

Elemi reakciók vizsgálata oxidokon hordozott ródiumon és inverz katalitikus rendszerekben

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Szenti Imre

Témavezető: Prof. Dr. Kónya Zoltán

egyetemi tanár

Dr. Deák László[†]

tudományos főmunkatárs



Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged

2020

1 Előzmények és célok

A vékony oxid filmekre a sajátos és példátlan tulajdonságaik miatt az utóbbi években jelentős figyelem fordult mind kísérleti, mind elméleti szempontból. A heterogén katalízisben a kétdimenziós redukálható oxidok vizsgálatát tipikusan modellrendszereken, vagyis egykristályon létrehozott ultravékony filmekben hajtják végre, nagy vagy ultra nagy vákuum körülmények között. A kutatások célja az egyszerű rendszerek érdekes aspektusainak azonosítása, amelyeket felületvizsgálati módszerekkel lehet vizsgálni és az elméleti leírások segítségével megérteni.

Az MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoportban végzett kutatás elsősorban az egyszerű és összetett nanoszerkezetek előállítási lehetőségeire és a nanoszerkezetek, illetve a köztük lévő határfelületek jellemezésére irányul. Ennek részeként kutatásom során célul tűztem ki a platinafémek és egyéb fémkatalizátorok tulajdonságainak atomi vastagságú rétegek segítségével való javítását. A platinafémek sorában a Rh a preferált, mivel a tiszta energiatermelés szempontjából jelentős reakciókban kiemelkedő katalitikus aktivitással bír, ugyanakkor meglehetősen drága fém, ezért kiváltása vagy mennyiségének minimalizálása aktív oxid rétegekkel megkísérelhető. Az atomi vastagságú rétegek közül a titándioxidokat és a molibdénoxidokat vizsgáltam, melyek kiváló promotáló hatással rendelkeznek és előállítsuk UHV körülmények között is könnyen megoldható. A katalizátorok katalitikus aktivitását CO adszorpciós kísérletekkel teszteltem le.

A Rh nanorészecskékkel borított, redukált $\text{TiO}_2(110)$ felületen további adszorpciós kísérleteket is végeztem, melyek a CO katalitikus hidrogénezés elemi lépéseinek mélyebb megismerésére irányultak. Mivel a CO hidrogénezése víz keletkezéséhez vezet, a CO és H_2O Rh klasztereken kialakított TiO_x réteggel való kölcsönhatását is tanulmányoztam.

2 Kísérleti rész

A kutatásom során végzett összes kísérletet ugyanazon a rendszeren és ultra nagy vákuum (alacsony nyomás $<5 \times 10^{-9}$ mbar) körülmények között végeztem. A kamra Auger elektron-spektroszkóppal (AES), tömegspektrométerrel, kilépési munka mérésére alkalmas Kelvin szondával, Ar^+ -ion ágyúval és EGN4 elektronsugaras párologtatóval volt felszerelve. A mintát manipulátorokkal mozgattam a megfelelő pozícióba.

3 Új tudományos eredmények

3.1 TiO_x réteg promotáló hatása TiO_2 egykristályon létrehozott Rh részecskéken és Rh filmen.

UHV körülmények között igazoltam, hogy a TiO_2 (110) egykristályon fizikai gőzleválasztással létrehozott Rh részecskék felületén, hőkezelés hatására kialakuló atomi vastagságú TiO_x réteg hatása kettős. Egyrészt geometriai blokkolás miatt csökkenti a CO által elérhető Rh adszorpciós helyeinek mennyiségét, másrészt az enkapszuláció során kialakuló Rh- TiO_x határfelület elősegíti/fokozza a CO disszociációját, és a felületi oxid réteg növelésével ez az állapot egy maximum értéken halad át. Hasonló jelenséget tapasztaltam a Rh filmek esetén is, ahol már a pontos felületi oxid koncentrációt is meg tudtam határozni. Ez esetben a deszorbeálódott rekombinatív CO mennyisége $\theta_{\text{TiO}_x}=0,2$ MR borítottságnál a legnagyobb, mely észlelés összhangban van korábbi nagynyomású vizsgálatok eredményeivel, melyek szerint a CO hidrogénezésének sebessége maximumot mutat alacsony TiO_x borítottságnál.

Sikeresen alkalmaztam az ultravékony TiO_x réteget a Rh részecskék hordozójaként is. A 230 K-en kialakított Rh- TiO_x -Rh szerkezeten végzett CO adszorpciós kísérletek igazolták, hogy a mély hőmérsékleten előállított 0,4 MR vastag Rh-réteg nagymértékben reakcióképes, de az előállítási hőmérséklet enyhe emelésével (35 K) számottevő szerkezeti átalakulás történik. Az átrendeződést a TiO_x réteg Rh részecskék felületére való diffúziója kíséri. A folyamat hajtóereje az erős Rh-Rh kötés kialakulása és a felületi szabadenergia csökkenése. Továbbá az adszorpciós kísérletek igazolták, hogy a CO-dal telített Rh réteg 230 K-en stabil a molekuláris CO deszorpciós hőmérsékletéig, ami arra utal, hogy szendvicsszerkezet stabilitása erősen függ az adszorbátumok jelenlététől.

3.2 Mo és MoO_x rétegek a Rh részecskék és Rh filmek CO kemiszorpciós tulajdonságára gyakorolt hatása.

A TiO₂ egykristályon fizikai gőzleválasztással előállított Mo réteg (0.15-2.7 MR) már szobahőmérsékleten redoxreakcióba lép a hordozóval és egy Ti_{1-x}Mo_xO₂ összetételű vegyes oxidot képez, melyben a Mo oxidációs száma maximum 2 lehet. Az AES és CO-TPD mérések kimutatták, hogy ezen a felületen a Rh növekedése rétegről rétegre történik és CO adszorpciót követően egy 700 K-es rekombinatív deszorpciós állapot figyelhető meg. Igazoltam, hogy a β-CO kialakulása csak bizonyos Rh borítottság felett (0.5-0.7 MR Rh) figyelhető meg, amely a részecskeméret-hatásnak és a CO-adszorpciót irányító geometriai tényezőknek tulajdonítható.

Kimutattam, hogy a TiO₂ egykristályon létrehozott tiszta MoO₂ filmen a Rh növekedése már csak 0,7 MR borítottságig 2D-és, és a CO-TPD mérések során ebben az esetben is megjelenik egy magas hőmérsékletű rekombinatív állapot T_p=720 K-en, de ehhez nagyobb Rh borítottság szükséges (0,6-1 MR). Növelve a Mo oxidációs számát (MoO₃) a Rh növekedési mechanizmusa már kezdetben is 3D-és és még 2 MR Rh borítottságnál sem jelenik meg a magas hőmérsékletű CO deszorpciós állapot, melynek oka, hogy már szobahőmérsékleten jelentős része enkapszulálódik a fémnek a MoO_x spécieszek által, amit a θ_{Rh}=0.4 MR borítottságnál végzett CO titrálásos kísérlet sorozat is megerősít.

A Rh részecskék és a Rh film felületén létrehozott MoO_xC_y és MoO_x réteg szintén elősegíti a CO disszociációját (T_p=700 K). Mindkét esetben a β-állapot mennyisége θ_{MoO_x}~0.2 MR borítottságnál egy maximum értéken halad át, mely jól korrelál a nagy nyomáson végzett kísérletek eredményeivel.

3.3 Az erősen redukált TiO₂ egykristályon létrehozott ródium részecskék reakciója H₂, CO és H₂O molekulákkal.

A további adszorpciós kísérleteimben kimutattam, hogy a Rh-TiO_x határfelület nagy reaktivitást mutatott a H₂ és H₂O molekulákkal szemben, ami ezek disszociációjában nyilvánult meg. Deutérium adszorpciós kísérletekkel igazoltam, hogy a T_p=540-570 K-nél megjelenő H₂ deszorpciós állapot a fém-oxid határfelületen történő víz bontásából származó OH csoportok rekombinációjából származik.

A rekombinatív CO deszorpcióját ($T_p=780$ K) a ko-adszorbeált hidrogén nem befolyásolta, azonban a víz és CO adszorpciója során a preadszorbeált víz visszaszorította a CO bomlását. Továbbá a preadszorbeált és disszociált CO a víz bontásából származó, magas hőmérsékletű H_2 állapotot nem akadályozta meg. A kísérletek alátámasztották, hogy a CO és hidrogén közötti reakció aktív centrumai a Rh-TiO_x határfelületen találhatóak. Továbbá igazoltam, hogy a hidrogén tárolása és detektálása szempontjából fontos, ún. hidrogén spillover folyamat, azaz a hidrogénatomok diffúziója a Rh nanorészecskékről a TiO₂ egykristályra mindaddig nem szűnik meg, amíg a fém felülete nincs teljesen beborítva CO-dal vagy hőkezelés hatására előálló TiO_x réteggel. A hidrogén spillover optimalizálásának érdekében ezeknek az adszorbeátumoknak a jelenlétét minimalizálni kell.

3.4 A H oldódása erősen redukált TiO₂-ba

Igazoltam, hogy a nagyon erősen redukált TiO₂ esetén a víz disszociációja során keletkező felszíni hidroxilcsoportokból származó H-atomok beoldódnak az oxidba, de fűtés hatására újra a felszínre diffundálnak és H₂O formában deszorbeálódnak $T_p=570, 670$ és 750 K-nél. A teljes deszorbeált H-tartalmú molekulák mennyisége közel telítettségi görbét mutat, mely arra utal, hogy ezeknek a termékeknek a kialakulását korlátozza a felszíni és/vagy felszínközeli oxigénhibahelyek mennyisége, amelyek reakcióba lépnek H₂O molekulákkal.

4 A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Promotion and inhibition effects of TiO_x species on Rh inverse model catalysts

Bugyi, L.; **Szenti, I.**; Kónya, Z.

Applied Surface Science; 2014; 313; 432-439.

IF:2.711

2. Interaction of Rh with Rh nanoparticles encapsulated by ordered ultrathin TiO_{1+x} film on TiO₂(110) surface

Berkó, A ; Gubó, R ; Óvári, L ; Bugyi, L ; **Szenti, I** ; Kónya, Z

Langmuir; 2013; 29. 15868-15877.

IF: 4.384

3. Enhanced dispersion and the reactivity of atomically thin Rh layers supported by molybdenum oxide films

Szenti, I ; Bugyi, L ; Kónya, Z

Surface Science; 2015; 641; 60-67.

IF:1.85

4. The promotion of CO dissociation by molybdenum oxide overlayers on rhodium

Szenti, I; Bugyi, L; Kónya, Z

Surface Science; 2017; 657; 1-9.

IF:1.38

5. Reaction and Diffusion Paths of Water and Hydrogen on Rh Covered Black Titania

Szenti, I; Bugyi, L; Kónya, Z.

Topics in Catalysis; 2018; 61; 1362-1374.

IF:2.226

5 A doktori értekezéshez kapcsolódó konferencia megjelenések

1) Promotion and inhibition effects of TiO_x and MoO_x species on the reactivity of atomically thin Rh films

Szenti I., Deák L., Kónya Z.

SIWAN7, Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience,

Október 12-15., 2016 Szeged, Hungary

2) The effect of atomically thin TiO_x layers on Rh model catalysts

Szenti I., Deák L., Kónya Z

1st Innovation in Science 2014 – Doctoral Student Conference

Május 2-3, 2014 Szeged

3) Strukturális és kémiai változások atomi vastagságú ródium és fénoxid rétegekben adszorbeált gázok jelenlétében

Szenti I.

Munkabizottsági ülés

Május 20. 2013 Budapest

4) The impact of atomically thin Mo and MoO_x films on the surface reactivity of Rh layers

Szenti I., Deák L., Kónya Z.

15th Joint Vacuum Conference

Június 15-20, 2014 Bécs, Ausztria

6 Egyéb közlemények

1. Fine tuning the surface acidity of titanate nanostructures

D, Madarász ; **I, Szenti** ; L, Nagy ; A, Sápi ; Á, Kukovecz ; Z, Kónya

Journal of the International Adsorption Society; 2013; 19; 695-700

IF:1.735

2. Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process

Madarász D, **Szenti I.**, Sápi A, Halász J, Kukovecz Á, Kónya Z

Chemical Physics Letters; 2014;591;161-166

IF:1.95

3 Localized growth of carbon nanotubes via lithographic fabrication of metallic deposits

Tu, F ; Drost, M ; **Szenti, I** ; Kiss, J ; Kónya, Z ; Marbach, H.

Beilstein Journal of Nanotechnology; 2017; 8; 2592-2605

IF:2.968

4 On the Principles of Tweaking Nanostructure Fabrication via Focused Electron Beam Induced Processing Combined with Catalytic Growth Processes

Drost, M ; Tu, F ; Vollnhals, F ; **Szenti, I** ; Kiss, J ; Marbach, H

Small Methodes; 2017; 1; 17000095-17000105

IF:-

5 Preparation of photocatalytic thin films with composition dependent wetting properties and self-healing ability

Mérai L, Varga N, Deák Á, Sebők D, **Szenti I.**, Kukovecz Á, Kónya Z, Dékány I, Janovák L.

Catalysis Today; 2019;328; 85-90.

IF:4.888 (2018)

6 Aging Impairs Cerebrovascular Reactivity at Preserved Resting Cerebral Arteriolar Tone and Vascular Density in the Laboratory Rat

Bálint AR, Puskás T, Menyhárt Á, Kozák G, Szenti I, Kónya Z, Marek T, Bari F, Farkas E.
Frontiers in aging neuroscience; 2019;11; 301-313.
IF:3,633 (2018)

7 Optimization of the Production Process and Product Quality of Titanate Nanotube–Drug Composites

Ranjous Y, Regdon G, Pintye-Hódi K, Varga T, Szenti I, Kónya Z, Sovány T
Nanomaterials; 2019; 9; 1406-1416
IF:4,034 (2018)

8 Synergetic of Pt Nanoparticles and H-ZSM-5 Zeolites for Efficient CO₂ Activation: Role of Interfacial Sites in High Activity

András S, Kashaboina U, Ábrahámné KB, Gomez JP, Szenti I, Halasi G, Kiss J, Nagy B, Varga T, Kukovecz Á, Kónya Z.
Frontiers in Materials; 2019; 6; 127-139
IF:2,008 (2018)

9 Noble-metal-free and Pt nanoparticles-loaded, mesoporous oxides as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation and dry reforming with methane

Sápi A, Rajkumar T, Ábel M, Efremova A, Grósz A, Gyuris A, Ábrahámné KB, Szenti I, Kiss J, Varga T, Kukovecz Á.
Journal of CO₂ Utilization; 2019; 32; 106-118
IF:5,189 (2018)

10 Pore Structure as a Response to the Freeze/Thaw Resistance of Mortars

Netinger Grubeša I, Marković B, Vračević M, Tunkiewicz M, Szenti I, Kukovecz Á
Materials. 2019;12; 3196.
IF:2,972 (2018)

11 Lightweight Hierarchical Carbon Nanocomposites with Highly Efficient and Tunable Electromagnetic Interference Shielding Properties

Pitkänen O, Tolvanen J, Szenti I, Kukovecz A, Hannu J, Jantunen H, Kordas K
ACS applied materials & interfaces. 2019;11; 19331-8.
IF:8,456 (2018)

12 Optimal design of absorptive glass mat (AGM) separator with fastest electrolyte uptake using X-ray micro-computed tomography

Rawal A, Rao PK, Kumar V, Sharma S, Shukla S, Sebők D, Szenti I, Kukovecz A.
Journal of Energy Storage. 2019; 21; 505-514.
IF:3,515 (2018)

13 Probing the three-dimensional porous and tortuous nature of absorptive glass mat (AGM) separators.

Shukla S, Kumar V, Rao PK, Sharma S, Sebők D, Szenti I, Rawal A, Kukovecz A.

Journal of Energy Storage. 2020; 27; 101003.
IF:3.515 (2018)

14 Sulfur nanoparticles transform montmorillonite into an inorganic surfactant applicable in thermoplastics processing

Mérai L, Rajkumar T, Janovák L, Sági A, Szenti I, Nagy L, Molnár T, Bíró I, Sárosi J, Kukovecz Á, Kónya Z.
Polymer Testing; 2020; 85; 106419
IF:2,943 (2018)

15 Fast optical method for characterizing plasmonic nanoparticle adhesion on functionalized surfaces

Mérai L, Janovák L, Kovács DS, Szenti I, Vásárhelyi L, Kukovecz Á, Dékány I, Kónya Z, Sebők D.
Analytical and Bioanalytical Chemistry; 2020; 1-10.
IF:3,286 (2018)

16 Wetting and evaporation on a carbon cloth type gas diffusion layer for passive direct alcohol fuel cells

Nagy KA, Tóth IY, Ballai G, Varga ÁT, Szenti I, Sebők D, Kopniczky J, Hopp B, Kukovecz Á
Journal of Molecular Liquids. 2020; 112698.
IF:4.561 (2018)

Összes referált közlemény: 21

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 5

Összesített impakt faktor: 68,204

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 12,551

Összes független hivatkozás: 22

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 5

7 Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott, mint a *Szenti Imre* jelölt az *Elemi reakciók vizsgálata oxidokon hordozott ródiumon és inverz katalitikus rendszerekben* című doktori értekezéshez kapcsolódó: *A. Berkó, R. Gubó, L. Óvari, L. Bugyi, I. Szenti, Z. Kónya: Interaction of Rh with Rh Nanoparticles Encapsulated by Ordered Ultrathin TiO_{1+x} Film on $TiO_2(110)$ Surface Langmuir 29 pp. 15868-15877. (2013) DOI: 10.1021/la4038292* publikáció társszerzője ezúton nyilatkozom arról, hogy az ehhez a publikációhoz és a jelölt 3.1 tézispontjához kapcsolódó eredmények elérésében a jelölt szerepe meghatározó fontosságú volt, ezért ezeket az eredményeket eddig nem használtam fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem tesszem.



Gubó Richard

8 Nyilatkozat a jelölt eredményekhez való hozzájárulásáról

Kijelentem, hogy Szent Imre doktorjelölt értekezésében felhasznált eredmények teljes mértékben tükrözik a jelölt hozzájárulását a disszertáció alapjául szolgáló publikációkban.

Szeged, 2020. május 6.

.....

Prof. Dr. Kónya Zoltán