



Kiss János

■ MTA-SZTE Reakciókinetika és Felületkémiai Kutatócsoport

Felületkémiai kutatások a Szegedi Tudományegyetemen

A nanométerestől az atomi szintű felületanalízisig

A Szegedi Tudományegyetemen a jelenleg is folyó felülettudományi és felületkémiai indíttatású kutatások gyökerei az 1960-as évekre nyúlnak vissza. Szabó Zoltán akadémikus a Szerzetlen és Analitikai Kémiai Tanszék kimagaslóan széles látókörű professzora (1907–1995) a Tanszék kutatási profilját tovább kívánta bővíteni a heterogén katalízis irányába. Ezzel a feladattal Solymosi Frigyeszt bízta meg, és az ez irányú kutatások először a Tanszéken működő MTA Kutatócsoportban kezdődtek. Figyelembe véve az akkoriban rendelkezésre álló hazai műszerpark alacsony szintjét, a témakiválasztás és a találmányosság nagy szerepet játszott a sikerben. Mindezek ellenére nemzetközileg is jelentős eredmények születtek a szilárd anyagok szerkezetvizsgálata területén [1]. A mérések főként a félvezető oxidok hibahelyszerkezetének felderítésére irányultak, tanulmányozták a félvezető oxidok, ezen belül főként a titán-dioxid hordozó félvezető sajátságainak hatását a fémek katalitikus szerepére. Előtérbe kerültek a szilárd fázisban lejátszódó spinellképződési reakciók és a katalizátormódosítók hatásának tanulmányozása a katalitikus reakciókban. Sikertült bizonyos szinten a heterogén katalitikus reakciók tárgyalását az akkor kibontakozó elektronelmélet alapján tárgyalni [2]. Erre a periódusra esik a szilárd rakéta-hajtóanyagok bomlásának katalitikus vizsgálata, beleértve a különböző klorit-, klorátvegyületeket és főként az ammónium-perklorátot [3]. A felsorolt kutatási programokban többek között Batta István, Jáky Károly, Gera Lajos, Bánsági Tamás, Börcsök Sándor, Soós István, Bozsó Ferenc és Raskó János vett részt. A katalitikus reakciókat elsősorban nyomásváltozás alapján követték, a reaktánsok és a katalizátor közötti kölcsönhatás jellemzésére termoanalitikai módszert használtak és vezetőképességi méréseket végeztek. Emellett Börcsök Sándor kiépített egy megbízható és pontos, fajlagos felület meghatározásra alkalmas BET-készüléket, valamint egy mikrogravimétert, amellyel az adszorpcióval járó súlyváltozás volt követhető. Sikertült olyan egyszerű reakciókat, mint például a hangyasav bomlása, akkori szinten sikeresen leírni és olyan katalizátort kifejleszteni, mely hatásos volt a szénhidrogének oxidációjában és az NO katalitikus redukációjában [4,5].

A Kutatócsoport abban az időben főként az NO + CO reakció mechanizmusának feltárásában ért el nemzetközileg is számon tartott eredményeket. Sikertült kimutatni, hogy a reakció során az aktív fémen kialakuló izocianátkomplex átvándorol a hordozóra [6]. Ez a köztitermék felelős a kipufogógázokban megjelenő ammóniáért, ugyanis vízzel reagálva ammóniát képez. Ebbe a munkában Solymosi professzor vezetésével többek között Raskó János, Kiss János, Sárkány János, Bánsági Tamás és Völgyesi László

vett részt. A kutatásokba 8–10 hallgató kapcsolódott be és készítette el egyetemi doktori disszertációját. A 70-es évek közepétől a metán és néhány szénhidrogén, valamint a szén-dioxid átalakítási reakciói is a fókuszba kerültek, melyben kezdetben Erdőhelyi András és Tombác Imre vállalt aktív részt. Az MTA támogatott kutatógárda 1970-től Reakciókinetika Kutatócsoport néven a Fizikai Kémia Tanszék keretében folytatta a kutatásokat. Abban az időben a Tanszék és a Kutatócsoport vezetője Márta Ferenc akadémikus volt. Ebben a periódusban a gáztermékek követésére a gázkromatográfia és egy tömegspektrométer is a rendelkezésre állt, valamint az infravörös spektroszkópok száma is gyarapodott. Ezen kutatások sikerére alapozva vált lehetővé, hogy az 1970-es évek elejére egy nemzetközileg elismert kutatócsoport formálódjék, ily módon mind a műszerezettség terén elért fejlesztések, mind a humán erőforrások bővítése által lehetővé vált, hogy a katalíziskutatások mellett a szilárdtest-felületek közel atomi léptékű jellemzésére, előre tervezett módosítására, az adszorpció folyamatok tanulmányozására is koncentrálni lehessen.

Az 1960-as évek végére, a 70-es évek elejére világosan kirajzolódott, hogy a számítástechnika, az elektronika, valamint a vákuumtechnika hallatlan fejlődése során olyan mérőműszerek születtek, melyek alkalmasak a felületek néhány atomi réteg vastagságú szeletének jellemzésére és a felületi reakciók elemi lépéseinek követésére. Gondolunk itt elsősorban a kis energiájú elektrondiffrakcióra (LEED), az Auger-elektron-spektroszkópiára (AES) és nem utolsósorban a röntgen fotoelektron-spektroszkópiára (XPS). A vákuumtechnika olyan szintet ért el, hogy ebben az időszakban már a 10^{-10} mbar nyomást (ultranagy vákuumot, UHV) rutinszerűen elő lehetett állítani. Ez azt jelentette, hogy a folyamatokat idegen anyagtól mentesen lehetett vizsgálni jól meghatározott geometriával és összetétellel rendelkező felületeken, illetve modellkatalizátorokon. Ebbe a nemzetközileg kirajzolódó trendbe kapcsolódott be kutatócsoportunk. A hosszú távú tervezés első lépése annak a megállapítása volt, hogy milyen irányt is vesz a modern felülettudomány, legalábbis az, amely elsősorban a katalízis mélyebb megismerésére fókuszál. Természetesen ennek a tervezőmunkának fontos stratégiai eleme volt egy olyan nemzetközi kapcsolatrendszer kialakítása is, amelyben világszínvonalú intézetek vezető kutatóival lehetett együttműködést kiépíteni. A siker harmadik kulcseleme volt a hazai környezet, hazai kooperációk feltérképezése elsősorban akadémiai és egyetemi szinten. Tekintettel a felülettudomány viszonylag költséges eszközigenyére, amit csak lehetett, hazai erőforrásokra kellett



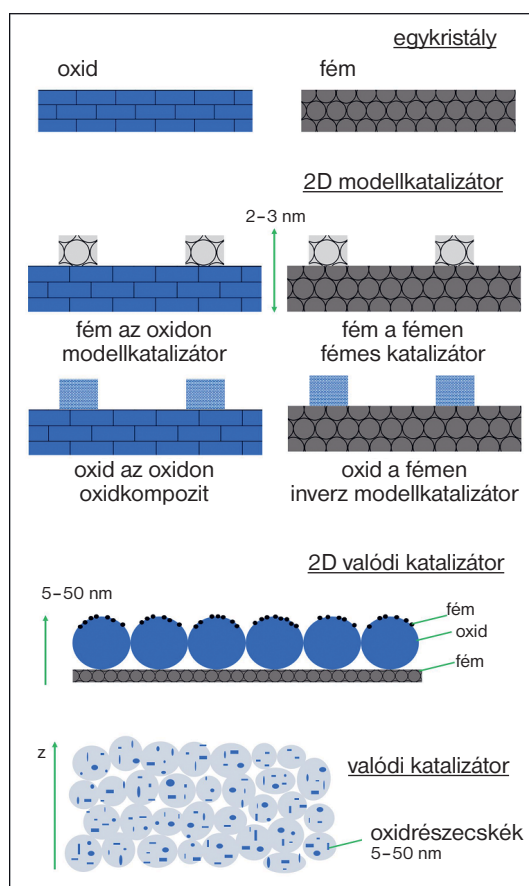
alapozni. Ugyanakkor kellett teremteni egy olyan fórumot is, ahol a hazánkban formálódó, hasonló törekvéseket tápláló magyar laboratóriumokat össze lehet fogni. Ennek egyik fontos színtere az MTA keretén belül megalakult Szilárdtest-kémiai Munkabizottság volt, amely a napjainkban is működő Felületkémia és Nanoszerkezeti Munkabizottság jogelődje.

Üttörő jelentőségű volt, hogy Solymosi professzor egy évet töltött Berlinben a Fritz Haber Intézetben (FHI) Prof. Joachim Block meghívására. Itt ismerkedett meg az elektronspektroszkópia lehetőségeivel és a berlini intézet modern felszereltsége nagy hatást gyakorolt rá. Elsősorban az ultravákuumot igénylő téremisztrációs mikroszkópia és a térionizációs tömegspektrometria terén szerzett tapasztalatot, melynek során a perklórsav bomlását vizsgálta fém- és fém-oxid-felületeken [7]. Ezt a módszert idehaza is bevezette, amelyben Asztalos Tibor és Deák László (jelenleg a csoport főmunkatársa) kollegák jelentős érdemeket szereztek. Ezzel párhuzamosan Sir Prof. John Meurig Thomas (Cambridge) javaslatára és MTA-támogatással sikerült az első komplex felületvizsgálatra képes VG típusú AES-LEED berendezést beszerezni. Röviddel ezután MTA-támogatással egy hengertükör energiaanalizátor (CMA) vásároltunk, mellyel Kiss János vezetésével ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiái (UPS) és energiavesztései (ELS) mérések váltak lehetővé. Bozsó Ferenc a müncheni Ludwig Maximilian Egyetem Fizikai Kémia Intézetében Prof. G. Ertl (a későbbi Nobel-díjas) irányításával ért el jelentős eredményeket az ammóniaszintézis elemi lépéseinek felderítésében vas egykristály felületeken [8]. A tapasztalatszerző tanulmányutak tovább folytatódtak, Solymosi Frigyes Liverpoolban és Austinban (USA), Raskó János Berlinben (FHI), majd Berkeley-ben, Kiss János Hamburgban, később Austinban (USA), Erdőhelyi András Erlangenben, Berkó András Jülichben, Klivényi Gábor Berlinben (FHI) és Óvári László Berlinben (FU) töltött hosszabb időt. Közülük három kutató (KJ, EA és BA) Humboldt-ösztöndíjat kapott, és eredményes kutatómunkájuk elismeréseként értékes műszeradományokban részesültek. Ezek során az 1990-es évek elejére egy hemiszférikus energiaanalizátor (XPS-UPS), egy nagy felbontású elektronenergia-analizátor (HREELS), valamint egy pásztázó alagútmikroszkóp (STM) állt a kutatócsoport rendelkezésére. Figyelembe véve az egyéb eszközöket (tömegspektrométereket, reflexiós abszorpciós infravörös spektrométert (RAIRS) és kis energiájú ionszórásos spektrométert (LEIS)) bátran kijelenthetjük, hogy Közép-Európa egyik legkorszerűbb laboratóriuma épült ki. Nem szabad figyelmen kívül hagyni a belső erőfeszítéseket és a hazai laboratóriumok termékeinek hozzájárulását. Az MTA hathatós támogatása mellett az Atomki, a Tungstram (korábban Egyesült Izzó), a MŰFI és a BME Fizikai Laboratóriuma munkatársainak hozzájárulása nélkül a műszerpark fejlesztése nem valósulhatott volna meg.

A kutatási stratégia kialakításakor és utána is azt az elvet követtük, hogy a katalitikus kutatások és a korszerű felületanalitikai vizsgálatok egymásra épültek. A katalitikus laboratóriumokban a kutatásokat Solymosi Frigyes és Erdőhelyi András professzorok irányítják. Ebben a munkában Raskó János, Bánsági Tamás főmunkatársak és Oszkó Albert egyetemi adjunktus vettek és vesznek részt. A fő profil a metán és a szénhidrogének, valamint a szén-dioxid átalakítása értékesebb vegyületekké. Emellett környezetkémiai szempontból vizsgálják az NO és a CO átalakulását. Ezek a profilok kiegészültek a hidrogén mint új energiahordozó előállítását célzó metanol- és etanolátalakítási reakcióinak vizsgálatával. A kutatásokban mind termikus gerjesztéses, mind fotokémiai folyamatok is helyet kapnak. A felülettudományi csoport a fenti reakciók alapján elektron-, foton- és ionspektroszkópiái

módszerekkel vizsgálja a felület/katalizátor szerkezetét és azok módosításait, az adszorpciós folyamatokat, a reakciók során keletkező felületi köztitermékek szerkezetét, stabilitását és reakcióképességét. A felület morfológiáját és annak változásait az adszorpció és a reakció alatt STM-mel tanulmányozzák. A felületi történések vizsgálatában Solymos Frigyes, Kiss János és Berkó András professzorok mellett és később részt vesznek Deák László és Óvári László főmunkatársak és Farkas Arnold munkatárs. A folyamatos PhD-képzés többé-kevésbé biztosította és biztosítja a fiatal kutatók hasznos hozzájárulását. A programban részt vettek közül kiemelném Klivényi Gábor, Kovács Imre, Szőke Attila, Dömök Márta, Barthos Róbert, Széchenyi Alexander, Révész Károly, Kis Attila, Majzik Zsolt és Halasi Gyula munkásságát, akik más egyetemeken és ipari laboratóriumokban folytatják értékes tevékenységüket.

Kutatócsoportunk felületkémiai stratégiájának alapját a „bottom up approach” képezi, azaz egyszerűbb rendezett felületektől haladunk az egyre bonyolultabb rendszereken keresztül a reális struktúrák felderítéséig (1. ábra). Először oxid vagy fém egy-



1. ábra. A kutatócsoport kutatási stratégiájának sematizmusa

kristályfelületek szerkezetét írjuk le, illetve ezeken tanulmányozzuk az adszorpciós folyamatokat, és a reális katalízis alatt kimutatott vagy feltételezett köztitermékek sajátosságait próbáljuk megismerni. Az esetek többségében a köztitermék, a felületi komplexek élettartama meglehetősen kicsi, tanulmányozásukat kerülő úton kell megoldani és perkurzormolekulákból állítjuk elő a tanulmányozandó köztiterméket. Ezek után rátérünk a 2D modellkatalizátorok vizsgálatára, majd a 2D reális katalizátorok felületsajátosságait vizsgáljuk. Végül eljutunk a 3D reális katalizátorokig. Jól definiált oxidokra nanoméretű fémmegkomponenseket párolgatunk.



A felületanalízis a technika jellege miatt az esetek többségében ultravákuum körülményekre szorítkozik, így olykor távol kerülhetünk a reális katalizátorok működésétől. Ez a „pressure gap” áthidalható, főként a vibrációs technikák használatával, de manapság különböző kooperációk révén hozzáférhetővé válnak a nagyobb nyomáson működő STM vagy XPS készülékek is. A különböző pályázatok lehetővé teszik manapság a szinkrotron igénybevételét is Európa néhány kutatási centrumában.

Adszorpciós folyamatok és felületi köztitermékek kémiaja fém egykristály felületeken

Néhány alapvető, de egyszerűnek tekinthető katalitikus reakció elemi lépéseinek felderítéséhez kívántunk hozzájárulni azzal, hogy a reaktánsok adszorpcióját és a felületi köztitermék sajátosságait leírjuk geometriailag kontrollált egykristályfelületeken. A már említett, NO + CO reakcióban képződött izocianátkomplex stabilitását vélhetően a hordozó határozza meg. Ezért az izocianásv bomlásából származó izocanát termikus stabilitását a reakció szempontjából fontos fémfelületeken (Pt, Rh, Cu) különböző elektronspektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk. Valamennyi esetben azt tapasztaltuk, hogy tiszta fémen a komplex már szobahőmérsékleten elbomlik adszorbeált CO-ra és N-atomra [9,10]. A C₂N₂ és a HCN is jó prekursor molekulának bizonyult az NCO-molekula létrehozásában és felületi sajátosságainak vizsgálatában.

Kutatócsoportunk az elsők között kapcsolódott be a CO és a CO₂ katalitikus reakcióinak vizsgálatába. Ezek egyszerűnek tűnő vegyületek, de termodinamikai sajátosságaik miatt annál nehezebb értékesebb vegyületekké történő átalakításuk. A CO számára a Fischer–Tropsch-reakciók nyújtanak kedvező lehetőséget. A CO meglehetősen erősen kötődik a fémfelülethez, disszociációja tiszta nemesfémeken nem megy végbe. A hordozóra felvitt nemesfémeken a disszociáció lejátszódhat [11]. A kérdés fontosságára való tekintettel a CO felületkémiaját tiszta fémekeken kiterjedten vizsgálták, a kérdés manapság is napirenden van. Hibahely vagy elektropozitív adalék, például a kálium is elősegíti a C–O kötés gyengülését. Nemcsak elektronátmenet játszódhat le a K és a CO lazító molekulapályája között, hanem új felületi vegyület is képződhet, illetve új struktúrák alakulnak ki [12]. Mind a K, mind a CO rendezett formát alakít ki a Pd(100) felületen. A 2. ábra a K-

struktúrákat mutatja a borítotttság függvényében kis energiájú elektrondiffrakció (LEED) alapján. Az ábra bemutatja a kialakult rendezett struktúrákat a koadsorpció (CO+K) után is.

A CO₂ átalakítása értékesebb vegyületekké nagyobb kihívást igényel, mivel a CO₂ szimmetrikus molekula, elektronszerkezetének megbontása jelentős termodinamikai gátba ütközik. Ennek ellenére Solymosi Frigyes és Erdőhelyi András vezetésével a CO₂ hidrogénezésével már az 1980-as évektől fontos eredményeket értek el hordozós fémkatalizátorokon, melyek jelentős nemzetközi visszhangot váltottak ki [13]. A CO₂ katalitikus és felületkémiai kutatása később még inkább fölerősödött, mivel a széndioxid napjainkra jelentős környezetvédelmi problémává vált.

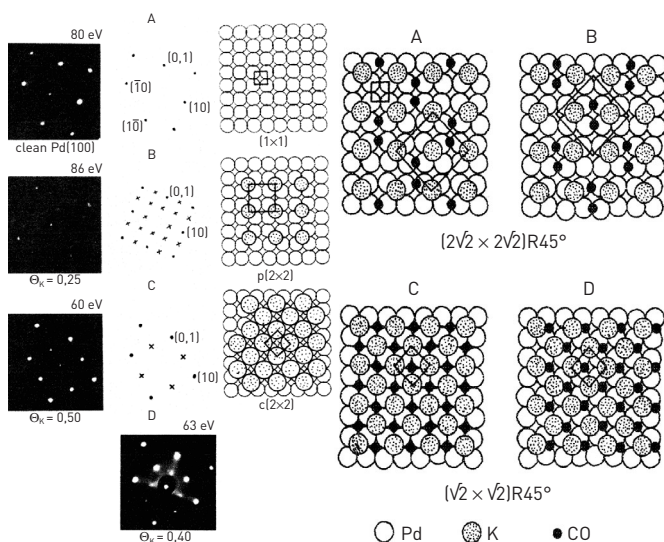
A felületen adszorbeált széndioxid-aktiválás káliummódosítással oldható meg a legkézenfekvőbbben. A K ugyanis ionos karaktert vesz fel a fémekeken adszorbeálódva, és kutatásaink szerint a pozitív K-ionról könnyen kerül elektron a CO₂ molekulapályájára, és negatíván töltött forma alakul ki (CO₂⁻), amelyet XPS, UPS és vibrációs (HREELS) mérésekkel alátámasztottunk. Ezenkívül borítotttságtól függően a K felületi komplexet is kialakíthat a reakciópartnerrel [14,15].

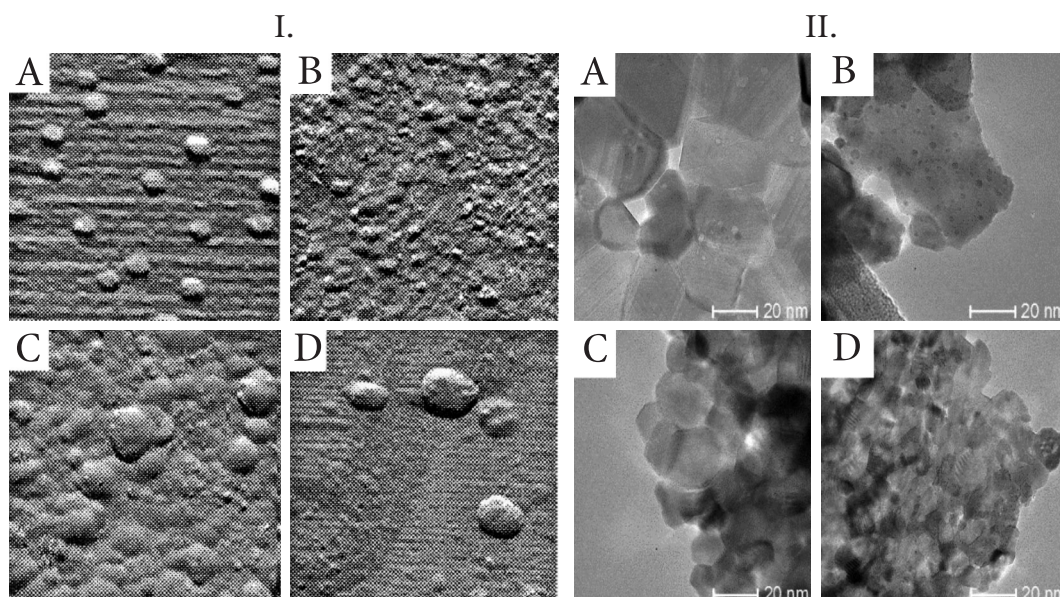
A CO és a CO₂ hidrogénezése során az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok szerint a fémtől és hordozótól függően formiát- és/vagy metoxicsoportok képződnek. Felületkémiai kutatásaink során ezeknek az átmeneti termékeknek a tulajdonságait, stabilitását és reakcióképességét is megvizsgáltuk fém egykristályfelületeken [16,17]. Ezeknek az eredményeknek a katalíziskutatás számára az volt az üzenete, hogy ezek az intermedierek, noha fémen képződnek, a fémcentrumokon kis stabilitásúak. A preadszorbeált oxigén vagy kálium lényegesen megnöveli a formiát- és a metoxicsoport stabilitását.

A metán katalitikus átalakulásának vizsgálatába szintén korán bekapcsolódott kutatócsoportunk. A dehidrogéneződés vizsgálata mellett a legnagyobb hangsúlyt a CH₄ + CO₂ reakció vizsgálata kapta, és az elért eredmények jelentős nemzetközi visszhangra találtak. Nem kevésbé érdekes témaként tanulmányozták a csoportban a metán aromizációját is [18,19]. Kulcskérdés ezekben a reakciókban a metán aktiválása, amely kizárólag fémfelületeken történik. A termikus gerjesztés során a hordozott fémfelületeken különböző szénhidrogén-fragmentek (CH₃, CH₂, CH) képződnek és természetesen hidrogén. Egy jó katalizátor nagy hidrogénszelektivitással segítheti a megújuló energiaforrások kutatását. Elsősorban Pt, Pd, Rh, és Ru katalizátorokon a konszekutív dehidrogéneződés a jellemző [20]. Az Ag, Au és Cu fémekeket tartalmazó katalizátorokon a rekombinációs folyamatok az uralkodók, a metánaktiváció első lépésében képződött CH₃-csoportok rekombinálnak, és a végtermék az etán [21].

Felületkémiai szempontból az a megoldandó kérdés merült fel, hogy a képződött metil-, de általában az alkilfragmenteknek milyen a stabilitása és reakcióképessége hordozótól mentes fémfelületeken. Az előállításuk legegyszerűbben úgy történik, hogy alkil-jodidot termikusan bontunk az egykristályfelületen. Úttörő jelentőségű volt annak a felismerése, hogy UV-fénygerjesztés során a képződött gerjesztett állapot élettartama elegendő ahhoz, hogy kötés szakadása vagy a kötés létrejötte megtörténjen, és így az átmeneti komplex vizsgálata már alacsony hőmérsékleten is lehetséges. A rendelkezésre álló felületanalitikai mód-szerekkel tanulmányoztuk a fém egykristályfelületeken az alkilcsoportok stabilitását és reakcióképességét [22–24]. Kitértünk annak vizsgálatára, hogy az elektropozitív és elektronegatív adalékok hogyan befolyásolják az alkilcsoportok stabilitását a tiszta felülethez képest [25]. A K-adalék stabilitást

2. ábra. LEED-struktúrák a K-adszorpció után és a K+CO koadsorpciót követően





3. ábra. I) Rh/TiO₂(110)-(1×2) STM-képe a CO-kezelés előtt (A), CO-adszorpció 300 K-en (B), CO-adszorpció 600 K-en (C), ugyanez a felület 1100 K-re fűtve (D)

II) Fém/CeO₂ TEM-képei: CeO₂ (A), 1% Rh/CeO₂ (B), 2% Co/CeO₂ (C), 10% Co/CeO₂ (D)

erősítő hatást fejt ki, míg a jód koadsorbeátum kismértékben csökkentette a stabilitást.

A molibdén-karbid felületkémiája

Kiderült, hogy a hordozós molibdén-oxid jellegű katalizátorokon a metán bomlásakor benzol képződik [19]. Ennek eredetét arra lehet visszavezetni, hogy a kölcsönhatás során molibdén-karbid képződik és a savas centrumokon a CH₂ és CH₃ reakciói felelősek az aromatizációért. Solymosi professzor munkatársaival részletesen vizsgálták a metán és más szénhidrogének aromatizációját molibdén-karbid katalizátoron, számos közleményük mellett néhány kiemelendő visszhangot kiváltót érdemes kiemelni [26]. Miután kiderült, hogy a nagy katalitikus aktivitásért és az aromatizációban mutatott szelektivitásért a MoC₂ a felelős, AES, LEIS és XPS technikákkal részletesen vizsgáltuk a karbid kialakulását Mo(100) felületen. A kis energiájú ionszórásos spektroszkópia (LEIS) kifejezetten felületérzékeny technika, kiváló lehetőséget adott a legfelső réteg tanulmányozására és reakcióképességének leírására [27]. A MoC₂-on lejátszódó katalitikus reakciók felderítése céljából ezen a felületen is megvizsgáltuk a reaktánsok (CO, CO₂, valamint alkilfragmentek) és néhány köztitermék felületkémiái sajátosságait a rendelkezésre álló spektroszkópiai módszerekkel [28,29]. Ezek a vizsgálatok kiegészültek elméleti számításokkal a felületgeometria és az elektronszerkezet mélyebb megismerése céljából [30].

A felület és a fém nanoklaszterek morfológiai vizsgálata

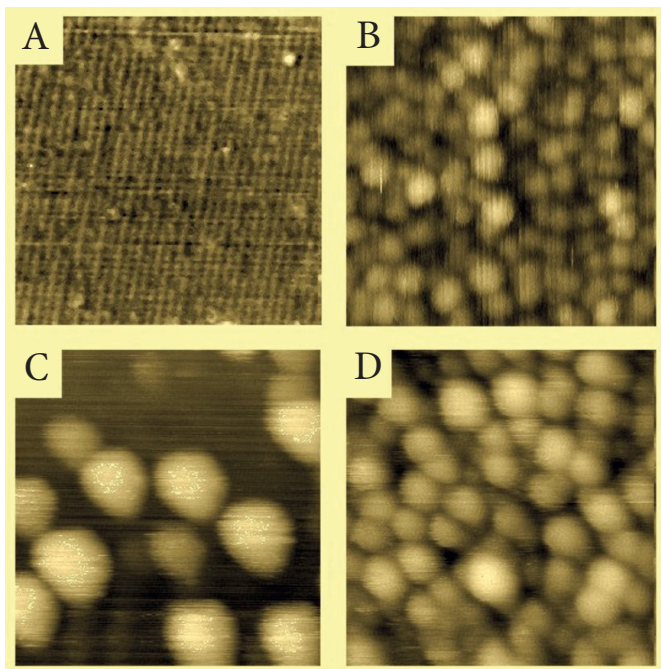
A katalíziskutatás a mai modern értelemben magában foglalja a nanoszerkezeti kutatásokat. A katalízisben többnyire az aktív fémcentrumokat vagy komponenseket nanoméretben hozzuk létre jól definiált összetételű hordozón, mely lehet oxid-, karbid- vagy más szerkezet. Meghatározott méretű fém nanorészecskéket több módszerrel is elő lehet állítani, például fém párologtatással (PVD), kémia gázpárologtatással (CVD) vagy különböző impregnálásos módszerekkel. Felületkémiái vizsgálatainkban főként a PVD módszert alkalmaztuk.

A nanoméretű fémklaszterek általában 1–10 nm átmérőjű részecskék. A reaktánsokkal való kölcsönhatás és a hőmérséklet

alapvető a szerkezetre és morfológiára. A modern spektroszkópiai vizsgálatok és elméleti számítások tovább erősítették azt az elképzelést, hogy a fém és a hordozó között szoros elektromos kölcsönhatás van. Az elektrontranszfer irányát a fém és a hordozó Fermi-szintje határozza meg. A morfológiai változásokat a hőkezelés és a reaktánsokkal való kölcsönhatás során elsősorban az STM technika megjelenésével lehetett atomi szinten vizsgálni. Kutatócsoportunkban elsősorban Berkó András vezetésével folytak atomi szintű morfológiai vizsgálatok. Kiderült, hogy az egyik legáltalánosabban használt reaktáns, a szén-monoxid, de egyéb reaktánsok is már szobahőmérsékleten képesek a fémrészecskék méretét megváltoztatni [31], amit korábban infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján már feltételeztünk. Nagyobb méretű részecskéken a CO lineáris formában adszorbeálódik. Kisméretű klasztereken viszont ikerszerkezetű CO alakul ki [32].

Rh-részecskéket hoztunk létre egykristály titán-dioxid-felületen 2–3 nm méretben (3. ábra, I-es ábrarész, A szegmens). CO-adszorpció hatására 300 K-en a Rh-részecskék kisebb méretre estek szét (B). 600 K-en ez a folyamat tovább folytatódott, de nagyobb Rh-méretű részecskék is megjelentek (C). Ha ezt a felületet 1100 K-re fűtjük, nagyméretű hexagonális részecskék jelennek meg. Tehát az adszorpció és a hőkezelés a részecskék szétesését és agglomerizációját is előidézheti. Itt említjük meg, hogy a morfológiai változások jól kifejeződhetnek az adszorbeált molekulát jellemző abszorpciós sáv helyzetében és szerkezetében. Az oxidfelületen létrehozott fémrészecskék az oxidhordozó méretét is megváltoztathatják [33]. Jó példa erre az 3. ábra II-es része. A cérium-dioxid-krisztallitok méretét a 2–3 nm-es Rh nanorészecskék nem változtatják meg (B). Kis mennyiségű Co némi méretcsökkenést okozott (C). Nagyobb Co-koncentráció viszont jelentős csökkenést idézett elő a krisztallitméretben (D). Egy különleges, de mégis gyakori esettel állunk szemben, amikor a hordozó a hőmérséklet emelésével befödi a fémcentrumokat, amit enkapszulációnak nevezünk. Ez a fajta erős kölcsönhatás természetesen kihat a katalizátor aktivitására. Az agglomerizáció és az enkapszuláció előidézi a katalizátor dezaktiválódását.

A katalízisben és a felületkémiában gyakori jelenség, hogy egy második fém bevitel jelentős változást idéz elő a katalitikus aktivitásban és szelektivitásban. A kérdés megválaszolása a felületkutatás feladata. A leggyakrabban észlelt jelenség az, hogy a második fém elősegíti a másik fém redukálhatóságát a jól ismert

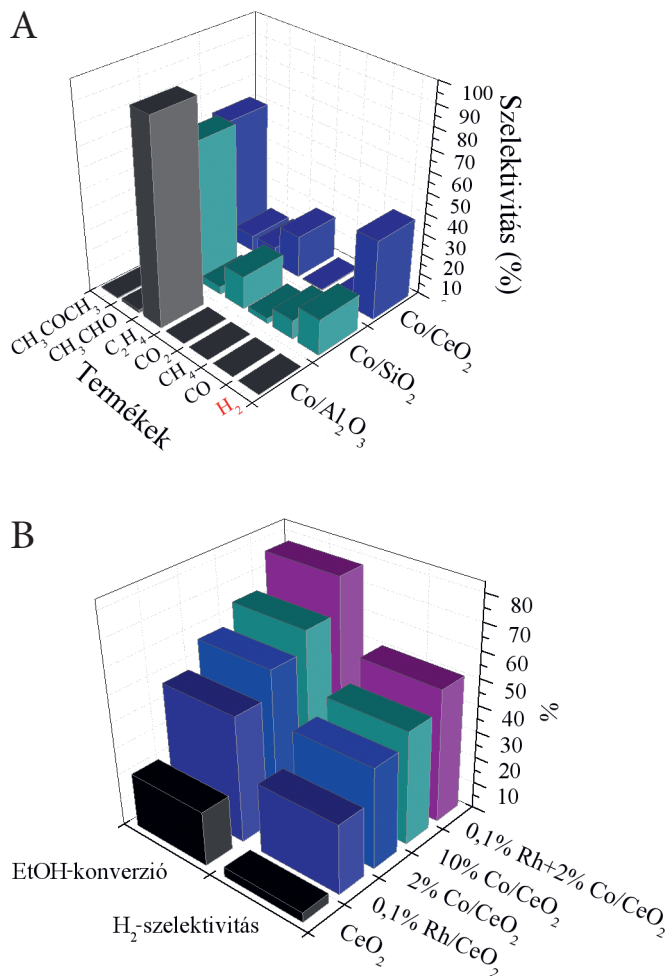


4. ábra. Mo-Au bimetallikus rendszer $\text{TiO}_2(110)$ felületén; STM-vizsgálatok. A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ felület STM-képe $20 \times 20 \text{ nm}^2$ nagyításban (A). 2–3 nm-es Mo nanorészecskék ezen a felületen (B), 4–5 nm-es Au nanorészecskék a $\text{TiO}_2(110)$ felületen (C), Au+Mo együttes adszorpciója $\text{TiO}_2(110)$ felületen (D)

„hidrogén spill-over” effektus révén. Az egyik fémen a hidrogén disszociáció gyorsabb, a keletkezett hidrogénatom átvándorol a második fémmre és redukálja azt. A második szintén gyakori eset, hogy a kétfémes rendszerekben a szintereződés, az agglomerizáció sebessége megváltozik. A harmadik, talán leggyakoribb eset az ötvözetképződés, amikor is új részecske képződik, új tulajdonságokkal. Ezek a folyamatok arra vezethetők vissza, hogy a felületen a két fém, legtöbbször a hordozó részvételével, elektromos kölcsönhatásba lép egymással, elektrontranszfer játszódik le, amelynek irányát a Fermi-szintekben lévő különbségek határozzák meg. Mindezek mellett topológiai, morfológiai változások is végbemehetnek a bimetallikus rendszerekben. Ezekben a vizsgálatokban az STM és az LEIS együttes alkalmazása az egyik leghasznosabb.

A 4. ábrán mutatjuk be az Au, Mo és a két fém STM-képet $\text{TiO}_2(110)$ felületen. A STM-vizsgálatokkal egy időben kis energiájú ionszórásos vizsgálatokat (LEIS) is végeztünk, mely kifejezetten a legfelső rétegről ad információt [34]. Az ábrán látható, hogy a Mo-részecskék 2–3 nm méretben vannak jelen. Az Au nagyobb klasztereket (4–5 nm) képez 300 K-en. Ha mindkét fém együtt van, akkor átlagosan 3,5–4 nm-es részecskéket találunk. Mindez annak következménye, hogy a Mo jelenlétében az Au diszperzitása megnövekszik. Ugyanez a következtetés vonható le a LEIS-mérésekből: azonos felületi koncentráció mellett az Au LEIS-intenzitása megnövekedett, azaz több részecskéről játszódtott le a visszaszórás.

Azokban az esetekben, ahol a két fém szabadentalpiája jelentősen eltér egymástól, a kölcsönhatás azon formája kerül előtérbe, amikor az egyik fém befödi a másikat: „core-shell” struktúra alakul ki. Jó példa erre a laboratóriumunkban is vizsgált Au–Rh rendszer $\text{TiO}_2(110)$ felületen [35]. A nagyobb felületi szabadenergiájú Au bevonja a Rh-felületet, függetlenül attól, hogy milyen a fémdepozíció sorrendje. Számos vizsgálatból kitűnt, hogy a Rh és



5. ábra. A különböző oxidhordozókra felvitt Co-katalizátoron az etanol-víz reakcióban képződött termékösszetétel és szelektivitás adatai (A); a ceriára felvitt Co mennyiségének és a Rh hozzáadásának hatása a konverzióra és szelektivitásra az etanol-víz reakcióban (B)

az Au közötti változatos kölcsönhatás titanát nanoszerkezeteken (nanocsöveken és nanoszálakon) is létrejön [36]. A kétfémes rendszerek, beleértve a Rh–Au rendszert is, kifejezetten jó katalizátorai néhány reakciónak.

Két- és háromdimenziós modellkatalízis

Két- és háromdimenziós szerkezetek kiépítése jelentősen hozzájárulhat olyan fontos folyamatok megértéséhez, mint a hidrogénfejlődést eredményező szénhidrogénbontás vagy a metanol, illetve az etanol száraz vagy nedves gőzreformálása akár termikus gerjesztéssel, akár fotokémiai úton. Az utóbbi években a csoport katalitikus része intenzíven és eredményesen foglalkozott ezzel a területtel. Módosított TiO_2 -t vagy fémet tartalmazó nanostrukturált titanátok jellemzően jó fotokatalizátorok. A fotoaktiválást eredményesen használtuk többek között az alkoholok bomlásában és a metán fotokatalitikus átalakításában.

Egy jól működő katalizátor kialakításakor több szempontot kell figyelembe venni. Többek között meghatározó lehet a katalizátor savassága. Fontos szerepet játszhat a fém-hordozó kölcsönhatás milyensége, és végül figyelembe kell venni a fém vagy a fém-hordozó rendszer redukálhatóságát. Az etanol átalakulásának vizsgálatát választottuk kísérleteinkben. A drága nemesfémek helyettesítésére kobalttal próbálkoztunk különböző hordo-



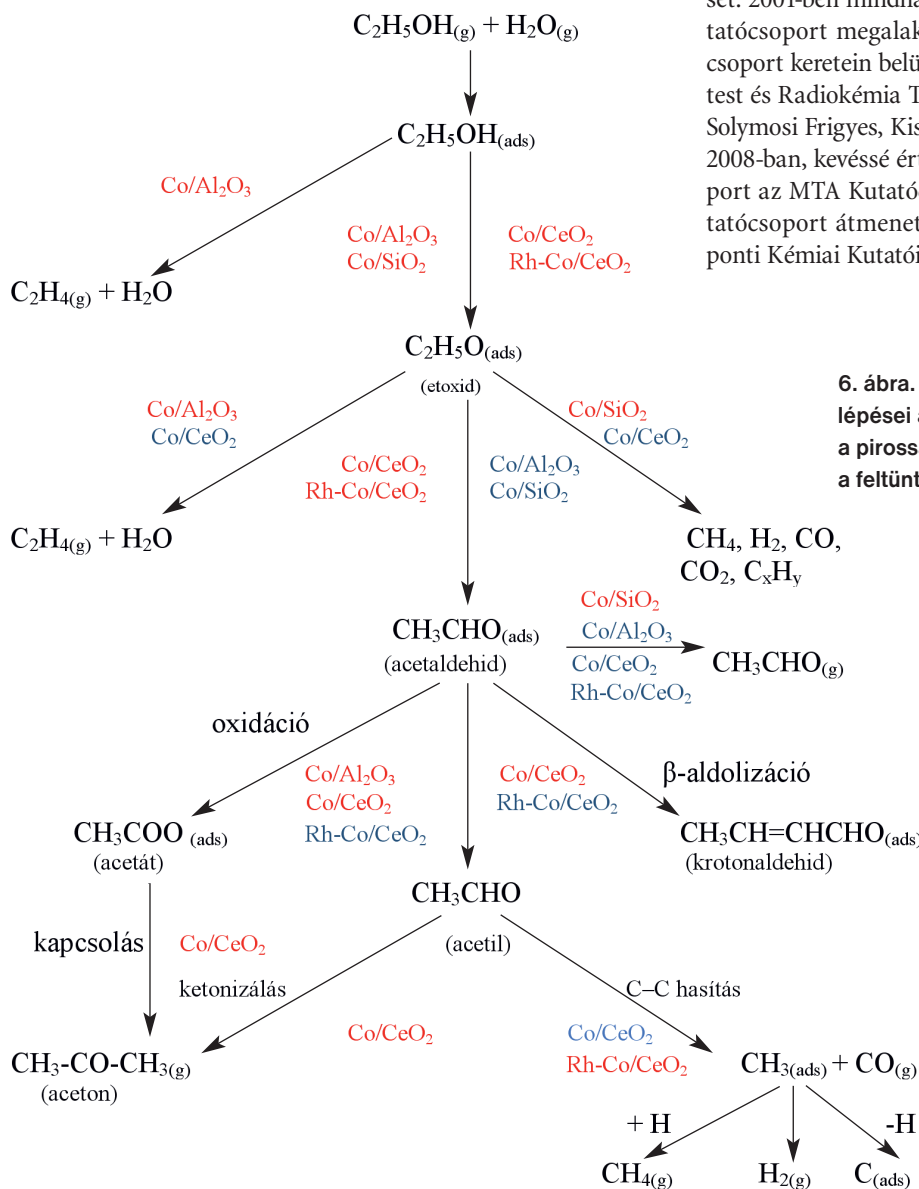
zók. Az **5.A ábrán** a termékek és a szelektivitások láthatók azonos kobalttartalomnál különböző hordozókon. Az alumínium-oxid-hordozó alkalmazásakor kizárólag etilén képződött az etanol-víz reakcióban. A SiO_2 -on, mely semlegesnek mondható, megjelent a hidrogén és az acetaldehid. A kifejezetten bázikus karakterű cérium-oxidon, a megnövekedett hidrogénképződés mellett, CO_2 -ot, aldehidet és ketont találtunk [37]. Miután kitértünk, hogy a Co/CeO_2 biztató katalizátornak bizonyult hidrogéntermelés szempontjából, a katalizátort tudatosan építettük föl, és a részlépéseket jellemeztük.

Tanulmányoztuk a cérium-dioxid 2D réteg kiépülését $\text{Cu}(111)$ felületen XPS és LEIS technikákkal. Ezután vizsgáltuk a Co nanorészecskék növekedését és jellemeztük a Co oxidációs állapotait a tudatosan kialakított $\text{CeO}_2(111)$ felületen. Kis borítottságnál az oxid-fém kölcsönhatás miatt pozitívan töltött Co -ionok képződnek, nagyobb felületi koncentrációnál fém Co állapotok alakulnak ki [38]. Az Friedrich Alexander Egyetemmel (Erlangen-Nürnberg) kialakított, a Humboldt Alapítvány által támogatott kooperáció keretein belül nagy nyomású XPS-sel „in situ” követjük az etanol bomlását a tiszta $\text{CeO}_2(111)$ felületen és a Co -tartalmú oxidon [39]. Módunkban állt az etoxi és az acetát, valamint az aldehid köztermékeket azonosítani, és a reakció alatt

meghatároztuk a cérium-dioxid redukáltsági fokát, illetve a Co oxidációs állapotait.

Miután körvonalaztuk a modellkatalizátor működését, a katalizátor hatásfokát tovább finomítottuk kis mennyiségű Rh hozzáadásával. Az **5.B ábrán** látható, hogy a kis mennyiségű ródium jelenléte drasztikusan megnövelte a hidrogénképződést [37]. A jól működő katalizátor leírása céljából részletesen vizsgáltuk az oxidációs állapotokat, és az elektrontranszport mellett követtük a hidrogén „spill-over” jelenséget, melynek eredményeként a Co redukálhatósága jelentősen megnő. Megállapítottuk, hogy mind az oxidált kobaltnak, mind a fém állapotnak jelentős szerepe van az egyes részreakciókban. Az XPS és a diffúz reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópia (DRIFTS) együttes alkalmazásával sikerült az egyes köztermékeket és részlépéseket felderíteni és jellemezni. A reakciósémát a **6. ábrán** mutatjuk be a különböző hordozók esetében.

A Kutatócsoportban elért eredményeinket főleg nemzetközi folyóiratokban közöltük. Az alábbi irodalomjegyzék csak szelektív, kizárólag áttekintés céljából tartalmazza publikációinkat. A bemutatott periódusban hozzávetőlegesen 800 cikket közöltünk referált folyóiratokban. Ezekre 12 000 körüli hivatkozás történt. Ezekből készítette Berkó András, Erdőhelyi András (emeritus) és Kiss János (emeritus) professzor az akadémiai doktori értekezését. 2001-ben mindhárman Akadémiai Díjban részesültek. A Kutatócsoport megalakulásától kezdve az SZTE Kémiai Tanszecsoporthoz tartozott, majd a Szilárdtest és Radiokémia Tanszéken. A Kutatócsoport vezetője 1975-től Solymosi Frigyes, Kiss János és Erdőhelyi András professzor volt. 2008-ban, kevésbé érthető módon, az eredmények ellenére a csoport az MTA Kutatócsoport Pályázatán nem volt sikeres. A Kutatócsoport átmenetileg, adminisztratív jelleggel az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetéhez rendelődt. A 2012-ben kiírt pá-



6. ábra. Az etanol-víz reakció elemi lépései a különböző katalizátorokon; a pirossal jelzett katalizátoron a feltüntetett reakcióirány a domináns



lyázat már sikeres volt, ettől kezdve a Kutatócsoport vezetője Kónya Zoltán professzor. Profilja változatlanul a katalíziskutatás, a felületkémia és a nanoszerkezetek tanulmányozása. A munka hatékonyságát nagymértékben segítették a különböző pályázatok révén elnyert támogatások, illetve az ipari partnerekkel, elsősorban a Dégázzal és a MOL-lal kialakított kapcsolat. A Kutatócsoport eredményes munkásságának talán legnagyobb elismerését jelentheti, hogy elnyertük az Európai Felületkémiai Konferencia (European Conference of Surface Science, ECOSS) 2017-es rendezési jogát.



IRODALOM

- [1] F. Solymosi, Z. Szabó, Influence of the defect structure of support on the activity of catalyst, II. Congres International de Catalyse, Paris, Technip. Paris, 1960.
- [2] F. Solymosi, Importance of the electronic properties of supports in the carrier effect, Catal. Rev. Sci. Eng. (1968) 1, 223–226.
- [3] F. Solymosi, L. Révész, Thermal decomposition of ammonium perchlorate in presence of zinc oxide, Nature (1961) 192, 64–66.
- [4] F. Solymosi, F. Bozsó, Adsorption and oxidation of ethylene on pure and Cr₂O₃-doped SnO₂, Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Phys. Chem. Chem. Phys. (1977) 81, 529–535.
- [5] F. Solymosi, J. Kiss, SnO₂/Cr₂O₃ as a catalyst for low temperature reduction of nitric oxide, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1974) 13, 509–510.
- [6] F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány, The effect of support on the formation and stability of surface isocyanate on platinum, J. Catal. (1978) 54, 336–344.
- [7] F. Solymosi, J. H. Block, Catalytic decomposition of HClO₄ over CuO by field ion mass spectrometry, J. Catal. (1976) 42, 450–453.
- [8] F. Bozsó, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, Interaction of nitrogen with iron surfaces: I Fe(100) and Fe(111), J. Catal. (1977) 49, 18–41.
- [9] F. Solymosi, J. Kiss, Adsorption and decomposition of HNCO on Cu(111) surface studied by Auger electron, electron energy loss and thermal desorption spectroscopy, Surf. Sci. (1981) 104, 181–198.
- [10] F. Solymosi, A. Berkó, Effect of preadsorbed oxygen on the formation and decomposition of NCO on Rh(111) surfaces, Appl. Surf. Sci. (1984) 18, 233–245.
- [11] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, Effects of support on the adsorption and dissociation of CO and on reactivity of surface carbon on Rh catalysts, J. Catal. (1983) 84, 446–460.
- [12] A. Berkó, F. Solymosi, The properties of CO and K coadsorbed on Pd(100) surface, J. Chem. Phys. (1989) 90, 2492–2505.
- [13] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts, J. Chem. Soc. Far. Trans. I (1981) 77, 1003–1012.
- [14] J. Kiss, F. Solymosi, K. Révész, Photoelectron spectroscopic studies of the CO₂ on potassium promoted Rh(111) surface, Surf. Sci. (1988) 207, 36–54.
- [15] F. Solymosi, G. Klivényi, Catal. Lett. (1993) 22, 337–342.
- [16] F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, Adsorption of HCOOH on Rh(111) and its reaction with preadsorbed oxygen, Surf. Sci. (1987) 192, 47–65.
- [17] F. Solymosi, A. Berkó, T. I. Tarnóczy, Ultraviolet photoemission and thermal-desorption studies of the chemisorption and decomposition of methanol on potassium-dosed Rh(111), J. Chem. Phys. (1987) 87, 6745–6753.
- [18] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, Catalytic reaction of methane with carbon-dioxide over supported palladium, Appl. Catal. A Gen. (1994) 108, 205–219.
- [19] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxide; Formation of benzene from methane, Catal. Lett. (1995) 32, 43–53.
- [20] F. Solymosi, Thermal stability of CH₂, CH₃ and C₂H₅ species on the metal surfaces, Catal. Today (1996) 28, 193–203.
- [21] I. Kovács, F. Solymosi, Thermal and photoinduced dissociation of CH₂I₂ on Cu(100) surface, J. Phys. Chem. B (1997) 101, 5397–5404.
- [22] F. Solymosi, J. Kiss, K. Révész, Surface photochemistry: Adsorption and dissociation of CH₃Cl on a clean and K-promoted Pd(100) surfaces, J. Chem. Phys. (1991) 94, 8510–8519.
- [23] F. Solymosi, K. Révész, Thermal-stability of the CH₃ group adsorbed on the Pd(100) surface, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 9145–9147.
- [24] Z.-M. Liu, X.-L. Zhou, D. A. Buchanan, J. Kiss, J. M. White, Surface chemistry of vinyl iodine, J. Am. Chem. Soc. (1992) 114, 2031–2039.
- [25] J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi, The effects of surface additives on the chemistry of CH₃ on Rh(111) as studied by reflection absorption infrared spectroscopy, Surf. Sci. (2000) 454–456, 273–279.
- [26] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalyst, J. Catal. (1997) 165, 150–161.
- [27] L. Óvári, J. Kiss, A. P. Farkas, F. Solymosi, Surface and subsurface oxidation of Mo₂C/Mo(100): Low energy ion scattering, Auger electron, angle resolved x-ray photoelectron, and mass spectrometry studies, J. Phys. Chem. B (2005) 109, 4638–4645.
- [28] L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi, Spectroscopic study on the formation of CO₂ on K-promoted MoC₂/Mo(100) surface, Surf. Sci. (2000) 461, 177–190.
- [29] A. P. Farkas, Á. Koós, L. Bugyi, F. Solymosi, Effects of potassium on the reaction pathway of C₃H₂ species over MoC₂/Mo(100), Surf. Sci. (2006) 600, 2355–2363.
- [30] C. Pistonese, M. E. Proncato, L. Bugyi, A. Juan, Theoretical model for CO adsorption and decomposition on clean and K-doped β-Mo₂C, J. Phys. Chem. C (2012) 116, 24573–24581.
- [31] A. Berkó, F. Solymosi, Adsorption-induced structural changes of Rh supported by TiO₂(110)-(1x2): An STM study, J. Catal. (1999) 183, 91–101.
- [32] F. Solymosi, M. Pásztor, An infrared study of the influence of CO chemisorption on the topology of supported Rh, J. Phys. Chem. (1985) 89, 4789–4793.
- [33] E. Varga, P. Pusztai, L. Óvári, A. Oszkó, A. Erdőhelyi, C. Papp, H.-P. Steinrück, Z. Kónya, J. Kiss, Probing the interaction of Rh, Co and bimetallic Rh-Co nanoparticles with the CeO₂ support: catalytic materials for alternative energy generation, Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) 17, 27154–27166.
- [34] L. Bugyi, A. Berkó, L. Óvári, A. M. Kiss, J. Kiss, Enhanced dispersion and stability of gold nanoparticles on stoichiometric and reduced TiO₂(110) surface in the presence of molybdenum, Surf. Sci. (2008) 602, 1650–1658.
- [35] L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Z. Majzik, J. Kiss, Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(110) surface studied by STM and LEIS, Langmuir (2010) 26, 2167–2173.
- [36] Á. Kukovecz, K. Kordás, J. Kiss, Z. Kónya, Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires, Surf. Sci. Rep. (2016) 71, 473–546.
- [37] Zs. Ferencz, A. Erdőhelyi, K. Baán, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H.-P. Steinrück, J. Kiss, Effects of support and Rh additive on Co-based catalysts in the ethanol steam reforming reaction, ACS Catal. (2014) 4, 1205–1218.
- [38] G. Vári, L. Óvári, C. Papp, H.-P. Steinrück, J. Kiss, Z. Kónya, The interreaction of cobalt with CeO₂(111) prepared on Cu(111), J. Phys. Chem. C (2015) 119, 9324–9333.
- [39] L. Óvári, S. Krick Calderon, Y. Lykach, J. Libuda, E. Erdőhelyi, C. Papp, J. Kiss, H.-P. Steinrück, Near ambient pressure XPS investigation of the interaction of ethanol with Co/CeO₂, J. Catal. (2013) 307, 123–139.

Gábor Dénes-díj, 2017

A díjakat december 14-én, a Parlament Felsőházi termében tartott ünnepségen vehették át a kiválasztott szakemberek. A Kuratórium döntése alapján Gábor Dénes-díjban részesült vegyész alkotó:

Szente Lajos, az MTA doktora, a CycloLab Kft. ügyvezető igazgatója, a ciklodextrin-technológia nemzetközileg elismert úttörője, a zárványkomplex-képzésen alapuló életmentő detoxifikációs módszer kifejlesztése, a korszerű anasztéziológiai protokoll mindennapos részévé vált ciklodextrin-termék és gyógyszerészeti segédanyagok kifejlesztése, a ciklodextrinek oldatbani önszerveződése, aggregációja mechanizmusának felderítése, új, ipari jelentőségű molekuláris nanotartályok fejlesztése, csekély szennyvíz-kibocsátású, hatékony kromatográfiás, környezetkímélő tisztítási eljárás kidolgozása terén elért eredm-



Szente Lajos (középen). A díjat László Viktor, a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatalának elnöke (balra) és Gyulai József, a Kuratórium elnöke adta át

nyeieért, a társszerzőként jegyzett szabadalmi bejelentések kidolgozásában való alkotó közreműködéséért, a sikerrel vezetett nemzetközi hírű kutató-fejlesztő magánvállalkozás megalapításáért és működtetéséért.