

# **Katalizátorok felületének jellemzése röntgen-fotoelektron spektroszkópiával**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Pótári Gábor**

Témavezető: Dr. Erdőhelyi András, *egyetemi tanár*

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2014



# 1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

A szilárd anyagok felületét alkotó néhány atomréteg nagymértékben befolyásolja azok fizikai és kémiai tulajdonságait. Ezért, ha a heterogén kémiai folyamatok természetét meg szeretnénk ismerni, olyan vizsgálati módszereket kell igénybe venni, melyek erről a nagyon szűk régióról szolgáltatnak ismereteket. Ezen módszerek fejlesztése a múlt század közepén gyorsult fel és vezetett a mai modern ion- és elektron spektroszkópiai megoldásokhoz, melyek két zászlóshajója az Auger elektron spektroszkópia (AES) és a röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS). Az 1970-es évekig a megjelent AES és XPS publikációk száma közel azonos volt, majd 1985-től kezdődően az XPS szinte egyeduralmódóvá vált kettejük vonatkozásában. A két technika egyszerű elemanalízist és kémiai környezet azonosítást tesz lehetővé, miközben csak kismértékű destruktív hatást gyakorol a szilárd mintákra. Az elektronnyaláb nagyon pontos fókuszálhatósága révén az AES kiváló térbeli felbontással rendelkezik, így kis átmérőjű mintafelület vizsgálatát lehet vele elvégezni. Az XPS lényegesen nagyobb területről gyűjt információt, ám az AES-nál nagyobb energia felbontásának köszönhetően az elemek és a kémiai környezet fel térképezésében hatékonyabb és megbízhatóbb alternatíva. Ionbombázást alkalmazva mindkét spektroszkópia mélységprofil meghatározást is lehetővé tesz, így szükség esetén a tömbfázis összetétele sem marad rejtve. Az XPS és az AES mellett viszonylag fiatal módszernek számít a kis energiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS, ISS), amivel csak a legfelső atomréteg összetételének tanulmányozását lehet elvégezni. Ennél a módszernél kis energiájú ionokkal sugározzuk be a mintát és meghatározzuk a felületi atomokról történő visszaszóródás után kialakult energiaeloszlásukat. Ebből ki lehet számolni az ütköző atomok tömegét. Az anyagi minőségen túl mennyiségi meghatározást is végezhetünk vele, ha a spektrumrögzítés szigorúan állandó technikai paraméterek mellett történik.

A spektroszkópia is, a mi esetünkben az XPS, tárgyalható információelméleti megfontolások segítségével. A rendelkezésünkre álló minta, amit hívhatunk forrásnak is, hordoz valamelykor információ, melynek bizonytalansága, entrópiája kezdetben maximális. Úgy is fogalmazhatunk, hogy negatív információ birtokosai vagyunk, míg a mérés célja ennek a bizonytalanságnak a megszüntetése. Információról nem sok értelme van addig beszélni, míg nem rögzítettük a tanulmányozni kívánt valószínűségi mezőt. Ez a mi esetünkben a mintánkat alkotó atomok elektronjainak kötési energia értékei, mely a kémiai környezet, oxidációs állapot stb. függvénye is egyben. A mérést felfoghatjuk úgy is, hogy ismert energiájú röntgenfotonok formájában kérdést teszünk fel a rendszernek, melyre az emittált elektronok által adott választ megfigyeljük, az elektronok kinetikus energiáját mérjük. Mikor ismert energiájú fotonokról beszélünk, valószínűségi közelítéssel élünk, hiszen nem determinisztikus jelként, hanem valószínűségi változóként kell kezelni, melynek legnagyobb valószínűséggel felvett értéke Al anód esetén 1486,6 eV, Mg esetén 1253,6 eV. Ezen kívül kisebb valószínűséggel ugyan, de találunk ettől eltérő energiájú fotonokat is, amik a spektrumok szatellitcsúcsait eredményezik. A mérés során egyre több információ birtokába jutunk, a kezdetben fennálló bizonytalanság, a rendszer entrópiája folya-

matosan csökken. Az információ dekódolásához vezető úton azonban számunkra érdektelen bitmennyiség, zaj is szuperponálódik a mérésünkre, melynek hozzájárulását minimalizálni kell. A zaj miatt bekövetkező torzulás csökkentését szolgálja az ultravákuum alkalmazása, de teljes mértékben kiküszöbölni nem tudjuk, mivel mindig jelen lesznek olyan elektronok is, melyek energiavesztésüket szenvedve távoznak a mélyebben fekvő rétegekből. Ezt a hatást a felület-érzékenység növelésével lehet csökkenteni, amikor a minta felületi normálisa és a röntgensugárzás iránya által bezárt szögét növeljük. Esetünkben egy bijektív leképezés valósítható meg a kinetikus- és a kötési energia között, vagyis egyértelműen dekódolható jelsorozattal dolgozunk. Spektrumok rögzítésekor a meghatározott kötési energiákat képezzük le a jelintenzitások halmazára. Azonban további nehézséggel kell szembenéznünk, mivel nem ritka az egyes spektrumok átfedése. Ennek leküzdésére alkalmazzuk a dekonvolúciót, vagyis az összspektrumok komponenseire bontását. Az egy-egy értelműség ez esetben nem teljesül, mivel adott csúcs-sorozat csak egy eredőt szolgáltat, viszont egy összspektrum többféleképpen is összetevőkre bontható, ami esetenként (például a cérium 3d pályája) igen bonyolult feladatnak bizonyulhat.

Az elvégzett mérésekkel egyfelől arra kerestük a választ, hogy a titanát nanocsövek és nanoszálak felületén lévő arany, ródium egy- és kétfémes rendszerek milyen fizikai és kémiai tulajdonságokkal jellemezhetők, külső kémiai hatások hogyan befolyásolják állapotukat. Másrészt katalitikus reakciók során a minták aktivitásában és felületi összetételében bekövetkező változások kimutatása és magyarázata is céljaink között szerepelt. Két eltérő reakcióban használt katalizátort vizsgáltunk, melyekben azt akartuk megtudni, hogy:

1. Rh/10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron a ródium és a vanádium között kialakul-e kémiai kölcsönhatás, ami a CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakcióban kimutatható változáshoz vezet,
2. CH<sub>3</sub>OH+CO+O<sub>2</sub> reakcióban változik-e a többfalú szén nanocső felületén található fém réz oxidációs állapota és ez összefügg-e a mások által mért katalitikus aktivitás változásával.

## **2. Kísérleti rész, alkalmazott kiértékelési módszerek**

A spektrumok rögzítése egy SPECS gyártmányú röntgen-fotoelektron spektrométerrel történt, mely kilenc channeltronnal rendelkező Phoibos 150 MCD9 típusú hemiszférikus analizátorral volt felszerelve. XP spektrumok felvétele során az analizátort FAT üzemmódban működtettük, a pass energy-t 20 eV-ra állítottuk be. Az elektronsokszorozó egy csatornáján 100 ms-ig gyűjtöttük a beütéseket és a jel/zaj viszony javítása érdekében egy spektrumot 5-10 futtatás összegzéséből állítottunk elő.

Az analízis kamrában a mért nyomás minden esetben kisebb volt mint 10<sup>-8</sup> mbar. Az ultravákuum előállításához használt pumparendszer működése nem igényelt olaj felhasználást, ami potenciális szennyezőforrást jelentett volna mintáinkra nézve. A készülék különböző, egymástól szeparált térrészeiben a nyomást egy-egy Bayard-Alpert típusú mérőfejjel mértük.

Röntgenforrásként a SPECS által gyártott XR50 típusú, kétanódos rendszer szolgált, melynek Mg  $K_{\alpha}$  ( $E=1253,6$  eV) és Al  $K_{\alpha}$  ( $E=1486,6$  eV), nem monokromatikus sugárzását használtuk. A röntgenágyú teljesítménye 150 Watt (12,5 kV, 12 mA) értékre volt beállítva.

Az analízis kamrához közvetlenül csatlakoztatott nagynyomású katalizis kamrába a kinetika vizsgálatokkal közel megegyező kísérleti körülményeket tudtunk beállítani. A minták elektronbombázással végrehajtott, programozott felfűtéséhez egy Euroterm 2208 típusú szabályozót használtunk.

A LEIS mérésekhez szükséges kis energiájú ionokat egy SPECS IQE 12/38 típusú ionforrás szolgáltatta, kinetikus energiájuk méréséhez az analizátort FRR módban üzemeltettük. Az alkalmazott  $He^{+}$  ionok gyorsítása 800 V potenciálkülönbséggel történt, ami a vizsgált szilárd minták felületmódosulását még nem vonta maga után. Az ionok ütközés előtti impulzusvektora és a minta felületi normálisa  $55^{\circ}$ -os szöget zárt be.

A spektrumok felvételéhez a SpecsLab 2.2-t, kiértékelésükhöz a Casa Software Ltd által fejlesztett CasaXPS szoftvereket használtuk. A mérési eredmények ábrázolása, bemutatása az Origin 8.0 verziójának segítségével történt.

### 3. Új tudományos eredmények

#### I. Titanát nanocső és nanoszál hordozók, redukciót követően képesek stabilizálni a felületükön kialakuló arany és ródiom nanoméretű nemesfém klasztereket [1,2].

Redukciót követően az 1% Au/TiO<sub>2</sub> nanoszál minta Au 4f spektrumának illesztése két összetevőt eredményez, melyek közül a kisebb energiájú komponens a fémtől származik, a nagyobb energiájú csúcsot pedig nanoméretű aranyklaszterek megjelenésével hozhatjuk összefüggésbe. Az 1% Au/TiO<sub>2</sub> nanocsövek esetében a nagy diszperzitású arany jele továbbra is megfigyelhető, viszont lényegesen kisebb intenzitással. A mérésekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nanoszál, a nanocsőhöz viszonyítva, lényegesen hatékonyabban képes stabilizálni a néhány nm-es aranyrészecskéket. Az 1% Rh/TiO<sub>2</sub> nanoszál minták redukcióját követően, a csúcsfelbontás után azonosítani lehet a fém állapotú ródiomra jellemző csúcsot és egy kisebb jelintenzitású, nagy diszperzitású ródiomhoz rendelhető komponenst. Ilyen nanoméretű ródiomra utaló jelet a nanocsöveken nem tapasztalunk, ami arra mutat rá, hogy a kétféle oxidhordozót eltérő felületi struktúráltság jellemez.

A kétfémes rendszerek vizsgálatakor mind a nanoszál, mind a nanocső esetén megtaláljuk a nagy diszperzitású arany, illetve ródiom részecskéket, azonban jelintenzitásukban erős csökkenést tapasztalunk. Ezek a mérési eredmények a kétfémes klaszterek - egyfémes rendszerekhez viszonyított - méretének növekedését igazolják.

II. *A redukált titanát nanocső és nanoszál hordozókon az arany, ródium kétfémes rendszerben "mag-héj" szerkezet jön létre, melynek mérete és szerkezete a reakciókörülményektől függően változhat [4,5,6].*

Az arany felületi diffúziója a ródium részecskék teljes vagy részleges elfedését eredményezi, a két fém felületi koncentrációarányától függően. A folyamat termodinamikai hajtóereje a felületi energia csökkenéséből származik. A transzportfolyamat "mag-héj" szerkezet kialakulására vezet, melynek külső régiójában az arany foglal helyet, a ródium pedig a belső pozícióban található. Ennek kísérleti bizonyítéka kis energiájú ionszórás spektroszkópiával végzett mérésekből származik. 0,5% Au + 0,5% Rh tartalmú kétfémes rendszerek esetén mintáink felületén a ródium jele nem különül el a háttértől, csak aranyat lehet kimutatni. A kétfémes rendszerben megfigyelt arany LEIS jelének intenzitása lényegesen nagyobbak adódik az egyfémes rendszerhez képest, ami a ródium részecskék enkapszulációja során megnövekvő számú felületi aranyatomokkal indokolható. Szén-monoxidos kezelésnek alávetett kétfémes titanát nanoszál mintákon a ródiumrészecskék szétesését tapasztaljuk.

A kétfémből álló klaszterek méretnövekedését figyelhetjük meg 0,5% Au + 0,5% Rh TiO<sub>2</sub> nanocső, nanoszál felületeken lejátszódó szén-dioxid hidrogénezésének reakciójában. A reakciót megelőzően mindkét fém spektrumában azonosítani lehet a nanoméretű klaszterekhez rendelhető, nagyobb kötési energiájú összetevőket. A reakció során az arany esetében változást nem észlelünk, azonban a nanoméretű ródiumhoz tartozó csúcs intenzitása folyamatosan csökken, 60 perc CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció után gyakorlatilag eltűnik. Ez esetben az aggregáció bekövetkezése okozza a spektrumokban megfigyelhető változásokat.

III. *Metanol oxidatív karbonilezésének reakciójában, többfalú szén nanocső hordozóra felvitt, fém állapotú réz oxidációja következik be [9].*

A katalizátor redukciója után felvett Cu 2p spektrumok esetében szatelliteket nem tapasztalunk, ami a fém réz képződésének egyik következménye. Az Auger paraméter értéke is ezt a megállapítást igazolja. A reakcióidő növekedésével a Cu LMM spektrum jelentős eltolódása figyelhető meg a kisebb kinetikus energiák irányába, a Cu 2p spektrumon pedig a szatellit sávok erősödése tapasztalható. Figyelembe véve, hogy a Cu<sup>+</sup> ionok nem eredményeznek szatelliteket, levonhatjuk a következtetést, miszerint a CH<sub>3</sub>OH+CO+O<sub>2</sub> reakció a réz oxidációját váltja ki. A spektrumokból az is kitűnik, hogy a felületen a Cu<sup>+</sup> ionok döntő, míg a Cu<sup>2+</sup> ionok csak kisebb mennyiségben vannak jelen. Ebből arra következtünk, hogy a katalitikus mérésekben megfigyelt aktivitásnövekedés a fém réz oxidációs állapotának változásával van összefüggésben.

IV. *Rh/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakcióban a V<sup>4+</sup> jelenlétéhez köthető a katalitikus aktivitás növekedése [3].*

A CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakciót három katalizátoron vizsgáltuk: Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Rh/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A kutatócsoportunkban végzett katalitikus mérések szerint a szén-monoxid képződésének felületi fématomokra vonatkoztatott sebessége a Rh/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátoron 50%-kal nagyobb, mint a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on. A három minta esetén 773 K hőmérsékleten nem található számottevő különbség a CH<sub>4</sub> disszociáció sebességében. A reakció során a Rh 3d spektrumok csúcspozícióiban - melyek minden esetben megegyeznek a fém állapotú ródiúmmal - és azok intenzitásában nem észlelünk változást. Redukció hatására a Ti 2p spektrumokon néhány tized eV csökkenést figyelhetünk meg, ami reakció alatt nem változik. A V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tartalmú, redukált katalizátorokban +4-es és +5-ös oxidációs állapotú vanádium jelenlétét mutathatjuk ki XPS-sel. 773 K hőmérsékleten a vanádium redukcióját a ródiumon aktiválódott hidrogén okozza. A V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tartalmú katalizátoron megállapított konverzió-növekedést a képződött V<sup>4+</sup> jelenléte magyarázza, ami elősegíti a szén-dioxid disszociációját.

## **4. Az eredmények gyakorlati alkalmazása**

A nanostruktúrált titanátok esetében kimutattuk, hogy felületükön stabilizálni tudják a nanoméretű fémrészecskéket. Ez a tulajdonság alkalmassá teszi a TiO<sub>2</sub> nanoszálakat és nanocsöveket oxidhordozós katalizátorként való felhasználásra. Sikertült megmagyarázni a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-dal promotált Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakcióban észlelt kinetika jellegzetességének okát, továbbá a metanol oxidatív karbonilezéséhez használt, rézzel adalékolt szén nanocső katalitikus aktivitásában tapasztalt változások megértéséhez is közelebb kerültünk. Ezen ismeretek kiindulópontként szolgálhatnak új és hatékonyabb katalizátorok tervezésében.

## 5. Az értekezés alapját képező közlemények

1. Kukovecz, Á; Pótári, G; Oszkó, A; Kónya, Z; Erdőhelyi, A; Kiss, J,  
*Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au-Rh clusters with the TiO<sub>2</sub> nanowire and nanotube support*  
Surface Science, **605**, 1048-1055 (2011). (IF=1,838)
2. Oszkó, A; Pótári, G; Erdőhelyi, A; Kukovecz, A; Kónya, Z; Kiricsi, I; Kiss, J,  
*Structure of the Au-Rh bimetallic system formed on titanate nanowires and nanotubes*  
Vacuum, **85**, 1114-1119 (2011). (IF=1,530)
3. Sarusi, I; Fodor, K; Baán, K; Oszkó, A; Pótári, G; Erdőhelyi, A,  
*CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on doped Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*  
Catalysis Today, **171**, 132-139 (2011). (IF=2,980)
4. Kiss, J; Oszkó, A; Pótári, G; Erdőhelyi, A,  
*Role of the nature of support on the structure of Au-Rh bimetallic nanoparticles*  
Vacuum, **86**, 594-598 (2012). (IF=1,530)
5. Kiss, J; Óvári, L; Oszkó, A; Pótári, G; Tóth, M; Baán, K; Erdőhelyi, A,  
*Structure and reactivity of Au-Rh bimetallic clusters on titanate nanowires, nanotubes and TiO<sub>2</sub>(110)*  
Catalysis Today, **181**, 163-170 (2012). (IF=2,980)
6. Tóth, M; Kiss, J; Oszkó, A; Pótári, G; László, B; Erdőhelyi, A,  
*Hydrogenation of carbon dioxide on Rh, Au and Au-Rh bimetallic clusters supported on titanate nanotubes, nanowires and TiO<sub>2</sub>*  
Topics in Catalysis, **55**, 747-756 (2012). (IF=2,608)
7. Madarász, D; Pótári, G; Sápi, A; László, B; Csudai, C; Oszkó, A; Kukovecz, A;  
Erdőhelyi, A; Kónya, Z; Kiss, J,  
*Metal loading determines the stabilization pathway for Co<sup>2+</sup> in titanate nanowires: ion exchanges vs. cluster formation*  
Physical Chemistry Chemical Physics, **15**, 15917-15925 (2013). (IF=3,829)
8. Pótári, G; Madarász, D; Nagy, L; László, B; Sápi, A; Oszkó, A; Kukovecz, A;  
Erdőhelyi, A; Kónya, Z; Kiss, J,  
*Rh-induced support transformation phenomena in titanate nanowire and nanotube catalysts*  
Langmuir, **29**, 3061-3072 (2013). (IF=4,187)



9. Merza, G; László, B; Oszkó, A; Pótári, G; Baán, K; Erdőhelyi, A,  
*The direct synthesis of dimethyl carbonate by the oxycarbonylation of methanol over Cu supported on carbon nanotube*  
(közlés alatt)

$\Sigma_{IF} = 21,482$

## **6. Az értekezés témakörén kívül megjelent egyéb közlemény**

1. Veres, A; Ménesi, J; Juhász, A; Berkesi, O; Ábrahám, N; Bohus, G; Oszkó, A; Pótári, G; Buzás, N; Dékány, I; Janovák, L;  
*Photocatalytic performance of silver-modified TiO<sub>2</sub> embedded in poly(ethyl-acrylate-co-methyl metacrylate) matrix*  
Colloid and Polymer Science, **292**, 207-217 (2014). (IF=2,161)

## 7. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó előadások és poszterek

1. János Kiss, Albert Oszkó, Gábor Pótári, András Erdőhelyi:  
*Role of the nature of the support on the structure of Au-Rh bimetallic nanosystem*  
13th Joint Vacuum Conference - JVC-13  
June 20-24, 2010, Strbské Pleso, Slovakia (előadás)
2. Albert Oszkó, Gábor Pótári, István Sarusi, András Erdőhelyi:  
*XP spectra of Mixed Oxide Supported Rh Catalysts*  
10th Pannonian International Symposium on Catalysis  
29 August - 2 September, 2010, Kraków, Poland (előadás)
3. Albert Oszkó, Gábor Pótári, András Erdőhelyi:  
*Structure of Au-Rh bimetallic system formed on titanate nanowire and nanotube*  
11th European Vacuum Conference  
September 20-24, 2010, Salamanca, Spain (előadás)
4. Albert Oszkó, Gábor Pótári, János Kiss, András Erdőhelyi:  
*Au, Rh and Au-Rh clusters supported on different titania*  
12th edition of Timisoara's Academic Days  
May 26-27, 2011, Timisoara, Romania (előadás)
5. Gábor Pótári, László Óvári, Mariann Tóth, Albert Oszkó, János Kiss, András Erdőhelyi:  
*Structure and Reactivity of Au-Rh Bimetallic Clusters on Titanate Nanostructures and TiO<sub>2</sub>(110)*  
EUROPACAT X Congress  
August 27-September 2, 2011, Glasgow, Scotland (poszter)
6. Albert Oszkó, Gábor Pótári, Balázs László, András Erdőhelyi, János Kiss:  
*Adsorption induced morphological changes of Au-Rh nanoparticles on titania and titanate nanostructures*  
14th Joint Vacuum Conference - JVC-14  
June 4-8, 2012, Dubrovnik, Croatia (előadás)
7. Gabriella Merza, Balázs László, Albert Oszkó, Gábor Pótári, Kornélia Baán, András Erdőhelyi:  
*The synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on different carbon supported Cu, Ni and Cu-Ni catalysts* Carbocat V Conference  
June 28-30, 2012, Brixen, Italy (előadás)

8. Mariann Tóth, János Kiss, Gábor Pótári, Balázs László, Albert Oszkó, András Erdőhelyi:  
*Structure and activity of Au-Rh bimetallic clusters supported on titanate nanowire and nanotube*  
15th International Congress on Catalysis  
July 1-6, 2012, Munich, Germany (poszter)
9. Albert Oszkó, Mariann Tóth, János Kiss, Gábor Pótári, Balázs László, András Erdőhelyi:  
*Structure and activity changes of different titania-supported Au-Rh catalysts*  
11th Pannonian International Symposium on Catalysis  
September 3-7, 2012, Obergurgl, Austria (előadás)
10. János Kiss, Dániel Madarász, Gábor Pótári, Balázs László, András Sági, László Nagy, Albert Oszkó, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, András Erdőhelyi:  
*Structure and stability of clean and Au-Rh containing titanate nanowires and nanotubes*  
European Conference on Surface Science (CMD-24, ECOSS-29, CMMP-12, ECSCD-11)  
September 2-7, 2012, Edinburgh, Scotland (előadás)