

**FELÜLETI FORMÁK ÉS GÁZFÁZISÚ
TERMÉKEK A HANGYASAV KATALITIKUS
BOMLÁSÁBAN**

Ph. D. értekezés

Jaksáné Kecskés Tamara

Témavezető: Dr. Kiss János

Szegedi Tudományegyetem
Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék



Szeged

2004

1. BEVEZETÉS

A hangyasav katalitikus bomlásának vizsgálata csaknem százéves múltra tekint vissza. Számos oxidon tanulmányozták a hangyasav és bomlástermékeinek viselkedését, így az általunk is vizsgált TiO_2 -on és TiO_2 -hordozós fémkatalizátorokon is. A hangyasav ez utóbbi említett katalizátorok felületén könnyen disszociál, s ezzel felületi hidrogént és formiátot hoz létre. A formiát tovább bomlik különböző termékekre, amelyek közül a legjelentősebb a CO , CO_2 , H_2O és H_2 . Ezeket a termékeket figyelembe véve a hangyasav bomlását TiO_2 felületen sokáig dehidratációs (CO -ot és vizet eredményező) és dehidrogénezési (CO_2 és H_2 képződéséhez vezető) folyamatokkal írták le, bár a H_2O és a CO deszorpciós hőmérsékleti csúcsa sem az egykristályokon, sem pedig a polikristályos katalizátorokon végzett kísérletekben nem esett egybe. Később be is bizonyították, hogy a víz és a szén-monoxid deszorpciója csakugyan nem egymással párhuzamos folyamat, vagyis az egyszerű unimolekuláris reakció kizárható. Egyes kísérletekben gázfázisú formaldehid képződését is kimutatták a hangyasav adszorpcióját követően, jelenlétének okaival, további reakcióival azonban nem foglalkoztak.

Ebben a munkában arra tettünk kísérletet, hogy - az eddigi kutatásokban kapott eredmények figyelembevételével - különböző módszerek összekapcsolásával új információkat nyerjünk a hangyasav katalitikus bomlási mechanizmusához a különböző módon előkezelt TiO_2 , Pt/TiO_2 , Rh/TiO_2 és Au/TiO_2 pormintákon, valamint $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ és $\text{Rh/TiO}_2(110)$ egykristályokon. A felületen kialakuló formák követésére FTIR spektrométert használtunk, a gázfázisban végbemenő változásokat pedig tömegspektrométerrel követtük. A kapott adatok alapján különleges figyelmet fordítottunk a dehidratációs illetve dehidrogénezési folyamatok, valamint a formaldehid képződése közötti lehetséges kapcsolatnak. Eredményeink alapján indokoltnak éreztük megvizsgálni a formaldehid adszorpcióját és reakcióját is TiO_2 és fém/ TiO_2 katalizátoron.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A kísérleteinkben használt polikristályos TiO_2 Degussa típusú volt. Az 1% és 5% Rh-, Pt- és Au/ TiO_2 katalizátort az oxid és $\text{RhCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 3 \text{H}_2\text{O}$, valamint $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{aq}$ segítségével állítottuk elő.

Az infravörös (IR) spektroszkópiai mérésekhez a porkatalizátort egy Ta-hálóba préseltük, amit egy nagyvákuum- (HV) kamrában használatos manipulátor végére rögzítettük. A mintát közvetlenül fűtöttük, aktuális hőmérsékletét pedig egy NiCr-Ni termoelemmel mértük. A minta oxidációs vagy redukciós előkezelését rozsdamentes acélból készült HV-IR cellában végeztük 573 K-en. Ezt követően ugyanezen a hőmérsékleten leszívattuk a gázokat, végezetül pedig lehűtöttük a mintát a kísérlet hőmérsékletére.

A Rh és a Pt százalékos hozzáférhetőségét (diszperzitását) H_2 -adszorpcióval, dinamikus impulzus módszer segítségével, míg az Au diszperzitását CO adszorpciójával határoztuk meg szobahőmérsékleten.

Az infravörös spektrumokat ($4000\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) FTIR spektrométerrel rögzítettük $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ felbontóképességet alkalmazva. A mintánk gáz jelenlétében rögzített spektrumából mind az előkezelt mintáról felvett (háttér) spektrumot, mind pedig az aktuális gázspektrumot kivontuk.

A tömegspektrometriás (MS) analízis során a hangyasav és a formaldehid, valamint a lehetséges bomlástermékek különböző molekulatöredékeinek intenzitás-változását követtük.

A TiO_2 (110) egykristály (Crystal Tec.) előkezelését néhány óráig tartó 800 K-es fűtéssel kezdtük ultranagy vákuum (UHV) körülmények között. A felületet a továbbiakban először szobahőmérsékleten bombáztuk Ar^+ -ionokkal, majd felfűtöttük 900 K-re, ahol további 30 percig folytattuk az Ar^+ -bombázást, végezetül pedig oxigénben lehűtöttük. Ez az eljárás tiszta, (1×1) -es elrendezésű TiO_2 (110) felületet biztosított számunkra. A Rh/ TiO_2 katalizátort az egykristályra irányuló fém párologtatással hoztuk létre, amelynek Rh-tartalmát a felületről készített Auger-spektrumok alapján határoztuk meg: kísérleteinkben a Rh-nanorészecskék közelítőleg monoréteget alakítanak ki a felületen. A tiszta katalizátorok felületén a hangyasav adszorpcióját követő kémiai változásokról a reflexiós abszorpciós infravörös spektrumok (RAIRS) szolgáltattak számunkra információt.

A hangyasav nagy tisztaságú készítmény volt. A formaldehidet paraformaldehid termikus bontásával állítottuk elő 453-473 K hőmérséklettartományban.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Hangyasav adszorpcióját követően formaldehid képződését az adszorbeált rétegben kimutattuk $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ és $\text{Rh}/\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ felületen, valamint az adszorbeált rétegben és a gázfázisban egyaránt ki tudtuk mutatni polikristályos TiO_2 , 1% és 5% Pt-, Rh- és Au/TiO_2 katalizátoron.
2. Igazoltuk, hogy a képződött formaldehid mennyiségét a katalizátor előkezelése, fémtartalma és az adszorpció hőmérséklet is befolyásolja.
3. Bebizonyítottuk, hogy az oxidon hordozott fém természetétől is függ az adszorbeált rétegben található formaldehid mennyisége, ami a következő katalizátor-sorrend alapján csökken: $\text{Pt}/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2$.
4. Megállapítottuk, hogy a formaldehid képződése a hangyasav dezoxigéneződése során, a TiO_2 oxigén-hiányhelyein, és/vagy a fémhelyeken megy végbe.
5. Kimutattuk, hogy a hangyasav adszorpciójakor keletkező víz és szén-monoxid nem egy unimolekuláris reakció eredménye.
6. Feltételeztük, hogy a CO nem a hangyasav dehidratációjából, hanem a hangyasavból képződött formaldehid bomlásából származik.
7. Megállapítottuk, hogy a vizsgált katalizátorokon a formaldehid adszorpciója során molekuláris formában adszorbeált formaldehid, formiát-csoport, hangyasav, dioximetilén- és polioximetilén-csoport alakul ki.
8. Magasabb hőmérsékleten az adszorbeált formaldehid és dioximetilén bomlásából H_2 és CO képződik.
9. Valószínűsítettük, hogy a H_2 és a CO képződése – formaldehid bomlása révén – a felületi fémhelyeken játszódik le.

10. Kimutattuk, hogy a gázfázisú etilén és acetilén képződése a katalizátor felületi oxigén-hibahelyeinek koncentrációjától függ: ezeknek a termékeknek a mennyisége a katalizátor fémtartalmának növelésével csökkent.
11. Igazoltuk, hogy a hangyasav katalitikus átalakulása során detektálható CO-képződés elsődleges forrásának a hangyasav dezoxigénezéséből származó formaldehid termikus bomlását tekintjük.

4. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

Az elért eredmények alap kutatás jellegűek, felhasználásuk elsősorban elméleti megfontolásoknál lehet jelentős. Eredményeink egy eddig nem feltételezett reakciómechanizmusbeli történést valószínűsítenek a hangyasav bomlásában, aminek a figyelembevétele módosíthatja a hangyasav katalitikus bomlási mechanizmusára eddig kialakított elképzelést. Ez alapján lehetőség nyílik az adott reakcióban hatásosabb katalizátorok kialakítására. A formaldehid felületi viselkedésének tanulmányozása során nyert eredményeink az aldehidek katalitikus átalakítása terén eddig elért megfontolásokat finomíthatják, hozzájárulhatnak új, hatékony katalizátorok előállításához.

5. PUBLIKÁCIÓS LISTA

Impakt factorok

1. A. Berkó, T. Bíró, **T. Kecskés**, F. Solymosi: Thermal induced selforganization of oxide nanodots produced by low energy Ar⁺ sputtering on TiO₂ (110)-(1×2) surface.
Vacuum **61** (2001) 317-322. **0.541**
2. **T. Kecskés**, R. Barthos, J. Raskó, J. Kiss: The effect of adsorbed CO on the surface chemistry of CH₃ on Rh(111).
Vacuum **71** (2003) 107-111. **0.541**

A Ph. D. értekezéshez kapcsolódó publikációk:

3. J. Raskó, **T. Kecskés**, J. Kiss: Formaldehyde formation in the interaction of HCOOH with Pt supported on TiO₂.
Journal of Catalysis **224** (2004) 261-268. **3.293**
4. **T. Kecskés**, J. Raskó, J. Kiss: FTIR and mass spectrometric study of HCOOH interaction with TiO₂ supported Rh and Au catalysts.
Applied Catalysis **268** (2004) 9-16. **2.258**
5. J. Raskó, **T. Kecskés**, J. Kiss: Adsorption and reaction of formaldehyde on TiO₂ supported Rh catalysts studied by FTIR and mass spectrometry.
Journal of Catalysis **226** (2004) 183-191. **3.293**
6. **T. Kecskés**, J. Raskó, J. Kiss: FTIR and mass spectrometric studies on the interaction of formaldehyde with TiO₂ supported Pt and Au catalysts.
Applied Catalysis: **273** (2004) 55-62. **2.258**
7. **T. Kecskés**, R. Németh, J. Raskó, J. Kiss New reaction route of HCOOH catalytic decomposition
Vacuum: elbírálás alatt **12.184**

6. ELŐADÁSOK

1. A. Berkó, T. Bíró, **T. Kecskés**, F. Solymosi: Thermal induced selforganization of oxide nanodots produced by low energy Ar⁺ sputtering on TiO₂ (110)-(1×2) surface.
8th Joint Vacuum Conference, Pula (Croatia), 06. 4-9.
2. **T. Kecskés**, R. Barthos, J. Raskó, J. Kiss: The effect of adsorbed CO on the surface chemistry of CH₃ on Rh(111).
9th Joint Vacuum Conference, Schloss Seggau (Austria), 2002. 06. 16-20.
3. **Kecskés T.**, Barthos R., Raskó J., Kiss J.: A CO hatása a Rh(111) felületen adszorbeált CH₃ stabilitására
XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002. 10. 28-30.
4. **T. Kecskés**, R. Németh, A. Berkó, J. Raskó, J. Kiss: Decomposition of HCOOH on Rh/TiO₂ (110) as a Model Catalyst:TDS, RAIRS, STM Study.
22nd European Conference on Surface Science, Prague (Czech Republic), 2003. 09. 07-12.
5. **Kecskés T.**, Németh R., Kiss J.: Adszorbeátumok stabilitásának és reakcióképességének vizsgálata fémegykristályokon és nanokrisztallitokon reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópiával.
MTA Felületkémiai és Nanoszerkezeti Munkabizottsági Ülés, Szeged, 2003. 10. 22.
6. Kiss J., Solymosi F., Erdőhelyi A., Berkó A., Deák L., Raskó J., Novákné Hajdú É., Óvári L., Barthos R., Németh R., Hancz A., **Kecskés T.**, Szökő J., Farkas A.: Új típusú nanoszerkezetű katalizátorok előállítása és spektroszkópiai jellemzése.
A Tudomány Napja, Szeged, 2003. 11. 05.
7. **T. Kecskés**, R. Németh, J. Raskó, J. Kiss: New reaction route of HCOOH catalytic decomposition
10th Joint Vacuum Conference, Portoroz (Slovenia), 09. 28 - 10. 02.

Társszerzői/ első szerzői lemondó nyilatkozatok

Alulírott, Dr. Kiss János, témavezető kijelentem, hogy Jaksáné Kecskés Tamara „Felületi formák és gázfázisú termékek a hangyasav katalitikus bomlásában” című Ph. D. értekezését ismerem.

Megállapítom, hogy az 1-6. tézispontokban a *Journal of Catalysis* című folyóirat 224-as kötetének 261-268. oldalán, valamint az *Applied Catalysis* című folyóirat 268-as kötetének 9-16. oldalán közlésre került és a *Vacuum* című folyóiratba elküldött, elbírálás alatt álló dolgozatokra hivatkozik, amelyekben társszerző vagyok. Megállapítom, hogy a 7-11. tézispontokban a *Journal of Catalysis* című folyóirat 226-as kötetének 183-191. oldalán, valamint az *Applied Catalysis* című folyóirat 273-as kötetének 55-62. oldalán közlésre került, és a *Vacuum* című folyóiratba elküldött, elbírálás alatt álló dolgozatokra hivatkozik, amelyekben társszerző vagyok. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Jaksáné Kecskés Tamara szerepe meghatározó fontosságú volt. Kijelentem, hogy ezeket az eredményeket eddig még nem használtam fel tudományos fokozat megszerzéséhez, és ezt a jövőben sem teszem. Az értekezésben felhasznált eredmények jól tükrözik a jelölt hozzájárulását a közös publikációkhoz.

.....
Dr. Kiss János
témavezető

Alulírott, Dr. Raskó János kijelentem, hogy Jaksáné Kecskés Tamara „Felületi formák és gázfázisú termékek a hangyasav katalitikus bomlásában” című Ph. D. értekezését ismerem.

Megállapítom, hogy az 1-6. tézispontokban a *Journal of Catalysis* című folyóirat 224-as kötetének 261-268. oldalán, valamint az *Applied Catalysis* című folyóirat 268-as kötetének 9-16. oldalán közlésre került és a *Vacuum* című folyóiratba elküldött, elbírálás alatt álló dolgozatokra hivatkozik, amelyekben első szerző vagy társszerző (utóbbi kettő) vagyok. Megállapítom, hogy a 7-11. tézispontokban a *Journal of Catalysis* című folyóirat 226-as kötetének 183-191. oldalán, valamint az *Applied Catalysis* című folyóirat 273-as kötetének 55-62. oldalán közlésre került, és a *Vacuum* című folyóiratba elküldött, elbírálás alatt álló dolgozatokra hivatkozik, amelyekben első szerző vagy társszerző (utóbbi kettő) vagyok. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Jaksáné Kecskés Tamara szerepe meghatározó fontosságú volt. Kijelentem, hogy ezeket az eredményeket eddig még nem használtam fel tudományos fokozat megszerzéséhez, és ezt a jövőben sem teszem.

.....
Dr. Raskó János

Alulírott, Németh Róbert kijelentem, hogy Jaksáné Kecskés Tamara „Felületi formák és gázfázisú termékek a hangyasav katalitikus bomlásában” című Ph. D. értekezését ismerem.

Megállapítom, hogy az 1-11. tézispontokban a *Vacuum* című folyóiratba elküldött, elbírálás alatt álló dolgozatra hivatkozik, amelyben társszerző vagyok. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Jaksáné Kecskés Tamara szerepe meghatározó fontosságú volt. Kijelentem, hogy ezeket az eredményeket eddig még nem használtam fel tudományos fokozat megszerzéséhez, és ezt a jövőben sem teszem.

.....
Németh Róbert