



Oxid-fém kölcsönhatás és ötvöződési folyamatok
vizsgálata Rh(111) és TiO₂(110) felületeken
pásztázó alagútmikroszkópiával

Gubó Richard

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Témavezetők: Óvári László, Ph.D. és Berkó András, D.Sc.

Kémia Doktori Iskola
Kémia Intézet
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2020

ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A felületkémiát első megközelítésként a fizika, kémia és a mérnöki tudományok interdiszciplináris kutatási területeként írhatjuk körül. Az 1960-as évektől kezdődően a felületi tudományok rohamos fejlődése tapasztalható, amely javarészt a kifinomultabb mikroelektronikai és számítástechnikai eszközök, illetve mérnöki berendezések megjelenéséhez rendelhető. Ezen felül az ultravákuum-technológia kidolgozása és technikai megvalósítása, a kifejlesztett elektronspektroszkópiai és felületmikroszkópiai módszerek új utat nyitottak a felületek és határfelületek molekuláris szintű vizsgálatához. Ezzel egyidőben a szilárdtest felületek tárgykörében a modern kvantumelmélet felhasználásával újabb és a korábbinál pontosabb eredmények születtek, lehetővé téve a felületeken lejátszódó kémiai folyamatok és reakciók kifinomultabb vizsgálatát. Napjainkban a felületkémia az elméleti és kísérleti kutatásokat ötvözve képes új koncepciók kialakítására és újító eredmények létrehozására, amelyek már nem kizárólag a szilárd anyagokra korlátozódnak. A felületkémia egy jól fejlett területe a természettudományoknak, amely jelenleg az elektronok és molekulák, különböző gerjesztett állapotok vizsgálatára helyezi a hangsúlyt a néhány tized nanométeres méret és femtoszekundumos időskálán, ennél fogva molekuláris szinten próbálja meg megérteni és kontrollálni a felületi szerkezeteket és felületi kémiai reakciókat. Fontos megemlíteni azt a tényt, hogy korábban több éven keresztül a világ GDP-jének egy jelentős részét a felületkémia, a felületkémiái újítások és a hozzá kapcsolódó fejlesztések adták. Ezek közül a legfontosabbak az elektronika ipar, petrokémia ipar, heterogén katalízis és gépjármű ipar. Napjaink modern és feltörekvő technológiáiban a felületkémia szintén kiemelt szerepet tölt be, mint a fotovoltaiikus ipar, félvezető ipar, orvosi biológiai eszközök, tüzelőanyag-cellák, önhordó és önkorlátozó vékonyrétegek tervezése és kialakítása^{1,2}.

A heterogén katalízishez kapcsolódóan elmondható, hogy a katalizátor egy olyan anyag, amely gyorsítja egy kémiai reakció lejátszódását, míg saját maga változatlan marad. A több lehetséges terméket adó reakciókban a katalizátor elősegítheti egy adott termék preferált képződését, amely a katalizátor szelektivitását jelenti. A heterogén katalitikus reakciók a szilárd katalizátor legkülső felületi

(atomi) rétegeiben játszódnak le, olyan elemi, felületi kémiai lépések során, mint a reaktáns adszorpciója, felületi diffúziója, a felületen végbemenő reakció és a reakció termékének deszorpciója a felületről¹. A felületi tudományok járultak hozzá legjelentősebb mértékben ezen kémiai reakciók megértéséhez, elemi szintű leírásához és tárgyalásához³⁻⁸. Ennél fogva sikerült számos reakció esetében az adszorbeálódott intermedier molekula azonosítása, az adott reakció elemi lépéseinek felderítése, a reakció sebességének és egyéb, a reakciót jellemző mérőszámoknak a meghatározása és leírása (sebességi együttható, aktiválási energia stb.), továbbá a szilárd katalizátor aktív kötőhelyeinek azonosítása². A heterogén katalízisben maga a katalizátor általában egy hordozó és a katalitikusan aktív fém együttese. Laboratóriumi körülmények között az ipari heterogén katalitikus folyamatok modellezésére fém és oxid egykristályok, illetve oxid egykristályokra leválasztott fém nanorészecskék alkalmazhatók, kontrollált reakciókörülmények között.

A korai felületvizsgálatok főként a fémfelületek tanulmányozására vonatkoztak, amelyet később az oxid - és félvezető felületek valamint ultravékony oxidok (UTO - ultra thin oxide) fémekkel alkotott határfelületeinek tanulmányozása^{9,10} követték. Az elmúlt 20 - 30 évben az utóbbi terület a felületkémiai kutatások kiemelten fontos tárgyát képezi. A grafén¹¹ és hexagonális bór-nitrid¹² atomi vastagságú rétegek¹²⁻¹⁴ iránti kiemelt érdeklődés kapcsán a 2010-es évektől kezdődően szintén jelentős lendületet vett a nem oxid-típusú 2D rétegek kutatása is. Visszatérve az előző gondolathoz a kétdimenziós oxidok, ultravékony rétegek, illetve az atomi szinten diszpergált fémes és kétfémes nano és felületi ötvözetek kiváló alapot nyújtanak mind alapkutatások, mind technológiai kutatások terén¹⁵ a homogén¹⁶, heterogén^{3,17-21}, foto-^{22,23} és elektrokémiai^{20,24,25} katalizátorok tanulmányozásához és finomhangolásához. Megfelelő modellrendszerek szisztematikus tanulmányozásával lehetséges a különböző szerkezetek és katalitikus aktivitásuk³⁻⁸ közötti kapcsolatok atomi szintű feltárása.

A kétfémes rendszerek kivételes katalitikus tulajdonságai a két fém közötti szinergikus hatásokhoz rendelhetők. Mindazonáltal az adott rendszert felépítő hordozó és fém(ek) felületi szabadenergiájának és kilépési munkáinak viszonyai²⁶ kulcsfontosságú szerepet töltenek be a felületi és felület alatti kémiai és fizikai folyamatokban. Egy katalizátor aktivitását és szelektivitását a hordozott nanorészecskék (NP) összetétele

és morfológiája is jelentősen befolyásolja^{27,28}. Könnyen redukálható oxidokon (két)fém nanorészecskék kialakítása igen összetett folyamatnak mondható, mivel a részecskék nukleációjában a hordozó redukáltabb spéciéseinek (oxigén hiányhelyek) felületi dinamikája is jelentős szerepet játszik^{29,30}. Ezen felül a hordozott nanorészecskék szerkezetét és kémiai összetételét a különböző alkotók és a köztük kialakuló határrétegek nanoléptékű termodinamikája is jelentősen befolyásolja³¹⁻³⁶. Mindezen fizikai-kémiai változók, amelyek az ilyen típusú anyagi rendszereket bonyolulttá teszik, lehetőséget is adnak arra, hogy a kialakított rendszerek tulajdonságait előnyösen befolyásoljuk^{37,38}.

Az ultravékony oxidrétegek kiemelt vizsgálata az 1970-es évek környékén a heterogén katalízisben tapasztalt igen érdekes jelenségre vezethető vissza, amelyet a szakirodalom erős fém-hordozó kölcsönhatásként, SMSI (Strong Metal-Support Interaction) „dekorációs” folyamatként nevez³⁹. Megfigyelték, hogy bizonyos könnyen redukálható oxidokon, mint a TiO_2 , TaO_5 , CeO_2 , NbO hordozott VIII.B fémek (pl. Ir, Rh, Ni, Pd és Pt) magas hőmérsékleti kezelését követően a rendszer katalitikus aktivitása (hidrogén és szénmonoxid adszorpciója) drasztikusan lecsökken. Az SMSI jelenség értelmezhető azzal, hogy a hordozóra felvitt fém nanorészecskék beburkolódnak (dekorálódnak) az oxidhordozó egy redukáltabb ultravékony rétegével, amely így elfedi a fém katalitikusan aktív centrumait.

Vitathatatlan, hogy a fentebb leírt anyagi rendszerek kiemelt szerepet töltenek be jelenleg és a jövőben is a gazdaságban, iparban, a kutatás-fejlesztésben és a mindennapi életünkben. Ennél fogva vizsgálatuk és a rendszerek kiépülését befolyásoló tényezők meghatározása és mélyebb megértése kulcsfontosságú a huszonegyedik század tudományában.

Doktori disszertációm egyik célja, hogy a nemzetközi kutatások eddigi eredményeit meghaladva leírjam és tárgyaljam az erős fém-hordozó kölcsönhatás anyagtranszport folyamatait. Ezekhez a vizsgálataimhoz $\text{TiO}_2(110)$ egykristályt alkalmaztam hordozóként és dekorálódásra alkalmas átmeneti fémeket (Rh, Pd). Ennek keretében részletes leírást kívánok adni a Rh(111) fedőlappal rendelkező Rh nanorészecskéken kialakuló TiO_x ultravékony kétdimenziós film szerkezetét illetően. Hasonló vizsgálatokat végeztem $\text{TiO}_2(110)$ felületen

hordozott Pd nanorészecskék esetében is. A dolgozatomban egyik erősségét éppen ezen két különböző oxid-fém rendszer alapjaiban hasonló, mégis részleteiben eltérő viselkedésének összehasonlításának lehetősége adja. Továbbá kiemelten tanulmányoztam az Au atomok preferált adszorpciós helyeit az atomi vastagságú (2D) TiO_x filmekben, amellyel az ilyen típusú oxidrétegek nanotemplátként való alkalmazását kívánom bizonyítani. Ezen felül a Rh-Au kétfémes nanoötvözetek átfogó vizsgálata, valamint az Au-val dotált fenti oxid-fém rendszerek részletes tanulmányozása és dekorációs tulajdonságainak vizsgálata is a jelen disszertáció szerves részét képezi. A munkám során alkalmazott legfontosabb kísérleti módszer a pásztázó alagútmikroszkópia volt, de természetesen az eredményeim értékelésében támaszkodom azokra a kísérleti és elméleti munkákra is, amelyeket kollégáim együttműködésben ugyanezen rendszerek tanulmányozása során végeztek.

ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Jelen dolgozatban bemutatott eredmények két különböző ultravákuum (UHV) kamrában születtek. Az első esetben a Szegedi Tudományegyetem, MTA-SZTE felületkémia és reakciókinetika kutatócsoportban található pásztázó alagútmikroszkóp (STM) készülék, a második esetben a University College London, Kémiai Intézetében alkalmazott kisenergiájú elektron diffrakcióval (LEED) és Auger elektronspektroszkóppal (AES) felszerelt STM készüléke volt alkalmazva. A vizsgálatokhoz használt rutil egykristályokat a Pi-Kem cégtől, míg a ródium egykristályokat a MaTeck cégtől vásároltuk. A rutil és ródium egykristályokat 1.5 keV-os Ar^+ ion bombázással és 1000 K illetve 1250 K-es ultravákuumban történő termikus kezeléssel tisztítottam. A ródium esetében oxigén háttérben történő fűtést (1000 K) is alkalmaztam az esetleges szénzennyezések eltávolítása érdekében. A különböző fémek párologtatása (Rh, Pd, Au) fizikai fémgőz leválasztással történt. A Rh, Pd és Au felületi mennyisége ekvivalens mornorétegben (MRE) van kifejezve, amely az adott fém szorosan pakolt (111) orientációjú felületi atomsűrűségként van definiálva. Ez Pd esetében $1 \text{ MRE} \sim 1,53 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, Au esetében $1 \text{ MRE} \sim 1,39 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, míg a ródiumnál $1,60 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$. Az STM felvételek konstans áram és konstans magasság módban lettek rögzítve W tűk alkalmazásával, amelyek elektrokémiai maratással készültek. A leképezéseknél a tű végének kondicionálása feszültségimpulzusokkal történt. A képek analízise és kiértékelése az SPIP és WSxM⁴⁰ szoftverek segítségével történt.

EREDMÉNYEK - TÉZISPONTOK

1.1. Bizonyítottam, hogy növelve az 500 K-en leválasztott Au mennyiségét a Rh(111) felületre, az Au alapvetően kétdimenziós (2D), „rétegen a réteg” („layer-by-layer”) növekedési mechanizmussal nő. Kisebb borítottságoknál az Au atomok preferáltan a ródium lépcsőéleknél adszorbeálódnak (nukleáció) és itt is indul meg a réteg növekedése az alacsonyabb Rh teraszok irányában („step-flow”). Az első réteg kialakulásakor egy egydimenziós (1D) ródium-arany határvonal alakul ki, amely a további Au leválasztás során nukleációs kötőhelyként is viselkedik. Ily módon a második arany atomi réteg, ránő az előző rétegre, az eredetileg felső Rh teraszok irányában is. A teljes felületi fedettség eléréséhez nem elegendő 1 monoréteg (MR) aranyat leválasztani a felületre. 1,2 MR Au párologtatása esetén a teraszok, közel 20%-ban lyukakat mutatnak. (*PbD01*)

1.2. Kimutattam, hogy a Rh(111)-re 0,8 MR aranyat 500 K-en leválasztva és 800 K-en termikusan kezelve az első arany rétegben helyet foglaló Au atomok, szomszédos atom-atom távolsága a Rh(111) rács atom-atom távolságával egyezik meg: az Au első atomi rétegének pszeudomorf növekedése figyelhető meg a ródiumon, amely azonban összekapcsolódik az Au és Rh felső réteg keveredésével (felületi ötvözet kialakulása). 4 MR Au borítottság esetén már az Au(111) tömbre jellemző atom-atom távolságok detektálhatók. (*PbD01*)

1.3. A ródium nem képez tömbi ötvözetet az arannyal, ennek ellenére rendezett és rendezetlen felületi ötvözet képződését is megfigyeltem. STM vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy rendezett (2×1) Rh-Au felületi ötvözet fázis is kialakul, ha 500 K-en $\sim 0,8$ MR aranyat választunk le a Rh(111)-re és 1000 K-en termikusan kezeljük. Ez a rendezett fázis laterálisan korlátozott ~ 3 nm átmérőjű doménekből áll. A (2×1)-es elrendezést illetően egy szerkezeti modellt állítottam fel, elméleti számításokkal is megerősítve, amelyben az Au és a Rh egyazon síkban helyezkednek el, az Au sorok beépülnek a Rh teraszokba. (*PbD01, PbD04*)

2.1. Egy pontosabb modellt és leírást adtam a korábban $\text{TiO}_2(110)\backslash\text{Rh}$ rendszeren megfigyelt kétdimenziós, rendezett $w\text{-TiO}_{-1,2}$ oxid dekorációs réteg szerkezetét illetően. A réteg kialakítható rutil felületen létrehozott 50 nm - 100 nm kiterjedésű (111) lappal rendelkező nagyméretű ródium nanorészecskén, 1000 K-es termikus kezelést követően. A dekorálódási folyamat eredményeként, egy speciálisan rendezett, atomi vastagságú $w\text{-TiO}_{-1,2}$ „kocsikerék” szerkezetű hexagonálisan periodikus réteg alakul ki, amelynek a szupercella rácsállandója 1,66 nm. Ezen oxidréteg, atomi felbontásban világosabb és sötétebb kontraszttal rendelkező Ti ionokat mutat, szorosan pakolt, hexagonális elrendezésben, ahol az átlagos atom-atom távolság 0,32 nm. A kocsikerék szerkezet jellegzetessége a 15 ill. 21 Ti ion által alkotott egyenlő oldalú háromszög, ahol a háromszög oldalai öt, illetve hat Ti ionból állnak. A háromszögek oldalait alkotó Ti ionok világosabb kontrasztot mutatnak a konstans magasságú STM felvételeken, mint a belső Ti ionok. A háromszögek oldalait alkotó Ti ionokhoz négy darab oxigén atom koordinálódik felülről, míg a többi Ti ionhoz mindössze három. Ez az inhomogén oxigéneloszlás adja az STM felvételeken látható kémiai kontrasztot és a réteg tört sztöchiometriáját is (Megjegyzem, hogy ezen megállapításhoz szükség volt a LEIS és XPS mérésekre, valamint az elméleti számításokra is.) (*PbD03*)

2.2. Szobahőmérsékleten, szubmonoréteg ($\sim 0,05$ MR) Au adszorpcióval bizonyítottam a hordozott $\text{Rh}(111)$ nanorészecskéket fedő $\text{TiO}_{-1,2}$ réteg nanotemplátként való alkalmazhatóságát Au nanorészecskék tekintetében. A 2D oxidrétegben a fentebb említett háromszögek érintkezési tartományai alkalmasak Au atomok befogására, miáltal 6-8 arany atomból álló nanorészecskék növeszthetők a felületen periodikusan 1.66 nm-es távolságban és hexagonális elrendezésben. (*PbD03, PbD05*)

2.3. Az STM magasságprofilok analizisével kimutattam, hogy 0.3 MR aranyat leválasztva ~ 300 K-en a $\text{TiO}_{-1,2}$ dekorációs réteg felületére az Au a réteg tetején marad. Az így létrehozott Au nanorészecskék az $\text{Au}(111)$ -re jellemző 0,24 nm-es magassággal rendelkeztek. Ezzel ellentétben 500 K-en leválasztva 0,3 MR aranyat, mindössze 0,15 nm-es

magasság volt mérhető, ami azt mutatja, hogy a magasabb hőmérsékleten leválasztott Au átdiffundál a $\text{TiO}_{-1,2}$ rétegen, leszorítja és közvetlenül az alatta fekvő Rh(111) felülethez kötődik. Így közvetve a $\text{TiO}_{-1,2}$ réteg látszólagos vastagsága is meghatározható, amely közel 0,1 nm. *(PhD05)*

2.4. Kimutattam, hogy nagyobb borítottságok esetében, 1 illetve 1,5 MR arany 500 K-en történő leválasztásánál a részecskék 3D morfológiát mutatnak. Fokozatosan növelve a hőmérsékletet 2D filmként terülnek szét a felületen és szabályos hexagonális, illetve kör alakzattal rendelkeznek, ezen felül, borítottságtól függően a ródiummal (1×1) pszeudomorf illetve (1×2) szerkezetet mutatnak. Az első arany réteg részlegesen második Au réteggel is fedhető. Ezzel a módszerrel kialakítható egy egydimenziós oxid-fém ($\text{TiO}_{-1,2}$ -Au) határfelület, amely kiváló modellrendszerként kínál gázadszorpciós vizsgálatokra. *(PhD05)*

2.5. Folytonos Rh filmet hoztam létre $\text{TiO}_2(110)$ felületen 30 MR leválasztásával 500 K-en, amelyen termikus kezelés hatására (900 K) szintén kialakult a $\text{TiO}_{-1,2}$ dekorációs oxidréteg. Bizonyítottam, hogy 3 MR aranyat leválasztva 30 MR ródium filmre 500 K-en, az atomi vastagságú titán-oxid réteg kialakulása meggátolható. Az Au mintegy lezárja a felületet a magasabb hőmérsékleteken indukált Ti és O atomok felületi szegregációjának tekintetében. Magasabb hőmérsékleteken 900 K – 1000 K közelében a felületen nanopöttyök jelennek meg, 2-3 nm átmérővel, melyeket a csoportban végzett XPS és LEIS mérések alapján, TiO_2 nanorészecskéként értelmeztem. Ezen a hőmérsékleten az először felületre diffundált Ti atomokat oxidálja a tömbből jövő oxigén. Magasabb hőmérsékleten sem volt megfigyelhető rendezett felületi oxidréteg kialakulása. *(PhD06)*

3.1. Palládium réteget alakítottam ki 5 MR leválasztásával $\text{TiO}_2(110)$ hordozó felületén ~300 K-en. Erre a rétegre 1 MR aranyat leválasztva és a rendszert termikusan kezelve, kialakíthatók kétfémes Au-Pd nanorészecskék. STM, AES és LEED módszerek alkalmazásával megállapítottam, hogy Au-Pd mag és Pd héj szerkezettel rendelkező nanorészecskék képződnek, amelyek tovább dekorálhatók a hordozó redukáltabb TiO_x atomi vastagságú fázisával 900 K-en. A felületen a

kocsikerék és cikk-cakk szerkezetek voltak detektálhatók. A kocsikerék szerkezetnél a Ti ionok távolsága a rétegben $\sim 0,33$ nm, nagyléptékű periodicitása $\sim 1,70$ nm. A cikk-cakk szerkezetben szintén Ti ionok foglalnak helyet $0,29$ nm és $0,31$ nm atom-atom távolságokkal, továbbá az elemi cella $0,80$ nm \times $0,66$ nm paraméterekkel értelmezhető. A két szerkezet folytatólagosan, egymásba átalakuló szegmensekként borítja a felületet. (*PbD02*)

3.2. Megmutattam, hogy növelve az Au/Pd arányt (3 ML Pd-ra 2 MR Au-t leválasztva 298 K-en) $\text{TiO}_2(110)$ hordozón és a rendszert termikusan kezelve (973 K) Pd-Au mag és Au héj szerkezetű hordozott nanorészecskék alakíthatók ki. A kétfémes nanorészecskék szabályos hexagonális morfológiával rendelkeznek és felületükön nem detektálható TiO_x réteg. Az STM és LEED eredmények egy rendezetlen szorosan pakolt szerkezetű aranyban gazdagabb legkülső felületi réteg jelenlétét mutatják. (*PbD02*)

3.3. A 3.1. pontban ismertetett nanorészecskék felületére $0,1$ MR aranyat leválasztva megállapítottam, hogy 298 K-en az Au preferáltan a kocsikerék szerkezet középpontjainál adszorbeálódik. Az Au nanorészecskék $0,15$ nm magasságot mutatnak ezen a hőmérsékleten, tehát a Pd/ TiO_x rendszernél a felületbe csapódó Au atomok már 298 K-en leszorítják a réteget és közvetlenül a Pd(111)-hez kötődnek. Termikusan kezelve ezt a rendszert egy további eltérést tapasztaltam. Az Au nanorészecskék 873 K felett teljesen eltűnnek a felületről. Ezt a jelenséget az Au, Pd nanorészecskék tömbjébe történő diffúziójával magyaráztam, amely érthető, hiszen a palládium nagyfokú tömbi ötvöződést mutat az arannyal, és ezen a hőmérsékleten még nem deszorbeálódik a felületről. (*PbD02*)

3.4. Kísérleteim alapján tehát megállapítható, hogy rutil felületen szobahőmérsékleten létrehozott Rh és Pd nanorészecskék esetében a hordozó redukáltabb fázisával (TiO_x) történő beburkolódás megelőzhető Au leválasztásával a felületre. (*PbD02*, *PbD06*)

AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

- PhD01. K. Palotás, L. Óvári, G. Vári, **R. Gubó**, A. P. Farkas, J. Kiss, A. Berkó, Z. Kónya: *Au- Rb surface structures on Rb(111): DFT insights to the formation of an ordered surface alloy*, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (2018) IF: 4.536; MTMT [3422662]
- PhD02. **R. Gubó**, C. M. Yim, M. Allan, C. L. Pang, A. Berkó, G. Thornton: *Variation of SMSI with the Au:Pd Ratio of Bimetallic Nanoparticles on TiO₂(110)*, TOPICS IN CATALYSIS (2018) IF=2.486; MTMT [3317282]
- PhD03. P. Mutombo, **R. Gubó**, A. Berkó: *Interaction of Gold with a Pinwheel TiO_{~1.2} Film Formed on Rb(111) Facet: STM and DFT Studies*, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 120:(23) pp. 12917-12923. (2016) IF: 4.536; MTMT [3110742]
- PhD04. L. Óvári, A. Berkó, G. Vári, **R. Gubó**, A. P. Farkas, Z. Kónya: *The growth and thermal properties of Au deposited on Rb(111): formation of ordered surface alloy*, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP) 18: pp. 25230-25240. (2016) IF: 4.123; MTMT [3101262]
- PhD05. **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya, A. Berkó: *Growth of Gold on a Pinwheel TiO_{~1.2} Encapsulation Film Prepared on Rhodium Nanocrystallites*, LANGMUIR 30:(48) pp. 14545-14554. (2014) IF: 3.833; MTMT [2783054]
- PhD06. L. Óvári, A. Berkó, **R. Gubó**, Á. Rácz, Z. Kónya: *Effect of a Gold Cover Layer on the Encapsulation of Rhodium by Titanium Oxides on Titanium Dioxide(110)*, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 118:(23) pp. 12340-12352. (2014) IF: 4.536; MTMT [2602099]

ΣIF = 24,05

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

1. Á. Szitás, **R. Gubó**, T. Pásztor, A. P. Farkas, T. Ajtai, L. Óvári, K. Palotás, A. Berkó, Z. Kónya: *Adsorption of Azobenzene on Hexagonal Boron Nitride Nanomesh Supported by Rb(111)*, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY – közlésre elfogadva (2020) IF: 4.536 MTMT []
2. **R. Gubó**, M. Lukovics, N. Nádasi: *A junior kutatók felelősségteljes innováció iránti fogékonyságának vizsgálata eltérő innovációs környezetben*, Tér-Gazdaság-Ember, A Széchenyi István Egyetem Gazdaságtudományi Karának tudományos folyóirata (2019) ISSN: 20564-1176
3. **R. Gubó**, G. Vári, J. Kiss, A. P. Farkas, L. Óvári, A. Berkó, Z. Kónya: *Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rb(111) by gold*, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (2018) IF: 4.123; MTMT [3368595]
4. A. P. Farkas, Á. Szitás, G. Vári, **R. Gubó**, L. Óvári, A. Berkó, J. Kiss, Z. Kónya: *Effect of Gold on the Adsorption Properties of Acetaldehyde on Clean and h-BN Covered Rb(111) Surface*, TOPICS IN CATALYSIS (2018) IF=2.486; MTMT [3370969]
5. A. Berkó, **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya: *Rb and Au deposited on ultrathin TiO_{-1.2} film formed on Rb(111) facets and the effects of CO exposure*, SURFACE SCIENCE 641: pp. 300-304. (2015) IF: 2.060; MTMT [2857963]
6. A. Berkó, **R. Gubó**, L. Óvári, L. Bugyi, I. Szent, Z. Kónya: *Interaction of Rb with Rb nanoparticles encapsulated by ordered ultrathin TiO_{1+x} film on TiO₂(110) surface*, LANGMUIR 29:(51) pp. 15868-15877. (2013) IF: 3.833; MTMT [2491344]

ΣIF = 41,086

HAZAI ÉS NEMZETKÖZI KONFERENCIÁKON TARTOTT ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK

1. **R. Gubó**, G. Vári, J. Kiss, A. P. Farkas, L. Óvári, A. Berkó, Z. Kónya: *Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rb(111) by gold*; ECOSS34 Aarhus, Dánia, 2018. augusztus 27-31 – szóbeli előadás
2. **R. Gubó**, C. M. Yim, M. Allan, C. L. Pang, L. Óvári, A. Berkó, G. Thornton: *Comparison of thermally induced material transport processes and resistance against TiO_x decoration of Au-Pd and Au-Rb double films on TiO₂(110) surface*; ECOSS33 Szeged, Magyarország 2017 augusztus 27 – szeptember 1 – poszter előadás
3. P. Mutombo, **R. Gubó**, A. Berkó: *Interaction of gold with a pinwheel TiO_{~1.2} film formed on Rb(111) facets: STM and DFT studies*; ACSIN-13 Róma, Olaszország 2016 október 9-15 – poszter előadás (társszerző)
4. **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya, A. Berkó: *STM-study of 1D interface between Au and TiO_{-1.2} monolayers formed on Rb(111) facets of Rb particles supported by TiO₂(110)*; JVC-15 Bécs, Ausztria 2014 június 17-20 – poszter előadás
5. **R. Gubó**, A. Berkó: *Rb adszorpció ultravékony (<0.3 nm) TiO_x filmmel bevont Rb(111) felületen: STM vizsgálatok*, Magyar SPM találkozó VIII. Debrecen, Magyarország 2013 október 18. – szóbeli előadás

IRODALOM

1. Somorjai, G. A. & Li, Y. Impact of surface chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 917–924 (2011).
2. John, Y. & Campbell, C. T. Surface chemistry: Key to control and advance myriad technologies. **108**, 911–916 (2011).
3. Gao, F. & Goodman, D. W. Pd-Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 8009–8020 (2012).
4. Chen, M. S., Luo, K., Wei, T., Yan, Z., Kumar, D., *et al.* The nature of the active site for vinyl acetate synthesis over Pd-Au. *Catal. Today* **117**, 37–45 (2006).
5. Gleich, B., Ruff, M. & Behm, R. J. Correlation between local substrate structure and local chemical properties : CO adsorption on well-defined bimetallic Au / Pd (111) surfaces. **386**, 48–55 (1997).
6. Lucci, F. R., Darby, M. T., Mattera, M. F. G., Ivimey, C. J., Therrien, A. J., *et al.* Controlling Hydrogen Activation, Spillover, and Desorption with Pd-Au Single-Atom Alloys. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 480–485 (2016).
7. Zhu, B., Thrimurthulu, G., Delannoy, L., Louis, C., Mottet, C., *et al.* Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO: A combined DFT and DRIFTS study. *J. Catal.* **308**, 272–281 (2013).
8. Yu, W. Y., Zhang, L., Mullen, G. M., Evans, E. J., Henkelman, G., *et al.* Effect of annealing in oxygen on alloy structures of Pd-Au bimetallic model catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20588–20596 (2015).
9. Gavioli, L., Cavaliere, E., Agnoli, S., Barcaro, G., Fortunelli, A., *et al.* Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films. *Prog. Surf. Sci.* **86**, 59–81 (2011).
10. Artiglia, L., Cavaliere, E., Gavioli, L. & Rizzi, G. A. Interaction of iron with a wagon wheel-like ultrathin TiOx film grown on Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18055–18062 (2015).
11. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. and A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **306**, 666–669 (2016).
12. Gubó, R., Vár, G., Kiss, J., Farkas, A. P., Palotás, K., *et al.* Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) with gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 15473–15485 (2018).
13. Xu, M., Liang, T., Shi, M. & Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. (2012) doi:10.1021/cr300263a.
14. Auwärter, W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surf. Sci. Rep.* (2018)

doi:10.1016/j.surfrep.2018.10.001.

15. Barcaro, G. & Fortunelli, A. 2D oxides on metal materials: concepts, status, and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11510–11536 (2019).
16. Tominaga, K. I., Sasaki, Y., Saito, M., Hagihara, K. & Watanabe, T. Homogeneous RuCo bimetallic catalysis in CO₂hydrogenation: The formation of ethanol. *J. Mol. Catal.* **89**, 51–55 (1994).
17. Baddeley, C. J., Tikhov, M., Hardacre, C., Lomas, J. R. & Lambert, R. M. Ensemble Effects in the Coupling of Acetylene to Benzene on a Bimetallic Surface: A Study with Pd{111}/Au. *J. Phys. Chem.* **100**, 2189–2194 (1996).
18. Chang, C.-R., Long, B., Yang, X.-F. & Li, J. Theoretical Studies on the Synergetic Effects of Au–Pd Bimetallic Catalysts in the Selective Oxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16072–16081 (2015).
19. Xu, X., Szanyi, J., Xu, Q. & Goodman, D. W. Structural and catalytic properties of model silica- supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces. *Catal. Today* **21**, 57–69 (1994).
20. Simonet, J. Gold doped by palladium: Building of Au-Pd electrodes showing exceptional capability for achieving electrocatalytic reductions. *Electrochem. commun.* **12**, 1475–1478 (2010).
21. Ponec, V. Alloy catalysts: The concepts. *Appl. Catal. A Gen.* **222**, 31–45 (2001).
22. Chen, Q., Xin, Y. & Zhu, X. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochim. Acta* **186**, 34–42 (2015).
23. Su, R., Tiruvalam, R., Logsdail, A. J., He, Q., Downing, C. a, *et al.* Designer Titania-Supported Au À Pd Nanoparticles for E ffi cient Photocatalytic Hydrogen Production. 3490–3497 (2014) doi:10.1021/nn500963m.
24. Hahn, C., Abram, D. N., Hansen, H. A., Hatsukade, T., Jackson, A., *et al.* Synthesis of thin film AuPd alloys and their investigation for electrocatalytic CO₂reduction. *J. Mater. Chem. A* **3**, 20185–20194 (2015).
25. Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I. & Nørskov, J. K. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat. Mater.* **5**, 909–913 (2006).
26. Fu, Q. & Wagner, T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 431–498 (2007).
27. Zaleska-Medynska, A., Marchelek, M., Diak, M. & Grabowska, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **229**, 80–107 (2016).
28. Alshammari, A., Kalevaru, V. & Martin, A. Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions. *Catalysts* **6**, 97 (2016).

29. Bowker, M. & Sharpe, R. Pd deposition on TiO₂ (110) and nanoparticle encapsulation. *Catal. Struct. React.* **1**, 140–145 (2015).
30. Majzik, Z., Balázs, N. & Berkó, A. Ordered SMSI decoration layer on Rh nanoparticles grown on TiO₂(110) surface. *J. Phys. Chem. C* **115**, 9535–9544 (2011).
31. Atanasov, I. & Hou, M. Equilibrium ordering properties of Au-Pd alloys and nanoalloys. *Surf. Sci.* **603**, 2639–2651 (2009).
32. Christensen, A., Ruban, A. V., Stoltze, P., Jacobsen, K. W., Skriver, H. L., *et al.* Phase diagrams for surface alloys. *Phys. Rev. B* **56**, 5822–5834 (1997).
33. Mejia-Rosales, S. J., Fernandez-Navarro, C., Perez-Tijerina, E., Blom, D. a, Allard, L. F., *et al.* On the Structure of Au / Pd Bimetallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1256–1260 (2007).
34. Yudanov, I. V. & Neyman, K. M. Stabilization of Au at edges of bimetallic PdAu nanocrystallites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5094–5100 (2010).
35. Park, J. B., Park, J. B., Conner, S. F., Conner, S. F., Chen, D. a, *et al.* Bimetallic Pt-Au Clusters on TiO₂ (110): Growth, Surface Composition, and Metal-Support Interactions. *J. Phys. (main title)* **2**, 5490–5500 (2008).
36. Yu, W., Porosoff, M. D. & Chen, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. *Chem. Rev.* **112**, 5780–5817 (2012).
37. Bowker, M. Catalysis resolved using scanning tunnelling microscopy. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1656–1673 (2007).
38. Shi, X. Y., Zhang, W., Zhang, C., Zheng, W. T., Chen, H., *et al.* Real-space observation of strong metal-support interaction: State-of-the-art and what’s the next. *J. Microsc.* **262**, 203–215 (2016).
39. Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. & Horsley, J. A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts. *Science (80-)*. **211**, 1121–1125 (1981).
40. Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007).