

*Doktori (Ph.D.) értekezés*

**CeO<sub>2</sub> hordozós Rh-Co katalizátorok felületi és  
morfológiai jellemzése**

**Varga Erika**

Témavezető:

**Dr. Erdőhelyi András**

*professor emeritus*

Kémia Doktori Iskola

SZTE TTIK

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

2016

# Tartalomjegyzék

<b>Rövidítések jegyzéke .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Célkitűzés .....</b>	<b>6</b>
<b>3. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. A CeO<sub>2</sub> hordozó tulajdonságai és jelentősége a katalízisben .....</b>	<b>7</b>
3.1.1. A CeO <sub>2</sub> felület redukálhatósága .....	7
3.1.2. A CeO <sub>2</sub> felületi jellemzőinek hatása a katalitikus reakciókra .....	9
<b>3.1. A Co katalizátorok az etanol gőzreformálásában .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3. A Rh és a Rh-Co katalizátorok hatása az etanol gőzreformálásában .....</b>	<b>16</b>
<b>4. Kísérleti rész .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1. A minták előállítása .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2. A katalizátorok jellemzése .....</b>	<b>19</b>
4.2.1. XPS és LEIS mérések .....	19
4.2.2. BET felület és pórustérfogat mérés, hőmérséklet programozott redukció (TPR) .....	21
4.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM) .....	22
4.2.4. Röntgendiffrakció (XRD) .....	22
4.2.5. Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFT) .....	22
4.2.6. Raman spektroszkópia .....	22
4.2.7. Diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópia (DRS) .....	23
4.2.8. Fotovoltammetria .....	23
<b>4.3. A kísérletek kivitelezése .....</b>	<b>23</b>
4.3.1. A magas hőmérsékletű redukcióban kialakuló felületi formák tanulmányozása .....	23
4.3.2. Az etanol gőzreformálása .....	24
4.3.3. Szinterelődési kísérletek .....	24
<b>5. A kísérleti eredmények és értelmezésük .....</b>	<b>25</b>
<b>5.1. A minták vizsgálata BET felület, pórusméret és TPR mérésekkel .....</b>	<b>25</b>
<b>5.2. A magas hőmérsékletű redukcióban kialakuló felületi formák jellemzése .....</b>	<b>26</b>
5.2.1. Az XP spektrumok értelmezése a vizsgált minták esetében .....	26
5.2.2. A magas hőmérsékletű redukció után megfigyelt változások .....	31
5.2.3. A magas hőmérsékleten redukált minták viselkedése hőmérséklet emelés hatására .....	50

<b>5.3. Oxidáló és redukáló reagensek együttes hatása – az etanol gőzreformálása</b>	<b>55</b>
<b>5.4. A Rh szinterelődése CeO<sub>2</sub> hordozón és Co jelenlétében</b>	<b>62</b>
5.4.1. Alacsony hőmérsékletű redukció	62
5.4.2. Hőmérséklet által kiváltott szinterelődés	65
5.4.3. Az O <sub>2</sub> és a CeO <sub>2</sub> oxigénjeinek hatása a Rh/CeO <sub>2</sub> -ra	71
<b>6. Összefoglalás</b>	<b>75</b>
<b>7. Summary</b>	<b>78</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>81</b>

## Rövidítések jegyzéke

<b>AES</b>	Auger-elektron spektroszkópia
<b>EDS</b>	energiadiszperzív röntgenspektroszkópia
<b>EXAFS, XANES</b>	röntgenabszorpciós spektroszkópiák
<b>DRIFT</b>	diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia
<b>DRS</b>	diffúz reflexiós (UV-vis) spektroszkópia
<b>Gy (mértékegység)</b>	Gray, J·kg <sup>-1</sup> – elnyelt dózis
<b>HPC kamra</b>	nagynyomású kezelőkamra
<b>ML (mértékegység)</b>	monoréteg
<b>LEED</b>	kisenergiájú elektrondiffrakció
<b>LEIS</b>	kisenergiájú ionszórás spektroszkópia
<b>SEM</b>	pásztázó elektronmikroszkópia
<b>SIMS</b>	másodlagos ion tömegspektrometria
<b>SRE</b>	etanol gőzreformálás
<b>STM</b>	pásztázó alagútmikroszkópia
<b>TEM</b>	transzmissziós elektronmikroszkópia
<b>TPR</b>	hőmérsékletprogramozott redukció
<b>XPS</b>	röntgen fotoelektron-spektroszkópia
<b>XRD</b>	röntgendiffrakció

## 1. Bevezetés

Azon túlmenően, hogy világszerte a legnagyobb jelentőségű ipari reakciókat szilárd anyagok felületén hajtják végre, napjaink kutatási eredményeit figyelembe véve úgy tűnik, hogy a heterogén katalízis a jövőben sem fog veszíteni jelentőségéből. A katalitikus folyamatok kulcseleme pedig nem más, mint maga a katalizátor, amely alapvetően meghatározza a reakcióelegyből képződő termékek minőségét, mennyiségét és arányát. Az alkalmas katalizátor kiválasztása azonban nem történhet próbálgatással, a tudatos fejlesztés viszont korszerű eszközöket igénylő, sokszor hosszú folyamat.

A katalizátorok működésének megismerése igen összetett feladat, hiszen hiába ismerjük a tömbfázis elméleti összetételét, a reakció szempontjából érdekes felső atomi rétegek jelentősen különbözhetnek ettől. A minta saját szennyezésein kívül gondoljunk csak az adszorbeált gázokra, lerakódott részecskékre, hibahelyekre vagy éppen a felületi feldúsulásokra. A felület milyenségét, és ezáltal katalitikus viselkedését mind az anyag belseje, mind a környezete befolyásolja, tehát sokkal dinamikusabban változik, mint ahogyan azt a tömbfázistól várnánk. Ezek alapján nyilvánvaló, hogy a felületkémiail kutatásokhoz olyan nagyhatékonyságú módszerekre van szükségünk, melyek gyorsan és megbízhatóan tudnak a lehető legtöbb információt szolgáltatni az adott mintáról.

A szilárd anyagok vizsgálatában elterjedt számos módszer közül csak kevés árul el részleteket a felület aktuális állapotáról. A transzmissziós és pásztázó elektron-mikroszkópia (TEM, SEM), a röntgendiffrakció (XRD), az atomerő mikroszkópia (AFM), a röntgenabszorpciós módszerek (EXAFS, XANES), modell rendszereknél a pásztázó alagútmikroszkópia (STM) és a kisenergiájú elektrondiffrakció (LEED) kiváló kiegészítői lehetnek a vizsgálatoknak, azonban a felületi atomok elektronszerkezetéről, és néhány esetben még a minőségükről-mennyiségükről sem tudunk meg általuk eleget. Akad közöttük olyan módszer is, mely a mintára nézve destruktív lehet (másodlagos ion tömegspektrometria, SIMS). Kiválóan alkalmazható azonban az Auger-elektron spektroszkópia (AES), a röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) és a kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS). Mindemellett az egyszerű adszorpcióval történő fémdiszperzitás meghatározás, a hőmérsékletprogramozott deszorpció, redukció, oxidáció stb. is értékes információkkal szolgálhatnak, ugyanúgy, ahogyan az alapvizsgálatnak minősülő BET felület meghatározás is. Ezekkel az eszközökkel felvértezve tudunk tehát olyan minőségű felülettudományt művelni, melynek

eredményeivel az egyre égetőbb környezeti problémákat és a fokozódó energiaéhséget kell megoldanunk.

A globális gondokat csökkenteni hivatott katalizátorokkal és a kiindulási anyagokkal szemben támasztott követelmények közül kiemelkedik az olcsóság és a hozzáférhetőség, a regenerálhatóság és a visszanyerhetőség, hiszen ezek is a környezettudatosság és a megvalósíthatóság alapfeltételei. Ettől ösztönözve egyre többen igyekeznek az egyébként népszerű nemesfém katalizátorok helyett alternatív megoldásokat keresni, így kerültek előtérbe az átmenetifém alapú rendszerek, az összetettebb, adalékolt és hordozós katalizátorok. A nanotechnológia fejlődésével lehetővé vált újszerű, hangolható tulajdonságokkal rendelkező katalizátorok létrehozása, melyek nagy aktivitása csökkentheti az anyagfelhasználást, ezáltal költségesebb előállításuk ellenére is gazdaságossá válhat az alkalmazásuk. Az alapanyagok tekintetében egyre inkább a környezetben nagymennyiségben előforduló vagy könnyen előállítható, valamint az ipari termelés során melléktermékként keletkező egyszerű vegyületek, keverékek felé fordulnak, mint például a földgáz, a metanol, a bioetanol, a CO és a CO<sub>2</sub>.

## 2. Célkitűzés

Doktori munkámat azok az eredmények ihlették, amelyeket a kutatócsoportunkban az etanol gőzreformálásában értek el. Munkatársaim a Co katalizátorok közül a  $\text{CeO}_2$  hordozós mintákon egyszerre jó etanol konverziót és  $\text{H}_2$  szelektivitást találtak, míg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és a  $\text{SiO}_2$  hordozós katalizátorok legalább az egyik kritériumnak nem feleltek meg. A Co/ $\text{CeO}_2$  minták aktivitása nyomnyi mennyiségű Rh hozzáadásával tovább növekedett. Három éves kutatómunkám célja a Rh-Co/ $\text{CeO}_2$  katalizátorcsalád szerkezeti, elsősorban felületi jellemzése volt, egyszerű fizikai-kémiai kísérletek után.

A különböző összetételű Rh-Co/ $\text{CeO}_2$  por minták szerkezeti változásainak megértéséhez többféle technikát alkalmaztam, elsősorban röntgen fotoelektron-spektroszkópiát (XPS), mely a felület közeli rétegek elemi összetételéről és az elemek elektronszerkezetéről adott információt, és ezzel a legfontosabb módszernek bizonyult a katalizátorfelületek jellemzésében. A tapasztalatokat más eredményekkel is összevettem: TEM-mel, XRD-vel és CO adszorpciós mérésekkel a részecskeméreteket és a kristályosságot, Raman spektroszkópiával és DRS-sel a hibahelyeket és a tiltott sáv szélességet, LEIS-sel a felületi atomréteg összetételét, fotovoltammetriával pedig a félvezető jellegét tanulmányoztam.

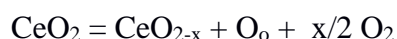
A felsorolt eszközökkel a fém-hordozó és a Rh-Co kölcsönhatást jellemeztem, amihez elengedhetetlen volt a fémmentes hordozó vizsgálata is. A mintákon hőkezelés és oxidáció-redukció hatására olyan változások következtek be, amelyek magyarázata összetett, ugyanakkor fontos feladatnak bizonyult, hiszen enélkül a katalitikus reakciók értelmezése téves eredményre vezet. A dolgozat részét képezi az etanol gőzreformálásának tanulmányozása a katalizátorfelület szempontjából, melyben azt mutatom be, hogy a szerkezetkutatás hogyan segíti a katalizátor működésének megértését.

### 3. Irodalmi áttekintés

#### 3.1. A CeO<sub>2</sub> hordozó tulajdonságai és jelentősége a katalízisben

Korábban úgy vélték, hogy a katalizátorhordozó elsődleges szerepe az, hogy a felületére felvitt fémek, az aktív katalizátorkomponensek nagy diszperzitását biztosítsák. Később azonban bebizonyosodott, hogy valójában a fém és a hordozó közötti kölcsönhatás (elektromos vagy szterikus) igen fontos szerepet tölt be a felületen végbemenő reakciókban. A CeO<sub>2</sub> ennek kiváló példája, hiszen mobilis rácsoxigénjei és oxigénhiányos hibahelyei miatt akár önmagában, akár a hordozott fémmel együttműködésben aktívan vesz részt a katalízisben.<sup>1,2</sup> Számtalan elméleti és tapasztalati eredmény jelent meg a CeO<sub>2</sub>-dal kapcsolatban. A következőekben a munkánk szempontjából érdekes és fontos következtetéseket mutatom be, mintegy általános képet felvázolva a szóban forgó anyagról, példákkal alátámasztva.

A CeO<sub>2</sub> különlegességét az adja, hogy bár formálisan Ce<sup>4+</sup> ionok találhatóak benne, a Ce<sup>3+</sup> is hasonló stabilitású, azért az oxid könnyen ad le és vesz fel oxigént, különösen a felülethez közeli atomrétegekből:



A reakció energiaigénye a tömbfázisban 6,58 eV, míg az (111) felületen csak 2,71 eV.<sup>1</sup> A különleges „oxigénpuffer” tulajdonság adta a CeO<sub>2</sub> jelenleg legfontosabb gyakorlati alkalmazási lehetőségét, nevezetesen a gépjármű katalizátorok adalékaként való felhasználást.<sup>3</sup>

##### 3.1.1. A CeO<sub>2</sub> felület redukálhatósága

A CeO<sub>2</sub> a redukatív atmoszférában való kezelésen kívül hőkezeléssel vagy ionbombázással is redukálható. Pfau és Schierbaum XPS-sel, UPS-sel és HREELS-sel vizsgálták a felület elektromos változásait redukció alatt.<sup>4</sup> Ar<sup>+</sup> bombázással és H<sub>2</sub>-es redukcióval nagyobb Ce<sup>3+</sup> koncentrációt sikerült elérniük a felületi és felület alatti rétegekben, mint hőkezeléssel. Az első két esetben –OH csoportok alakultak ki a felületen, amit az Ar<sup>+</sup>



kezeléskor a gáz víztartalmának tulajdonítottak. Ezeket magas hőmérsékleten, vákuumban történő kezeléssel sem lehetett eltávolítani, mivel az –OH csoportok erősen kötődtek a  $\text{Ce}^{3+}$  ionokhoz. Holgado és munkatársai XP spektrumokon végeztek faktoranalízist, és a kísérleti görbék azt mutatták, hogy az  $\text{Ar}^+$  ionokkal végzett kísérletben 22,5 percig hasonlóan változott a Ce 3d spektrum, mint a hőmérséklet programozott hidrogénes redukciónál 573 K-től 923 K-ig.<sup>5</sup>

Shahed és társai STM és XPS módszerekkel bebizonyították, hogy a  $\text{CeO}_2(111)$  felületen hidrogénatommal való bombázás után –OH csoportok és oxigénvakanciák jelennek meg.<sup>6</sup> Az –OH csoportok az hidrogén vándorlásával háromszög alakú trimereket hoznak létre, miközben a hidrogén egy –OH csoporttal való reakcióban vizet képez, amely távozik a felületről. A képződő oxigénhiányos helyek szintén trimerekbe rendeződnek.

Chen és munkatársainak DFT tanulmánya szerint a  $\text{H}_2$ -nel való redukció két lépésben zajlik: először a  $\text{H}_2$  adszorbeálódik és disszociál –OH képződés közben, majd ezek a csoportok  $\text{H}_2\text{O}$  formában eltávoznak, miközben a  $\text{Ce}^{4+}$  redukálódik.<sup>7</sup> Fernández-Torre csoportja kiszámította, hogy szemben a hidrogénatom felületi oxigéneken történő exoterm adszorpciójával, a molekuláris  $\text{H}_2$  disszociációja aktivált folyamat.<sup>8</sup> A  $\text{H}_2$  fiziszorpciója  $\text{Ce}^{4+}$  ionokon történik gyenge van der Waals erővel, a kötés hasadáshoz pedig egy olyan lokális energiaminimum szükséges, melyben a  $\text{H}_2$  közel van egy felületi oxigénhez is. Ez az átmeneti állapot magába foglal egy H-Ce és egy H- $\text{O}_{\text{surf}}$  kötést is, így egy elektron át tud menni a hidrogénről a hordozóra.

Több STM és AFM tanulmány is felfedte, hogy hőkezelés hatására a  $\text{CeO}_2(111)$  felületen a pontszerű hibahelyek helyett inkább rendezett oxigénhiányos centrumok alakulnak ki: alacsonyabb hőmérsékleten háromszögek, majd pedig ezekből származtatható vonalak, és hexagonális alakzatok.<sup>9,10</sup> A hibahelyek szerveződése azzal magyarázható, hogy egyetlen semleges oxigénvakancia létrejöttéhez képest energetikailag kedvezőbb a  $\text{CeO}_2$  egy részének redukciója  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -dá.<sup>11</sup>

Esch és munkatársai meg tudták különböztetni a felületi és a felület alatti oxigénrétegben lévő vakanciákat, melyek képződése számításaik szerint hasonló energiaigényű.<sup>12</sup> A lineáris képződményekhez olyan alapegységet rendeltek, mely dupla felületi és egy felület alatti vakanciából áll, melyeket csak  $\text{Ce}^{3+}$  ionok vesznek körül, és a szélén elhelyezkedő oxigén ionok az egyik oldalon a sík alá, a másikon a sík fölé, laterálisan

pedig a hibahely belseje felé mozdulnak el. A  $\text{Ce}^{3+}$  preferált jelenléte elmondható a különálló hibahelyekről is.

Namai csoportja szerint azok a hibahely csoportok, ahol a környező oxigén ionok rendeződése nem történik meg, instabilabbak, oxigénes kezeléssel könnyen helyreállíthatóak, és a felületi oxigének „hopping” mechanizmussal akár szobahőmérsékleten is vándorolnak feléjük.<sup>13</sup>

Az  $\text{O}_2$ -nel való reakció kapcsán meg kell említenünk, hogy a  $\text{CeO}_2$  felületen az oxigén akár szuperoxid ( $\text{O}_2^-$ ) formában is adszorbeálódhat, így „töltődés” is lehetséges.<sup>14,15</sup> Ez a folyamat a részecskeméret csökkenésével egyre valószínűbb, és 5-6 nm alatt válik jellemzővé. A nagyon kicsi méretű részecskék felületén kedvezményezetten alakulnak ki  $\text{Ce}^{3+}$  ionok, és ebben az állapotban a sztöchiometrikus összetételhez képest energetikailag kedvezőbb, ha az  $\text{O}_2$  a  $\text{Ce}^{3+}$  centrumokon egy elektron átvételével szuperoxid formában kemisorbeálódik. A töltött oxigénmolekula  $\eta_2$  konfigurációban kapcsolódik a Ce-hoz, és az O-O kötés hossza megnyúlik.

Az oxidáció kapcsán nemcsak a kívülről érkező oxidáló hatásokról kell beszélnünk, hanem arról is, hogy a  $\text{CeO}_2$  felületi és rácsoxigénjei rendkívül mozgékonyak, különösen adalékanyag vagy fémrészecskék hozzáadása után.<sup>16,17</sup> Az utóbbiak közvetítőként vesznek részt az oxigénatmoszféra és a felület közötti oxigénátadásban. Az oxigén felületi diffúziója nagyságrendekkel nagyobb lehet a  $\text{SiO}_2$  és az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mintákéhoz képest.<sup>18</sup> A felületi diffúzió és az oxigéntároló kapacitás között nyilvánvaló a kapcsolat. Tényleges összefüggés azonban nehezen állítható fel, hiszen az oxigéntároló képességhez hozzájárul a tömbi oxigéntartalom is.

### 3.1.2. A $\text{CeO}_2$ felületi jellemzőinek hatása a katalitikus reakciókra

A  $\text{CeO}_2$  katalitikus reakciókban való aktivitását alapvetően két tényező határozza meg; egyrészt az oxigént donáló-akceptáló tulajdonsága, másrészt az oxigénvakanciák létrejötte az oxigén távozását követően. Az előző hatás és az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra jellemző savas centrumok hiánya miatt a  $\text{CeO}_2$  katalizátorokon nem jellemző a szénlerakódás a reakciók alatt, ami rendszerint az aktív centrumok blokkolásával, és így az aktivitás elvesztésével jár.<sup>19</sup>

A szén eltávozását segíthetik a felületen kialakuló hidroxilcsoportok. Fernández-Torre és társai DFT számításai alapján kiderült, hogy a  $\text{CeO}_2(111)$  felületen a víz teljes disszociációja nem lehet az energetikailag legkedvezőbb folyamat.<sup>20</sup> A víz a  $\text{Ce}^{4+}$ -on adszorbeálódik molekula vagy hidroxilpár formában, és a kettő közötti energiakülönbség mindössze 10-30 meV. A  $\text{CeO}_2$  tehát különleges oxidnak számít abból a szempontból, hogy a víz esetében nem egyértelműen kedvezményezett az egyik vagy a másik adszorpciós típus kialakulása. A két forma együttes jelenlétét a hidrogénkötések hasonló távolsága és erőssége eredményezi. Hansen csoportjának hasonló tanulmányából viszont az derült ki, hogy a  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  felületen a víz hidroxilcsoportokra disszociál, melynek központjai a hordozó felületi hibahelyei és rácsoxigénjei.<sup>21</sup> Az  $-\text{OH}$  csoportok továbbalakulása  $\text{H}_2$ -né nagyobb energiagáttal bír, ezért ultravákuum körülmények között a víz reverzibilisen adszorbeálódik. A hidrogénképződéshez vezető energiagát csökken nagyobb  $-\text{OH}$  borítottságnál, mivel ekkor a  $\text{H}_2\text{O}$  adszorpció már kevésbé kedvezményezett, de a reakció történhet  $\text{CeH}$  intermediéren keresztül is.

Víz-gáz reakció során a  $\text{CeO}_2$  hibahelyein vagy a fém-hordozó határfelületen történik a folyamat sebességmeghatározó lépése, a víz disszociációja.<sup>22</sup> A vízhez hasonlóan az  $-\text{OH}$  csoportot tartalmazó molekulák, mint például az etanol, etilén-glikol és az ecetsav is deprotonálódnak alacsony hőmérsékleten a  $\text{CeO}_2$  felületén.<sup>23</sup>

Wang és munkatársai  $\text{Ni/CeO}_x(111)$  katalizátoron vizsgálták az etanol gőzreformálását, és egy külön kísérletet végeztek a hidroxilcsoportok vizsgálatára. Mintájukhoz először 2 ML etanolt adtak 300 K-en, majd víz nélkül, vagy  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr vízgőz nyomás mellett fűtötték. Az XPS vizsgálatok bebizonyították, hogy a felületen jelentősen több hidroxilcsoport volt jelen a víz jelenlétében, mint a tiszta etanol adszorpciójakor, azonban ezeknek a csoportoknak a döntő része eltávozott 600 K alatt. A fő különbség az volt, hogy víz nélkül 700 K-en jelentős mennyiségű szénlerakódást figyeltek meg, míg keveréknél, víz jelenlétében nem volt szénjel. Ebből arra következtettek a szerzők, hogy a felületen maradt  $-\text{OH}$  csoportok és a vízgőz nemcsak a kívánt reakcióhoz szükségesek, hanem a katalizátor szénmentesítését is elősegítik.<sup>24</sup>

A  $\text{CeO}_2$  oxigénjei megjelenhetnek az átmeneti és a végtermékekben is. A CO oxidációnál a fém felületén adszorbeálódik a CO, az oxigént a  $\text{CeO}_2$  szolgáltatja, és a reakció a fém-hordozó határfelületen játszódik le.<sup>25,26</sup>

A hordozó befolyásolhatja a reakció kimenetelét a hordozott fém oxidációs állapotán keresztül is. Ismeretes, hogy a kisméretű, a  $\text{CeO}_2$ -dal szorosabb kölcsön-

hatásban lévő fémek nehezebben redukálhatóak, mint tömbfázisú megfelelőik.<sup>27</sup> Az inertként ismert Au aktivitását vizsgáló tanulmányukban Liu és munkatársai megállapították, hogy a CeO<sub>2</sub> oxigénhiányos helyeivel kapcsolatban lévő Au-klaszterek részleges pozitív töltéssel rendelkeznek.<sup>28</sup> A hordozó a következő mechanizmus szerint képes oxidálni a nemesfémeket: az Au 6s elektronjai egy felületi O atom alacsony energiájú, telített 2p pályájával alakítanak ki Au-O lazító kötést. A lazító pályán lévő elektron alagúteffektussal a Ce üres f alhéjára kerülhet, így végeredményben a Ce oxidálja az Au-at, annak ellenére, hogy nem alakul ki tényleges Au-Ce kötés. Ez a javasolt mechanizmus jó példája annak, hogy az egyes jelenségek nem választhatóan el egymástól egyértelműen: a vakanciákban elhelyezkedő fématomok pozitív töltése, az XPS-ben a nanoméretű részecskéknél tapasztalt, a rosszabb relaxáció miatti kötési energia növekedés („final state effect”), a hordozó redukciója fémek jelenlétében és a fém-O-Ce kötések kialakulás mind visszavezethetőek a fém elektronfelhőjében bekövetkező változásokra, és a fém-hordozó közötti, nem teljesen tisztázott mechanizmusú elektronátmenetre.

A CeO<sub>2</sub> oxigénfelvétellel is beléphet egy katalitikus reakcióba. Stubenrauch és Vohs Rh/CeO<sub>2</sub>(111) rendszeren végeztek CO disszociációs kísérletet, mely során azt tapasztalták, hogy a reakcióban keletkezett jelzett O atom gyorsan kicserélődik a CeO<sub>2</sub> rácsoxigénjeivel.<sup>29</sup> Az oxigénfelvétel hajtóereje a felületi oxigénhiányos helyek megléte. Mullins és Overbury is hasonló megfigyelést tett CeO<sub>2</sub> hordozós Rh-on végrehajtott NO bomlás során.<sup>30</sup> A redukált hordozóra felvitt Rh esetében kedvezményezett volt a reakció, ám amikor az oxigénhiányos helyeket lemérgezték, nem csökkent az aktivitás. Ebből arra következtettek, hogy a Rh struktúrájának változása okozhatja az eltérést.

Perret és társai benzoésav Au/CeO<sub>2</sub> és Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> szelektív hidrogénezésekor az oxigénvakanciákon való adszorpcióhoz rendelték a karboxilcsoport aktiválását a hidrogén támadásához az oxidkeverék hordozón.<sup>31</sup> Elméletük szerint a benzoésav két ponton, az Au-on és a hibahelyeken adszorbeálódik preferáltan a CeO<sub>2</sub> esetében. A hibahelyek koncentrációja eszerint meghatározó jelentőségű. Munkájuk az oldószer helyes megválasztására is felhívja a figyelmet, ugyanis vizes közegben az oxigénvakanciák kevésbé hozzáférhetőek, míg etanol alkalmazásával növelhető a reakciósebesség és a kívánt termékre vonatkozó szelektivitás.

A CO<sub>2</sub> metanizációjánál bebizonyosodott, hogy a CeO<sub>2</sub>-on, mint bázikus oxidon kedvezményezett a CO<sub>2</sub> adszorpciója, mely az oxigénhiányos helyeken könnyen képez

CO-ot vagy karbonátokat.<sup>32,33</sup> Egyes elméletek szerint éppen a CO képződés a reakció sebességmeghatározó lépése.

Stubenrauch csoportjának egy másik munkájából kiderült, hogy a redukált CeO<sub>2</sub> felületre felvitt Rh esetében erősebben kötődik a CO, amit korábbi eredményekre hivatkozva a Ce<sup>3+</sup> ionok jelenlétével magyaráztak.<sup>34</sup> Feltevésük szerint a CO a szénnel kapcsolódik a Rh-hoz, miközben az oxigén a Ce<sup>3+</sup>-mal van kölcsönhatásban. Sűrűség-funkcionál elméleti megfontolások szerint a NO adszorpciója során a molekula oxigénje betölti a vakanciákat, miközben az N-O kötés megnyúlik, így annak hasadása kedvezővé válik.<sup>35</sup>

Az előző példában már láthattuk, hogy nemcsak az oxigén leadás-felvétel, hanem akár az eltávozott oxigén helyén maradó hibahely is meghatározó szerepet tölthet be egy-egy kémiai folyamatban. Módosulhat azonban a katalizátor szerkezete is. Az ún. „fészekhatás” során a fémrészecskék, atomok ezekben a vakanciákban foglalnak helyet, így nagy diszperzitásuk biztosított.<sup>36,37</sup> Bár a CeO<sub>2</sub> esetében is előszeretettel magyaráznak meg egy-egy reakciólépést a felületi hibahelyekkel, jelent már meg olyan elméleti tanulmány, mely szerint a CeO<sub>2</sub> felület alatti rétegeiben stabilabbak az O-hiányos helyek,<sup>38</sup> és például a Rh nem is szívesen helyezkedik el a vakanciákban.<sup>39</sup> Ag/CeO<sub>2</sub>(111) mintákon végzett STM kísérletekből az derült ki, hogy csak az erősen redukált, felületi és felület alatti vakanciákkal is rendelkező felület képes gátolni az Ag részecskék szinterelődését magas hőmérsékleten, a vákuumban történő hőkezeléssel képződő, pontszerű felületi hibahelyek ehhez nem elegendőek.<sup>40</sup>

A fotokatalízissel kapcsolatban meg kell említeni, hogy a CeO<sub>2</sub>-ot csak kevesen vizsgálták ilyen szempontból, holott a tiltott sáv szélessége (~3,2 eV) elméletileg alkalmassá teszi erre a feladatra. Ígéretesnek tűnik, hogy ez az érték hangolható, ráadásul az elektron-lyuk párok élettartama hosszabb, mint a TiO<sub>2</sub> esetében. A témában jelentek már meg biztató eredmények, melyeket a CeO<sub>2</sub>-ban megjelenő Ce<sup>3+</sup> centrumoknak tulajdonítottak.

Khan és munkatársai kereskedelembe kapható CeO<sub>2</sub>-ot kezeltek 30 és 90 kGy dózisu elektronsugárzással, és a kezdetben fehér minták elszíneződését tapasztalták.<sup>41</sup> A besugárzott mintáknál XRD, TEM, Raman és XPS mérésekkel igazolták a hibahelyek kialakulását, miközben a tiltott sáv szélessége a kezdetlen minta 3,36 eV-os értékéről 3,15 illetve 3,12 eV-ra csökkent. A látható fény tartományában a 30 és 90 kGy-jel kezelt

fotokatalizátorok rendre nagyobb aktivitást mutattak két tesztmolekula fotokatalitikus bontásában is, mint az eredeti minták.

Verma csoportja hidrotermális szintézissel előállított  $\text{CeO}_2$ -ot hőkezelt levegőben vagy vákuumban.<sup>42</sup> Az XPS, Raman spektroszkópiás és fotolumineszcencia mérések egyértelműen igazolták, hogy a vákuumkezelt mintában jóval nagyobb a hibahely koncentráció, és a tiltott sáv szélesség a másik előkezelési eljáráshoz képest 2,92 eV-ról 2,57 eV-ra csökkent. Ez a rendszer jobbnak bizonyult a metilnarancs bontásában mind a látható, mind az UV tartományban, és ez a viselkedés hőmérsékletfüggést is mutatott. A szerzők feltételezték, hogy a  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$  határfelületen létrejövő hibahelyek hatására a vegyérték- és a vezetési sáv is benyúlik a tiltott sávba. Amikor a fotoelektron elhagyja a vezetési sávot, csapdázódik a felületi  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -ban, ami a rekombinációt nehezíti. Az elektron szuperoxid ionokat képezve a felületi oxigénre kerül, míg a  $\text{CeO}_2$ -ban maradó elektronlyuk vízzel vagy  $-\text{OH}$  csoportokkal hidroxil gyököket alakít ki, amelyek a próbamolekula roncsolásáért felelősek.

A  $\text{CeO}_2$  felületi redukciója napfény hatására is bekövetkezhet Aslam és társai szerint.<sup>43</sup> A tiltott sáv szélessége (2,94 eV) csaknem 0,1 eV-tal csökken egy óras besugárzás után, és 3 óra után már csak 2,6 eV volt. Arra következtettek a fotolumineszcencia méréseik alapján, hogy a  $\text{Ce}^{3+}$  centrumok nemcsak elektroncsapdaként szolgálnak, hanem a vegyértéksáv megosztásával kisebb energiaigényű elektronátmeneteket is lehetővé tesznek. Elméletük helytállóságát fenolszármazékok bontásával igazolták napfény jelenlétében, amikor is a  $\text{Ce}^{3+}$  centrumok sűrűség-növekedésével párhuzamosan a bomlási arány is növekedett.

Az utóbbi néhány bekezdésben bemutatott megfigyelések azért is érdekesek, mert a  $\text{CeO}_2$ -ra felvitt nemes- és átmenetifémek rendszerint új energiaszinteket hoznak létre a tiltott sávban, végeredményként megkönnyítve a hordozó redukcióját, és a  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{O}_3$  együttes kialakulását.<sup>44,45</sup>

### 3.1. A Co katalizátorok az etanol gőzreformálásában

Az etanol gőzreformálásának (SRE) elsődleges célja a könnyen előállítható, környezetbarát kiindulási anyag, a bioetanol átalakítása hasznos vegyipari alapanyagokká (CO, etilén, acetaldehid, dimetil-karbonát), de leginkább az egyre inkább előtérbe kerülő

energiaforrássá, hidrogénné.<sup>46</sup> A keletkezett  $H_2$  nem csak elégetéssel hasznosítható, hanem ipari folyamatok nyersanyaga is.

A dolgozatok nagy száma azt bizonyítja, hogy ez a folyamat igen nagy érdeklődést váltott ki a világ kutatóiból.<sup>47</sup> A Co mint hatékony és olcsó katalizátorkomponens is hamar a figyelem középpontjába került. Mivel a Co aktív átmenetifém, melynek három különböző oxidációs állapota is stabil lehet szilárd fázisban, a Co mennyiségének, a hordozó jellegének és az előállítás körülményeinek is meghatározó szerepe van abban, hogy milyen formát, kémiai állapotot kapunk. Erre kiváló példa az inerként ismert  $Al_2O_3$ -ra felvitt Co, melyet a Fischer-Tropsch szintézisben sikerrel alkalmaznak. Kimutatható, hogy kis Co tartalomnál spinell szerkezetű  $CoAl_2O_4$ , vagy alacsonyabb kalcinálási hőmérsékleten vegyes sztöchiometriájú  $CoO-Al_2O_3$  vegyületek képződnek, míg kb 10%-nál több Co adalékolása után inkább  $Co_3O_4$  keletkezik az előállítás során.<sup>48,49</sup>

Több különböző oxidhordozón is kimutatták már, hogy a kis méretű, a hordozóval szoros kölcsönhatásban lévő Co nehezen redukálható.<sup>50</sup> Alacsonyabb hőmérsékleten általában a  $Co_3O_4$  kétlépéses redukciója figyelhető meg, először a  $Co^{3+}$  redukálódik  $Co^{2+}$ -á, majd ez alakul át fém Co-tá.<sup>51</sup> Néhány kutatócsoport ezt a két folyamatot nem tudta egymástól elkülöníteni a TPR eredmények alapján.<sup>52</sup> Bulachenko és munkatársai bebizonyították, hogy a redukció körülményei és a hordozó alapvetően befolyásolják a részlépéseket.<sup>53</sup> Míg tiszta  $H_2$ -ben a hordozómentes  $Co_3O_4$  redukációjakor ugyan kettős csúcs jelent meg a TPR görbén, XRD-vel nem tudtak CoO fázist kimutatni.  $Al_2O_3$  hordozón a hármas TPR csúcsot a  $Co_3O_4$ , és a hordozóval különböző erősségű kölcsönhatásban lévő CoO redukációjával magyarázták. Kisebb  $H_2$  parciális nyomásnál azonban a hordozómentes  $Co_3O_4$  esetében is látható volt kristályos CoO, mely alapján felvetették, hogy a CoO kristály kialakulása és a fémmé történő redukció kompetitív folyamat.

A hatékonyságot egymásnak ellentmondva, többször különböző szerkezeti formákhoz rendelik a kutatók. Míg egyesek kiállnak amellett, hogy csak a fém Co az aktív az etanol gőzreformálásban,<sup>54</sup> legalább ennyien állítják, hogy az oxidált Co-nak kulcsszerepe van a reakcióban.<sup>55,56</sup>

Llorca és munkatársai különböző hordozókon vizsgálták az etanol és a víz reakcióját 1% Co tartalom mellett.<sup>57</sup> A hordozók is mutattak valamekkora aktivitást, de a Co hozzáadása minden esetben kedvező volt, bár az egyes minták között jelentős volt a konverzió- és a szelektivitásbeli különbség. Az  $Al_2O_3$  a felületi savassága miatt az



etilénképződés felé terelte a reakciót, csakúgy, mint a  $V_2O_5$ . Az előző esetben vélhetően a  $Co^{2+}$  ionok hordozóba való beoldódásával  $CoAl_2O_4$  spinell képződés történt. A  $MgO$  hordozós minta nem igazán volt aktív, itt  $MgO-CoO$  szilárd oldat keletkezhetett. A  $ZnO$ ,  $La_2O_3$  és  $CeO_2$  tartalmú katalizátorok magas konverziót és  $H_2$  szelektivitást mutattak. Szénlerakódás mindegyik katalizátor esetében megfigyelhető volt, ez a  $Co/CeO_2$  mintán a  $Co$  részecskékre korlátozódott, míg a többi esetben a hordozóra vagy a katalizátor teljes felületére.

A  $Co/CeO_2/YSZ(100)$  modellen végzett tanulmányban Martono és Vohs igazolták, hogy a fém  $Co$  az etoxicsoport dekarbonilezését segíti, míg a hordozóról a fémre vándorló oxigén által kialakított részlegesen oxidált  $Co$  fázison az etoxicsoportok oxidatív dehidrogéneződése történik.<sup>58</sup> Az acetaldehid távozását követően a felületen maradt  $-OH$  csoportokból és hidrogénatomokból víz képződik. Etanol TPD mérésekkel arra a következtetésre jutottak, hogy az etanol disszociatívan adszorbeálódik a hordozó oxigénhiányos helyein, majd az így képződő etoxicsoport dehidrogéneződik az oxidált  $CeO_2$ -on, redukált hordozón viszont dehidratálódik.

Lin és csapata kimutatta, hogy  $Co/CeO_2-ZrO_2$  mintán a víz hatására kétféle, a minta redukáltságától függő  $Co$ -oxid képződik.<sup>59</sup> Magas hőmérsékletű redukciót követően vizes titrálással elsősorban olyan oxid keletkezik, mely 323-433 K között redukálható, és a  $Co-Ce$  kölcsönhatáshoz rendelhető. A redoxifolyamatban a  $Co$  és a  $CeO_2$  is részt vesz: víz jelenlétében mindkettő oxidálódik. Ezzel szemben etanolban redukció történik, etanol és víz keverékében pedig az arányuktól függő egyensúlyi  $Co$  összetétel alakul ki. Egy korábbi munkájukban azonban az igen hatékony  $Co/CeZrO_4$  mintán a  $Co$  mindvégig fémes állapotban maradt.<sup>60</sup>

In-situ röntgendiffrakciós és gázkromatográfiás méréseikkel de la Pena O'Shea csoportja igazolta, hogy a  $Co_3O_4$  nem hatékony az etanol gőzreformálásában.<sup>61</sup> Etanol-vízgőz elegy hatására a  $Co$ -oxid a hőmérséklet emelésekor redukálódott, de nem teljes mértékben, mint ahogyan ez  $H_2$  atmoszférában történt. A konverzió és a  $H_2$  szelektivitás  $CoO+Co^0$  jelenlétében emelkedett meg.

Vargas és munkatársai  $Co$ ,  $Zr$  és  $Ce$  vegyületekből pszeudo szol-gél eljárással állítottak elő katalizátort, mely az előkezelést követően  $Co^0/Ce-Zr-Co$ -oxid összetétellel rendelkezett, és a  $Co$  szoros kölcsönhatásban volt a hordozóval. A rendszer hatékonynak bizonyult a bioetanolból történő  $H_2$  előállításban. A reakció alatt az oxidban található  $Co$  ionok is redukálódtak, ezzel gyengült a hordozó-fém kölcsönhatás, valamint a keletkező



szénszálak a katalizátor dezaktiválódását okozták 813 K-en. 713 K-en végezett reakció alatt más szénvegyületek képződtek, melyeknek nem volt olyan jelentős kedvezőtlen hatása.<sup>62</sup>

Érdemes kiemelni, hogy a Co viszonylag jól ellenáll a széndepozitumok általi dezaktiválódásnak is az etanollal folytatott reakciókban. A szén forrásai leginkább CH<sub>x</sub> és C komponensek, melyek az etanol dehidrogénezett és dehidratált köztitermékeinek, és az acetát csoportoknak a bomlásából származnak.<sup>63</sup> Ezek lerakódása blokkolja az aktív centrumokat. A Co katalizátorokon azonban a kémiai reakciók során az amorf szén helyett nanocsövek, szálak is megjelenhetnek. Az eddigi tanulmányok alapján több általános megállapítás is tehető a jelenséggel kapcsolatban, mivel a szerzők álláspontja viszonylag egységes.

A szénlerakódás mennyisége erősen függ a reakció körülményeitől és a katalizátor összetételétől. Magasabb hőmérsékleten vagy több víz, esetleg O<sub>2</sub> hozzáadásával csökkenthető,<sup>64</sup> de a felület sav-bázis vagy adszorpciós tulajdonságait módosító adalékanyag hozzáadásával, illetve a hordozó alkalmas megválasztásával meg is előzhető, mint ahogyan a CeO<sub>2</sub> esetében is említettük. A reakció után a fém a hordozón szétoszlalva található az amorf szén depozittal, vagy nagyobb részben a hordozótól elszakadva, szén nanofilamentek végein.<sup>65</sup> Ez az utóbbi az az eset, amikor a fém még érintkezhet a reagenssel és a köztitermékekkel, így a katalizátor nem veszíti el az aktivitását.<sup>66</sup> A szénlerakódás mértéke és a nanocső képződés aránya fémtartalom függést is mutat: a kis méretű részecskéken nem kedvezményezett a folyamat.<sup>67</sup> Megfigyelhető, hogy általában a hőmérséklet emelésével az amorf szén lerakódást felváltják a rendezett szénstruktúrák, de sok esetben 1000 K reakcióhőmérséklet körül megszűnik a depozitok képződése, köszönhetően a szén elgázosodásának, és a metán reformálási folyamatnak.<sup>63</sup>

### **3.3. A Rh és a Rh-Co katalizátorok hatása az etanol gőzreformálásában**

A Co-tal ellentétben a nemesfémek esetében az egyik legnagyobb probléma a szénlerakódás és az intermedierek feldúsulása miatti dezaktiválódás, amelyért főleg az etilént, az acetont és az acetát-csoportokat teszük felelőssé.<sup>68,69</sup> Emellett a Rh szinterelődéséből adódóan is csökkenhet az aktivitás a reakciók alatt.<sup>70</sup>

A Rh sokszor rendhagyónak tűnő termékösszetételt eredményez az etanol gőzreformálásában, amely különleges viselkedésének köszönhető. Többen igazolták, hogy a Rh-on az etanol átalakulásának első lépése nem az átmeneti fémektől megszokott etoxidképződés, hanem  $\beta$ -hidrogén eliminációval egy gyűrűs szerkezet, „oxametallaciklát” jön létre, amelyben a C-C kötés hasadása könnyen végbemegy.<sup>71</sup> Ez a hatás még a Pt-hoz és a Pd-hoz képest is jelentősebb Rh-on.<sup>72</sup>

Az előzőek alapján a Rh mintáknál a magas etanol konverzió nem feltétlenül jár számunkra hasznos nagy  $H_2$  nyereséggel.  $Al_2O_3$  hordozós nemesfémek összehasonlítása-kor az etanol konverzió alacsony hőmérsékleten a Rh-on adódott a legalacsonyabbnak, de a  $H_2$  szelektivitás ezen volt a legnagyobb.<sup>73</sup> A Rh/MgO mintán nagyobb volt a konverzió, és stabilabbnak bizonyult a Co-hoz, Pd-hoz és Ni-hez képest. A  $H_2$  szelektivitás viszont alacsonynak adódott, összevethetőnek a Co-éval, köszönhetően a különböző reakciómechanizmusnak.<sup>74</sup> Duan és munkatársa egy alapos tanulmányban bemutatták 42 fém katalitikus hatását az etanol gőzreformálásában, négy különböző hordozón. A  $CeO_2$  hordozó alkalmazása javította a katalizátor tulajdonságait, és a Rh adta a Pt után a legjobb konverzió és  $H_2$  szelektivitás eredményeket.<sup>75</sup>

A Rh alkalmazása adalékanyagként kedvezően hat a Co katalitikus aktivitására, amit rendszerint a redukciót elősegítő hatásával magyaráznak. A két fém közti szinergikus hatás eredményeképpen az adalékolt rendszer sokszor hatékonyabb, mint a tiszta nemesfém tartalmazó minták.<sup>76</sup> A Rh hatását a másik fém redukáltságára először  $Al_2O_3$  hordozós rendszereken tapasztalták, és „H-spill over” kifejezéssel illették.<sup>77</sup> A jelenség lényege, hogy a nemesfém redukálódik először, majd a hidrogénmolekula disszociál a felületén, és aktív, atomos formában vándorol a Co-ra majd redukálja azt. Emellett Zhang és munkatársai  $Al_2O_3$  hordozós Co esetében igazolták, hogy a Rh gátolja a Co részecskék diszpergálódását, és ezáltal kevésbé lesznek hajlamosok az oxidációra.<sup>78</sup>

Összemérhető Rh-Co mennyiségnél MgO hordozón kimutattak már Rh-Co ötvözetet EXAFS és CO adszorpciós vizsgálatokkal, és ennek megfelelően a részecskeméret növekedését is igazolták TEM-mel.<sup>79,80</sup> Tanaka csoportja egy mag-héj szerű szerkezetet talált, amelyben a Rh-Co ötvözet felületén Co többlet volt, és így meg tudták magyarázni a Co-Co kötések jelenlétét.<sup>81</sup> Ez megfelel a felületi energiák alapján várható szerkezetnek.<sup>82</sup> Wang és munkatársai is tapasztalták a Co feldúsulását Rh-on.<sup>83</sup> Ezzel szemben egy korai tanulmányban van't Blik és munkatársai azt találták, hogy

Rh/Co = 1/1 összetételű SiO<sub>2</sub> hordozós mintáikban a homogén Rh-Co ötvözethez képest több Rh-Rh kötés volt.<sup>84</sup>

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. A minták előállítása

Az előzőleg 773 K-en kalcinált  $\text{CeO}_2$ -ot (Alfa Aesar,  $43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich) vizes oldatával impregnáltuk, úgy, hogy a névleges fémtartalom 2 vagy 10 tömeg% legyen (5,6 vagy 28 mól%), majd 973 K-en 1 órán át kalcináltuk. A Rh tartalmú mintákat a  $\text{RhCl}_3$  (Johnson Matthey) oldattal történő impregnálás után (0,1; 1 vagy 5 tömeg%, azaz 0,17; 1,7 vagy 8,5 mól%) 397 K-en szárítottuk. A kétfémes minták előállításakor először elkészítettük a megfelelő mennyiségű Co-ot tartalmazó mintát az előzőekben leírt módon, majd impregnáltuk a Rh-ot tartalmazó oldattal és megszáritottuk.

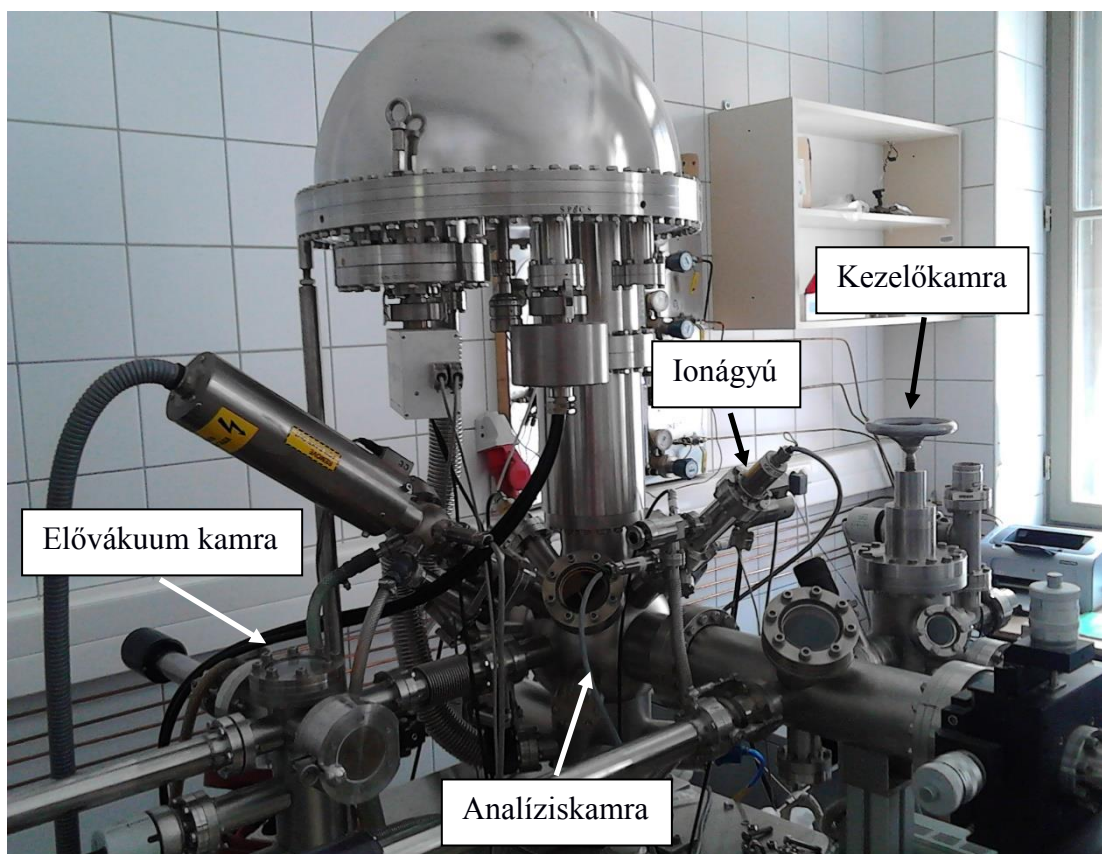
### 4.2. A katalizátorok jellemzése

#### 4.2.1. XPS és LEIS mérések

A pormintákból 1 cm átmérőjű, néhány tized mm vastagságú pasztillákat készítettünk. A fotoelektron spektrumok felvételéhez alkalmazott SPECS gyártmányú spektroszkóp három kamrával rendelkezik, melyek között a minta manipulátorok segítségével mozgatható, a levegővel való érintkezés veszélye nélkül (1. kép). Az analíziskamrához kapuszeleppel csatlakoztatott elővákuum kamra lehetővé teszi a minták cseréjét anélkül, hogy az analízis kamrában megnövekedne a nyomás ( $<5 \cdot 10^{-9}$  mbar).

Az analíziskamrában a minta ionizációjára SPECS XR50 típusú kettős anódú röntgenső szolgált ( $\text{Mg K}_\alpha$  - 1253,6 eV;  $\text{Al K}_\alpha$  - 1486,6 eV). A vizsgálatainkhoz nemmonokromatikus  $\text{Al K}_\alpha$  sugárzást használtunk, és az ágyút 210 W teljesítménnyel (14 kV, 15 mA) működtettük. Az ionizációt követően a fotoelektronok a mintára merőlegesen elhelyezkedő elektronlencse rendszeren keresztül fókuszálva és lelassítva jutottak a PHOIBOS 150 MCD 9 típusú analizátorba, ahol elektrosztatikus elven megtörtént a kinetikus energia szerinti szétválogatásuk. A röntgennyaláb és a lencserendszer által bezárt szög  $45^\circ$  volt. A spektrumfelvételt FAT módban (Fixed Analyser Transmission, azaz állandó analizátor átviteli mód) hajtottuk végre. Az analizátor középvezetékén áthaladó elektronra jellemző energiát, a „pass energy-t” az

áttekintő spektrumoknál 30 eV-ra, míg a nagyfelbontású spektrumoknál 20 eV-ra állítottuk. Az elektronok sokszorozása kilenc elektronsokszorozó segítségével történt. A detektor egy-egy csatornájában 100 ms ideig gyűjtöttük a beütéseket, és a jel-zaj viszony növelése érdekében átlagosan 3-5-ször vettünk fel egy spektrumot, majd ezeket összegeztük.



**1. kép** A vizsgálatokhoz használt röntgen fotoelektron spektroszkóp.

Az analíziskamra másik fontos része az IQE 12/38 típusú ionágyú. LEIS felvételhez kis energiájú, 800 V feszültséggel gyorsított He ionokat alkalmaztunk  $200 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  felületi árammal, míg ionmaratáshoz 4000 V volt az Ar ionok gyorsító feszültsége ( $700 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). LEIS vizsgálat közben 1-2 eV-os elektronokkal csökkentettük a minta elektrosztatikus feltöltődését. A spektrumfelvétel ez esetben FRR (Fixed Retardation Ratio, állandó lassítási arány) módban,  $5,5 E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}}$  érték mellett valósult meg. Az ionnyaláb és a minta felületének normálisa által bezárt szög  $55^\circ$  volt.

Katalitikus vizsgálatokhoz az analíziskamrától kapuszeleppel elkülönített nagy-nomomású kezelőkamra (High Pressure Cell, HPC) volt segítségünkre, melyben a minta

egy harang alakú, leereszthető egység alatt kezelhető atmoszférikus nyomáson, áramló gázokban. A minta fűtését a tartólemezének elektronbombázása biztosítja.

Katalitikus reakció közben megszakításokkal tudtuk a minta felületi változásait XPS-sel követni. Általában a harang leengedése után a lezárt teret  $N_2$ -nel töltöttük fel, majd felfűtöttük a mintát a kívánt hőmérsékletre. Ezután a reagáló partnereket adott hőmérsékleten, adott ideig áramoltattuk, majd a mintát áramló  $N_2$ -ben hűtöttük szobahőmérsékletre, evakuáltuk, és az analíziskamra mérőpozícióba juttattuk. Ez alól kivételt képeztek a vákuumban végzett kísérletek, ahol  $10^{-8}$  mbar nyomáson történt a minták fűtése.

Az energiaskála kalibrációját a Ce 3d spektrum  $u'''$  komponensének (Burroughs féle jelölés, 5.2.1. fejezet) kötési energiája alapján végeztük, melyet 916,6 eV értékre állítottunk. A csúcsfelbontáshoz a Curved elnevezésű háttérrel választottuk, mely egy négyparaméteres, önkényesen választott paramétereknél kezdődő, iteráló simító formulát takar. A komponensek illesztéséhez szimmetrikus Gauss-Lorentz (30-70 arányú) görbéket használtunk. Redukált minták Rh 3d csúcsainak esetében fém Rh referencia mintán felvett jelalakot illesztettünk a spektrumra.

Az XP spektrumok felvételéhez a gyártótól kapott (SpecsLab2), míg a kiértékeléshez az erre a célra fejlesztett CasaXPS szoftvert használtuk. Valamennyi ábra Origin9 szoftverrel készült.

#### 4.2.2. BET felület és pórustérfogat mérés, hőmérséklet programozott redukció (TPR)

A BET felület és a pórusméret eloszlás mérése Quantachrome NOVA 3000e műszerrel történt  $N_2$  adszorpcióval a cseppfolyós  $N_2$  hőmérsékletén, a BET (Brunauer-Emmett-Teller) és a BJH (Barrett-Joyner-Halenda) módszerek szerint.

A TRP mérésekhez BELCAT-A készüléket használtunk. A mintát kvarcreaktorba helyeztük (9 mm külső átmérő), melyet kívülről fűtöttünk. A vizsgálatok előtt a katalizátort 673 K-en 30 percig oxidáltuk, majd áramló Ar gázban szobahőmérsékletre hűtöttük és még 15 percig öblítettük. Ezután 10%  $H_2$ -t tartalmazó Ar gázban 1373 K-ig fűtöttük a mintát  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  sebességgel, miközben a  $H_2$  fogyást hővezetőképességi detektorral mértük.

#### 4.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM)

HRTEM felvételek készítéséhez FEI Tecnai G<sup>2</sup> 20 X-Twin típusú mikroszkópot alkalmaztunk, 200 kV-os feszültséggel, 180000-szeres nagyítással, 125 pm/pixel felbontással. A fémrészecskeméret-eloszlások meghatározásához legalább 5 képet készítettünk azonos nagyításban a minták különböző pontjairól. A részecskék átmérőjét a kalibrált TEM lépték szerint határoztuk meg az ImageJ szoftver segítségével, és a méreteloszlásokat 200 mérési pontból állapítottuk meg.

#### 4.2.4. Röntgendiffrakció (XRD)

Porminta vizsgálatra alkalmas Rigaku Miniflex II röntgen diffraktométert használtunk Cu K<sub>α</sub> sugárzással ( $\lambda = 0,15418$  nm) az XRD vizsgálatokhoz, 4 fok·min<sup>-1</sup> pásztázási sebességgel a 3-80° 2 $\theta$  tartományban. Az átlagos krisztallitméretet a Scherrer egyenletből határoztuk meg:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

k: Scherrer állandó,  $\lambda$ : hullámhossz,  $\beta$ : vonalszélesség,  $\theta$ : diffrakciós szög.

#### 4.2.5. Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFT)

A DRIFT spektrumokat cseppfolyós N<sub>2</sub>-nel hűtött MCT detektorral felszerelt Agilent CARY-670 FTS-135 FT-IR spektrométerrel vettük fel, mely BaF<sub>2</sub> ablakkal ellátott diffúz reflexiós egységgel is rendelkezett. Jellemzően 256-szor vettünk fel egy spektrumot 2 cm<sup>-1</sup>-es spektrális felbontással. A teljes optikai utat cseppfolyós N<sub>2</sub>-ből származó N<sub>2</sub> gázzal öblítettük.

#### 4.2.6. Raman spektroszkópia

Enyhe tömörítés után a porminták Raman spektrumának rögzítéséhez egy Thermo Scientific DXR Raman spektroszkópot használtunk 532 nm lézer gerjesztéssel (10 mW teljesítmény). A felbontás 4 cm<sup>-1</sup> volt, és a jel/zaj arány legalább 1000 értékéig gyűjtöttük az adatokat.



#### 4.2.7. Diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópia (DRS)

Az optikai sajátságok vizsgálatához és a tiltott sáv szélességének meghatározásához diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópiát alkalmaztunk, melyhez egy Avasphere-50 típusú Avantes integráló gömbbel felszerelt AvaSpec2048 száloptikás spektrométert használtunk. A tiltott sáv szélességét a megfelelő Tauc diagram segítségével állapítottuk meg a következő egyenlet alapján:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

ahol  $h$  a Plack állandó,  $\nu$  a foton frekvenciája,  $\alpha$  az abszorpciós koefficiens,  $A$  arányossági tényező,  $E_g$  a tiltott sáv szélessége és  $n$  az elektronátmenetre jellemző állandó. Mindegyik minta direkt elektronátmenetet mutatott, ahol  $n=0,5$ .

#### 4.2.8. Fotovoltammetria

A fotovoltammetrikus méréseket egy klasszikus egykamrás, háromelektrodos elektrokémiai cellában elhelyezkedő Autolab PGSTAT302 készülékkel végeztük. A mintákat üveges szén elektródra oszlattuk el és munkaelektroddnak kapcsoltuk. Nagyméretű Pt film ellenelektroddal és egy Ag/AgCl/3 M KCl referenciaelektroddal egészítettük ki a mérőcellát. A fényforrás 300 W teljesítményű Hg-Xe ívlámpa (Hamamatsu L8251) volt, melyet a munkaelektrod felületétől 2 cm távolságban helyeztünk el. A fotovoltammetriás görbéket 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> elektrolitban vettük fel lassú potenciálváltoztatással (2 mV·s<sup>-1</sup>), és szaggatott besugárzással (0,1 Hz). A vizsgálatokat 293 ± 2 K-en végeztük.

### **4.3. A kísérletek kivitelezése**

#### 4.3.1. A magas hőmérsékletű redukcióban kialakuló felületi formák tanulmányozása

A 30 percig 673 K-en oxidált és egy órán át 773 K-en redukált katalizátorokat (magas hőmérsékletű redukció) N<sub>2</sub> atmoszféra alatt 773 K-ig fűtöttük, miközben 100 K-enként rögzítettük az XP spektrumokat. Egy összehasonlító mérés során erősen redukált CeO<sub>2</sub> felületet is előállítottunk, úgy, hogy a redukció 773 K-en 3 órán át tartott.



#### 4.3.2. Az etanol gőzreformálása

A katalizátorokat 673 K-en oxidáltuk és 773 K-en redukáltuk. Etanol és víz 1:3 molarányú keverékét  $0,007 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  áramlási sebességgel egy HPLC pumpa segítségével (Younglin) juttattuk az elpárologtatóba. Az etanol-víz gőzt innen  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  áramlási sebességű  $\text{N}_2$  gáz vitte az XPS készülék HPC kamrájába, az előkezelt mintára. Szobahőmérsékletéről 773 K-ig emeltük a hőmérsékletet  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  felfűtési sebességgel.

#### 4.3.3. Szinterelődési kísérletek

Ezekben a kísérletekben a 30 perces, 673 K-en történt oxidáció után negyed órás ciklusokban redukáltuk a mintákat. A hőmérsékletet 25-50 K-nel emeltük, szobahőmérsékletéről a Rh teljes redukációjáig (alacsony hőmérsékletű redukció). A mintákat ezután kétszer egy órán át 773 K-en  $10^{-8}$  mbar nyomástartományban fűtöttük, végül kétszer fél óráig oxidáltuk 673 K-en.

## 5. A kísérleti eredmények és értelmezésük

### 5.1. A minták vizsgálata BET felület, pórusméret és TPR mérésekkel

Az 1. táblázatban néhány minta BET felület és pórusméret értékeit láthatjuk. Az adatokból megállapítható, hogy a fém hozzáadása csökkent a hordozó felületének nagyságát, a teljes pórus térfogatot és az átlagos pórusátmérőt is. A Co ilyen irányú hatása jelentősebb volt.

**1. táblázat** Rh-Co/CeO<sub>2</sub> minták BET felülete ( $S_A$ ), teljes pórustérfogata ( $p/(p_0)^{-1} = 0,99$ ), átlagos pórusátmérője és TPR csúcsmaximum értékei.

Minták	$S_A$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Teljes pórus térfogat ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Átlagos pórusátmérő (nm)	TPR maximumok (K)
CeO <sub>2</sub> (kalcinált)	21,5	0,156	14,5	789, 1090
2% Co/CeO <sub>2</sub>	7,4	0,045	12,3	550, 617, 1080
10% Co/CeO <sub>2</sub>	6,8	0,041	11,7	567, 643, 1080
0,1% Rh/CeO <sub>2</sub>	19,8	0,148	14,2	393, 1079
1% Rh/CeO <sub>2</sub>	18,6	0,120	13	391, 1080
5% Rh/CeO <sub>2</sub>	17,0	0,109	12,5	395, 1080
0,1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	7,6	0,050	13,3	417, 531, 1080
0,1% Rh+10% Co/CeO <sub>2</sub>	6,9	0,048	13,1	413, 584, 1080

A  $\text{CeO}_2$  TPR görbén két csúcsot kaptunk. A 789 K-nél látható jel intenzitása csökkent a mérés ismételtesével, ezért ezt a hordozó felületi redukciójával hoztuk összefüggésbe, míg az 1090 K-en megjelenő csúcs a tömbfázis redukciójához tartozik. Fém hozzáadása után csak az utóbbi volt látható.

2%  $\text{Co/CeO}_2$  esetében a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kétlépéses redukciójának megfelelően két jelet kaptunk az alacsonyabb hőmérsékletű tartományban, melyek a  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$  és  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$  folyamatokhoz tartoznak. Magasabb Co tartalomnál mindkettő kissé magasabb hőmérsékleten jelent meg, 0,1% Rh hozzáadása viszont megkönnyítette a redukciót a TPR eredmények alapján. A legalacsonyabb hőmérsékletnél található csúcshoz valószínűleg a  $\text{Rh}^{3+}$ , és a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  átalakulásának első lépése is hozzájárul, eszerint a Co viszont csökkenti a Rh redukciókészségét.

## 5.2. A magas hőmérsékletű redukcióban kialakuló felületi formák jellemzése

### 5.2.1. Az XP spektrumok értelmezése a vizsgált minták esetében

Kísérleti eredményeink részletezése előtt érdemes néhány bekezdést szentelni a Co 2p és a  $\text{CeO}_2$ -beli Ce 3d alhéj XP spektrumainak, ugyanis ezek összetett folyamatokban keletkeznek, melyek komplex jelalakokat eredményeznek. Ez az alfejezet ezek bemutatására szolgál, és a dolgozat további részében az egyes spektrális jellemzőket ismertnek tekintjük.

Az XPS alapjelensége a röntgen fotonokkal kiváltott ionizáció, és az információt a kilépő fotoelektron kinetikus energiája és a gerjesztő foton energiája alapján számított *kötési energia* (binding energy) hordozza.

A belső elektronhéjon történő ionizációt követően lehetőség van a vegyértékelektron rendszer átrendeződésére, mely analitikai szempontból is érdekes jelenségeket hozhat létre a fotoelektron spektrumokon. Telítetlen vegyértékhéjra törzselektron, vagy ligandum által donált elektron kerülhet, mely energiaigényes folyamat. A kilépő fotoelektron tehát energiát veszít, így egy „shake-up” (elektrongerjesztéses) szatellitnek nevezett csúcs jelenik meg a főcsúcshoz képest a kisebb kinetikus energiák (nagyobb kötési energiák) felé. Képződésére főleg a telítetlen 3d vagy 4f alhéjak esetében számíthatunk, így tehát a Mn, Fe, Co, Ni elemeknél, és a lantanoidáknál.<sup>85,86</sup> A nagyobb kinetikus energiáknál „shake-down” szatellit is

detektálható, ha a gerjesztés olyan, kezdetben betöltetlen pályára történik, amely az elektronlyuk jelenlétében egy betöltött pályánál kisebb energiaszintre kerül, és energia szabadul fel. Ez azonban jóval ritkábban fordul elő.<sup>87</sup>

A „shake-up” szatellitek megléte vagy hiánya néhány esetben egyértelművé teszi az oxidációs állapot azonosítását,<sup>88</sup> vagy az aktuális elektronszerkezetről árulkodik (kisspinű vagy nagyspinű-e a komplex).<sup>89</sup> Segítségükkel egyes fémek vezetők fotoelektron spektrumainak alakjára jellemző aszimmetria is megmagyarázható, mivel a vezetési sávba történő gerjesztés folytonos energiaeloszlású, és a kisebb kinetikus energiák felé csökkenő intenzitású komponensek halmazát hozza létre.

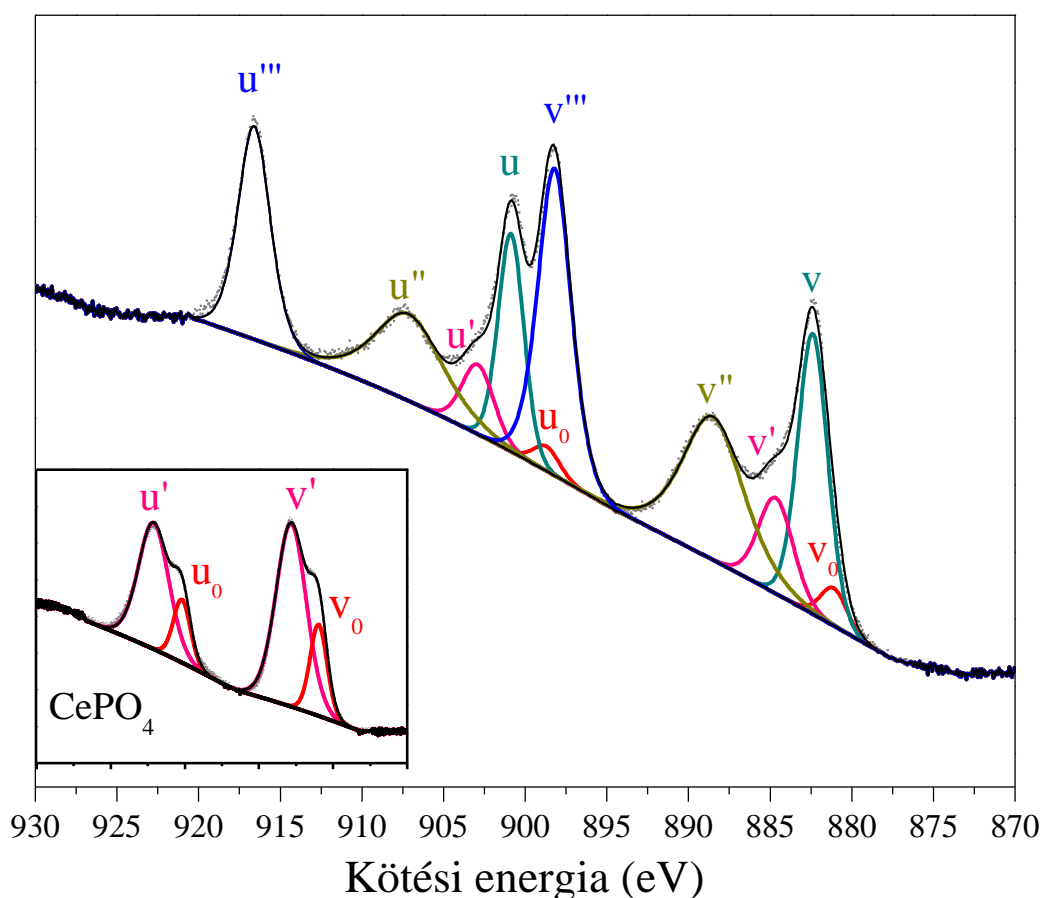
Az átmeneti fémek XP spektrumait tovább bonyolítja a multiplet (kicserélődési vagy elektrosztatikus) felhasadás, melynek elkülönítése a „shake-up” szatellitektől sok esetben nem egyértelmű. Feltétele a párosítatlan elektron jelenléte a vegyértéksávban, amely spinjének paralel-antiparalel állása a fotoionizáció után párosítatlanul maradt törzselektronnal más-más energiájú, így a spektrumvonal szélesedését, aszimmetriáját, esetleg új csúcsok megjelenését eredményezi. Akkor a legnagyobb a hozzájárulása, amikor a folyamatban részt vevő alhéjak azonos héjon vannak (ritkaföldfémek 4f-4s) de az átmeneti fémek esetében a 2p-3d elektronok kölcsönhatása is igen jelentős (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

A CeO<sub>2</sub> Ce 3d spektruma meglehetősen összetett, öt csúcspárra bontható fel, melyek egymással átfednek (1. ábra). A CeO<sub>2</sub> „oxigénpuffer” sajátsága miatt joggal számíthatunk a Ce<sup>4+</sup> ionok mellett Ce<sup>3+</sup> ionok jelenlétére is, ez azonban még nem ad magyarázatot a komponensek rendhagyóan nagy számára. Az okot várhatóan az elektronszerkezetben és az ebből következő másodlagos folyamatokban kell keresnünk, amiben segítségünkre lehet számos elméleti és kísérleti tanulmány.

A Ce a periódusos rendszer 58. eleme, a második lantanoida. Fémek állapotban [Xe] 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> elektronszerkezettel rendelkezik, ahol már figyelemre méltó a vegyértékelektronok megoszlása a telítetlen 4f és 5d pályák között. Ionként +3 oxidációs állapotban [Xe] 4f<sup>1</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>0</sup>, míg a +4-esben [Xe] 4f<sup>0</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>0</sup> elektronszerkezettel rendelkezik, mindkét esetben számos lehetőséget hagyva elektrongerjesztési és hibridizációs folyamatokhoz.

Az általunk is használt jelölésmód az egyes Ce 3d komponensekre Burroughs és munkatársai 1976-os munkájából származik.<sup>90</sup> A 3d<sub>5/2</sub> komponenseket a kötési energia növekedésével rendre a v, v', v'' és v'''-ként azonosították, míg ezek 3/2 momentumú

párja u jelölést kapott, a megfelelő indexeléssel. A Ce és La vegyületek XP spektrumait összehasonlító tanulmányukban a legnagyobb kötési energiáknál, egymástól 18,6 eV távolságra található ( $u'''$ - $v'''$ ) csúcspárt azonosították Koopman (szülő, átrendeződés nélküli) vonalként, a legintenzívebb (u-v) sávokat pedig olyan végállapothoz rendelték, amely ehhez képest egy plusz elektron elnyerésével keletkezik ( $[Ce^{5+}(3d^{-1}4f^0),X^-] = [Ce^{4+}(3d^{-1}4f^1),X]$ , ahol X jelképezi a ligandumot, jelen esetben az oxigént). A kisebb intenzitású  $u'-v'$  és  $u''-v''$  párok értelmezéséhez a  $3d^{-1}5d^1$ ,  $3d^{-1}6s^1$  és  $3d^{-1}6p^1$   $Ce^{4+}$  elektronkonfigurációkat javasolták. Az  $u^0-v^0$  komponensekről itt még nem esett szó, a  $Ce^{3+}$  ionok lehetséges hozzájárulását pedig elvetették.



**1. ábra** Redukált CeO<sub>2</sub> minta felbontott Ce 3d spektruma CePO<sub>4</sub> összehasonlító spektrummal a bal alsó sarokban.

Fujimori CeO<sub>8</sub> klaszterekre kiszámította, hogy az alapállapot a  $4f^0$  konfigurációhoz képest 2,2-2,3 eV-tal kisebb energiával rendelkezik, és az átlagos 4f elektronszám 0,61. Burroughs-hoz hasonlóan az  $u'''$ - $v'''$  csúcspárt tekintette a  $4f^0$  végállapot-konfigurációnak

megfelelő jelnek, míg az u-v komponenseket a  $4f^1 L^{-1}$  állapothoz rendelte (L a ligandum). A kettő között elhelyezkedő  $u'-v'$  és  $u''-v''$  csúcspárok szerinte  $4f^2$  végállapothoz tartoznak, melyek a  $4f^1$  állapotból  $4f \leftarrow L$  elektronátmenet során jönnek létre.<sup>91,92</sup>

Napjaink közleményeiben a  $CeO_2$  összetett Ce 3d spektrumát a  $CeO_2$  felületének redukciójával és a  $Ce^{3+}$  és  $Ce^{4+}$  ionok egyedi szatelliteszerkezetével magyarázzák, amit az XPS mellett elsősorban UPS, HREELS és XAS eredményekre, valamint ezek matematikai modellezésére alapoztak.<sup>93-95</sup> Az eredményeket összefoglalva megállapítható, hogy a Ce 3d spektrum 10 komponensre bontható. A  $Ce^{4+} u'''$  és  $v'''$  Koopman vonalak mellett két „shake-down” szatellitet láthatunk, a  $Ce 3d^9 4f^1 O 2p^5$  végállapotnak megfelelő  $u''-v''$ , valamint a  $Ce 3d^9 4f^2 O 2p^4$  szerkezetre utaló u-v csúcspárt. A  $Ce^{3+}$  ionoknál ehhez hasonlóan a Koopman vonal a  $Ce 3d^9 4f^1 O 2p^6$  végállapot ( $v'-u'$ ), melyhez egy „shake-down” szatellit társul  $Ce 3d^9 4f^2 O 2p^5$  elektronkonfigurációval ( $v_0-u_0$ ). Ez utóbbi jól szemléltethető a  $CePO_4$ -ra kapott eredményekkel. A  $CePO_4$  szintén oxigéntartalmú vegyület, és benne a  $Ce^{3+}$  „shake-down” szatellitjének csúcs alatti területe csaknem 30%-a a főkomponensének (1. ábra, bal alsó sarok).

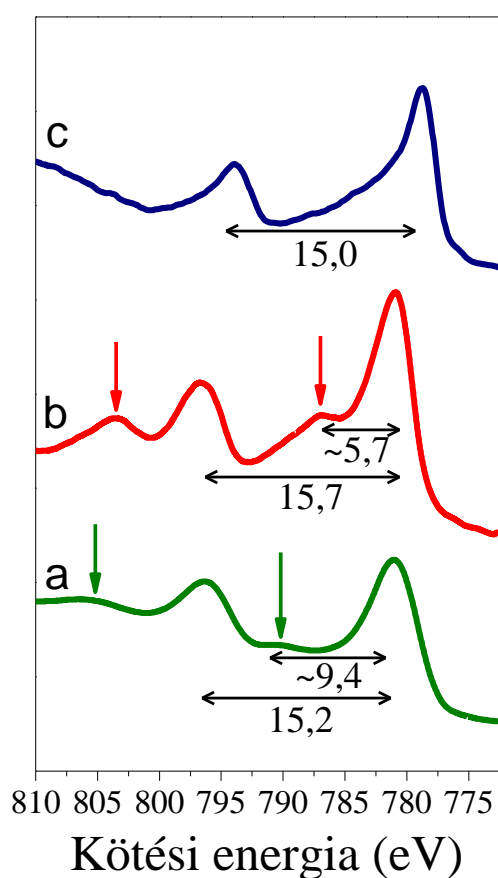
A  $Ce^{4+}$  és  $Ce^{3+}$ -nak megfelelő szülő vonalak közti kiugróan nagy távolságra hivatkozva Praline és Radutoiu munkatársaikkal az  $u''-v''$  komponenseket azonosította a +4 oxidációs állapothoz tartozó Koopman vonalként, melyhez egy „shake-up” és egy „shake-down” szatellitpár társul.<sup>96,97</sup> Módszerükkel az említett eltolódás csak 2,0-2,3 eV. Ez a megközelítés csak a spektrum képződésének elméletében különbözik az előzőtől, de a  $CeO_2$  oxidációjának és redukciójának értelmezése ugyanazokon az elveken alapul.

Az előző bekezdésben tárgyalt elméletek a katalízis gyakorlatában jól alkalmazhatóak,<sup>98</sup> azért mi is hasonló elvek alapján jártunk el a  $CeO_2$  Ce 3d spektrumának felbontásakor. Az 2. táblázat az 1. ábrán bemutatott spektrum egyes komponenseinek elhelyezkedését és félértékszélességét tartalmazza. A különböző mintáknál ettől csak minimális mértékben térünk el a jobb illeszthetőség érdekében.

**2. táblázat** Redukált  $CeO_2$  minta Ce 3d komponenseinek összefoglaló táblázata.

	$v_0$	$v$	$v'$	$v''$	$v'''$	$u_0$	$u$	$u'$	$u''$	$u'''$
<b>Kötési energia</b> (eV)	881,1	882,4	884,6	888,5	898,2	898,7	900,9	902,9	907,1	916,6
<b>Félértékszélesség</b> (eV)	1,9	2,3	2,5	4,4	2,4	1,9	1,9	2,3	4,9	2,4

A Co 2p spektrum értelmezése jóval egyszerűbb, mint a CeO<sub>2</sub> Ce 3d-é. Fém Co (2p<sub>3/2</sub> orbitál ~778 eV kötési energia) esetében a komponensek aszimmetriáját figyelhetjük meg (2. ábra), valamint általában két plazmonszatellitet a fő csúctól körülbelül 3 és 5 eV távolságra, melyek rendre a felületi és tömbfázisú plazmon-veszteségeknek felelnek meg.<sup>99</sup> A jelenség onnan ered, hogy az egyes anyagok elektronfelhője jellemző frekvenciával oszcillál, melyeket a kilépő elektron gerjeszthet, ha megfelelő energiával rendelkezik. A gerjesztés többször is megtörténhet, így a fotoelektron spektrum kinetikus energia skáláján növekvő intenzitású csúcssorozatot kaphatunk egymástól meghatározott távolságra.



**2. ábra** Co 2p spektrumok: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), CoO (b) és fém Co (c).

A Co<sup>2+</sup> vegyületekben a ligandumtól függő intenzitású „shake-up” szatellitet láthatunk (2. ábra).<sup>100</sup> A nagyspinű CoO esetében a csúcs alatti területe körülbelül azonos a 780-781 eV-nál elhelyezkedő fő csúcsával, és attól 5-6 eV távolságra található. Feltűnő a fő komponens nagy félértékszélessége a fém jeléhez képest, mely a paramágneses Co komplexre jellemző multipllett felhasadással magyarázható. A 2p<sub>3/2</sub> komponens esetében

a megjelenő csúcsok a kisebb, míg a  $2p_{1/2}$ -nél a nagyobb kötési energiák felé jelennek meg. Ennek eredményeképpen a  $\text{Co}^{2+}$ -nál a csúcsmaximumok egymástól  $\sim 15,5\text{-}16\text{ eV}$  távolságra helyezkednek el, szemben a fém és  $+3$  oxidációs állapotú Co-nál mérhető  $\sim 15,0\text{ eV}$ -os távolsággal.<sup>101</sup>

A  $\text{Co}^{3+}$  vegyületekre kevésbé jellemzőek az elektrongerjesztéses szatellitek. A  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -ban gyenge szatellit látható a fő csúcs maximumától mintegy  $9\text{ eV}$ -ra, és a Co  $2p$  elektronok kötési energiája nem sokkal kisebb, mint a CoO-ban, azonban az itt felsorolt spektrális jellemzők alapján elkülöníthető a két állapot.<sup>102</sup>

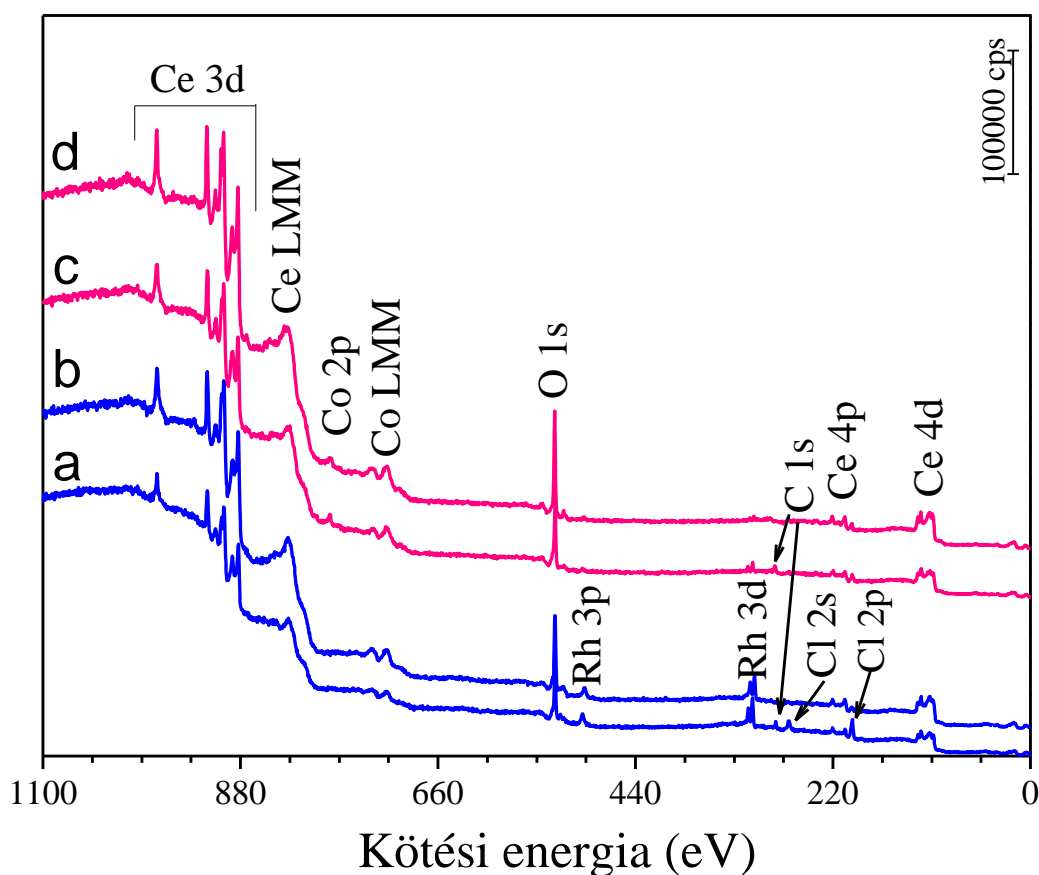
### 5.2.2. A magas hőmérsékletű redukció után megfigyelt változások

A mintáinkról felvett áttekintő XP spektrumok alapján megállapítható, hogy kezeletlen állapotban a mintafelületek kis mennyiségű szén, és a Rh-os minták esetében Cl-t is tartalmaztak (3. ábra). A Co ellenionja már a kalcinálás alatt eltávozott, N jelet egyik esetben sem detektáltunk. Az előkezelést követően a C és a Cl jelenlétét már nem tudtuk kimutatni. A Ce LMM és Co LMM elnevezésű csúcsok a fotoionizációt követő másodlagos folyamatban keletkezett Auger elektronoktól származnak.

Az XPS-sel vizsgálható felső atomi rétegek mennyiségi kiértékelését láthatjuk a 3. táblázatban. A minták elnevezésében a katalízisben megszokott módon tömeg%-os adatok szerepelnek, de itt a jobb összehasonlíthatóság kedvéért mól%-ban tárgyaljuk az eredményeket. Az elméleti összetétel a minták megnevezése alatt dőlt betűvel lett feltüntetve.

A Co-ot tartalmazó mintáknál a fém mennyisége a felület közeli rétegekben minden esetben kisebb volt oxidáció után, mint az elméleti érték, és a  $773\text{-en}$  történő redukció alatt ez még tovább csökkent. A Rh esetében viszont jóval nagyobb értékeket mértünk, de a redukció utáni csökkenés is megfigyelhető volt. A fémmennyiségnek ez a fajta különbözősége a két mintatípusnál a különböző előállítási módból ered. A Co impregnálását kalcinálás követte, melynek során végbemehetett szilárd fázisú reakció, így a Co a hordozó pórusaiba, hézagaiba került. A Rh esetében viszont csak impregnálás történt, így a Rh részecskék, ionok a  $\text{CeO}_2$  szemcsék felületén helyezkedhetnek el. Ezt bizonyítják a 2. táblázatban bemutatott átlagos pórusátmérő és pórustérfogat csökkenések is.





**3. ábra** 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (a, b) és 0,1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> (c, d) minták áttekintő spektrumai az előállítás (a, c) és magas hőmérsékletű redukció után (b, d).

A kétfémes mintáknál mindkét fém relatív mennyisége nagyobb volt, mint az egyfémes megfelelőik esetében, viszont a redukció utáni csökkenés itt is látható. A Co/Rh arány jelentősen kisebb volt az elméleti értéknél az előzőekben tárgyaltak miatt. A redukció után a fém Co tartalmat illetően megállapítható, hogy a Co jelentős része oxidált állapotban volt, de Rh jelenlétében megnövekedett a Co<sup>0</sup> aránya (3. táblázat, 4. ábra).

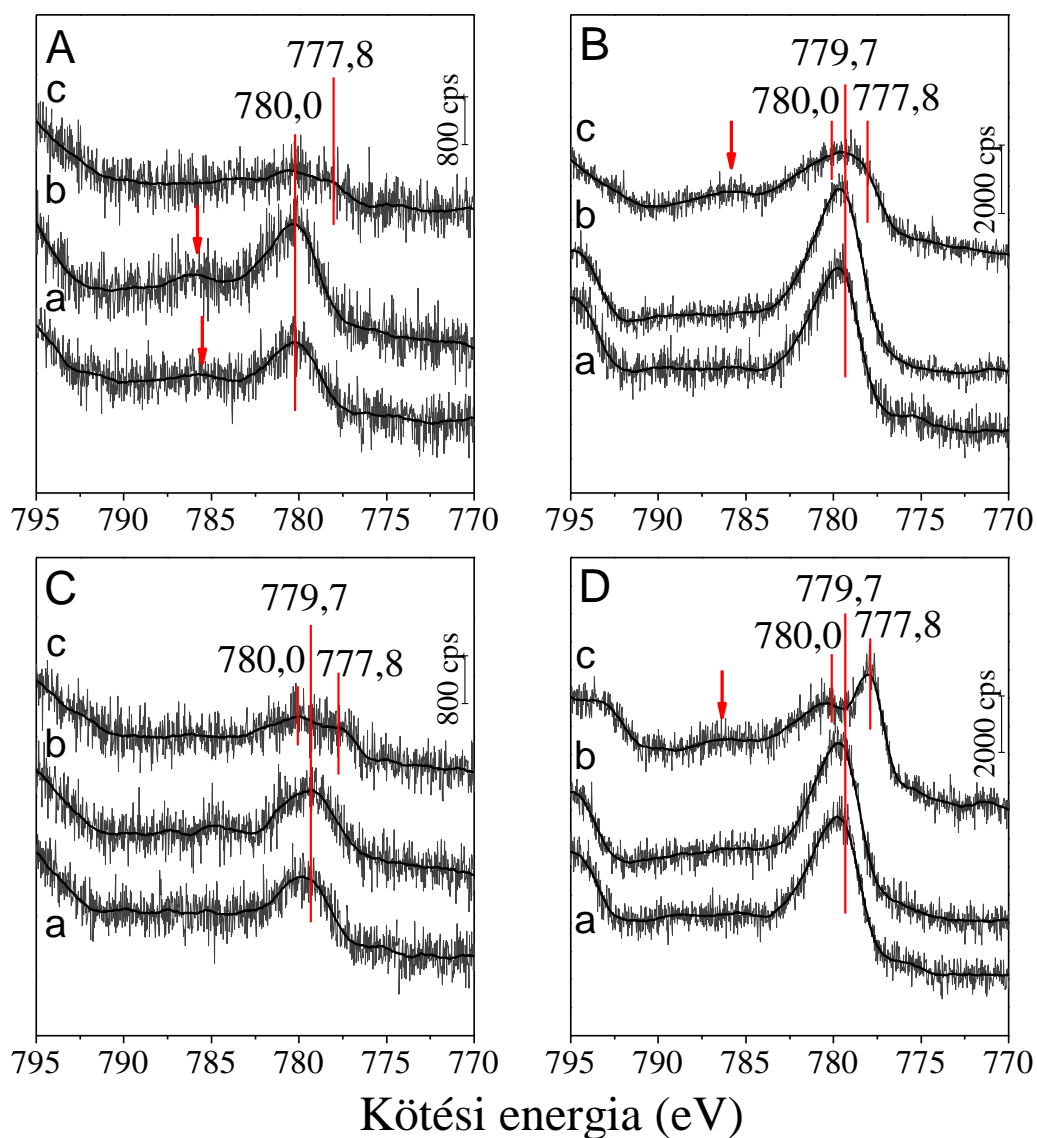
A kalcinálás hatására a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ből Co-oxidok keletkeztek. A 2% Co/CeO<sub>2</sub> minta esetében a kis intenzitás bizonytalanná teszi a Co 2p spektrum értékelését, de a csúcspozíció (780,0 eV) és a szatellit jelenléte CoO-ra utal (4. ábra). A 2p komponensek közti távolság ez esetben nem volt a segítségünkre, mivel ilyen kis Co koncentrációnál a Ce LMM Auger csúcsai teljesen átfednek az 1/2 momentumú komponenssel.

**3. táblázat** XPS-sel meghatározott mennyiségi összetételek mól%-ban.

Minták	Fém/(CeO <sub>2</sub> +fém)		Co/Rh		Co <sup>0</sup> /Co <sub>összes</sub>
	oxidált	redukált	oxidált	redukált	redukált
2% Co/CeO <sub>2</sub>	5,3	3,3	-	-	25,8
5,6 mól% Co					
10% Co/CeO <sub>2</sub>	14,4	14,0	-	-	33,1
28 mól% Co					
0,1% Rh/CeO <sub>2</sub>	0,9	0,5	-	-	-
0,17 mól% Rh					
1% Rh/CeO <sub>2</sub>	3,7	2,2	-	-	-
1,7 mól% Rh					
5% Rh/CeO <sub>2</sub>	36,4	23,2	-	-	-
8,5 mól% Rh					
0,1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	3,0 (Rh)	2,0 (Rh)	2,5	2,5	29,1
Co/Rh mólarány = 35	7,2 (Co)	5,4 (Co)			
0,1% Rh+10% Co/CeO <sub>2</sub>	7,3 (Rh)	3,8 (Rh)	2,6	3,9	53,1
Co/Rh mólarány = 175	17,1 (Co)	13,4 (Co)			
1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	3,3 (Rh)	2,8 (Rh)	1,2	2,2	22,9
Co/Rh mólarány = 3,5	8,3 (Co)	7,1 (Co)			

Az oxidáció alatt nem történt változás. A redukció után jelentős intenzitáscsökkenés mellett a jel elnyúlását tapasztaltuk a kisebb kötési energiák felé. 10%-os Co tartalomnál Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ra jellemző, szatellit nélküli jeleket detektáltunk 779,7 eV-nál. A jelentősen nagyobb intenzitásnak köszönhetően megállapíthattuk, hogy a spin-pálya felhasadás értéke 15,2 eV, a Co<sup>3+</sup> komplexeknek megfelelően. A redukciót követően megjelent egy váll a fém Co-nak megfelelő kötési energiánál (777,8 eV). A csúcs a nagyobb értékek felé is kiszélesedett, és megjelent a „shake-up” szatellit, melyek a Co<sup>2+</sup> jelenlétét igazolják.

Ez a jelenség összhangban van a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  két lépésben történő redukciójával, és azzal a megfigyeléssel, hogy a teljes redukcióhoz magasabb hőmérséklet szükséges (5.1. fejezet).



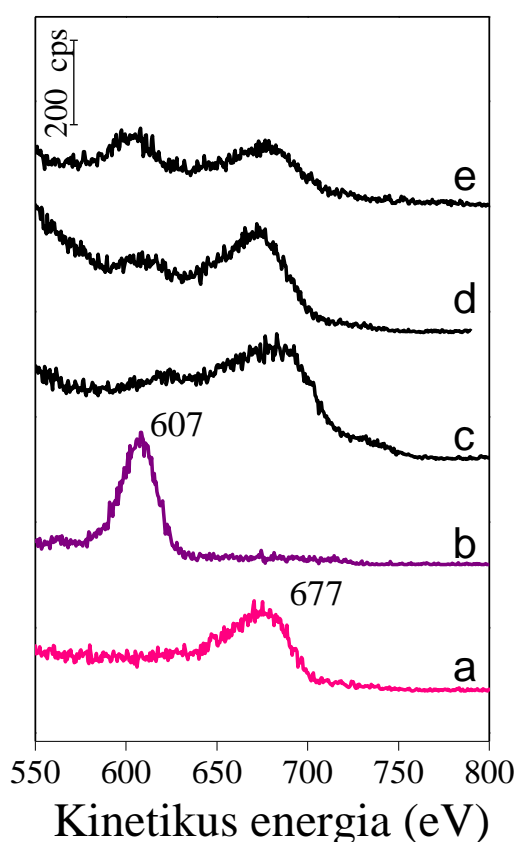
**4. ábra** Co  $2p_{3/2}$  spektrumok 2% Co/CeO<sub>2</sub> (A), 10% Co/CeO<sub>2</sub> (B), 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) és 0,1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> (D) minták esetében előállítás után (a), oxidáció után (b) és redukció után (c). A nyilak a “shake-up” szatelliteket jelölik.

Rh hozzáadása után a kalcinált 2% Co/CeO<sub>2</sub> minta Co 2p spektruma is inkább Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jelleget mutatott, ami utalhat a fém-oxid és a hordozó közötti kölcsönhatás gyengülésére. Nem tisztázott a mechanizmus, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozós Co katalizátoroknál is megfigyelték, hogy Ru és Pt jelenlétében gátolt a nehezen redukálható CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> képződése.<sup>103,104</sup> Cascales és munkatársa 1984-ben bemutatta, hogy Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

keverékének levegőben való hőkezelésével előállítható  $\text{Co}_2\text{RhO}_4$  spinell.<sup>105</sup> Esetünkben egy hasonló keverénoxid kialakulása magyarázhatja a  $\text{Co}^{3+}$  stabilitását, de az is előfordulhat, hogy a Rh a jelenlétével, szterikusan gátolja a Co és a hordozó kölcsönhatását.

Mindegyik Co tartalmú mintánál megfigyelhető, hogy akár már 0,1% Rh jelenlétében kedvezményezetté válik a Co redukciója az 5.1. részben bemutatott TPR eredményekkel összhangban, habár a minták még mindig jelentős mennyiségű Co-oxidot tartalmaztak redukció után (3. táblázat). Ezt a redukciót elősegítő hatást a „H-spill over” jelenséggel, tehát a Rh-on keletkező atomos, reaktív hidrogén Co-ra vándorlásával magyarázhatjuk.<sup>106</sup> A 4. ábrán az is látható, hogy Rh jelenlétében az oxidációt és redukciót követően is valamivel nagyobb az XPS jel intenzitása, mint az egyfémes esetekben. Ez nagyobb Rh tartalomnál még nyilvánvalóbb volt (nem bemutatott).

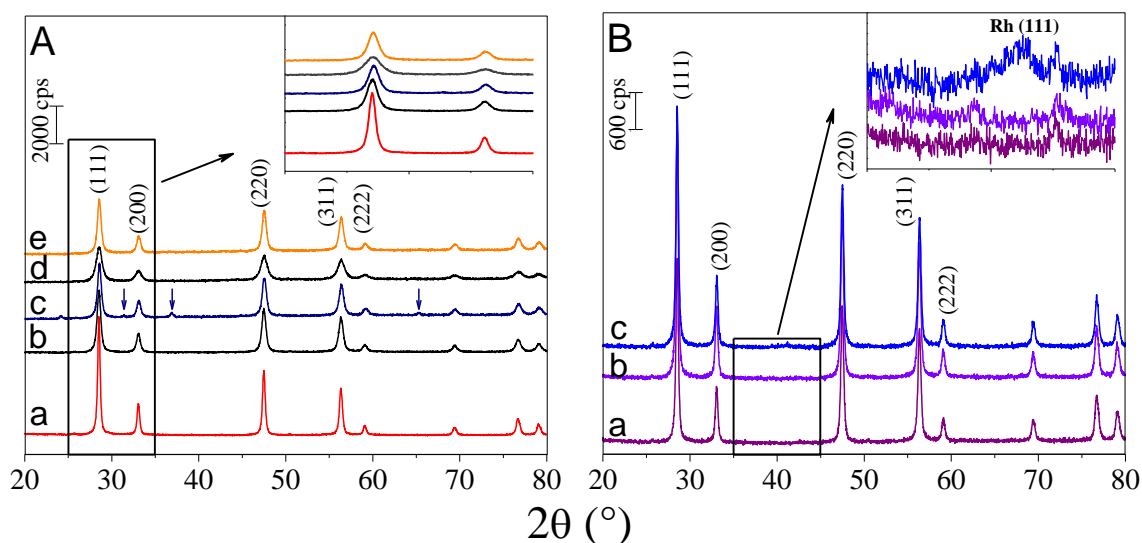
Az XPS intenzitáscsökkenéssel összhangban a LEIS mérések igazolták, hogy redukció után a felső atomrétegben nem volt kimutatható Co még magas fémtartalomnál sem (5. ábra). Egy órás  $\text{Ar}^+$  bombázás (2000 V) hatására azonban megjelent a Co jel



**5. ábra** 10% Co/CeO<sub>2</sub> és referenciaminták LEIS spektrumai. CeO<sub>2</sub> (a), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b), 10% Co/CeO<sub>2</sub> redukció után (c), 1 h  $\text{Ar}^+$  bombázás után (d) és 5 h  $\text{Ar}^+$  bombázás után (e).

(607 eV), mely az 5 órás ionmaratás alatt tovább nőtt. 677 eV-nál a Ce-nak megfelelő csúcsot láthatjuk. A LEIS eredmények alapján tehát a hordozó általi enkapszulációra (dekorációs effektusra) következtethetünk, azaz a redukált hordozó a fém felületére kúszik és beburkolja azt.

A CeO<sub>2</sub> hordozós katalizátorok morfológiai vizsgálatát nehezíti, hogy TEM-mel a kis kontraszt miatt nehezen láthatóak a fémrészecskék.<sup>107</sup> A vizsgált mintákon XRD-vel is csak 10% Co tartalomnál találtunk Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nek megfelelő reflexiókat oxidáció után (31,5° - (220), 36,9° - (311) és 65,2° -(400) szögeknél, a zárójelben a megfelelő Miller indexek,<sup>108</sup> (6. A ábra). A redukción követően viszont ezen is csak a köbös CeO<sub>2</sub>-ra jellemző csúcsokat kaptuk: 28,5° - (111), 33,0° - (200), 47,5° - (220), 56,3° - (311) és 59,1°-nál a (222) síkoknak megfelelően.<sup>109</sup> Bayram és munkatársai azt találták, hogy hasonló redukción körülmények között 10% Co/CeO<sub>2</sub> mintán a fém Co kis intenzitású jelet adott 44°-nál,<sup>110</sup> mi azonban ezt nem tapasztaltuk.



**6. ábra** Röntgendiffraktogramok a redukción követően. Különböző Co tartalmú minták (A): CeO<sub>2</sub> (a), 2% Co/CeO<sub>2</sub> (b), 10% Co/CeO<sub>2</sub> oxidáció után (c), 10% Co/CeO<sub>2</sub> (d) és 1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> (e). A B ábra különböző Rh tartalmú minták mérési eredményeit szemlélteti: 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> (a), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (b) és 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (c).

A CeO<sub>2</sub> diffrakciós csúcsain jelentős szélesedés figyelhető meg Co hozzáadása után. A Scherrer egyenletből az (111) sík jele alapján kiszámított átlagos CeO<sub>2</sub> kristallit méreteket a 4. táblázat szemlélteti. Jól látható a jelentős, Co tartalomtól függő csökkenés; míg a fémmentes CeO<sub>2</sub>-on 27,6 nm, addig 2% Co hozzáadása után 17,1 nm, 10% Co-nál pedig 10,7 nm. Ez a megfigyelés és a Co részecskék hiánya (TEM, XRD)

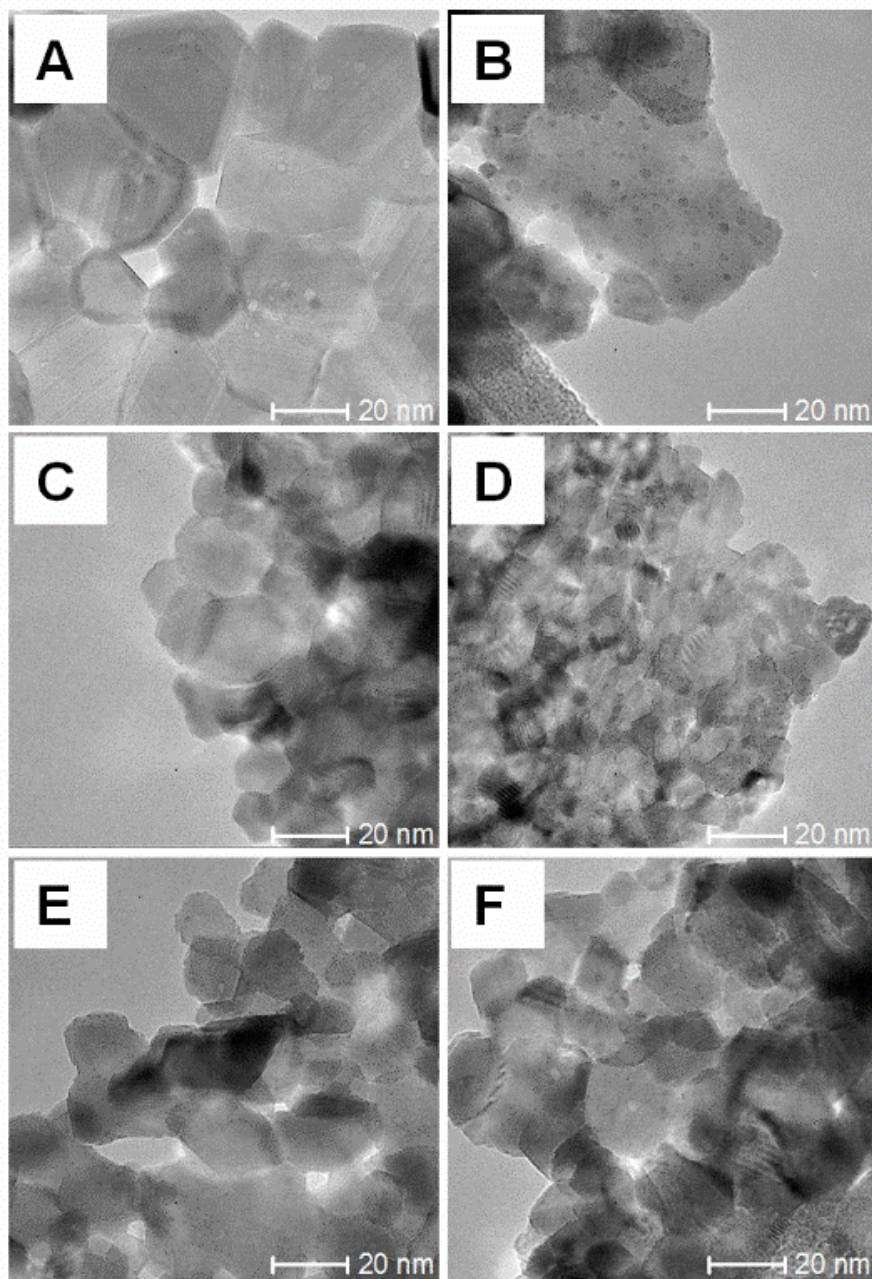
azt bizonyítják, hogy a Co ahelyett, hogy Co krisztallitokba rendeződött volna, beoldódott a hordozóba, széttörölve annak kristályait, melyet a 7. ábrán bemutatott TEM felvételek is jól szemléltetnek.

**4. táblázat** A CeO<sub>2</sub> átlagos krisztallitméretei a Scherrer egyenlet alapján.

<b>Minták</b>	<b>CeO<sub>2</sub> krisztallit méret (nm)</b>
CeO <sub>2</sub>	27,6
2% Co/CeO <sub>2</sub>	17,1
10% Co/CeO <sub>2</sub>	10,7
0,1% Rh/CeO <sub>2</sub>	27,6
1% Rh/CeO <sub>2</sub>	26,7
5% Rh/CeO <sub>2</sub>	26,5
0,1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	17,0
0,1% Rh+10% Co/CeO <sub>2</sub>	11,1
1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	24,1

A 6. B ábrán látható, hogy a Rh(111) felület csak nagy, 5% Rh tartalomnál adott jelet, tehát a Rh-ra nem jellemző ebben az állapotban a szabályos, kristályos forma. A röntgendiffraktogramok és a 4. táblázat adatai igazolják, hogy a Rh minimális CeO<sub>2</sub> töredezését okozott, 5% fémtartalomnál csupán 1,1 nm csökkenést tapasztaltunk. Fontos kiemelnünk, hogy a kétfémes minták esetében a Co beoldódása gátolt, 2% Co-nál a 17,1 nm-es érték helyett 24,1 nm-t kaptunk 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> esetében. Ez a gátló hatás magyarázza a 4. ábrával kapcsolatos megfigyeléseket, miszerint Rh jelenlétében kisebb a Co 2p jel intenzitás csökkenése redukció után.





**7. ábra** Redukció utáni TEM felvételek.  $\text{CeO}_2$  (A), 1% Rh/ $\text{CeO}_2$  (B), 2% Co/ $\text{CeO}_2$  (C), 10% Co/ $\text{CeO}_2$  (D), 1% Rh+2% Co/ $\text{CeO}_2$  (E) és 1% Rh+10% Co/ $\text{CeO}_2$ . Jól látható a  $\text{CeO}_2$  kristallitméret csökkenése Co jelenlétében.

A Co beoldódását Vári és munkatársai is bizonyították nemrég Co/ $\text{CeO}_2(111)$  modell rendszerben.<sup>111</sup> Esetükben a kölcsönhatás erőssége függött a felpárologatott fém mennyiségétől: 0,2 ML vastagságú rétegben  $\text{Co}^{2+}$  volt a  $\text{CeO}_2$  felületén, és hőmérséklet emelés hatására gyorsan csökkent a Co-nak megfelelő LEIS jel intenzitása, XPS-sel viszont 800 K-en is látható volt. A Co tartalom növelésével egyre nagyobb arányban

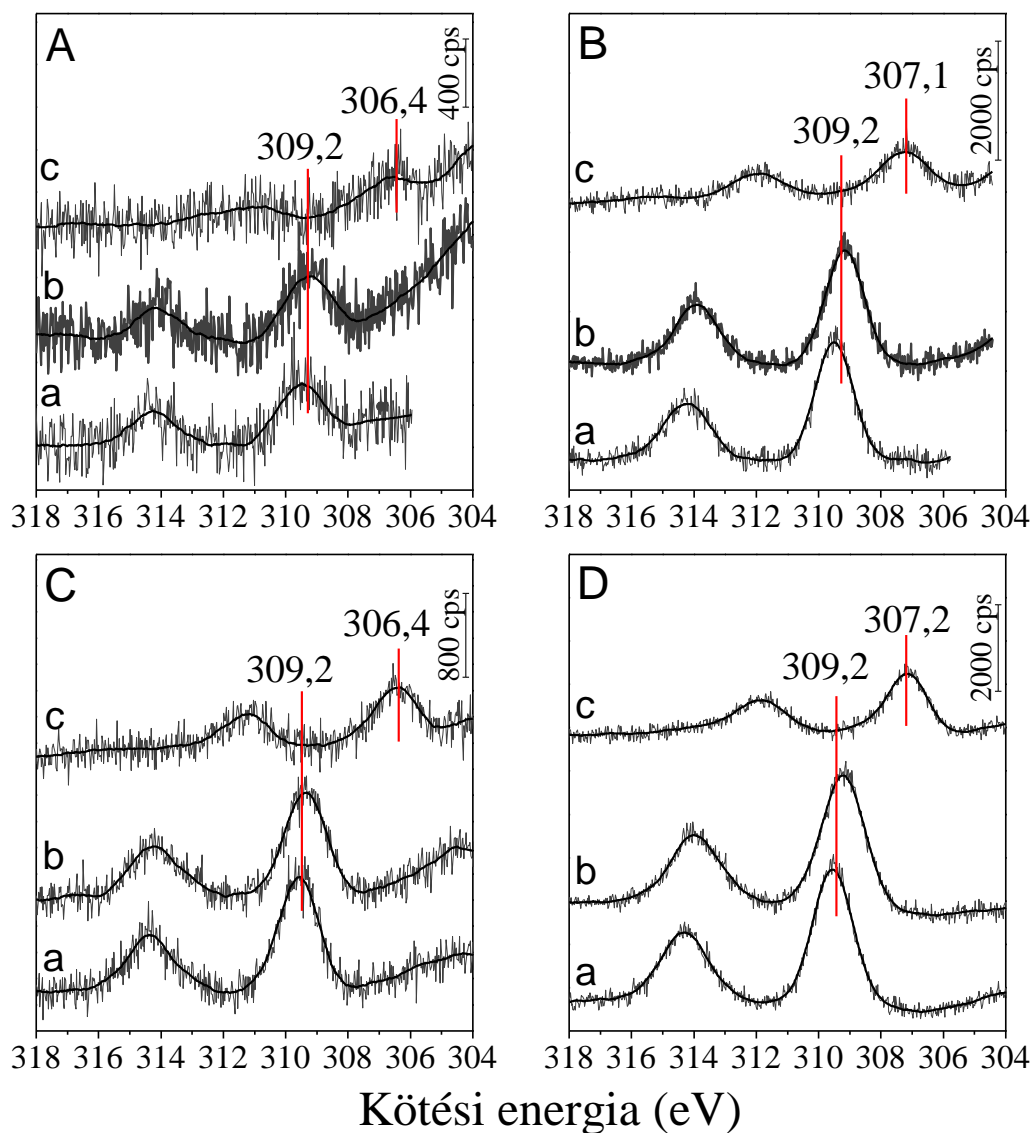
detektáltak fémeket, ám magas hőmérsékleten oxidáció és beoldódás következett be. Ezt összevetve a saját eredményeinkkel megállapíthatjuk, hogy a  $\text{Co}^{2+}$  hajlamos a beoldódásra magas hőmérsékleten, a Rh ezt akadályozó hatása pedig azzal van összefüggésben, hogy elősegíti a Co redukcióját.

Az előállítás és az előkezelő lépések után felvett reprezentatív Rh 3d spektrumok a 8. ábrán láthatóak. Valamennyi mintán az impregnálást és az oxidációt követően a szimmetrikus Rh  $3d_{5/2}$  komponens jó közelítéssel 309,2 eV kötési energiánál helyezkedett el,  $3/2$  momentumú párja pedig 314,0 eV-nál, utalva a  $\text{Rh}^{3+}$  vegyületek jelenlétére. Az előállítás során  $\text{RhCl}_3$ -ot feltételezhetünk a felületen, azonban az oxidáció utáni nagyon hasonló kötési energia meglepő. A minta ekkor csökkent, de még mindig jelentős mennyiségű Cl-t tartalmazott, ezért úgy gondoljuk, hogy oxikloridok-hidroxikloridok keletkeztek, akár már az impregnálás alatt is.<sup>112,113</sup>

Nem zárható ki azonban az sem, hogy a Cl egy része a hordozóra vándorol, és itt  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -oxiklorid képződik.<sup>114</sup> A Cl jelenléte nem zavarja a későbbi folyamatokat, hiszen a redukció alatt eltávozik (3. ábra). Ennek bizonyítéka, hogy az 5.4.3. fejezetben tárgyalt alacsony hőmérsékletű redukciót követő szinterelődés utáni oxidációval más kötési energiájú  $\text{Rh}^{3+}$  vegyület keletkezett (308,8 eV), ez lehet a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -nak megfelelő érték az általunk vizsgált Rh/ $\text{CeO}_2$  rendszerekben.<sup>115</sup> Megfigyelhető, hogy Co jelenlétében jelentősen nagyobb a Rh 3d jelintenzitás, mint az egyfémes Rh/ $\text{CeO}_2$  mintákon.

A magas hőmérsékletű redukció 0,1% Rh tartalomnál 306,4 eV-os kötési energia értéket és a fémre jellemző aszimmetrikus jelalakot eredményezett, mely csaknem 0,6 eV-tal kisebb, mint ami a tömbfázisú fém Rh-ra jellemző. A negatív eltolódásnak lehetnek geometriai okai. Az Au-nyal kapcsolatban igazolták, hogy a gömbszerű részecskék kisebb kötési energiával bírnak, mivel a felületen a kisebb koordinációs szám miatt a fotoionizáció előtt a pályák átlapolása gyengül (az „initial state” avagy a kezdeti állapot hatásnak egy megnyilvánulási formája).<sup>116</sup> Esetünkben a Rh olyan jól volt szétoszlatva a felületen, hogy az 1% Rh tartalom vizsgálata is nehézkes volt TEM-mel, a 0,1%-ot tartalmazó mintáé lehetetlen, tehát ezt nem tudtuk tanulmányozni (7. ábra). A Rh-Rh-oxid határfelületen is regisztráltak már a fémeshöz képest kisebb kötési energiájú csúcsokat.<sup>117</sup> Mivel csak egyféle Rh-hoz tartozó jelet detektáltunk, ez a megoldás sem tűnik reálisnak. Sevcikova és munkatársai a Ce-Rh közötti elektrontranszfer eredményeként szintén tapasztaltak negatív eltolódást redukált  $\text{CeO}_2$ -on, ez a hatás léphetett fel a mi mintánknál is kis Rh koncentrációnál.<sup>118</sup>



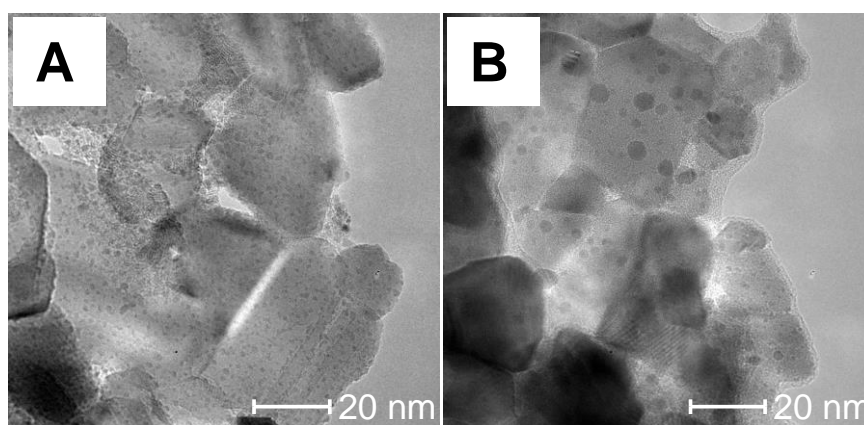


**8. ábra** Rh 3d spektrumok az előállítás és az előkezelő lépések után. 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> (A), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (B), 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) és 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (D) előállítás után (a), oxidáció után (b) és redukció után (c).

Az 1% Rh tartalmú katalizátorok esetében a tömbtől kissé magasabb, 307,1 és 307,2 eV-os értékeket kaptunk. A néhány tized eV-os pozitív eltolódás a nanorészecskék rosszabb relaxációs képessége miatt jön létre, melyet a kisebb kollektív elektronfelhő okoz („final state effect” – a relaxációs folyamatok hatása a végállapotban).<sup>119</sup> A nagyobb kötési energia utalhat még gyenge Rh-O-Ce kötések jelenlétére (5.4.3. fejezet).

A Rh 3d jel intenzitáscsökkenése is jól látható volt redukció után (8. ábra). A CeO<sub>2</sub> hordozós minták esetében ismert a hordozó általi dekorációs effektus,<sup>120</sup> azonban Rh/CeO<sub>2</sub> esetében ezt csak 773-K-nél magasabb redukciós hőmérséklet alkalmazásakor

tapasztalták.<sup>121,122</sup> A 6. ábrán látható, hogy a Rh nem okozott változást a  $\text{CeO}_2$  röntgendiffraktogrammain, tehát a  $\text{Rh}^{3+}$  ionok beépülésének lehetőségétől eltekinthetünk. EDS vizsgálataink igazolták, hogy a Rh mennyisége nem változott az oxidáció utáni állapothoz képest. A probléma megoldását jól szemlélteti a 9. ábra. Míg az 5% Rh-ot tartalmazó mintán erősen diszpergált, nm körüli ( $1,3 \pm 0,1$  nm) átmérőjű fémrészecskéket találtunk TEM-mel, addig redukció után jelentősen megnőtt a részecskék mérete ( $4,7 \pm 2$  nm). A nemesfémek szinterelődése (hőkezelés hatására bekövetkező agglomerizáció, összetapadás) magas hőmérsékleten közismert jelenség,<sup>123</sup> az 5.4.2. részben egy külön kísérletben foglalkozunk ezzel.

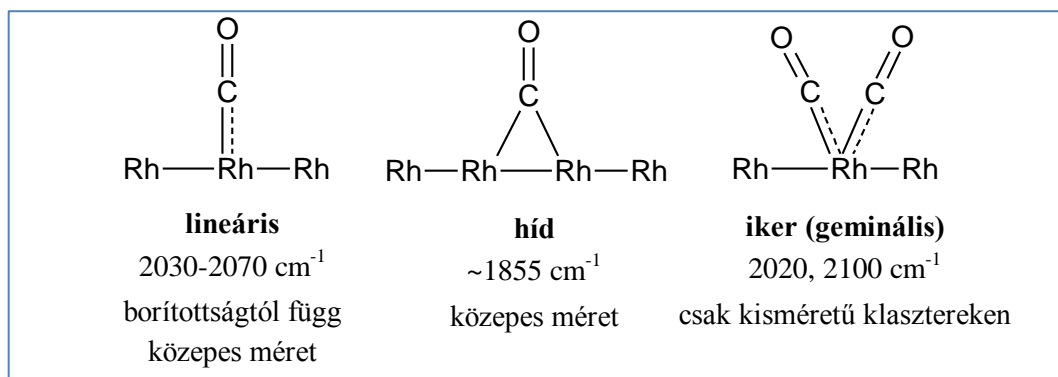


**9. ábra** 5% Rh/ $\text{CeO}_2$  TEM felvételei oxidáció (A) és redukció (B) után.

Habár a mintáinkon a fémek nehezen tanulmányozhatóak TEM-mel, a részecskeméretekről a CO adszorpciós mérések hasznos információkkal szolgáltak. A módszer alapja az a megfigyelés, hogy a Rh-on adszorbeált CO legalább háromféle CO nyújtási frekvenciát mutathat a részecskemérettől függően, ezeket a 10. ábrán mutatom be.<sup>124,125</sup>

A 11. ábrán bemutatott DRIFT spektrumok alapján levonható fontos tanulság, hogy a CO 773 K-en történő redukció után is jól adszorbeálódik a Rh-on, azaz az enkapszuláció valóban nem jellemző az így előkezelt mintákra. Nyomnyi mennyiségű (0,1%) Rh nagyon nagy diszperzitással rendelkezik a magas hőmérsékletű redukciót követően, hiszen csak az ikerszerkezetű CO adszorpciónak megfelelő sávokat detektáltuk 2082 és 2017  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Inert gázban való felfűtés alatt a két jel között megjelent a lineáris adszorpciós módhoz tartozó elnyelés 2050  $\text{cm}^{-1}$  körül 373 K-en, ami szinterelődésre utal. Magasabb hőmérsékleteken a CO deszorpciója és esetleges diszproporcionálódása

figyelhető meg.<sup>126</sup> A jelalakot ebben a fázisban nehéz értelmezni, mert a már publikált több órás kísérletek alapján a CO is befolyásolhatja a részecskeméretet, és a deszorpció sem azonos mértékben történik a különböző centrumokról; az ikerszerkezet stabilabb, mint a lineáris és a híd kötődési mód.<sup>127</sup>

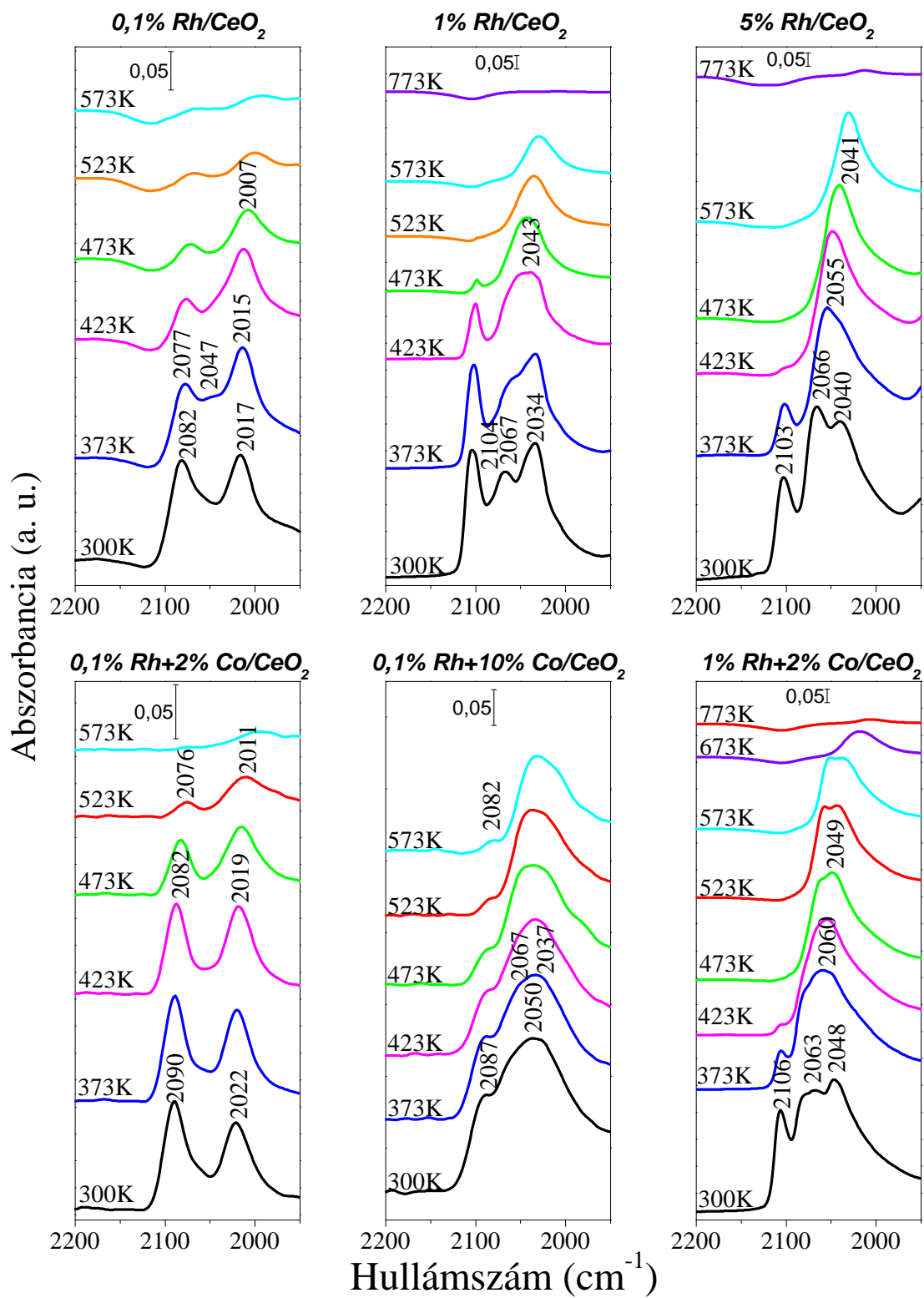


**10. ábra** CO adszorpciós módok Rh-on és a hozzájuk tartozó rezgési hullámszám.

A Rh mennyiségét növelve (1-5%) láthatjuk, hogy a redukció után a lineáris mód egyre kedvezményezettebbé válik, és a felfűtés alatt csökken az iker módhoz tartozó sáv intenzitása. Az 573 K-en is nagy intenzitású, széles, aszimmetrikus jel 2040 cm<sup>-1</sup> körül a deszorpció miatt megváltozott borítottság eredménye. Kevesebb CO jelenlétében nő az egy C≡O lazítópályára jutó Rh d elektronok száma, végeredményként gyengül a C-O kötés.

Fontos megállapításokat tehetünk a Co-nak a Rh részecskeméretre gyakorolt hatásával kapcsolatban. Az XP spektrumokon láttuk, hogy a Co redukciója az előkezelés után csak részleges. Bár található az irodalomban arra vonatkozó utalás, hogy a MgO hordozós Co<sup>2+</sup>-on adszorbeált CO 2160 cm<sup>-1</sup>-nél ad jelet,<sup>128</sup> ezt sem a kétfémes, sem az egyfémes mintáinkon nem tapasztaltuk a redukciót követően, ami a beoldódás eredménye lehet. A fém Co-hoz tartozó CO abszorpciós sávok a 2070-2016 és 1880-1906 cm<sup>-1</sup> körül várhatóak (lineáris és híd kötődés).

Az előkezelt 10% Co-ot tartalmazó mintán csak nagyon kis intenzitású jelet kaptunk 2037 cm<sup>-1</sup>-nél köszönhetően a kicsi felületi fém Co mennyiségnek és a gyenge adszorpciónak (nem bemutatott). Ezek után nem meglepő, hogy a 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> mintán nagyon hasonló CO sávokat kaptunk, mint a tiszta Rh-os esetben (11. ábra). A Co nem befolyásolja lényegesen a Rh-on történő adszorpciót, ami a kétfémes részecskék képződését kizárja.<sup>80</sup> Felfűtéskor azonban lényeges eltérést tapasztaltunk a Rh-(CO)<sub>x</sub>



**11. ábra** Különböző összetételű, magas hőmérsékleten redukált Rh-Co/CeO<sub>2</sub> minták DRIFT spektrumai CO adszorpció után, és az azt követő felfűtés alatt.

jelekben az egyfémese mintához képest, ugyanis itt nem alakult ki a lineáris forma. Még 473 K-en is közel azonos intenzitású csúcspárt kaptunk ugyanazoknál a hullám-számoknál, mint a redukció után. Mindez azt bizonyítja, hogy a Co jó hatásfokkal stabilizálja a Rh diszperz állapotát.

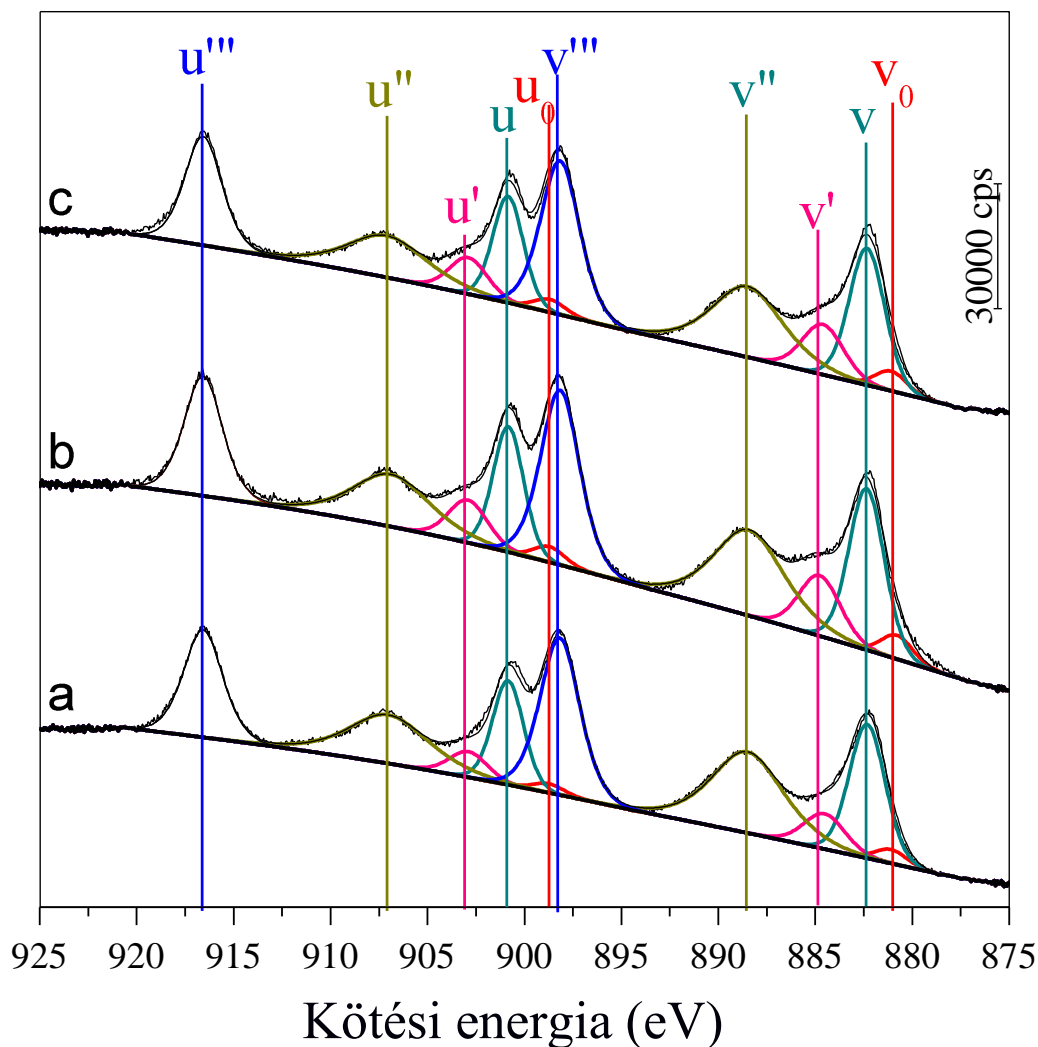
Nagyobb mennyiségű Co hozzáadásával (0,1% Rh+10% Co) a Rh-hoz kötődő ikerszerkezetű CO-nak megfelelő abszorpciók mellett egy széles elnyelési sáv jelent meg 2050 cm<sup>-1</sup> körüli maximummal. Feltehetően ez legalább két komponens szuperpozíciója (~2067 és 2037 cm<sup>-1</sup>), melyek a Rh-hoz és a Co-hoz lineárisan kötődő CO-nak felelnek meg. 1% Rh+2% Co-nál jól elkülöníthető ez a két sáv 2063 és 2048 cm<sup>-1</sup>-nél, ez utóbbihoz jelentősen hozzájárul a Rh<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub> szerkezet is.

A Co és a Rh hatását a CeO<sub>2</sub> részecskeméretére bemutattam a 6. és a 7. ábrán valamint a 4. táblázatban, azonban az XP spektrumokat is érdemes elemezni. Az oxidált CeO<sub>2</sub> felülete körülbelül 11%-nyi Ce<sup>3+</sup>-at tartalmazott, és ez az érték nem változott a redukció alatt (12. ábra, 5. táblázat). Rh vagy Co hozzáadása után 11 ± 2% volt a redukált Ce tartalom, nem volt kimutatható összefüggés a fém minősége vagy mennyisége és a redukáltság között. A redukciót követően azonban mindegyik esetben növekedett a Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+Ce<sup>4+</sup>) arány fém jelenlétében, átlagosan 2-7%-kal.

**5. táblázat** XPS-sel meghatározott Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+Ce<sup>4+</sup>) arányok.

Minták	Oxidáció után	Redukció után	Felfűtés után (773 K)
CeO <sub>2</sub>	11	11	9
2% Co/CeO <sub>2</sub>	9	10	10
10% Co/CeO <sub>2</sub>	9	14	10
0,1% Rh/CeO <sub>2</sub>	12	12	11
1% Rh/CeO <sub>2</sub>	10	15	12
5% Rh/CeO <sub>2</sub>	9	16	12
0,1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	10	14	11
0,1% Rh+10% Co/CeO <sub>2</sub>	9	17	11
1% Rh+2% Co/CeO <sub>2</sub>	10	15	10

A  $\text{Ce}^{3+}$  tartalom növelésében a Rh általában hatékonyabbnak bizonyult; a 12. ábra *b* és *c* spektrumain látható, hogy 1% Rh hozzáadása után a  $\text{CeO}_2$  kismértékben redukáltabb volt, mint 0,1% Rh+2% Co esetében. A különbség mindössze 1-2%, amely a bemutatott spektrumon a gyakorlott szakember számára ugyan látható, de a dekonvolúciós módszerünk megbízhatóságát igazolja, hogy ilyen finom változás számszerűen is kimutatható volt. Ugyanakkor ez felhívja a figyelmet a minták érzékenységére is. A  $\text{CeO}_2$  redukciója fém hozzáadása után ismert jelenség, melynek oka a lehet a fémek aktív szerepe az oxigén eltávolításában (5.4.3. fejezet). Xu és Overbury feltételezték, hogy a Rh- $\text{CeO}_2$  határfelületen lévő oxigén ionok aktívan részt vesznek a redukcióban: a  $\text{H}_2$  kezelés alatt keletkező Rh–OH csoportok egyaránt elősegítik a hidrogén vándorlását a hordozóra és az oxigén eltávolítását.<sup>129</sup>



**12. ábra** Ce 3d spektrumok a magas hőmérsékletű redukciót követően  $\text{CeO}_2$  (a), 1% Rh/ $\text{CeO}_2$  (b) és a 0,1% Rh+2% Co/ $\text{CeO}_2$  esetében.

Ce<sup>0</sup>-ra utaló jeleket nem tudtunk kimutatni, ami annak a bizonyítéka, hogy nem képződtek Rh-Ce intermetallikus vegyületek.<sup>130</sup> A Ce<sup>3+</sup> centrumok száma az össz-fém tartalommal növekedett. A legmagasabb értékeket 5% Rh-ra és 0,1% Rh+10% Co-ra kaptuk, melyek 16% és 17%-os Ce<sup>3+</sup> tartalmat eredményeztek a redukált mintákban.

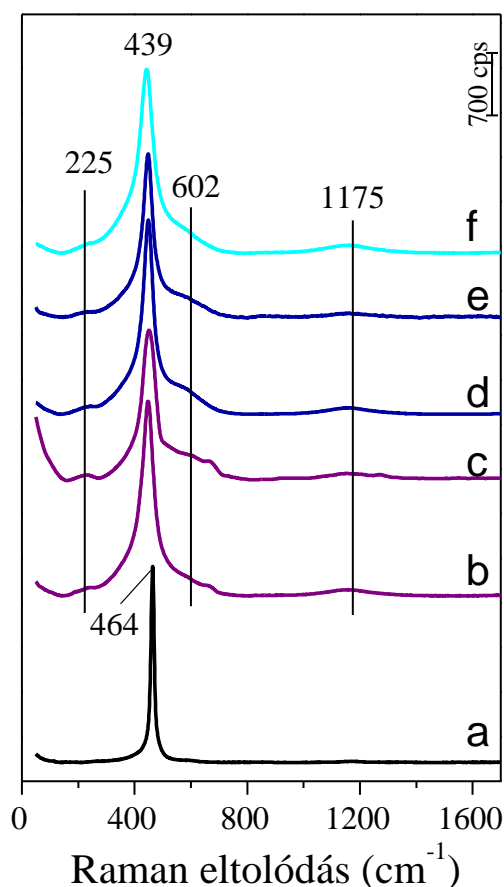
Az O 1s spektrumokon mindig látható egy nagy intenzitású csúcs 529.3 eV-nál, mely a CeO<sub>2</sub>-nak felel meg (nem bemutatott). A nagyobb kötési energiáknál található mellékkomponensek (531,2-532,2) egyaránt utalhatnak –OH csoportok vagy a hibahelyek környékén található oxigén ionok jelenlétére.<sup>131,132</sup> Mivel nem látható egyértelmű irányvonal ezek intenzitása és a redukáltság között, megállapítottuk, hogy a Ce 3d spektrumok az összetettségük ellenére is jobb indikátorai az oxigénhiányos helyek jelenlétének, mint az egyszerűbbnek tűnő O 1s jelek.

XPS-sel kimutattuk tehát, hogy a CeO<sub>2</sub> Ce<sup>3+</sup> tartalmú hibahelyekkel rendelkezik a mérés körülményei között, melyek száma a fémek hozzáadásával növelhető. A Raman spektrumok is alátámasztották ezt az állítást (13. ábra).

A 13. ábra alján bemutatott CeO<sub>2</sub> Raman spektrumon egy kis félértékszélességű, intenzív csúcsot detektáltunk 464 cm<sup>-1</sup>-nél, mely a köbös Ce-O<sub>8</sub> klaszterek szimmetrikus O rezgési módusának tulajdonítható (háromszorosán degenerált F<sub>2g</sub> mód).<sup>133</sup> Amennyiben Rh-ot, Co-ot vagy mindkettőt adtunk hozzá, és redukáltuk magas vagy alacsony hőmérsékleten (ez utóbbi értékét az 5.4.1. részben bemutatott kísérletek alapján állapítottuk meg) akkor az előbb említett csúcs jelentősen kiszélesedett és eltolódott 439 cm<sup>-1</sup> értékig. Ezen kívül vállak jelentek meg 225 és 602 cm<sup>-1</sup>-nél, és egy további jel 1175 cm<sup>-1</sup>-nél. Valamennyi jelenség a CeO<sub>2</sub>-ben kialakuló hibahelyekre utal, a felsorolt vállak és csúcs rendre a 2TA (másodrendű transzverzális akusztikai ág), a defekt indukált vagy D módnak, és a 2LO módnak felelnek meg (másodrendű longitudinális optikai ág).<sup>133</sup>

Hibahelyek létrejöhetnek a részecskeméret csökkenésével, ionok inkorporációjával és oxigénhiányos helyek kialakulásával is. Az inkorporációt elvethetjük, mivel fém jelenlétében növekszik a Ce<sup>3+</sup> tartalom az XPS szerint, a beépülés pedig éppen ezek számát csökkenti. A részecskeméret változás azért nem jó magyarázat, mert a Co esetében ez sokkal jelentősebb, mint a Rh-nál, az itt bemutatott spektrumok azonban nagyon hasonlóak mindkét esetben. A Raman spektrumokat tehát a fémek által okozott oxigénvakanciák kialakulásával értelmezhetjük. Mivel a fém mintákon kapott eredmények között nehéz különbséget tenni, kijelenthetjük, hogy a Raman

spektroszkópia nem alkalmas néhány százaléknyi hibahely-koncentráció különbség kimutatására, azonban láthatjuk, hogy a Rh és a Co azonos minőségű hibahelyeket hoz létre, már alacsony hőmérsékletű redukció után is.



**13. ábra** A redukált minták Raman spektrumai. CeO<sub>2</sub> (a), 2% Co/CeO<sub>2</sub> 423 K-en (b) és 773-en (c), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> 423 K-en (d) és 773 K-en (e), 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> 423 K-en történő redukció után (f).

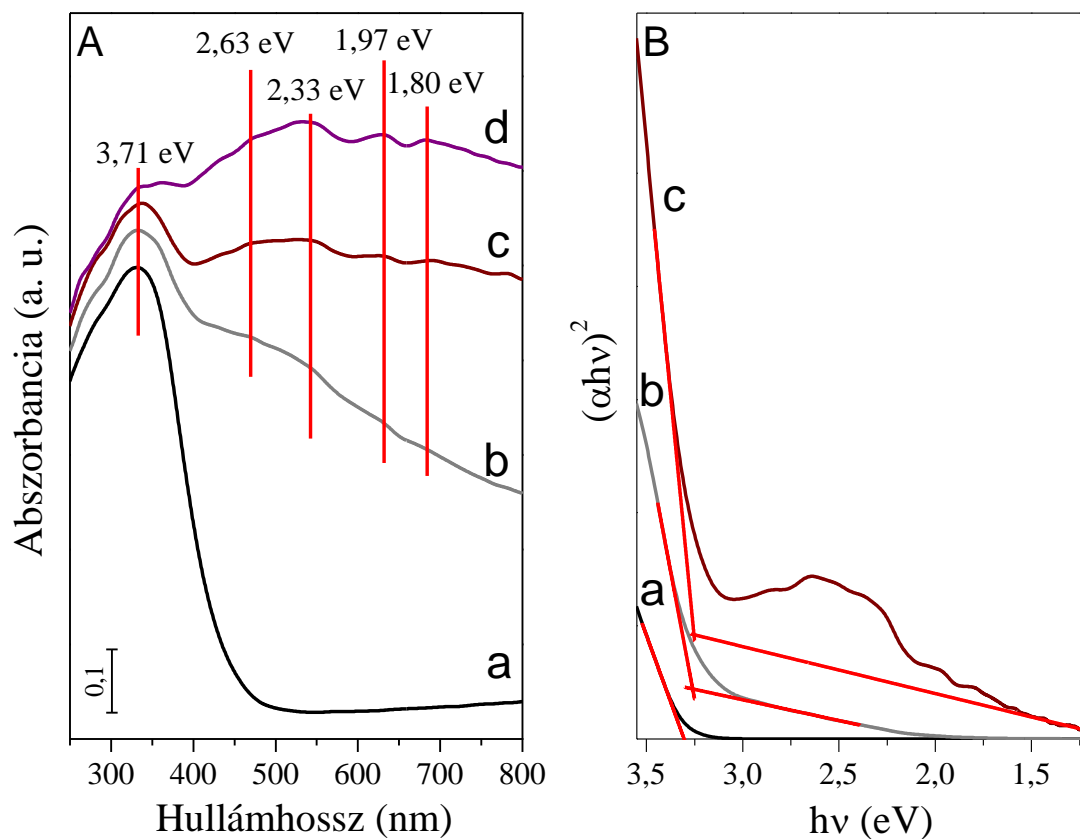
A 14. ábrán bemutatott UV-vis spektrumokon megjelenő effektusokat szintén a CeO<sub>2</sub> hibahelyeivel magyaráztuk. A bal oldali ábra *a* görbéjén látható, hogy a fémmentes CeO<sub>2</sub> intenzív elnyeléssel rendelkezik 3,71 eV-nál. Ez valamennyi mintánál megfigyelhető, azonban Co, Rh vagy akár mindkettő hozzáadásával a nagyobb hullámhosszakon további jelentős abszorpciók jelentkezték.

Ehhez hozzájárulhatnak a fémek által okozott elnyelések és a CeO<sub>2</sub>-ban megjelenő új energiaszintek is. Az 550-600 nm-es tartományban a Co-nak lehet hatása: nemrégiben TiO<sub>2</sub> nanorúdhoz kötött Co<sup>2+</sup> esetében mutattak ki adszorpciós maximumot 580 nm-nél.<sup>134</sup> A Rh plazmongerjesztésével kapcsolatos jelenséget itt kevésbé tartjuk



valószínűnek, mivel ez a vizsgált mintáinknál nagyobb méretű részecskékre jellemző.<sup>135</sup> A fémmennyiség növelésével az abszorbanciák növekednek, de valamennyi mintánál láthatóak helyi maximumok ugyanazoknál az energiáknál. Ez alapján úgy gondoljuk, hogy a megjelent új elnyelések elsősorban a CeO<sub>2</sub>-ben létrejövő hibahelyeknek tulajdoníthatóak.

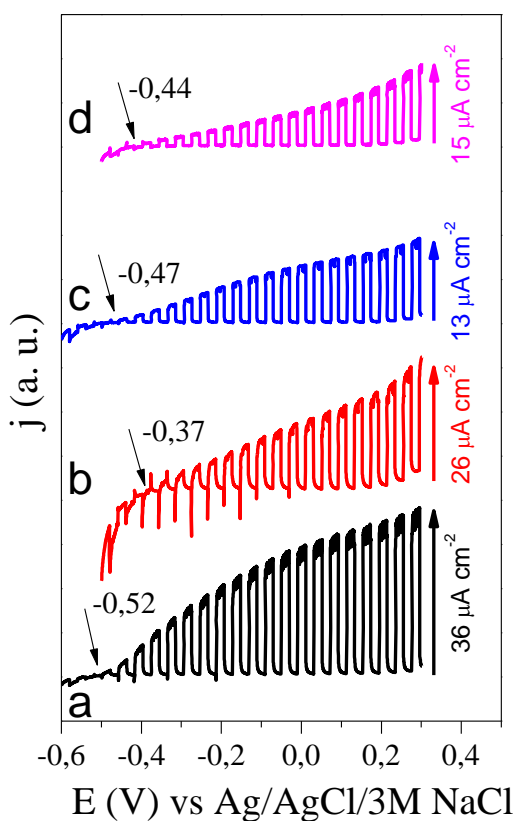
Jogosan vetődik fel a kérdés, hogy a keletkezett Ce<sup>3+</sup> centrumok okoznak-e változást a tiltott sáv szélességében. A 14. B ábrán mutatom be ennek a meghatározását. A minták direkt átmenetet mutattak. A megfelelő Tauc diagramot alkalmazva<sup>136</sup> a tiltott sáv szélessége 3,27 eV körülnek adódott a CeO<sub>2</sub>, 1% Rh/CeO<sub>2</sub> és a 2% Co/CeO<sub>2</sub> esetében is, míg a kétfémes minta jellemzése nem volt kivitelezhető a jelentős kisenergiájú elnyelés miatt.



**14. ábra** Diffúz reflexiós UV-vis spektrumok (A) CeO<sub>2</sub> (a), 423 K-en redukált 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (b), 773 K-en redukált 2% Co/CeO<sub>2</sub> (c) és 773 K-en redukált 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (d) esetében, valamint az ezekhez tartozó Tauc diagram (B).

Bár a tiltott sáv szélességben történő változást nem sikerült kimutatnunk, érdekes következtetéseket vonhatunk le a 15. ábrán bemutatott fotovoltammetriás eredmények alapján.

Látható, hogy mindegyik mintán anódos áram folyt megvilágítás hatására, tehát n típusú félvezetőkkel van dolgunk. A fotoáram megindulásához szükséges küszöbenergia segítségével megadható a Fermi szint értéke, és így az is, hogy hol helyezkedik el a vezetési sáv széle.<sup>137</sup> A CeO<sub>2</sub>-hoz képest 150, 50 és 80 mV-tal csökkent a küszöbenergia Rh, Co és Rh+Co hozzáadásával, mely igazolja a Fermi szint kiegyenlítődést, és a fém-hordozó közötti elektromos kontaktus létezését.<sup>138</sup> Ez a hatás a Rh esetében volt a legjelentősebb.



**15. ábra** Fotovoltammetriás görbék CeO<sub>2</sub> (a), 423 K-en redukált 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (b), 773 K-en redukált 2% Co/CeO<sub>2</sub> (c) és 773 K-en redukált 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (d) esetében 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oldatban 2 mV·s<sup>-1</sup> lépésközzel.

A voltammogramok másik tanulsága, hogy az áramsűrűség nagysága csökkent fém jelenlétében, különösen a Co/CeO<sub>2</sub> mintánál, míg a kétfémes katalizátornál a Co hatását

némiképp ellensúlyozta a Rh. Az áramsűrűség csökkenése arra utal, hogy a fémek jelenlétében az elektron-lyuk párok élettartalma csökken.<sup>139</sup>

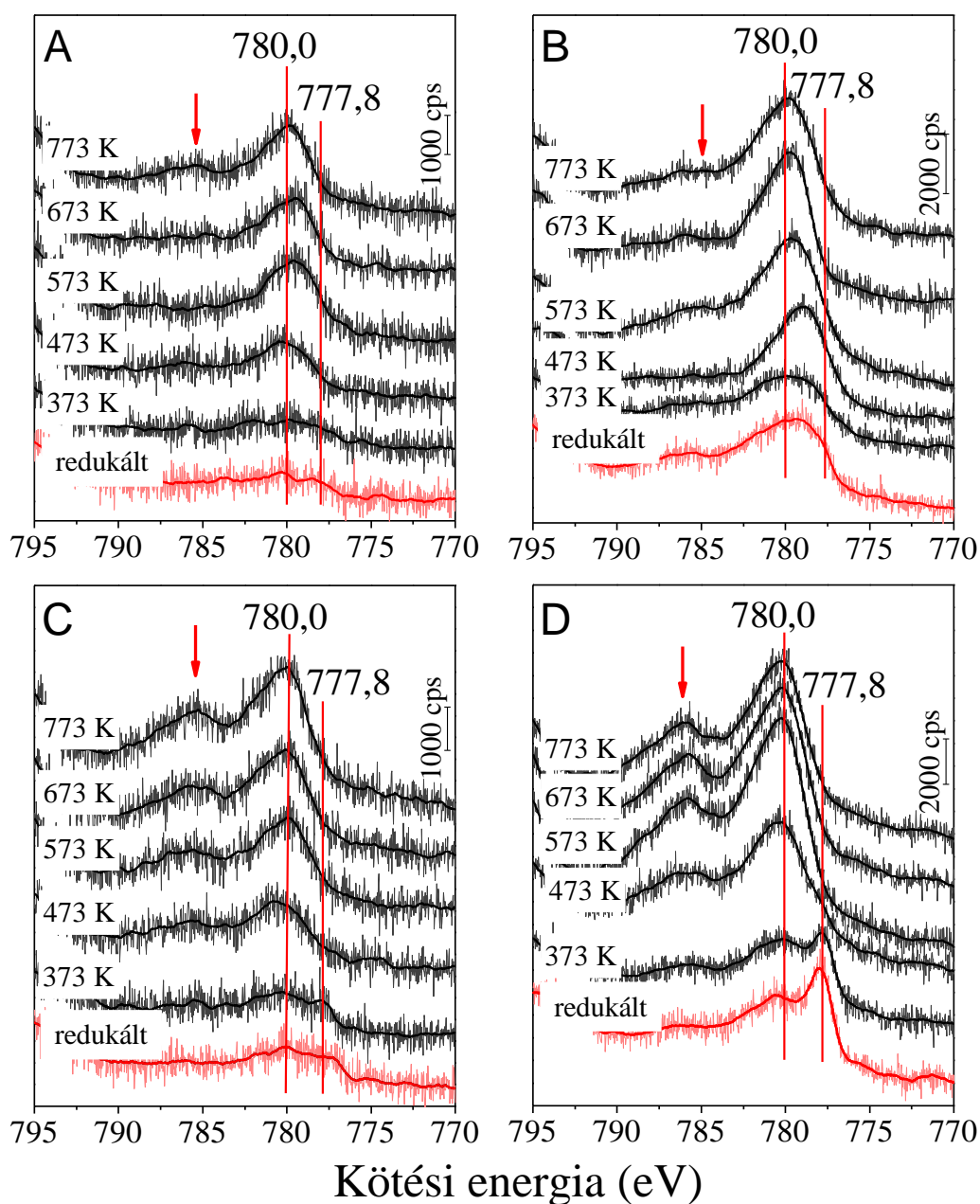
### 5.2.3. A magas hőmérsékleten redukált minták viselkedése hőmérséklet emelés hatására

Mivel a katalitikus reakciók szinte sosem játszódnak le szobahőmérsékleten, nemcsak a reagensek hatása érdekes, hanem elengedhetetlen annak feltérképezése is, hogy hogyan befolyásolja a katalizátor felületét a reakcióhőmérséklet. A magas hőmérsékleten redukált mintáinkat ezért N<sub>2</sub> áramban fűtöttük 773 K-ig, miközben XPS-sel tanulmányoztuk a felületen bekövetkező változásokat.

A 16. ábrán bemutatott spektrumokon megfigyelhető a Co jel növekedése a hőmérséklet emelésével, leginkább 573 K-ig, ezután már nincs jelentős változás. Ebből arra következtethetünk, hogy a Co a redukciónál tapasztaltakkal ellentétben inert atmoszférában történő rövid hőkezelés hatására a felületre diffundál.

Legalább ennyire fontos észrevétel, hogy a Co oxidként került újra a felszínre. Az oxidálódás folyamata meglehetősen gyors. 373 K-en látható a fém Co-hoz tartozó komponens intenzitásának csökkenése, miközben az oxidcsúcsé növekedett, 473 K-en pedig lényegében eltűnik, és 573 K-ig formálódik a jel Co-oxidnak megfelelő alakúra. Megfigyelhető, hogy a Rh tartalmú mintáknál sokkal intenzívebb a Co<sup>2+</sup>-ra jellemző szatellit, ami a kiindulási állapotok különbözőségének tudható be (a Rh-os mintákon előrehaladottabb a redukció, tehát akár az összes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> átalakulhatott CoO-dá, illetve fémmé, míg Rh nélkül a Co<sup>3+</sup> mennyisége nagyobb lehet). A Rh-mal folytatott versengés a felületi oxigénéért szintén nem kedvez a Co<sup>3+</sup> képződésnek (lásd később).

A Rh 3d spektrumok változásait először az 5% Rh tartalmú minta esetében mutatom be (17. ábra). Látható, hogy a felfűtés alatt további csúcs alatti terület csökkenés következett be, tehát szinterelődés valószínűsíthető. A hőmérséklet emelésével érdekes változásokat figyelhetünk meg a jelalakban; 473-573-673 K-en vállak jelentek meg különböző intenzitásokkal a nagyobb kötési energiák felé. A B ábrán feltüntetett spektrumfelbontásokból jól látszik, hogy ekkor egy oxidált Rh-hoz tartozó csúcspár jelent meg, 308,8 eV kötési energiával az 5/2 momentumú komponenst illetően. A 773 K-en való hőkezelés után spektrumon ismét csak fém Rh-ot láthatunk.



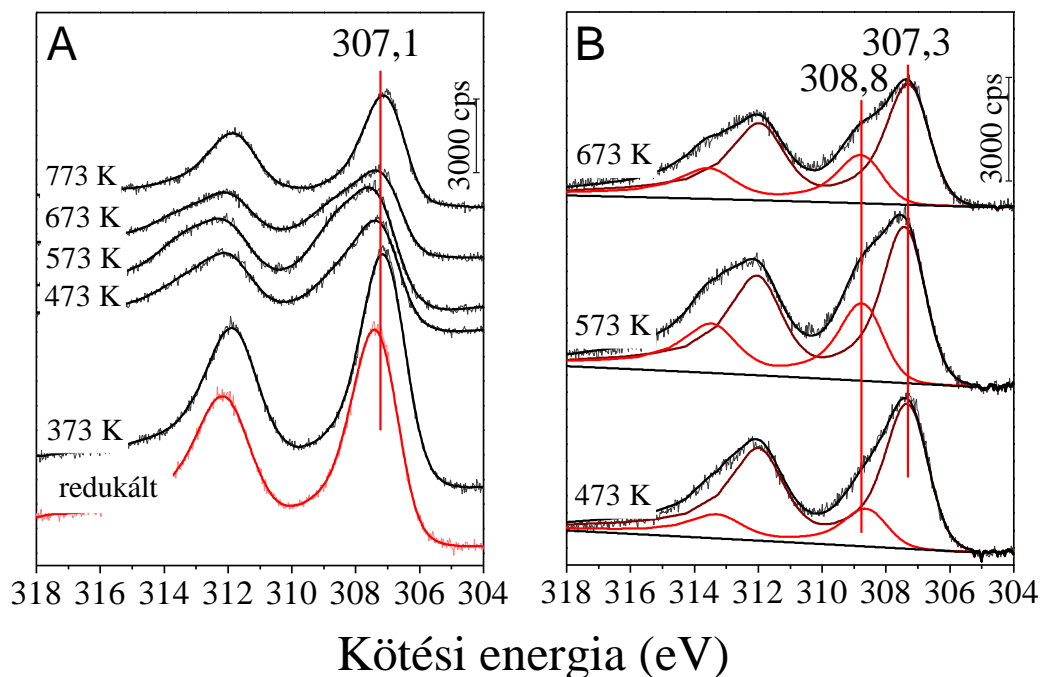
**16. ábra** Co 2p<sub>3/2</sub> spektrumok redukció után és az azt követő felfűtés alatt.

2% Co/CeO<sub>2</sub> (A), 10% Co/CeO<sub>2</sub> (B), 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) és

0,1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> (D).

Kiseb Rh tartalomnál és kétfémes mintáknál nem volt csúcs alatti területváltozás, azaz nem történt részecskeméret csökkenés (18. ábra). Ez utóbbi megállapítás szerint a rövid ideig tartó hőkezelés inert gázban nem rendelkezik elegendő agglomerizáló hatással, de az is elképzelhető, hogy a részecskeméret eloszlás optimumot ért el a redukció alatt, így a további változások nem kedvezményezettek. A Rh/CeO<sub>2</sub> mintákon

különböző hőmérsékleteken más-más félértékszélességgel és csúcsmaximummal rendelkező jeleket észleltünk 308,8 és 307,1 eV között.



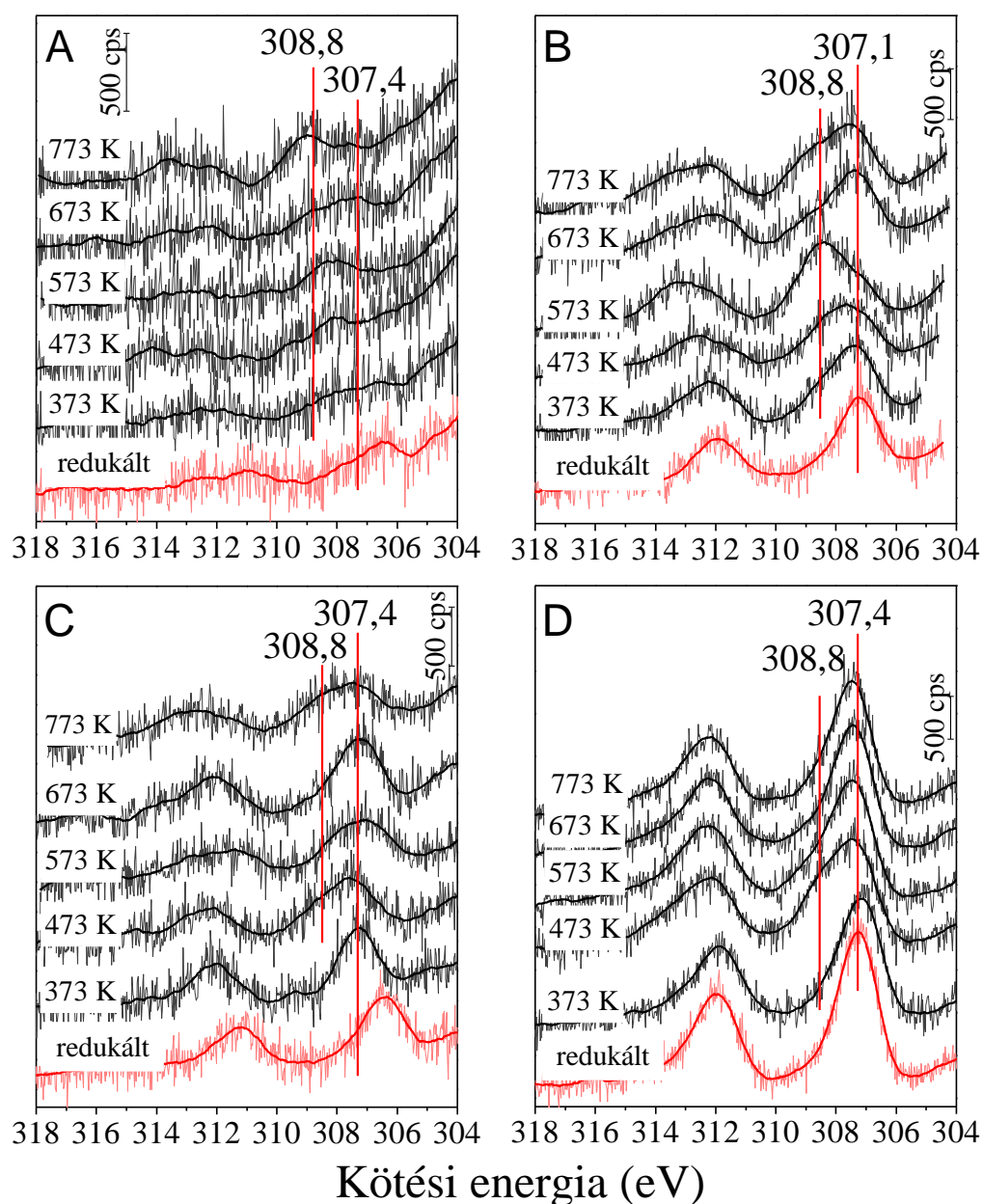
**17. ábra** Az 5% Rh/CeO<sub>2</sub> minta Rh 3d spektrumai a redukciót követő felfűtés alatt.

Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a Rh a felfűtés hatására a Co-hoz hasonlóan oxidálódik, de azzal ellentétben az oxidáció nem teljes, és reverzibilis is. Az áttekintő spektrumok alapján nem került új elem a felületre, ezért oxidképződést kell feltételeznünk. A spektrumok alapján a Rh-hoz feltehetően lazán kötődő oxigének hol megjelennek, hol eltávoznak. Általában 573 K-en a legjellemzőbb a jelenlétük, és 773 K-en többnyire eltűnnek, de nincs egyértelmű hőmérsékletfüggés.

A mérési eredmények reprodukálhatóak abból a szempontból, hogy hasonló oxidációs-redukációs ciklusok fedezhetőek fel, ám az oxidált/redukált Rh aránya kísérletenként eltérő volt az egyes hőmérsékleteknél, ebből látható, hogy egy nagyon érzékeny folyamatról van szó. A hőmérséklet szerepe a pontos értéktől függetlenül az oxigénmozgás aktiválása. Az 5. táblázat adatai szerint a CeO<sub>2</sub> is oxidálódott a felfűtés alatt.

A 17. és a 18. ábrán bemutatott spektrumokon nem látszik összefüggés a Rh tartalom és az oxidációra való hajlam között, a Co hozzáadása viszont csökkentette azt. 0,1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> esetében már csak kis intenzitású váll látható 473 és 573 K-nél.

Ez a hatás azzal magyarázható, hogy a Co maga is részt vesz egy irreverzibilis oxidációban.

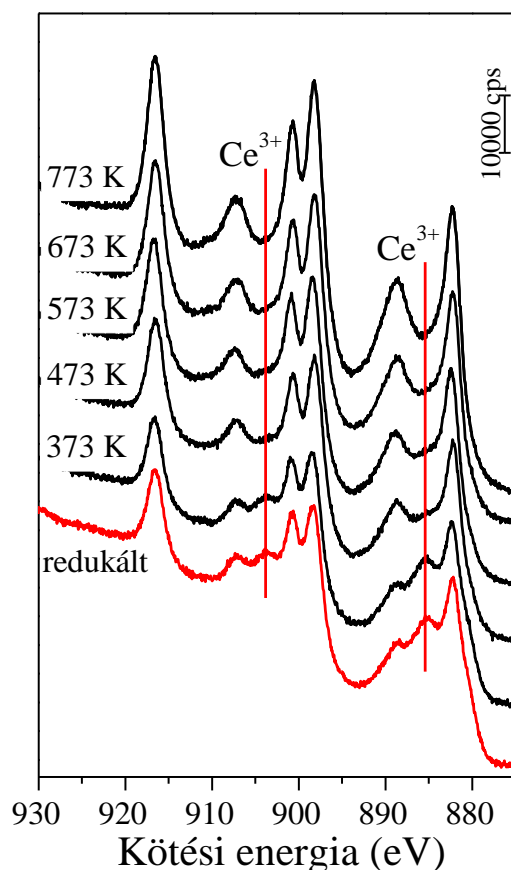


**18. ábra** A magas hőmérsékletű redukciót követő felfűtés során felvett Rh 3d spektrumok a 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> (A), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (B), 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) és a 0,1% Rh+10% Co/CeO<sub>2</sub> (D) esetében.

Miután egy-egy kísérletet vákuumban megismételve meggyőződünk arról, hogy a fémek oxidációját nem külső szennyezés okozza, feltételeztük, hogy a hordozó az oxigén forrása. Ennek bizonyítására végeztük el a 19. ábrán bemutatott méréseket. Először a fémmentes CeO<sub>2</sub> minta felületét 3 órán át redukáltuk 773 K-en, és ezzel előállítottunk

egy erősen redukált felületet. Az így előkezelt mintát vákuumban fűtöttük 773 K-ig, a változásokat pedig XPS-sel követtük.

A 19. ábrán jól látható, hogy a kezdetben intenzív  $\text{Ce}^{3+}$  jelek hozzájárulása a kísérlet végére jelentősen lecsökkent: a  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$  arány 30%-ról 17%-ra módosult. Ezt a változást a  $\text{CeO}_2$  tömbi fázisában található, a hőmérséklet emelés hatására mozgékonyabbá váló oxigén ionok szegregálása okozza, melynek hajtóereje a felület és a tömbfázis közötti koncentrációkülönbség. A felületi oxigén oxidálja a hordozott fémeket, a Co-t teljesen, míg a nemesfém Rh-on átmeneti O-jelenlét alakul ki. A Rh-Co/ $\text{CeO}_2$  minták Ce 3d spektrumain is felfedezhető az oxidáció, azonban a kisebb mértékű kezdeti redukáltság és a fémek redukáló hatása miatt nem látványos. Az oxigén életútjával a Rh-on az 5.4.3. részben még foglalkozunk.



**19. ábra** A  $\text{CeO}_2$  minta Ce 3d spektrumai 3 órás redukció és az azt követő vákuumban történő felfűtés alatt.

A redukált  $\text{CeO}_2$  felületének felfűtés hatására bekövetkező oxidációját Norman és munkatársai is követték.<sup>45</sup> Hasonló, ún. „fordított O-spillover” jelenséget figyelt meg a

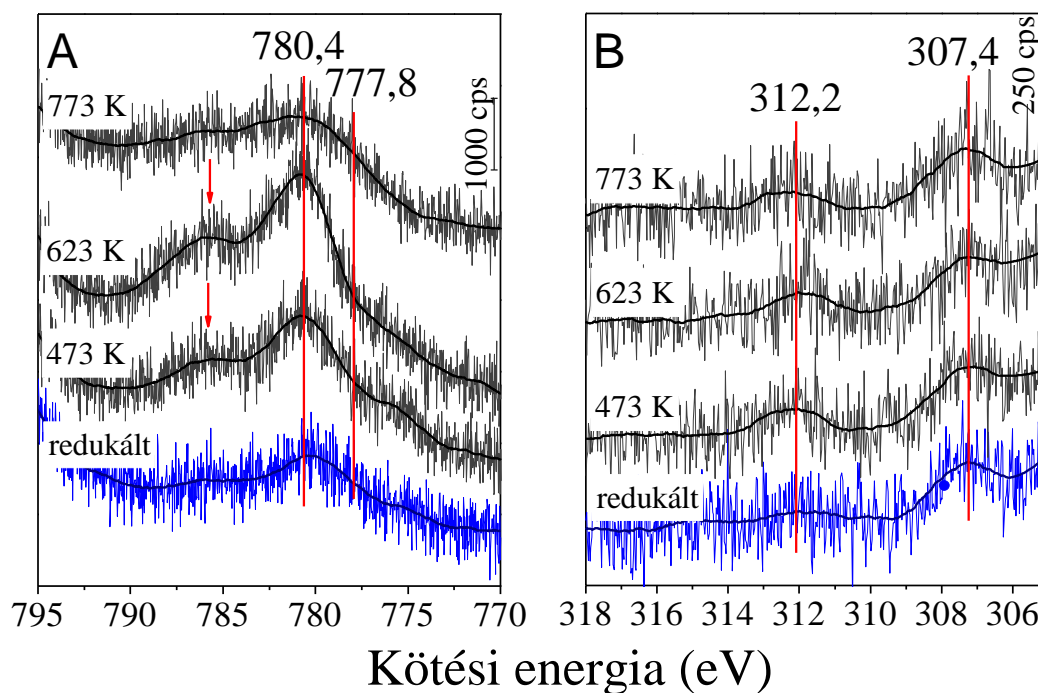


hordozóról a fémre Vayssilov csoportjával Pt/CeO<sub>2</sub> esetében, valamint Zafirís és Gorte Rh/CeO<sub>2</sub> mintán.<sup>140,141</sup> Lin és társai <sup>18</sup>O jelzéssel igazolták, hogy Pt/CeO<sub>2</sub>-nál az oxidáció során kialakult PtO<sub>x</sub>-ban az oxigén nem a reagensből, hanem a CeO<sub>2</sub>-ből származik.<sup>142</sup>

### 5.3. Oxidáló és redukáló reagenták együttes hatása – az etanol gőzreformálása

Oxidáló és redukáló ágensek Rh-Co/CeO<sub>2</sub> felületekre gyakorolt együttes hatását az etanol-víz elegy reakcióján keresztül tanulmányoztuk, mely a bioetanolból való H<sub>2</sub> előállítás modellje.

A 20. A ábrán látható, hogy a 2% Co/CeO<sub>2</sub> mintán hasonló eredményeket kaptunk az EtOH:H<sub>2</sub>O elegyben való felfűtésnél 473 és 623 K-en, mint N<sub>2</sub> atmoszférában (5.2.3. fejezet), azaz az előkezelés alatt részlegesen redukált és beoldódott Co oxidációja és szegregációja következett be. Eszerint a hőmérséklet által kiváltott változások, illetve a reagens oxidáló hatása került előtérbe. 773 K-en, ahol a H<sub>2</sub> képződés már jelentős volt, a Co 2p jel kiszélesedett a kisebb kötési energiák felé, ami fém Co megjelenésére utal. Emellett a csúcs alatti terület jelentősen lecsökkent.



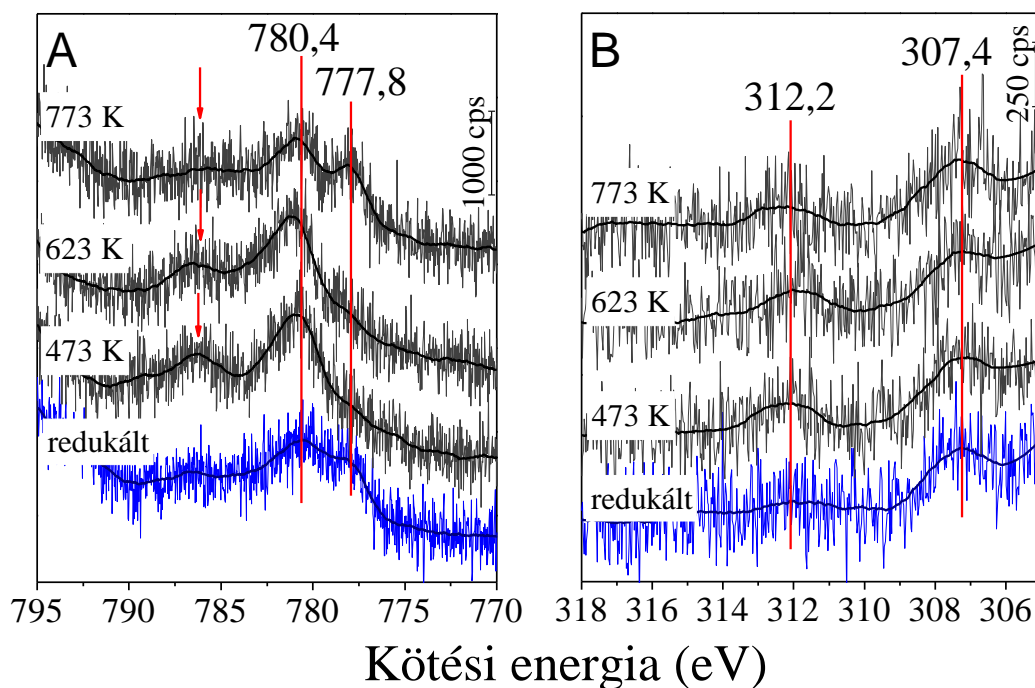
**20. ábra** A 2% Co/CeO<sub>2</sub> minta Co 2p<sub>3/2</sub> (A) és a 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> minta Rh 3d spektrumai (B) EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegyének reakciója alatt.



Bayram és munkatársai hasonló redukciós-oxidációs lépéseket mutattak ki XRD-vel.<sup>110</sup> A redukált Co/CeO<sub>2</sub> mintán 573-623 K-en a CoO jelenléte dominált, 673 K-en újra megjelent a Co<sup>0</sup>, és 773 K-ig nőtt az aránya. Amennyiben a reakciót Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ot tartalmazó mintán indították el, 623-723 K között CoO-ot detektáltak, és 773 K-en megjelent kis intenzitással a Co<sup>0</sup>-nak megfelelő reflexió. A H<sub>2</sub> képződés sebessége mindkét esetben nőtt a redukció előrehaladtával, de az előzetesen oxidált mintánál alacsonyabb értékről indult, viszont 723 K-től hasonlóan működtek a katalizátorok. Ez és a mi eredményeink alapján úgy tűnik, hogy a Co oxidációs állapota egy egyensúlyi összetétel felé halad az etanol-víz elegyben, mely Co<sup>2+</sup> és Co<sup>0</sup> centrumokat is tartalmaz.

A Rh jel nem változott a 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> mintában a reakció alatt (20. B ábra). Említésre méltó, hogy nem jelentek meg az inert gázban való felfűtéskor tapasztalt csúcseltolódások (5.2.3. fejezet) tehát az „O-spill overból” származó oxigén eltávozik a folyamatban.

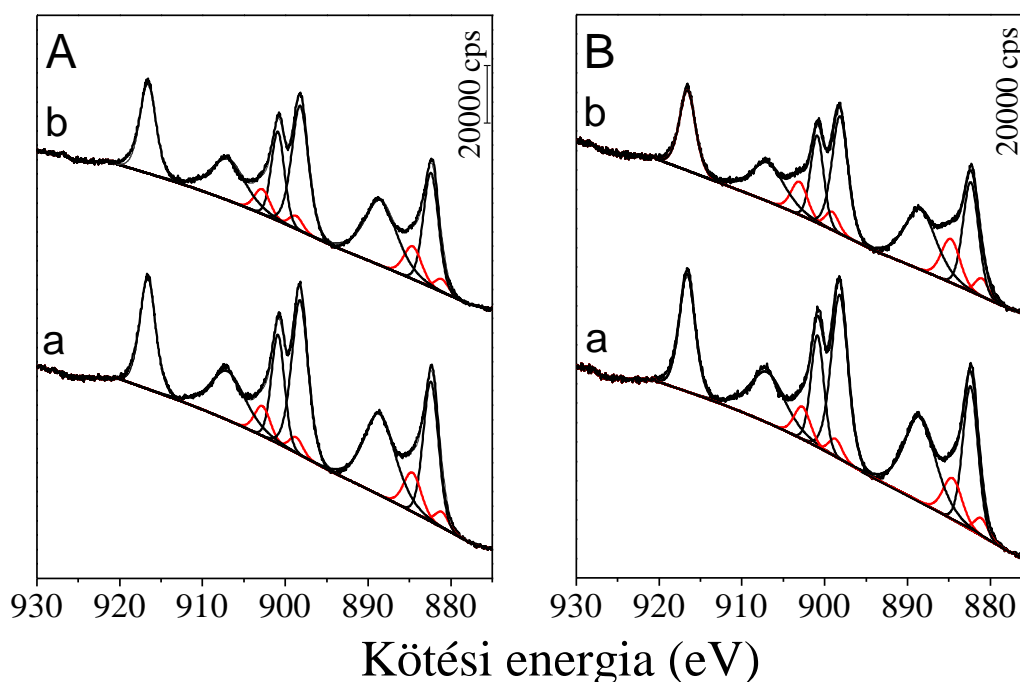
0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> mintán hasonló változások történtek, mint a Co/CeO<sub>2</sub> rendszerben, de ezek gyorsabban következtek be (21. ábra). 473 K-en már teljesen oxidált Co-nak megfelelő, nagy intenzitású jelet kaptunk, 773 K-en pedig jelentősebb volt a fém Co aránya az egyfémes esethez képest. A Rh 3d jeleken továbbra sem láthatunk változást.



**21. ábra** A 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> minta Co 2p<sub>3/2</sub> (A) és Rh 3d (B) spektrumai EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegyének reakciója alatt.

A Ce 3d spektrumokon a hordozó folyamatos redukcióját sikerült igazolnunk a fémek jelenlétében. A fémmentes CeO<sub>2</sub>-on a Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+Ce<sup>4+</sup>) arány mindvégig 11% körülnek adódott, 2% Co/CeO<sub>2</sub> és 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> esetében ez 15-16% volt 773 K-en, a 0,1% Rh-ot tartalmazó mintánál pedig 14% (22. ábra).

Óvári és munkatársai megfigyelték, hogy a Co/CeO<sub>2</sub>(111) rendszerben a Co a hordozó redukcióját okozza, mialatt a fém Co részlegesen oxidálódott. Az etanollal való reakció alatt, hőmérséklet emelés hatására mindkét katalizátorkomponens redukálódott.<sup>143</sup> Rh/CeO<sub>2</sub> katalizátoron korábban megállapítottuk, hogy azonos hőmérsékleten etanol abszorpció után a hordozó jobban redukálódott, mint az etanol parciális oxidációja során.<sup>144</sup> Mindez arra utal, hogy bár az oxidáló reagens (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) a hordozó redukcióját valamennyire gátolja, az etanol hatása mégis erősebb.



**22. ábra** Ce 3d spektrumok a CeO<sub>2</sub> (A) és a 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (B) minták esetében, redukció után (a) és EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegyének reakciója alatt 773 K-en (b).

A CeO<sub>2</sub> redukcióra való hajlamát az SRE reakcióban Soykal és csapata is vizsgálgta.<sup>145</sup> A méretfüggést tanulmányozó kísérleteikkel igazolták, hogy a kis CeO<sub>2</sub> részecskék (3,5 nm) sokkal könnyebben redukálódtak mind H<sub>2</sub>-ben, mind etanol+víz gőzben. A redukció kevésbé savas felületet eredményez, ami kedvez az etanol gőzreformálásának

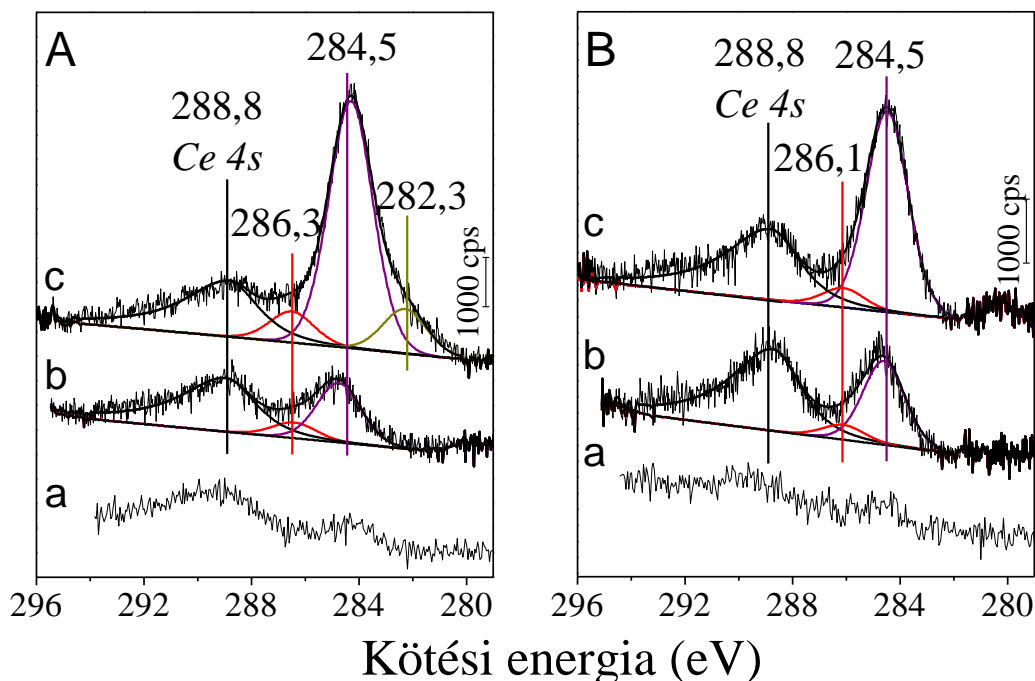
állandósult körülmények között. Annak ellenére, hogy a Co jelentős részecskeméret csökkenést okoz a  $\text{CeO}_2$ -nál, esetünkben a fent ismertetett érvelés nem alkalmazható, hiszen a Rh-Co minta adta a legjobb eredményt (25. ábra), a Rh pedig gátolja a  $\text{CeO}_2$  elaprózódását.

A szénlerakódás mértéke a Co/ $\text{CeO}_2$  mintán  $344 \mu\text{mol/g}$  volt, és a  $\text{H}_2$  termelésben legalább annyira aktív Rh-mal adalékolt katalizátoron  $1135 \mu\text{mol/g}$  értéket kaptunk az  $1173 \text{ K}$ -ig folytatott kísérlet végére (gázkromatográfia).<sup>146</sup> Ebből következtethetünk arra, hogy dezaktiválódást nem okozó széndepozit képződött. A stabil szénfajták azonosítását a C 1s spektrumok segítségével végeztük el (23. ábra). Az összes szén mennyisége és minősége nagyon hasonló volt a 2% Co-ot, 0,1% Rh-ot és a 0,1% Rh+2% Co-ot tartalmazó mintákon, annak ellenére, hogy a termékösszetétel és a konverzió is különbözött. Ez nyilvánvalóvá tette, hogy az XPS mérési körülményei között az adszorbeálódott köztermékek döntő többsége eltávozott a felületről.

2% Co/ $\text{CeO}_2$  és 0,1% Rh+2% Co/ $\text{CeO}_2$  esetében hasonló spektrumokat láthatunk a C 1s tartományban (23. ábra). A redukció alatt a főként adszorbeált szénhidrogénekből álló, úgynevezett „kívülről jövő szén” csaknem teljesen eltávozott, látható azonban egy intenzívebb csúcs  $288,8 \text{ eV}$ -nál, amely a Ce 4s pályájáról származó elektronoknak tulajdonítható. Az etanol-víz elegyben való felfűtésnél két szénkomponens jelent meg  $473 \text{ K}$ -en:  $286,3 \text{ eV}$ -nál látható a C-O kötésnek megfelelő, kisebb intenzitású jel, mely az adszorbeálódott etanol vagy az etoxicsoportok maradékától származik. A  $284,5 \text{ eV}$ -nál elhelyezkedő komponens C=C kötésekre utal. A hőmérséklet növelésével elsősorban az utóbbi hozzájárulása növekedett. A bemutatott két spektrumsorozat közötti legfontosabb különbség, hogy a 2% Co/ $\text{CeO}_2$  mintán  $773 \text{ K}$ -en új komponens jelent meg  $282,3 \text{ eV}$ -nál, amely karbid szén jelenlétére utal. Rh-mal adalékolt, illetve fémmentes  $\text{CeO}_2$  mintán nem képződött ez a fajta komponens.

Ugyanilyen csúcsmaximummal rendelkező karbid képződését már kimutatták Si(100) felületet a  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bomlása közben,<sup>147</sup> valamint alacsony kötési energiájú szénkomponenst láttak K-mal elősegített CO disszociáció után Co fólián is.<sup>148</sup> A karbid Co azonosítása nehézkes a széles Co 2p jelalak miatt, azonban megállapítható, hogy hosszú távon nem csökkenti az aktivitást. A C=C kötésű széntípusok, grafitos rétegek, nanocsövek, szálak, és amorf szén rendeződése okozhatja a CoO és Rh részecskék aprózódását és a hordozótól való eltávolodását, mely magyarázatot ad az inert gázban való felfűtéshez képest magasabb Co 2p kötési energiára. Sun és munkatársai hasonló

következtetésre jutottak. Eredményeik alapján ZnO hordozón a CoO az etanol acetonná való átalakulását segíti, amely a fém centrumokon vesz részt gőzreformálásban, és mindeközben szén nanofilament szerkezetek alakulnak ki.<sup>149</sup>

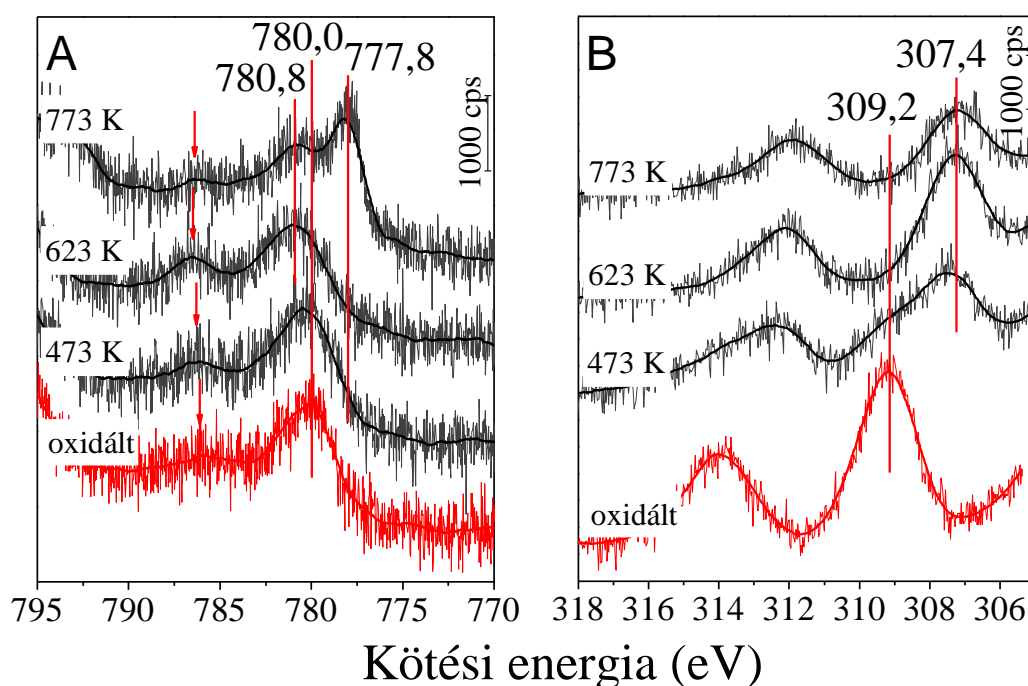


**23. ábra** A 2% Co/CeO<sub>2</sub> (A) és a 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (B) minták C 1s spektrumai redukció után (a), és az EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegyének reakciója alatt 473 K (b) és 773 K-en (c).

Hasonló mennyiségű és minőségű szenet azonosítottunk XPS-sel 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> és 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> esetében is, míg CeO<sub>2</sub>-on kisebb volt a lerakódás mértéke, de ugyanolyan kötési energiákat mértünk. A stabil szénkomponensek tehát a Co-on található karbidszéntől eltekintve elsősorban a reakció körülményeire jellemzőek, és a hordozó meghatározó szerepét is láthatjuk.

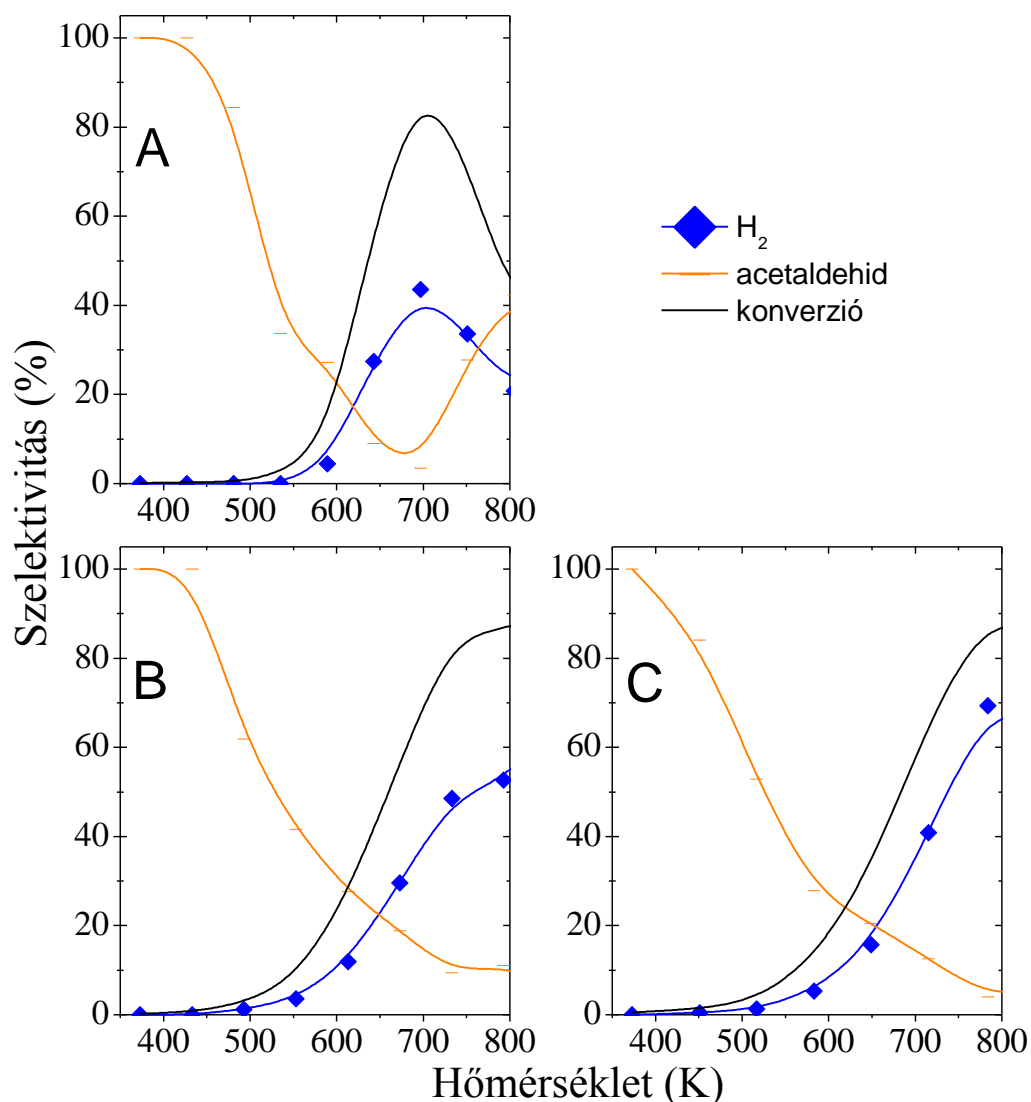
Az etanol-víz elegy 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> katalizátorra gyakorolt hatásának további tanulmányozása céljából a kísérletet elvégeztük úgy is, hogy oxidált mintából indultunk ki (24. ábra). A Co 2p spektrumokon 473 K-en az előkezelt mintához hasonló spektrumot kaptunk, kis eltolódással a nagyobb kötési energiák felé. A csúcsmaximum 623 K-en 780,8 eV-nál volt, és intenzív „shake-up szatellit” is láthatunk. A reagensek tehát nem változtatták meg a Co oxidációs állapotát kezdetben. A hőmérsékletet tovább emelve intenzív, fémes Co-hoz tartozó jel jelent meg 777,8 eV-nál.

A Rh 3d tartományban a Rh redukcióját követhetjük: 473 K-en a csúcsmaximum 307,4 eV-nál volt, intenzív vállal 309,2 eV-nál. 623 K-en már csak fém Rh-ot tudtunk detektálni. A legmagasabb vizsgált hőmérsékleten nem történt csúcseltolódás, a csúcs alatti terület viszont jelentősen lecsökkent a redukált mintán mértekkel ellentétben. Itt valószínűleg a redukáló reagens és a hőmérséklet emelés kettős szerepéről van szó, és szinterelődést, vagy a szén Rh-on való preferált lerakódását feltételezhetjük. A CeO<sub>2</sub> a redukált mintához hasonlóan redukálódott, az XPS-sel mérhető szén mennyisége valamivel nagyobb volt, minősége viszont megegyezett.



**24. ábra** Oxidált 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> minta Co 2p (A) és Rh 3d (B) spektrumai EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegyének reakciója alatt.

A kutatócsoportunkban a Co-on végzett etanol gőzreformálási kísérletekből kiderült, hogy a termékek összetétele erősen függ a hordozótól.<sup>146</sup> Savas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on a fő termék az etanol dehidratálásából képződő etilén volt, semleges SiO<sub>2</sub>-on már jelentős volt a H<sub>2</sub> aránya, de a legjobb H<sub>2</sub> szelektivitás a bázikus CeO<sub>2</sub>-on adódott. A CeO<sub>2</sub> hordozós katalizátorok közül a 2% Co-os jobbnak bizonyult 700 K-ig, mint a 0,1% Rh-ot tartalmazó, de a Rh-mal adalékolt Co teljesített a legjobban. Az egyes mintákon mért konverziót, H<sub>2</sub> és acetaldehid szelektivitásadatokat szemlélteti a 25. ábra a hőmérséklet függvényében.



**25. ábra** EtOH:H<sub>2</sub>O 1:3 arányú elegy reakciójában a H<sub>2</sub> és acetaldehyd szelektivitás, valamint etanol konverzió adatok a hőmérséklet függvényében 2% Co/CeO<sub>2</sub> (A), 0,1% Rh/CeO<sub>2</sub> (B) és 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) katalizátorokon.<sup>146</sup>

Látható, hogy az etanol konverziója nő a hőmérséklettel, 700 K-en 80% fölötti értékeket mértek. A 800 K körüli visszaesés az etanol deszorpciója miatt látható a 2% Co/CeO<sub>2</sub> rendszeren. Valamennyi mintán az először megjelenő termék az acetaldehyd volt, melynek aránya meredeken csökkent a hőmérséklettel. A H<sub>2</sub> szelektivitás a konverzióhoz hasonlóan viselkedett, a 0,1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> katalizátoron 750 K-nél már 60% fölötti érték volt mérhető. A CeO<sub>2</sub> is mutatott némi aktivitást az etanol átalakításában, de 800 K-ig az etilénre volt szelektív. Az XPS eredmények és a szelektivitások alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a fém Co az aktív forma a H<sub>2</sub> termelésben. Az etanol gőzreformálásnak különböző szakaszaiban azonban mind a

$\text{Co}^{2+}$  mind a  $\text{Co}^0$ -nak megvan a maga szerepe.  $\text{Co}^{2+}$  jelenlétében zajlik az etanol dehidrogénezése alacsony hőmérsékleten (acetaldehid képződés), míg magasabb hőmérsékleten a fém Co okozza a C-C kötés hasadását és a dekarbonileződést. A Rh szerepe a C-C kötés hasadás és a  $\text{H}_2$  képződés elősegítése.

#### **5.4. A Rh szinterelődése $\text{CeO}_2$ hordozón és Co jelenlétében**

Az 5.2. részben tárgyalt kísérleteknél megfigyeltük, hogy az előkezelés során az oxidáció alatt nem történt Rh szinterelődés 673 K-en, 773 K-en történő redukció alatt viszont jelentősen nagyobb Rh részecskék alakultak ki, mint amelyeket az előállítás után vizsgálhattunk. Az ebben a fejezetben részletezett kísérlettel kettős célunk volt: először feltérképezni, hogy mennyiben felelős a szinterelődésért a redukzív atmoszféra, másrészt hogy az  $\text{O}_2$  képes-e széttörölni a részecskéket, vagy csak az agglomerizáció gátlásában hatásos. A Rh mennyiségének és a Co adaléknak a hatását egyaránt vizsgáltuk.

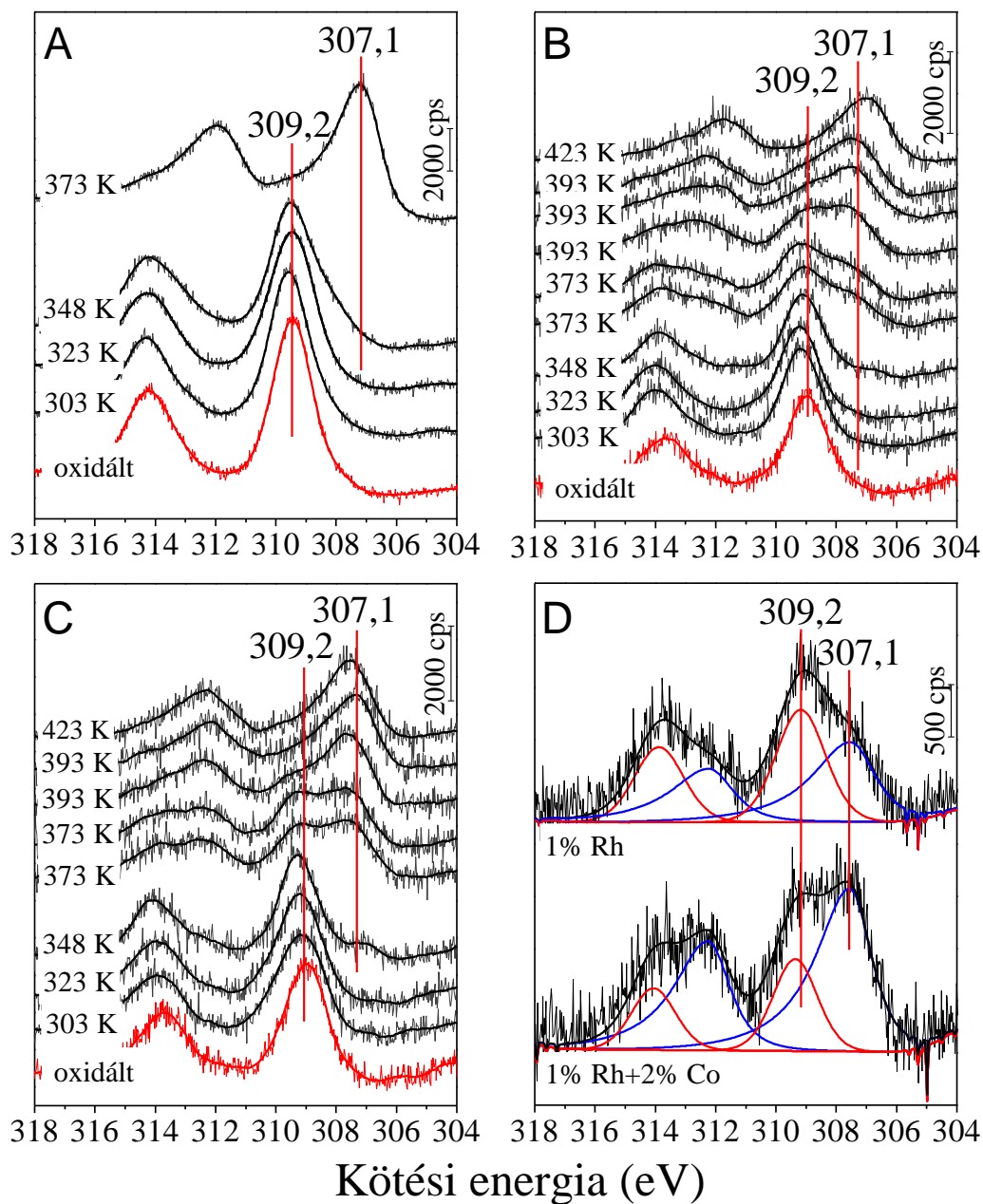
##### 5.4.1. Alacsony hőmérsékletű redukció

Első lépésként elkülönítettük a redukzív atmoszféra és a hőmérséklet hatását. Ehhez negyed órás ciklusokban  $\text{H}_2$ -ben kezeltük a mintákat, melyek között 25-50 K-nel emeltük a hőmérsékletet, amennyiben ez szükséges volt. A kapott eredményeket a 26. ábra szemlélteti.

A 26. A ábrán látható, hogy 5% Rh esetében nem történt redukció 323 K-ig, ám 348 K-en a kisebb kötési energiák felé aszimmetrikus Rh 3d jelet kaptunk. 373 K-en 15 perc alatt a teljes Rh tartalom redukálható volt, amit a 307,1 eV-os maximummal rendelkező, aszimmetrikus XPS csúcs igazol. Alacsonyabb (1%) Rh koncentráció mellett (26. B ábra) 348 K-en a spektrum még mindig az oxidált állapotéval azonos jellegű volt. Jelentős mértékű redukciót figyeltünk meg 373 K-en végzett 15 perces redukció után, ám ezen a hőmérsékleten nem történt további változás hosszabb kezelés esetén. Egy másik stabil  $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{\delta+}$  arány alakult ki 393 K-en is, mivel a 15 perc után még volt változás, de a 30. és 45. percben mért spektrumok hasonlóak voltak. A csúcsmaximum már 307,1 eV-nál volt, de még láthatunk egy vállat az oxidált Rh-nak megfelelő helyen. A hőmérsékletet



423 K-re emelve 15 perc alatt teljesen redukálódott a minta. Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy valójában a mintafelületek redukálhatósága között van különbség, hiszen a TPR-ben a  $H_2$  fogyás maximuma nem változott a Rh mennyiséggel (1. táblázat).



**26. ábra** Az alacsony hőmérsékletű redukció alatt felvett Rh 3d spektrumok. 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (A), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (B), 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (C) és az utóbbi két minta 373 K-en 15 percig tartó redukció utáni összehasonlítása (D).

Co jelenlétében hasonló spektrumokat kaptunk, mint az adalékmentes 1% Rh/CeO<sub>2</sub> mintán, de a közbülső hőmérsékleteken a redukció előrehaladottabb fázisban volt. A fém

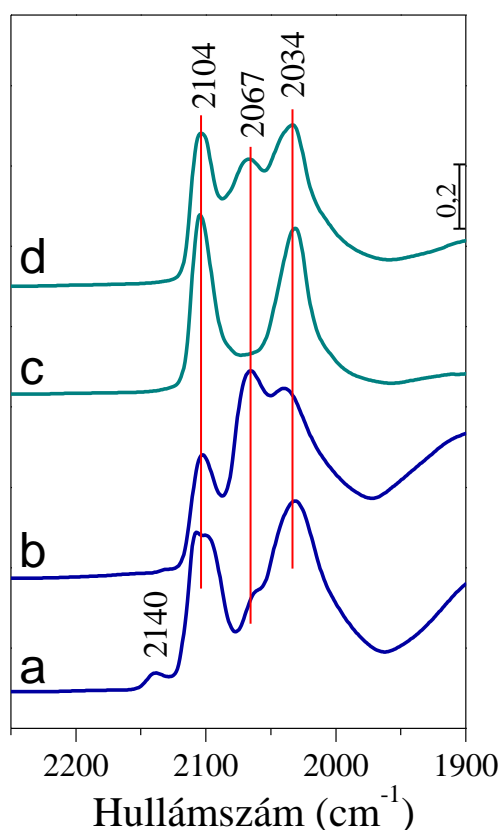


Rh-hoz tartozó komponensek területe a Rh 3d területhez képest 73% volt, míg Co nélkül csak 51% 15 perces redukció után 373 K-en (26. D ábra). Az oxidhordozós Rh mintákon rendszerint ezzel ellentétes eredmények születnek TPR-rel, nevezetesen, hogy átmenetifém adalék nélkül a Rh alacsonyabb hőmérsékleten redukálódik (1. táblázat). A redukálhatóságbeli különbség oka lehet az eltérő diszperzitás, vagy a második fém feldúsulása a Rh felületén.<sup>84,150</sup> A felületi feldúsulást nem támasztják alá a vizsgálataink, a diszperzitás pedig Co jelenlétében nagyobb, ami éppen a Rh oxidációjának kedvez. A bemutatott spektrumsorozaton látszik azonban, hogy milyen érzékeny egyensúlyi lépéseken keresztül történik a redukció.

A reakció „befagyasztható” adott hőmérsékleten, hiszen a további módosítás a legtöbb esetben nem volt kivitelezhető hosszas kezeléssel az adott hőmérsékleten, csak annak emelésével. Ez lépcsőzetes redukcióra utal, amely elsősorban hőmérsékletfüggést mutat, azonban az időtényező sem elhanyagolható. Az eltérő kísérleti körülmények így könnyen okozhatnak különbséget az egyes módszerek eredményei között.

Az alacsony hőmérsékletű redukció legfontosabb tanulsága, hogy nem történt XPS jelintenzitás csökkenés a folyamat végéig, tehát feltételezhetjük, hogy nem következett be a Rh részecskék szinterelődése. Ezt igazolják a 27. ábrán bemutatott, CO adszorpciót követő DRIFT spektrumok is.

1% Rh/CeO<sub>2</sub> esetében csak a kisméretű részecskékre jellemző, ikerszerkezetű adszorpciós formának megfelelő sávokat kaptuk 2104 és 2034 cm<sup>-1</sup>-nél az alacsony hőmérsékletű redukciós kísérlet végére. Jól látható, hogy ezzel szemben a 773 K-en folytatott 1 órás redukció után megjelentek a nagyobb méretű részecskék is, amit a 2067 cm<sup>-1</sup>-nél látható sáv bizonyít. 5% Rh/CeO<sub>2</sub>-on a magas hőmérsékletű redukció után jóval nagyobb arányban voltak jelen nagyobb méretű Rh objektumok, mint a 373 K-en történő kezelést követően. A 2140 cm<sup>-1</sup>-nél látható sáv nyomnyi mennyiségű Rh<sup>3+</sup>-ra utal.<sup>151</sup>

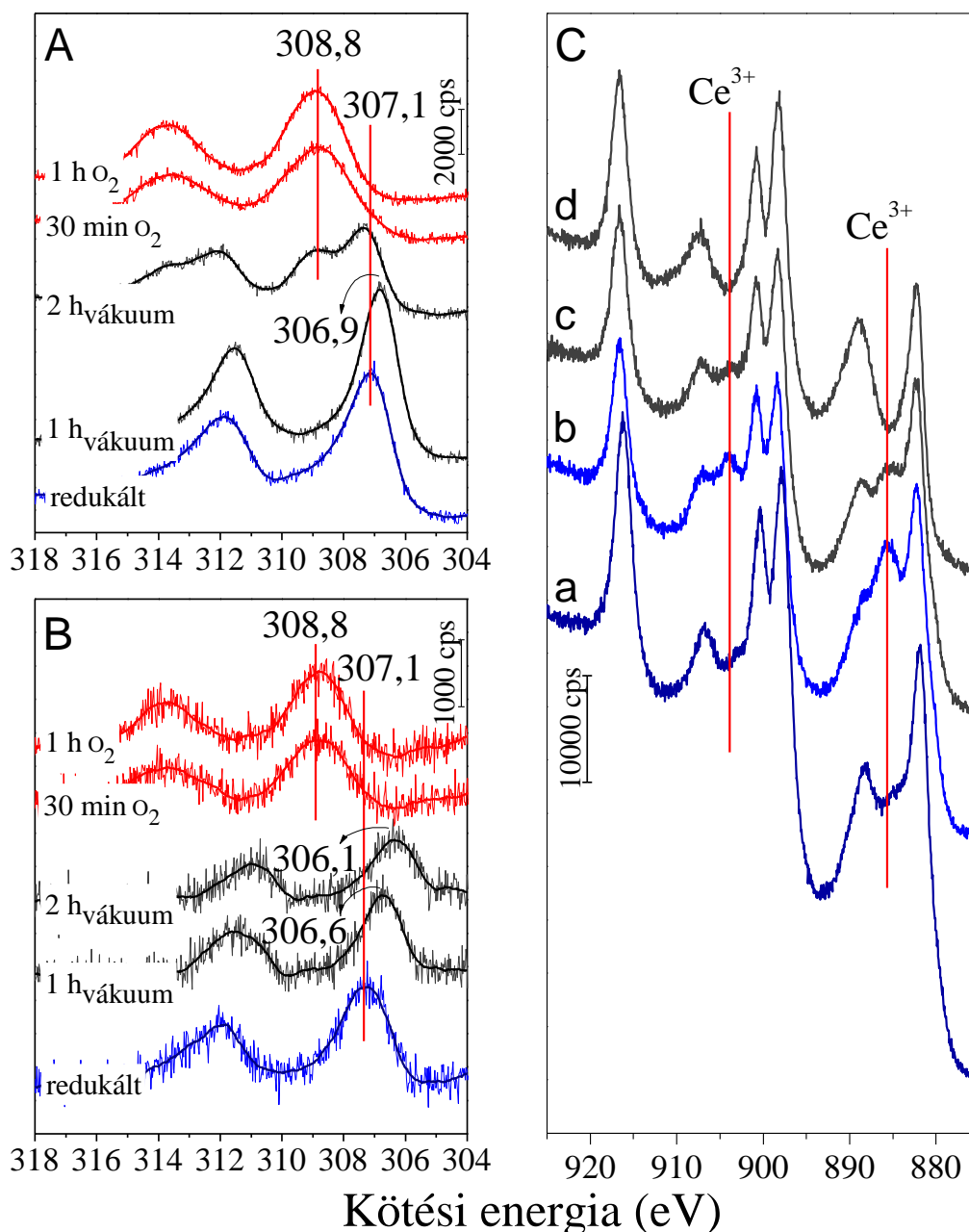


**27. ábra** CO adszorpciót követő DRIFT spektrumok. 5% Rh/CeO<sub>2</sub> 373 K-en (a) és 773 K-en redukálva (b), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> 423 K-en (c) és 773 K-en redukálva (d).

#### 5.4.2. Hőmérséklet által kiváltott szinterelődés

Az alacsony hőmérsékletű redukciót követő szinterelődési kísérlet és az azt követő O<sub>2</sub> kezelés eredményeit a 28. ábra foglalja össze az 5 és 1% Rh-ot tartalmazó minták esetében.

A magasabb Rh tartalomnál azt tapasztaltuk, hogy a Rh 3d csúcs kismértékben eltolódott a kisebb kötési energiák felé 1 órás hőkezelés után 773 K-en, melynek lehetséges okait az 5.2.2. részben tárgyaltuk. Hőmérséklet emelés közben a hordozó-fém közötti elektrontranszferben bekövetkező változást Naya és munkatársai is kimutatták Au/CeO<sub>2</sub>(111) rendszerben.<sup>152</sup> Az oxigénvakanciákkal kölcsönhatásban lévő Au részleges pozitív töltéssel rendelkezett, ám enyhe fűtés hatására (400 K) Au<sup>0</sup> képződött, amit a fém strukturális változásaival, és a fém-hordozó határfelület csökkenésével magyaráztak.



**28. ábra** 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (A) és 1% Rh/CeO<sub>2</sub> minták (B) Rh 3d spektrumai a vákuumban történő felfűtés alatt és az azt követő O<sub>2</sub> kezelést után. Ce 3d spektrumok (C) az alacsony hőmérsékleten redukált 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (a) és 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (b) esetében, valamint az 5% Rh/CeO<sub>2</sub> minta 1 és 2 órás hőkezelése után (c, d).

Két órás hőkezelés után az 5% Rh részben oxidálódott az 5.2.3. fejezetben tett megállapításoknak megfelelően. A felület oxidációját elősegíthette, hogy egy viszonylag erősen redukált felület alakult ki a redukció alatt (27% Ce<sup>3+</sup>, 28. C ábra), mely annak köszönhető, hogy az alacsony hőmérsékletű redukciókor kevésbé érvényesül az O-szegregáció a CeO<sub>2</sub> tömbfázisából. A vákuumban történő fűtés alatt jól megfigyelhető a

hordozó fokozatos oxidációja is (28. C ábra c, d). 1% Rh/CeO<sub>2</sub> esetében nem volt ilyen jelentős a kezdeti felületi redukció, így a hőkezelés alatt sem tapasztaltuk a Rh oxidációját (28. B, C ábra). A Rh 3d spektrumokon közvetlenül nem láthatunk csúcs alatti területváltozást, azonban precíz kiértékeléssel kimutatható a csökkenés (6. táblázat).

1% Rh/CeO<sub>2</sub> vizsgálata esetén nagyobb és fokozatos csúcseltolódást, valamint csúcs alatti területváltozást tapasztaltunk, mint az előző mintánál (28. B ábra, 6. táblázat). Míg 5% Rh/CeO<sub>2</sub>-on 2 óra után is csak 70%-ra csökkent a terület az alacsony hőmérsékleten redukált állapothoz képest, addig 1% Rh/CeO<sub>2</sub>-on 1 óra után már 61%-ra, 2 óra után pedig 48%-ra.

**6. táblázat** Relatív Rh 3d csúcs alatti területek (%) a magas hőmérsékletű redukció (5.2.2.), valamint a vákuumban történő felfűtés és az azt követő O<sub>2</sub> kezelés után.\*

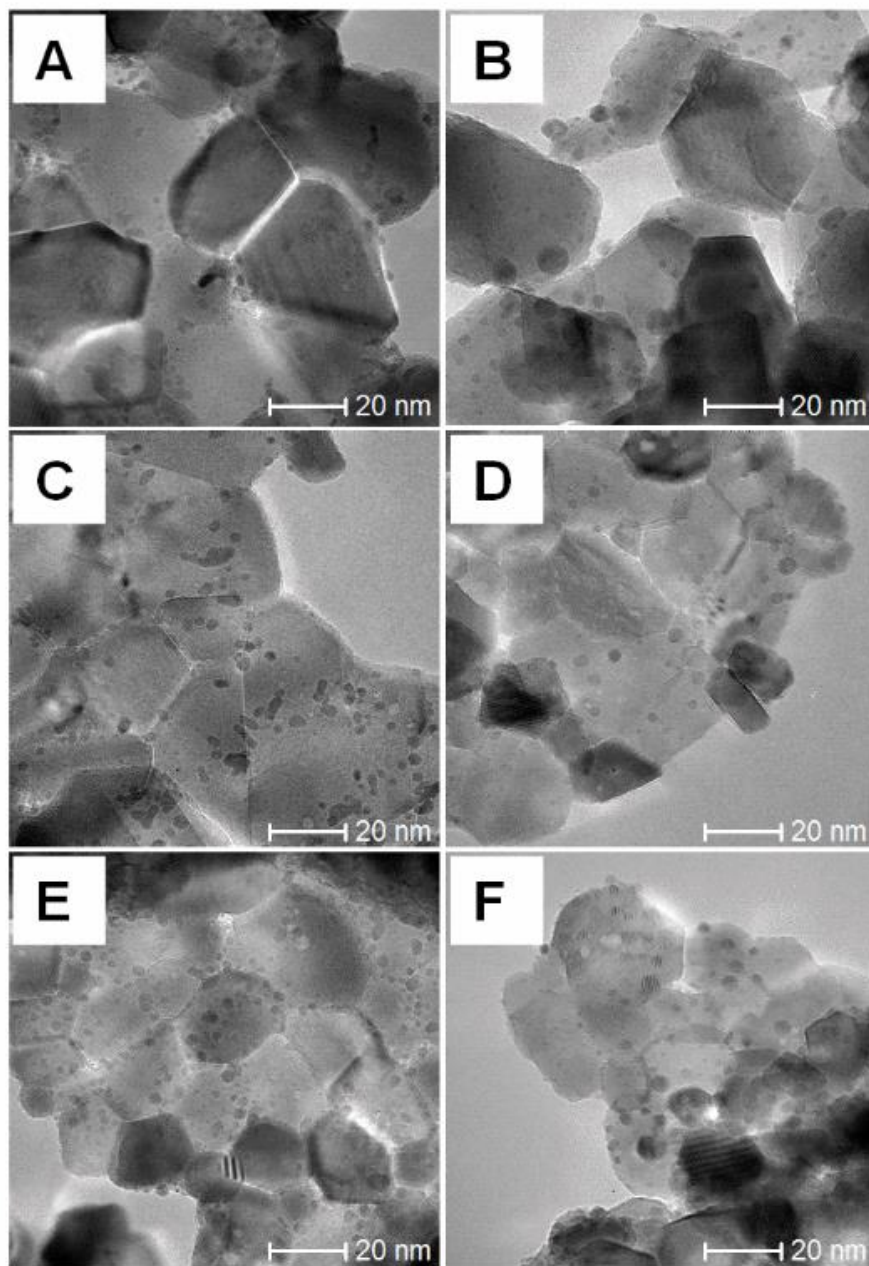
Minta	H <sub>2</sub> 773 K 1 h	vákuum 773 K 1 h	vákuum 773 K 2 h	O <sub>2</sub> 673 K 30 min	O <sub>2</sub> 673 K 1 h
5% Rh/CeO <sub>2</sub>	72	90	70	75	81
1% Rh/CeO <sub>2</sub>	48	61	48	63	74
1% Rh+2% Co /CeO <sub>2</sub>	45	~100	~100	-	-

\*A csúcs alatti területeket az alacsony hőmérsékleten redukált formához viszonyítottuk.

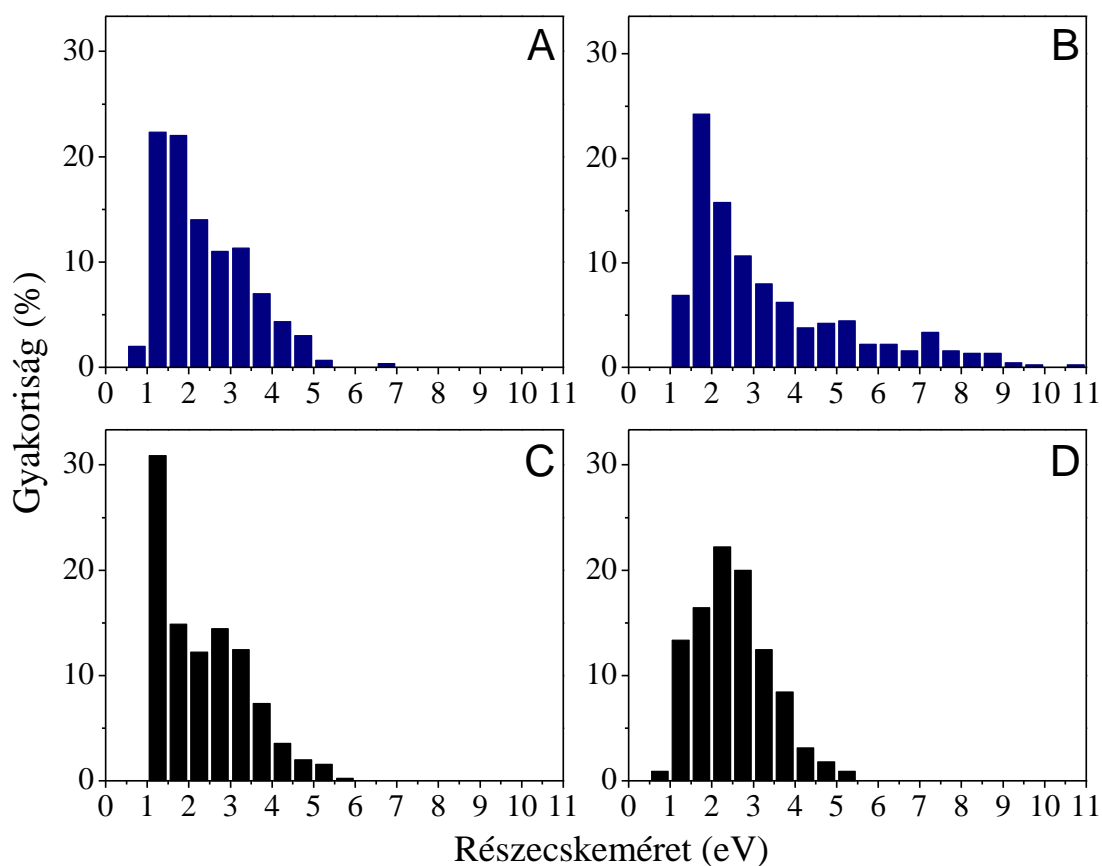
5 és 1% Rh/CeO<sub>2</sub> esetében is jól diszpergáltak voltak a fémrészecskék oxidáció illetve alacsony hőmérsékletű redukció után, és az átlagos részecskeátmérő is hasonló volt ( $2,3 \pm 0,9$  nm). A szinterelődési kísérlet végére a nagyobb Rh tartalomnál ez  $3,3 \pm 2,0$  nm-nek, az alacsonyabbnál pedig  $2,5 \pm 0,9$  nm-nek adódott a TEM-es mérések alapján (29. ábra), ellentétben azzal, hogy az XPS-ben 1% Rh koncentrációnál volt jelentősebb a 3d csúcsalatti terület csökkenése. Az ellentmondás feloldásához az átlagos részecskeméreten túl foglalkoznunk kell a részecskeméret eloszlással is.

A 30. ábrán bemutatott részecskeméret eloszlások szerint 5% Rh/CeO<sub>2</sub> esetében a fémrészecskék 1-5 nm-es átmérővel rendelkeztek, de előfordult néhány ennél nagyobb is. A szinterelődési kísérletet követően a gyakoriság diagram elnyúlt a nagyobb méretek felé, közel exponenciális lefutással 11 nm-ig. Új részecskeméretetek jelentek meg, melyek a 29. B TEM felvételen is jól láthatóak. 1% Rh/CeO<sub>2</sub>-on a kezdeti eloszlás nagyon hasonló volt az előzőhöz, de az 1-1,5 nm-es tartományba kiugróan sok részecske esett. A

hőkezelés végére azonban csak az 1-5 nm régióban változott meg az eloszlás: a súlypont áthelyeződött 1-2-ről 2-3 nm-re.



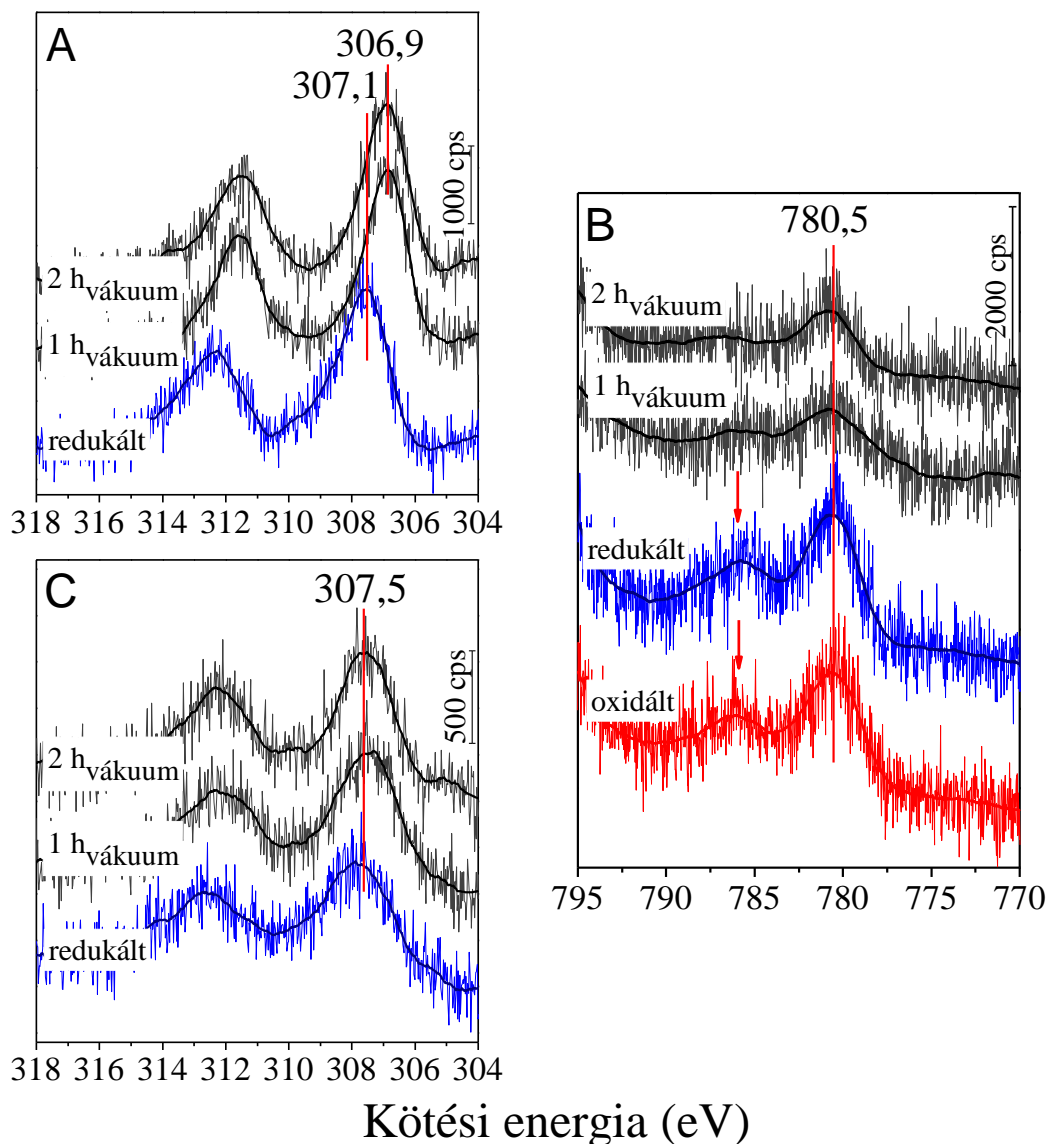
**29. ábra** TEM felvételek az alacsony hőmérsékletű redukció (bal oldal) és a szinterelődési kísérlet után (jobb oldal). 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (A, B), 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (C, D) és 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (E, F).



**30. ábra** TEM-mel meghatározott részecskeméret eloszlások az alacsony hőmérsékletű redukció (bal oldal) és a szinterelődési kísérlet után (jobb oldal). 5% Rh/CeO<sub>2</sub> (A, B) és 1% Rh/CeO<sub>2</sub> (C, D).

A részecskeméret növekedés tehát máshogy érvényesül a két mintánál. Nagyobb fémtartalomnál az átlagos részecskesűrűségnek nagyobbnak kell lennie a hasonló mérettartomány miatt, így könnyebben jöhetnek létre nagy fémszemcsék. Kis fémtartalomnál ez az összeolvadás sztérikusan gátolt, itt csak a nagyon apró részecskék, atomok szinterelődése történhet meg, de a szomszédos részecskék kis száma miatt csak kicsivel nagyobb részecskék képződhetnek. A nagyon kicsi, atomos méretű Rh kristallitok összeolvadása jelentősebb relatív felületvesztéset okoz (XPS), mint az 5% Rh/CeO<sub>2</sub>-ban található nagyobbaké.

2% Co hozzáadása alapvetően megváltoztatta a Rh viselkedését: két órás hőkezelés után sem tapasztaltunk csúcs alatti terület csökkenést XPS-sel, mindössze a csúcs-maximum eltoldása következett be (31. A ábra, 6. táblázat).



**31. ábra** Az alacsony hőmérsékletű redukció után és a szintereződési kísérlet alatt felvett Rh 3d spektrumok az 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> (A) és az 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> minták esetében (C). A B ábrán az 1% Rh+2% Co/CeO<sub>2</sub> minta Co 2p<sub>3/2</sub> spektrumai láthatóak.

A Rh részecskék nagy része még mindig 1-1,5 nm közötti átmérővel rendelkezett (29. ábra). A Co-nak ez a hatása valószínűleg egyszerű sztérikus gátláson alapul, mivel sem ötvöződést, sem az egyik fém feldúsulását a másikon nem sikerült igazolnunk. A 31. B ábrán látható, hogy az alacsony hőmérsékletű redukció alatt a Co egyáltalán nem redukálódott, a hőkezelés alatt pedig beoldódás történt, amit a Co 2p jelintenzitás csökkenése bizonyít.

Összehasonlításképpen elvégeztük a méréseket 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mintán is. Az alacsony hőmérsékletű redukció utáni állapothoz képest nem tapasztaltunk változást a



hőkezelés után (31. C ábra). Ebből következik, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kevésbé aktív a hordozó-Rh elektronátmenetben, és nem történik rajta Rh szinterelődés sem. Az utóbbi állítás ellentmond az irodalmi adatoknak, ugyanis éppen a  $\text{CeO}_2$  tekinthető hatékonyabbnak a fémdiszperzitás stabilizálásában, míg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nak nincs ilyen hatása.<sup>127,153</sup> Megfigyelhető azonban, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozón az ugyanakkora Rh tartalomhoz rendelhető Rh 3d csúcs jóval kisebb intenzitású (csaknem a fele). Mivel az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra nem jellemző a dekorációs hatás, ez kisebb fémdiszperzításra utal. Feltételezhetjük, hogy bizonyos részecskeméret eloszlásnál már nem kedvezményezett a szinterelődés, illetve a nagyobb részecskék összeolvadásának hatása kevésbé jelenik meg az XP spektrumokon. Az 5.2.3. részben található 18. ábrán is láttuk, hogy bár a magas hőmérsékletű redukció után jelentős volt a részecskeméret növekedés Rh/ $\text{CeO}_2$  esetében, az azt követő felfűtés alatt rendszerint nem tapasztaltunk további jelintenzitás csökkenést.

#### 5.4.3. Az $\text{O}_2$ és a $\text{CeO}_2$ oxigénjeinek hatása a Rh/ $\text{CeO}_2$ -ra

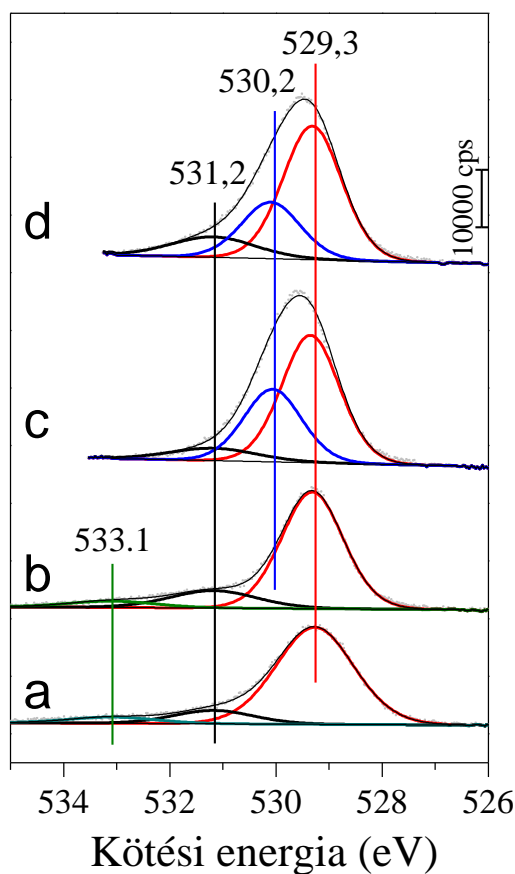
A szinterelődött minták oxigénben, 673 K-en történő kezelése után a Rh 3d<sub>5/2</sub> csúcs maximuma 308,8 eV-nál volt, ezt tekinthetjük a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -ra jellemző kötési energiának. Mivel a csúcsok elég nagy félértékszélességűek, nem zárhatjuk ki más sztöchiometriájú oxidok képződését sem.<sup>154</sup>

A 32. ábrán bemutatott O 1s spektrumok alapján megállapíthatjuk, hogy nagy Rh tartalomnál (5%) a mintán található fémhez kötődő oxigénfajták változásai nyomon követhetőek. A fő komponens 529,3 eV-nál a  $\text{CeO}_2$  rácsoxigénjeihez tartozik. Az 531,2 eV-nál látható jel intenzitása nem változott lényegesen az egyes lépések után, ezért ezeket inkább a felületi –OH csoportokhoz rendeltük, mintsem a hibahelyek környékén található oxigénfajtákhoz.<sup>155</sup> Az oxidált és az alacsony hőmérsékleten redukált mintán látható volt a víznek megfelelő jel 533,1 eV-nál, azonban ezt 2 órás hőkezelés után már nem tudtuk kimutatni. Megjelent viszont egy új, nagy intenzitású komponens 530,2 eV kötési energiával, amely a szinterelődést követő oxidáció után is megmaradt. Mivel 2 órás felfűtés után a Rh részben oxidált volt, feltehetően ez az O 1s komponens tartozik Rh-hoz kapcsolódó oxigénekhez.<sup>156</sup>

A Rh 3d csúcs területének fokozatos növekedését tapasztaltunk 1 és 5% Rh tartalmú mintákon 30 és 60 perc után (28. ábra, 6. táblázat), mely az eddigiek alapján részecske-



méret csökkenésre utal. Ez a hatás szintén jelentősebb volt 1% Rh/CeO<sub>2</sub> esetében, de ennyi idő alatt nem sikerült a kiindulási állapottal megegyező diszperzitást elérni.



**32. ábra** Az 5% Rh/CeO<sub>2</sub> minta O 1s spektrumai oxidáció (a), 373 K-en folytatott redukció (b), 2 órás vákuumban történő hőkezelés (c) és az azt követő 1 órás oxidáció után (d).

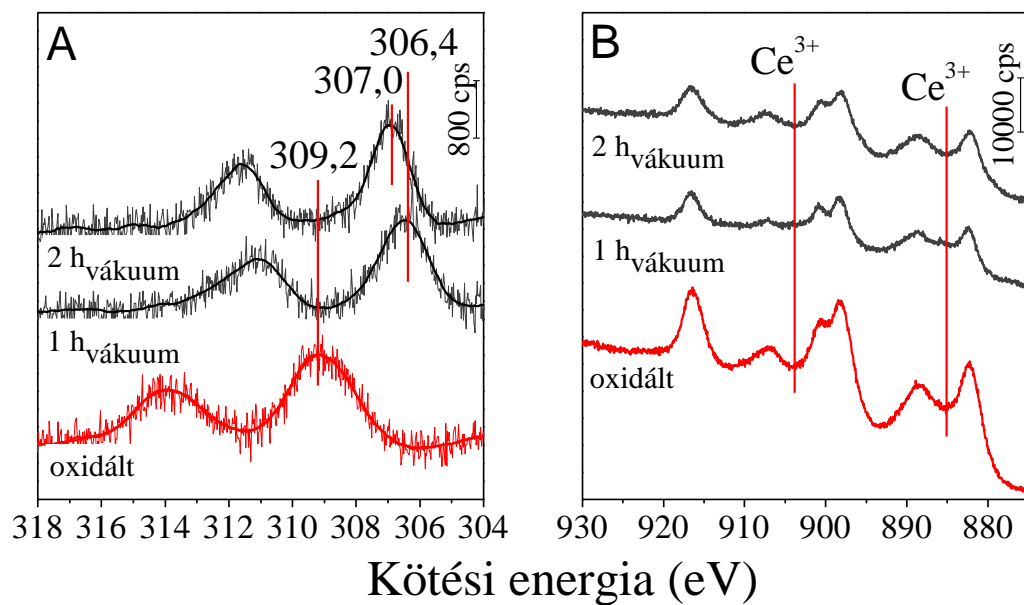
Bernal és munkatársai szerint szinterelődés után az O<sub>2</sub>-ben való fűtés nem okozott változást Rh/CeO<sub>2</sub>-on 773 K-ig, de 1173 K-en részecskeméret csökkenést tapasztaltak.<sup>157</sup> Egy másik közlemény alapján Pd/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> mintán nem volt Pd szinterelődés O<sub>2</sub> atmoszférában, szemben a H<sub>2</sub>-ben vagy N<sub>2</sub>-ben való hőkezeléssel.<sup>153</sup> Kalcinálást követően az oxigén tartalmú gázban való lehűtésekor megtörtént a fémrészecskék széttöredezése, melynek mértéke a lehűlés sebességétől függött.<sup>158</sup> Ezeket a jelenségeket a Pd-O-Ce kötések lehetséges képződésével magyarázták, melyek lehorgonyozzák a Pd részecskéket, gátolva ezzel az agglomerizációt. Au-ra és Pt-ra is voltak hasonló feltevések.<sup>142,159,160</sup> Rh tartalmú minták esetében is kimutattak Rh-O-Ce kötést EXAFS segítségével.<sup>161,162</sup>

A Rh-O-Ce kötésekkel értelmezhető az általunk vizsgált minták viselkedése is. Az oxidáció alatt nem volt részecskeméret növekedés, és a szinterelődést követő oxidáció alatt diszpergálódás következett be. A magas hőmérsékletű redukció során jelentősebb volt a részecskeméret változás, mint a vákuumban történő hőkezeléskor (6. táblázat). Hidrogénben egy óra alatt sikerült olyan mértékben módosítani a mintát, amihez vákuumban 2 óra volt szükséges, ráadásul a Co tartalmú mintán is szinterelődött a Rh, ami vákuumban egyáltalán nem. Ebből arra következtethetünk, hogy bár elsősorban a hőmérséklet a felelős a részecskeméret növekedésért, a H<sub>2</sub>-nek jelentős aktiváló szerepe van benne. Ez a Rh-O-Ce kötéshasadás elősegítésében nyilvánulhat meg, míg az O<sub>2</sub> jelenlétében történő széttöredezés és szinterelődést gátlás a kötések képződésén alapul. Feltételezhetjük, hogy a Rh fémes állapotában is léteznek hasonló, de gyengébb kölcsönhatások a Rh és a hordozó között, hiszen a fém érintkezik a felülettel és azzal elektromos kontaktusban van (fotovoltammetriai eredmények), valamint az XP spektrumokon is tapasztalható néhány tized elektronvoltos eltolódás a tömbi Rh-hoz képest.

Az eddig bemutatott valamennyi kísérletben a redukált Rh részecskeméret változásait tanulmányoztuk, de érdemes néhány szót szólni arról az esetről, amikor egy oxidált mintát vetettünk alá hőkezelésnek (33. ábra). Az 1% Rh/CeO<sub>2</sub> rendszerben egy órás vákuumban történő fűtés után a Rh és a hordozó redukcióját figyeltük meg, sőt, a Rh 3d csúcs negatív eltolódása is jól látható volt. A csúcs alatti terület csökkenése hasonló mértékű volt, mint a redukált mintán. Ezzel párhuzamosan megfigyelhető a Ce<sup>3+</sup> ionok megnövekedett aránya (33. B ábra). Mivel ezt nem tapasztaltuk a fémmentes CeO<sub>2</sub> esetében ugyanilyen körülmények között, itt a Rh által katalizált oxigénvesztésről lehet szó, melyben szerepe van a hordozóról a Rh-ra történő oxigén vándorlásnak, „O-spill over”-nek.

Galdikas csoportjával impregnálással előállított Rh/CeO<sub>2</sub> minták esetében is arra a következtetésre jutott, hogy a heterogén kicserélődési folyamatban a fém felületén keletkeznek az O<sub>2</sub> molekulák, melyek aztán deszorbeálódnak.<sup>163</sup>

A második órában viszont a tömbfázisú oxigén ionok aktiválása miatt elindult az ellentétes irányú folyamat: a Rh 3d csúcs 307,0 eV értékig tolódott, a CeO<sub>2</sub> felület pedig oxidálódott.



**33. ábra** Az 1% Rh/CeO<sub>2</sub> minta Rh 3d (A) és Ce 3d (B) spektrumai oxidáció és vákuumban történő felfűtés után.

## 6. Összefoglalás

A disszertációban bemutatott tudományos munka során  $\text{CeO}_2$  hordozós Rh-Co katalizátorok felületi és szerkezeti vizsgálataival foglalkoztam. A pormintákat impregnálással állítottuk elő különböző Rh-Co aránnyal, és XPS, TEM, XRD, LEIS, CO adszorpció, DRS és fotovoltammetria segítségével jellemeztem őket. Egyszerű kísérleteket végeztem a mintákon: hőkezelést, oxidációt-redukciót, valamint az oxidáló és redukáló reagensek együttes hatását is tanulmányoztam az etanol gőzreformálásán keresztül.

Az XPS mérések igazolták, hogy a 773 K-en történő redukció alatt a Co részlegesen redukálódott, de Rh jelenlétében a „H-spill over” jelenségnek köszönhetően nagyobb volt a fémes állapot aránya. A magas hőmérsékletű kezelés a  $\text{Co}^{2+}$  hordozóba való beoldódását idézte elő, amit LEIS-sel és XRD-vel is alátámasztottam. Az XRD kimutatta a  $\text{CeO}_2$  kristallitok méretcsökkenését, ami Co a tartalomtól függött. A beoldódást a Rh a  $\text{Co}^{2+}$  redukciójával gátolta. A hordozó részecskéinek széttöredezése a TEM felvételeken is jól látszott.

A Rh-mal kapcsolatban megállapítottam, hogy a 773 K-en történő redukció után fémes állapotban volt. A tömbi fémhez viszonyított pozitív eltolódás (307,4 eV) a nagyon kis részecskékre jellemző „final state effectnek”, vagy a Rh-O-Ce típusú kötéseknek tulajdonítható. A magas hőmérsékletű redukció alatt a Rh jelentős szinterelődése következett be, melyet a Co valamennyire gátolt. Mindazonáltal elektromos kontaktus a Co és a Rh között nem volt kimutatható.

A Ce 3d spektrumok az oxidációt követően is igazolták a  $\text{Ce}^{3+}$  ionok jelenlétét a  $\text{Ce}^{4+}$  mellett. A redukció utána a hordozó 2-7%-kal redukáltabb volt fémek jelenlétében, különösen a Rh tartalmú katalizátorok esetében. Az oxigénvakanciákat Raman spektroszkópiával is kimutattam.

Az UV-vis spektrumokon új adszorpciók jelentek meg az alacsony energiatartományban a fémek jelenlétében, amit elsősorban az oxigénhiányos helyek megnövekedett számával magyaráztam. A Raman és UV-vis spektrumok alapján megállapítottam, hogy a Co és a Rh ugyanolyan hibahely struktúrát alakít ki.

A Tauc diagramok alapján a tiltott sáv szélessége 3,27 eV körüli volt és nem változott Co vagy Rh hozzáadása után. A fotovoltammetria eredmények szerint mindegyik vizsgált minta n-típusú félvezető jelleget mutatott. Ennél is fontosabb

megfigyelés volt, hogy a küszöbpotenciál kismértékben növekedett a fémek jelenlétében, ami a Fermi szint kiegyenlítődére, így a fémek és a hordozó közötti elektromos kontaktusra utal.

A redukált minták N<sub>2</sub>-ben való felfűtésekor a Co 2p csúcs alatti terület jelentősen megnövekedett, amit a Co felületre való diffúziójával magyaráztam. Ráadásul a részlegesen redukált Co tartalom oxidálódott Co<sup>2+</sup>-á. Hasonló jelenség volt megfigyelhető a Rh részecskéken, de itt az oxidáció részleges és visszafordítható volt. A kétfémes mintákon ez a folyamat kevésbé volt meghatározó. A CeO<sub>2</sub> felület szintén oxidálódott.

Sikerült bebizonyítanom, hogy az oxigén forrása a felfűtés alatt a hordozó, mivel a hőkezelés alatt a tömbfázis oxigén ionjai energiát nyernek és szegregálnak. Ez a folyamat a lehetővé teszi a hordozóról a fémre történő oxigénvándorlást („O-spill over”). A kétfémes rendszerekben a felületi oxigénért való versengés csökkenti a Rh-ra történő vándorlás valószínűségét. Igazoltam azt is, hogy a Rh segíti a felület oxigén leadását.

Oxidáló és redukáló reagensek Rh-Co/CeO<sub>2</sub> felületekre gyakorolt együttes hatását az etanol gőzreformálását keresztül tanulmányoztam. Azt találtam, hogy az előzőleg redukált Co először oxidálódott és a szegregált. 773 K-en a Co egy része redukálódott, és a Co 2p csúcs intenzitása csökkent a szénlerakódás következtében. Rh jelenlétében hasonló eredményeket kaptam, de nagyobb volt a fém Co aránya 773 K-en. A Rh állapota nem változott, a CeO<sub>2</sub> pedig redukálódott a kezelés alatt. Amikor ugyanezt a kísérletet oxidált mintán végeztem el, a Co nagy része és a Rh teljes mennyisége redukálódott 773 K-ig. Ezen eredmények alapján nyilvánvalóvá vált, hogy etanol-víz elegy hatására a Co összetétel egy egyensúlyi állapot felé tart, mely Co<sup>0</sup>-t és Co<sup>2+</sup>-ot egyaránt tartalmaz.

A CeO<sub>2</sub> hordozós Rh szinterelődését is alaposan tanulmányoztam. Az alacsony hőmérsékletű redukció alatt azt találtam, hogy 5% Rh 373 K-en, míg 1% Rh Co-tal és anélkül 423 K-en redukálható, és a teljes redukcióig nem történt részecskeméret növekedés a TEM, az XPS és a CO adszorpció szerint. Vákuumban, 773 K-en történő hőkezelés alatt jelentős szinterelődés következett be. Az XP spektrumokon a Rh 3d dublet a tömbi Rh<sup>0</sup>-hoz viszonyítva a kisebb kötési energiáknál helyezkedett el a hordozóról történő elektronátmenet miatt.

Amikor Co-ot is adtunk a mintához, a vákuumban történő felfűtés során nem tapasztaltam a Rh részecskeméret növekedését XPS-sel és TEM-mel, ellentétben a 773 K-en történő redukcióval. A többi minta esetében is kimutatható volt a nagyobb

mértékű szinterelődés  $H_2$ -ben, mint vákuumban. A szinterelődést követő oxidáció alatt a Rh részecskék széttöredezték és Rh-oxidok képződtek. Ezen megfigyelések alapján feltételeztem, hogy Rh-O-Ce kötések stabilizálják a diszperzitást.

## 7. Summary

The scientific work summarized in this dissertation deals with the surface and structural study of CeO<sub>2</sub> supported Rh-Co catalysts. Powder samples with different Rh-Co ratios were prepared by impregnation and characterized by XPS, TEM, XRD, LEIS, CO adsorption, DRS and photovoltammetry. I carried out simple experiments including heat treatment, oxidation-reduction, and the simultaneous effects of reducing-oxidizing agents were also studied during the ethanol steam reforming reaction.

XPS revealed that during the reduction at 773 K a part of the Co content reduced, but it was more metallic in the presence of Rh because of the ‘H-spill over’ phenomenon. The high temperature treatment induced the dissolution of Co<sup>2+</sup> into the support and that was proved even by LEIS and XRD. A CeO<sub>2</sub> crystallite size decrease was detected by XRD, which depended on the amount of the Co. The dissolution was hindered by Rh due to the reduction of Co<sup>2+</sup>. The disruption of the support particles was well demonstrated in TEM images, too.

As far as Rh is concerned, after reduction at 773 K it was metallic according to XPS. A positive shift of the binding energy (307.4 eV) compared to the bulk metallic state was caused by the ‘final state effect’, which is characteristic of the very small particles, or by the formation of Rh-O-Ce like bonding. Significant sintering of the Rh particles took place during the high temperature reduction, which was somewhat hindered by the Co. Nevertheless, electronic contact between the Co and the Rh could not be revealed.

Even after oxidation, the presence of Ce<sup>3+</sup> was evidenced in addition to the Ce<sup>4+</sup> ions on the Ce 3d XP spectra. After reduction the support was by 2-7% more reduced in the presence of metals, especially on the Rh containing catalysts. Oxygen vacancies were detected even by Raman spectroscopy.

On the UV-vis spectra additional adsorption signals appeared at lower energies in the presence of the metals, which was attributed principally to the higher number of O-vacancy defects in CeO<sub>2</sub>. Based on the Raman and UV-vis spectra, we stated that Rh and Co produce alike vacancy structure.

According to the Tauc plots the band gap did not change after the addition of Co or Rh, and was around 3.27 eV. Concerning the photovoltammetric results, each of the samples possessed n-type semiconductor properties. More importantly, the onset

potential slightly increased, indicating the Fermi-level equilibration and the electronic contact between the metals and the support.

When the samples were heated in inert atmosphere, the Co 2p peak area significantly increased. That was explained by the diffusion of Co to the surface. What is more, the partially reduced Co oxidized to  $\text{Co}^{2+}$ . A similar phenomenon was observed over the Rh particles; however, their oxidation was partial and reversible. On the bimetallic samples this process was not so prominent. The  $\text{CeO}_2$  surface oxidized, too.

I managed to prove that the oxygen source during the heating is the support, because under the heat treatment the oxygen ions in the bulk must become more energetic to be able to segregate. This process makes the oxygen migration from the support to the metals possible ('O-spill over'). In the bimetallic systems there is a competition for the surface oxygens, which makes the O-spill over to the Rh less pronounced. I also presented, that the Rh has an active role in the oxygen loss of the surface.

The simultaneous effects of oxidizing and reducing agents on the Rh-Co/ $\text{CeO}_2$  surfaces were studied during the ethanol steam reforming reaction. It was shown that the pre-reduced Co oxidized and segregated first. At 773 K a part of the Co reduced, and the Co 2p peak intensity decreased because of the carbon deposits. In the presence of Rh similar results were obtained but more  $\text{Co}^0$  was produced by the end of the treatment. The oxidation state of the Rh did not change and the  $\text{CeO}_2$  reduced under the treatment. When the same experiment was carried out on an oxidized sample, a high portion of Co and the total amount of Rh reduced by 773 K. Based on these results it is clear that in the ethanol-water mixture the Co composition changes towards an equilibrium state that consists of both  $\text{Co}^0$  and  $\text{Co}^{2+}$ .

I examined the sintering of the Rh intensively. During the low temperature reduction, it was found that on 5% Rh/ $\text{CeO}_2$  the Rh can be reduced at 373 K and 1% Rh at 423 K with and without Co. Up to the total reduction, no particle size increase took place according to TEM and CO adsorption experiments. During heat treatment at 773 K in vacuum, significant sintering took place. The Rh 3d doublet situated at lower binding energies than the bulk  $\text{Rh}^0$  because of the electron transfer from the support.

When Co was co-added, no Rh particle size increase was detected during heat treatment in vacuum, in contrast to the reduction at 773 K. In the case of the other samples, the enhanced sintering in  $\text{H}_2$  was shown, too. When oxidized after the sintering, disruption



of the Rh particles occurred while Rh-oxides were formed. On the basis of these observations I assumed that the Rh-O-Ce bond stabilizes the dispersity.

## Irodalomjegyzék

1. A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2nd ed, Imperial College Press, London, 2013.
2. D. R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.*, 2015, **70**, 42-85.
3. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, 2003, **77**, 419-449.
4. A. Pfau, K. D. Schierbaum, *Surf. Sci.*, 1994, **321**, 71-80.
5. J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **161**, 301-315.
6. S. M. F. Shahed, T. Hasegawa, Y. Sainoo, Y. Watanabe, N. Isomura, A. Beniya, H. Hirata, T. Komeda, *Surf. Sci.*, 2014, **628**, 30-35.
7. H.-T. Chen, Y. M. Choi, M. Liu, M. C. Lin, *Chem. Phys. Chem.*, 2007, **8**, 849-855.
8. D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 014703.
9. H. Nörenberg, G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.*, 1999, **424**, L352-L355.
10. H. Nörenberg, G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.*, 1999, **433-435**, 127-130.
11. J. C. Conesa, *Surf. Sci.*, 1999, **339**, 337-352.
12. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science*, 2005, **309**, 752-755.
13. Y. Namai, K.-I. Fukui, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11666-11673.
14. N. K. Renuka, N. Harsha, T. Divya, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 38837-38841.
15. J. Kullgren, K. Hermannsson, P. Broqvist, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 604-608.
16. C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. A*, 2000, **202**, 231-241.
17. S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catal. Today*, 2002, **75**, 401-405.
18. D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9429-9438.
19. H. Song, U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 2009, **261**, 66-74.
20. D. Fernández-Torre, K. Kosminer, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13584-13593.
21. H. A. Hansen, C. Wolverton, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 27402-27414.
22. J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, P. Manuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1329-1332.
23. Y. Lykhach, A. Neitzel, K. Sevciková, V. Johánek, N. Tsud, T. Skála, K. C. Prince, V. Matolin, J. Libuda, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 77-81.

24. Z. Liu, T. Duchon, H. Wang, E. W. Peterson, Y. Zhou, S. Luo, J. Zhou, V. Matolin, D. J. Stacchiola, J. A. Rodriguez, S. Senanayake, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 18248-18256.
25. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 1995, **153**, 317-332.
26. M. F. Camellone, S. Fabris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10473-10483.
27. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A*, 1998, **171**, 13-29.
28. Z.-P. Liu, S. J. Jenkins, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 196102.
29. J. Stubenrauch, J. M. Vohs, *Catal. Lett.*, 1997, **47**, 21-25.
30. D. R. Mullins, S. H. Overbury, *Surf. Sci.*, 2002, **511**, L293-L297.
31. N. Perret, X. Wang, J. J. Delgado, G. Blanco, X. Chen, C. M. Olmos, S. Bernal, M. A. Keane, *J. Catal.*, 2014, **317**, 114-125.
32. S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydr. Energy*, 2012, **37**, 5527-5531.
33. S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 10090-10100.
34. J. Stubenrauch, J. M. Vohs, *J. Catal.*, 1996, **159**, 50-57.
35. Z. Yang, T. K. Woob, K. Hermansson, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 4953-4960.
36. C. Zhang, A. Michaelides, D. A. King, S. J. Jankins, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6411-6417.
37. M. G. Sanchez, J. L. Gazquez, *J. Catal.*, 1987, **104**, 120-135.
38. G. E. Murgida, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 246101.
39. Z. Lu, Z. Yang, K. Hermansson and C. W. M. Castleton, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 2333-2345.
40. S. Hu, Y. Wang, W. Wang, Y. Han, Q. Fan, X. Feng, Q. Xu, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 3579–3588.
41. M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, D. H. Han, J. Lee, M. H. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 9754-9763.
42. R. Verma, S. K. Samdarshi, S. Bojja, S. Paul, B. Choudhury, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2015, **141**, 414-422.
43. M. Aslam, M. T. Oamar, M. T. Soomro, I. M. I. Ismail, N. Salah, T. Almeelbi, M. A. Gondal, A. Hameed, *Appl. Catal. B*, 2016, **180**, 391-402.
44. Z. Yang, G. Luo, Z. Lu, T. K. Woo, K. Hermansson, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 035210.

45. A. Norman, V. Perrichon, A. Bensaddik, S. Lemaux, H. Bitter, D. Koningsberger, *Top. Catal.*, 2001, **16**, 363-368.
46. L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, F. B. Noronha, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4094-4123.
47. H. Sohn and U. S. Ozkan, *Energy Fuels*, 2016, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1026b00577.
48. R. L. Chin, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 360-367.
49. N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, J. Panpranot, *J. Nanomater.*, 2012, **2012**, 108369.
50. S. Ali, N. A. M. Zabidi, D. Subbarao, *Chem. Centr. J.*, 2011, **5**, 68.
51. J. L. Ewbank, L. Kovarik, C. Kenvina, C. Sievers, *Green Chem.*, 2014, **16**, 885-896.
52. B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. G. Goodwin, *J. Catal.*, 2001, **204**, 98-109.
53. O. A. Bulavchenko, S. V. Cherepanova, V. V. Malakhov, L. S. Dovlitova, A. V. Ishchenko, S. V. Tsybulya, *Kinet. Catal.*, 2009, **50**, 192-198.
54. M. S. Batista, R. K. S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticinalli, 2003, **124**, 99-103.
55. J. Llorca, N. Homs, P. R. de la Piscina, *J. Catal.*, 2004, **227**, 556-560.
56. M. P. Hyman, J. M. Vohs, *Surf. Sci.*, 2011, **605**, 383.
57. J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. R. de la Piscina, *J. Catal.*, 2002, **209**, 306-317.
58. E. Martono, J. M. Vohs, *J. Catal.*, 2012, **291**, 79-86.
59. S. S. Y. Lin, D. H. Kim, M. H. Engelhard, S. Y. Ha, *J. Catal.*, 2010, **273**, 229-235.
60. S. S.-Y. Lin, D. H. Kim, S. Y. Ha, *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 295-301.
61. V. A. de la Pena O'Shea, N. Homs, E. B. Pereira, R. Nafria, P. R. de la Piscina, *Catal. Today*, 2007, **126**, 148-152.
62. J. C. Vargas, S. Libs, A.-C. Roger, A. Kiennemann, *J. Catal.*, 2005, **107-108**, 417-425.
63. H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y. N. Qin, *Chem. Eng. J.*, 2008, **145**, 25-31.
64. S. M. de Lima, A. M. da Silva, L. O. O. Costa, U. M. Graham, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Matos, F. B. Horonha, *J. Catal.*, 2009, **268**, 268-281.
65. J. M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P. R. de la Piscina, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10813-10819.

66. D. L. Trimm, *Catal. Today.*, 1997, **37**, 233-238.
67. R. U. Ribeiro, W. C. Liberatori, H. Winnishofer, J. M. C. Bueno, D. Zanchet, *Appl. Catal. B*, 2009, **91**, 670-678.
68. A. Platon, H.-S. Roh, D. L. King, Y. Wang, *Top. Catal.*, 2007, **46**, 374-379.
69. A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, *Catal. Today*, 2006, **116**, 367-376.
70. S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, *J. Power Sources*, 2003, **123**, 10-16.
71. P. Y. Sheng, A. Yee, G. A. Bowmaker, H. Idriss, *J. Catal.*, 2002, **208**, 393-403.
72. A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss, *Catal. Today*, 2000, **63**, 327-335.
73. A. C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou, X. E. Verykios, *Top. Catal.*, 2008, **51**, 2-12.
74. F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.*, 2004, **5**, 611-615.
75. S. Duan, S. Senkan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 6381-6386.
76. E. B. Pereira, N. Homes, S. Martí, J. L. G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.*, 2008, **257**, 206-214.
77. G. Jacobs, D. K. Das, Y. Zhang, J. Lin, G. Racoillet, B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, 2002, **233**, 263-281.
78. Y. Zhang, L. Chen, G. Bai, Y. Li, X. Yan, *J. Catal.*, 2005, **236**, 176-180.
79. S. Naito, H. Tanaka, S. Kado, M. Toshihiro, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomoshige, *J. Catal.*, 2008, **259**, 138-146.
80. D. Li, S. Sakai, Y. Nakagawa, K. Tomoshige, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 9204-9213.
81. H. Tanaka, R. Kaino, K. Okumura, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomoshige, *Appl. Catal. A*, 2010, **378**, 175-186.
82. F. L. Williams, D. Nason, *Surf. Sci.*, 1974, **45**, 377-408.
83. Z. Wang, F. Yang, S. Axnanda, C. Liu, D. W. Goodman, *Appl. Catal. A*, 2011, **391**, 342-349.
84. H. F. J. van't Blik, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.*, 1986, **97**, 210-218.
85. A. Rosencwaig, G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**, 479-481.
86. Y. A. Teterin, A. Y. Teterin, A. M. Lebedev, K. E. Ivanov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2004, **137-140**, 607-612.

87. S. Mickevicius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Sliuziene, B. A. Orlowski, V. Osinniy, W. Drube, *J. Alloys Comp.*, 2006, **423**, 107-111.
88. G. Merza, B. László, A. Oszkó, G. Pótári, E. Varga, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.*, 2015, **145**, 881-892.
89. A. G. Kochur, T. M. Ivanova, S. J. Hinder, J. F. Watts, A. A. Sidorov, M. A. Kiskin, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2011, **184**, 501-507.
90. P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, **17**, 1686-1698.
91. A. Fujimori, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 4489-4499.
92. A. Fujimori, *Phys. Rev. B Rapid Comm.*, 1983, **28**, 2281-2283.
93. A. Katoni, T. Jo, J. C. Parlebas, *Adv. Phys.*, 1988, **37**, 37-85.
94. D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley, *Surf. Sci.*, 1998, **409**, 307-319.
95. C. J. Nelin, P. S. Bagus, E. S. Iltan, S. A. Chambers, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **110**, 2752-2764.
96. N. Radutoiu, C. M. Teodorescu, *Dig. J. Nanomater. Bios.*, 2013, **8**, 1535-1549.
97. G. Praline, B. E. Koel, R. L. Hance, H. I. Lee, J. M. White, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980, **21**, 17-30.
98. F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **195**, 236.
99. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosnevor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2617-2730.
100. Y. G. Borod'ko, S. I. Vetchinkin, S. L. Zimont, I. N. Ivleva, Y. M. Shul'ga, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **42**, 264-267.
101. D. Briggs, V. A. Gibson, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **25**, 493-496.
102. S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell, *J. Mol. Catal. A*, 2008, **281**, 49-51.
103. A. Kogelbauer, J. J. G. Goodwin, R. Oukaci, *J. Catal.*, 1996, **160**, 125-133.
104. L. Gucci, T. Hoffer, Z. Zsoldos, S. Zyade, G. Maire, F. Garin, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 802-808.
105. C. Cascales, I. Rasines, *Mat. Chem. Phys.*, 1984, **10**, 199-203.
106. K. M. Cook, S. Poudyal, J. T. Miller, C. Bartholomew, W. C. Hecker, *Appl. Catal. A*, 2012, **449**, 69-80.

107. P. Y. Sheng, W. W. Chiu, A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss, *Catal. Today*, 2007, **129**, 313-321.
108. H. Xu, J. Zhuang, Y. Chen, J. Wu, J. Zhang, *ACS Adv.*, 2014, **4**, 15511-15517.
109. P. Periyat, F. Laffir, S. A. M. Tofail, E. Magner, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 1794-1798.
110. B. Bayram, I. I. Soykal, D. von Deak, J. T. Miller, U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 2011, **284**, 77-89.
111. G. Vári, L. Óvári, C. Papp, H. P. Steinrück, J. Kiss, Z. Kónya, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 9324-9333.
112. N. E. Fouad, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, H. Knözinger, *J. Anal. App. Pirol.*, 2000, **53**, 185-193.
113. G. Munuera, A. R. Gonzales-Elipse, J. P. Espinos, A. Munos, J. C. Conesa, J. Soria, J. Sanz, *Catal. Today*, 1988, **2**, 663-673.
114. D. Kondarides, X. Verykios, *J. Catal.*, 1998, **174**, 52-64.
115. A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.*, 2006, **244**, 102-112.
116. J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 172-177.
117. J. Gustafson, R. Westerström, A. Resta, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, O. Balmes, X. Torrelles, M. Schmid, V. P., B. Hammer, G. Kresse, C. J. Baddeley, E. Lundgren, *Catal. Today*, 2009, **145**, 227-235.
118. K. Sevcikova, T. Kolarova, T. Skala, N. Tsud, M. Vaclavu, Y. Lykhach, V. Matolin, V. Nehasil, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **332**, 747-755.
119. S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, M. Al-Hada, *Surf. Sci.*, 2013, **608**, 129-134.
120. A. Caballero, J. P. Holgado, V. M. Gonzales-delaCruz, S. E. Habas, T. Herranz, H. Salmeron, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1097-1099.
121. S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. M. Pintado, J. M. Rodriguez-Isquierdo, *J. Phys. Chem.*, 1997, **93**, 4118-4123.
122. S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. M. Rodríguez-Izquierdo, *Appl. Catal. A*, 1993, **99**, 1-8.
123. A. Berkó, F. Solymosi, *J. Catal.*, 1999, **183**, 91-101.
124. J. T. Yates Jr, T. M. Duncan, S. D. Worley, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 1219-1224.
125. F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4789-4793.

126. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *Surf. Sci.*, 1981, **110**, L630-L633.
127. R. Dictor, S. Roberts, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 5846-5850.
128. A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, *Appl. Catal.*, 1995, **73**, 65-82.
129. J. Xu, S. H. Overbury, *J. Catal.*, 2004, **222**, 167-173.
130. F. Sadi, D. Duprez, F. Gérard, A. Miloudi, *J. Catal.*, 2003, **213**, 226-234.
131. J. I. Pflüge, B. Kaemena, J. Höcker, F. Bertram, J. Wollschläger, T. Schmidt, J. Falta, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**, 131604.
132. N. Tian, H. Huang, C. Liu, F. Dong, T. Zhang, X. Du, S. Yu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 17120-17129.
133. M. Daniel, S. Loridant, *J. Raman Spectrosc.*, 2012, **43**, 1312-1319.
134. C. Balasanthiran, J. D. Hoefelmeyer, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5721-5724.
135. X. Zhang, P. Li, A. Barreda, Y. Gutiérrez, F. González, F. Moreno, H. O. Everitt, J. Liu, *Nanoscale Horiz.*, 2016, **1**, 75-80.
136. A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 1326-1337.
137. A. Kormányos, A. Thomas, M. N. Huda, P. Sarker, J. P. Liu, N. Poudyal, C. Janáky and K. Rajechwar, *J. Phys. Chem. C*, 2016, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1025b12738.
138. V. Subramanian, E. E. Wolf, V. P. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4943-4950.
139. B. Li, T. Gu, J. Wang, P. Wang, J. Wang, J. C. Yu, *ACS Nano*, 2014, **8**, 8152-8162.
140. G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, F. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 310-315.
141. G. S. Zafiris, R. J. Gorte, *J. Catal.*, 1993, **139**, 561-567.
142. W. Lin, A. A. Herzing, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 5942-5951.
143. L. Óvári, S. Krick Calderon, Y. Lykhach, J. Libuda, A. Erdőhelyi, C. Papp, J. Kiss, H. P. Steinrück, *J. Catal.*, 2013, **307**, 132-139.
144. M. Tóth, E. Varga, A. Oszkó, K. Baán, J. Kiss, A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. A*, 2016, **411**, 377-387.
145. I. I. Soykal, H. Sohn, D. Singh, J. T. Miller, U. S. Ozkan, 2014, **4**, 585-592.



146. Z. Ferencz, A. Erdőhelyi, K. Baán, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H. P. Steinrück, J. Kiss, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 1205-1218.
147. D.-X. Ye, S. Pimanpang, C. Jezewski, F. Tang, J. J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Thin Solid Films*, 2005, **485**, 95-100.
148. D. A. Wesner, G. Linden, H. P. Bonzel, *Appl. Surf. Sci.*, 1986, **26**, 335-356.
149. J. Sun, A. M. Karim, D. Mei, M. Engelhard, X. Bao, Y. Wang, *Appl. Catal. B*, 2015, **162**, 141-148.
150. D. A. J. M. Ligthart, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *J. Catal.*, 2011, **280**, 206-220.
151. C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 6487-6497.
152. K. Naya, R. Ishikawa, K. Fukui, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 10726-10730.
153. Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, J. Wan, D. Weng, *Appl. Catal. A*, 2013, **547**, 52-61.
154. S. Blomberg, E. Lundgren, R. Westerström, E. Erdogan, N. M. Martin, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, F. Mittendorfer, J. Gustafson, *Surf. Sci.*, 2012, **606**, 1416-1421.
155. A. Pereira, B. Blouin, A. Pillonnet, D. Guay, *Mat. Res. Exp.*, 2014, **1**, 015704.
156. J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, F. Tomas, *Surf. Interface Anal.*, 1988, **13**, 25-32.
157. S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. A. Pérez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today*, 1995, **23**, 219-250.
158. J. Wan, R. Ran, X. Wu, Y. Cao, M. Li, D. Weng, *Catal. Today*, 2015, **253**, 51-56.
159. Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, N. Hara, T. Tanabe, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, N. Takahashi, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *Catal. Today*, 2011, **175**, 133-140.
160. Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 2003, **15**, 935-938.
161. T. Miyazawa, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 2574-2583.
162. S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura, *Appl. Catal. A*, 2005, **289**, 115-120.
163. A. Galdikas, C. Descorme, D. Duprez, *Solid State Ionics*, 2004, **166**, 147-155

## Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Erdőhelyi András professor emeritus és Dr. Kiss János professor uraknak a doktori munkámban nyújtott szakmai segítségükért, a kísérleti munka megszervezéséért, és azért, hogy a konferencia részvételeimet lehetővé tették.

Köszönet illeti Dr. Oszkó Albertet a hasznos szakmai vitákért, a készülő publikációk illetve a disszertáció alapos áttanulmányozásáért, és a munkám során felmerülő, szervezést igénylő feladatokban nyújtott segítségéért. Köszönöm Moldován Gergelynek a karbantartási munkákat, melyek nélkül a kísérletek nem valósulhattak volna meg.

Köszönettel tartozom Pusztai Péternek a TEM és XRD eredményekért, valamint Ábrahámné Baán Kornéliának a TPR és DRIFT mérésekért. Köszönöm Ferencz Zsuzsának, hogy a SRE reakcióban végzett munkájának egy-egy pontját kiragadva értelmezhettem a saját eredményeimet ebben a témakörben. Juhász Koppány Leventének a Raman kísérletekért, Samu Gergelynek pedig az elektrokémiai mérésekért mondok köszönetet.

Köszönöm munkatársaimnak a különféle problémákban nyújtott segítségüket, és a nyugodt munkahelyi légkört. Köszönettel tartozom volt témavezetőimnek, családtagjaimnak, barátaimnak és a páromnak, amiért a doktori képzés felé tereltek, és mindvégig bíztak bennem.