

**Doktori (Ph. D.) értekezés**

**Platina lemezen lejátszódó szénhidrogén  
adszorpció vizsgálata  
elektronkilépési munka változás  
és  
Auger elektronspektroszkópia módszerével**

**Írta: Hlavathy Zoltán**

**a Veszprémi Egyetem Anyagszerkezeti és Környezeti Kutatások (KK)  
programja, Spektroszkópiai és elválasztási módszerek az  
anyagtudományban (KK1) alprogramjához tartozóan.**

**Témavezető: dr. Tétényi Pál, az MTA rendes tagja.**

**Készült az MTA KK Izotóp és Felületkémiai Intézetében,  
Budapesten.**

**Veszprémi Egyetem**

**2001**

**Platina lemezen lejátszódó szénhidrogén adszorpció vizsgálata  
elektronkilépési munka változás és  
Auger elektronspektroszkópia módszerével**

**Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében**

**a Veszprémi Egyetem Anyagszerkezeti és Környezeti Kutatások (KK) programja,  
Spektroszkópiai és elválasztási módszerek az anyagtudományban (KK1)  
alprogramjához tartozóan.**

**Írta:**

**Hlavathy Zoltán**

**A jelölt a doktori szigorlaton ..... % -ot ért el,**

**Veszprém, Keszthely .....**

**a Szigorlati Bizottság elnöke**

**Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)**

**Els\_ bíráló (Dr. ....) igen /nem**

**(aláírás)**

**Második bíráló (Dr. ....) igen /nem**

**(aláírás)**

**(Esetleg harmadik bíráló (Dr. ....) igen /nem**

**(aláírás)**

**A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el**

**Veszprém/Keszthely, .....**

**a Bírálóbizottság elnöke**

**A doktori (PhD) oklevél min\_ sítése.....**

**Az EDT elnöke**

**Ezúton szeretnék köszönetet mondani Tétényi Pál akadémikusnak eddigi pályafutásom során nyújtott sokoldalú segítségéért.**

**Köszönöm Paál Zoltán professzornak a témaválasztásban és a munka anyagi alapjainak megteremtésében nyújtott segítséget, valamint az értékes konzultációkat.**

**Köszönöm dr. Menyhárd Miklósnak az Auger elektronspektroszkópiával kapcsolatos segítségét.**

**Köszönöm dr. Kovács Imrének a felületi tudományokkal kapcsolatos értékes konzultációkat.**

**Köszönöm összes többi munkatársamnak, hogy segítettek megoldani a mindennapok során felmerül\_ kisebb és nagyobb problémákat.**

Bevezetés .....	2
<b>I. IRODALMI RÉSZ.....</b>	<b>4</b>
1. A szénhidrogének és a platinafelület kölcsönhatása .....	4
2. Az elektronkilépési munka változása szénhidrogén adszorpció során.....	15
3. A munka f <sub>0</sub> célkitűzései .....	19
<b>II. KÍSÉRLETI RÉSZ .....</b>	<b>22</b>
1. Az alkalmazott mérési módszerek .....	22
1.1. Az elektronkilépési munka változásának mérése .....	22
1.2. Az Auger elektronspektrumok (AES) felvétele .....	23
1.3. A tömegspektrometriás analízis .....	25
2. A kísérletek leírása .....	25
2.1. Berendezés.....	25
2.2. A minta előkezelése és tisztítása .....	27
2.3. A kísérleti eljárás.....	28
3. Kísérleti eredmények .....	30
3.1. Elő-kísérletek .....	30
3.2. A $\Delta_{\text{H}}$ - AES mérések .....	33
3.3. Az adszorpció kezdeti szakaszának vizsgálata .....	38
3.4. A hidrogén hatása az adszorbeált rétegre.....	40
3.5. Kémiai átalakulások a szénhidrogének adszorpciója során.....	43
4. A fejezetben bemutatott f <sub>0</sub> eredmények összefoglalása .....	46
<b>III. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ELEMZÉSE .....</b>	<b>49</b>
1. Elemzés és értékelés .....	49
1.1. A $\Delta_{\text{H}}$ és a C/Pt értékek .....	49
1.2. A $\Delta_{\text{H}}$ vs. C/Pt korreláció.....	51
1.3. A hidrogénhatás elemzése.....	54
1.4. Az adszorpció során lejátszódó kémiai átalakulások .....	55
2. Összefoglaló megállapítások.....	57
<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>62</b>
<b>Táblázatok .....</b>	<b>67</b>



Jelen értekezésben a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alifás és C<sub>6</sub> gy\_r\_s szénhidrogének platina lemezen lejátszódó adszorpcióját vizsgáltam elektronkilépési munka változás és Auger elektronspektroszkópai módszerekkel, mely vizsgálatokat kvadupól tömegspektrometriás gázelemzéssel egészítettem ki. Az adszorbeálódó készség a metán < etán, propán < etilén, propilén < ciklohexán < benzol, toluol irányban növekedett. Az AES és a kilépési munka adatok összehasonlítása bizonyította a háromdimenziós felületi depozitumok kialakulását. Hidrogénnel a metán, etán és etilén a felületr\_l részben eltávolítható, a h\_mérséklet növekedésével az eltávolítás mértéke csökken. A gázfázis tömegspektrometriás elemzése alapján hidro-dehidrogénezés, valamint C-C kötés hasadását és képz\_dése állapítható meg. A Pt-lemez a koromnál alacsonyabb h\_mérsékleten katalizálja ezeket a reakciókat.

### **Untersuchung der Kohlenwasserstoffadsorption auf einer Platinplatte mittels Messung der Elektronenaustrittsarbeitsveränderung und Auger Elektronspektroskopie**

Die vorliegende Studie untersucht die Adsorption von C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> aliphatischen und C<sub>6</sub> Ringkohlenwasserstoffen auf einer Platinplatte mittels Messung von Elektronenaustrittsarbeitsveränderung und Auger Elektronenspektroskopie. Diese Messungen wurden mit Gasanalysen durch QMS ergänzt. Die Adsorptionsfähigkeit steigerte sich folgender Reihe: Methan < Äthan und Propan < Äthylen und Propylen < Cyklohexan < Benzol und Toluol. Der Vergleich der AES- und der Austrittsarbeitdaten beweist die Bildung dreidimensionaler Depositen. Die Adspezien von Methan, Äthan und Äthylen konnten mit Wasserstoff teilweise entfernt werden; die entfernte Menge nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Mit der Analyse der Gasphase durch Massenspektrometrie kann Hydrierung bzw.

Dehydrierung sowie Bildung und Spaltung von C-C Verbindungen festgestellt werden. Die Platinplatte katalisiert diese Reaktionen auf tieferer Temperatur als Platinruss.

### **Investigation of Hydrocarbon Adsorption on Platinum Foil by means of Work Function Change Measurements and Auger Electron Spectroscopy**

In this study adsorption of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> aliphatic and C<sub>6</sub> cyclic hydrocarbons was investigated by means of work function change measurements and Auger electron spectroscopy, completed by gas analysis provided by quadrupole mass spectroscopy. Propensity to adsorption increased in the following direction: methane < ethane, propane < ethylene, propylene < cyclohexane < benzene, toluene. Comparison of AES and WFC data proved the formation of three dimensional carbonaceous deposits on the surface. Addition of hydrogen removed part of methane, ethane and ethylene adspecies. Measure of this removal decreased with increasing temperature. Analysing the gas phase by mass spectrometry hydro-dehydrogenation as well as formation and breaking of C-C bonds was observed. Pt foil catalysed these reactions at lower temperature than the Pt black.

## Jelölések

$\Delta$	kilépési munka változása. Mivel a rajzolóprogramokban görög betűkészlet nem állt rendelkezésemre, ezért az ábrákban $\Delta$ -t WFC-vel jelölöm.
AES	Auger elektronspektroszkópia.
AES C/Pt	a 271 eV-os szénecsúcs intenzitása a 237 eV-os platinaecsúcs intenzitásához viszonyítva a differenciális módban felvett AES spektrumon (röviden C/Pt).

## Bevezetés

A kémiai ipar több, mint 90 %-át képviselő katalitikus technológiák és a környezetvédelmi célú katalitikus eljárások széles körében alkalmazott platina talán a legsokoldalúbb fémkatalizátor. Különösen kedvelt katalizátora a különböző szénhidrogén átalakulásoknak, többek között az alifás és gyűrűs szénhidrogének hidrodeshidrogénezésének, izomerizációjának, dehidrociklizációjának, hidrogenolízisének és homologizációjának.

E C-H és C-C kötések hasadásával és/vagy képződésével járó folyamatok bevezetése a szénhidrogén és a platinafelület közötti kölcsönhatás eredményeképpen lejátszódó szénhidrogén adszorpció és a felületi képződés kialakulása, az ún. katalitikus rendszer [1] létrejötté, amely meghatározó szerepet játszik a katalitikus folyamatok irányában, sebességében és mértékében szempontjából.

Tanulmányom tárgyát e bevezető lépés, a szénhidrogén-Pt kölcsönhatás jellegének, a létrejövő felületi képződés egyes jellemzőinek vizsgálata képezi. A vizsgálat sajátosságának tekinthető a két módszer párhuzamos alkalmazása; az adszorpciót kísérő elektronkilépési munka változásának mérése és összevetése az Auger elektronspektroszkópiával meghatározott felületi szén/platina csúcsarányal. Az előbbivel a



kemisorpció során keletkezett elektromos dipólusok hatását mérjük, míg az utóbbi a felületi szénlerakódás mértékéről ad információt. E párhuzamos mérések adnak lehetőséget többek között a felületi rétegek képződésének nyomonkövetésére, a felületi borítottság mértékének meghatározására, továbbá a fém felületén közvetlenül lejátszódó adszorpció és a felületi széntartalmú rétegre épülés megkülönböztetésére.

Az alkalmazott eljárások a kis felületű mintáknál alkalmazott felületanalitikai módszerek csoportjához sorolhatók, hasonlóan az egykristályokkal végzett LEED, HREELS és reflexiós spektroszkópiai módszerekhez, eltérően a reakciókinetikai és az adszorpció mennyiségi mérésén alapuló vizsgálatok csoportjától. Utóbbiak elnye, hogy segítségükkel reális katalizátorok vizsgálhatók, hátrányuk az eredményekből levonható következtetések egy részének közvetett volta. Az adszorbeált specieszek szerkezetének tanulmányozására egyébként kézenfekvő transzmissziós infravörös spektroszkópiai vizsgálatokat a fémek átlátszatlan volta korlátozza. E téren jelentős előrelépés az emissziós infravörös spektroszkópia alkalmazása fémporokon lejátszódó adszorpció vizsgálatára [2], ezt azonban az adszorbeált anyag kis mennyisége (különösen szénhidrogének esetében) egyelőre korlátozza.

E munkában - amely kapcsolódik az intézetünkben több évtizede folyó fémkatalitikus kutatásokhoz - hengerelt platinalemezt, tehát polikristályos, ennél fogva a reális katalizátort az egykristálynál valamivel jobban megközelítő mintát alkalmaztam. A szorpció során bekövetkező kémiai változások kimutatása annak megállapítását is célozta, hogy a reális katalizátort jellemző katalitikus hatások e mintánál milyen mértékben jelentkeznek.

Disszertációm általános célkitűzése a platinafelületen lejátszódó adszorpció során kialakuló szénhidrogén-platina kölcsönhatás jellegének, valamint a kölcsönhatás

mértékének erőssége, és a szénhidrogén molekula szerkezete közötti összefüggés vizsgálata. Ez részét képezi annak, amit Trapnell monográfiájában [3] a kemisorpció mechanizmusának nevez. Előbbiekből következően az összefoglalóban a platinán lejátszódó szénhidrogén adszorpció széles körű irodalmából csupán a fenti kérdéskörre vonatkozó ismeretek vázlatos áttekintésére szorítokozom.

Fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy az elektronkilépési munka változásának mérésére irányuló munkák az MTA Izotópkutató Intézetében az 1970-es évek végén kezdődtek, kapcsolódva az Intézetben akkor folyó szénhidrogénkémiai kutatásokhoz. Több sikertelen próbálkozás után 1990-ben kezdtem meg kísérleteimet, az első eredmények 1992-ben jelentek meg. Ez magyarázza, hogy az irodalmi összefoglalóban a szokásosnál nagyobb arányban szerepelnek több évtizeddel ezelőtt megjelent munkák.

## I. IRODALMI RÉSZ

### *1. A szénhidrogének és a platinafelület kölcsönhatása*

A metán és etán platinakormon 298-573 K hőmérséklettartományban lejátszódó adszorpciójára vonatkozó - mikromérleggel mért - adatok [4] azt mutatják, hogy

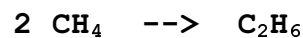
- mindkét szénhidrogén reverzibilisen adszorbeálódik a 373 K alatti hőmérséklettartományban; az etánadszorpció mértéke valamivel felülmúlja a metánadszorpció mennyiségét;
- a 373-473 K intervallumban reverzibilis, aktivált adszorpció játszódik le, az irreverzibilis hányad az etán adszorpcióján belül fokozatosan növekszik: 393 K-nél 9,

473 K h<sub>2</sub>-mérésen pedig mintegy 50%-át teszi ki a teljes adszorbeált mennyiségnek.

A metán a vizsgált h<sub>2</sub>-méréskelettartományban és nyomáson (26,67 kPa) nem kemisorbeálódik;

- az adszorbeált metán és etán helyigénye 0,17, illetve 0,22 nm<sup>2</sup>. Ezek az adatok megfelelnek a metán és az etán molekula méretének és az etán kétpontos adszorpcióját mutatják.
- Az irreverzibilisen kötött etán termodeszorpciója során 513 K alatt etán, 513-593 K tartományban metán + etán, 593 K felett kizárólag metán formájában volt a felületről eltávolítható.

Utóbbi adatok bizonyítják a C-C kötés felhasadását a Pt-felületen. A hidrogenolízis aktiválási energiája igen nagy, 222 kJ/mol értéknek adódott. Újabb irodalmi adatok szerint platinán az etán-metán konverzió fordítottja, a



folyamat is lejátszódik, mégpedig viszonylag alacsony,  $T \geq 473 \text{ K}$  h<sub>2</sub>-mérésen, míg az optimális h<sub>2</sub>-méréskelet 573 K [5-7].

Speciális termodeszorpció mérések eredményeiből megállapítást nyert, hogy a hidrogenolízist szenvedett etánból képződött metán 95%-a eltávolítható a Pt-felületről, míg Co és Ni a metánt sokkal erősebben kötik meg [8].

A kemisorbeált etán hidrogéntartalmára vonatkozó mérésekből kitűnik, hogy az átlagos H/C-arány 428 K-nél 2.5, 483 K-nél 2.05. Ezek az arányok jelentősen meghaladják a Ni-re és Co-ra kapott 0.3 és 1 körüli értékeket, ami összhangban van azzal is, hogy a metán és az etán többszörös H-D cseréje a Pt esetében sokkal kisebb mértékű, mint Co, illetve Ni jelenlétében [4].

Ugyancsak sokkal nehezebben távolítható el  $H_2$  segítségével az  $Al_2O_3$ -hordozós Ni, Rh és Ir felületén a kemisorbeálódott etilén, mint a Pt/ $Al_2O_3$  felületén [9]. A telített alifás szénhidrogének szénatomszámának növelésével az adszorbeálódó készség: n-hexán adszorpciója tetemesen meghaladja az etán adszorpciójának az elbb mutatott [10] értékét. Az etán adszorbeálódó és kemiszorbeálódó készsége jelentősen meghaladja a metánét. A már említett reverzibilis aktivált adszorpciót a Pt-felületen  $CH_4$  esetében 113,  $C_2H_6$ -nál 86 kJ/mol aktiválási energia jellemzi [4]. Infravörös spektroszkópai vizsgálatok tanúsága szerint propán, ciklopropán és propilén kemisorpciója Pt/ $Al_2O_3$  felületén sokkal nagyobb mértékű, mint a metáné, a propilén kemisorpciójának mértéke pedig meghaladja a propán kemisorpcióját [11].

6-tagú szénhidrogények adszorpciójának mértéke Pt-katalizátoron meghaladja a metán és az etán adszorpciójának mértékét [12]. A ciklohexán és a benzol adszorpció (Freundlich-izotermák alapján számolt) egyensúlyi állandója rendre mintegy háromszorosa, ill. 15-szöröse az etán adszorpcióra kapott értéknek. 393 K hőmérsékleten a benzol 7, a ciklohexán 20%-a mutatkozott irreverzibilisnek. A reverzibilisen adszorbeált benzol helyigénye ( $0,38 \text{ nm}^2$ ) a síkszerű, a ciklohexáné az etánnal azonos ( $0,22 \text{ nm}^2$ ) kétpontos, élszerű adszorpciót bizonyította. Az etilén adszorpciója 473 K alatti hőmérsékleten Pt/ $Al_2O_3$  és Pt/ $SiO_2$  katalizátorokon reverzibilisnek mutatkozik a felületen adszorbeált, radioszénrel jelzett etilén és a gázfázisú, nem radioaktív etilén közötti csere tanúsága szerint [13-14].

A fentiekben kirajzolódó kép azt mutatja, hogy a szénhidrogének adszorpciójának bevezető lépését viszonylag gyenge kölcsönhatás jellemzi. E bevezető lépésként megvalósuló adszorpció mértéke függ a molekula geometriai szerkezetétől. Ezt követi a mélyebb

szerkezeti változásokkal járó folyamat. Így az előbbi példában említett etilén adszorpcióval kapcsolatban a magasabb, 473-623 K hőmérséklettartományban már kizárólag metán és etán jelenik meg a gázfázisban jelzett formában, tehát részben hidrogenolízis, részben önhidrogénezés játszódik le.

Az adszorpció mechanizmusára vonatkozóan alapvető kérdés: molekulárisan avagy disszociatív (C-H és/vagy C-C kötések felhasadása útján) jön-e létre az adszorbeált felületi képződmény? E kérdésekkel a kutatók már a múlt század 40-es, 50-es éveiben foglalkozni kezdtek. A megközelítés két alapvető módja a szénhidrogén hidrogén-deutérium cseréje, illetve az adszorbeált képződmények infravörös spektrumainak felvétele volt. A kutatások eleinte főleg nikkkel katalizátorral folytak, talán azért, mert ez a katalizátor - nagyobb katalitikus aktivitása miatt - egyértelműbb eredményeket adott, mint más katalizátorok.

H-D cserével az egyszeres, disszociatív adszorpció megkülönböztethető a többszörös CH kötésfelhasadással járó disszociációtól. Amennyiben többszörös disszociáció lehetséges, és az így képződött kötések újból hidrogénezhetők, akár az ily módon elérhető összes hidrogén deutériumra cserélhető. Nagyobb szénatomszámú szénhidrogének esetén megállapítható, hogy mely hidrogének férhetnek a felülethez. A folyamatok aktiválási energia ( $E_A$ ) viszonyairól az egyszeri felületen tartózkodás utáni termékeloszlás ad felvilágosítást. A  $\text{CH}_4$  Ni-en és W-on lejátszódó H-D cseréjében képződő  $\text{CD}_4$  aránya meghaladja a két- ill. háromszorosán deuterált termékek arányát. Ebből arra lehet következtetni, hogy a 2. disszociáció  $E_A$  igénye lényegesen nagyobb, mint a 3. disszociációs lépésé, így ha a 2. lépés megtörtént, akkor a csere nagy valószínűséggel végbemegy az egész molekulán. Az 1. és a 2. disszociáció  $E_A$  igényére a  $\text{CD}_4$  és a  $\text{CH}_3\text{D}$  arányából következtethetünk [15].

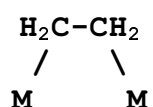
A szénhidrogének H-D cseréje terén alapvető kutatások kapcsolódnak C. Kemball

nevéhez. Megállapította, hogy a metán kemiszorpciója Ni, Rh, W, Pd és Pt katalizátorokon C-H kötések disszociációja útján megy végbe és a deuterált metán képzését a fémen adszorbeált deutérium és a CH<sub>3</sub>-gyök között lejátszódó

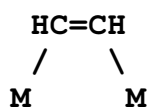


reakció eredményezi [16-17].

A Kemball és Taylor által kidolgozott elgondolás szerint az etán adszorpciója nikkelen a CH-kötés(ek) disszociációja útján játszódik le. Az így létrejöv



képzésében ezt követően a C-C kötés felhasadása útján lejátszódó hidrogénaddíció metán képzését eredményezi [18]. A deutérium-atomok szimmetrikus beépülése etánba [4] alátámaszotta ezt az elgondolást Pt esetére is. Az etán kemiszorpció analógiájára az etilénnek is kétpontos adszorpcióját vélték kimutatni a π-kötés felhasadása és a C-Ni σ-kötések stabilizálódása révén [19]. Később azonban C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D képzésére vonatkozó adatok az etilén CH-kötés disszociációjával járó kemiszorpciójára utaltak [20]. Trapnell viszont valószínűsítette [21], hogy az etilén a π-kötés érintetlenül hagyásával a két szomszédos C-H kötés disszociációja útján kemiszorbeálódik:

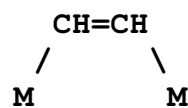
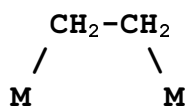
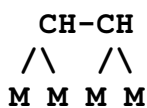


Az izotóp effektus hiánya a cserében [22] arra utal, hogy a deuterált vagy triciált szénhidrogén szerkezete a kiindulási "könny\_" szénhidrogén szerkezetétől függ.

Az eddigiek is érzékeltetik, hogy a szénhidrogének HD-cseréje alapján levont következtetések önmagukban elégtelenek a kemisorpció során létrejövő felületi struktúrák egyértelmű bizonyítására. Nem minden esetben bizonyított például, hogy a csere sebességmeghatározó lépése a kemisorpció. Az előbbieken éppen azt láthattuk [4], hogy a fémfelületen helye van a metán és etán reverzibilis, kis entalpiaváltozással és aktiválási energiával járó adszorpciójának. Lehetséges, hogy a disszociáció csak az ilyen természetű adszorpciót követően játszódik le.

Így a csere alapján csak közvetett úton, feltételezések segítségével lehet megállapításokat tenni az adszorpció során létrejövő képződmény felületi szerkezetére vonatkozóan. A kemisorpció mechanizmusa (azaz a kemiszorbeált képződmény szerkezete) nagymértékben függ az adott körülményektől, elsősorban a hidrogén/szénhidrogén aránytól, ami ugyancsak a csere alapján levont következtetések korlátait mutatja. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok eredményei azt mutatták [23], hogy az etilén adszorpciója lehet a körülményektől függően mind asszociatív, mind disszociatív: Ha a fémfelületet hidrogén borítja, az adszorpció asszociatív, hidrogénmentes felületen pedig főleg disszociatív adszorpció játszódik le. A spektroszkópiai vizsgálatok azt is mutatják, hogy a hidrogénnel borított felületen az etán nem kemiszorbeálódik. A hidrogénmentes fémfelületen viszont az etán és az etilén azonos spektrumot ad, ami a C=C kötés C-C kötéssé alakulását, illetve az etán két szomszédos C-H kötésének disszociációját mutatja [24].

Infravörös mérésekkel sikerült kimutatni [25,26] három különböző felületi szerkezet képzésének lehetőségét hordozós Pt katalizátoron etilén kemiszorpciója során.



Hidrogénezés során felületi etil-csoportokra jellemző vibráció, majd e sávok eltűnésével a gázfázisban etán jelenik meg.

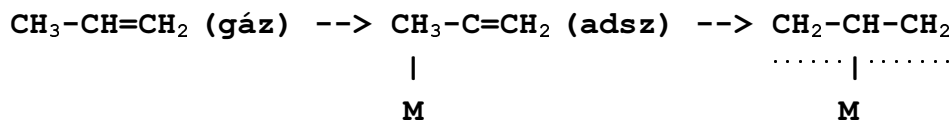
Az alapvetően kétpontos C<sub>2</sub> adszorpcióra épülő szerkezetek teljesen eltérnek az etilidín képzésére vonatkozó megállapítások. Ezeket bizonyították HREELS segítségével etilén adszorpciója során [27,28]. Nem egészen egyértelmű, hogy hogyan, milyen mechanizmus szerint játszódik le ez esetben az etilén hidrogénezése, az etilidín kialakulását azonban bizonyítottan tekinthetjük. Etilidín nyomait Paál és mtsai SIMS segítségével is kimutatták [29]. Propén és butén analóg szerkezeteket képes létrehozni [30,31]. TDS segítségével megállapították [31] hogy Pt (111) felületen az etilidín 297-492 K, propilidín 296-463 K, butilidín 294-381 K hőmérséklettartományban létezik, e hőmérséklet alatt az adszorpció asszociatív, ezt meghaladó hőmérsékleten viszont az adszpeciész további hidrogének leadásával bomlik.

Lényeges vonása az etilidínnak a három fématomhoz kapcsolódó szénre épülő struktúra, amelynek létezését az etán kemiszorpciójakor is feltételezik. Ennek a szerkezetnek jelentős szerepet tulajdonítanak a szénhidrogének hidrogenolízisében is [32].

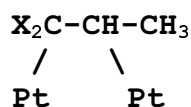
A propilén adszorpciója Pt/SiO<sub>2</sub> és Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mintákon hasonló képet mutat, mint az etiléné, bár az adszorbeált mennyiség valamivel kisebb, és az adszorbeált (<sup>14</sup>C-jelzett) propilén cseréje a gázfázisú propilénnel valamivel nagyobb mértékű, mint az etiléné [13,14]. 473 K hőmérséklet alatt a propilén képes adszorbeálódni a felületen anélkül, hogy



kiszorítaná az elztesen adszorbeált, radioszénnel jelzett propilént. 623 K hőmérsékleten a gázfázisban radioaktív etán és etilén jelenik meg, de jelzett propilén nem, ami a felületen lejátszódó propilén és etilén közötti  $^{14}\text{C}$  cserére utal. Az adszorbeált propilén és a gázfázisú propilén közötti molekuláris, alacsony hőmérsékletű cserében a hordozón adszorbeált propilén vesz részt, míg a Pt felületen  $\pi$ -allil komplex képződik a következő úton:



A felületi  $\pi$ -allil komplexek létrejöttét részletesen tárgyalta C. Kemball [33]. Megállapítása szerint a propilén és a felület közötti kölcsönhatás első lépése - ha nem vesszük figyelembe a molekuláris cserét [13,14] - vagy a H-atom leszakadás a metil-csoportról, ami  $\pi$ -allil komplexet eredményez, vagy  $\pi$ -komplex létrejötte a  $\pi$ -kötés és a Pt közötti elektron-átmenet révén, vagy a kettős kötés megszüntetésével két C-H kötés felhasadása és ennek megfelelően két C-M  $\sigma$ -kötés révén diadszorbeált, kétpontos kötés. E lehetőségek mindegyikét bizonyították a különböző helyeken jelzett ( $\text{H}_2^*\text{C=CHCH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{C=}\overset{*}{\text{C}}\text{H-CH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{C=CH-}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$ ) adszorpciója és ezt követő oxidációja révén. Megállapítást nyert, hogy az adszorpció leggyakrabban a  $\pi$ -allil komplex képződését eredményező disszociáció, tehát a hidrogén lehasadása a metil-csoportról [34]. Ez érthető, miután a kettős kötéshez képest  $\alpha$ -helyzetű szénatomnál a  $\pi$ - $\sigma$  konjugáció következtében a C-H kötés energiája mintegy 90 kJ/molal kisebb az átlagos C-H kötés energiájánál [35]. A kemisorbeált propilén infravörös spektrumai a Ni-en sokkal erősebb kemisorpciót mutatnak, mint platinán, hidrogén hatására azonban a  $\text{CH}_3$ -csoportra jellemző intenzitás megnövekszik, ami valószínűsíthető a diadszorbeált



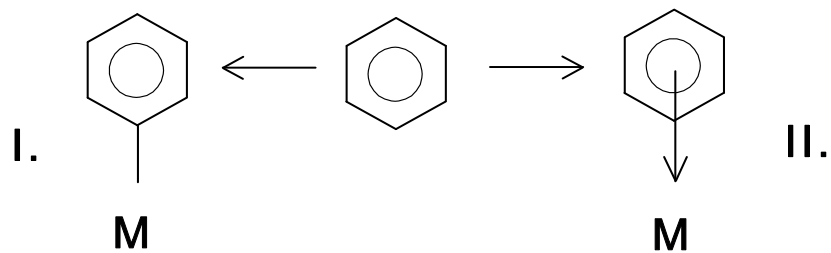
komplex képzését. E képzésmény létrejöttét bizonyította Szilágyi és szerzőtársai már idézett [11] munkája is.

Burwell szinte kombinatorikus alapon felrajzolta a lehetséges adszpecieket, s az így nyert társaságot "organometallikus állatkertnek" nevezte [36]. E kedves jószágokat azután a további kutatók főként EELS és IR módszerekkel próbálták meg azonosítani.

Spektroszkópiai bizonyítékok [37-39] szerint alkének adszorpciójakor a Pd a  $\pi$ -komplexet, míg a Pt a di- $\sigma$  kötést részesíti előnyben, bár a hőmérséklet emelésével kis  $\text{H}_2$  parciális nyomáson nagyobb mértékű C-H disszociáció kényszeríthető ki [41-44]. Többszörös szén-fém kötéssel kötött részecskék nehezen hidrogénezhetők.

A gyorskénhidrogének fémeken lejátszódó adszorpciójára vonatkozóan kevesebb adat áll rendelkezésre. A már ismert vizsgálatok [12] eredményei szerint a reverzibilis adszorpciót mérhető irreverzibilis rész kíséri. A ciklohexán hidrogénjei jelentős mértékben cserélődnek deutériummal [45-48]. A ciklohexán és a benzol esetében a 8-10, illetve 4-5 D-atomot tartalmazó termékek vannak relatív többségben, bár a  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$  mennyisége sem hanyagolható el [48]. A ciklohexán cserereakció aktiválási energiája platinán 79 kJ/mol, azonos az etán H-D cseréjére kapott értékkel [4]. Ezek a tények a ciklohexán és benzol C-H kötéseinek könnyű felhasadására engednek következtetni, különös tekintettel arra, hogy a H-D csere már 373 K alatt is lejátszódik.

A benzol adszorpciójának kétféle alapvető mechanizmusa lehetséges:



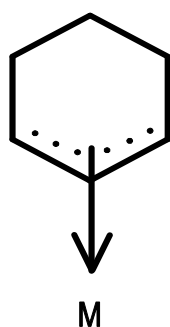
A felülethez C-H kötés disszociációja révén létrejöv $\sigma$ -kötéssel köt $d$   $C_6H_5M$  és a  $\pi$ -komplex  $M\{C_6H_6\}$  képz $dm$ ény [49]. A C-H kötés disszociációja útján lejátszódó kemiszorpciót radioszénnel jelzett benzollal bizonyították [50]: a kemiszorbeált radioaktív benzolnak egy része már a 373 K alatti h $m$ érséklettartományban sem cserélhet $le$  benzollal, viszont hidrogénnel a maradék radioaktív benzol részben ciklohexán, részben benzol formájában eltávolítható. Pt esetében a kemiszorbeált benzolnak mintegy 6%-a volt a csak hidrogénnel eltávolítható rész (Ni esetében a disszociatíven kemiszorbeált hányad sokkal nagyobb (15-20%) volt h $m$ érséklett $l$  függ $en$ ). A disszociatív benzoladszorpciót a hordozós platinán lejátszódó benzol hidrogénezés mechanizmusának megállapításánál is felhasználták [51]. Aarts és mtsa a benzol asszociatív adszorpciójára talált bizonyítékot [52].

LEED-del végzett vizsgálatok a benzolgy $r$  felülettel párhuzamos elhelyezkedését mutatják [53-55]. Somorjai és mtsai e méréseket szobah $m$ érsékleten végezték, 350 K felett a benzol bomlását észlelték [56]. Az adszorpció során Pt(111) felületen  $\Delta$  $=$  -1800 meV

kilépési munka változást mértek, amit az aromás gy<sub>r</sub> és a Pt-felület közötti kölcsönhatásnak tulajdonítottak [57]. Nagyobb szubsztituált csoportok jelenléte a benzolgy<sub>r</sub>n gátolja a molekulák felületi rendezését [58].

A benzolgy<sub>r</sub> adszorpciójában a szubsztituensek jelentősége mind a katalizátor, mind a szubsztituens természetétől függ. Megállapítást nyert [59], hogy a toluol adszorpciója a benzolét attól függő mértékben haladja meg, hogy milyen mértékben a fém Fermi-sávjának állapots<sub>r</sub>ége: teljesen betöltött sáv esetében a benzol és toluol adszorpciók egyensúlyi állandója azonos, a sáv relatív telítettségének csökkenésével a toluolé a benzolénak többszörösére is növekedhet, miután a benzolgy<sub>r</sub> π-elektronfelhős<sub>r</sub>égének a metilcsoport által okozott növekedése elősegíti az elektroneltolódást a fémfelület irányába. Így palládium esetében a toluol és a benzol adszorpciók egyensúlyi állandója azonos, Pt-nál a toluolé nagyobb a benzolénál, nikkel, kobalt, ruténium esetében szintén, miután e fémek Fermi-nívójának az állapots<sub>r</sub>ége kisebb a palládiuménál [60].

A ciklohexán  $\rightleftharpoons$  benzol átalakulás lépcsőzetes, illetve részben lépcsőzetes voltának bizonyítása [61-63] azzal a feltételezéssel is összhangban volt, hogy a hattagú szénhidrogény<sub>r</sub>k is hozhatnak létre részleges π-allil komplexet a katalizátorral [64]:



E komplex képzését sikerült kísérletileg is bizonyítani [65].

Az irodalom áttekintése alapján nehéz általánosan érvényes megállapításokat tenni a szénhidrogének és a Pt kölcsönhatására vonatkozóan, hiszen például az el\_készítés módja rendkívüli mértékben befolyásolja a katalizátorok viselkedését. Kit\_nik ez többek között abból is, hogy a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minták aktivitásában felt\_n\_ különbségek mutatkoznak a redukció h\_mérsékletét\_l függ\_en a ciklopentán H-D cseréjénél mind a csere lejátszódásának módjában (lépcs\_zetes vagy többszörös), mind mértékében: az alacsony (573 K) ill. magas (873 K) h\_mérsékleten redukált, valamint az újra oxidált és redukált minták rendkív\_l eltér\_en viselkednek [66].

Áttekint\_ képet közölnek monográfiájukban Ponec és Bond [67] a szénhidrogének fémeken lejátszódó kemisorpciója során képz\_d\_ felületi komplexek szerkezetér\_l, és összefoglalják az egyes szerkezetek melletti bizonyítékokat is. 12 különböz\_ komplexet mutatnak be (de ezek között nem szerepel a C-H kötés disszociációja útján kemisorbeált benzol). A bizonyítékok többségét az elektron- és infravörös spektroszkópia szolgáltatta, de négy esetben csak közvetett, a katalitikus átalakulások kinetikájából következtetett bizonyítékok álltak rendelkezésre.

A felületi fázisban lejátszódó szénhidrogén reakciók modellezésére jó lehet\_séget nyújt a felülethez köt\_d\_ gyökök átalakulásainak követése. Fémfelületeken Co és Ni egykristály és polikristályos felületeken fotoelektronspektroszkópiai úton megállapították, hogy metilénklorid és metilklorid bomlása során adszorbeált CH<sub>x</sub> csoportok keletkeznek [68]. Ezt felhasználva az egyes alkil csoportok (CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>) lehetséges átalakulási irányainak megállapítására történtek kísérletek a Szegedi Reakciókinetikai Kutatócsoportban. Ezekben a kísérletekben alkilhalogenidekb\_l egykristály felületen nagy koncentrációban (annak érdekében, hogy jól jellemezhet\_k legyenek) állítottak el\_ alkil csoportokat.

Részletesen vizsgálták metilklorid adszorpcióját, valamint termikus és fotoindukált bomlását tiszta és káliummal elzetesen borított Pd(100) felületen UPS, XPS,  $\Delta$ , TDS módszerekkel.

Pd(100) felületen vizsgálták a  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ , adszorpcióját, bomlását és a keletkezett  $\text{CH}_{2(a)}$   $\text{CH}_{3(a)}$  további bomlási reakcióit is. A gázfázisú termékek között az adszorbeált metilénb\_1 etilén, adszorbeált metilcsoportból etán és mindkét esetben metán képzését mutatták ki [69,70]. Hasonló kísérleteket végeztek Rh(111) felületen is. Eltérő viselkedést mutatott a  $\text{CH}_2\text{I}_2$  bomlásának vizsgálata Cu(100) felületen, ugyanis ezen a felületen Bent [71] eredményeivel összhangban csak etilén képzését találták. A metilén-csoport és az adszorbeált oxigén közötti reakcióban a Cu(100) és Pd(100) felületek közötti különbség abban is megmutatkozott, hogy a Pd(100) felületr\_1 a parciális oxidációt, azaz formaldehid képzését is kimutatták a teljes oxidáció termékei, víz és  $\text{CO}_2$  mellett [72,73].

A metilén-csoport felületi reakcióiban a fenti különbség megmutatkozott a Cu(111), Cu(110), Cu(100) felületek között is. Metán csak az (100) orientációjú felületen nem képződött [74]. A jelenséget geometriai és elektronszerkezeti okok magyarázhatják. A szomszédos adszorpció helyeken a kétpontosan kötött csoportok egy di- $\sigma$  adszorbeált etilén szerkezeten keresztül (kicsi, vagy 0 aktivációs energiájú) folyamatban dimerizálódnak [75]

Zaera és mtsai [76] 1- és 2-propil csoportokat vizsgáltak Pt(111) felületen. Megállapították, hogy az 1-propil nagyrészt propánként távozik a felületr\_1, és jelentős mennyiség propilidint hagy hátra, míg 2-propil deszorpciója során kétszer annyi propilén távozik, mint propán.

Az irodalom vázlatos áttekintése alapján érzékelhető, hogy a szénhidrogének adszorpciójának rendkívül változatos formái lehetségesek az adszorbátum szerkezetét\_1, az

adszorbens fém tulajdonságaitól és fizikai állapotától függően. Hiányoznak azonban e tényezők szerepének szisztematikus vizsgálatára irányuló összehasonlító kutatások.

## *2. Az elektronkilépési munka változása szénhidrogén adszorpció során*

Kelvin lord a XIX. század végén kezdett kilépési munka különbséget mérni kontaktpotenciál különbségének kompenzálásával. Lényegében, ahogy a kor egyszerű eszközeivel (elektroszkóp, gyanta (ebonit) és üvegrudak segítségével) korrektd mérést tudott végezni [77]. E korai mérésekben is felmerült különböző gázok hatásának vizsgálata, az adszorpció vizsgálatában e módszer igazi jelentőségre a vákuumtechnika és a felület tisztítási eljárások fejlődésével tett szert.

A különböző módszerekről áttekinthető összefoglalást olvashatunk Hölzl és Schulte monográfiájában [78]. Megkülönböztetnek abszolút és relatív módszereket. Az előbbieknél a kilépési munka abszolút értéke határozható meg termoemisszióval, fotoelektromos hatás mérésével vagy téremisszióval, míg a dióda és a kondenzátoros méréseknél két fém kilépési munka különbségét mérhetik.

A kilépési munka változás mérésének lehetséges továbbfejlesztései: Wandelt az adszorbeált rétegre fagyasztott xenon fotoelektron spektrumából a különböző kötéshelyek lokális kilépési munkáját mérte [79], Ertl pedig CO oxidálódásakor fellépő felületi oszcilláló reakció szerkezetét vizsgálta fotoelektronmikroszkóppal [80].

Dus és Mtsai a H<sub>2</sub> és a szénhidrogének adszorpciója által okozott  $\Delta E$ -t tanulmányozták párologtatott fémszálakon. Az adszorbátum mennyiségét úgy határozták meg, hogy ismert térfogatú edénybe mértek adott nyomású gázt. Az adszorbátum mennyiségének

ismeretében az adszorbeált speciesz dipólusmomentuma számítható volt. A méréseket 78, 195 és 273 vagy 298 K hőmérsékleteken végezték. Hidrogén adszorpció esetén negatívan vagy pozitívan polarizált atomos és pozitívan polarizált molekuláris formákat különböztettek meg. 78 K esetén -300 meV, 273 K esetén -40 meV maximális változást figyeltek meg [81].

#### Alkánok:

Szobahőmérsékleten és az alatt a metán - egyezően a diszperz katalizátorokon tapasztalt viselkedéséhez - párologtatott Pt-filmen alig adszorbeálódik. Az általa okozott kilépési munka változás -60 és -90 meV 195 ill. 298 K-en. Az adszorpció erősen aktivált jellegét mind a  $\Delta$ , mind az adszorbeált mennyiség hőmérsékletfüggése mutatja [82]. Etán adszorpciójakor 195 K-en  $5 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  erősen kötött adspeciesz okoz -159 meV kilépési munka változást, a kezdeti dipólusmomentum 2.1 D. 298 K hőmérsékleten  $2 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  erősen adszorbeált etán -513 meV kilépési munka változást okoz, a kezdeti dipólusmomentum 0.16 D. Gázfázisban kezdetben H<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub>, majd C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> jelenik meg. Hidrogénnel borított felületen az etán nem disszociálódik, kezdeti dipólusmomentuma 2.2 D, s a felületről újabb hidrogén hatására távozik. Propán 195 K-en kis egyensúlyi nyomás mellett  $7.6 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  molekula adszorbeálódik 1.13 D dipólusmomentummal, ez a teljes adszorpció 42%-a. Az e felületi koncentráció felett adszorbeálódó specieszek dipólusmomentuma 0.28 D. A teljes kilépési munka változás -415 meV. Hidrogénnel borított Pt adszorbeáló képessége az eredetinek egynegyedére csökken:  $\Delta$  = -52 meV, a dipólusmomentum azonban alig változik: 1.03 D. 298 K: Az adszorpció szintén két szakaszból áll, azonban itt a gázfázisban metán jelenik meg, ami a propán disszociációjára utal. A mért dipólusmomentum 2.17 D, ami közel áll a metán és az etilén dipólusmomentumának



**összegéhez (2.3 D). A teljes kilépési munka változás -977 meV. Ha a propán adszorpció hidrogénnel borított felületen történt, akkor az adszorbeált réteg hidrogénnel leszorítható a felületről.**

Etilén:

Lisowski és Dus [82] el\_z\_ munkájukra [83] hivatkozva az etilén dipólusmomentumát 1.9 D-nak találták. Az adszorpciónak 298 K h\_mérsékleten három formája van: - er\_sen dehidrogénezett, kis populációjú ( $1.25 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ ) negatív polarizációjú adszorbátum képz\_dése,  $\Delta_-$ : +15 meV. 2.18 D dipólusmomentumú,  $1.6 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  populációjú, pozitív polarizációjú forma,  $\Delta_-$ : -1350 meV. 1.8 D dipólusmomentumú,  $1.4 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  populációjú, pozitív polarizációjú forma. Az adszorpció további szakaszába még -1000 meV kilépési munka változás mérhet\_ [84]. A platinához viszonyított teljes kilépési munka változás -2350 meV. Az els\_ két forma az els\_ réteget, a harmadik forma feltehet\_en a második réteget képezi. Önhidrogénezést nem figyeltek meg, a gázfázis f\_ komponense etilén volt. Az adszorptívum felületi koncentrációja  $6 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  volt. Evakuálás alig befolyásolja a rendszert. Hidrogén hatására etán deszorbeálódott, s a kilépési munka változás az els\_ rétegnek megfelel\_ -1600 meV érték volt. Preadszorbeált hidrogénre engedett etilén lényegében ugyanazt a kilépési munka változás értéket eredményezi, mint hidrogén nélkül. Franken és Ponec fotoelektromos módszerrel mértek kilépési munka változást tiszta fémeken (Ni, Pd, Al, Cu, Au, Pt) h\_ kezelés hatására, ill etilén és hidrogén adszorpciójakra [85]. Az adszorpciót 293 K h\_mérsékleten végezték. Platinán etilén hatására a kilépési munka változása -1440 meV, evakuáláskor -1200 meV, hidrogén hozzáadásakor -560 meV.

Morgan és Somorjai [86] mérte szobah\_mérsékleten az alifás alkének adszorpciója által okozott kilépési munka változást két különböz\_ kristálytani Pt felületen:

	Pt(100)-(5*1)	Pt(111)-(1*1)
Etilén	-750 meV	-1110 meV
Acetilén	-1130 meV	-1400 meV

Propilén      -1030 meV                      -1360 meV

Gy\_r\_s molekulák:

Gland és mtsai [87] 293 K h\_mérsékleten, Pt(111) felületen, igen alacsony ( $2 \cdot 10^{-8} \cdot 4 \cdot 10^{-7}$  torr) nyomáson tanulmányozták a gy\_r\_s szénhidrogének adszorpciója során kialakuló felületi szerkezetet LEED és a kilépési munka változás mérésének segítségével. Az alacsony nyomásnak a maximális  $\Delta$  eléréséhez elegendő volta bizonyítja, hogy a megtapadási valószínűség igen közel esik egyhez.

Ciklohexán adszorpció esetén  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr nyomáson -1200 meV kilépési munka változást mértek, bár a LEED kép nem mutatott változást. A szerzők itt egy pontos adszorpciót tételeztek fel.  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr nyomáson  $\Delta$ :-700 meV. 423 K h\_mérsékleten rendezett szerkezet alakul ki,  $\Delta$ :-1100 meV, 573 K h\_mérsékleten az adszorbátum ismét rendezetlen,  $\Delta$ :-1400 meV, 873 K-ig történő f\_tés során a kilépési munka változás csökken. A  $|\Delta|$  növekedését 573 K-ig a szerzők a ciklohexán dehidrogénezésével magyarázzák. E cikkben a gy\_r\_s molekulákra vonatkozó mérések 5:1 hidrogén:szénhidrogén keverékkel történtek.

Ciklohexán adszorpció esetén 293 és 473 K h\_mérséklet között a kilépési munka változás -1700 meV, mely változás a további f\_téskor csökken. 573 K h\_mérsékleten -1550 meV értéket vesz fel. Ciklohexadién adszorpció esetén  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr nyomáson a kilépési munka változás kezdetben -1750 meV, 5 óra elteltével csak -800 meV. A rendezett szerkezet -1300 meV értéknél jelenik meg.

Benzol adszorpciója esetén  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr nyomáson a kilépési munka változás kezdetben -1800 meV, majd 40 perc alatt -700 meV-ra csökken. A rendezett szerkezet

**ciklohexadiénhez hasonlóan  $-1300$  meV körül jelenik meg. E két utóbbi esetben a molekula feltehetően lapjával fekszik a felületen, s a különbség mindössze annyi, hogy a ciklohexadién adszorpciójakor disszociált hidrogén is található a felületen.**

A maximális kilépési munka változásokat az alábbi táblázat foglalja össze:

	$\Delta$
ciklohexán	-1400
ciklohexén	-1700
ciklohexadién	-1750
benzol	-1800

Az adatok arra utalnak, hogy az adszorpció  $h$ -mérséklete, a molekula mérete ill. szerkezete és kilépési munka változás között létezik kapcsolat, de az adatok szórványossága miatt pontosabb következtetés nem vonható le.

### 3. A munka $f$ -célkit\_zése

1. A különböz\_ módszerekkel (közvetlen adszorpció mérése, infravörös spektroszkópia, hidrogén-deutérium csere, izotóp nyomjelzéses vizsgálatok) mért, szénhidrogén adszorpcióra vonatkozó eredmények azt mutatják, hogy a szénhidrogének részben reverzibilisen, részben irreverzibilisen adszorbeálódnak a platina felületén. A reverzibilis adszorpció enyhén aktivált és az adszorpció entalpia csak kissé haladja meg a szénhidrogén párolgásh\_jét. A kemisorbeált fázis összetételér\_l az infravörös spektroszkópia ad bizonyos felvilágosítást. Ennek a módszernek különböző korlátai vannak, többek között:

- a fémporok átlátszatlan volta miatt hordozók alkalmazása szükséges, amelyek a fém-szénhidrogén kölcsönhatást befolyásolják;
- a hordozókon is lejátszódhat szénhidrogén adszorpció;
- a fém-szén kölcsönhatást közvetlenül jellemz\_ frekvenciák a távoli infravörös (~300-500

$\text{cm}^{-1}$ ) tartományba esnek. Így általában a C-H vegyértékrezgésekben csak közvetett következtetések vonhatók le a kemisorpciós szénhidrogén-fém kölcsönhatásra nézve.

A hidrogénes kezeléssel kombinált infravörös spektroszkópia, vagy a nyomjelzéses módszer útján bizonyítást nyert a C-H kötés(ek) disszociációja a platina és a különböző szénhidrogének kölcsönhatása során. A szénhidrogének H-D cseréje is C-H kötés disszociációt bizonyít, kérdéses azonban, hogy ez a disszociáció mennyiben tekinthető az adszorpció során lejátszódó folyamatnak, avagy a C-H kötések adszorbeált fázisban lejátszódó felszakadásának.

Az adszorpció során lejátszódó kilépési munka változásának ( $\Delta$ ) a mérése szelektíven az elektronátmenet által okozott változás indikátora, így arra adhat választ, milyen kölcsönhatás eredményeképpen jött létre, illetve milyen elektronos kölcsönhatás kíséri a kemisorpciót, milyen kötés jön létre a szénhidrogén és a platina között.

Az alifás szénhidrogének adszorpcióját kísérő  $\Delta$  mérése eddig általában alacsony (<300 K) hőmérsékleten történt. Céлом a katalitikus reakció során lejátszódó adszorpció természetére vonatkozó ismeretek bővítése volt, ezért magasabb (323-573 K) tartományban vizsgáltam a  $\Delta$ -t.

2. A H-D-cserére és a szénhidrogén-kemisorpcióra vonatkozó adatok a metán kisebb reaktivitását mutatják az 1-nél nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekhez képest. A telítetlen szénhidrogének kemisorpciós készsége nagyobb, mint a telítetteké, a gy\_r\_s szénhidrogének H-D cseréjének mértéke nagyobb az alifásokénál. A  $\Delta$  és az AES alapján meghatározott C/Pt értékek összehasonlítása arra adhat felvilágosítást, hogy e különbségek

a szénhidrogén-Pt kölcsönhatás erőssége közötti különbségből következnek-e, tehát, hogy azonos C/Pt értékekhez azonos vagy különböző  $\Delta$  értékek tartoznak-e a különböző szénhidrogéneknél.

3. Különböző kísérleti adatok [31,56,88,89] azt mutatják, hogy a fémkatalizátorok közöttük a Pt - felületét gyakorlatilag beborító széntartalmú depozitumok mellett is fennmarad katalitikus aktivitásuk. A széntartalmú depozitumok közvetlenül fémre épülését indikáló  $\Delta$  és az C/Pt arány összevetésével elkülöníthető a szénhidrogén fémre épülésétől a széntartalmú depozitumra épülés. Így megállapítható, hogy maradnak-e a fémfelület nagyságát meghaladó helyigényű molekulaszám mellett is szabad felületi fémrészek, amelyek a szénhidrogén reakciókat katalizálják.

4. Az irodalmi adatokból kitűnik, hogy a hidrogénhatás vizsgálata jelentős szerepet játszik a kemisorpció mechanizmusok felderítésében. Ezért nyomon követtem a hidrogén kezelés hatását a  $\Delta$  nagyságára. Ez egyrészt - mint a 3. pontban már említettem - választ adhat arra, hogy milyen erőssé a szénhidrogén-platina kölcsönhatás, másrészt - a C/Pt változás alapján - arra, hogy a hidrogén képes-e a felületi depozitumról bizonyos részt eltávolítani. Ebből lehet következtetni a C-Pt és a C-C kötés hidrogénezhetőségének arányára.

5. Irodalmi adatok [90,91] mutatják, hogy a fém állapota - por, korom, film - nagymértékben befolyásolja a katalitikus aktivitást. Ezért vizsgáltam azt is, hogy az előkészítés módjából ( $Ar^+$  bombázás) következően tiszta és durva felület milyen katalitikus

aktivitást mutatott a vizsgált h\_mérséklettartományban, amely a hidrogénezés-dehidrogénezés és a C-C kötéshasadás esetében a platinakatalizátoroknál szokásos h\_mérsékletnél alacsonyabb [32].



## II. KÍSÉRLETI RÉSZ

### 1. Az alkalmazott mérési módszerek

#### 1.1. Az elektronkilépési munka változásának mérése

Elektronkilépési munkán azt az energiát értjük, amely a vezet<sub>ben</sub> lévő elektronok energiájának Fermi-szintre<sub>1</sub> a vákuum-szintre emeléséhez szükséges, gyakorlati egysége: elektronvolt. Tiszta, polikristályos Pt-ra ez 5.64 eV, az aranyánál 5.1 eV [78].

Ha a vezet<sub>felületén</sub> lejátszódó adszorpció során létrejött képz<sub>dmény</sub> elektromos kett<sub>sréteget</sub> hoz létre, a vezet<sub>re</sub> jellemz<sub>kilépési munka értéke</sub> a fém+adszorbátum rendszerben megváltozik.

Az adszorbeált réteget síkkondenzátornak tekintve, annak feszültségére (amelynek voltban kifejezett számértéke megegyezik a kilépési munka változásának elektronvoltban mért értékével) Maxwell 1. egyenletéb<sub>1</sub>

$$U = Q \cdot d / \epsilon_0 \cdot A \quad (1)$$

adódik, ahol  $d$  a két réteg távolsága a kett<sub>sréteget</sub>ben,  $Q$  az  $A$  felületre jutó szétválasztott töltés,  $\epsilon_0$  pedig a vákuum permittivitása. Ugyanez az egyenlet CGS mértékegység-rendszerben Higuchi és mtsa [92] és Kelvin [77] munkáiban is megtalálható. Ha a kett<sub>sréteget</sub>  $n$  felületi koncentrációjú,  $\mu = Q \cdot d$  elektromos dipólusmomentumú adszorbeált részecske módosítja, akkor a kilépési munka változásának megfelel<sub>feszültséget</sub>

$$U = \mu \cdot n / \epsilon_0 \quad (2)$$

formában írhatjuk. Ha a felületen pozitív töltés<sub>ion</sub> szorbeálódik, az a fémbe negatív tükörtöltést indukál, s az így keletkezett kett<sub>sréteget</sub> segíti az elektront kilépését a fémbe<sub>1</sub>,

tehát az adszorpció során a kilépési munka csökken. Hasonló hatása van egy semleges ösztöltés\_ dipólusmomentumnak, ha úgy szorbeálódik, hogy a pozitív töltés\_ fele van távolabb a felülett\_l.

Szénhidrogén adszorpció vizsgálatánál fontos szempont, hogy a mérési összeállítás ne tartalmazzon izzószálat, valamint ne kelljen olyan részecskékkel bombázni a felszínt, amelyek az adszorbeált réteg szerkezetét megváltoztatnák. El\_nyös továbbá, ha a kilépési munka megváltozása egyidej\_leg nyomon követhet\_. Adszorpció vizsgálatokor nincs jelent\_sége a kilépési munka abszolút értékének, miután a mérés célja az adszorpció során történt változás mértékének meghatározása. A mintának ugyanakkor nagyvákuum rendszerbe helyezhet\_nek kell lennie. Mindezek a szempontok a rezg\_kondenzátoros kilépési munka változás mérését jelölték ki számomra (Kelvin módszer).

A módszer lényege: Ha két, különböz\_ érték\_ kilépési munkával bíró fémb\_l készített, egymással fémesen összekötött lapot egymás közelében helyezünk el, akkor közöttük elektrosztatikus tér keletkezik. Ha a két lapot egymáshoz képest periodikusan mozgatjuk, akkor az összeköt\_ vezetékben váltakozó áram folyik. Küls\_ feszültségforrással az elektrosztatikus tér kompenzálható, s a nulla áramhoz tartozó feszültség a kilépési munka eV-ban mért különbségeként leolvasható.

A két fém közül az egyik a mérend\_ minta (adszorbens) volt, a másik fém felületét párologtatott arany film borította, mely így alkalmassá vált a referenciaelektród szerepére. A kilépési munka különbségét lock-in er\_sít\_ segítségével kompenzáltam, ami lehet\_vé tette a kilépési munka változásának folyamatos követését.

## 1.2. Az Auger elektronspektrumok (AES) felvétele

Auger folyamat alatt azt háromelektronos jelenséget értjük, amikor egy gerjeszt\_ elektron vagy foton kilök egy bels\_ elektront, amelynek helyére egy küls\_ elektron lép, és az így felszabadult energiát bels\_ konverzió révén átadja egy harmadiknak, amely távozik az elektronrendszerb\_l. E harmadik elektron energiája független a primer gerjeszt\_ részecske energiájától, így energiájának meghatározásával azonosíthatjuk az azt kibocsátó kémiai elemet. Ehhez nem szükséges, hogy a gerjeszt\_ forrás monokromatikus legyen [93-95].

Jelen munkában az Auger elektronspektroszkópiát egyrészt a felület tisztaságának általános ellen\_rzésére, másrészt a felületi szénkoncentráció jellemzésére használtam. Utóbbi során felvettem az Auger elektronspektromot 210 és 300 eV között, és a 271 eV-os széncsúcs intenzitását a 237 eV-os platinacsúcs intenzitásához viszonyítottam. Az AE spektrum felvétele differenciális módban történt, csúcsintenzitás alatt a csúcstól csúcsig mért amplitúdót értem.

A jel/zaj viszony javítása érdekében 16 spektrum értékeit átlagoltam, majd a spektrumot úgy sz\_rtem, hogy minden pont  $\pm 2$  pontos környezetére parabolát illesztve, e parabola közepén felvett értékével helyettesítettem a mért értéket. E sz\_rési módszer nem befolyásolja a csúcsok helyét és szélességét, viszont a kiugró pontokat belesimítja a spektrumba.

Az irodalomban történtek kísérletek az AES C/Pt és a felületi szénkoncentráció avagy borítottság közti összefüggés megállapítására. Az eljárás nehézsége, hogy nem egyszer\_ feladat szénb\_l egyenletes monoréteget felvinni a platina felületére. Biberian és Somorjai [96] CO elektronnalábos bontása útján képeztek grafitot lépcs\_s Pt felületen, és a borítottságra a következ\_ egyenletet kapták, mer\_leges elektronkilépés esetén:

$$\Theta = \left( 0.4 + A \frac{I_{Pt}}{I_C} \right)^{-1} \quad (3)$$

ahol  $A = 1.92$ . Abon és mtsai [97] etilénb<sub>1</sub> és acetilénb<sub>1</sub> kiindulva, Pt(111) felületre hasonló egyenletet kaptak 15°-os elektronkilépési szög esetére, nekik  $A = 3.32$  adódott. A görbe a számunkra fontos tartományban (alifásoknál  $C/Pt < 2$ ) a számomra reálisabbnak  $t_n \cdot A = 3.32$  paraméter mellett közelít<sub>en</sub> lineáris, nagyobb  $C/Pt$  értékek mellett a görbe meredeksége csökken.

A fenti képlet egykristályon lejátszódó adszorpcióra vonatkozik, polikristályos felületre - amelynél a kilépési szög nem határozható meg egyértelm<sub>en</sub> - hasonló elemzést nem találtam. Így  $C/Pt$ -t egy borítottsággal arányos mennyiségnek tekintettem, tudatában maradva annak, hogy e megközelítés bizonyos problémákat nyitva hagyhat.

### 1.3. A tömegspektrometriás analízis

A gázelemzés céljára egy 1-200 tömegszám-tartományon alkalmazható Balzers QMG 420 típusú kvadrupól tömegspektrométert használtam.

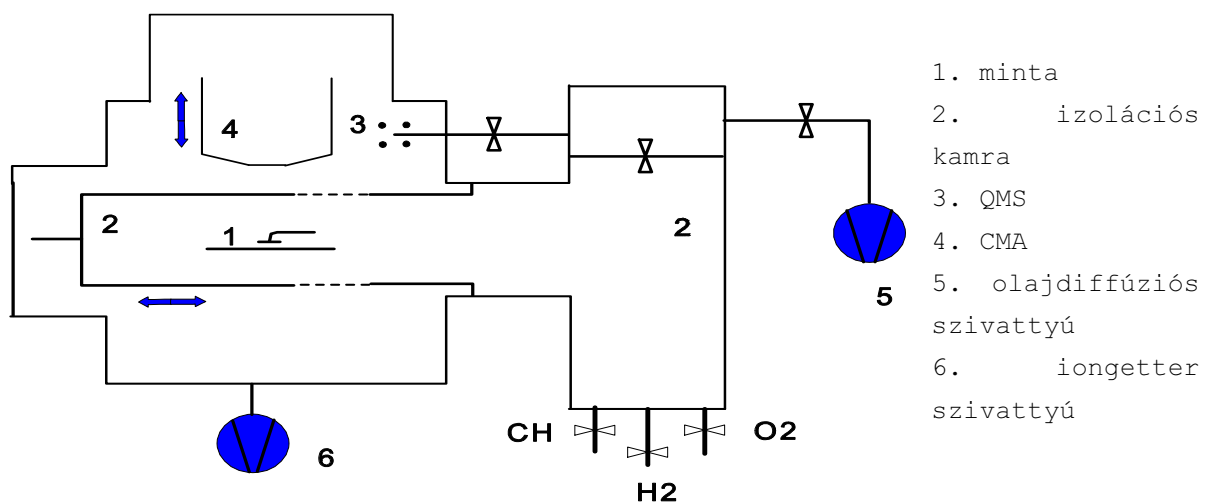
A spektrumokat 'Scan Bargraph' vagy 'Multiply Ion Detection' módban vettem fel. 'Multiply Ion Detection' módban a spektrométer el<sub>re</sub> meghatározott  $m/e$  arányokhoz tartozó (max. 16 csatorna) ionáramokat mér, míg 'Scan Bargraph' módban a gyári szoftver meghatározza a kijelölt intervallumban mérhet<sub>ő</sub> csúcsokat, és meghatározza az ezekhez tartozó ionáramokat.

Gázkeverék esetén az így nyert spektrumsorozatból a tiszta anyagok spektrumainak ismeretében legkisebb négyzetek módszerével határoztam meg azt a keverékarányt, amely a spektrumok lineáris kombinációjával a mért spektrumot legjobban megközelíti.

## 2. A kísérletek leírása

### 2.1. Berendezés

A kísérleti berendezést az 1. ábra mutatja be. A méréseket izolációs kamrával (2) ellátott nagyvákuum kamrában végeztem [98]. A rendszer evakuálása a nagy kamra oldaláról iongetter (6) és titánszublimációs szivattyúval, az izolációs kamra oldaláról cseppfolyós nitrogénnel csapdázott olajdiffúziós szivattyúval (5) történt. A kamra nyomását, amely az adszorpciós kísérletek után a  $10^{-9}$  mbar tartományba esett, ionizációs nyomásmér\_ vel mértem. Mivel a nyomásmér\_ optikailag nem “látott rá” a nagykamra terére, az általa mért nyomás feltehet\_ en meghaladta a kamra közepén, a mintatartónál uralkodó értéket. A kísérletek el\_ tt az iongetterszivattyú 1-2  $\mu\text{A}$ -es árama alapján a kamra alapnyomása 1.5-  $3 \cdot 10^{-10}$  mbarra becsülhet\_.



Az izolációs kamra ( $1000 \text{ cm}^3$ ) közepén helyezkedett el a hengerekt polikristályos platina lemezt tartalmazó mintatartó (1). A minta átmen\_ árammal  $f_{\text{thet}}$  volt,  $h_{\text{mérés}}$  mérsékletét a

hátoldalára ponthegeztéssel rögzített Pt-PtRh h<sub>2</sub> elemmel mértem.

Nyitott izolációs kamra esetén a minta argon ionokkal bombázható. A minta megközelíthető egy beépített elektronágyúval rendelkező Riber OPC 105 A típusú hengertükör analizátorral (CMA, 4) Auger elektronspektrum felvétele céljából. A kamrába épített tömegspektrométer (QMS, 3) a háttérgáz elemzésen kívül nyitott izolációs kamra mellett alkalmas a termodeszorpciós spektrum felvételére. Ezzel lehetőséggel megfelelő árnyékolás híján nem éltem.

Zárt izolációs kamrában vizsgálható a minta felületének elektronkilépési munka változása közepes (jellemzően  $10^{-5}$ .. $10^{-2}$  mbar, de szükség esetén 100 mbarig emelhető) nyomású gázok adszorpciójának hatására. Az izolációs kamrában lévő gázok összetételét egy kerülővezetéken keresztül tömegspektrométerrel határoztam meg.

Az izolációs kamra nyomását nagy érzékenységű Pirani nyomásmérővel mértem, amelyet Tungstam mérőcső felhasználásával magam készítettem és kalibráltam.

A nyomást így  $10^{-5}$  mbarig tudtam mérni,  $10^{-4}$  mbar értéket meghaladó nyomásnál a reprodukálhatóság 10%-nál jobbnak adódott.

Mind nyitott, mind zárt izolációs kamra esetén követhető volt a minta felületének elektronkilépési munka változása, feltéve, hogy a mintát nem érte ionnyaláb és nem takarta a hengertükör analizátor.

## 2.2. A minta előkezelése és tisztítása

A méréseket polikristályos, hengerelt platinalemezen (Koch Chemicals Ltd, 99.9 %) végeztem. Háromféle szennyező jelenhet meg az általam vizsgált esetben, s a tisztítási eljárásnak mindhárom típusú esetleges szennyezésre tekintettel kellett lennie.

- A lemezben jelen lehetnek kis koncentrációjú, de a felületre szegregálódó szennyezések, melyektől többszöri fűtéssel és argonion-bombázással szabadulhatunk meg,
- hosszas leállítás, elektronnyaláb sokáig tartó alkalmazása, ill. magas hőmérsékletű szénhidrogén expozíció esetén a felületen egy grafit-szerű szénréteg alakulhat ki, amely többszöri ionbombázással és 573 K-es hőmérsékletű oxidálási/redukációs ciklusokkal távolítható el,
- az adszorpció során keletkező szénhidrogénes réteg eltávolítása 500 K körül oxidálás és a keletkezett oxid hidrogénes redukálása útján történt.

A fentiek alapján a következő tisztítási eljárást alkalmaztam: Mérés sorozat elején a mintát 1250 K-re fűttem, 10 percig 2.5-3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  áramsűrűségű, 1200 eV energiájú argonion nyalábbal bombáztam, majd újra fűttem 1250 K-re. Ezután 550 K-en  $10^{-4}$  mbar átfolyó oxigénben oxidáltam, ugyanennyi hidrogénben redukáltam. Auger spektrum felvételével meggyőződtem a minta tisztaságáról, szennyezések észlelésekor újra kezdtem a tisztítást mindaddig, amíg a Auger spektrum tisztának nem mutatta a felületet. Két mérés között mindössze az  $\text{O}_2/\text{H}_2$  kezelést alkalmaztam, miután az Auger spektrum felvétele útján meggyőződtem arról, hogy ekkor ez az eljárás is megfelelően megtisztítja a felületet.

Tiszta minta esetén az oxidált és redukált felület között mintegy 500 meV kilépési munka változás mérhető. Ez jó indikátora a felület tisztaságának.

A referenciaelektrodot, felületének kímélése érdekében, az argon-ionos bombázás idejére arany árnyékolólemez mögött helyeztem el.

Adszorbatumként használt anyagok: metán, Messer, 99.9995%, etán, Praxair, 99.99%, propán, Praxair, 99.95%, etilén, Praxair 99.95%, propilén, Ucar, 99.5%, benzol, Merck,

99.9%, toluol, Merck, 99.7%, ciklohexán, Merck, 99.7%.

### 2. 3. A kísérleti eljárás

Tisztítás és el\_kezelés után a zárt izolációs kamrát evakuáltam mintegy  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar nyomásig, és a szivattyúhoz vezet\_ szelepet elzártam. Megállapítottam a Pt és az Au közötti kilépési munka különbséget ( $\Delta_0$ ), és az ehhez viszonyított változást mértem adott állandó  $h$ \_mérsékleten tartva a mintát, miközben a kamrába bocsátottam az el\_re meghatározott nyomású szénhidrogént. A kilépési munka változását minden 15. másodpercben regisztráltam. A kezelést 10 percig folytattam, ezalatt a  $\Delta$ \_ többnyire állandó értéket ért el. A 10. perc végén mért értéket feljegyeztem, mint az adott adszorbátumra,  $h$ \_mérsékletre és nyomásra jellemz\_  $\Delta$ \_t. Az izolációs kamrát ezután evakuáltam és felvettem az Auger spektrumokat, amib\_l a fent leírt módon meghatároztam a C/Pt-t. Az Auger spektrumok felvételét és kiértékelését, valamint a  $\Delta$ \_ értékek regisztrálását saját készítés\_ programmal végeztem.

Hidrogénhatás vizsgálatokor a teljes adszorpció, evakuálás, hidrogén beeresztés, evakuálás mérési sort elvégeztem a  $\Delta$ \_ regisztrálása mellett, és ezután következett az Auger spektrumok felvétele. A fenti mérési protokolltól történ\_ eltéréseket a szöveg megfelel\_ helyein jelzem. A spektrumokat általában szobah\_mérsékleten vettem fel. Néhány mérésnél azonban a mintát az adszorpció  $h$ \_mérsékletén hagytam, ami nem okozott szignifikáns különbséget a mérési eredmények között.

A mérések reprodukálhatóságát két tényez\_ együttesen határozta meg. Egyik magának a létrehozott adszorbeált rétegnek a reprodukálhatósága, másik a  $\Delta$ \_ ill. a C/Pt mérések pontossága. Tapasztalatok azt mutatták, hogy C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> szénhidrogének adszorpciója során



mért  $\Delta$  és C/Pt értékek közepes  $h$  mérsékleten és  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  mbar nyomáson igen jól reprodukálódnak, míg egyrészt a metán adszorpciója esetén kis nyomáson és  $h$  mérsékleten, ahol a felület jellemzőinek kismértékű megváltozása a megtapadási valószínűség (és ezzel mind a  $\Delta$ , mind a C/Pt) nagymértékű változását okozza, másrészt a telítetlen szénhidrogének magas  $h$  mérsékletű viselkedése esetén, ahol a három dimenziós széntartalmú réteg képződési sebessége (és ezzel a C/Pt) szintén viszonylag tág határok közt változhat, az adszorbeált réteget igen nehéz reprodukálni. Magának a mérésnek a pontosságát a jól reprodukálható rétegek esetén tudtam megbecsülni. Ez  $\Delta$  esetén  $\pm 50$  meV-nak, C/Pt esetén kezdetben  $\pm 0.1$ -nek adódott, később az elektronnyaláb áramerősségének növelésével, és a katód gondosabb kialakításával ezt sikerült  $\pm 0.05$ -re csökkenteni. Szükség esetén a fenti pontosságot a mérések számának növelésével javítottam. Jóllehet a mérési pontosság  $\Delta$  esetében az adatoknak 10 meV, C/Pt esetében 2 tizedesjegy pontosságú feltüntetését tette volna csak szükségessé, néhol 1 értékes jeggyel többet tüntettem fel. Bizonyos esetekben ez segített finomabb effektusok feltárásában.

A kiértékeléshez használt C és Pt csúcsok alakja a különböző mérések között csak kis mértékben változott. Ismételt AES mérésnél legfeljebb 0.1-0.2 -vel nagyobb C/Pt értéket kaptam, ami visszszámolva 0.1 C/Pt-nél kisebb szisztematikus hibát okozhatott az elektronnyaláb miatti szénlerakódás következtében.

### *3. Kísérleti eredmények*

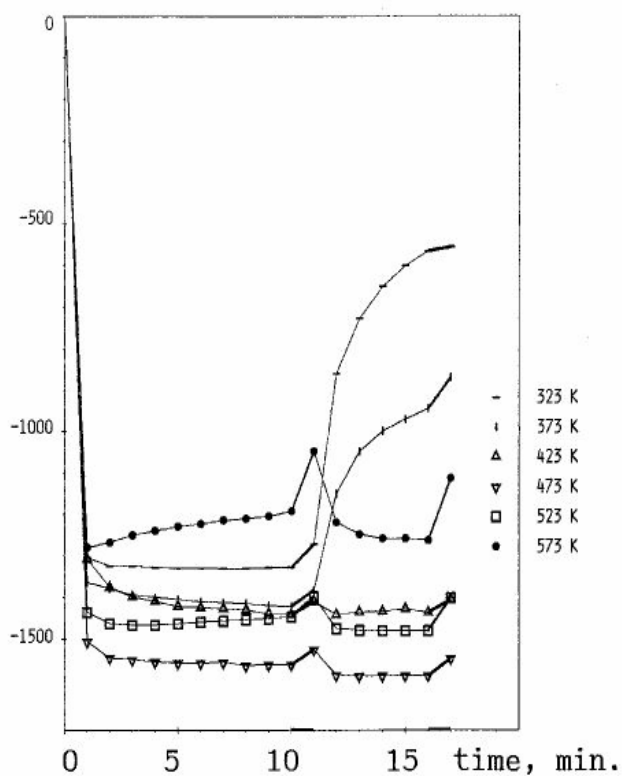
#### **3.1. Első kísérletek [99]**

Az első mérési sorozatban csak  $\Delta$  mérésre volt lehetőség. Metán, etán, propán,

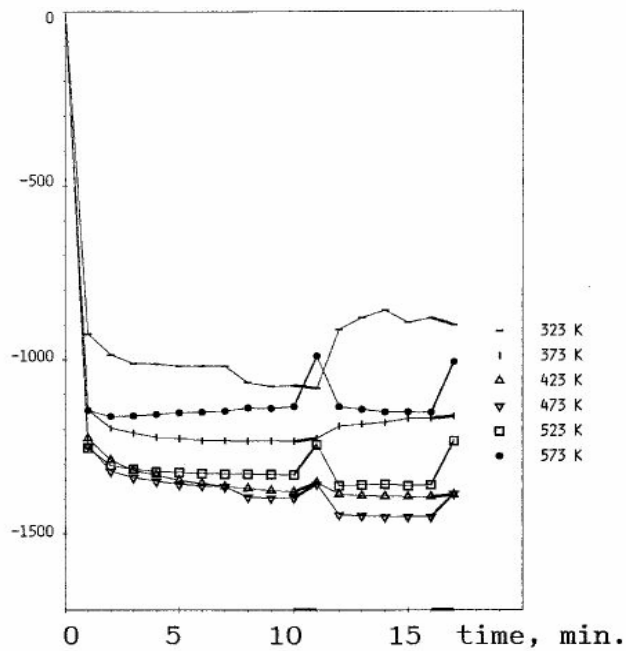
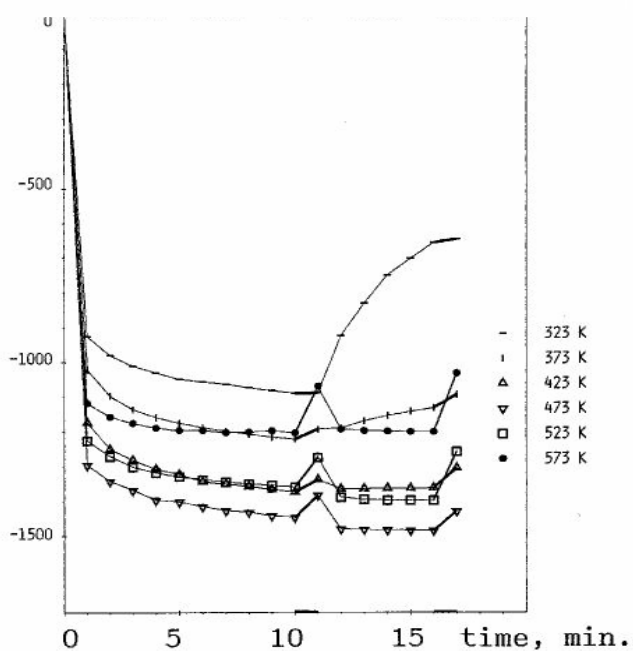
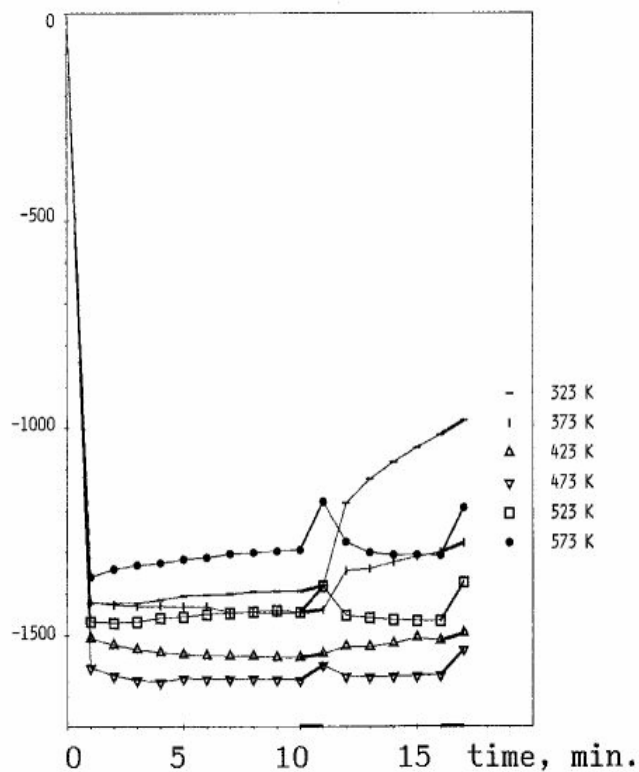
neopentán, etilén és propilén adszorpcióját vizsgáltam 323-573 K  $h$ \_mérséklettartományban. A  $\Delta$ \_id\_függését a teljes procedúra alatt (10 perc adszorpció, 1 perc evakuálás, 5 perc,  $10^{-3}$  mbar nyomású hidrogénes kezelés, és újabb evakuálás) mértem. A 2. és 3. ábrán az els\_ 10 perc jelenti a szénhidrogén adszorpciót, a vastag vonallal jelzett tartományok a vákuum, és a két vastag vonal közötti szakasz (11-16. perc) a hidrogén hatását.

A különböz\_ szénhidrogének adszorpciója során mért  $\Delta$ \_értékeket az 1. táblázat tartalmazza a disszertáció végén. Telített szénhidrogének adszorpciója során  $10^{-3}$  mbar nyomáson  $\Delta$ \_ 10 perc alatt többnyire konstans értéket ért el, amely a vizsgált adszorbátum adott  $h$ \_mérsékleten okozott kilépési munka változásának tekinthet\_. Telítetlen szénhidrogének esetében már a  $10^{-4}$  mbar nyomáson mért értékek is állandónak bizonyultak, s\_t  $\Delta$ \_ e kis nyomáson is gyorsabban ért el állandó értéket, mint a telített szénhidrogének esetében. Ezen anyagoknak a megtapadási valószínűsége platinán tehát lényegesen nagyobb, mint az alkánoké. 573 K  $h$ \_mérsékleten telítetlen szénhidrogének hatására  $|\Delta$ \_ egy perc alatt maximális értéket ért el, majd csökkenni kezdett. Ezt részben a hidrogénvesztéssel, részben szenes lerakódások képz\_ésével magyaráztam (ld. kés\_bb).

WFC, meV  $10^{-4}$  mbar ethylene



WFC, meV  $10^{-4}$  mbar propene



A mért kilépési munka változás minden esetben negatív volt. A továbbiakban,

egyszer\_sített szóhasználattal a kilépési munka változás mértéke, annak maximuma, növekedése vagy csökkenése szerepel, ez értelemszer\_en  $\Delta$ \_ abszolút értékét jelenti!

A metán adszorpciója által okozott kilépési munka változás mintegy fele volt az etánénak, és a teljes vizsgált  $h$ \_mérséklettartományban n\_tt a  $h$ \_mérséklet növekedésével. A többi adszorbátum esetében a  $\Delta$ \_ értékek egymáshoz viszonyított különbsége ennél kisebb volt, bár a hosszabb szénláncú szénhidrogének nagyobb  $\Delta$ \_t okoztak, és az alkének adszorpciója során mért  $|\Delta$ \_| értékek nagyobbak voltak, mint az alkánok esetén. A propán és a neopentán gyakorlatilag azonosan viselkedett. A legnagyobb  $\Delta$ \_ a metán esetét\_l eltekintve nem a legnagyobb vizsgált  $h$ \_mérsékleten következett be, hanem 473 K-en, és 573 K  $h$ \_mérsékleten az összes  $\Delta$ \_ a -1000 .. -1200 meV tartományba esett. Az evakuálás hatása csekély volt, inkább csak 500 K felett okozott 5-10%  $|\Delta$ \_| csökkenést. A hidrogén ezzel szemben 400 K alatt jelent\_s  $|\Delta$ \_| csökkenést okozott, minél rövidebb volt a szénlánc, annál nagyobb mértékben.

### 3.2. A $\Delta$ \_ - AES mérések [100]

Az adszorpció során lejátszódó folyamatok követése és jobb megértése érdekében került sor a  $\Delta$ \_ mérések összekapcsolására a felületi összetétel vizsgálatával Auger elektronspektroszkópia segítségével. A felülettisztítási eljárást is pontosítottam az így nyert ellen\_rzési lehet\_séggel, ezért a kés\_bbiekben bemutatott  $\Delta$ \_ értékek kis mértékben eltérnek az els\_ vizsgálsorozatban kapottaktól. A mintát tisztítás után adott  $h$ \_mérsékleten és nyomáson 10 perc szénhidrogén expozíciónak tettem ki miközben  $\Delta$ \_t regisztráltam. Ezután az izolációs kamra terét evakuáltam, és felvettem az Auger spektrumokat.

A kétféle mérés eredményeinek összehasonlítása a kétféle paraméter eltér\_ viselkedését

mutatta: míg a  $\Delta$  a  $h$  mérséklet függvényében szélsőértéket mutatott, addig a  $C/Pt$  monoton növekedett. Az adszorpció jellegének jobb megértése érdekében ábrázoltuk  $\Delta$ -t a  $C/Pt$  függvényében, különböző mértékű expozíció (nyomás) és/vagy  $h$  mérséklet mellett. A  $\Delta$  és  $C/Pt$  közötti értékek lineáris összefüggése esetén a (2) egyenlet értelmében az adszorbeálódó átlagos dipólusmomentuma nem változik, vagyis ugyanazokból a szén-specieszekből adszorbeálódik több vagy kevesebb. Ha azonban a  $C/Pt$  tovább növekszik további kilépési munka változás nélkül, akkor háromdimenziós szén lerakódásnak vagyunk tanúi. 573 K körüli  $h$  mérsékleten azt is tapasztaltam, hogy a  $C/Pt$  növekedését  $|\Delta|$  csökkenése kísérte, ekkor vagy a szén lerakódások foglalnak el egyre nagyobb helyet a felületen, vagy a hidrogénvesztés és a szerkezetváltozás miatt az egy C atomra jutó átlagos dipólusmomentum csökken. A lineáris és a konstans (vagy csökkenő)

szakasz között többnyire megfigyelhetünk egy átmeneti tartományt is, ahol még a monoréteg teljes felépülése el\_ tt megindul a háromdimenziós szenes réteg felépülése.

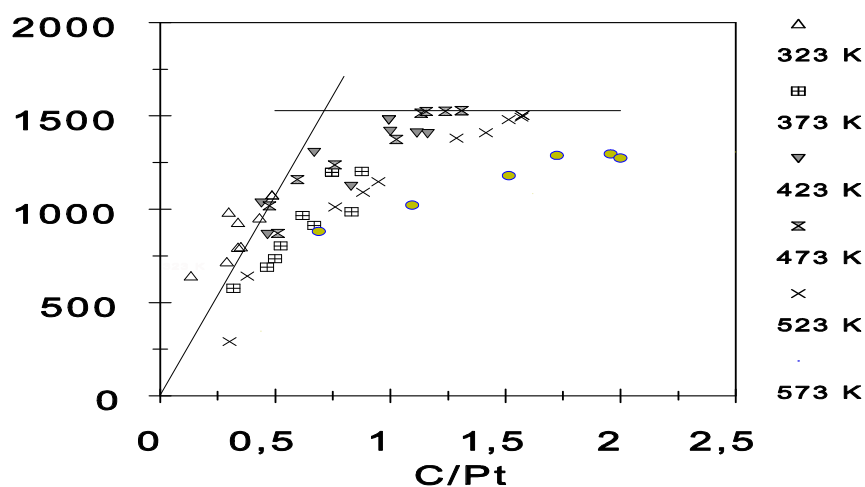
A lineáris és a konstans szakasz meghosszabbításával szerkesztett metszéspontot a monorétegre jellemz\_ paraméternek tekintettük, bár a valóságban a kísérleti pontok ezt az állapotot elkerülték.

### 3.2.1. Alkánok

#### Metán

A mérési eredményeket a 2. táblázat mutatja. Az összes vizsgált szénhidrogén közül itt a legkisebbek mind a  $|\Delta_-|$ , mind a  $C/Pt$  értékek.  $\Delta_-$  vs.  $C/Pt$  ábrázolásban a pontok  $T < 550K$  tartományban lényegében egy egyenesre esnek, nyomástól és  $h_-$  mérséklett\_ l függetlenül. 523 K  $h_-$  mérséklet felett  $C/Pt$  növekedése mellett  $\Delta_-$  állandó, ami kismérték\_ szenes lerakódásra utal.

A lineáris szakasz meredeksége 1.54 eV, metszéspont helye  $C/Pt= 0.7$ , maximális értékek:  $\Delta_- = -1140$  meV,  $C/Pt=1$ ,  $p=5*10^{-3}$  mbar nyomásnál és 523 ill. 573 K  $h_-$  mérsékleten.

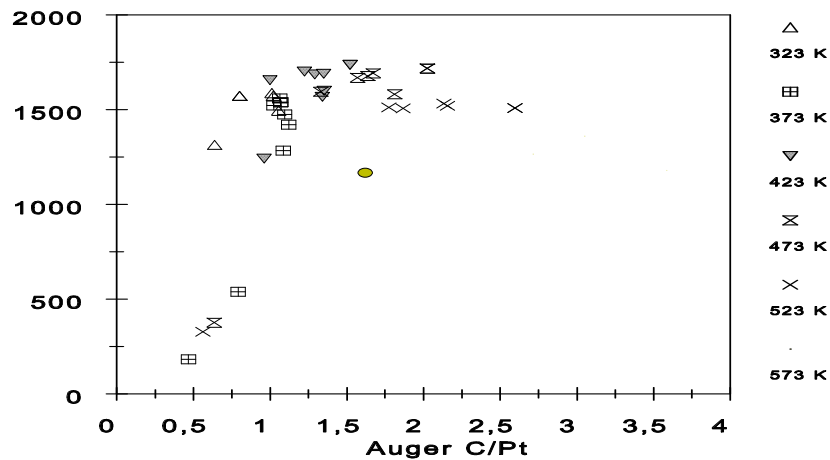


-WFC (meV)

### Etán és propán

Az etán mérési eredményeit a 3., a propánét a 4. táblázatban tüntettem fel. Mindkét adszorbátum esetében jól felismerhetők a lineáris és átmeneti szakaszok mellett a konstans  $\Delta_{\text{max}}$ -vel jellemzett szakaszok is. A két gázra jellemző lineáris szakaszok meredeksége szinte azonos, 2.14 ill. 2.15 eV, a metszéspont mindhárom, eddig tárgyalt esetben igen közel áll egymáshoz, metánra  $C/Pt=0.7$ , etánra 0.73 és propánra 0.75. A konstans szakaszt a két utóbbi esetben a 423-523 K-en mért értékek rajzolják ki, az 573 K-en mért értékek már kisebb  $|\Delta_{\text{max}}|$ -t mutatnak.  $C/Pt_{\text{max}} \approx 2$ .

$|\Delta_{\text{max}}|$  maximális értéke etánra és propánra lényegében azonos, 1530-1550 meV, ami  $10^{-3}$  mbar nyomásnál mérhető.



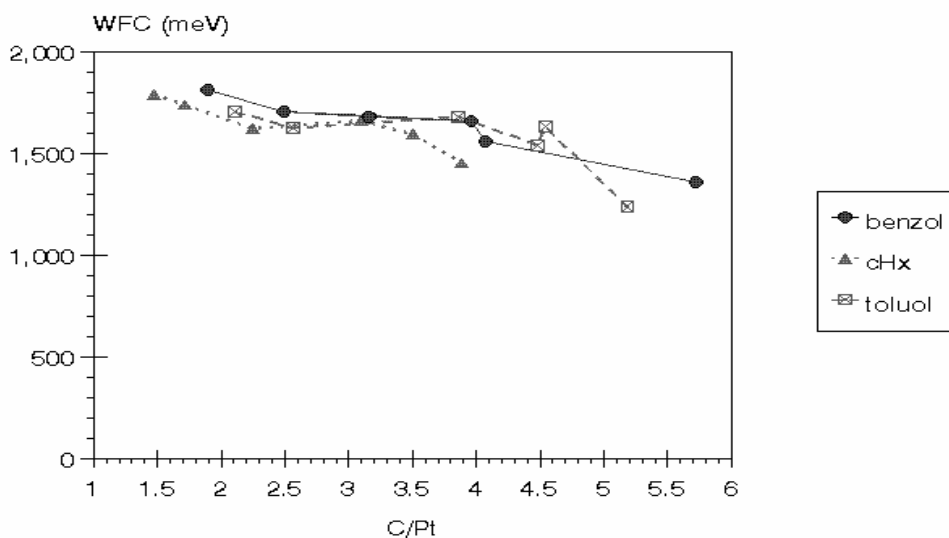
-WFC (meV)

### 3.2.2. Alkének

#### Etilén, propilén

Az etilénre vonatkozó adatokat az 5., a propilénre vonatkozóakat a 6. táblázat tartalmazza. Alkének adszorpciója esetén a fenti mérési protokollal lineáris szakaszt nem tudtam kimutatni, mivel a  $|\Delta|$  értékek meghaladják az 1200 meV-ot már  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar nyomáson, 323 K hőmérsékleten. A konstans szakasz meghatározása ugyancsak nehézségekbe ütközik, mivel 500 K fölött a hőmérséklet növelésével növekvő C/Pt érték mellett  $|\Delta|$  csökkenése figyelhető meg. Adott hőmérsékleten a fenti nyomáshatár felett azonban  $|\Delta|$  értéke nagyjából állandó marad. A  $|\Delta|$  maximális értéke etilén és propilén esetén egyaránt közel 1700 meV, amelyet előbbinél 423 K és  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar, utóbbinál 373 K és  $10^{-4}$  mbar hőmérséklet és nyomásértékeknél ér el.





### 3.2.3. C<sub>6</sub> szénhidrogén gy\_r\_k [101]

A benzol, toluol és ciklohexán adszorpciójára vonatkozó adatokat a 7., 8. és 9. táblázatok tartalmazzák. Itt a jellemz\_Δ\_ és C/Pt értékek nem mutatnak szignifikáns nyomásfüggést 5\*10<sup>-5</sup> mbar nyomás felett. A h\_mérséklet növelésével a C/Pt értékek n\_nek, viszont a Δ\_ értékek csökkennek. Ez a viselkedés mindhárom vizsgált gy\_r\_s molekulára vonatkozik, s\_t a három anyag pontjait közös grafikonon ábrázolva, azok gyakorlatilag egy görbére esnek, azzal a különbséggel, hogy míg a ciklohexánra jellemz\_ C/Pt értékek 1.5 és 4 közé, addig a toluol és a benzol adszorpciójánál kapott értékek rendre a 2-5 ill. 2-6 tartományba esnek, azaz az aromások adszorpcióját nagyobb mérték\_ szénlerakódás jellemzi.

Megjegyzés: A közepes, ill. az alkánok számára telítési C/Pt értékeknél az azonos szénvázszerkezet\_ telített és telítetlen szénhidrogének egymáshoz igen hasonlóan viselkednek mind az alifás, mind a gy\_r\_s molekulák esetén. Különbséget találtam az adszorpció kezdeti szakaszának lefutásában, a molekula reakciókészségében (megtapadási

valószínűség <--> aktiválási energia), és abban, hogy a telítetlenek adszorpciója során, f<sub>leg</sub> magasabb h<sub>mérés</sub> mérsékleten, több széntartalmú depozitum rakódik a felületre.

### 3.3. Az adszorpció kezdeti szakaszának vizsgálata

A 3.1. és 3.2. pontban ismertetett eredmények az alkének és a gy<sub>r</sub>s szénhidrogének adszorpciója esetén bármely vizsgált h<sub>mérés</sub> mérséklet és nyomás mellett a maximális |Δ<sub>l</sub>|-hez közelálló értékeket mutattak. Ezen adszorbátumok esetében az adszorpció kezdeti szakaszának vizsgálatára újabb mérési eljárást vezettem be. A Pirani nyomásmér<sub>és</sub> alsó méréshatára 10<sup>-5</sup> mbar volt; ennél kisebb nyomások mérésére alkalmas egyéb, a szénhidrogéneket nem károsító mérési módszer nem állt rendelkezésemre, ezért az adszorpció mértékének “paraméterezésére” a kilépési munka változását használtam. Az adszorpció kezdeti szakaszának megfigyelése ezesetben úgy történt, hogy tisztítás után az izolációs kamrát elzártam a nagyvákuum tér<sub>t</sub>l, és a teret olajdiffúziós szivattyúval evakuáltam. A gázbeereszt<sub>és</sub> szeleppel kis mennyiség<sub>ű</sub> adszorbátumot engedtem a minta terébe, miközben figyeltem a mintán mérhet<sub>ő</sub> kilépési munka változást. A nem szorbeálódott anyagot az olajdiffúziós szivattyúval eltávolítottam. El<sub>re</sub> meghatározott Δ<sub>l</sub> értéknél elzártam a gázbeereszt<sub>és</sub> szelepet, kinyitottam az izolációs kamrát, és felvettem az adott Δ<sub>l</sub> értékekhez tartozó Auger spektrumokat. Az ezekb<sub>ől</sub> a mérésekb<sub>ől</sub> összeállított Δ<sub>l</sub> vs. C/Pt görbékr<sub>ől</sub> az adszorpció kezdeti szakaszának jellegzetességei megállapíthatók.

#### 3.3.1. Etilén

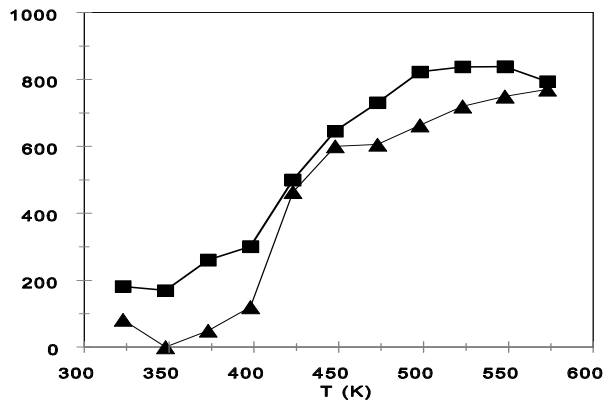
Az etilén adszorpciója esetén a kezdeti szakaszban a szokásos meredekség<sub>ű</sub> szakaszt megel<sub>ő</sub>zi egy kis kilépési munka változással és hozzá képest nagy C/Pt-vel jellemezhet<sub>ő</sub>

szakasz. Az adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

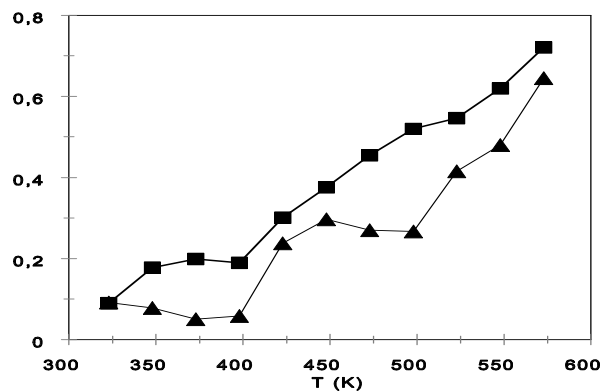
### 3.3.2. Benzol, toluol, ciklohexán

A  $gy_r_s$  szénhidrogének adszorpciójának kezdeti szakaszait közepes, 423 K hőmérsékleten hasonlítottam össze, az eredményeket a 11-13. táblázatok tartalmazzák. Ezek közös jellemzője, hogy egy kis meredekségű lineáris szakaszból, és egy nagy meredekséggel induló és ellaposodó görbéből állnak, amelyek a telítést jelző konstans  $\Delta$  értékkel jellemzett szakaszba torkollnak. A bevezető lineáris szakasz és a nagy meredekségű görbe (2. szakasz) találkozási pontja jól meghatározható. A lineáris szakasz meredeksége benzolnál 0.26 és kb. 1.5 C/Pt-ig tart, a toluolnál 0.24, ill. 1.7-2 -ig tart. A ciklohexán kezdeti szakasza ennél lényegesen meredekebb, 0.47, és sokkal kisebb, C/Pt=0.5-nél vált át a meredekebb szakaszba, mintha a görbe lefutása az alkánok és az aromások közötti köztes állapotot jellemezne.

Az etilén és a  $C_6$ - $gy_r_k$  kezdeti adszorpcióját jellemző  $|\Delta|$  vs. C/Pt összefüggések tehát egy külön adszorpció fázis - talán szerkezet - létezésére utalnak.



-WFC (meV)



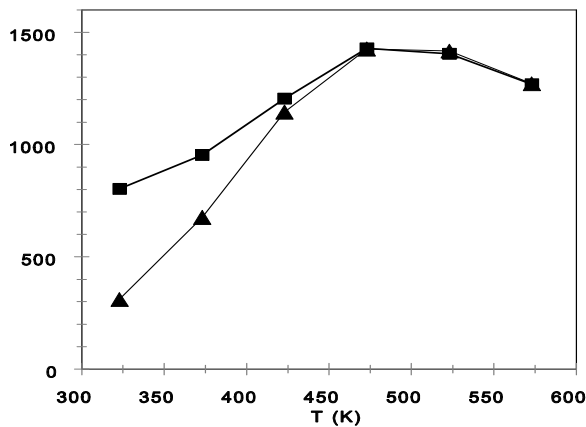
C/Pt

9. ábra. Hidrogén hatása

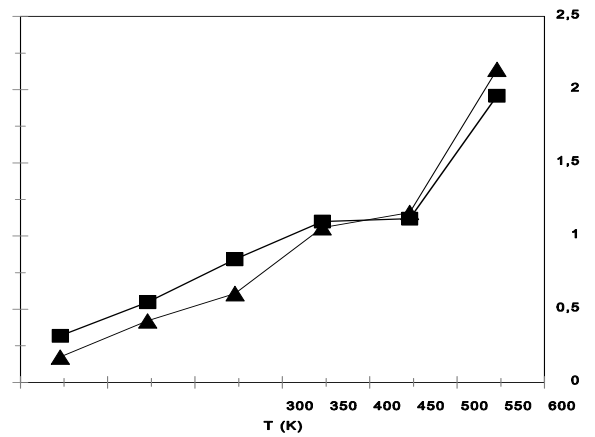
adszorbeált metánra. ■: adszorpció után, Δ: hidrogénes kezelés után.

### 3.4. A hidrogén hatása az adszorbeált rétegre

A 3. fejezetben bemutatott vizsgálatok során megállapítottam, hogy a szénhidrogén adszorpció során kialakult kilépési munka változás értékek vákuumban alig csökkentek, tehát az adszorpció nagyrészt irreverzibilis. Ez jól látható az 1. táblázat 2. és 3. oszlopaiban szereplő értékek összehasonlítása alapján. A viszonylag nagy negatív  $\Delta_{-}$  és az adszorpció irreverzibilis volta valószínűsítik, hogy az irodalmi részben részletesen ismertett, a C-H kötések disszociációja révén lejátszódó adszorpció megy végbe az általam vizsgált esetekben is. Ez indokolta a hidrogénnek az adszorbeált rétegre kifejtett, a C/Pt és a  $\Delta_{-}$  értékek változásában nyomon követhető hatásának vizsgálatát. Ahol a  $\Delta_{-}$  és a C/Pt hasonló mértékű lehozatalt mutat, ott feltehetően a fémhez kötött szénhidrogén arányos része távozik a felületről. Amilyen mértékben a C/Pt csökkenésének aránya meghaladja a  $\Delta_{-}$ -ét, olyan mértékben történik a lehozatal a platínával poláros kötést nem létesítő spícieszekből, leginkább a háromdimenziós széntartalmú lerakódásból.



-WFC (meV)

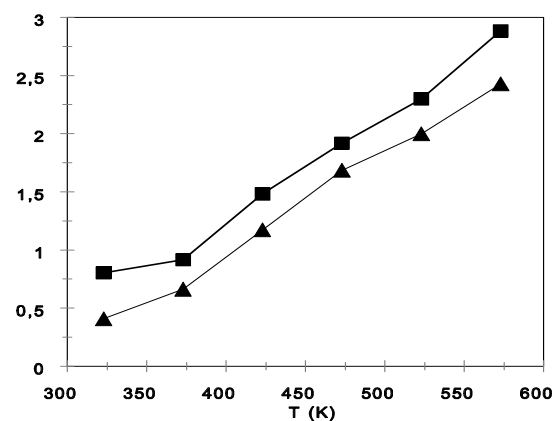
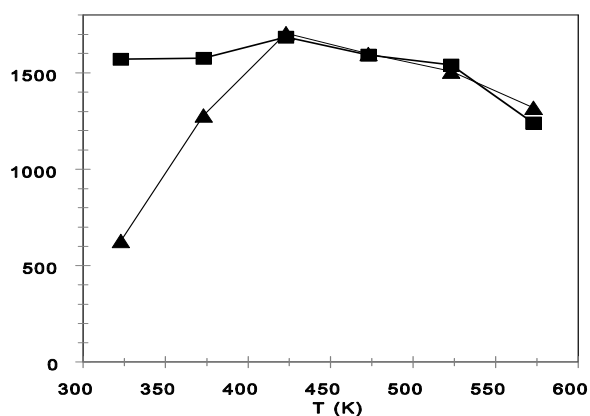


C/Pt

10. ábra. Hidrogén hatása adszorbeált **etánra**. ■: adszorpció után, ▲: hidrogénes kezelés után.

E vizsgálatok során az el\_z\_pontban részletezett vizsgálatokat a következ\_eljárással egészítettem ki: 10 perc szénhidrogén adszorpció, azt követ\_evakuálás, majd 5 perc,  $10^{-3}$  mbar  $H_2$  expozíció; a  $\Delta$ \_értékeket folyamatosan regisztráltam, majd az Auger spektrumot vákuumban vettem fel. E mérésorozatban az adszorpció után regisztrált  $\Delta$ \_értékek megnyugtatóan egyeztek az 3. fejezetben közölt értékekkel. Ahol a pontosság növelése megkívánta, ott a 3.3. fejezetben leírt méréseket (tisztítás, adszorpció, evakuálás, Auger spektrum felvétele) is többször megismételtem. Az Auger spektrumok felvételéhez szükséges gerjeszt\_elektronnyaláb er\_s és nehezen ellen\_rizhet\_kölcsönhatásba lép a felületi specieszekkel, ezért a C/Pt érték meghatározása után a kísérletet nem folytathattam a hidrogénhatás vizsgálatával, hanem a minta tisztítása után új, párhuzamos kísérlet során határoztam meg a hidrogénexpozíció utáni értékeket.

A méréseket 323-573 K h\_mérséklettartományban végeztem, az eredményeket a 14.



-WFC (meV)

C/Pt

táblázat tünteti fel [102]. Az eredmények könnyebb áttekinthetése kedvéért új mennyiségeket vezettem be, a  $\Delta_{-}$  csökkenés,  $R_{\Delta_{-}} = (\Delta_{-} - \Delta_{-H}) / \Delta_{-}$ , és a C/Pt csökkenés,  $R_{C/Pt} = (C/Pt - C/Pt_H) / (C/Pt)$ , arányát,

11. ábra. Hidrogén hatása adszorbeált **etilénre**. ■: adszorpció után, ▲: hidrogénes kezelés után.

ahol  $\Delta_{-H}$  és  $C/Pt_H$  a hidrogénes kezelés végén ill. után mért értékeket jelentik.

A hidrogén hatását f leg a h\_mérséklet függvényében vizsgáltam, néhány esetben megvizsgáltam a nyomásfüggést is. Alapnyomásként alkánok esetén továbbra is a  $10^{-3}$ , alkéneknél a  $10^{-4}$  mbar nyomást választottam.

A metán viselkedése három h\_mérséklettartományba osztható: 398 K h\_mérsékletig jelentős, 50 %-ot meghaladó  $\Delta_{-}$  és C/Pt csökkenés, bár ez utóbbi jelen esetben igen közel járt a mérési határhoz. Amennyire e körülmény megengedi a következtetést,  $R_{C/Pt}$  és  $R_{\Delta_{-}}$  nem különböznek egymástól szignifikánsan, tehát kemisorbeált  $C_1$  részecskék kerültek lehozatalra. A 423-448 K tartományban a  $\Delta_{-}$  csökkenés aránya 7%, ami szinte elhanyagolható, és a C/Pt csökkenés is csekély mértékű, 20%. 473 K h\_mérséklettől

mérsékelt arányú  $\Delta$ , és jelentősebb arányú C/Pt csökkenés tapasztalható. 573 K-nél  $R_{\Delta}$  értéke minimális,  $R_{C/Pt}$  még 10 % körüli. Az eredmények megbízhatóságának növelése céljából 400-450 K hőmérsékleten a méréseket 4-8 alkalommal végeztem el, a mérések átlagainak hibája  $\pm 10$  meV, illetve 0.02.

Az R értékek etán és etilén esetében az alacsony (323-373 K) tartományban csak kevésé különböznek egymástól, magasabb hőmérsékleteknél  $R_{\Delta}$  gyakorlatilag zérus, a C/Pt arány azonban az etilén adszorpciója során képződött rétegnél még magas hőmérsékleten is 10-15 %-kal csökken, etánnál viszont 423 K felett hidrogénhatás nem mutatható ki.

Az adszorbeált propánra a hidrogén csak 323 K hőmérsékleten fejt ki valamelyes hatást, efelett mind az  $R_{\Delta}$ , mind az  $R_{C/Pt}$  zérus.

Az adszorbeált metán és etán hidrogénes kezelése során mért  $\Delta$  értékek változásának a szénhidrogén kezdeti nyomásától való függésére vonatkozó adatokat a 15. és a 16. táblázat tartalmazza [103]. Metán esetében az  $R_{\Delta}$  értékek minden hőmérsékleten csökkentek a nyomás növekedésével. Az azonos nyomásértékeknél kapott  $R_{\Delta}$  értékek hőmérsékletfüggésére egyértelmű megállapítás nem tehető, aminek oka az alacsony hőmérsékleten és kis nyomáson a  $\Delta$  értékek kicsiny volta, de a tendencia az  $R_{\Delta}$  értékek csökkenése a hőmérséklet növekedésével. Ez a tendencia egyértelművé válik az etán esetében. A hidrogéneffektus mértékét az etán kezdeti nyomása gyakorlatilag nem befolyásolja.

A hattagú gyűrűs szénhidrogének telítési adszorpciója esetén az adszorbeált réteg és a hidrogén között kölcsönhatás gyakorlatilag nem tapasztalható, kis borítottság esetén viszont az aromások érdekes jelenséget mutatnak. Közepes  $\Delta$ -vel jellemezhető rétegre bocsátott  $H_2$

a  $|\Delta|$ -t a telítési értékre emeli mind a benzol, mind a toluol esetében (11-12. táblázat, 8. ábra). Ugyanez a jelenség ciklohexán esetén csak nyomokban mutatkozik (13. táblázat).

### 3.5. Kémiai átalakulások a szénhidrogének adszorpciója során

A szénhidrogének adszorpciója során a szénhidrogén  $\rightarrow$  platina elektroneltolódást mutató negatív  $\Delta$  értékek, valamint az alkánok és alkének közötti jelentős különbség az adszorpciós folyamatok eredményeképpen bekövetkező széntartalmú depozitumképzés mértékében az adszorpciót kísérő kémiai folyamatok lejátszódásának lehetőségére utalt. Ezért célszerű volt e lehetőség megvizsgálása.

A metán, etán, propán, etilén és propilén adszorpciója során lejátszódó kémiai reakciókat vizsgáltam. Ennek érdekében meghatároztam az izolációs kamrában a gázok összetételét a gázok expozíciója után (a), az expozíciót követő evakuálás után (e) és az evakuálást követő hidrogénes expozíció után (h).

A vizsgálatokat a 323 - 573 K hőmérséklettartományban lejátszódó adszorpciós folyamatokhoz kapcsolódóan végeztem.

#### 3.5.1. Kísérleti eljárás

A platina lemezt tartalmazó izolációs kamrába a már leírt tisztítási eljárás után az adott hőmérsékleten,  $10^{-3}$  ill.  $10^{-4}$  mbar nyomású alkánokat ill. alkéneket bocsátottam. 10 perc expozíciós idő után:

- a. A zárt izolációs kamrából a gázt a kerülő vezetéken keresztül a tömegspektrométerbe vezettem, és meghatároztam az összetételét. Így az adszorpció során az adszorbeált fázisban lejátszódó átalakulások azon termékeinek a teljes gáz mennyiségéhez



viszonyított arányát határoztam meg, amelyek a kiinduló gáz jelenlétében bizonyos mértékig deszorbeálódtak.

- e. A kamra tartalmát csapdázott olajdiffúziós szivattyúval mintegy  $10^{-8}$  mbarig evakuáltam, majd az izolációs kamrát 10 percre lezártam. A  $P_t$   $h$ -mérsékletét az adszorpció  $h$ -mérsékletén tartottam. A 10 perc letelte után a deszorbeált gázelegyet a tömegspektrométerbe vezettem. Ennek összetétele a felületen reverzibilisen adszorbeálódott szénhidrogének egymáshoz viszonyított arányát reprezentálta.
- h. Közvetlenül ezután a kamrába hidrogént vezetve, a mintát 6 percig  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar nyomású hidrogénben tartottam, majd a gázelegyet a tömegspektrométerbe vezettem. Az elegy összetétele a felülethez irreverzibilisen kötődő, de hidrogénben eltávolítható szénhidrogének egymáshoz viszonyított arányát adta meg.

### 3.5.2. Eredmények [104,105]

A mérési eredményeket, az egyes lépések során képződő gázelegy összetételét a 17. táblázat tünteti fel.

Az adatokból megállapítható:

- az alifás szénhidrogének adszorpciója (a) során kismértékű szénhidrogén átalakulás és termékdeszorpció játszódik le. Metán esetében ez alacsonyabb  $h$ -mérsékleten 1-2, 473 K fölött 3-4 %, etán és propán adszorpciója során már 323 K  $h$ -mérsékleten is közel 10 %. A  $h$ -mérséklet növekedésével az átalakult szénhidrogének aránya általában egy határig növekszik, majd csökken. Etilén és propilén adszorpciója esetén az átalakult és deszorbeálódó szénhidrogének aránya a  $h$ -mérséklet növekedésével 11-16 ill. 19-32 % között nő.

- az adszorbeált fázisból vákuumban eltávozó gázok összetétele (e) az adszorptívum jelent\_s hányadának átalakulását mutatja: C-C kötés képz\_dés és - C<sub>2</sub> ill. C<sub>3</sub> szénhidrogéneknél - hasadás, valamint alkének esetében a C=C kötés többnyire kismérték\_hidrogénezése, továbbá dehidrogénez\_dés is lejátszódik. Etán adszorpciója után mind vákuum, mind hidrogén hatására jelent\_s arányban metán távozik, csekély h\_mérsékletfüggést mutatva. Etilén és propilén adszorpciója után is megjelenik a metán, de itt a h\_mérsékletfüggés jelent\_s, 400 K alatti 1/3 körüli értékr\_l 500 K fölött 100% körüli értékre emelkedik.
- az irreverzibilisen adszorbeálódott metán hidrogénes leszorítása során képz\_dött gázban (h) 500 K h\_mérséklet alatt jelent\_s az etán aránya. Etánból és propánból f\_leg metán képz\_dött. 373 K h\_mérsékletig az alkénekb\_l hidrogén hatására f\_leg a megfelel\_szénatomszámú alkán keletkezik, bár etilénb\_l a metán, propilénb\_l pedig a metán és az etán képz\_dése sem hanyagolható el. Felt\_n\_ az - ugyan csupán 1-2 % - propán képz\_dése etilénb\_l, valamint az, hogy az etán aránya sokkal nagyobb volt a (h) folyamatnál, mint az (e) folyamat során, tehát, mint a reverzibilisen adszorbeált rétegben. Ennek forrása a C<sub>2</sub> specieszek hidrogénezésén kívül a C<sub>1</sub> ⇒ C<sub>2</sub> folyamat is lehet.

A kísérleti adatokból összefoglalóan az állapítható meg, hogy a platinalemes a szénhidrogének átalakulását már alacsony h\_mérsékleten katalizálja, mind a reverzibilisen, mind az irreverzibilisen adszorbeált rétegben jelent\_s kémiai átalakulások játszódnak le, melyek egymáshoz viszonyított aránya er\_sen függ a h\_mérséklett\_l.

#### 4. A fejezetben bemutatott f\_eredmények összefoglalása

1. A platinalamezen lejátszódó szénhidrogén adszorpció során fellép\_ kilépési munka változás minden esetben negatívnak adódott.
2. Az etán és propán adszorpcióját kísér\_ kilépési munka változás abszolút értékének maximuma közel azonos, és jelent\_sen felülmúlja a metán adszorpciója során mért maximális  $|\Delta|$  értéket. A C/Pt értékek maximumai hasonló képet mutatnak a fenti adszorbátumok tekintetében. Az alkének adszorpciója során mért  $|\Delta|$  valamivel, a C/Pt jelent\_sen nagyobb az etán és propán adszorpciója során mért értékeknél. A 6-tagú gy\_r\_s szénhidrogének adszorpciója során mért  $|\Delta|_{\max}$  értékek általában kissé meghaladják az alkéneknél kapott értékeket. A C/Pt értékek minden vizsgált h\_mérsékleten meghaladják az alkéneknél mért értékeket. A benzol és a toluol esetében ezek az értékek nagyobbak a ciklohexán adszorpciója során mért értékeknél.
3. A  $\Delta$ \_ az alkánoknál  $10^{-3}$  mbar, alkéneknél  $10^{-4}$  mbar nyomáson 10 perc alatt állandó értéket ér el. Ezen értékek mintegy 80 %-ának megfelel\_  $\Delta$ \_ érték már az els\_ 60 másodperc után mérhet\_. A C/Pt csak alacsonyabb h\_mérsékleten ér el konstans értéket, általában nagyobb nyomásoknál. Magasabb, 423 K feletti h\_mérsékleteken állandó C/Pt értékek  $10^{-2}$  mbar nyomásig általában nem voltak mérhet\_k.

4. A C/Pt értékek a h<sub>m</sub>érséklet növekedésével monoton növekednek, a |Δ<sub>m</sub>| értékek meghatározott, az egyes szénhidrogénekre jellemző különböző h<sub>m</sub>érsékleteknél maximumot érnek el. E h<sub>m</sub>érséklet nagysága szerinti sorrend:

metán > etán > propán > etilén, propilén > C<sub>6</sub> gy<sub>r</sub>k

5. A |Δ<sub>m</sub>| és a C/Pt értékek közötti korrelációt a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> szénhidrogének mindegyikénél a teljes vizsgált h<sub>m</sub>érsékleti tartományban egy-egy közös görbe reprezentálja. Alkánok mindegyikének adszorpciója esetén e görbék egy lineáris, egy átmeneti és egy konstans Δ<sub>m</sub>-vel jellemzett szakaszból állnak. A lineáris és a Δ<sub>m</sub>=konstans szakaszok meghosszabbításával képzett metszéspont mindhárom alkán esetében C/Pt=0.7 értékhez tartozik, a megfelelő |Δ<sub>m</sub>| értékek metánra 1100, etánra 1530, propánra 1560 meV, a lineáris szakaszok meredeksége metán esetén 1.54, etán és propán esetében egyaránt 2.1 körüli. Az etilén és propilén adszorpciós paramétereinek összefüggését reprezentáló görbéken lineáris szakasz nem mutatható ki. A C<sub>6</sub> gy<sub>r</sub>k adszorpciója során felvehető |Δ<sub>m</sub>| vs. C/Pt görbék azonos jellegűek: C/Pt növekedésével (ami a h<sub>m</sub>érséklet növelésének a következménye) a |Δ<sub>m</sub>| értékek kis mértékben csökkennek.

Kis expozíciónál az etilén és a C<sub>6</sub> gy<sub>r</sub>k adszorpciója során felvett |Δ<sub>m</sub>| vs. C/Pt görbék több szakaszból állnak. Az első szakasz kis meredekségű, amelyet etilén esetében meredekebb lineáris szakasz, a C<sub>6</sub> gy<sub>r</sub>k esetén egy meredeken, szinte

függőlegesen induló, ellaposodó és a  $\Delta = \text{const.}$  szakaszban folytatódó görbe követ.

6. A metán, etán és etilén adszorpciója során irreverzibilisen kötődött széntartalmú depozitumok mértékét jellemző  $|\Delta|$  és C/Pt értékek nagyságát hidrogén hozzáadása az adott szénhidrogéntől és a hőmérséklettől függő mértékben csökkenti. Alacsony hőmérsékleten  $|\Delta|$  és a C/Pt csökkenésének aránya hasonló mértékű, míg 400 K feletti hőmérsékleten C/Pt aránya a nagyobb. A kezdeti szénhidrogén nyomás növelése  $\text{CH}_4$  esetén jelentősen csökkenti a hidrogén hatását a  $\Delta$  értékre, míg  $\text{C}_2\text{H}_6$  esetében a  $\text{H}_2$  hatására bekövetkező  $\Delta$  csökkenés úgyszólván független attól.

A  $\text{C}_6$  gyűrűs szénhidrogének adszorpciója esetében mért maximális  $|\Delta|$  értékeket a hidrogén gyakorlatilag nem módosítja.

Benzol és toluol kis  $|\Delta|$ -vel jellemzett kezdeti szakaszán az adszorbeált rétegre bocsátott hidrogén a  $|\Delta|$  értékeket az eredetinek a többszörösére (néhány száz meV-ről a telített rétegre jellemző konstans értékre) növeli. Ciklohexán adszorpciója esetén ez az effektus csak kis mértékben tapasztalható.

7. Az alifás szénhidrogének adszorpciója során kis mértékű kémiai átalakulások (C-C kötés felhasadása és képződése, valamint C=C hidrogénezése) játszódnak le. A termékek spektruma különböző attól függően, hogy spontán deszorbeálódnak, reverzibilisen

köt\_dnek, vagy hidrogén hatására távoznak a felületr\_l. Az átalakulások mértéke a h\_mérséklet növekedésével általában n\_,  $C_1 < C_2 < C_3$  irányban emelkedik, és az alkének esetében jelent\_s mértékben meghaladja az alkánok esetében kapott értékeket. A Pt-lemez a Pt-koromnál alacsonyabb h\_mérsékleten katalizálja ezeket a kémiai átalakulásokat.

### III. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ELEMZÉSE

#### 1. Elemzés és értékelés

##### 1.1. A $\Delta$ és a C/Pt értékek

A 2.-9. táblázatokban összeállított adatok azt mutatják, hogy a szénhidrogének mindegyikénél a nagyrészt irreverzibilis adszorpció során mért  $|\Delta|$  maximális értéke a  $\text{CH}_4$  adszorpció kivételével csak kis mértékben növekszik az alkán < alkén <  $\text{C}_6$  gy\_r\_ irányában. A metán adszorpciója során mért maximális  $|\Delta|$  érték a többi szénhidrogén adszorpciója során mért  $|\Delta|_{\text{max}}$ -nak mintegy 63-75 %-a. A maximális  $|\Delta|$  értékek eléréséhez szükséges h\_mérsékleti értékek összehasonlítása alapján megállapítható, hogy az adszorpciós készség a

metán < etán, propán < etilén, propilén <  $\text{C}_6$  gy\_r\_k sorban növekszik. Legnagyobb különbség ebben a tekintetben a metán és a többi alifás, ill. az alifás és a gy\_r\_s szénhidrogének között tapasztalható, miután ez utóbbiak a maximális  $\Delta$  értéket már 323 K h\_mérsékleten elérik. Az a tény, hogy a C/Pt értékek a teljes h\_mérséklettartományban a metán < etán < propán < etilén < propilén < ciklohexán < benzol, toluol sorrendben növekszenek, alátámasztja az adszorpciós készség és a szénhidrogén molekula szerkezete közötti korrelációra vonatkozó - a  $|\Delta|_{\text{max}}$  értékek összehasonlításán alapuló - fenti megállapítást.

Külön említést érdemelnek a C<sub>6</sub> gy<sub>r</sub>\_k adszorpciója során mért  $|\Delta_{\max}|$  értékek, amelyek alig valamivel nagyobbak az alkének esetén mért értékeknél, és nincs közöttük olyan szignifikáns különbség, mint amilyen az alkének és a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkánok között mutatkozott. Ez arra utal, hogy nincs érdemi különbség az aromás gy<sub>r</sub>\_ és a cikloalkán disszociatív adszorpciós mechanizmusában. A gy<sub>r</sub>\_k adszorpciójára vonatkozó (10<sup>-3</sup> mbar nyomáson mért) maximális C/Pt értékek viszont szignifikánsan felülmúlják az alifásoknál mért értékeket. Ez arra utal, hogy a felületet ebben az esetben nagyobb mértékben borítják a széntartalmú képz<sub>d</sub>mények, ami az azonos számú C-Pt kötéshez (az azonos  $\Delta_{-b_1}$  következ<sub>o</sub> azonos mérték<sub>u</sub> C  $\Rightarrow$  Pt elektroneltolódáshoz) tartozó szénfelvétel nagyobb mértékére utal.

Figyelemre méltó azonban, hogy a maximális C/Pt értékek tekintetében az aromások és a ciklohexán között is jelent<sub>s</sub> különbség mutatkozik, hasonlóan az alkének és a alkánok között tapasztaltakhoz.

A  $|\Delta_{-}|$  értékek h<sub>m</sub>érsékletfüggése azt mutatja, hogy az adszorpció általában csak csekély mértékben gátolt: a  $|\Delta_{-}|$  értékek a h<sub>m</sub>érséklet növekedésével csak csekély mértékben növekednek. A

$$|\Delta_{-}| = a \cdot e^{q/RT}$$

egyenlet alapján számított h<sub>m</sub>érsékleti együttható, q (amelynek fizikai értelme ez esetben pontosan nem definiálható  $\Delta_{-}$ -nek az



adszorbeált mennyiséget csak részben reprezentáló volta miatt) még a legnagyobb  $h$ -mérsékletfüggést mutató metán esetében a legmeredekebb szakaszon is 10 kJ/mol - a reverzibilis adszorpcióra platina kormon 273-373 K szakasznál mért aktiválási energia értékek - alatt marad [4].

Az irreverzibilis adszorpció hányada a platinalemezen sokkal nagyobb, mint az idézett munkákban szereplő Pt kormon: ott az etán irreverzibilis adszorpciója például 373 K  $h$ -mérsékleten csak néhány százalékát, 473 K-nél is csak mintegy 50 %-át tette ki a teljes adszorpciónak, míg a metán irreverzibilis adszorpciója egyáltalán nem volt tapasztalható [4]. A Pt-lemez nagyobb kemisorbeáló képességére még visszatérek.

A maximális C/Pt értékek folytonos növekedése a  $h$ -mérséklet növekedésével a szénfelvétel (enyhén) aktivált voltára utal. A  $|\Delta|_{\max}$  és a C/Pt értékek  $h$ -mérsékletfüggése közötti inkongruencia különböz\_ okokkal magyarázható, de jelenleg erre csak kvalitatív magyarázat adható. A  $|\Delta|$  értékek csökkenését a  $h$ -mérséklet növekedésével okozhatja:

- olyan kölcsönhatás az adszorbátum és a felületi széntartalmú képz\_ dmény között, amely csökkenti az adszorbátum és a Pt közötti elektrontranszfert [106,107];
- változások a platina felületének fizikai állapotában [108];
- a  $h$ -mérséklet növekedését kísér\_ kémiai átalakulások, amelyek következtében a felületi fázis összetétele a kisebb  $|\Delta|$ -vel jellemzett irányban változik. Ezt bizonyítja a C-C

kötéshasadással járó reakciók arányának a II. 5. pontban (17. táblázat) bemutatott növekedése és a C-C kötés képzésének visszaszorulása.

A különböző lehetőségek közül a jelenség tényleges okainak és az egyes tényezők szerepének, súlyának meghatározása speciális vizsgálatokat igényel. Ezt mutatja például, hogy a hidrogén jelentős mértékben történő megjelenését, amit több szerző tapasztalt [31,56,88,92,109] 450-600 K között, bár kézenfekvően tűnik ki, ki kell zárni a lehetséges okok közül, mert - mint a II. 4. pontban közölt mérési eredményekből (14. Táblázat) következik - a hidrogénnek a deszorpciót elősegítő hatása csökken a hőmérséklet növekedésével.

## 1.2. A $\Delta$ vs. C/Pt korreláció

A  $\Delta$  vs. C/Pt görbék - mint láttuk - általában lineáris, átmeneti és  $\Delta = \text{const.}$  szakaszt mutattak az alifás szénhidrogének esetében. A lineáris és a  $\Delta = \text{const.}$  szakaszok meghosszabbításával kapott metszésponthoz tartozó C/Pt érték tekinthető azon felületi borítottságot reprezentáló értéknek, amely felett - ha a kemisorbeált specieszek monorétegének kialakulása előtt nem indulna meg a szén lerakódás képzése - közvetlenül a fémfelületre nem történne további szénhidrogén lerakódás. Alkánoknál ez az érték 0.7 és 0.75 közé esett. Ezeknek az értékeknek megfelelő borítottság ( $\Theta$ ) a (3) egyenlet szerint - A

paraméter értékét<sub>1</sub> függ<sub>en</sub> - 0.17 és 0.32 közé esik. Alkénekre a metszésponthoz tartozó C/Pt 1.3-ra, a neki megfelel<sub>ő</sub> borítottság 0.3-0.5 közé tehet<sub>ő</sub>. Az eredmények mindenesetre azt mutatják, hogy az unimolekuláris borítottság mértéke azonos mindhárom alkán adszorpciója esetén. Ez összhangban van a metán és az etán Pt-kormon mért összehasonlító adszorpciójának eredményével [110], valamint az etán - ugyancsak Pt-kormon lejátszódó - H-D cseréje során képz<sub>őd</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>D nagy arányával a termékek között [4]. Az adatokból következh<sub>et</sub> további megállapítás, hogy az adszorpció során képz<sub>őd</sub> széntartalmú depozitumok nem fedik le a teljes fémfelületet: a szénhidrogén molekulák ráépülése a széntartalmú depozitumokra, és így a 3 dimenziós széntartalmú depozitumok felépülése jóval a felület teljes borítottságának elérése el<sub>tt</sub> megkezd<sub>dik</sub>, így a fémfelület egy része a további adszorpció során szabadon marad, amit a Δ<sub>1</sub> értékeknek a C/Pt értékek további növekedése melletti változatlan volta bizonyít. E megfigyelés összhangban van azzal a ténnyel, hogy UPS vizsgálatok tanúsága szerint a szénhidrogén molekulák széntartalmú depozitumok általi felvétele már 20 % felületi szén jelenlétében megkezd<sub>dik</sub> [111]. Meger<sub>sítik</sub> ezt a megfigyelést azok a vizsgálati eredmények is [31,89,112,113], amelyek szerint a felületen elhelyezked<sub>ő</sub> széntartalmú adspecieszek 750 K h<sub>ő</sub>mérsékletig nem gátolták a katalitikus átalakulásokat.

A C<sub>6</sub>-gy<sub>r</sub>k adszorpciója során a C/Pt értékek növekedése a |Δ<sub>1</sub>|

értékek csökkenésével párosul (7.-9. táblázat), ami a  $h$ -mérséklet növekedés e két paraméterre kifejtett ellentétes hatásának következménye. Mind a görbék, mind a számszer\_ adatok arra utalnak, hogy a  $h$ -mérsékletfüggés hatása mindhárom  $C_6$ -gy\_r\_nél gyakorlatilag azonos. Jól mutatja ezt az 50 K-enkénti hányadosok átlagos értékeinek közel azonos volta a három szénhidrogénnél: C/Pt-re 1.25, 1.21 és 1.22 adódott a benzol, toluol és ciklohexán esetében, míg a  $\Delta$ \_ értékek\_b\_l 0.94, 0.93 és 0.96 adódott. A két paraméter közül tehát a C/Pt  $h$ -mérsékletfüggése az er\_sebb.

Az adatok így nem mutatnak a két paraméter  $h$ -mérsékletfüggésének a konjugált voltára, miután a C/Pt növekedés jóval meredekebb, mint a  $|\Delta|$  csökkenés, és a csökkenés és a növekedés legmeredekebb szakaszai általában eltér\_  $h$ -mérséklettartományba esnek.

A  $|\Delta|$  értékeknek a  $h$ -mérséklet növekedését kísér\_ csökkenését kiváltó okok nagyjából hasonlóak lehetnek, mint az alifás szénhidrogéneknél: ezt jól mutatja, hogy a csökkenés üteme a 473-573 K intervallumban hasonló: 250-350 meV. A C/Pt értékeknek az alifások esetében mért értékeket jelent\_sen meghaladó mértéke valószínűleg a molekulák jóval nagyobb méretének a következménye, a  $h$ -mérséklettel párhuzamos növekedés pedig a növekv\_ felvételt mutatja. A növekedés mértéke a 323-573 K tartományban csak 2-3-szoros, szemben az alifásoknál általános 4-5-szörös mértékkel, ami a nagyobb molekula els\_dleges adszorpciójánál jelentkez\_

nagyobb helyigénnyel lehet kapcsolatos. Csupán a propilén esetében tapasztalható a benzolhoz hasonló 3-szoros növekedés. Ez összhangban lehet azzal, hogy mind a benzol, mind a propilén "élszer\_" adszorpció esetén 3 CH<sub>x</sub> csoportjával fordul a felülethez.

A  $\Delta$ \_ vs. C/Pt görbéken a gy\_r\_s szénhidrogéneknél 10<sup>-4</sup> mbar nyomástól mérve nem találhatók olyan jellegzetes pontok, mint az alifások esetében, miután a maximális  $|\Delta|$  értékeket már a minimális h\_mérsékleten eléri. Ebben az esetben a felületi réteg szerkezetére vonatkozóan a kezdeti szakaszt reprezentáló görbékb\_l lehet bizonyos következtetéseket levonni.

Mint láttuk, a benzolt, toluolt és etilént jellemz\_ görbék általános sajátossága szakaszos voltak: egy kis meredekség\_ szakaszt C/Pt=1.5-2 és  $|\Delta|$ =500 meV értéknél hirtelen egy jóval meredekebb szakasz vált fel. Hasonló jelenségre utaló jegyek ciklohexán esetében is mutatkoznak, de kisebb mértékben. A kis  $|\Delta|$  gyenge elektronos kölcsönhatást mutat a szénhidrogén és a platina között. Ez lehet kis mérték\_ elektronátmenet következménye a szénhidrogén és a platina között ebben a fázisban, továbbá eltér\_ adszorpciós szerkezet következménye is lehet. A benzol és a toluol esetében az adatok utóbbi lehet\_séget valószínűsítik. E molekulák adszorpciója során lehet\_ség van az irodalomból ismert felületi  $\pi$ -komplex képz\_désére. Mint láttuk (II.4.), hidrogén hozzáadásakor  $|\Delta|$  ugrásszer\_en megn\_tt a

gyengén adszorbeált benzol és toluol esetében. Ez a benzol hidrogénezésére és C-H kötés disszociáció útján beálló adszorpciós állapot kialakulására utal, miután a ciklohexán esetében hasonló jelenség alig tapasztalható. A benzol C-H kötés disszociáció útján lejátszódó adszorpciója nagyobb expozíció után - mint látható a  $\Delta$  értékekből (és ismert irodalmi adatokból) - nagyobb felületi koncentrációnál amúgy is bekövetkezik, a  $\pi$ -komplex típusú adszorpció a kezdeti szakaszra jellemző.

### 1.3. A hidrogénhatás elemzése

A hidrogén hatására vonatkozó, a 14.-16. táblázatban szereplő adatok azt mutatják, hogy a metán, etán és etilén adszorpciót jellemző  $|\Delta|$  és C/Pt paraméterek értéke általában hidrogén hatására csökken. Magasabb hőmérsékleten ez a hatás megszűnik, vagy mértéke csökken. A gyűrűs szénhidrogéneknél a hatás minimális. Kivételt képeznek a kis expozíciónál végzett vizsgálatok eredményei, amelyek az aromásoknál mért  $|\Delta|$  ugrásszerű növelését mutatják, aminek okait az előző pontban elemeztem.

A hidrogén hatása különböző okokkal magyarázható:

a. a C-H kötés disszociációja útján adszorbeált adszpecieszek egy részének a leszorítása a felületről a



folyamat útján, tehát a felületi széntartalmú depozitum egy részének eltávolításával hidrogénezés útján. Ebben az esetben mind a  $|\Delta|$ , mind a C/Pt értékek csökkennek.

b. a felületi szubsztrátum hidrogénezése vagy hidrogenolízise révén a képz\_dmény dipólusmomentumának csökkenésével a  $|\Delta|$  csökken, ugyanakkor a C/Pt nem változik.

A 14. táblázatban feltüntetett R értékek azt mutatják, hogy a  $|\Delta|$  és a C/Pt csökkenésének aránya a 373 K  $h$ \_mérsékleten közel esik egymáshoz, a  $h$ \_mérséklet növekedésével viszont a  $|\Delta|$  csökkenése minimális vagy zérus. Ezzel szemben a C/Pt csökkenésének mértéke ugyan szintén visszaesik, de metán és etilén esetében még magas  $h$ \_mérsékleten is tapasztalható bizonyos csökkenés a hidrogén hatására.

Az  $R_{\Delta}$  és  $R_{C/Pt}$  értékek párhuzamos csökkenése azt mutatja, hogy a hidrogén a felület borítottságát csökkenti. A  $\Theta_H$  és  $\Theta$  értékek (a C/Pt értékekb\_l számított borítottságok) aránya metán esetében 0.26-0.9, etánnál 0.54-0.78, etilénnél 0.54-0.72; a  $h$ \_mérséklet növekedésével  $n$ \_, miután  $\Theta_H$  növekv\_  $h$ \_mérsékletnél közelít  $\Theta$ -hoz.

Jellemz\_ azonban, hogy a C/Pt csökkenés aránya, 1-2 kivételt\_l eltekintve, mindenütt meghaladja az  $R_{\Delta}$  értékeket. Ez azt jelenti, hogy a hidrogén a felülethez közvetlenül köt\_d\_ adszorbátum molekulákon kívül a 3 dimenziós depozitum fels\_ rétegéb\_l is távolít el adszorbeált részeket. Kizárólag a fels\_ réteg(ek)b\_l történik lehozatal az  $R_{\Delta}=0$ ,  $R_{C/Pt}>0$  esetben, pl. etilén esetén a 423-573 K  $h$ \_mérséklettartományban. Így a hidrogénes lehozatal eredményei közvetve a háromdimenziós felületi rétegek képz\_désének [114,115] újabb bizonyítékát adják a szénhidrogénadszorpció során.

A 14. táblázatban szerepl\_ adatok mutatják, hogy metán adszorptívum esetén 350 K felett a hidrogénes leszorítás mértéke lényegesen nagyobb, mint etán és etilén esetében, ami a metán gyengébb (feltehet\_en kevesebb C-Pt kötést létesít\_) irreverzibilis adszorpciójára

utal. Ugyanerre utal az adszorbeált réteg erösségének az etán esetében a nyomástól független volta (16. táblázat), ellentétben a metán esetében meghatározott  $R_{\Delta}$  értékekkel (15. táblázat).

#### 1.4. Az adszorpció során lejátszódó kémiai átalakulások

A kísérleti eredmények a Pt-lemez fokozott katalitikus aktivitását mutatják a Pt-koromhoz képest: az etán hidrogenolízis már 323 K-nél jelent\_s, a konverzió 473 K h\_mérsékleten  $2.86 \cdot 10^{11}$  molekula/s.cm<sup>2</sup>, ami nagyságrendekkel felülmúlja a Pt-koromra 523 K h\_mérsékleten kapott  $1.85 \cdot 10^7$  molekula/s.cm<sup>2</sup> értéket [32]. A propán hidrogenolízis konverzió  $7.4 \cdot 10^{11}$  molekula/s.cm<sup>2</sup>, összhangban azzal, hogy a propán hidrogenolízis mértéke Pt-kormon ugyancsak sokkal nagyobb, mint az etáné [116].

A kísérleti adatokból látható, hogy a C-C kötésfelhasadással járó hidrogenolízis mellett C-C kötés képz\_dés is lejátszódik: metánból etán (etilén) képz\_dik, és etánból kis mérték\_ propán képz\_dés is tapasztalható. A metán-etán konverzió az adszorbeált rétegben játszódik le, az etán megjelenését a hidrogén is el\_segíti, annak ellenére, hogy a hidrogén az etán hidrogenolízis el\_segítése által a képz\_d\_ etán mennyiségét csökkenti is.

A metán-etán konverziót francia szer\_k Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron vizsgálták [7], és azt találták, hogy az 423 K h\_mérséklet alatt nem indul, optimális mértékét 523 K-nél éri el. E szer\_k megállapítása szerint a folyamat sebességmeghatározó lépése a metán kemisorpciója. Méréseim eredménye az utóbbi megállapítást meger\_síti: a metán alacsony, 323 K h\_mérsékleten lejátszódó kemisorpciója a Pt-lemezen lehet\_vé teszi a metán-etán konverziót is. A hidrogén valószínűleg kett\_s szerepet játszik a folyamatban: egyrészt el\_segíti a felületen létrejött CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>Pt komplex deszorpcióját etán formájában, másrészt a



széntartalmú felületi képz\_ dmények ( $C_1 \rightarrow C_2$  folyamat felületi intermedierjei) hidrogénezése révén.

Magasabb h\_ mérsékleten egyértelm\_ en a hidrogenolízis kerül el\_ térbe: mutatja ezt az etán elt\_ nése a metán adszorpciója után képz\_ d\_ termékek\_ l, továbbá az a tény, hogy a hidrogénes kezelés során etánból propán egyáltalán nem keletkezik, 523 K h\_ mérsékleten pedig már a reverzibilis adszorpció "termékei" között sem mutatható ki.

Az etilén és a propilén konverziójának mértéke felülmúlja az alkánokét: 423 K h\_ mérsékletnél az etilén konverziója  $6 \cdot 10^{-3}$ , a propiléné  $1.3 \cdot 10^{-2} \% s^{-1} cm^{-2}$ . A f\_ termékek metán és etán [117]. A C-C kötésképz\_ dés azonban itt is megjelenik: kis mennyiségben etilénb\_ l propán képz\_ dött 323 K h\_ mérsékleten. Emellett a C-C kötés képz\_ dését mutatja, hogy  $H_2$  hozzáadásával a metán/etán arány az (e) folyamatban mért 7.2-hez képest 0.7-re csökkent a metán változatlan részaránya mellett.

A kémiai átalakulásra vonatkozó adatok bizonyítják, hogy az adszorpciós készség párosul a reakcióképességgel: nagyobb adszorpciós készséghez nagyobb reakcióképesség tartozik:

propán > etán > metán

propilén > etilén

alkén > alkán

Összességében pedig a platinalemeznek mind az adszorpciós, mind a katalitikus képessége jelent\_ s mértékben felülmúlja a platinakoromét. Ennel valószínű\_ oka a lemez el\_ készítésének módja, az  $Ar^+$  bombázás és a magas h\_ mérséklet\_ kezelés, a nagyobb összefügg\_ fémfelület, mint a fémperon. Ez párosul azzal a körülménnyel, hogy a mérések rendkívül alacsony szénhidrogén nyomásnál játszódnak le, ami a Pt lemez  $Ar^+$  bombázás

által létrehozott fizikai állapotának a fenntartását lehet  $\Delta$ -vé teszi.

## 2. Összefoglaló megállapítások

### 1. A Pt lemez és a szénhidrogének közötti kölcsönhatás természetéről:

- A kölcsönhatás során  $C \rightarrow Pt$  irányú elektronátmenettel jellemzett ( $\Delta < 0$ ) felületi felületi folyamat játszódik le.
- A Pt szénhidrogén felvétele nagyrészt irreverzibilis;  $|\Delta|$  vákuumban csak kismértékben csökken.
- A kölcsönhatás C-H disszociációval jár. (Hidrogén hatására alacsony  $T$ -mértékleten  $|\Delta|$  általában csökken, míg hidrogén adszorpció során  $\Delta$  közel zérus.)
- A felületi képződés(ek) létrejötte során C-H disszociáció mellett kis mértékű C-C disszociáció és C-C kötés képződés ( $C_1$  képződése etánból és propánból,  $C_2$  képződése metánból) is lejátszódik.
- A szénhidrogén felvétele enyhén aktivált (azonos nyomáson  $|\Delta|$  értéke növekszik a  $T$ -mértéklettel alifás szénhidrogének esetében).

### 2. A molekula szerkezete és a szénhidrogén felvétel mértéke közötti korrelációról:

telítettek:  $C_1 \ll C_2 \approx C_3 < C_6$ -gyűrűk

telítetlenek:  $C_2 \approx C_3 < C_6$ -gyűrűk

alkánok < alkének < aromások

Mindezt tanúsítja:

- a maximális C/Pt értékek nagysága a különböző szénhidrogének felvétele során;

- A  $|\Delta|_{\max}$  eléréséhez szükséges  $h$  mérséklet a különböző szénhidrogének adszorpciója során;

Az etán és a propán adszorpciója során mért  $|\Delta|_{\max}$  értékek és az azokhoz tartozó C/Pt értékek közötti csekély különbség a kemisorpció során létrejövő képződmények hasonló szerkezetére utal. Ugyanez tapasztalható az alkének, ill. harmadik csoportként a  $C_6$  gyűrűs szénhidrogének adszorpciója során is (18. táblázat).

Az egyes molekulatípusokra jellemző C/Pt értékek között sokkal nagyobb különbségek tapasztalhatók, mint a  $\Delta$  értékek között. Ebből következik, hogy a teljes szénhidrogén felvétel jelentősen meghaladja az elsődleges, azaz közvetlenül a platinán lejátszódó adszorpció mértékét.

### 3. A felületi széntartalmú képződmény felépüléséről:

A felületi képződmény többrétegű, felépülése azonban nem rétegenként történik: a platinafelületre közvetlenül kemisorbeálódott szénhidrogén molekulákhoz újabb szénhidrogén molekulák kötődnek, még mielőtt a platina felületét teljesen befedné a széntartalmú felületi képződmény.

Ez bbieket bizonyítja a  $|\Delta|_{\max}$  és a maximális C/Pt értékek közti - az előző pontban említett - különbség az egyes molekulatípusok tekintetében, továbbá az a tény, hogy a C/Pt értékek - a hőmérséklet ill. a nyomás növelésével - tovább növekednek a  $|\Delta|_{\max}$  állandó értéke mellett is. A  $|\Delta|_{\max}$  értékek eléréséhez szükséges C/Pt értékekben a becsült felületi borítottság kisebb, mint 1. A  $C_2$ - $C_3$  alkánok adszorpciója esetén becsülhető maximális borítottság azonos és mintegy 50-60 %-át teszi ki az etilén és a propilén esetében becsülhető maximális borítottságnak.

A  $|\Delta|$  vs. C/Pt összefüggés a telített molekuláknál egy kezdeti szakaszon lineáris: ez azt mutatja, hogy e szakaszon az adott szénhidrogén közvetlenül a felülethez kötődik, és a felületi speciesz minősége, összetétele nem változik. Ezt követi egy nem lineáris szakasz, amelynek során mind a felülethez, mind a kemisorbeálódott molekulákhoz kötődnek újabb molekulák, majd következik a konstans  $\Delta$  szakasz, amelyben a kemisorbeálódott képződményekhez kötődnek az újabb szénhidrogén molekulák. Alkének adszorpciója során  $p > 10^{-4}$  mbar nyomás esetén bevezető szakasz nem különíthető el.

#### 4. A külső körülmények változásának hatásáról:

A hőmérséklet növelése bizonyos, az egyes molekulatípusoknál különböző hőmérséklet felett olyan változásokat okoz a felületi lerakódások szerkezetében, amelyek csökkentik az elektronkilépési munka változás abszolút értékét a magasabb hőmérsékleten bekövetkező kemisorpció és a C/Pt értékek növekedése során: az azonos C/Pt értékre eső  $|\Delta|$  érték az adott szénhidrogénre kapott maximális érték 1/3-1/4-ével csökken. Ezek a tények mutatják, hogy bizonyos hőmérsékleten olyan strukturális változások következnek be a felületi képződményekben, amelyek a  $|\Delta|$  értékek csökkenését eredményezik.

A felületi szénhidrogén képződmények mennyisége (C/Pt) hidrogén hatására általában - a kemisorbeálódó eredeti szénhidrogén típusától és az adott szénhidrogénre jellemző hőmérsékleten függő határáig - csökken. Így a metán kemisorpció során kialakult felületi képződmény mennyisége hidrogén hatására a 323-573 K hőmérséklet-tartományban mindvégig csökken, mégpedig a 323 K-en mért közel 100 %-os lehozatalról 11 %-ra. Etán és ciklohexán esetében 473 ill. 523 K felett a hidrogénnek már nincs kiszorító hatása. Etilén esetében a kismértékű (10-20 %) kiszorító hatás magas hőmérsékleten is fennmarad.

A hidrogén - ugyancsak a  $h$  mérséklettől és a kemisorbeálódott molekula természetétől függő mértékben - csökkenti a felületi borítottsággal, illetve a kemisorbeált mennyiséggel arányos  $|\Delta|$  értéket. A  $|\Delta|$  és a C/Pt csökkenésének az aránya azonban különböző, amiből következik, hogy a hidrogén a Pt felületéhez közvetlenül kapcsolódó szénhidrogéneken kívül a felső rétegekben is távolít el szénhidrogéneket, bizonyos  $h$  mérséklet felett pedig csak a C/Pt érték csökken, a  $\Delta$  érték állandó marad, tehát a hidrogén csak a felülethez közvetlenül nem kapcsolódó szénhidrogéneket távolít el.

#### 5. Az etilén és a $C_6$ gyűrű felvételének szakaszairól:

Az etilén, benzol és toluol felvételének az expozíció fokozatos növelésével meghatározott dinamikája két különböző felületi konfiguráció létezésének lehetőségét mutatja:

I. A  $C/Pt < 1.55$  tartományban a  $|\Delta|$  értékek 0.6 eV értékig fokozatosan növekednek (a növekedés ütemét jellemző iránytangens 0.25-0.4, szemben az alifásokra jellemző 1.5-2.1 értékkel).

II.  $C/Pt \approx 1.5-1.6$  értéknél a  $|\Delta|$  vs. C/Pt görbén törés következik be, az iránytangens felveszi a  $C_{>1}$  alkánokra jellemző  $\sim 2$  értéket.

Benzol és toluol esetében a töréspont közelében a kis  $|\Delta|$ -kel jellemzett adszorbeált rétegre hidrogént bocsátva, az a  $|\Delta|$ -nek a telítési értékre való ugrását okozza.

Ciklohexán mind a több szakasszal jellemezhető felvétel, mind hidrogén  $|\Delta|$  növelő hatása az adszorbeált rétegre csökevényes formában figyelhető meg.

Mindez valószínűsít egy olyan feltételezést, amely szerint az I. szakaszban az etilén és az aromás szénhidrogének a Pt felülettel  $\pi$ -komplexet képeznek, míg a II. szakaszban a telített gyűrű felvétele, illetve a hidrogénezés következtében lejátszódó poláros adszorptívum

képződése a C<sub>2</sub> és C<sub>3</sub> alkánokhoz hasonló felületi képződményt eredményez. A benzolnál és a toluolnál bekövetkező I-II ugrás a C-H disszociáció révén lejátszódó benzol adszorpció, vagy az ennek során felszabaduló hidrogénnel történő ciklohexánná (ill. metil-ciklohexánná) hidrogénezést követő disszociatív kemisorpció eredménye.

## Irodalomjegyzék

1. P. Tétényi, L. Guzzi, Z. Paál, *Acta Chim. Hung.* 83 (1974) 37.
2. J. Mink, G. Keresztury, T. Szilágyi, P. Tétényi, *J. Mol. Str.* 293 (1993) 283.
3. D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, 2nd Ed. Butterworths, London, 1964.
4. L. Babernics, L. Guzzi, K. Matusek, A. Sárkány, P. Tétényi, *Proc. 6th Int. Congress on Catal.* (Ed: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins), The Chemical Society, London, 1. kötet, 456. o.
5. M. Belgued, P. Pareja, A. Amariglio, H. Amariglio, *Nature* 352 (1991) 789.
6. A. Amariglio, P. Pareja, M. Belgued, M. Amariglio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 561.
7. M. Belgued, A. Amariglio, P. Pareja, H. Amariglio, *J. Catal.* 159 (1996) 441, 449.
8. A. Sárkány, P. Tétényi, *React. Kin. Catal. Lett.* 9 (1978) 315.
9. D. Cormack, S.J. Thomson, G. Webb, *J. Catal.* 5 (1966) 224.
10. A. Sárkány, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 2267.
11. T. Szilágyi, A. Sárkány, J. Mink, P. Tétényi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 101 (1979) 259.
12. L. Babernics, P. Tétényi, L. Kertész, *Z. Phys. Chem. N.F.* 89 (1974) 237.
13. J.A. Altham, G. Webb, *J. Catal.* 18 (1970)
14. R. Komers, J. Amenomiya, R.J. Cvetanovic, *J. Catal.* 15 (1969) 293.
15. C. Kemball, *Proc. 4th Int. Congr. Catal. Moscow, 1968.*, p. 424.
16. C. Kemball, *Proc. Roy. Soc A207* (1951) 539.
17. C. Kemball, *Proc. Roy. Soc A217* (1953) 376.
18. C. Kemball, H.S. Taylor, *J. Amer. Soc.* 70 (1948) 345.
19. G.K.T. Conn, G.H Twigg, *Proc. Roy. Soc. A171* (1939) 70.
20. O. Beeck, *Rev. Mod. Phys.* 17 (1945) 61.
21. B.M.W. Trapnell, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 160.
22. L. Guzzi, A. Sárkány, P. Tétényi, *Z. Phys. Chem. N.F.* 74 (1971) 261.
23. W.A. Pliskin, R.P. Eischens, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 482.
24. R.P. Eischens, W.A. Pliskin, *Adv. Catal.* 10 (1958) 1.
25. B.S. Morrow, N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. A311* (1969) 391.

26. G.A. Somorjai, K.R. McCrea, *Adv. Catal.* 45 (2000) 385.
27. L.L. Kesmodel, L.H. Dubois, G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* 56 (1978) 267.
28. H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.* 117 (1982) 685.
29. Z. Paál, E. Fülöp, D. Marton, *React. Kinet. Catal. Lett.* 38 (1989) 131.
30. R.J. Koestner, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 203.
31. M. Salmeron, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 341
32. P. Tétényi, L. Gucci, A. Sárkány, *Acta Chim. Hung.* 97 (1978) 221.
33. C. Kemball, *Catal. Rev.* 5 (1971) 93.
34. K. Hirota, *Proc. 5th Int. Congress on Catalysis Vol. 1.* (1972) 37.
35. M. Szwarc, *Chem. Rev.* 47 (1950) 75.
36. R.L. Burwell jr., J.B. Peri, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 131.
37. M.A. Chesters, C. de la Cruz, P. Gardner, M. McCash, P. Pudney, G. Shahid, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 96 (1990) 2757
38. D.J. Bandy et. al. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 318 (1986) 141.
39. J.C. Bertolini, J. Massardier in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, (ed: D.A. King, D.P. Woodruff), Elsevier, 1984, Vol. 3B, p. 107.
40. L.L. Kesmodel, L.H. Dubois, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2180.
41. H. Ibach, D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982.
42. S.B. Mohsin, M. Trenary, H.J. Robota, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5229.
43. G.H. Hatzikes, R.I. Masel, *Surf. Sci.* 185 (1983) 479.
44. J.A. Gates, L.L. Kesmodel, *Surf. Sci.* 124 (1983) 68.
45. J.R. Anderson, C. Kemball, *Proc. Roy. Soc. A* 226 (1954) 472.
46. L. Gucci, A. Sárkány, P. Tétényi, *Acta Chim. Hung.* 77 (1973)



417.

47. N.V. Nekrasov, B.S. Gudkov, S.L. Kiperman, Dokl. Akd. Nauk. SSSR 208 (1973) 1150.
48. A.Sárkány, L. Gucci, P. Tétényi, J. Catal. 39 (1975) 181.
49. R.B. Moyes, K. Baron, R.C. Squire, J. Catal. 22 (1971) 333.
50. P. Tétényi, L. Babernics, J. Catal. 8 (1967) 215.
51. S.D. Lin, M.A. Vannice, J. Catal. 143 (1993) 563.
52. J.F.M. Aarts, N.R.M. Sassen, Surf. Sci. 214 (1989) 257.
53. A. Wander, G. Held, R.Q. Hwang, G.S. Blackman, M.L. Xu, P. de Andres, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 249 (1991) 21.
54. M. Abon, J.C. Bertolini, J. Billy, J. Massardier, B. Tardy, Surf. Sci. 162 (1985) 395.
55. S. Lehwald, H. Ibach, J.E. Demuth, Surf. Sci. 78 (1978) 577.
56. G.A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley, New York, 1994. p. 67.
57. J.L. Gland, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 38 (1973) 157.
58. J.L. Gland, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 41 (1974) 387.
59. T. Thanh Phuong, J. Massardier, P. Gallezot, J. Catal. 102 (1986) 456.
60. Ch. Kittel, Bevezetés a szilárdtestfizikába, 186-189 o., M\_szaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
61. P. Tétényi, L. Babernics, S.J. Thomson, Acta Chim. Hung. 34 (1963) 335.
62. P. Tétényi, Z. Paál, Z. Phys. Chem. N.F. 80 (1972) 63.
63. P. Tétényi, Z. Paál, M. Dobrovolszky, Z. Phys. Chem. N. F. 102 (1976) 267.
64. J.J. Rooney, J. Catal. 2 (1963) 53.
65. Sz. Kiperman, D. Shopov, A. Andrejev, N. Zlotyina, B. Gudkov, Izv. Bolg. Akad. Nauk. Ser. Khim. 4 (1971) 237.
66. D. Lomot, Z. Karpinski, Catal. Lett. 69 (2000) 133.
67. V. Ponec, G.C. Bond, Catalysis by Metals and Alloys, Elsevier, Amsterdam, 1995.
68. F. Steinbach, J. Kiss, R. Krall, Surf. Sci. 157 (1985) 401.
69. F. Solymosi, I. Kovács, Surf. Sci. 296 (1993) 171.

70. F. Solymosi, I. Kovács, K. Révész, *Catal. Lett.* 27 (1994) 53.
71. B.E. Bent, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1361.
72. F. Solymosi, I. Kovács, K. Révész, *Surf. Sci.* 356 (1996) 121.
73. I. Kovács, F. Solymosi, *J. Mol. Cat. A:Chemical* 141 (1999) 31.
74. I. Kovács, F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 5397.
75. E. Shustorovich, H. Sellers, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 5.
76. D. Chrysostomou, Ch. French, F. Zaera, *Catal. Lett.* 69 (2000) 117.
77. Lord Kelvin, *Philos. Mag.* 46 (1898) 82.
78. J. Höllzl, F.K. Schulte, *Work Function of Metals*, in *Solid Surface Physics*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
79. K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A2* (1984) 802.
80. G. Ertl, *Adv. Catal.* 37 (1990) 213.
81. R. Dus, F.C. Tompkins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 71 (1975) 930.
82. W. Lisowski, R. Dus, *Surf. Sci.* 118 (1982) 208.
83. W. Lisowski, R. Dus, *Polish J. Chem.* 52 (1978) 2405.
84. R. Dus, W. Lisowski, *Surf. Sci.* 85 (1979) 183.
85. P.E.C. Franken, V. Ponec, *Surf. Sci.* 53 (1975) 341-350
86. A. E. Morgan, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3309.
87. J. L. Gland, K. Baron, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 36 (1975) 305
88. G.A. Somorjai, F. Zaera, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3070.
- 89.. S.M. Davis, F. Zaera, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 92 (1985) 240.
90. O. Beeck, A.W. Ritchie, *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950) 159.
91. J.K.A.. Clarke, *Chem. Rev.* 75 (1975) 291.
92. I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1330.
93. P. Auger, *C. R. Acad. Sci. Paris* 177 (1923) 169.
94. P. Auger, *Surf. Sci.* 48 (1975) 1.

95. J.C. Bertolini, J. Massardier in *Catalyst Characterization*, Ed. B. Imelik, J.C. Vedrine, Plenum Press, New York, 1994. p. 247.
96. J.P. Biberian, G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 2 (1979) 352.
97. M. Abon, J. Billy, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* 171 (1986) L387.
98. D.W. Blakely, E.I. Kozak, B.A. Saxton, G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1976) 1091.
99. Z. Hlavathy, P. Tétényi, Z. Paál, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 2059.
100. Z. Hlavathy, P. Tétényi, *Surf. Sci.* 410 (1998) 39.
101. Z. Hlavathy, P. Tétényi, *Vacuum* (2001) megjelenés alatt
102. Z. Hlavathy, P. Tétényi, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 19.
103. Z. Hlavathy, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 62 (1997) 163
104. Z. Hlavathy, Z. Paál, P. Tétényi, *J. Catal.* 166 (1997) 118.
105. Z. Hlavathy, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997) 43
106. A.B. Anderson, M.R. McDevitt, F.L. Urbach, *Surf. Sci.* 146 (1984) 80.
107. M. Abon, J. Billy, J.C. Bertolini, B. Tardy, *Surf. Sci.* 167 (1986) 1.
108. A.D. van Langeveld, F.C.M.V.M. van Delft, V. Ponec, *Surf. Sci.* 134 (1983) 665.
109. M. Abon, J. Billy, J.C. Bertolini, B. Tardy, *Surf. Sci.* 167 (1986) L187.
110. K. Matusek, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 62 (1997) 171.
111. Z. Paál, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1179.
112. Z. Paál, R. Schlögl, *Surf. Interface Anal.* 19 (1992) 524.
113. Z. Paál, Zh. Zhan, E. Fülöp, B. Tesche, *J. Catal.* 156 (1995) 19.
114. K. Matusek, A. Wootsch, H. Zimmer, Z. Paál, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 141.

113. A. Wootsch, C. Descorme, Z. Paál, D. Duprez, 12<sup>th</sup> ICC, Recent Report Section R069, Granada, 2000.
116. P. Tétényi, Acta Chim. Hung. 107 (1981) 237.
117. Z. Paál, S.J. Thomson, G. Webb, N.J. McCorkindale, Acta Chim. Hung. 84 (1975) 445.

## Táblázatok

1. Kilépési munka változás szénhidrogén expozíció (HC), evakuálás (VAC), hidrogénes kezelés (H<sub>2</sub>) és újabb evakuálás (VAC/H<sub>2</sub>) hatására.
2. Metán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
3. Etán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
4. Propán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
5. Etilén adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
6. Propilén adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
7. Benzol adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
8. Toluol adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
9. Ciklohexán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző h\_mérséklet és nyomás mellett platinán.
10. Etilénadszorpció kis expozíció mellett 373 K-en,  $\Delta$  szerint paraméterezve.
11. Benzol adszorpció kis expozíció mellett
12. Toluol adszorpció kis expozíció mellett
13. Ciklohexán adszorpció kis expozíció mellett
14. Hidrogénes lehozatal kilépési munka változás ill. AES C/Pt szerint
15. Metán adszorpció és hidrogénhatás nyomásfüggése  $\Delta$  szerint.
16. Etán adszorpció és hidrogénhatás nyomásfüggése  $\Delta$  szerint.
17. A gáztérben lévő szénhidrogének aránya az adszorpció

kísérletek során.

18. A különböz\_ szénhidrogének adszorpciója során mért maximális  $|\Delta|$  értékek.

1. táblázat. Kilépési munka változás szénhidrogén expozíció (HC), evakuálás (VAC), hidrogénes kezelés (H2) és újabb evakuálás (VAC/H2) hatására.

Metán					-1484	-1428			
T	$\Delta_{-}$ , meV				523	-1358	-1273		
(K)	HC	VAC	H2	VAC/H2		-1396	-1257		
					573	-1203	-1070		
323	-414		-420			-1200	-1032		
-279	-244								
373	-439		-374						
-298	-289				Neo-pentán				
423	-423		-343		T	$\Delta_{-}$ , meV			
					(K)	HC	VAC	H2	VAC/H2
		-368	-344		323	-1075		-1083	
473	-600		-536		-880	-900			
		-709	-608		373	-1235		-1226	
523	-818		-742			-1169		-1162	
		-823	-649		423	-1380		-1353	
573	-847		-742			-1394		-1388	
		-842	-737		473	-1397		-1357	
						-1450		-1385	
					523	-1331		-1243	
						-1359		-1233	
					573	-1135	-990		-1152-1006
Etán					Etilén				
T	$\Delta_{-}$ , meV				T	$\Delta_{-}$ , meV			
(K)	HC	VAC	H2	VAC/H2	(K)	HC	VAC	H2	VAC/H2
323	-943		-881	-292	323	-1328		-1272	
-263					-565	-555			
373	-1054		-979	-375	373	-1421		-1382	
-337					-945	-869			
423	-1212		-1113		423	-1441		-1410	
						-1437		-1405	
473	-1249		-1176		473	-1562		-1525	
						-1589		-1548	
523	-1166		-1075		523	-1446		-1398	
						-1480		-1401	
573	-1226		-1076		573	-1193		-1048	
						-1263		-1113	
					Propilén				
					T	$\Delta_{-}$ , meV			
					(K)	HC	VAC	H2	VAC/H2
323	-1089		-1088		323	-1394		-1380	
-656	-646					-1017		-983	
373	-1221		-1192		373	-1445		-1438	
423	-1372		-1337						
473	-1445		-1382						

	-1301	-1278
423	-1553	-1544
	-1514	-1496
473	-1606	-1571
	-1596	-1535
523	-1444	-1382
	-1466	-1373
573	-1294	-1177
	-1308	-1192

Hidrogén

T (K)	$\Delta$ , meV	
	H2	VAC
323	-33	-63
373	-14	-60
423	-89	-111
473	-40	-36
523	3	-1
573	15	13



2. táblázat. Metán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $T$  és nyomás mellett platinán.

p (mbar)	C/Pt					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-4}$		0.1				0.471
5	0	0.203	0.311	0.459	0.523	0.692
$10^{-3}$	0.2	0.5	0.68	0.565	0.654	0.867
2		0.26		0.535	0.687	
5	0.062		0.45	0.655	1.02	0.861
$10^{-2}$	0.171	0.266	0.382	0.615	0.833	1.065

p (mbar)	$\Delta$					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-4}$		-98				-464
5	-225	-127	-450	-697	-810	-791
$10^{-3}$	-145	-250	-475	-710	-865	-792
2		-163		-889	-998	
5	-136		-637	-965	-1080	-1042
$10^{-2}$	-180	-260	-713	-1054	-1145	-1071

3. táblázat. Etán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $T$  és nyomás mellett platinán.

		C/Pt					
Etán C/Pt csúcsarány $T$ és nyomás függvényében platinán		$T$ (K)					
$p$ (mbar)		323	373	423	473	523	573
0			0.081			0.003	
$10^{-5}$						0.304	
2			0.319		0.511	0.38	0.436
5	0.134	0.465	0.468	0.476	0.761	0.691	
$10^{-4}$	0.29	0.5	0.441	0.598	0.884	1.096	
2	0.34	0.525	0.83	0.76	0.95	1.617	
5	0.351	0.62	0.67	1.026	1.289	1.515	
$10^{-3}$	0.3	0.67	1.162	1.134	1.217	1.725	
2	0.432	0.833	0.993	1.24	1.515	1.959	
5	0.34	0.876	1.116	1.157	1.57	2.042	
$10^{-2}$	0.488	0.747	0.994	1.311	1.574	2.622	

		$\Delta$					
		$T$ (K)					
$p$ (mbar)		323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$						-291	
2			-577		-871	-641	-347
5	-643	-690	-865	-1019	-1012	-883	
$10^{-4}$	-720	-735	-1034	-1160	-1091	-1024	
2	-797	-805	-1124	-1238	-1147	-1085	
5	-800	-967	-1305	-1375	-1379	-1182	
$10^{-3}$	-985	-914	-1405	-1516	-1410	-1290	
2	-955	-988	-1418	-1527	-1481	-1297	
5	-930	-1204	-1408	-1525	-1494	-1276	
$10^{-2}$	-1076	-1199	-1479	-1530	-1503	-1308	

4. táblázat. Propán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $h$  mérséklet és nyomás mellett platinán.

p (mbar)	C/Pt					
	$h$ mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$		0.199				0.257
2		0.333	0.393	0.298		0.476
5	0.257	0.362	0.613	0.533	0.85	
$10^{-4}$	0.306	0.564	0.732	0.699	1.1	1.295
2			0.977			1.527
5	0.466	0.628		1.257	1.581	
$10^{-3}$	0.51	0.841	1.027	1.303	1.644	2.128
2	0.58		1.173	1.22	1.635	2.1
5	0.658	0.89	1.304		1.728	
$10^{-2}$	0.561	1.036	1.268	1.355	1.944	2.1
0.2					2.39	
0.5						3.58

p (mbar)	$\Delta$					
	$h$ mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$		-534				-130
2		-884	-930	-513		-308
5	-859	-1024	-1120	-1144	-1130	
$10^{-4}$	-926	-1119	-1237	-1078	-1344	-1162
2			-1381			-1248
5	-975	-1270		-1492	-1422	
$10^{-3}$	-1069	-1336	-1468	-1556	-1479	-1350
2	-1125		-1571	-1519	-1445	-1314
5	-1186	-1437	-1526		-1500	
$10^{-2}$	-1318	-1469	-1576	-1608	-1559	-1346
0.2					-1255	
0.5						-1192

5. táblázat. Etilén adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $h$  mérséklet és nyomás mellett platinán.

p (mbar)	C/Pt					
	h_mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
0		0.12				
$10^{-5}$		0.468				
2		0.794	0.963	0.638	0.566	
5	0.641	1.087	1.343	1.334	1.777	1.622
$10^{-4}$	1.057	1.124	1	1.815	1.87	2.715
2	1.014	1.025	1.293	1.572	2.137	
5	1.024	1.065	1.349	1.639	2.159	3.05
$10^{-3}$	0.804	1.096	1.224	1.674	2.6	3.584
2		1.071	1.353			
$10^{-2}$			1.522	2.028		

p (mbar)	$\Delta$					
	h_mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$		-182				
2		-540	-1242	-377	-327	
5	-1314	-1285	-1568	-1595	-1512	-1168
$10^{-4}$	-1494	-1421	-1657	-1582	-1507	-1266
2	-1587	-1521	-1687	-1669	-1532	
5	-1572	-1560	-1690	-1677	-1520	-1360
$10^{-3}$	-1572	-1475	-1701	-1692	-1508	-1180
2		-1540	-1601			
$10^{-2}$			-1737	-1718		

6. táblázat. Propilén adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta_$  értékek különböző  $h_$ mérséklet és nyomás mellett platinán.

p (mbar)	C/Pt					
	$h_$ mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$						0.272
2	0.449	1.163	0.861		0.45	0.435
5	1.073	1.359	1.464	1.74		1.523
$10^{-4}$	1.212	1.244	1.512	1.772	2.051	2.6
2		1.206	1.758	1.7	2.282	
5	1.151	1.21	1.737	1.797	2.167	2.887
$10^{-3}$	1.176	1.308	1.753	2.281	2.582	3.2

p (mbar)	$\Delta_$ (meV)					
	$h_$ mérséklet (K)					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-5}$						-3
2	-380	-1299	-592		-95	-92
5	-1509	-1594	-1687	-1640		-1102
$10^{-4}$	-1626	-1703	-1628	-1590	-1507	-1302
2		-1688	-1753	-1673	-1532	
5	-1555	-1541	-1734	-1683	-1519	-1287
$10^{-3}$	-1530	-1689	-1701	-1660	-1552	-1282

7.táblázat. Benzol adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $t$  hőmérséklet és nyomás mellett platinán. 2': ezekben a sorokban a 2 perces expozíció értékeit tüntettem fel, a nyomás itt megegyezik az alatta levő sorban feltüntetett nyomással.

p (mbar)	C/Pt						
	h <sub>t</sub> hőmérséklet (K)						
	323	373	423	473	523	573	
2'	1.745	1.85	2.6	4.5	3.5	4.4	
10 <sup>-4</sup>	1.4	1.8	2.3	3	3.9		
2'			3.13				
10 <sup>-3</sup>	1.9	2.5	3.2	4	4.1	5.7	
			$\Delta$				
2'	-1879	-1790	-1700	-1630	-1570	-1440	
10 <sup>-4</sup>	-1750	-1740	-1660	-1670	-1500	-1250	
2'			-1680				
10 <sup>-3</sup>	-1820	-1700	-1680	-1660	-1570	-1360	

8.táblázat. Toluol adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta$  értékek különböző  $t$  hőmérséklet és nyomás mellett platinán. 2', 10<sup>-4</sup>: 2perc, 10<sup>-4</sup> mbar nyomású mérések eredményei.

p (mbar)	C/Pt						
	h <sub>t</sub> hőmérséklet (K)						
	323	373	423	473	523	573	
2', 10 <sup>-4</sup>	1.8			3.46		4	
10 <sup>-3</sup>	2.1	2.561	3.86	4.54	4.48	5.18	
			$\Delta$				
2' 10 <sup>-4</sup>	-1750			-1634		-1322	
10 <sup>-3</sup>	-1706	-1626	-1682	-1633	-1542	-1238	

9.táblázat. Ciklohexán adszorpció során mért C/Pt ill.  $\Delta_{-}$  értékek különböző  $t$  hőmérséklet és nyomás mellett platinán. 2': ezekben a sorokban a 2 perces expozíció értékeit tüntettem fel, a nyomás itt megegyezik az alatta levő sorban feltüntetett nyomással.

p	C/Pt					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-4}$	1.512		2.3		3.571	
2'	1.278	1.568		2.5		3.13
$10^{-3}$	1.47	1.718	2.24	3.1	3.5	3.888
p	$\Delta_{-}$					
	323	373	423	473	523	573
$10^{-4}$	-1734		-1600		-1573	
2'	-1796	-1788		-1670		-1464
$10^{-3}$	-1780	-1741	-1624	-1663	-1600	-1454

10. táblázat. Etilénadszorpció kis expozíció mellett 373 K-en. H: a hidrogén hatása.

H:					
$\Delta_{-}$	C/Pt	$\Delta_{-}$	$\Delta_{-H}$	C/Pt <sub>H</sub>	
0	0.031				
-146	0.278	-495	-511	0.34	
-223	0.47	-613	-609	0.359	
-260	0.571	-790	-657	0.394	
-332	0.684	-807	-527	0.343	
-532	0.595				
-617	0.704				
-653	0.714				
-741	0.759				
-800	0.793				

11. táblázat. Benzol adszorpció kis expozíció mellett 373-423 K-en. H: a hidrogén hatása.

373 K:

$\Delta$	C/Pt
-90	0.148
-128	0.276
-175	0.431
-233	0.664
-233	0.544
-332	1.186
-340	0.911
-378	1.148
-405	1.027
-527	1.557
-624	1.581
-738	1.573
-760	1.508
-908	1.748
-1004	1.6
-1136	1.629
-1313	1.574
-1424	1.729
-1540	1.709
-1559	2.02

H:

$\Delta$	$\Delta_H$	C/Pt <sub>H</sub>
-800	-1545	1.384

373K:

-49	0.221
-108	0.472
-142	0.636
-157	0.672
-184	0.819
-233	0.855
-301	1.231
-365	1.542
-406	1.168
-419	1.699
-485	1.594
-460	1.574
-466	1.591
-661	1.703
-689	1.709
-879	1.79
-950	1.695
-1161	1.942
-1478	2.228

H:

-205	-343	1.039
-375	-1656	1.86
-436	-1652	2.139
-556	-1657	1.757
-943	-1659	2.061



12. táblázat. Toluoladszorpció kis expozíció mellett 373-423 K-en. H: a hidrogén hatása.

323 K:

$\Delta_-$	C/Pt	$\Delta_-$	H $\Delta_{-H}$	C/Pt <sub>H</sub>
-146	0.165			
-257	0.478			
-365	1.11			
-407	1.567			
-498	0.996			
-623	1.473			
-836	1.573			
-1646	1.707			

150 K:

-175	0.694	-191	-239	0.808
-177	0.773	-438	-963	1.893
-179	0.771	-565	-1253	1.82
-230	0.979	-978	-1496	1.967
-248	0.449			
-310	1.706			
-449	2.015			
-466	2.017			
-504	2.092			
-635	1.733			
-724	2.057			
-831	1.710			

13. táblázat. Ciklohexán adszorpció kis expozíció mellett 423 K-en. H: a hidrogén hatása. A hidrogén hatását 323 és 373 K h\_mérsékleten is vizsgáltam, de az aromás szénhidrogén esetén találthoz hasonló hidrogéneffektus ott sem jelentkezett.

		H:		
$\Delta_{-}$	C/Pt	$\Delta_{-}$	$\Delta_{-H}$	C/Pt <sub>H</sub>
323 K:		-490	-522	0.377
373 K:		-521	-512	0.507
		-1089	-1248	0.951
423 K:				
-69	0.157	-201	-220	0.623
-145	0.356	-388	-396	0.602
-217	0.447	-454	-650	0.829
-249	0.556	-738	-858	0.735
-326	0.527	-1039	-1223	0.965
-489	0.621			
-574	0.644			
-685	0.717			
-732	0.795			
-1047	0.753			
-1070	0.891			
-1104	1.035			
-1172	0.973			
-1470	1.836			

14. táblázat. Hidrogénes lehozatal kilépési munka változás ill. AES C/Pt szerint különböző adszorbátumok esetén. R: relativ lehozatal (CH-H)/CH az adott módszer szerint

Metán							
T (K)	$\Delta_-$	$\Delta_{-H}$	$10^{-3}$ mbar				
			$R_{\Delta_-}$	C/Pt	C/Pt <sub>H</sub>	R <sub>C/Pt</sub>	$\Theta_H/\Theta$
323	-191	-73	0.61	0.098	0.091	0.071	
348	-178	0	1		0.079		
373	-300	-65	0.78	0.235	0.088	0.62	0.26
398	-312	-120	0.61	0.169	0.059	0.65	0.32
423	-508	-477	0.06	0.3	0.258	0.14	0.80
448	-652	-610	0.06	0.408	0.315	0.23	0.80
473	-734	-617	0.16	0.482	0.288	0.40	0.61
498	-843	-688	0.18	0.689	0.292	0.57	0.53
523	-835	-712	0.15	0.6	0.45	0.25	0.77
548	-839	-750	0.11	0.62	0.48	0.22	0.79
573	-783	-771	0.015	0.755	0.67	0.11	0.90

Etán							
323	-803	-311	0.61	0.318	0.173	0.45	0.54
373	-955	-677	0.29	0.55	0.42	0.24	0.78
423	-1205	-1145	0.05	0.843	0.608	0.28	
473	-1429	-1427	0.001	1.1	1.057	0.039	
523	-1405	-1418	0	1.12	1.161	0	
573	-1270	-1272	0	1.96	2.139	0	

Etilén							
323	-1572	-629	0.6	0.804	0.41	0.49	0.54
373	-1577	-1280	0.19	0.918	0.663	0.28	0.72
423	-1686	-1706	0	1.483	1.174	0.21	
473	-1594	-1600	0	1.919	1.687	0.12	
523	-1541	-1509	0.02	2.3	2	0.13	
573	-1240	-1321	0	2.885	2.43	0.157	

Propán							
323	-1077	-1021	0.05	0.51	0.354	0.306	
373	-1340	-1331	0	0.852	0.9	0	

15. táblázat. Metán adszorpció és hidrogénhatás nyomásfüggése  $\Delta_{\text{H}}$  szerint.

423 K:

p (mbar)	$\Delta_{\text{H}}$	(meV)	$\Delta_{\text{H}}$	$R_{\Delta_{\text{H}}}$
$10^{-5}$	-43		-3	0.93
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-133		-96	0.278
$10^{-4}$	-194		-158	0.18
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-366		-344	0.06
$10^{-3}$	-495		-465	0.06
$10^{-2}$	-560		-522	0.067
$3 \cdot 10^{-2}$	-577		-542	0.06

473 K:

p (mbar)	$\Delta_{\text{H}}$	(meV)	$\Delta_{\text{H}}$	$R_{\Delta_{\text{H}}}$
$10^{-5}$	-55			
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-282		-133	0.528
$10^{-4}$	-392		-181	0.538
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-601		-431	0.283
$10^{-3}$	-744		-600	0.193
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-859		-718	0.164
$10^{-2}$	-949		-909	0.042

523 K:

p (mbar)	$\Delta_{\text{H}}$	(meV)	$\Delta_{\text{H}}$	$R_{\Delta_{\text{H}}}$
$10^{-5}$	-46		-28	0.39
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-277		-205	0.25
$10^{-4}$	-460		-363	0.21
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-632		-510	0.193
$10^{-3}$	-854		-762	0.108
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-950		-847	0.108
$10^{-2}$	-1027		-928	0.096

573 K:

p (mbar)	$\Delta_{\text{H}}$	(meV)	$\Delta_{\text{H}}$	$R_{\Delta_{\text{H}}}$
$10^{-5}$	-69			
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-186		-198	0
$10^{-4}$	-447		-450	0
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-607		-616	0
$10^{-3}$	-773		-773	0
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-876		-856	0.023
$10^{-2}$	-967		-956	0.011

16. táblázat. Etán adszorpció és hidrogénhatás nyomásfüggése  $\Delta_{-}$  szerint.

323K:

p (mbar)	$\Delta_{-}$	(meV)	$\Delta_{-H}$	$R_{\Delta_{-}}$
$10^{-5}$	-482		-180	0.626
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-447		-210	0.53
$10^{-4}$	-540		-283	0.476
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-723		-344	0.524
$10^{-3}$	-830		-348	0.581
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-989		-410	0.585
$10^{-2}$	-839		-345	0.589

348 K:

p (mbar)	$\Delta_{-}$	(meV)	$\Delta_{-H}$	$R_{\Delta_{-}}$
$10^{-5}$	-451		-232	0.485
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-588		-290	0.506
$10^{-4}$	-687		-355	0.483
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-782		-411	0.474
$10^{-3}$	-942		-462	0.509
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-972		-467	0.520
$10^{-2}$	-1044		-532	0.49

373 K:

p (mbar)	$\Delta_{-}$	(meV)	$\Delta_{-H}$	$R_{\Delta_{-}}$
$10^{-5}$	-502		-372	0.259
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-698		-479	0.314
$10^{-4}$	-800		-566	0.293
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-941		-631	0.329
$10^{-3}$	-1031		-743	0.279
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-1068		-780	0.27
$10^{-2}$	-1108		-741	0.331

423 K:

p (mbar)	$\Delta_{-}$	(meV)	$\Delta_{-H}$	$R_{\Delta_{-}}$
$10^{-5}$	-555		-560	0
$2 \cdot 10^{-5}$	-616		-616	0
$3.2 \cdot 10^{-5}$	-709		-699	0.014
$1.1 \cdot 10^{-4}$	-960		-961	0
$3.2 \cdot 10^{-4}$	-893		-886	0.01
$10^{-3}$	-1217		-1190	0.022
$3.2 \cdot 10^{-3}$	-1265		-1223	0.033
$10^{-2}$	-1271		-1209	0.048

17. táblázat A gáztérben lévő szénhidrogének aránya az adszorpciós kísérletek során. **a:** a szénhidrogén adszorpció végén, **e:** evakuált, zárt kamrába fejlődött gáz, **h:** az adszorbált réteg és a hidrogén kölcsönhatásaként keletkezett gáz aránya százalékban.

Adszorbátum: metán

termék: CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

T: 323K

a: 100

e: 83 16 2

h: 60 36 4

373 K:

a: 100

e: 57 43

h: 54 46

423 K:

a: 97 3

e: 63 30 3 3

h: 46 54

473 K:

a: 95 5

e: 38 62

h: 46 54

523 K:

a:

e: 38 62

h: 43 57

573 K:

a:

e: 35 65

h: 50 50

Adszorbátum: etán

termék: CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

323 K:

a: 1 92 4 2

e: 68 23 9 0

h: 55 45

373 K:

a: 2 93 4 1

e: 84 15 1

h: 47 42 4 6

423 K:

a: 1 98 <1 <1

e: 81 10 9

473 K:

a: 1 90 6 3

e: 78 15 1 6

523 K:

a: 0 97 1 0

e: 81 19 0 0

Adszorbátum: propán

termék: CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

323 K:  
a: 4 8 9 77 3  
e: 49 0 14 32 4  
h: 62 37 0 <1 <1

373 K:  
a: 4 10 9 74 3  
e: 44 0 16 40 0  
h: 62 37 0 0 1

423 K:  
a: 2 5 2 89 2  
e: 69 15 0 16 0

473 K:  
a: 4 7 14 69 6  
e: 82 0 0 18 0

523 K:  
a: 4 7 6 81 2  
e: 88 0 0 12 0

573 K:  
a: 1 6 1 90 1  
e: 89 0 0 11 0

Adszorbatum: etilén

termék: CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

323 K:  
a: 2 5 91 2  
e: 43 6 50 1  
h: 33 64 3 0

373K:  
a: 5 6 88 1  
e: 26 70 4 0  
h: 26 70 4 0

423 K:  
a: 5 3 91 1  
e: 36 33 31 0  
h: 36 33 31 0

473 K:  
a: 5 3 91 1  
e: 33 67  
h: 33 67

523 K:  
a: 11 3 85 1  
e: 67 33

573 K:  
a: 11 4 84 <1  
e: 100

Adszorbatum: propilén  
termék: CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

a: 9 5 4 <1 81  
e: 29 14 3 1 53  
h: 44 45 0 6 5

323 K:

373 K:

a:	12	5	8	2	73
e:	60	18	1	0	21
h:	46	49	0	0	5

423 K:

a:	13	0	5	2	80
e:	41	3	4	0	52

473 K:

a:	12	0	4	<1	83
e:	47	29	0	0	24

523 K:

a:	25	0	10	3	62
e:	93	0	0	0	7

573 K:

a:	32	0	7	3	58
e:	100				



18. táblázat. A különböz\_ szénhidrogének adszorpciója során mért maximális  $|\Delta|$  értékek, és a hozzájuk tartozó C/Pt és h\_mérséklet értékek. A maximális értékeket általában  $10^{-3}$  mbar nyomáson mértem, a metánét  $10^{-2}$  mbaron. Az alkéneknél lapos maximumot találtam szignifikánsan nem különböz\_ értékekkel, itt maximumnak a plató elejét tekintettem..

Szénhidrogén	$ \Delta _{\max}$ (meV)	C/Pt	T (K)
metán	1145	0.833	523
etán	1516	1.134	473
propán	1556	1.303	473
etilén	1701	1.224	423
propilén	1689	1.308	373
benzol	1820	1.9	323
toluol	1706	2.1	323
ciklohexán	1780	1.47	323