

## BESZÁMOLÓ

A munkatervnek megfelelően az eddig használt komplex felületvizsgáló berendezést (XPS, AES, TDS) kiegészítettük ionszórásos spektroszkópia (LEIS) lehetőséggel. A tervnek megfelelően a berendezést egy speciális manipulátor beszerzésével szögfüggő spektroszkópai mérések elvégzésére tettük alkalmassá. Ezen technikai megoldásokon túlmenően vizsgáltuk a molibdén-karbid kialakulását, felületi szerkezetét és reakcióját oxigénnel. Kísérleteket végeztünk és végzünk az ultravékony Mo réteggel borított TiO<sub>2</sub> egykristály felületen AES és STM segítségével. Tanulmányoztuk a felületi Mo gázokkal történő kölcsönhatását, megállapítottuk, hogy jelentős morfológiai változások kísérik a reakciót, 900 K felett Mo<sub>2</sub>C nanokristallitok alakulnak ki.

A molibdén-karbid kialakulásának, szerkezetének vizsgálatának az ad aktualitást, hogy a korábbi jelenleg is folyó kutatások, laboratóriumunkban és néhány nagytekintélyű nemzetközi kutatóintézetben azzal az újdonsággal szolgáltak, hogy a különböző hordozóra felvitt molibdén karbid képes helyettesíteni a nemesfém tartalmú katalizátorokat. Kimutatták, hogy az aromás vegyületek képződésében döntő lépés az etanol dehidratációjában előálló etilén aktiválása és aromatiszációja. Az előbbi munkában hatásosnak talált katalizátorok aktívnak bizonyultak a metanol aromatiszációjában is. Főtermékként benzolt, xilolt, toluolt és C<sub>9</sub> aromás vegyületeket azonosítottak. Az aromatiszáció ebben az esetben is etilénnel keresztül megy végbe, de ezt megelőzően a katalizátoron lejátszódik a C-C kötés képződése. a hidrogén előállítását vizsgálták Mo<sub>2</sub>C alapú katalizátorokon. Laboratóriumunkban más pályázati támogatásból megállapították, hogy ha a ZSM-5 hordozó helyett szén nanocsövet, vagy Norit szenet alkalmaznak, akkor drámaian megváltozik az alkoholok bomlása: aromás vegyületek képződése helyett a hidrogénné történő bomlás kerül előtérbe.

A TiO<sub>2</sub>(110) felületen kialakított ultravékony Mo-film tulajdonságait STM, valamint AES segítségével vizsgáltuk. A TiO<sub>2</sub>-felületre szobahőmérsékleten rávitt Mo 1-2 nm méretű, kétdimenziós nanoklasztereket képez. A felület legkülső rétegében bekövetkező változásokat alacsony energiájú ionszórásos spektroszkópiával (LEIS), a felület mélyebb rétegeiben lejátszódó történéseket pedig Auger elektron spektroszkópiával (AES) és szögfüggő röntgen fotoelektron spektroszkópiával (ARXPS) követtük. A Mo<sub>2</sub>C-réteget a Mo(100) felületen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> magas hőmérsékletű bomlásával állítottuk elő. XPS mérések szerint a szén eloszlása homogén és a Mo<sub>2</sub>C sztöchiometria szerinti mennyiségű. LEIS adatok szerint a kemisorbeált oxigén egy része a C és a Mo helyeken kötődik, másik része valószínűleg a C által el nem foglalt atomközi térben (hollow site) kötődik.

A hangyasav adszorpcióját és a képződött felületi formák további reakcióit  $\text{TiO}_2(110)$  egykristály felületen, valamint  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfém (Rh, Pt, Au) reflexiós abszorciós infravörös spektroszkópiával (RAIRS), valamint transzmissziós Fourier-transzform infravörös spektroszkópiával (FTIR) és tömegspektroszkópiával vizsgáltuk. Mindezen vizsgálatoknak az volt a célja, hogy ezen technikákkal részletesebb felvilágosítást nyerjünk a szénhidrogének oxidációjában kulcsszerepet játszó formiát stabilitásáról és kötésviszonyairól. Molekulárisan adszorbeált  $\text{HCOOH}$  és a disszociációjából származó formiát felületi formák mellett adszorbeált formaldehid képződését is észleltük, ami az irodalomban újdonságnak számít. Ezt a megfigyelésünket későbbiekben más kutatók is megerősítették. Tömegspektrométerrel gázfázisú formaldehidet is kimutattunk. A formaldehid és a szén-monoxid képződése komplementer jellegűnek bizonyult, amiből arra következtettünk, hogy a CO elsősorban a formaldehid bomlásából keletkezik a  $\text{HCOOH}$  katalitikus bomlása során. A formaldehid felületi reakcióinak tanulmányozása megerősítette ezt a feltételezést. A  $\text{HCOOH}$  katalitikus bomlására egy új reakció utat javasoltunk, ami a  $\text{HCOOH}$  deoxigénezését a hordozó oxigén hibahelyein és/vagy a fémhelyeken, valamint az így képződött formaldehid  $\text{H}_2$ -re és CO-ra történő bomlását foglalja magába. Jelen OTKA-pályázatban résztvevőként tevékenykedő Kecskés Tamara az e témában írt dolgozata alapján 2005-ben PhD-fokozatot szerzett.

Az acetaldehid adszorpcióját és felületi reakcióit tiszta oxidokon, valamint  $\text{TiO}_2$ -hordozós és  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós nemesfém (Rh, Pt, Au) katalizátorokon 300-673 K hőmérséklet-tartományban FTIR tanulmányoztuk. Az acetaldehid kétféleképpen kötődik molekulárisan a katalizátorok felületén. Mindkét molekulárisan adszorbeált forma részben átalakul krotonaldehiddé ( $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCHO}$ ) felületi b-aldolizáció révén. Magas hőmérsékleten az adszorbeált acetaldehid és krotonaldehid közötti reakció benzol képződését eredményezi.

A természetes gázok vagy alkoholok transzformációjában hidrogénné a jelenlévő szennyezőként előforduló CO jelentős befolyást gyakorol. Ezért a hidrogén jelenlétében végzett CO oxidáció (PROX) nagy jelentőséggel bír. Az arany alacsony hőmérsékleten kifejtett hatását a CO oxidációban hidrogén jelenlétében és távollétében (PROX reakció) részletesen tanulmányoztuk porózusos  $\text{TiO}_2$  hordozón FTIR és tömegspektrométer együttes alkalmazásával. Megállapítottuk, hogy az éleken és a sarkokon adszorbeált CO játszik aktív szerepet az oxidációban. Noha a hidrogén aktiválódik az aranyon, jelenléte lecsökkenti a CO oxidációját.

Azért, hogy az arany nanórészecskék nagy diszperzitását megőrizzük, vagy növeljük  $\text{TiO}_2$  felületen, kétfémes rendszerek vizsgálatát kezdtük el. Elsőként az arany

mellé Rh nanorendszer természetét vizsgáltuk, melyet XPS-el, FTIR technikával és CO adszorpcióval vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az arany részecskemérete ródium jelenlétében nem változik, ugyanakkor a ródium agglomerizációja kismértékben megtörténik.

A kutatási programunk kialakításánál azt a feladatot is megjelöltük, mely a C-N kötést tartalmazó molekulák felületkémiai viselkedésével foglalkozik. Tudvalévő, hogy a környezetet szennyező NO és CO molekulák a környezetre káros gázok fő összetevői. Katalitikus eltávolításuk során átmenetileg izocianát és ennek további reakciói során cianidok is képződnek, melyek szintén veszélyesek a környezetre. Célul tűztük ki az acetonitril felületi stabilitásának és reakcióképességének vizsgálatát ebből a célból. Elsőként a  $\text{TiO}_2$  hordozóra felvitt arany katalizátor szerepét, aktivitását tanulmányoztuk FTIR és ezzel összekapcsolt tömegspektrométerrel. A hordozó Lewis centrumaihoz kötődik, másrészt lineárisan kapcsolódik az arany centrumokon a nitrogén atomon keresztül. Disszociációt figyeltünk meg az arany részecskéken. A disszociációból származó CN csoport oxigén jelenlétében izocianáttá alakul. Rh katalizátort alkalmazva hasonló eredményekre jutottunk, azzal a különbséggel, hogy a CN csoport tovább disszociált, a keletkező nitrogén hidrogéneződik és ammóniát eredményez.

Köztudott a korábbi kiterjedt vizsgálatokból, hogy a belsőégésű motorok egészségre és általában környezetre káros nitrogén-monoxidot és szén-monoxidot bocsátanak többek között. Kézenfekvő, hogy e két káros termék eltávolításának legegyszerűbb módja ezek egymással történő katalitikus elreagáltatása. Erre a célra hordozóra felvitt nagydiszperzitású fémeket, főleg nemesfémeket alkalmaznak katalizátorként. Részletes infravörös és egyéb spektroszkópiai módszerekkel bebizonyították, hogy a reakció fő köztiterméke vagy felületi mellékterméke az adszorbeált izocianát, NCO-csoport, mely az oxidhordozón stabilizálódik, de átmenetileg a fémen képződik.

A felületi izocianát kémiájának megismerése céljából részletes reflexiós abszorciós infravörös (RAIRS) vizsgálatokat végeztünk Pd(100) felületen. Egyezésben korábbi más fém-egy kristály felületen végzett IR és elektron spektroszkópiai mérési eredményekkel az izocianát ezen a felületen is instabil, 300 K felett elbomlik nitrogénre és CO-ra. Ellentétben amerikai kutatókkal, nem találtuk az felületi komplex megnövekedett stabilitását sem hidrogénre, sem nagy CO és NO nyomást alkalmazva. Közel 100 K-el történő stabilitás növekedést észleltünk preadszorbeált oxigén hatására. Ebből a témakörből az OTKA pályázatban részvevő Németh Róbert munkatársunk készíti PhD munkáját.

A felsorolt különböző eredményekből 22 nemzetközi dolgozat született és több konferencia előadást tartottunk itthon és külföldön.

