

A hangyasav és a ródiumfelület kölcsönhatása

Auger-, elektron-energiavesztési és termikus deszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok*

KISS JÁNOS és SOLYMOSI FRIGYES

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja, 6701 Szeged, Dóm tér 7.

A közelmúltban infravörös spektroszkópiával kimutattuk, hogy az Al_2O_3 -, MgO - és TiO_2 -ra felvitt Rh-katalizátorokon a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ és a $\text{H}_2 + \text{CO}$ felületi kölcsönhatásában felületi formiátion képződik¹⁻⁴. Az *ir* spektrumok pontosan megegyeztek azokkal, amelyeket ugyanezen a mintákon HCOOH-adszorpció után kaptunk. Annak ellenére, hogy fém távollétében a $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ és $\text{H}_2 + \text{CO}$ reakcióban azonos körülmények között, a tiszta hordozón formiátion nem képződik, az eredmények arra engedtek következtetni, hogy ez a felületi komplex nem a fémen, hanem a hordozón helyezkedik el. Mivel a formiátion rezgési frekvenciái (az O—C—O szimmetrikus és asszimmetrikus rezgései) a különböző felületeken gyakorlatilag azonosak⁵⁻⁷, nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy a formiátion teljesen vagy csak részben helyezkedik el a hordozón, és semmiféle következtetést nem lehet levonni a Rh-hoz kötődő formiátion stabilitására vonatkozóan.

Mivel a felületi formiátion képződését a CO_2 és a CO metanációja során is kimutatták^{3,8}, és bebizonyosodott, hogy az említett reakciók hőmérsékletén meglehetősen reakcióképes, szükségesnek látszott a formiátion képződését és stabilitását a tiszta Rh-felületen, a hordozó befolyásoló hatása nélkül is megvizsgálni ultravákuum körülmények között. Abból a célból, hogy szorosabb kapcsolatot teremtsünk a reális körülményekkel, először polikristályos ródium-lemezt használtunk egykristály helyett.

A hangyasav adszorpcióját korábban Ni^{9,10}, Cu⁹⁻¹⁵, Ag^{9,16}, Au¹⁰, Ru¹⁷, Pt¹⁸ és Pb^{12,13} felületeken vizsgálták. Egyezésben a hordozott fémeken^{5,6}

talált eredményekkel alacsony hőmérsékleteken molekuláris adszorpciót figyeltek meg, magasabb hőmérsékleteken azonban disszociatív adszorpciót mutattak ki.

Néhány esetben a HCOOH felületi disszociációja csak preadszorbeált oxigén jelenlétében ment végbe^{9,14}. A felületi formiátion stabilitása az alkalmazott fém természetétől függött, bomlása az esetek túlnyomó részében 400 K fölött kezdődött.

Kísérleti rész

A ródium-lemezt (tisztasága: 99,9%, mérete: 10×10 mm, vastagsága: 0,127 mm) a Hicol Corporation-tól vásároltuk. A mintát két wolframszál közé ponthegeztettük, és két Ta-tartó segítségével a kristálymanipulátorra erősítettük. A Rh-lemezt átmenő árammal fűtöttük, a hőmérsékletet Ni-CrNi termoelemmel mértük, melyet a minta hátlapjához ponthegeztettünk. Hűtésre egy Ta-lemez szolgált, melynek egyik vége cseppfolyós nitrogénnel hűtött rozsdamentes csőhöz, másik a mintához ért.

A tisztítási művelet megegyezett azzal, amit a korábbi munkákban használtak¹⁹⁻²². A mintát argonionokkal bombáztuk (600 eV; 3 μA ; $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa), majd 1270 K-ig fűtöttük. A fő szennyező elemek a B, P, S és C voltak. A P, C és S eltávolítása egyszerűbbnek tűnt, a bór-szennyeződéstől azonban csak hosszú tisztítási művelettel tudtunk megszabadulni. A bór 700 K-tól ismételt a felületre szegregált.

Kísérleteinkben Merck gyártmányú HCOOH-t használtunk. Tisztítása és tárolása megegyezett azzal, amit *Madix és munkatársai*^{9,18} közöltek. Tisztaságát folyamatosan ellenőriztük kvadrupol tömegspektrométerrel. Tartós vákuum-párologtatással (228 K-en) távolítottuk el a CH_3OH és CH_3COOH szennyeződések. Tisztítás után csak minimális mennyiségű H_2O -szennyeződést mutatunk ki. A HCOOH gőzt egy kiegészítő vákuumkamrából vezettük egy rozsdamentes kapillárison (átmérő: 0,8 mm) keresztül a mérőtérbe. A gázbevezető rendszer evakuálására egy 8 l/s szívássebességű szivattyút használtunk.

¹³ S. A. Isa, R. W. Joyner, M. Mataloob, M. W. Roberts: Appl. Surf. Sci. 5. 345. 1980.

¹⁴ M. W. Roberts: in „Advances in Catalysis,” Vol. 29. p. 55. Academic Press, New York, 1980.

¹⁵ B. A. Sexton: Surf. Sci., 88. 319. 1979.

¹⁶ B. A. Sexton, R. J. Madix: Surf. Sci., 105. 177. 1981.

¹⁷ L. A. Larson, J. T. Dickinson: Surf. Sci., 84. 17. 1979.

¹⁸ F. Steinbach, V. Hansen: Surf. Sci., 62. 504. 1977.

¹⁹ B. A. Sexton, G. A. Somorjai: J. Catal., 46. 167. 1977.

²⁰ D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surf. Sci., 71. 519. 1978.

²¹ D. G. Castner, L. H. Dubois, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surf. Sci., 103. L134. 1981.

²² C. T. Campbell, J. M. White: J. Catal., 54. 289. 1978.

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Journal of Catalysis, 81. 95. 1983.

¹ F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis: J. Catal., 65. 428. 1980.

² F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 77. 2645. 1981.

³ F. Solymosi, I. Tombácz, M. Kocsis: J. Catal., 75. 78. 1982.

⁴ F. Solymosi, A. Erdőhelyi: in „Proceedings, 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980,” p. 1448. Elsevier, Amsterdam, 1981.

⁵ M. L. Hair: „Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry”, Dekker, New York, 1967.

⁶ P. Mars, J. J. F. Scholten, P. Zwietering: in „Advances in Catalysis” (D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Eds.), Vol. 14, p. 35. Academic Press, New York, 1963.

⁷ J. M. Trillo, G. Munuera, J. N. Criado: Catal. Rev., 7. 51. 1972.

⁸ F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Catal., 68. 371. 1981.

⁹ R. J. Madix: in „Advances in Catalysis,” Vol. 29, p. 1. Academic Press, New York, 1980; J. McCarty, J. Falconer, R. J. Madix: J. Catal., 30. 235. 1973.

¹⁰ R. W. Joyner, M. W. Roberts: Proc. R. Soc. London Ser. A., 350. 107. 1976.

¹¹ C. T. Au, J. Breza, M. W. Roberts: Chem. Phys. Lett., 66. 340. 1979.

¹² M. W. Roberts: Chem. Soc. Rev., 6. 373. 1977.

ségű iongetter pumpa szolgált. A mintát 5 mm-re helyeztük el a kapilláris előtt. A mintán a nyomás az adszorpció alatt 10^{-6} – 10^{-4} Pa között változott.

Az ultravákuumba leszívható mérőkamra a következő analizáló egységeket tartalmazta: hengertükör analizátor (PHI gyártmány), 3 rácsozós fékezőterés analizátor (VG gyártmány) és kvadrupól tömegspektrométer. Az alacsony nyomás $1,5 \times 10^{-8}$ Pa volt, amelyet Varian gyártmányú iongetter pumpával értünk el.

Az elektron-energiavesztési vizsgálatokhoz a hengertükör analizátort (CMA) és annak elektronágyúját használtuk. A primer elektronenergiát 10–125 eV között, a mintán folyó áramot 0,2–1 μA között változtattuk²³. A modulációs feszültség optimumát 0,1 eV-nál találtuk. A spektrum felvételi sebessége 0,3 eV/s volt. A veszteségi csúcsok pontos helyzetét Keithley elektrométerrel állapítottuk meg. A veszteségi spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel.

Az Auger-spektrumok felvételéhez 3 V modulációs feszültséget, 2,5 kV primer elektronenergiát és 3 V/s felvételi sebességet használtunk. A mintán folyó áramot 1–10 μA -ig változtattuk.

A kísérleti eredmények ismertetése

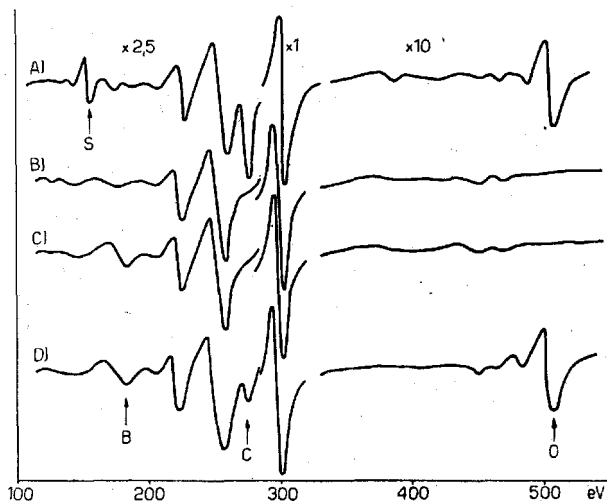
A HCOOH adszorpciója 300 K-en

1. Auger-spektroszkópiás vizsgálatok

A HCOOH adszorpcióját először Auger-spektroszkópiával tanulmányoztuk. A tiszta ródiumfelület Auger-spektrumát az 1. ábrán mutatjuk be. A HCOOH bevezetés hatására 300 K-en a C és O KLL jeleit észleltük 272 és 514 eV-nál. Tömegspektrometriás analízissel kimutattuk, hogy az adszorpció során a gáztérben H_2 , H_2O és CO_2 képződik. Ezek mennyisége nagyobb volt annál, mint amennyit a HCOOH fragmentációja az ionizációs térben előidéz. Gázfázisú CO-képződést nem tudunk kimutatni az adszorpció alatt. (Ezekben a kísérletekben a mintát közvetlenül a tömegspektrométer érzékelő feje elé helyeztük.) Az oxigén Auger-jele érzékenyen változott az elektronáram hatására: még kis elektronáram is jelentősen csökkentette a jel intenzitását (2. ábra). A szénjel intenzitása enyhén növekedett az elektronexpozíció növelésével. Hasonló jelenséget észleltünk a CO-adszorpciókor is Rh(110)-felületen²⁴. Abból a célból, hogy minimálisra csökkentsük az elektronáram hatását, a következőkben az Auger-spektrumok felvételekor minden esetben kis elektronáramot (1,5 μA) használtunk.

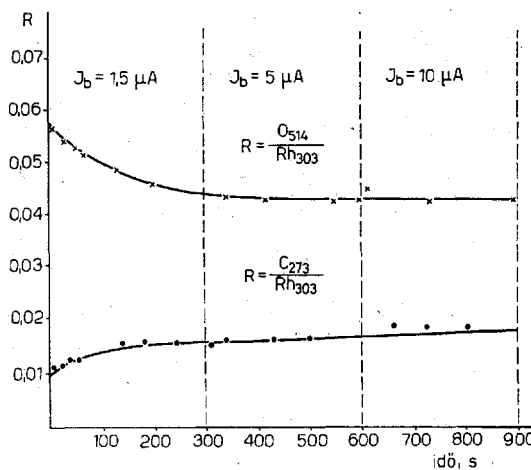
Figyelembe véve az Auger-elektron-spektroszkópia relatív érzékenységét oxigénre és a szénre (2,5 : 1), a HCOOH adszorpciójakor az O/C arány közelítőleg 2,2-nek adódott. Ezt az értéket akkor kaptuk, amikor a jelek intenzitását nulla elektronexpozícióra extrapoláltuk (2. ábra).

A 3. ábrán a szén és az oxigén relatív Auger-jelének intenzitását tüntettük föl a HCOOH-expozíció függvényében. Telítési értéket 10–12 L HCOOH expozíciónál értünk el.



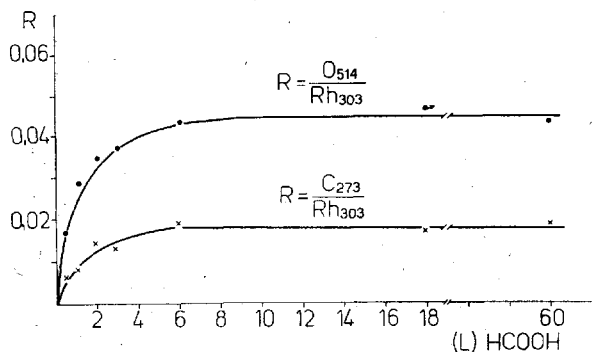
1. ábra

A Rh-felület Auger-spektrumai: A) tisztítás előtt, B) argon-ion-bombázás és 800 K-es kezelés után, C) argon-ion-bombázás és 1300 K-es kezelés után, D) 300 K-en 60 L HCOOH-expozíció után



2. ábra

Az elektronsugár és az elektronexpozíció hatása az O és a C relatív Auger-jelek intenzitására. A felületet 60 L HCOOH-val exponáltuk 300 K-en. Primer elektronenergia 2,5 kV



3. ábra

A nitrogén és szén relatív Auger-jel intenzitásának függése a HCOOH-expozíciótól ($I_0 = 1,5 \mu\text{A}$, $E_p = 2,5 \text{ kV}$)

²³ F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci., 108. 641. 1981.

²⁴ R. Marbow, R. M. Lambert: Surf. Sci., 67. 489. 1977.

1. táblázat

A HCOOH deszorpciójának és bomlásának jellemző adatai Rh-lemezen

Állapot*	T_{adsz} (K)	A Rh-felület formája vagy orientációja	T T_{max} (K)	E^{**} (kJ/mol)	E^{***} (kJ/mol)	Hiv.
HCOOH/HCOOH	95	lemez	153	38		Jelen munka
HCOOH/HCOOH	95	lemez	172	43		Jelen munka
CO ₂ /HCOOH	95	lemez	275–295	~73		Jelen munka
CO ₂ /HCOOH	95, 300	lemez	412	103		Jelen munka
H ₂ /HCOOH	95	lemez	275–295	~72		Jelen munka
H ₂ /HCOOH	95, 300	lemez	408	102		Jelen munka
H ₂ O/HCOOH	95	lemez	300	75		Jelen munka
CO/HCOOH	300	lemez	447–490 830	118 208		Jelen munka Jelen munka
CO/CO	300	lemez	458–495	124		27
CO/CO	300	drót	500	134		22
CO/CO	300	lemez	523	133		19
CO/CO	300	(110)	500	130		24
CO/CO	300	(111)	470–490		132	25
CO/CO	300	(110)		129		20
CO/CO	300	(111)		121		20
CO/CO	300	csúcs	485–530	132		26

* Az A/B jelölés a B gáz adszorpcióját követő A gáz deszorpció csúcsát jelenti.

** A deszorpció csúcshőmérsékletéből számított adat, feltételezve, hogy a preexponenciális faktor 10^{13} s^{-1} .

*** A deszorpció csúcshőmérsékletéből és a csúcshőmérsékletéből számított értékek.

2. Termikus deszorpció vizsgálatok

A termikus deszorpció spektrumok felvételekor 13 K s^{-1} lineáris fűtéssebességet alkalmaztunk. Fő deszorpció terméként CO-t kaptunk, amely két hőmérséklettartományban deszorbeálódott (4. ábra). Az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs a borítottság növelésével $\sim 500 \text{ K}$ -ról 447 K -re toldott el.

Kisebbségi mennyiségben H₂ és CO₂ is deszorbeálódott. A H₂ deszorpció csúcsmaximuma ~ 310 és 408 K , a CO₂-képződés csúcshőmérséklete pedig 412 K volt. HCOOH, H₂O vagy HCOO-gyök deszorpcióját nem észleltük.

A termikus deszorpció kinetikai adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze, amely tartalmazza a különböző Rh-felületeken a CO-deszorpció kinetikai paramétereit is. Amint az az összehasonlításból kitűnik, a HCOOH-adszorpciót követő CO-képződés aktiválási energiája jó egyezést mutat a CO-adszorpció után meghatározott CO-deszorpció megfelelő értékével^{19, 20, 22, 24–27}. A termikus deszorpció kísérletek után (1200 K) az Auger-spektrumokon csak minimális intenzitású szén- és oxigénjellet találtunk.

Megemlítjük, hogy a HCOOH-adszorpciót követő termikus deszorpció során mi is észleltük a

²⁵ P. A. Thiel, A. D. Williams, J. T. Yates, W. H. Weinberg: Surf. Sci., 84. 54. 1979.

²⁶ V. V. Gorodetskii, B. E. Nieuwenhuys: Surf. Sci., 105. 299. 1981.

²⁷ F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci., 135. 243. 1983.; Surf. Sci., megjelenés alatt.

CO magasabb hőmérsékletű deszorpció csúcsát (4. ábra). A csúcshőmérséklet a HCOOH-expozícióval gyakorlatilag nem változott. A mi esetünkben ez a csúcs alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezett, mint a CO, H₂ + CO, és H₂ + CO gáz, illetve gázkeverék adszorpciója után¹⁹.

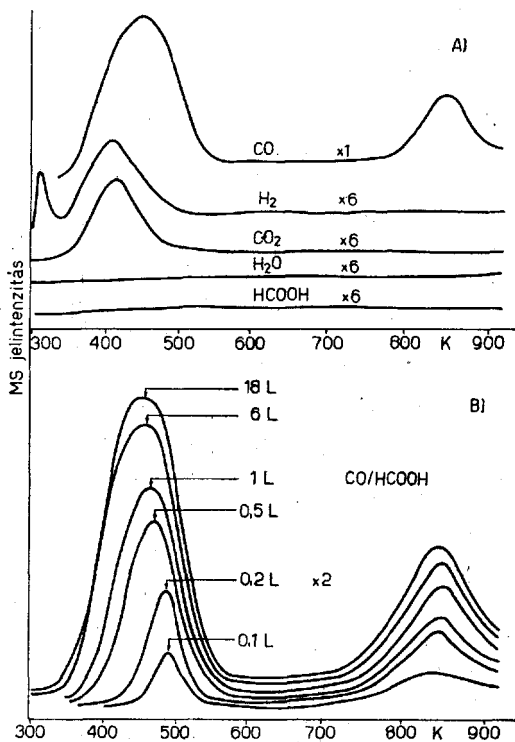
Megjegyezzük, hogy a mi körülményeink között, a CO-adszorpció után, ez a magasabb hőmérsékletű CO deszorpció csúcs nem állt elő.

3. Elektron-energiavesztési vizsgálatok

Az adszorbeált HCOOH energiavesztési spektrumának felvétele előtt a rugalmas visszaszórás mértékét határoztuk meg, a tiszta Rh-lemezen, 20 – 110 eV tartományban. Amint azt az 5A. ábrán láthatjuk, a rugalmasan visszaverődött elektronok maximuma valamivel 70 eV alatt áll elő.

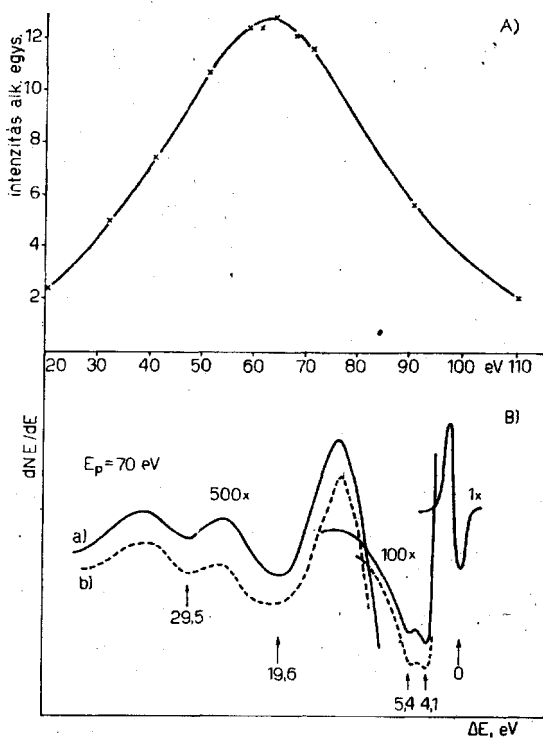
Az 5B. ábra a tiszta Rh-lemez veszteségi spektrumát mutatja. A tiszta felületre jellemző energiavesztéseket $4,1$; $5,4$; $19,6$ és $29,5 \text{ eV}$ -nál mértük. Ezek a veszteségek gyakorlatilag nem változtak a gerjesztő elektronok energiájával. Meg kell jegyeznünk, hogy a gondosan megtisztított Rh-lemezen (tisztítás argonionokkal, majd ezt követő termikus kezelés 800 K -en) nem találtunk veszteségi csúcsokat $7,9$ – $8,6 \text{ eV}$ között, amelyeket a korábbi munkákban közöltek^{28–30}. Ugyanakkor megfigyeltük, hogy amikor felület oxigénnel vagy nitrogénnel szennyeződött, intenzív veszteségi csúcsokat kaptunk $7,3$ – $9,5 \text{ eV}$ között²⁷.

A részletes elektron-energiavesztési kísérleteinket 70 eV primér elektronenergia alkalmazásá-



4. ábra

A) Termikus deszorpciós spektrumok a HCOOH-adszorpció után (60 L). A görbéket nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal. B) A CO termikus deszorpciós spektrumai a HCOOH-adszorpció után



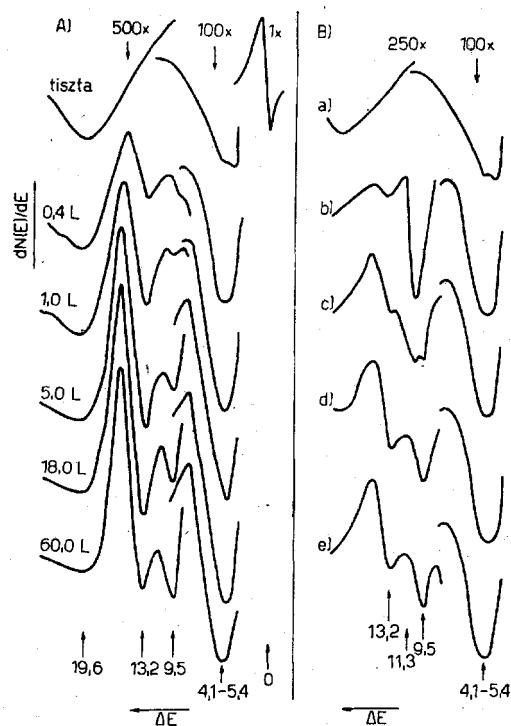
5. ábra

A) A tiszta Rh-felületről az elasztikusan visszazórt elektronok intenzitásának változása a primer energiával. B) A tiszta Rh-felület elektron-energiavesztési spektrumai argon bombázás és termikus kezelés után. (a) 1270 K, (b) 800 K. Az utóbbi esetben az Auger spektrum nem mutatott borszennyeződést

val végeztük. Méréseinkben $0,2 \mu\text{A}$ elektronáramot és $0,1 \text{ eV}$ modulációs feszültséget használtunk.

Tiszta Rh-felületen, 300 K-en, a HCOOH-adszorpció hatására a rugalmas visszazórási mértéke megnőtt, és módosult a Rh-ra jellemző $4,1\text{--}5,4 \text{ eV}$ -nál levő széles csúcs alakja is; $4,6 \text{ eV}$ -nál intenzitásnövekedést figyeltünk meg. A tiszta ródium $19,6$ és $29,5 \text{ eV}$ -nál levő veszteségeinek intenzitása a HCOOH-expozíció hatására csökkent. A HCOOH adszorpciója új veszteségi csúcsot $13,2$ és $9,5\text{--}9,9 \text{ eV}$ -nál adott (6. ábra). Ezeknek a csúcsoknak az intenzitása az expozíció növelésével nőtt. Amikor a spektrumokat röviddel az expozíció után (~ 1 perc) vettük fel, intenzív csúcsot regisztráltunk $11,3 \text{ eV}$ -nál, és egy kis intenzitású csúcs jelentkezett $13,2 \text{ eV}$ -nál. Az idő növekedésével a $11,3 \text{ eV}$ -os csúcs intenzitása rohamosan csökkent, miközben a $13,2 \text{ eV}$ -os csúcs nagysága nőtt és egy új csúcs fejlődött ki $9,3\text{--}9,9 \text{ eV}$ -nál. A $11,3 \text{ eV}$ -os csúcs $5\text{--}8$ perc után teljesen eltűnt.

A 7. ábrán azokat az elektron energiavesztési spektrumokat mutatjuk be, amelyeket akkor kaptunk, amikor a 60 L HCOOH-val exponált mintát különböző hőmérsékletre fűtöttük. Amint az ábrán látható, az adszorpció által előidézett új csúcsok intenzitása a hőmérséklettel különböző módon változott. A $13,2 \text{ eV}$ -os csúcs intenzitása 350 K -től rohamosan csökkent és 445 K felett teljesen eltűnt. Ezzel ellentétben a $9,5 \text{ eV}$ -os csúcs intenzitása $\sim 600 \text{ K}$ -ig növekedett és csak e fölött csökkent. A tiszta felületnek megfelelő spektrumot csak 1168 K -es termikus kezelés után kaptunk.



6. ábra

A) Rh-lemez elektron-energiavesztési spektrumai a HCOOH expozíció függvényében 300 K-en. B) Rh-lemez elektron-energiavesztési spektrumai 30 L HCOOH-adszorpció után, az idő függvényében; (b) 0,5 perc, (c) 4 perc, (d) 8 perc, (e) 11 perc. (a) A tiszta felület veszteségi spektrumai a HCOOH-adszorpció előtt

2. táblázat

A különböző adszorbeátumokkal borított Rh-felület elektron energiavesztései

Abszorbeátum	Elektron energiavesztések (eV)							
	4,1	5,4					19,6	29,5
Tiszta fém								
HCOOH 95 K			8,2		11,3		14,2–14,8	
HCOOH 300 K				9,5		13,2		
CO 300 K						13,2		
O ₂ 300 K				9,5				
CO ₂ 95 K							14,2	
CO ₂ 300 K				9,5		13,2		
H ₂ O 95 K (több rétegnél)			8,6				14,4	

A 2. táblázatban az általunk észlelt, tiszta felületre jellemző veszteségi csúcsokat és a HCOOH-adszorpció okozta új csúcsokat foglaltuk össze.

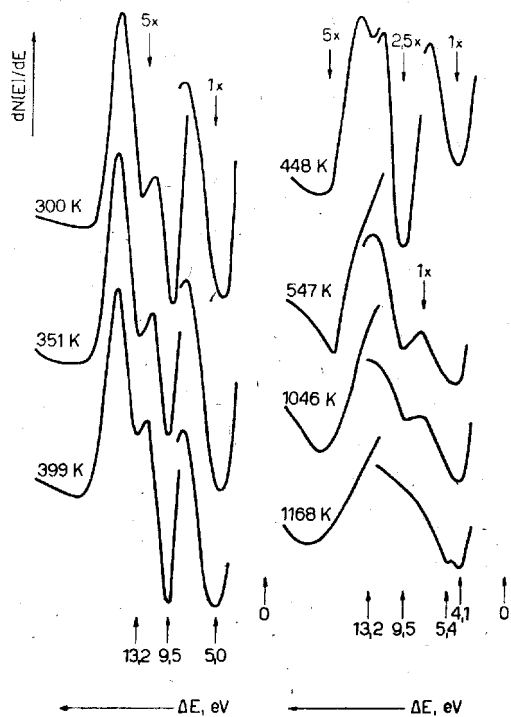
A HCOOH adszorpciója 95 K-en

1. Termikus deszorpció vizsgálatok

A 8. ábrán a 95 K-en adszorbeált HCOOH termikus deszorpció spektrumát mutatjuk be. HCOOH-deszorpciót 0,6 L expozícióig nem, vagy alig észleltünk. Az expozíció további növelésével HCOOH-deszorpciót mutattunk ki, melynek csúcsmaximuma 172 K-nél volt. Ennek a csúcsnak a

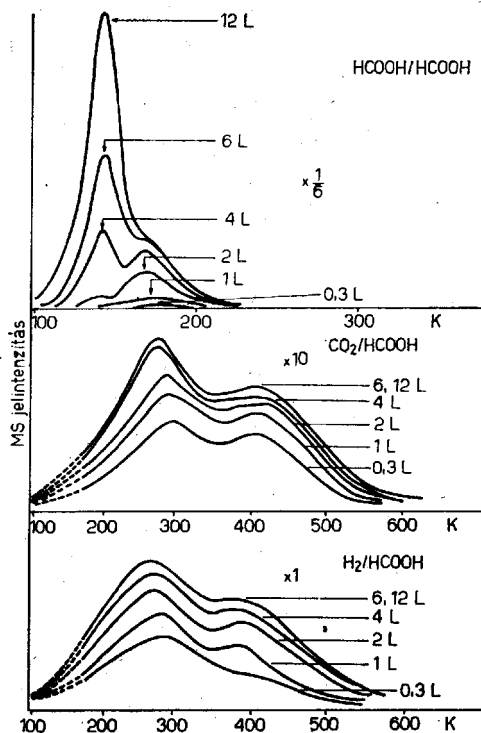
nagysága 6 L-ig növekedett. 1 L HCOOH-expozíció fölött egy alacsonyabb hőmérsékletű deszorpció csúcs is kifejlődött, melyet az expozíció növelésével telíteni nem tudtunk. Ennek a deszorpció formának a csúcsmaximumát 153 K-nél találtuk.

Nagy figyelmet fordítottunk a H₂O-képződés kimutatására. A 18-as tömegszámnál észlelt csúcsok hőmérsékletei ugyanazok voltak, mint amelyeket a 46-os tömegszámnál találtunk. A deszorpció csúcsok alatti területek aránya (18 és 46-os tömegszámnál) valamennyi expozíciónál jó egyezést mutatott a HCOOH tömegspektrometriás analízisekor talált aránnyal (1.12). Ebből az egye-



7. ábra

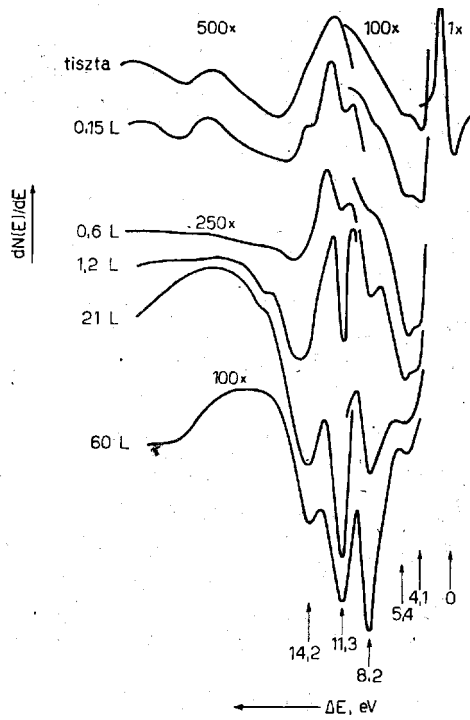
Elektron-energiavesztési spektrumok, miután a 60 L HCOOH-val exponált felületet különböző hőmérsékletre fűtöttük. Fűtési sebesség $\sim 13 \text{ K s}^{-1}$



8. ábra

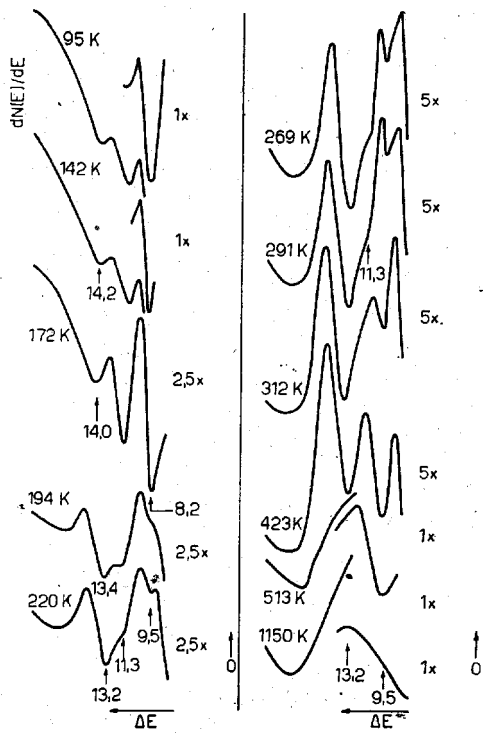
Termikus deszorpció spektrumok 60 L HCOOH-expozíció után. $T_{\text{adsz}} = 95 \text{ K}$. A görbék nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

zésből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy H_2O a $HCOOH$ adszorpciója, illetve deszorpciója alatt 200 K-ig nem képződött és a talált H_2O a $HCOOH$ fragmentációjának az eredménye.



9. ábra

A Rh-lemez elektron-energiavesztési spektrumai a $HCOOH$ -expozíció függvényében, 95 K-en



10. ábra

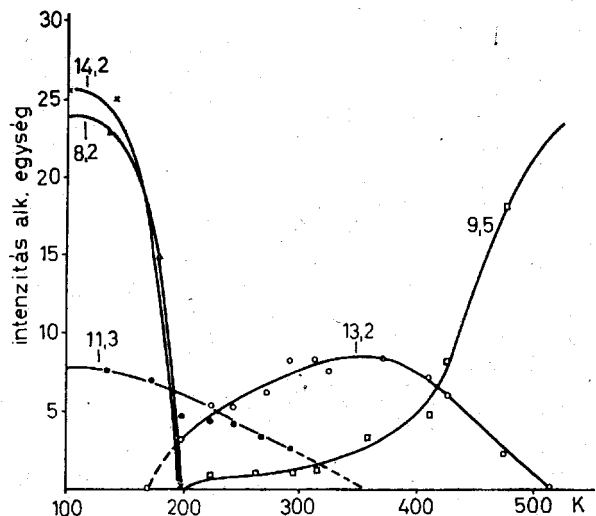
Elektron-energiavesztési spektrumok, miután a 95 K-en 60 L $HCOOH$ -val exponált felületet különböző hőmérsékletre fűtöttük

H_2O -képződést 200 K fölött találtunk; a T_p 290–305 K volt. A H_2 és CO_2 azonos hőmérsékleten, 275–295 K között deszorbeálódott. Figyelembe véve a tömegspektrométerünk érzékenységét és a gázok elszívássebességében mutakozó különbségeket, a H_2/CO_2 arányra 8,3, a H_2/H_2O arányra 3,3 értéket kaptunk. Jelentős mértékű CO deszorpciót mutattunk ki 350 K fölött; csúcsmaximuma 457–500 K és 830 K-en állt elő. A deszorbeálódott CO mennyisége azonos volt azzal, amelyet a 300 K-es $HCOOH$ -adszorpció után kaptunk. A CO/H_2O arányra 4,5; a CO/CO_2 arányra 10,9 értéket határoztunk meg.

Megjegyezzük, hogy minimális mennyiségű deszorpciót észleltünk a 16-os tömegszámú (CH_4) is, 350–400 K között. Ennek a mennyiségét azonban még nagyobb $HCOOH$ -expozícióval sem sikerült megnövelni.

2. Elektron-energiavesztési vizsgálatok

Tiszta felületen, 95 K-en a $HCOOH$ adszorpciója más EL spektrumot eredményezett, mint 300 K-en. Nagyon kis expozíciónál (0,15–0,5 L) új veszteség jelentkezett 11,3 eV-nál. Az expozíció növelésével ennek intenzitása növekedett, ugyanakkor 14,2–14,8 és 8,2 eV-nál további új csúcsok fejlődtek ki (9. ábra). A 8,2 és a 14,2–14,8 eV-os csúcsok intenzitása a hőmérséklet emelésével rohamosan csökkent és teljesen 200 K körül tűnt el. A 11,3 eV-os csúcs fokozatosan csökkent és teljesen 300 K körül tűnt el (10. ábra). Ennek a csúcsnak az intenzitása (hasonlóan, mint a 300 K-es adszorpció után) nagyon érzékenyen függött a kísérleti körülményektől. Amikor a 95 K-en végzett $HCOOH$ -adszorpció után a felületet azonnal a kiválasztott hőmérsékletre fűtöttük, és ott a mintát csak 30–60 s-ig tartottuk, a 11,3 eV-os csúcsot még 330 K-re történő melegítés után is ki tudtuk mutatni. Amikor a termikus kezelés 275–300 K-en 3–10 percig tartott, ezt a veszteséget már nem észleltük.



11. ábra

95 K-en a $HCOOH$ -adszorpció által előidézett csúcsok intenzitásának változása a termikus kezelés hatására

Új veszteség-13,2 eV-nál—190 K körül jelent meg először. Ennek a csúcsonak az intenzitása 300 K-ig nőtt, ezután 380 K-ig gyakorlatilag nem változott, e hőmérséklet fölött csökkent és csak 513 K-en tűnt el. Egy másik új csúcsonak a megjelenését -9,5 eV-nál —200 K-tól figyeltük meg. A csúcson intenzitása a hőmérséklet emelésével 640 K-ig nőtt, ezután csökkent és teljesen csak 1150 K körül tűnt el. Ezeket a változásokat a 11. ábrán mutatjuk be, ahol a veszteségek intenzitásait ábrázoltuk a termikus kezelés függvényében.

A kísérleti eredmények értékelése

Elektron-energiavesztési vizsgálatok

Mielőtt a HCOOH adszorpciója okozta veszteségi spektrumokat értékelnénk, röviden foglalkoznunk kell a tiszta ródium EEL spektrumával.

A Rh-felület elektron-energiavesztéseit elsőként Lynch és Swan²⁸ határozta meg. Kísérleteikben intenzív veszteségi csúcsot találtak 7,9 eV-nál, melynek félértékszélessége ~ 3 eV. Valamivel szélesebb csúcsot azonosítottak 24,6 eV-nál, Véleményünk szerint a 7,9 eV-os csúcs felületi plazmonvesztéshez, míg a 24,6 eV-os csúcs térfogati plazmonhoz tartozik. Pierce és Spicer²⁹ ultravákuum körülmények között végzett optikai mérések alapján feltételezte, hogy a 7,9 eV-os csúcs mind felületi, mind térfogati plazmon komponenset tartalmaz, amelyhez még egy sávon belüli elektronátmenet is hozzájárul. Staib és Ulmer³⁰ a Rh-Jemez energiavesztési spektrumát $1-5 \times 10^{-6}$ Pa nyomáson vizsgálta. A primer elektronok beesési szöge 45° , az energiája 200–800 eV volt. A mintát termikusan tisztították 1423 K-en és ennek alapján a felületet tisztának nyilvánították. Veszteségi csúcsokat 8,6; (16); 26 és 35 eV-nál találtak.

A Rh-felület energiavesztéseit optikai módszerrel is vizsgálták^{29, 31-34}. A legtöbb esetben Rh-filmet alkalmaztak, amelyet elektronütkezés által előidézett párolgatással hoztak létre. Veszteségeket találtak 7,9–8,1^{29, 31, 32}, 8,7–9^{29, 31, 32}, 34 és 32,5–33 eV-nál^{31, 34}.

A mi esetünkben a gondosan megtisztított Rh-lemez 4,1; 5,4; 19,6 és 29,5 eV-nál mutatott veszteségi csúcsot. A csúcsok helyzete 40–100 eV között nem változott a primer elektronenergiával. Az alapvető különbség az általunk és a fent említett szerzők által meghatározott veszteségi spektrumok között az, hogy mi nem észleltünk veszteséget 8,6–8,8 és 7,9 eV-nál. Megjegyezzük, hogy a tiszta Pt(110)- és a Cu(111)-felületen ugyanazokat a veszteségeket találtuk²³, mint amelyeket

korábban mások azonos körülmények között kaptak.

Az eltérések okának tárgyalásánál figyelembe kell venni, hogy az EEL spektrumok különbözők lehetnek attól függően, hogy felvételük milyen módszerrel történt. Ezenkívül még ugyanaz a módszer is eltérő eredményeket hozhat, ha a veszteségi csúcsokat, azaz a rugalmasan és rugalmatlanul visszaszórt elektronok energiáit, $dN(E)/dE$ vagy $N(E)$ formában rögzítjük.

A $dN(E)/dE$ formában felvett spektrumokon a veszteségi értékeket a rugalmasan visszaszórt elektronok és a veszteséggel visszaverődött elektronok közötti eV-ban kifejezett különbséggel, azaz a csúcsmaximumok közötti távolsággal adjuk meg. Az $N(E)$ formában felvett spektrumokon viszont a csúcsmaximumok közötti távolságot tekintjük veszteségi értéknek.

Mindezek ellenére azt a tényt, hogy mi nem észleltünk veszteséget 8,6 és 7,9 eV-nál, nem lehet annak tulajdonítani, hogy spektrumainkat $dN(E)/dE$ formában vettük fel, amely nagyobb érzékenységet biztosít a kis intenzitású csúcsok kimutatására. Sokkal valószínűbb, hogy az eltérések oka a vizsgált minták különböző tisztaságában rejlik. Hangsúlyoznunk kell, hogy méréseinket ultravákuum körülmények között végeztük — a nyomás kisebb volt, mint 5×10^{-8} Pa — ezenkívül nagy figyelmet fordítottunk a minta tisztaságára is. A Rh-felület tisztaságát méréseink előtt minden esetben Auger-spektroszkópiával ellenőriztük.

Ezzel ellentétben a korábbi vizsgálatok többségében:

1. az alacsony nyomás nagyobb volt, mint esetünkben,
2. a mintákat csak termikus kezeléssel tisztították, amely gyakorlatunk szerint nem elégséges valamennyi szennyező elem eltávolítására,
3. a minták tisztaságát nem ellenőrizték Auger-spektroszkópiával, még ott sem, ahol ultravákuum körülményeket biztosítottak²⁹.

Ezek alapján úgy véljük, hogy a korábbi vizsgálatokban a Rh-minták nem voltak elég tiszták, és a 8,6 illetve 7,9 eV-nál fellépő veszteségeket szennyeződések okozták.

Az egyik szennyező elem a nitrogén lehet. Közelmúltban a HNCO adszorpciójának tanulmányozásakor megfigyeltük, hogy az NCO-csoport diszociációjából származó nitrogént nem lehetett teljesen eltávolítani a Rh-lemezről még akkor sem, ha mintát 1300 K-en tartottuk²⁷. Ezt a viselkedést a Rh felületi bór-szennyeződésének tulajdonítottuk. Megállapítottuk, hogy a minta fűtésekor a bór a tömbből a felületre diffundált és az adszorbeált nitrogénnel 7,3 eV-nál egy intenzív veszteségi csúcsot adott. A nitrogénnel 7,3 eV-nál egy intenzív veszteségi csúcsot adott. A nitrogént a felületről csak argonion bombázással tudtuk eltávolítani és ezzel egyidőben a 7,3 eV-os csúcs is eltűnt. Ez a viselkedés összhangban van azzal, hogy a B—N egy rendkívül stabilis képződmény. Megemlítjük, hogy a bór stabilizáló hatását már a

²⁸ M. J. Lynch, J. B. Swan: J. Phys., 21. 811. 1968.

²⁹ D. T. Pierce, W. E. Spicer: Phys. Status Solidi B, 60. 689. 1973.

³⁰ P. Staib, K. Ulmer: Z. Phys., 219. 381. 1969.

³¹ J. T. Cox, G. Hass, W. R. Hunter: J. Opt. Soc. Amer., 61. 360. 1971.

³² S. Seignac, S. Robin: C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser. B, 271. 919. 1970.

³³ J. H. Weaver: Phys. Rev. B, 11. 1416. 1975.

³⁴ J. H. Weaver, C. G. Olson, D. W. Lynch: Phys. Rev. B, 15. 4155. 1977.

Rh-NH₃ kölcsönhatásának vizsgálatakor is megállapították.

A másik lehetséges szennyeződés az oxigén. Ismeretes, hogy az adszorbeált oxigén a felület alatti rétegekbe diffundálhat, amelyet már Auger-spektroszkópiával nem lehet kimutatni. Méréseink szerint az adszorbeált oxigén a bőrt tartalmazó Rh-mintán intenzív veszteséget okozott 9,5–9,9 eV-nál. Erről a felületről az oxigént csak 1300 K-en hosszú ideig tartó termikus kezeléssel lehetett eltávolítani²⁷.

A Rh-felületen adszorbeált HCOOH energiavesztési spektruma

A HCOOH adszorpcióját fémfelületeken elektron-energiavesztési spektroszkópiával az elektronátmenetek tartományában még nem vizsgálták.

A HCOOH adszorpciója 95 és 300 K-en alapvetően különböző spektrumot eredményezett. Alacsony hőmérsékleten 14,2–14,8; 11,3 és 8,2 eV-nál észleltünk új csúcsokat, magasabb hőmérsékleten viszont 13,2 és 9,5 eV-nál rögzítettünk veszteségeket. Ezek az eredmények jelzik, hogy az adszorpció hőmérsékletétől függően teljesen különböző felületi formák képződnek.

Első közelítésben feltételezhetjük, hogy alacsony hőmérsékleten a HCOOH molekulárisan, illetve részben disszociatív adszorbeálódik, magasabb hőmérsékleten viszont bomlik, és a bomlásból származó adszorbeátumok adják a mért veszteségeket.

Abból a célból, hogy az adszorbeált HCOOH veszteségi spektrumát értelmezni tudjuk, szükséges a HCOOH bomlásából származó adszorbeált formák veszteségi spektrumainak ismerete. Ezeknek az eredményeknek a részletes ismertetése egy külön közleményünk tárgya²⁷, itt csak a főbb eredményekre hivatkozunk, amelyeket a 2. táblázatban mutatunk be.

A CO adszorpciója egy nagyon intenzív veszteséget adott 13,2 eV-nál, amely nagyon jó egyezést mutat azzal, amit más fémfelületen találtak a CO adszorpciójakor^{23, 35, 36}. Ez az egyezés azt jelzi, hogy az észlelt veszteség az adszorbeált CO molekulán belüli töltésátmenettel kapcsolatos, amelyet a fém minősége alig befolyásol. Ezt figyelembe véve, a HCOOH-adszorpció után megjelenő 13,2 eV-os csúcsot — kétség kívül — az adszorbeált rétegben lezajló reakcióban képződött CO-hoz rendelhetjük.

A 13,2 eV-os csúcs megjelenését a Rh-felület és CO₂ kölcsönhatásakor is észleltük 300 K-en. Ugyanekkor egy kevésbé intenzív veszteség is megjelent 9,5–9,9 eV-nál. Ez utóbbi veszteséget az O₂ adszorpciójakor is kimutattuk ezen a felületen. Ebből a megfigyelésből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a CO₂ egy része disszociál a Rh-felületen és adszorbeált CO és oxigén képződik. Ezek az eredmények összhangban vannak azokkal,

³⁵ F. P. Netzer, J. A. D. Mathew: Surf. Sci., 51. 352. 1975.

³⁶ D. Menzel, R. Hesse, P. Staib: Appl. Phys. (Germany) 18. 227. 1979.

amelyeket nagy felbontóképességű veszteségi spektroszkópiával (a rezgési tartományban) nyertek a Rh(111) felületen^{37, 38}.

Mivel a CO₂ adszorpciójakor, 300 K-en, adszorbeált CO₂-re mutató csúcsot nem találtunk, a CO₂ adszorpcióját 95 K-en is tanulmányoztuk. Alacsony hőmérsékleten nagyon kis intenzitású csúcsot kaptunk 14,2 eV-nál, amely a felfűtés során 230 K körül teljesen eltűnt, jelezvén, hogy a CO₂ nagyon gyengén kötődik a Rh felületéhez.

A H₂O adszorpciójakor, 95 K-en, 14,4 eV-nál találtunk veszteséget. Amikor a többszörös kondenzált réteg is kialakult, intenzív veszteség jelentkezett 8,6 eV-nál is.

Figyelembe véve a termikus deszorpciós vizsgálataink eredményeit (lásd később) és a CO₂ és a H₂O adszorpciójakor észlelt veszteségi csúcsokat, amelyeket csak lényegesen nagyobb expozícióknál tudtunk kimutatni, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy 95 K-en a HCOOH adszorpciójakor regisztrált csúcsok adszorbeált HCOOH-hoz tartoznak. A bomlástermékek nem, vagy csak nagyon kis mértékben járulnak hozzá ezeknek a csúcsoknak a kialakításához.

A HCOOH adszorpciójakor rögzített csúcsok viselkedéséből azt a további következtetést vonhatjuk le, hogy a 8,2 eV-os csúcs a molekulárisan kötött HCOOH-hoz, míg a 11,3 eV-os veszteség formiátióhoz tartozik. A következő megfigyelések támogatják ezt a javaslatunkat.

A gőzfázisú HCOOH energiavesztési spektrumát a közelmúltban Ari és Hasted vizsgálta³⁹. A legintenzívebb csúcsot 7–12 eV tartományban 8,36 eV-nál találták. A HCOOH ultraibolya abszorpciós spektruma 159 mμ-nál (7,8 eV) mutatott intenzív abszorpciós sávot⁴⁰. Ezt a sávot az első π-π* átmenethez rendelték. Az elnyelési sáv összetett folyamatok eredménye, amely a C=O csoporton belüli átmenetből és az elektron donor OH-csoportról az elektron akceptor C=O csoportra történő töltésátmenetből tevődik össze.

A 11,3 eV-os csúcs eredetének tisztázása érdekében megvizsgáltuk a HCOOH adszorpcióját Cu(111)-felületen EEL spektroszkópiával⁴¹. Ismeretes, hogy a HCOOH disszociatív adszorbeálódik a Cu-felületen, és a formiátió 400 K-ig stabilis. Méréseink szerint a HCOOH adszorpciójakor 11,3 eV-nál intenzív veszteség állt elő. Nagyon valószínű, hogy ez a csúcs a formiátióhoz tartozik, mivel a CO és a CO₂ ezen a felületen 300 K-en nem adszorbeálódik^{43–47}.

³⁷ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surf. Sci., 91. 514. 1980.

³⁸ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surf. Sci., 88. L13. 1979.

³⁹ T. Ari, J. B. Hasted: Chem. Phys. Lett., 86. 153. 1982.

⁴⁰ S. Nagakura, K. Kaya, H. Tsubomura: J. Mol. Spectrosc., 13. 1. 1964.

⁴¹ F. Solymosi, J. Kiss: még nem közölt eredmények.

⁴² S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker: J. Chem. Phys., 50. 1846. 1969.

⁴³ F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci., 104. 181. 1981.

⁴⁴ F. Solymosi, J. Kiss: Surf. Sci., 108. 368. 1981.

⁴⁵ H. Papp, J. Pritchard: Surf. Sci., 53. 371. 1975.

⁴⁶ J. Kessler, F. Thieme: Surf. Sci., 67. 405. 1977.

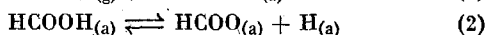
⁴⁷ J. E. Wachs, R. J. Madix: J. Catal., 53. 208. 1978.

A 14,2–14,8 eV-os csúcsok eredete még nem tisztázott. Mivel ennek a csúcsnak az intenzitása a HCOOH-expozícióval növekszik és felfűtéskor a 8,2 eV-os csúccsal párhuzamosan változik (10., 11. ábra), feltételezhetjük, hogy ez a veszteség is a molekulárisan adszorbeált HCOOH-hoz tartozik.

Ezt a nézetünket támasztja alá Peyerimhoff és Buenker⁴² elméleti megállapítása, miszerint a HCOOH és HCOO elektronspektrumaik közül az azonosak, a HCOOH és a HCOO-ban az első hat gerjesztett állapot megegyezik, de a $3^3,1B/3^3,1B_1$ átmenet (3,5 eV-tal) magasabban van, mint a formiátionban.

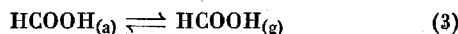
A HCOOH és a Rh-felület kölcsönhatása

95 K-en a HCOOH adszorpciót követő termikus deszorpció spektrumok azt jelzik, hogy a HCOOH erősen kötődik a felülethez és 0,6 L expozíció alatt disszociál.

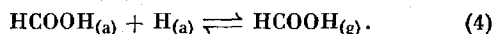


(A 2-es folyamat lejátszódását a 11,3 eV-os csúcs megjelenése is jelzi.)

Nagyobb expozíciók után 172 K-en jelent meg a HCOOH deszorpció csúcsa, ugyanekkor alakult ki az EEL spektrumon a 8,2 és 14,2–14,8 eV-os csúcsok is, amelyeket a gyengén kötött HCOOH-hoz rendeltünk. A 153 K-nél kifejlődött deszorpció csúcs, melyet az expozíció növelésével nem tudunk telíteni, a kondenzált HCOOH forma kialakulását jelzi. A gyengén kötött HCOOH deszorpciója



200 K-en teljes. Ezen a hőmérsékleten már a 14,2 és a 8,2 eV-os csúcsokat nem észleltük. Feltételezhetjük, hogy az alábbi folyamat, ha kisebb mértékben is, de hozzájárul a HCOOH deszorpcióhoz



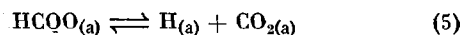
A formiátion bomlása 200 K körül kezdődik. A reakció meglehetősen komplex, magasabb hőmérsékleteken mellékreakciókkal is számolnunk kell (pl. CO₂ disszociációval), és így a bomlást nem lehet egyszerűen egy vagy két egyszerű egyenlettel leírni. 200–300 K között H₂, H₂O és CO₂ képződést figyeltünk meg. A H₂- és a CO₂-deszorpció hőmérséklete gyakorlatilag megegyezett a H₂- és CO₂-adszorpció után meghatározott deszorpció hőmérsékletekkel²⁷. Ebből a megfigyelésből azt vonhatjuk le, hogy a formiátion bomlásának aktíválási energiája nem lehet nagyobb, mint a H₂- és CO₂-deszorpció aktíválási energiája (1. táblázat). Valószínűleg ugyanez érvényes a H₂O képződésére is ebben a hőmérséklettartományban.

A formiátion bomlásával egyidőben fokozatosan csökkent a 11,3 eV-os csúcs és megjelent a 13,2 eV-os veszteség. Ez azt jelzi, hogy a bomlás során kemisorbeált CO is képződik, amelynek deszorpciója csak 400 K fölött indul meg. Mivel a CO-adszorpció csúcshőmérséklete és aktíválási

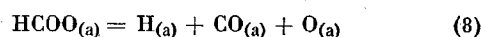
energiája megegyezik a CO-adszorpciót követő deszorpció megfelelő kinetikai paramétereivel, feltételezhetjük, hogy a gázfázisú CO-képződés lassúbb lépése a deszorpció folyamat.

Az adszorbeált CO-hoz tartozó 13,2 eV-os csúcs megjelenésével egyidőben a 9,5 eV-os csúcsot is kimutattuk; ennek intenzitása a hőmérséklet emelésével fokozatosan nőtt (10., 11. ábra). Ez a veszteségi csúcs kétség kívül a kemisorbeált oxigénhez tartozik (2. táblázat).

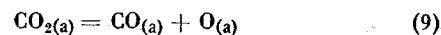
Ennek megfelelően a formiát bomlásakor következő folyamatokkal számolhatunk:



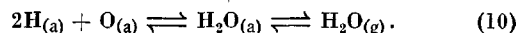
Ezeket kívül még a



reakció is végbemegy a Rh-felületen 200–300 K között, hasonlóan, mint a Fe- és W-felületeken^{48, 49}. Feltételezzük, hogy a CO₂ disszociációja, amelyet a hordozóra felvitt Rh-on¹⁻⁴ az adszorbeált hidrogén elősegít, ebben az esetben is lejátszódik.



és ez a folyamat szintén hozzájárul a kemisorbeált CO és O képződéséhez. Nagyon valószínű, hogy a H₂O-képződés az adszorbeált hidrogén és oxigén közötti reakció eredménye



A termikus deszorpció spektrumok azonban azt jelzik, hogy a felületi formiátion bomlása 200–300 K között nem teljes, mivel H₂- és CO₂-képződést magasabb hőmérsékleten is találtunk, T_{max} = 400 K. Tekintettel arra, hogy Rh-felületről a H₂ és CO₂ adszorpciója után ebben a hőmérséklettartományban nem észleltünk CO₂-deszorpciót, feltételezzük, hogy a HCOOH adszorpciója után ezen a hőmérsékleten fellépő H₂- és CO₂-képződés sebességhatározó lépése a felületi reakció, azaz egy stabilisabb formiátion bomlása. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy kis intenzitással a 11,3 eV-os csúcsot akkor is ki tudtuk mutatni, amikor a mintát 300–330 K-en 1–4 percig tartottuk (6. ábra).

Ebben a hőmérséklettartományban a formiátion főként H₂ és CO₂ irányában bomlik (5–7 egyenlet), mivel 300 K fölött nem észleltük a 13,2 eV-os csúcs növekedését. Megjegyezzük, hogy a CO deszorpciója 400 K alatt elhanyagolható. A 9,5 eV-os csúcs növekedése látszólag azt jelzi, hogy ezen a hőmérsékleten a (8)-as reakció is végbemegy. Az O₂ és a Rh-felület közötti kölcsönhatás részletesebb vizsgálatából kitűnt, hogy ennek a csúcsnak az intenzitását jelentősen befolyásolja a fém és az oxigén közötti reakció. Az oxigén bedifundálhat a felületi rétegbe és Rh-oxid, vagy bór-oxid képződhet, következésképpen nem lehet az

⁴⁸ J. B. Benzinger, R. Madix: J. Catal., 65. 49. 1980.

⁴⁹ J. B. Benzinger, E. I. Ko, R. J. Madix: J. Catal., 58. 149. 1979.

észlelt változásokat közvetlenül az adszorbeált oxigén koncentrációjához rendelni²⁷.

Számításaink szerint a magasabb hőmérsékleten kimutatott formiátió koncentrációja meglehetősen kicsi, és izoterm körülmények között, 300 K fölött, ez a formiátió is gyorsan elbomlik. Ezt jól szemlélteti az a kísérletünk, amikor a 300 vagy a 95 K-en HCOOH-val exponált mintát 4 percnél tovább 300–330 K-en tartottuk. A 11,3 eV-os csúcs eltűnt és az ezt követő termikus deszorpció során a H₂- és CO₂-mennyisége is jelentősen csökkent.

Figyelembe véve a képződött CO mennyiségét, és ennek viszonyát a magasabb hőmérsékleten képződött H₂- és CO₂-hoz, (amelyek mennyisége még optimális esetben se haladta meg az alacsony hőmérsékleten képződött H₂ és CO mennyiségének a negyedét), az adódott, hogy a felületi formiátió kisebb, mint 10%-a van jelen stabilisabb formában. Ennek koncentrációját még tovább lehet csökkenteni, ha a mintát 4–10 percig 300–330 K-en tartjuk.

Ezek az eredmények kétség kívül azt mutatják, hogy a korábbi nézetekkel ellentétben (lásd a 2-es hivatkozás diszkuszióját) a formiátió instabilis a Rh-felületen s bomlása szobahőmérsékleten gyakorlatilag teljes. Ez a következtetés nemcsak kis nyomáson, hanem hordozott Rh-katalizátoron nagyobb nyomásokon is beigazolódott. A Rh/SiO₂-ra 140 K-en $1,3 \cdot 10^3$ Pa HCOOH-t adszorbeáltattunk. Az infravörös spektrumon intenzív abszorpciós sávok jelentek meg 1595 és 1370 cm⁻¹-nél, jelezvén a HCOOH disszociatív adszorpcióját. Ezek a sávok azonban teljesen eltűntek amikor a mintát 250–290 K-re melegítettük. Megjegyezzük, hogy ezeket a sávokat nem észleltük Rh távollétében magán a tiszta hordozón.

Mindezek az eredmények azt a további nézetünket támasztják alá, hogy a formiátió, amely az Al₂O₃, MgO és TiO₂ hordozóra felvitt Rh-on képződik a HCOOH adszorpciókor, a H₂ + CO₂ felületi reakciója során^{1, 2}, a CO³ és a CO₂^{4, 8} metánképződési reakciójában 325–573 K között, nem a ródiumon, hanem a hordozón helyezkedik el. A Rh-formiát nagy instabilitása alapján nagyon valószínű, hogy a formiátió magán a hordozón képződik oly módon, hogy a hordozón kemisorbeált CO₂ (hidrokarbonát formában) reagál a Rh-on aktivált és a hordozóra vándorolt hidrogénnel. Ez a következtetés összhangban van azzal a megfigyelésünkkel, hogy H₂ és CO₂ együttes adszorpciójakor a tiszta Rh-felületen 100–300 K között a veszteségi spektrumokon nem találtunk adszorbeált HCOOH-ra vagy HCOO-ra utaló jelet²⁷. Megállapítottuk viszont azt, hogy hidrogén jelenlétében a CO₂-disszociáció mértéke megnőtt²⁷.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport

Érkezett: 1984. III. 9.

Közlésre elfogadtuk: 1984. III. 13.

Összefoglalás

A HCOOH és a polikristályos Rh-felület közötti kölcsönhatás természetét különböző spektroszkópiai módszerekkel tanulmányoztuk alacsony és a magas hőmérsékleteken. Munkánk elsődleges célja az volt, hogy a formiátió stabilitását hordozó távollétében, a tiszta ródiumfelületen meghatározzuk. Az elektron-energiavesztési spektrumokon a tiszta Rh-felület jellemző veszteségeit 4,1; 5,4 19,6 és 29,5 eV-nál találtuk. A gondosan megtisztított felületen, ultravákuum körülmények között nem észleltünk veszteségeket 7,9–8,6 eV-nál, melyeket korábban, főként optikai mérésekkel mutattak ki. A HCOOH adszorpciója 95 K-en három új veszteségi csúcshoz vezetett, 8,2; 11,3 és 14,2 eV-nál. A csúcsok intenzitása a hőmérséklet emelésével csökkent, és új csúcsok alakultak ki 9,5 eV-nál (O_(a)) és 13,2 eV-nál (CO_(a)). Az észlelt csúcsok viselkedéséből, illetve az adszorbeált HCOOH bomlástermékeinek deszorpciós sajátosságából azt a következtetést vontuk le, hogy (1) a HCOOH disszociatív adszorbeálódik a Rh-on már ~100 K-en és adszorbeált hidrogén és formiátió képződik, (2) a felületi formiátió bomlása valamivel 200 K alatt kezdődik, a bomlástermékek H₂, CO₂, illetve adszorbeált CO és O, (3) a bomlás 300 K körül teljesen lejátszódik, (4) a bomlástermékek és a Rh-felület között erős kölcsönhatás alakul ki.

Interaction of HCOOH with a rhodium surface, studied by Auger-electron, electron energy loss, and thermal desorption spectroscopy. F. Solymosi and J. Kiss

The interaction of HCOOH with Rh foil has been investigated by various techniques at low and high temperatures with the primary motivation to determine the stability of formate species on unsupported Rh. The electron energy loss spectrum of Rh foil in the electronic range exhibited losses at 4.1, 5.4, 19.6 and 29.5 eV. Adsorption of HCOOH on Rh at 95 K produced new losses at 8.2, 11.3, and 14.2 eV. The intensities of these losses decreased with rise of sample temperature, and new losses developed at 9.5 (O_(a)) and 13.2 eV (CO_(a)). On the basis of the behaviour of the above losses, as well as that of the observed decomposition/desorption products of adsorbed HCOOH, it is concluded that (i) HCOOH is adsorbed dissociatively on Rh even at ~100 K, producing adsorbed H and formate species, (ii) the surface formate starts to decompose slightly below 200 K yielding H₂, CO₂, chemisorbed CO, and O, (iii) the decomposition goes to completion around 300 K, and (iv) the primary products of decomposition of formate species strongly interact with the Rh surface.