates, Jr., W. H. Weinberg,
Surface Sci., 90 (1979) 121
25. L. Bugyi, F. Solymosi, Surface Sci., 188 (1987) 475

7. Hangyasav adszorpciója a tiszta, oxigénnel és káliummal módosított Pd(100) felületen

7.1. Bevezetés

Az előző fejezetben megvizsgáltuk a hangyasav kölcsönhatását a tiszta, oxigénnel, illetve káliummal adalékolt Rh(111) felületen. A metanol gyártásának egyik ígéretes útja a CO hidrogénezése hordozóra felvitt Pd katalizátoron [1].

Mint, ahogy korábban is utaltunk rá, bebizonyították, hogy a formiát a fent említett katalitikus reakciók átmeneti terméke [2]. Az alkáli fémekkel dotált Pd/SiO₂ katalizátorokon a CO felvétel megnövekszik és a további reakciói során a formiátkomplex kialakulását észlelték. Alkáli adalékolás nélkül a formiát nem képződik.

Mivel az irodalomban egy rövid dolgozat kivételével [3.], a Pd felület és a HCOOH kölcsönhatását nem vizsgálták, a jelen munka elsőnek tekinthető ezen a téren.

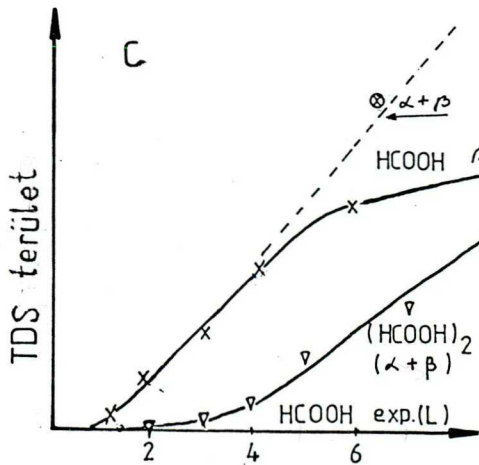
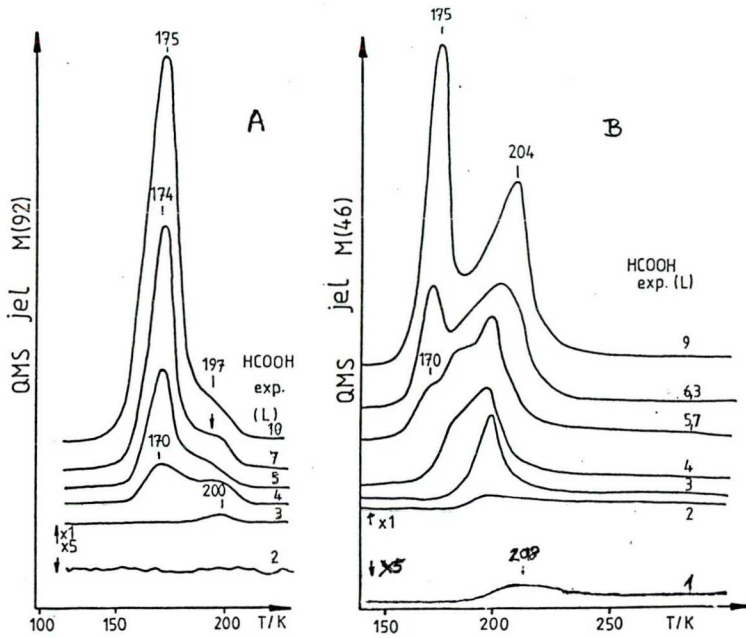
A K hatását a HCOOH adszorpciójára, illetve a bomlási folyamataira úgyszintén nem vizsgálták az itt bemutatott munkákon kívül.

7.2. Hangyasav adszorpciója a tiszta Pd(100) felületen

7.2.1. TDS eredmények

A hangyasavat 100K-re hűtött Pd egykristályra vezettük. A megkötődött sav deszorpcióját a monomer és a dimer forma tömegszámánál követtük. A dimer, mint ahogy az 1A. ábrán látható, két, összeolvadt deszorpciós csúcsban fejlődött,

170 és 200K csúcshőmérséklettel. A monomer alakot követve (1B. ábra), az α (170K) és a β (204K) megfigyelt állapotok ugyanannál a hőmérséklettartománynál jelentkeztek, mint a dimernél. A TD görbék alatti területeket az expozíció függvényében az 1/C. ábrán mutatjuk be. (A tömegspektrométer érzékenységét itt nem vettük figyelembe.)

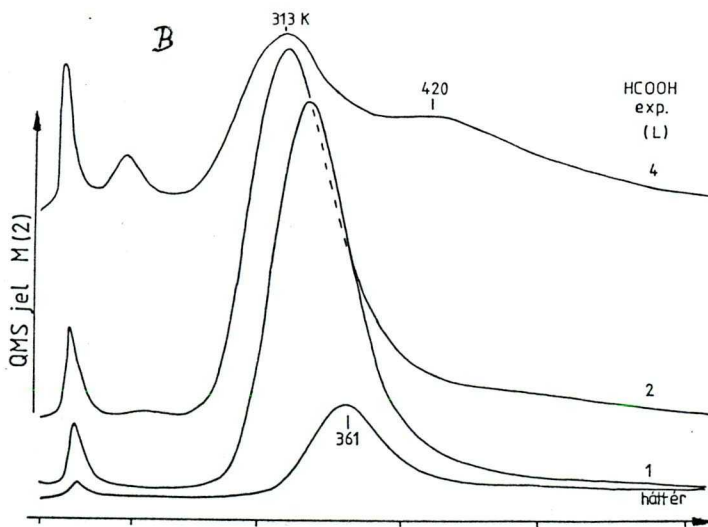


1. ábra: A HCOOH deszorpciója a monomer (B) és dimer (A) forma tömegszámánál. A területek változása az expozícióval (C).

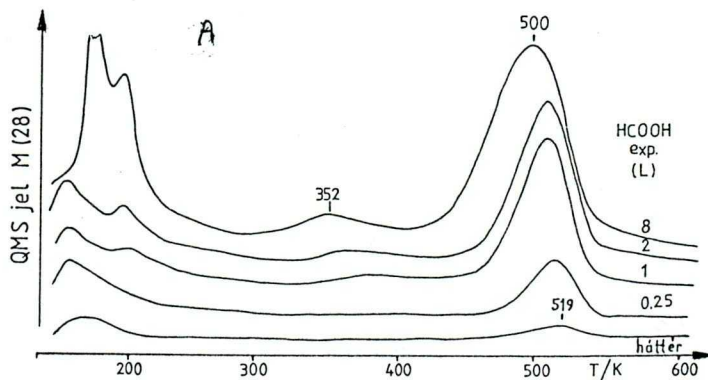
A várható bomlástermékek képződését is regisztráltuk. A H_2 és CO számottevő mennyiségét tudtuk kimutatni. Minimális CO_2 fejlődést tapasztaltunk 250-300 K körül. A H_2O deszorpcióját is észleltük, szintén $T_{max} = 300$ K-nél.

A $HCOOH$ bomlásából származó CO ugyanolyan TD görbéket eredményezett, mint amikor a mintára magát a CO -t vezettünk. A nagyobb $HCOOH$ expozíciók ($>2L$) 350K-nél is eredményeztek CO fejlődést (2/A ábra).

A deszorbeálódott hidrogén β csúcsa már kicsi, $<1L$ expozícióknál telítődött (2/B ábra). Nagyobb $HCOOH$ mennyiség esetén kialakult az α - H_2 TD csúcs (200K) és egy újabb, szélesebb hőmérséklettartományhoz (420K) rendelhető is. Minden expozíciót követően megfigyeltünk egy további csúcsot (α) is, aminek a maximumhelye nem változott.



2. ábra: A CO (A), H_2 (B) fejlődése $Pd(100)$ -ról, 100K-en exponált $HCOOH$ bomlásából



7.2.2. AES eredmények

A mintát HCOOH-val telítve majd lépcsőzetesen felfűtve közben rögzítettük a felület Auger-spektrumát. Az O AES jele a hőmérséklet növekedtével erősen csökkent, de nem csökkent le teljesen a CO deszorpciós hőmérséklete felett sem. A felületen maradt oxigén kb. 1/5-öd része az O/Pd(100)-ra vonatkozó telítési értékének, ami kb. 2.5×10^{14} O atom/cm².

7.2.3. EELS eredmények

A tiszta fémlapról nyert EEL spektrum megegyezett a másutt leírtakkal [4]. HCOOH-t vezetve a mintára (2L-t) 12.5eV-nál kaptunk új veszteséget, amikor a mintát 204K-re fűtöttük, annak intenzitása lecsökkent. További fűtés hatására, 244K-en 13 eV-ig tolódott. Az új csúcs intenzitása 300K felett nőtt és 536K-t elérve a tiszta Pd-ra jellemző spektrumot kaptuk.

7.2.4. A kísérleti eredmények értelmezése

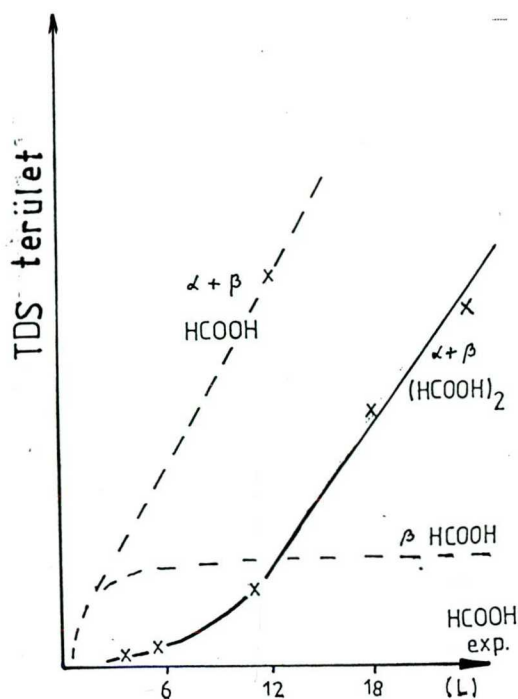
A tiszta Pd(100) felületre mélyhőmérsékleten felvitt több, mint 3-5L HCOOH jégszerű szerkezetet hoz létre. Amikor a hőmérséklet eléri a kb. 150-170K-t, ez a szerkezet szétesik és kitüntetett stabilitású dimer formájában deszorbeálódik, ezt láttuk a 92-es tömegszámánál. Kisebb mennyiségű HCOOH-ból a dimer nem alakul ki s feltehető, hogy az adszorpciós hőmérsékletén "önálló" HCOOH is létezik. De, mint azt Ibach és munkatársai HREELS módszerrel kimutatták, a víz molekulák már közepes borítottságok esetén is, H-hídkötéssel egymáshoz kapcsolódnak [5].

Fémfelületeken a hangyasav molekulák asszocióját mások is kimutatták UPS [6] és HREELS módszerrel is [7-9]. A karbonsavak dimerizációja jól ismert tény. A hangyasav gőzfázisában molekulatömeg meghatározással [10] és IR spektroszkópiával [11] is kimutatták ezt. A hangyasav dimerformája semleges és ionos formában is létezik.

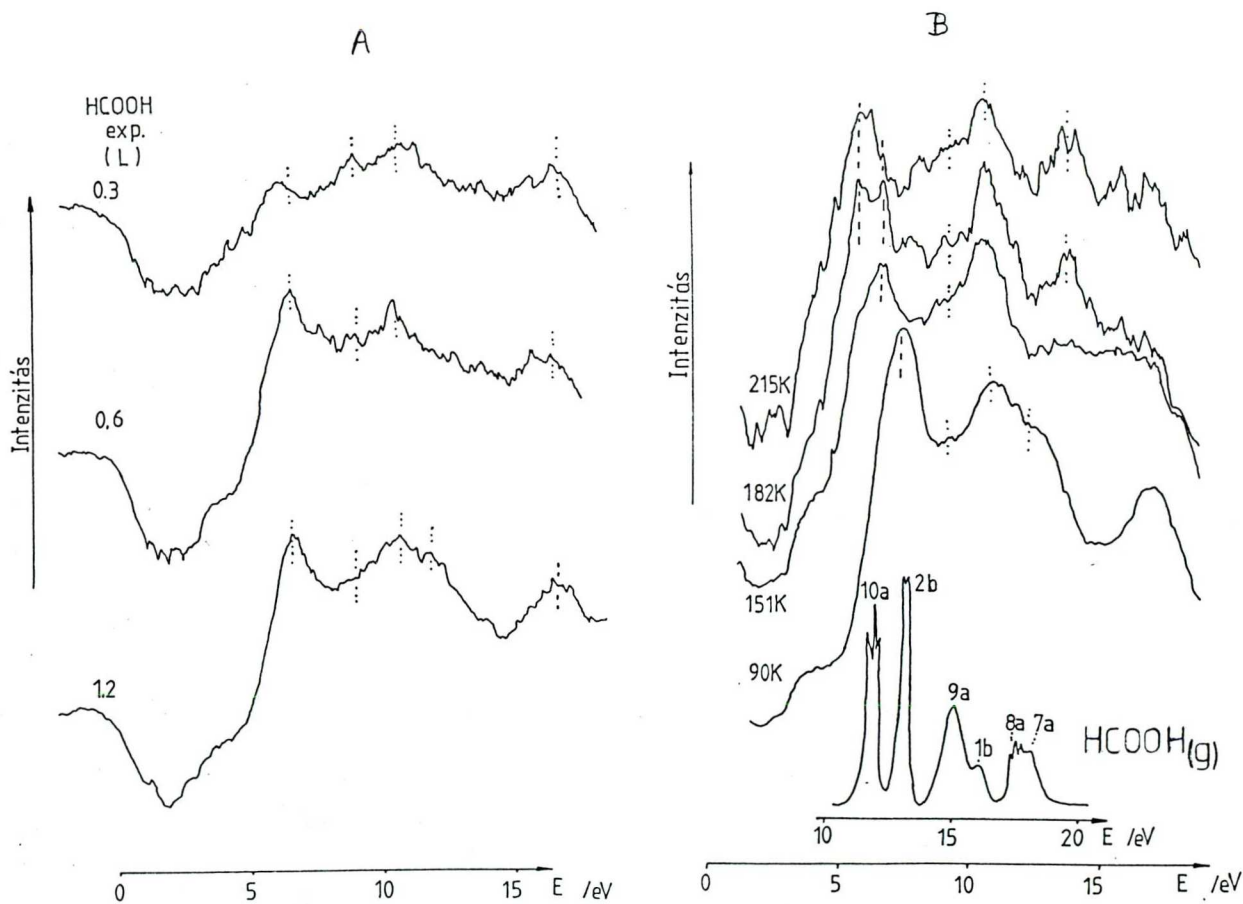
Vizsgálatainkból - a TD eredmények alapján - látszik, hogy a β állapot telítődése előtt megkezdődik a HCOOH dimerizációja és/vagy polimerizációja. Ez az 1/C. ábrán látszik, amelyen a deszorpciós csúcsok területeit a mintára adott hangyasav mennyiségének függvényében ábrázoltuk. A tömegspektrométer érzékenységi faktorok [12] bizonytalansága miatt, a felületi koncentráció értékek feltüntetésére nem vállalkozhattunk. A dimerek deszorpcióját az irodalomban még nem vizsgálták. Két HCOOH molekula H-híd kötéssel gyűrűvé záródva igen stabilan kapcsolódik össze a deszorpció hőmérsékletén. Gázfázisú egyensúlyi vizsgálatok [13] eredményeit extrapolálva, más forma létezése ezen a hőmérsékleten nem is várható.

A Rh(111) lapon is elvégeztük a párhuzamos kísérleteket. A dimer és a két monomer állapot (α, β) TD görbéit itt nem mutatjuk be. Az egyes állapotokban fejlődött mennyiségek változását a HCOOH expozícióval a 3. ábrán mutatjuk be.

A 6L HCOOH-val telített Rh felületet UPS vizsgálatát módunkban állt elvégezni. A kondenzált réteg deszorpciójának hőmérséklete fölé fűtve és rögzítve az UP spektrumot megállapítottuk, hogy a 6,2 eV-nál látott sáv felhasadt



3. ábra: A Rh(111) lapról deszorbeálódott monomer és dimer állapotú hangyasav molekulák relatív mennyiségének változása a felületre adott expozíció függvényében.

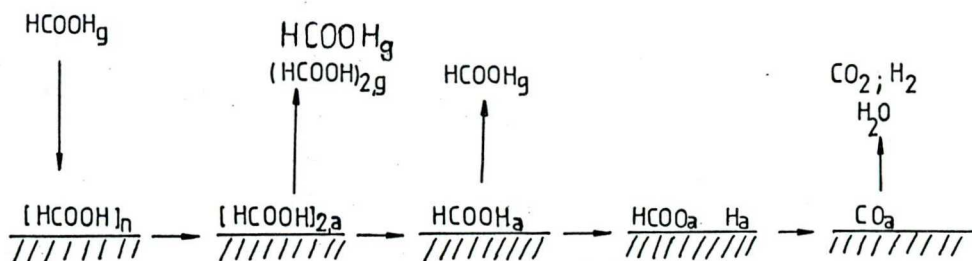


4. ábra: A Rh + HCOOH felület UPS felvételei (A) az expozíció, (B) a hőmérséklet függvényében

(4. ábra). Az így kapott spektrum már tükrözi a gázfázisban rögzített sávokat [14]. Az adszorpció után kapott UPS adatokban (lásd korábban) a felhasadást nem figyelhettünk meg. A 10a és b₂ molakulapálya a C=O ill. C-OH kötés körül helyezkedik el. Az említett pályák két molekula asszociációja esetén egyformák lesznek. A bemutatott spektrumban - 182 K-nél - viszont éppen a monomer formához rendelhető molekulapályákat figyelhettük meg. Sem kisebb, sem nagyobb expozíciók után az adszorpció hőmérsékletén (100K) a felhasadást nem észleltük (4/A. ábra). Tehát a C-O-H és C=O kötések perturbáltak a HCOOH felületi koncentrációjától függetlenül.

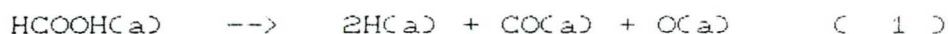
Más módszerrel pl. HREELS kapott vizsgálatok eredményeivel az eddigi megállapítások nincsenek ellentmondásban. A $\nu(\text{CO-H})$ rezgés frekvenciájának követésével több fémen is vizsgálták a hangyasav jégszerű polimer, dimer és önálló molekulákká történő átalakulását. Ezeket a változásokat Au(111), (110) felülteken követve megállapították, hogy a dimer képződése az orientációtól is függ [15].

A következő mechanizmust javasoljuk az adszorbeált HCOOH viselkedésének összefoglalására :



A Pd és HCOOH kölcsönhatás viselkedésének felderítéséhez további UPS és HREELS mérések elvégzését tervezzük.

A molekuláris állapotú hangyasav deszorpciója után, feltételezhetnénk, a Rh-on és más fémeken tapasztaltak alapján, hogy formiát képződik. A CO₂ deszorpció hiánya csak sejteti, hogy a Pd viselkedése eltér a várttól. Az EELS eredményeink szerint a felületen nem alakult ki formiát, mivel már 244K-en a CO-ra jellemző veszteségi csúcs jelent meg. A Pd(111) felületen Madix és társai [3] sem találtak formiátot. A bomlás tehát azonnal tovább megy, a 204-244K hőmérsékleten :



A mechanizmust a sok CO és H₂ képződése mellett, az AES-sel kimutatott oxigén jelenléte is igazolja. Úgy tűnik az említett mechanizmus ellentmondásban van azzal a ténnyel, hogy a Pd(100) felületen a CO₂ nem disszociál [16]. Mint, ahogy azt Rh(111) felületen is kimutatták [17] nemcsak a K és B, hanem a hidrogén is elősegíti a CO₂ szétesését, a C-O kötés szakadását. A képződő víz a HCOOH_(a) közvetlen bomlásából és a H_(a) + O_(a) reakciójából éppúgy származhat.

A HCOOH ill. HCOO csoport a felülethez egy vagy esetleg mindkét oxigén atomon keresztül kapcsolódik. A minta melegedésekor a savas H leszakad. A Pd felületen a megkötődött hidrogén energetikailag kedvező helyet találhat a felület alatti első Pd atomsorok között is. (A H₂ és D₂ esetében megfigyelt inverz izotóp effektus ennek egy bizonyítéka.) A hidrogén egy része feltehetően olyan adszorpció helyre kerül, miközben egy részével palládium-hidrid

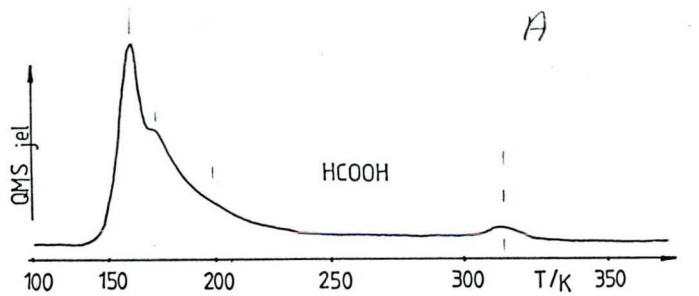
fázis jön létre a kristály felületén, ami elősegíti a C-O kötés hasadását már alacsony hőmérsékleten is. Itt visszautalunk a Rh(111) esetében feltételezett kétféle, A ill. B kötéstípusra. A B típus túlsúlya jelentkezett a kevés HCOOH-val borított Rh lapon. A Pd esetében is hasonló felületi komplexet tétélezhetünk fel. A mechanizmus elemi lépéseit befolyásolhatja, hogy Pd atomok távolságát a bediffundált H is változtatja. Megkötött HCOO a bomlás során feltehetően átfordul. Ebben a lépésben perdöntő lehet az adszorpciós helyek távolsága. Ezért geometriai és elektronszerkezeti okok is magyarázhatják a Pd-nak a Rh-tól ennyire eltérő viselkedését.

7.3. Oxigén hatása a HCOOH adszorpciójára Pd(100)-on

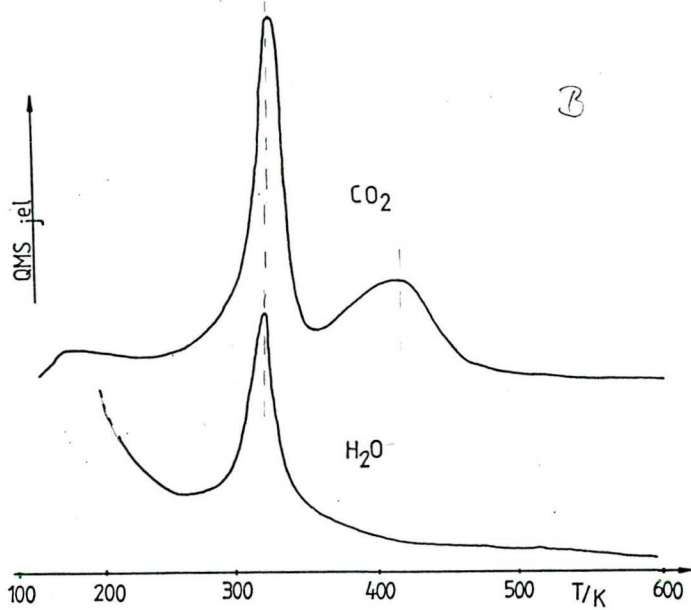
Az oxigénnel előzetesen borított Pd(100) felületre vezetve a HCOOH-t, annak deszorpciója megváltozott. A korábbiaknál magasabb hőmérsékleten ($T_{max}=310K$) is észletük molekuláris hangyasav deszorpcióját. Az 5/A. ábrán az oxigén atomokkal telített felületre felvitt különböző mennyiségű HCOOH-ból kapott TD görbék láthatók, a korábbiaknál nagyobb erősítést használva. A kialakuló új csúcs maximumhelyének változása egy, a deszorpciót megelőző másodrendű felületi reakcióra enged következtetni. Több savat vezetve az oxigénes mintára kialakultak az α és β állapotok is, amelyek itt erősen összeolvadtak.

A termékek deszorpciójában is változást tapasztaltunk 5/B ábra. A CO és H₂ helyett CO₂ és H₂O képződését észletük. Az

utóbbiak TD görbéi is egy új csúcsot mutatnak 310-330K-nél.
CO és H₂ deszorpcióját a vizsgált HCOOH expozíciók
tartományában nem észleltük. Jelentős mennyiségű víz
keletkezett 200K körül is.



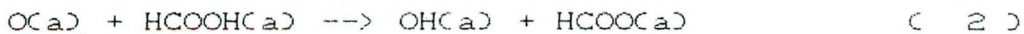
$\Theta_{\text{HCOOH}} = 2$



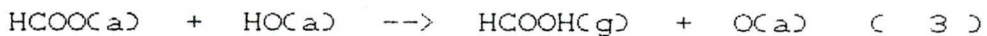
5. ábra: A HCOOH/O/Pd adszorbeált rétegből a HCOOH (A), a bomlástermékek CO₂ és H₂O fejlődése (B), ha a $\Theta_{\text{O}}=0.5$.

7.3.1. Az eredmények értelmezése

Mint azt több fémen is megállapították, ha annak tiszta felületén nem is, oxigén hatására a mintára vezetett HCOOH-ból formiát képződik (pl. Pt [7], Ni [19], Ag [8], Cu [20], Rh [21]). A felületi oxigén atomok Brönsted-típusú bázisként reagálnak a megkötött HCOOH molekulákkal:



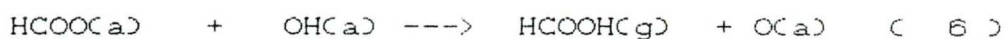
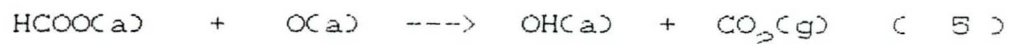
Ezzel a reakcióval együtt lecsökken a C-O kötés szakadásának a lehetősége, mivel a H az oxigénnel reagál és nem alakul ki a kritikus feltehetőleg β -Pd-H fázis. Feltételezhetjük formiát keletkezését, mivel ezt oxigén jelenlétében a Pd(111)-on is kimutatták [3]. Az $O_{(a)}$ -kból létrejött OH-k rekombinációja eredményezi a víz képződését 200K körül. A magas hőmérsékleten bekövetkezett hangyasav fejlődés a következő reakcióval értelmezhető:



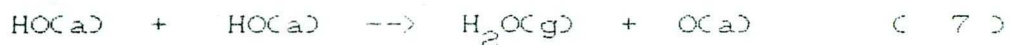
Csak részben magyarázható a HCOOH fragmentációjával a CO_2 és a H_2O TD spektrumában is észlelt új csúcs. A formiátnak Chambell és mts [20] által javasolt diszproporcionálódása feltehetően ezen a felületen is végbemegy:



Ami részletesebben a következő két lépésű mechanizmus szerint:



A fenti reakciókat a egy további is kíséri :

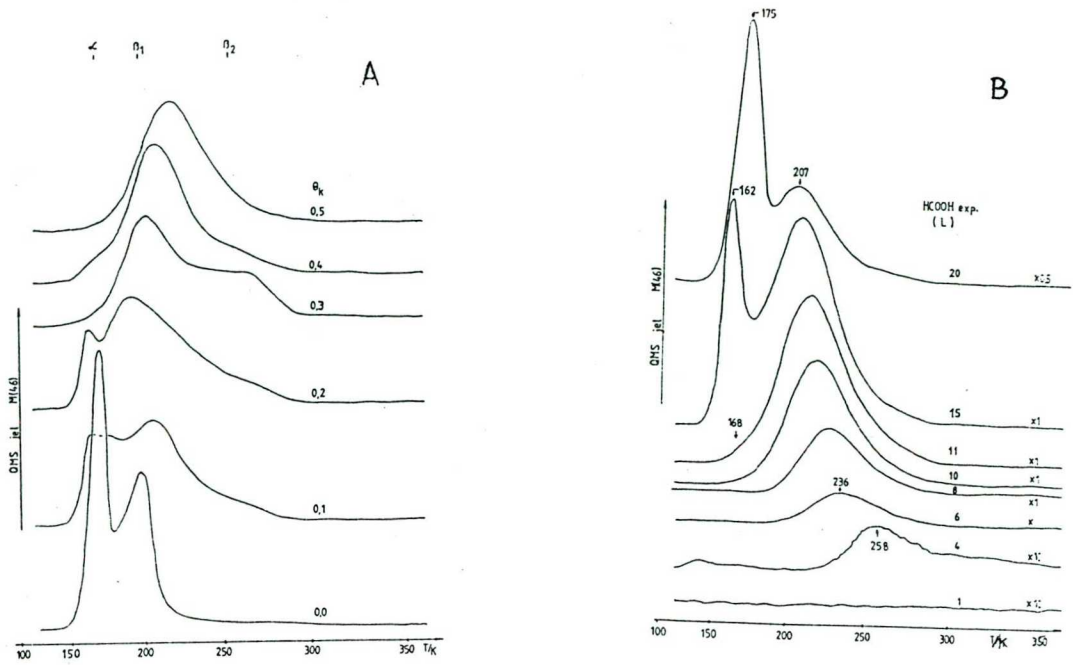


A CO_2 deszorpciójában magasabb hőmérsékleten észlelt csúcs a $\text{CO}+\text{O}$ reakcióval magyarázható [lásd. a 3. fejezetet]. A CO , a formiátból közvetlenül vagy előbb $\text{CO}_2(\text{Ca})$ -ra és $\text{H}(\text{Ca})$ -re bomolva, majd a további disszociáció során jöhetett létre [21]. A hidroxil csoportok rekombinálódása után pedig $\text{O}(\text{Ca})$ maradt vissza. Bizvást állíthatjuk, hogy formiát 350K felett már nem maradt a felületen, mivel hidrogén tartalmú terméket sem ezen, sem magasabb hőmérsékleten már nem találtunk.

7.4. A HCOOH reakciója káliummal Pd(100) felületen

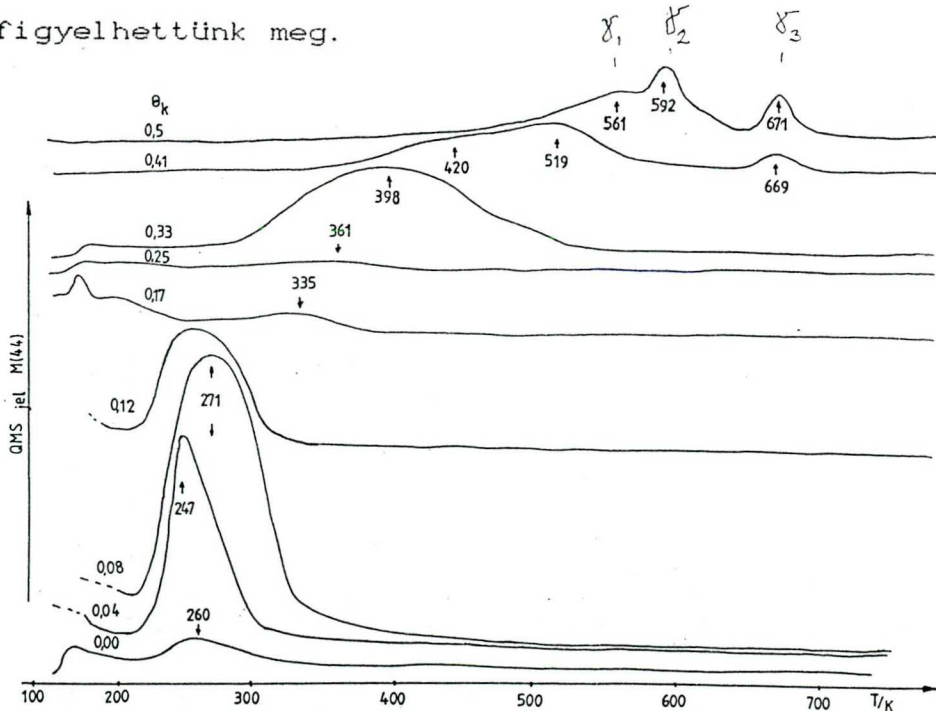
7.4.1. Kísérleti eredmények

Először a K-nak HCOOH deszorpciójára gyakorolt hatását vizsgáltuk meg. Az 6/A. ábrán azt mutatjuk be, hogyan változik Θ_k növekedésével a HCOOH deszorpciója, ha a K-os felületre mindig ugyanannyi savat vezetünk. Az α csúcs $\Theta_k=0.3$ esetén már nem jelenik meg, viszont, ha $\Theta_k > 0.1$ egy új, β_2 csúcs figyelhető meg. A mintára felvitt HCOOH mennyiségét 1 és 20L között változtatva, $\Theta_k=0.5$ állandó értéke mellett, megfigyelhetjük, hogyan alakul ki a β_2 , majd β_1 , végül α , a kondenzált állapothoz rendelhető csúcs is (6/B ábra). Az α csúcs kialakulásához 2,5-szer nagyobb expozíciók kellettek, mint a K mentes esetben.



6. ábra: A HCOOH deszorpciója: (A) a θ_K -t növelve, 10 L HCOOH (B) a monoréteg K esetén a HCOOH expozícióját változtatva

A CO_2 képződése a 7. ábrán látható módon alakult. Kis mennyiségű K hatására megnőtt a CO_2 mennyisége. A nagyobb θ_K értékeknél a CO_2 deszorpciója folyamatosan a magasabb hőmérsékletek felé tolódott. Megjegyezzük a Rh(111) felületen a K mennyiségét változtatva egy átrendeződést figyelhattunk meg.



7. ábra: A θ_K hatása a CO_2 /HCOOH/K/Pd(100) deszorpcióra

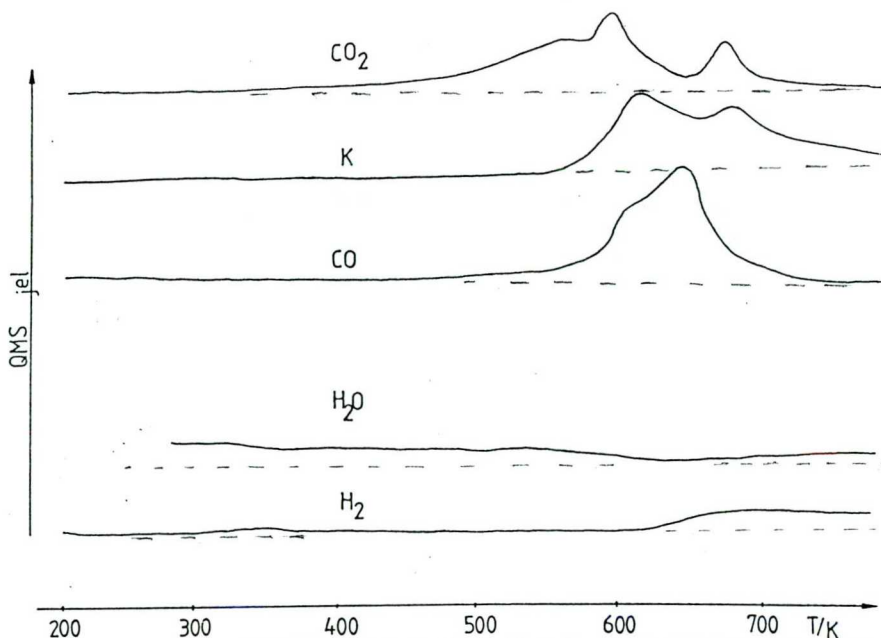
$\theta_{\text{HCOOH}} = ?$

A CO deszorpciója $\Theta_k=0.1$ esetén már eltolódik kb. 40K-nel és $\Theta_k>0.3$ esetén a $T_{\max}=642K$ és nem változik. A H_2 deszorpciója a kálium jelenlétében sajátosan változott. A $\beta-H_2$ állapot gyengülésével párhuzamosan, magasabb hőmérsékleteknél, 600K felett tapasztaltuk a H_2 deszorpcióját. Kálium adalék hatására a H_2O TD görbájén egy a magasabb hőmérsékletekig nyúló, folyamatos deszorpciót észleltünk.

A 8. ábrán a monoréteg K-ra felvitt HCOOH bomlástermékeinek egy-egy TD görbáját mutatjuk be. Minden termék, így a kálium deszorpciója is megváltozott. A mintára adott K rétegre HCOOH-t is vezetve, a gyengébben kötött, fiziszorbeált K-hoz rendelhető deszorpció megszűnt. Csak magasabb hőmérsékleteknél fejlődött a kálium (8. ábra).

Figyelemre méltó, hogy a CO_2 deszorpciójában megfigyelt csúcshelyek egybeesnek a K TD görbe maximumaival. A főbb termékek deszorpciós csúcshőmérsékleteit az I. Táblázatban, szerepeltetjük (az ugyanezen felületen és hőmérsékleten a CO, CO_2 , H_2 adszorpcióját követően kapott T_{\max} adatokkal).

A deszorpció aktiválási energiáját Redhead-féle módszerrel számítottuk ki az erősen stabilizált γ állapotok bomlástermékei esetében (II. Táblázat).



$\Theta_{KCO_2} = ?$

8. ábra: A termékek egy-egy TDS görbéje a HCOOH+K/Pd rétegből, $\Theta_K=0.5$ esetén. (Az erősítéssel és érzékenységi faktorokkal nem korrigáltunk)

$\Theta = ?$

I. Táblázat : A TDS T_{max} -ok a HCOOH + K / Pd(100) esetén

Termék	Θ_K	γ_1	T_{max} γ_2	γ_3	hivatkozás
CO ₂ /HCOOH/K	0.5	561	592	671	ez a munka
CO/HCOOH/K	0.5		598	644	ez a munka
K/HCOOH/K	0.5		614	678	ez a munka
H ₂ /HCOOH/K	0.5		650	felett	ez a munka
CO ₂ /CO ₂ /K	0.42	556		660-691	[16]
CO/CO ₂ /K	0.42		624	693	[16]
CO/CO/K	0.5			647	[4]
H ₂ /H ₂ /K	0.5			735	4. fejezet

6d, 125. oldal

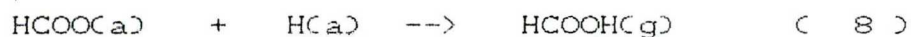
4. fejezet $\Theta_{H_2} = ?$

II. Táblázat

TDS állapotok			
	γ_1	γ_2	γ_3
$E_d / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	138-141	155-161	165-174

7.4.2. A kísérleti eredmények értelmezése

A kálium a Pd(100) felületen a HCOOH kötődését nagymértékben befolyásolja. A HCOOH deszorpciójában a β állapot kiszélesedése ezen a felületen is, mint a Rh-nál [22], bekövetkezett. A nagyobb kálium borítottságok esetén jól látszik, hogy a gyengébben kötött hangyasav stabilizálódik. A stabilizáció oka tehát egy a K/Pd felület és a molekula közötti elektrosztatikus kölcsönhatás. De szóba jöhet, hogy a kálium a formiát stabilizálása révén az asszociatív deszorpció lehetőségét csökkenti.



Egyúttal a K hatására az irreverzibilisen kötött HCOOH ill. formiát mennyisége is megnőtt. Ezt pl. a CO_2 mennyiségéből is jól láthatjuk.

A Pd(100) felületen is eltérő minőségi viselkedést tapasztaltunk a sok ill. kevés felületi K atom esetén. A kicsi K borítottságoknál ($\Theta_K < 0.12$) míg a CO_2 deszorpciós maximuma alig, a mennyisége egy nagyságrendet változott. A káliumnak inkább csak a közvetett hatásával kell számolnunk, amely a felület elektronszerkezetének változásán keresztül hatott. Ennek az elsődleges hatása, hogy (a Pd-H kapcsolatot befolyásolva), a kálium megakadályozza a formiát azonnali továbbomlását (1. reakció).

Közepes K borítottságok tartományában a Pd(100)-K- CO_2 rendszernél is megfigyelték, a CO_2 folyamatos stabilizációja

Θ_k növekedésével, a teljes, kb. 500K széles hőmérséklet-tartományban.

Nagyobb Θ_k értékek esetén a CO valamint CO_2 deszorpciója hasonló tendenciát mutatott, mint amit a Rh(111)-nél is tapasztaltunk. Az alap fém tulajdonságai itt kevésbé meghatározóak. A fémesebb kálium rétegben a K atomok és az adszorbeátum közötti közvetlen reakcióval is számolni kell [16,22]. A CO_2 kölcsönhatásában a Pd [16], Cu [23], Rh [24] felületen lévő K-mal, valamint a HCOOH és ugyanezen adalékolt Cu [20], Rh [22] felületeken végbemenő reakciókban is hasonló, magas hőmérsékletekig stabilizált felületi komplexek, mint oxalát és karbonát létezését javasolták. Az utóbbi, kétdimenziós felületi formák stabilitása kisebb, mint a háromdimenziós esetben és így már 500K-en a bomlásuk megkezdődik.

A H_2 fejlődése a HCOOH/K/Pd rétegből más képet mutat, mint azt a hasonló eseteknél tapasztalták. A magas hőmérséklet felé átrendeződött H_2 deszorpció, a Pd-K-H rendszer ismeretében, értelmezhető [25].

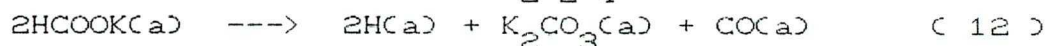
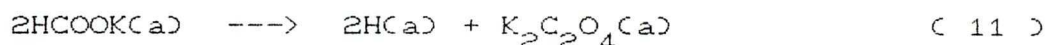
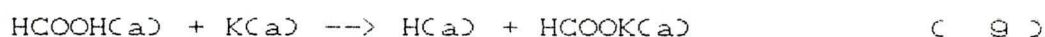
A hangyasav ill. formiát csoport, aminek egy része felületi Pd, míg a másik része közvetlenül a felületi K atomokhoz kapcsolódik, a hőmérséklet hatására átrendeződik. A HCOOH molekula H-C része valószínű két pontosan kapcsolódik. Az említett kötés szakadása után a H(a) egy része a felület alatti rétegekbe diffundál. A visszafelé irányuló diffúzió csak az összes adszorbeátum távoztával, később válik lehetségessé. Ez a folyamat nem egyensúlyi lépéseken keresztül történik [25].

Ezért a H_2 deszorpciót a mélységi eloszlás befolyásolja. Hasonló viselkedést tapasztaltak a H_2 deszorpciójában a $CH_3Cl/K/Pd$ rendszer vizsgálata során is [26].

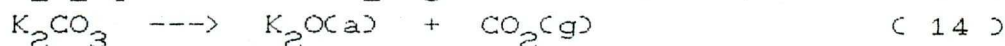
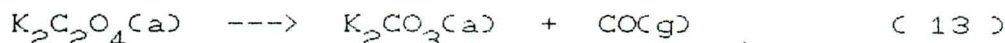
A hidrogén atom leszakadása után, a komplex C atomja és a felület kötése megmarad. A tiszta felületen ez a forma nem stabil, azonnal $CO(a)$ lesz belőle. Amennyiben a felületen K is jelen van, akkor az stabilizálhatja az előbbi "formiát-maradékot" CO_2^- anionként.

A kálium deszorpciójának változása a kölcsönösen stabilizáló effektusokra utal.

Az, hogy adszorpciós csúcsok ilyen jól egybeesnek (I. Táblázat) jelzi, hogy a megfigyelt termékek feltehetően ugyanazon felületi komplex bomlásából származnak. A bomlásukat a következő mechanizmus szerint értelmezhetjük :



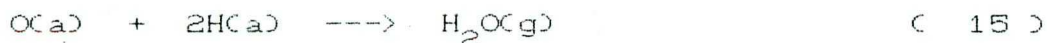
A még magasabb hőmérsékleten a felületi oxalát- és karbonátkomplexek további bomlási folyamatokon mennek keresztül:



A felülethez erősen kötődött felületi komplex lebomlása megszünteti azt a diffúziós gátat, ami az oldott hidrogénnek a diffúzióját hátráltatta. A K^+H^- kötés kialakulását nem

zárhatjuk ki, de valószínű, hogy a HCOOH adszorpciója előtt még semleges K atom a formiát (oxalát és karbonát) anionok kialakulásakor már ionizálódott.

A hidrogén adszorbeált és oldott formája között egyfajta egyensúlyt tételezhetünk fel. A kidiffundáló hidrogén az oxigéntartalmú felületi komplexekből keletkező O(Ca)-val reagál:



Mivel a folyamat sebességmeghatározó lépése a H(Ca) felületre érkezése, ezért a víz deszorpciója széles 300 - 600 K tartományban történik. Az adszorbeált komplexek pontosabb azonosítására további spektroszkópai méréseket - pl. UPS, EELS, HREELS - tervezünk.

Irodalom

1. A. Deluzarche, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kienemann
Review of Chemical Intermediates, 6 (1985) 255
2. Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru,
J. Chem. Soc. Faraday Disc., 72 (1981) 135
3. S. W. Jorgensen, R. Madix, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 397
4. A. Berkó, F. Solymosi, J. Chem. Phys., 90 (1989) 2492
F. Solymosi, A. Berkó, Surface Sci., 187 (1987) 359
5. H. Ibach, D. L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and
Surface Vibrations, Accademic Press, 1982
6. R. W. Joyner, M. W. Roberts,
Proc. Roy. Soc. (London) A, 350 (1976) 107

7. N. R. Avery, Appl. Surface Sci., 14 (1982-83) 149
8. B. A. Sexton, R. J. Madix, Surface Sci., 105 (1981) 177
9. B. A. Sexton, Surface Sci., 88 (1979) 319
10. A. S. Colidge: J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 2166
11. R. C. Mulliken, Ph. D. Thesis, Univ. Calif., (1956)
12. G. A. Ropp, C. E. Melton, J. Chem. Phys., 80 (1958) 3509
13. D. Bocharadt, J. F. Caballero, S. H. Bauer,
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 6651
14. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle,
Molekular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London, 1970
15. M. Chaib, P. A. Thiry, J. J. Pireaux, J. P. Delure, R. Candano,
Surface Sci., 162 (1985) 245
16. F. Solymosi, A. Berkó, J. Catalysis., 101 (1986)
17. F. Solymosi, J. Kiss, Surface Sci., 149 (1985) 17
18. Részletesebb ismertetés található a 3. fejezetben [5,6]
19. S. W. Johnson, R. J. Madix, Surface Sci., 66 (1977) 189
20. F. C. Henn, J. A. Rodriguez, C. T. Chambell,
Surface Sci., megjelenés alatt
21. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, Surface Sci., 192 (1987) 47
22. F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, J. Phys. Chem., 92 (1988) 796
23. L. Bugyi, F. Solymosi, előkészületben
24. F. Solymosi, L. Bugyi,
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 83 (1987) 2015
25. F. Solymosi, I. Kovács, J. Phys. Chem., 93 (1989) 7537
F. Solymosi, I. Kovács, előkészületben
26. F. Solymosi, A. Berkó, J. Phys. Chem., 93 (1989) 12

8. A formiátkomplex stabilitása néhány átmeneti és másodfajú fém felületén

A periódusos rendszerben a Rh és Pd szomszédságában lévő fémek felületén - a Co, Os, Ir kivételével - már tanulmányozták a HCOOH adszorpcióját és bomlását. A felületre előzetesen felvitt oxigén hatását a legtöbb esetben szintén megvizsgálták. Ebben a fejezetben, a fellelhető adatok alapján, megkíséreljük összefoglalni a hangyasav bomlástermékeként képződő formiátkomplex termikus stabilitásával kapcsolatos adatokat a tiszta és oxigénnel adalékolt fémfelületeken. (A HCOOH bomlását az itt tárgyalt fémeken kívül másokon is vizsgálták, de itt a tárgyalást a platinafémekre korlátoztuk, mivel ezek jöhetnek számításba a $\text{CO} + \text{H}_2$, a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ és $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ reakciók katalizátoraiként.

A fémeken lévő formiátkomplex termikus stabilitási adatait foglaltuk össze az I. Táblázatban.

I. Táblázat : A felületi HCOO a bomlásának hőmérsélete / K

Fe	Co	Ni	Cu
490		400	350-400
[1]		[2]	[3]
Ru	Rh	Pd	Ag
350-375	240	nem stabil	nem stabil
[4]	5. fejezet	[5]	[6]
Os	Ir	Pt	Au
		170	nem stabil
		[7]	[8]

A II. Táblázatban az oxigénnel módosított felületeken kialakult formiát bomlásához rendelt hőmérsékletet tüntettük fel :

II. Táblázat

A HCOO stabilitása oxigénes felületeken

Fe	Co	Ni	Cu
		420-450	440
		[2]	[9]
Ru	Rh	Pd	Ag
	350	$265_{\ominus}^{0} = 0.1$	325
	5. fejezet	[5]	[6]
Os	Ir	Pt	Au
		260	
		[7]	

Az I. és II. Táblázatok alapján a következő megállapításokat tehetjük:

1. A formiát stabilitása a három periódusban eltérő. Az első sor fémjein a stabilitás igen nagy ~400K ill. ezt meghaladja. Az első és harmadik sor fémjein a formiátkomplex bomláshoz rendelt hőmérséklet értéke 200-230 K-nel is eltér.

2. A második periódusban érvényesül, hogy a rendszámmal a stabilitás csökken. A harmadik sor - bár itt csak két adat van - nem mond ellent az előbbi tendenciának.

3. A felületi az oxigén hatására a formiát termikus stabilitása nagyobb, átlagosan 50-100 K-nel. Az $O_{(a)}$ jelenlétében elérhető felületi borítottságok is nagyobbak.

4. Az Ag, Pd, Pt felületén az $O_{(a)}$ hatására $HCOO_{(a)}$ képződik

Az alkáli fémek és a formiát kölcsönhatása a fémek felületén még nem tartozik a részletesen vizsgált felületkémiai témakörhöz. Eddig három fémen végeztek ilyen kísérleteket. Ezek néhány jellemző adatát a III. Táblázatban foglaltunk össze:

III. Táblázat

A HCOOH deszorpciója és a HCOO stabilitása alkáli adalék jelenlétében : (A HCOOH deszorpciójának csúcshőmérsékleteit és a formiát bomlásának hőmérsékletét tüntettük fel.)

	Rh + K		Pd + K	Cu + Cs
T _{adszorpció}	100	300	100	110
HCOOH (α)	165-180		162-175	
(β_1)	213		207	
(β_2)	254		260	250
HCOO T _{bom}	~500	420-507 (UPS)		530 (XPS)

A Rh ill. Pd felületről kapott eredmények saját, míg a Cu-Cs-HCOOH rendszerről ismereteltett adatokat [9] alapján állítottuk össze.

A felületen levő alkáli fémek kis mennyisége már elősegítette a HCOOH disszociációját, a formiát felhalmozódását. A keletkezett formiát stabilitása is nagyobb volt. Alkáli adalékok esetén a formiát gázfázisú terméké bomlása csak kis Θ_K esetén következett be. Nagyobb Θ_K érték esetén az adszorbeált komplexek további

stabilizálódása következett be. A legstabilabb felületi formák, a $K^+ - CO^-$ és a $K^+ - CO_3^{2-}$. Bomlásuk hasonló a CO ill. CO_2 adszorpciója után is képződött komplexek bomlásához [13,14].

Az alkáli fémmel adalékolt Rh és Cu felületen a HCOOH bomlásának sztöchiometriája is megváltozott a CO / CO_2 arány nőtt. A Ni(110) felületen a Cu jelenléte fordítottan hatott [10].

A HCOOH bomlásának mechanizmusát gőzfázisban és Pt felületen fotokémiai úton is sikerült megváltoztatni [11,12].

A felületi formiátkomplex stabilitását, bomlását más adalékok jelenlétében is vizsgálták, pl. Pt(111) lapon a S [15] és Ni(100)-on a C hatását [16]. Mindkét adalék csökkentette az adszorpciót. A HCOOH bomlásának útjait is befolyásolta. Csökkent az elbomlott HCOOH mennyisége is. A Ni felületen a C hatására, a Cu-hez hasonlóan, a dehidrogénezési reakció került előtérbe .

Irodalom

1. R. J. Madix, *Advances in Catalysis*, 29 (1980) 1
2. S. W. Johnson, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 66 (1977) 189
3. B. A. Sexton, *Surface Sci.*, 88 (1979) 319
4. B. H. Toby, N. R. Avery, A. B. Anton, W. H. Weinberg,
J. Electron Spectroscopy and Rel. Ph. 29 (1983) 317
5. S. W. Jorgensen, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 397
6. B. A. Sexton, R. J. Madix, *Surface Sci.*, 105 (1981) 177
7. N. R. Avery, *Appl. Surface Sci.*, 11/12 (1982) 774
8. M. Chtaib, P. A. Thiry, J. J. Pireaux, J. P. Delrue, R. Caudano,
Surface Sci., 162 (1985) 245
9. F. C. Henn, J. A. Rodriguez, C. T. Chambell, *Surface Sci.*, nyomdában
10. D. H. S. Ying, R. J. Madix, *Inorganic Chemistry*, 17 (1978) 1103
11. J. G. Galvert, J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Willey & Sons,
New York, London, Sydney, 1967
12. M. E. Umstead, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 2047
13. A. Berkó, F. Solymosi, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2492
14. J. Kiss, K. Révész, F. Solymosi, *Surface Sci.*, 207 (1988) 36
15. N. Abbas, R. J. Madix, *Appl. Surface Sci.*, 16 (1983) 424
16. E. I. Ko, R. J. Madix, *Appl. Surface Sci.*, 3 (1979) 236

9. Az eredmények összefoglalása

A disszertációban részleteztük a HCOOH viselkedéséről a tiszta, atomos oxigénnel és káliummal borított Rh(111) és Pd(100) felületeken kapott kísérleti eredményeinket. Úgy-
szintén ismertettük ezeken a felületeken a H₂O, a CO₂ és a H₂ adszorpciójával kapcsolatos vizsgálatainkat is. A munkánk fontosabb megállapításai a következők:

1. A hangyasav molekulárisan kötődik meg 100K-re hűtött Rh(111) felületen. A minta fűtése során a molekuláris állapotú hangyasav deszorpcióját két állapotban (α és β) észleltük. Nem kaptunk HCOOH deszorpciót 0.5 L expozíciója után.

Az erősebben kötött hangyasav disszociatívén kötődik a felületen. Spektroszkópiai méréseink alapján megállapítottuk, hogy a felületen kialakult a formiátkomplex.

Az adszorbeált formiát ~240K-en elbomlik. A termékek között nagyobb mennyiségben CO₂ és H₂, valamint H₂O és CO is volt. A kétféle bomlási folyamat termékeinek aránya a HCOOH mennyiségével változott.

2. A Rh(111) felületen az atomos oxigén a HCOOH adszorpcióját kissé elősegíti. Az UPS mérések eredményeiből megállapítottuk, hogy a formiát stabilitása is növekedett. A formiát mennyiségének és stabilitásának növeléséhez a Rh(111)-en az optimális O borítottság $\theta_{\text{O}}=0.3$.

Az oxigén stabilizáló hatását egy Brönsted-típusú sav-bázis reakció lejátszódásához rendeltük, melyben felületi OH-k keletkeztek. A rekombinációjuk H_2O fejlődését eredményezte. (Itt felhasználtuk az $O_{(a)} + H_2O_{(a)}$ kölcsönhatással kapcsolatos eredményeinket is.)

A stabilizált formiát fő bomlástermékei a CO_2 és a H_2O .

3. A Rh(111)-re adott K adalék a HCOOH adszorpcióját jelentős mértékben megváltoztatta. Megnövekedett a molekulárisan deszorbeálódott sav TDS csúcshőmérséklete, egy új, β_2 állapot jött létre.

A Θ_K -val a gyengébben kötött HCOOH állapot mennyisége csökkent, a bomlástermékek mennyisége viszont megnőtt. Ezt az UPS mérések is alátámasztották.

A K-os felületen is kialakult formiát, aminek termikus stabilitása nagyobb, mint a tiszta felületen. A stabilitást a Θ_K növelte, de a HCOOH expozíció ellentétesen hatott. A stabilizált formiátkomplex bomlása után további felületi formák, oxalát és karbonát, alakultak ki. A keletkezett CO is erősen stabilizálódott a K jelenlétében. A HCOOH bomlástermékei között a CO és CO_2 mennyiségének aránya nőtt a Θ_K -val.

A kialakult felületi komplexek termikus stabilitása elmaradt a megfelelő, tömbi fázisú anyagoké mögött.

Szobahőmérséletű adszorpciót követően a HCOOH a K-mal azonnal reagál és formiát keletkezik. A további bomláskor már ugyanazok a formák jöttek létre, mint $T_a = 100K$ után.

Az általunk megállapított bomlási mechanizmusokat megerősítették Chambell és munkatársainak eredményeit a HCOOH/Cs/Cu rendszerrel kapcsolatban is.

4. A Pd felületen is molekulárisan adszorbeálódott a HCOOH. Mindkét felület esetében, a Pd(100)-on és a Rh(111)-on is, kimutattuk, hogy az adszorpció során a HCOOH molekulák asszociálódnak a kondenzáltrétegben és kismértékben a β állapotban is ($(\text{HCOOH})_2$ TDS görbéi alaján). A kondenzált réteg eltávolítása után az asszociáció csökkent. Ezt UPS módszerrel Rh-on állapítottuk meg. A hangyasav 10a és 2b molekulapályája elkülönült, hasonlóan mint a gázfázisban.
5. A tiszta Pd felületen felületi formiát nem alakult ki. A felületi O atomok stabilizálták a kötött HCOOH-t. Új, magasabb hőmérsékleten jelentkező HCOOH kialakulását bizonyítottuk. Ennek kialakulásáért az erősebben stabilizált formiát a felelős. A bomlástermékek a Rh-nál megfigyeltékhez hasonlóan alakultak (főként CO_2 és H_2O).

A K jelenlétében a HCOOH bomlása a Pd-on kissé másképpen történt, mint a Rh-on. A CO_2 mennyisége a kis Θ_K értékeknél megnőtt. A CO_2 deszorpciójának hőmérséklete szeri a jelentős stabilizáció $\Theta_K=0.1$ felett kezdődött. Nagyobb K mennyiség esetén a Θ_K -val változó stabilitású állapotokat figyeltünk meg. A magasabb hőmérsékletekig stabil formák ezen a felületen is a felületi CO_3^{2-} ill. $\text{K}^+\text{-CO}^-$ komplexek. A

felületen kialakuló formák pontosabb azonosításához még további spektroszkópai méréseket is tervezünk (UPS, HREELS).

A $\text{HCOOH} + \text{K} / \text{Pd}$ kölcsönhatás során keletkező hidrogént csak magas hőmérsékleten tudtuk kimutatni.

6. A $\text{Pd}(100) + \text{K} + \text{H}_2$ rendszert tanulmányozva megállapítottuk, hogy a felületi K csökkenti a H_2 adszorpcióját. Egyidejűleg a hidrogén egy része $\text{K}^+ - \text{H}^-$ formában stabilizálódott.

Az előbb hidrogénnel telített felületről a $\Theta_{\text{K}} = 0.25$ értéke felett szintén csökkent a $\beta\text{-H}_2$ mennyisége. A hiányért viszont a tömbe bediffundált, de onnan csak részben a vizsgált felület felé indult hidrogén a felelős.

Szobahőmérsékleten a hidrogén oldódása szintén bekövetkezett. A tömbből nem-egyensúlyi lépések után valósult meg a deszorpció. Ezeket a folyamatokat a felületi K réteg, mint diffúziós gát befolyásolja.

7. Kísérleti munkánk során csak rövid ^{id} vizsgáltuk más rendszerek viselkedését. A következő fontosabb megfigyeléseket tettük :

- a. A $\text{Rh}(111)$ lapon az oxigén a vizet stabilizálja. A víz deszorpciója $\sim 250\text{K}$ körül egy új állapotot mutat.
- b. A $\text{Rh}(111)$ -en a felületi oxigén nem befolyásolja számottevően a széndioxid megkötődését.

A disszertáció anyagából megjelent közlemények jegyzéke :

1. Adsorption and decomposition of HCOOH on clean and potassium dosed Rh(111) surface,
F.Solymosi, J.Kiss, I.Kovács; J.Vac.Sci.Techn. A5 (1987) 1108
2. Adsorption of HCOOH on Rh(111) and its reaction with preadsorbed oxygen
F.Solymosi, J.Kiss, I.Kovács; Surface Science 192 (1987) 47
3. Adsorption and decomposition of HCOOH on potassium promoted Rh(111) surfaces
F.Solymosi, J.Kiss, I.Kovács; J.Phys.Chem. 92,796 (1988)
4. Effects of potassium adlayer on the adsorption and desorption of hydrogen on Pd(100) surface
F.Solymosi, I.Kovács; J.Phys.Chem. 93, 7537 (1989)

Előadások:

1. Adsorption and decomposition of formic acid on clean and potassium dosed Rh(111) surface
F.Solymosi, I.Kovács; IVC-10/ICSS-6, Baltimore, 1986
2. Hangyasav reakciója tiszta, oxigénnel és káliummal borított Rh(111) felületen
I.Kovács; Ifjú Kémikusok Köre, Szeged, 1987
3. Effect of K adlayer on the interaction of H₂ and D₂ with Pd(100) surface
I.Kovács, A.Berkó, F.Solymosi; IVC-11/ICSS-7, Köln, 1989

Előkészületben lévő dolgozatok :

1. On the role of formic acid dimers on the Pd(100) and Rh(111) surfaces
2. Reaction of HCOOH with K dosed Rh(111) at 300K
3. Interaction of H₂ and D₂ with K on Pd(100)

Köszönetnyilvánítás

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

Köszönettel tartozom Dr. Kiss János kandidátusnak, segítő tanácsaiért, melyek a munkám során felmerült nehézségek megoldásához jelentősen hozzájárultak.

Köszönetet mondok továbbá Dr. Berkó Andrásnak és Dr. Bugyi Lászlónak, közvetlen munkatársaimnak, és Révész Károlynak a technikai segítségükért, a hasznos diszkusziókért, amelyek nagymértékben elősegítették a kísérleti munkát és az eredmények összeállítását.

Megköszönöm mindazoknak a kedves kollégáimnak, az MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport valamennyi dolgozójának a segítségét, akik a munkám végzésében mindvégig támogattak.

Végül, de nem utolsó sorban, megköszönöm Szüleimnek a kitartó támogatásukat, ami nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.