

## A KUTATÁS EREDMÉNYEI

### *I. Általános megjegyzések a munkatervben vállalt kutatási program teljesítéséről és a szerződésben vállaltaktól való eltérésekről*

Kutatócsoportunkban az elmúlt 5-10 során végzett felületkémi és heterogén katalitikus kutatások egyik markánsan megjelenő új területévé vált az ún. kétdimenziós katalitikus modellrendszerek létrehozása és vizsgálata. Több pillanatnyilag is folyó (T-046351) és már korábban lezárt (T-029952) tematikus OTKA pályázatunk is foglalkozik ezzel a témával, amelyek szervesen összefüggő kutatási tevékenységet eredményeztek. Munkánk jól összhangban van azzal a nemzetközi trenddel, hogy a heterogén katalízis alapkérdéseit egyre összetettebb modellrendszereken - az ultravákumos (UHV), nagytisztaságú körülményeket lehetőleg fenntartva - vizsgálhassuk. A folyamatos metodikai fejlesztéseink (új módszerek beállítása, adekvát kísérleti eljárások kidolgozása, stb.) révén sikerült lépést tartanunk a világban folytatott hasonló kutatási témákkal. Bár mindig fontos célnak tekintettük a vizsgált kémiai folyamatok koherenciáját és a minél nagyobb tudományos visszajelzést kiváltó eredmények elérését, a jelen pályázatban nyert eredmények is arra utalnak, hogy a metodikai célirány megtartása ellenére a részeredmények viszonylag széles spektrumot ölelnek fel. Az eredeti célkitűzésben meglehetősen határozottan jelöltük meg a kutatási témákat. Nevezetesen, tervbe vettük a  $\text{TiO}_2(110)$  felületen hordozott Rh, Pt, Mo nanorészecskék gázokkal ( $\text{CH}_4$  és egyéb szénhidrogének,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , CO) történő kölcsönhatásának vizsgálatát valamint katalitikus ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) reakciókban történő tesztelését. Annak ellenére, hogy fő elemeiben megtartottuk a kijelölt kutatási irányt, mégis összességében nagyobb hangsúly helyeződött például a tervben nem is szereplő PROX (preferált CO oxidáció vagy másként alacsony hőmérsékleti CO oxidáció) reakció tanulmányozására, ahol a hordozott Au katalizátorok modellrendszerét vizsgáltuk. Az eltérés okait elemezve, megállapíthatjuk, hogy részvételünk más pályázatokban (NKFP, KNRET) az utóbbi két-három évben jelentősen befolyásolták kutatásaink prioritásait.

Röviden szólnunk kell a kísérleti eszközökben megnyílvánuló hatásokról, nevezetesen arról, hogy négy-öt évvel ezelőtt optimistábban tekintettünk a várható eszközbeszerzéseinkre, mint az a valóságban történt. Az öt évvel ezelőtt még reálisan megvalósíthatónak tűnő beruházások például megnyitották volna az utat - az eredeti kutatási tervünkben is szereplő -

az alagútmikroszkópban végezhető lokális (nanométer léptékű és precizitású) kémiai modifikálás elveinek tanulmányozása előtt. Váratlan fejlesztést jelentett viszont egy új STM laboratórium létrehozása, amelybe a már működő STM berendezésünket kellett átköltöztetni. Ez azonban mintegy féléves lemaradást okozott a programjainkban. Jelentős eredménynek tekintjük ugyanakkor, hogy a kutatócsoportunkban más egyéb forrásból (részint OTKA támogatásból) megvalósítottuk a LEIS módszert (kis energiájú ionszórásos spektroszkópia), amelyet a jelen projektben is rendkívül sikeresen tudtunk alkalmazni.

Személyi kérdéseket tekintve, a projekt keretében dolgozó mindkét PhD hallgató (Szökő János és Kecskés Tamara) időközben végzett és viszonylag a projekt elején (2004) elkerültek a csoportunktól, ugyanakkor egy újabb PhD hallgató (Kiss Anna Mária) érkezett hozzánk és dolgozott a kutatási témán az utóbbi három évben. PhD munkájának védésére valószínűleg még ebben az évben sor kerül. Megemlítjük, hogy sikerült aktívan tevékenykedő - diploma dolgozatokat készítő - hallgatókat is bevonni a folyó kutatásainkba.

## *II. A projekt keretében elért fontosabb eredmények*

### *TiO<sub>2</sub>(110) felületen hordozott fém nanorészecskék morfológiája*

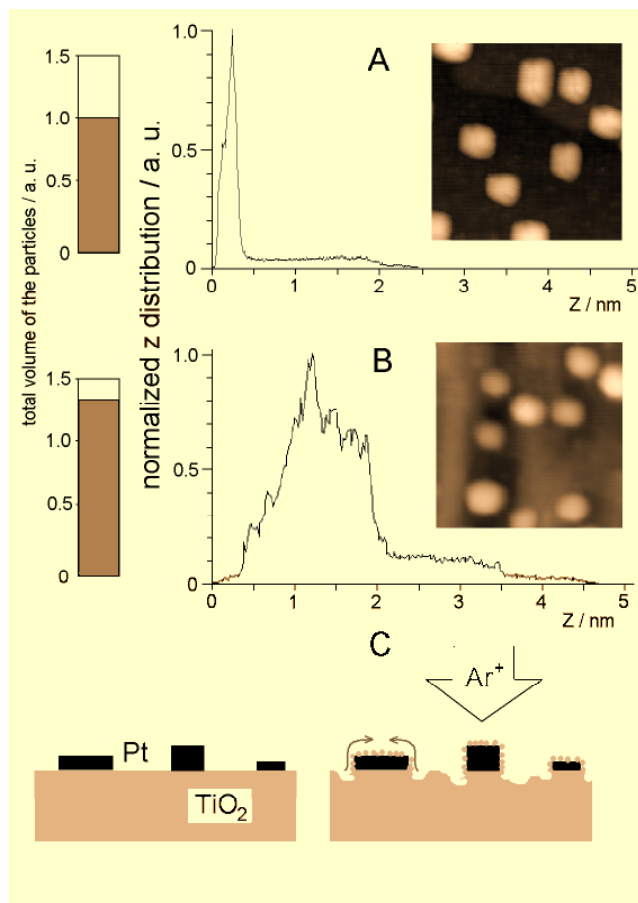
Már a jelen projektet megelőző időszakban is nagy figyelmet fordítottunk a TiO<sub>2</sub>(110) felületre fémgőzöléssel felvitt ultravékony fémfilmek morfológiai jellemzésére pásztázó alagútmikroszkópiával (STM). Az akkoriban végzett munka egyik fő eredménye az volt, hogy kimutattuk, hogyan lehet a részecskeszámot (gócképződés) és a részecskék növekedését tervezett módon befolyásolni a filmek kialakításának körülményeivel, mint például a párologtatás alatt a felület hőmérsékletének módosításával vagy a hordozó felületének előzetes kezelésével (felületi rekonstrukció indukálása, Ar<sup>+</sup> ionokkal történő módosítás). A jelen munka keretében végzett ilyen irányú kutatásaink újabb és jelentősebb eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze.

### ***Rh/ TiO<sub>2</sub>(110)***

TiO<sub>2</sub>(110)(1x1) felületre párologtatott Rh esetében alkalmaztuk első alkalommal sikeresen a LEIS felületvizsgálati módszert [1]. A méréseket egy olyan UHV készülékben végeztük, ahol a mintákat alacsony hőmérsékleteken is tanulmányozhatjuk. Ez a körülmény lehetőséget adott egészen kis stabilitású nanokristallitok növekedési mechanizmusának tisztázására. Megállapítottuk, hogy 160-300 K hőmérsékleti tartományban a kialakuló Rh kristallitok mérete igen jelentős mértékben változik (valószínűleg az atomosan diszpergált formától a néhány száz atomot tartalmazó 2-3 nm átmérőjű kristallitokig), ugyanakkor a 160 K-en

párolgatott és fokozatosan 300 K-re fűtött felületen a kialakuló kristallitok átlagos mérete kisebb (a felületi kristallit-sűrűség nagyobb) lesz, mint ha ugyanannyi Rh-t 300 K –en párolgatunk a felületre. Ezt a különbséget a göcképződés és növekedés kinetikai paramétereivel magyaráztuk. A 0-2 MR (monoréteg ekvivalens) tartományban a 160 K-en létrehozott Rh rétegben a diszperzitás kb 2-szer akkorának mutatkozik, mint a 300 K-en kialakított vékonyrétegben. Sikerült egyértelműen bizonyítani LEIS módszerrel a korábban STM mérésekből csak feltételezett dekorálódást a hordozó egy redukáltabb formájával („encapsulation”, „decoration”) abban az esetben, ha a szöchiometrikus  $\text{TiO}_2(110)$  felületre kb. 1 ML Rh-t párolgatunk 300 K-en és felfűtöttük 800-900 K-re [1]. Kiderült, hogy ez a jelenség erősen függ a szemcsemérettől, nagyobb szemcse kevésbé dekorálódik.

### $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$



1. ábra

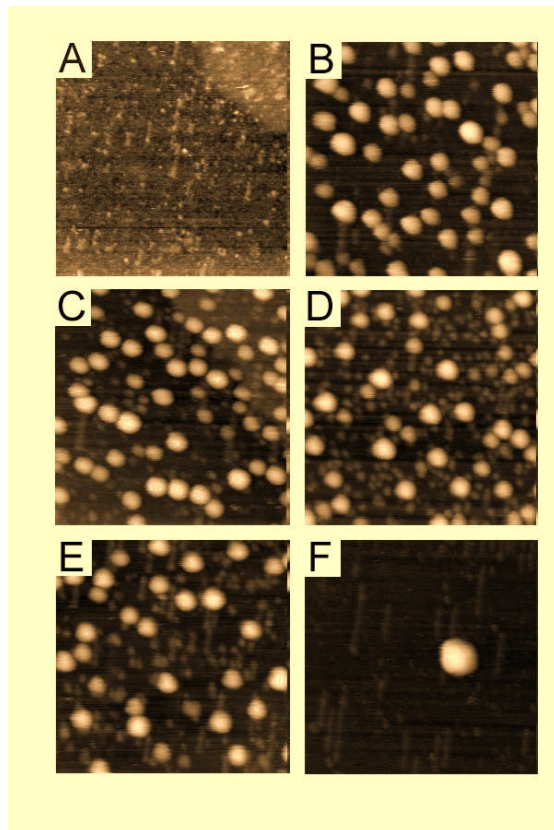
A magasság pontok eloszlása az  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  nagyságú képeken amelyek a Pt kristallitokkal borított  $\text{TiO}_2(110)$  felületen készültek az  $\text{Ar}^+$  bombázás előtt és után. A megjelenő részecskék relatív összterfogatát a bombázás előtt és után az oszlop diagram mutatja. A feldurvulás mechanizmusát az ábra alsó részében található rajz illusztrálja.

Régóta jól ismert, hogy az un. dekorálódási jelenségeket (amikor a hordozó egy-két atomi réteggel borítódik a fémrészecske) ez az anyagi rendszer szignifikánsan mutatja. Sokan nevezik az ilyen anyagokat SMSI (strong metal support interaction) katalizátoroknak, ami azonban kissé megtévesztő elnevezés, mivel mások a SMSI jelenségen kizárólag a speciális elektromos kölcsönhatást értik. Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a dekorálódás kiváltható a Pt-kristallitokkal borított  $\text{TiO}_2(110)$  felületen magashőmérsékleten (1100 K) végzett  $\text{Ar}^+$  bombázással (1.5 keV), amelynek során a Pt részecskék mellett kráterek képződnek (1. ábra) [2]. A hőmérséklet és az ionporlasztási paraméterek alkalmas megválasztásával a keletkezett mélyedések számát a hordozott kristallitok

számával együtt lehet módosítani, ami lehetőséget teremt speciális felületi nanoszerkezetek kialakítására.

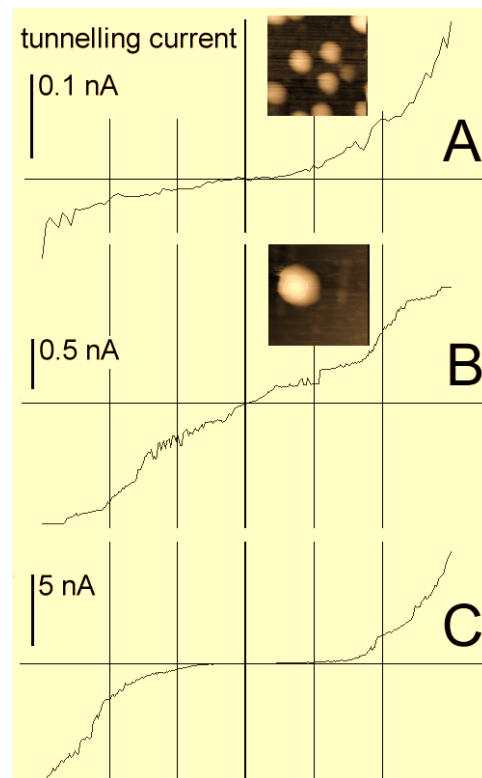
### Au/TiO<sub>2</sub>(110)

A nanorészecskék formájában oxid felületeken diszpergált Au rendkívül előnyös katalitikus tulajdonságokat mutat, szemben a lényegében inert tömbi fázisú arannyal. A projekt keretében részletesen vizsgáltuk a sztöchiometrikus TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1) felületen az Au ultravékony rétegek kialakulását az Au borítottság és a hőkezelés függvényében [3].



2. ábra

STM felvételek (50 nm x 50 nm<sup>2</sup> a (A) tiszta TiO<sub>2</sub>(110) felületről, (B) 0.46 MR Au-val 320 K-en történt exponálás után ill. különböző hőmérsékleteken végzett 2 perces hőkezelések után: (C) 500 K, (D) 700 K, (E) 900 K, (F) 1100 K.

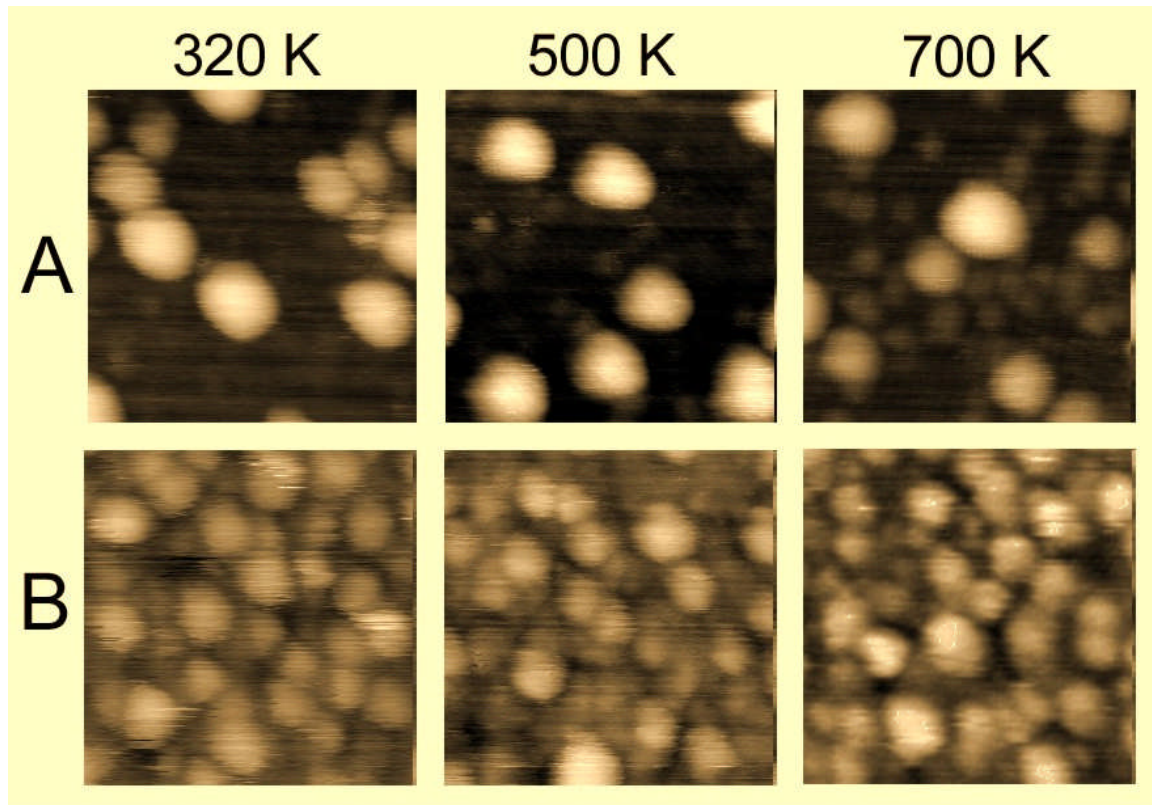


3. ábra

Alagutáram spektrumok (STS) (A) a 320 K-en párologtatással kialakuló kb 3.5 nm átmérőjű nanorészecskén, (B) a felület 1100 K-en végzett hőkezelése után kialakuló részecskén, (C) a részecskétől mentes területen.

Megállapítottuk, hogy az aranyat szobahőmérsékleten párologtatva, 4-5 nm átmérőjű szemcsék alakulnak ki, amennyiben a borítottság 1-3 MR tartományban változik. Az arannyal borított felület hőkezelésének hatására 500-900 K tartományban az Au fokozatosan szinterelődik s ezzel párhuzamosan az Au egy része el is távozik a felületről (deszorpció). 900 K felett a szinterelődés jelentősen felgyorsul, s 1000-1100 K-en az Au-részecskék közvetlenül párologni kezdenek, ami a méreteik fokozatos csökkenéséhez vezet, míg végül (10-30 perc hőkezelés után) a TiO<sub>2</sub>(110) felület teljesen megtisztul (2. ábra). Az alagutáram

spektroszkópiai mérésekkel - amelyekkel a részecskék elektromos tulajdonságait tesztelhetjük - megállapítottuk, hogy mind a szobahőmérsékleten végzett párologtatás után, mind a 1100 K-en végzett hőkezelés után az arany részecskék nagy állapotsűrűséget mutatnak a Fermi szint körül, vagyis fémes állapotban vannak (3. ábra). Megjegyezzük, hogy LEIS mérésekkel is igazoltuk, hogy az Au részecskék nem dekorálódnak a hordozó oxid anyagával.



4. ábra

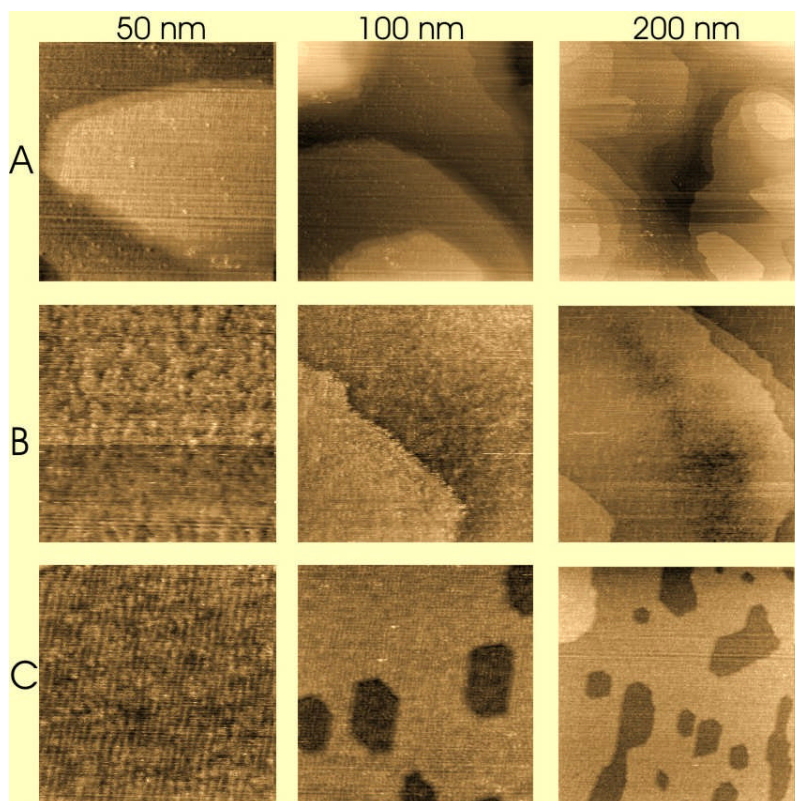
(A) Tiszta és (B) Ar ionokkal előzetesen bombázott  $\text{TiO}_2(110)$  felületre párologtatott kb 0.40 MR Au ill. ezen felületek 2 perces hőkezelésének hatása 500 K és 700 K-en. Az STM képek nagysága:  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ .

Már korábban is voltak kísérleti bizonyítékok arra vonatkozólag, hogy az Au részecskék (de más fémekre is igaz) növekedését a felület oxidációs állapota befolyásolja (pl a felületi rekonstrukció vagy a felületi oxigén csökkenése). A jelen projekt keretében szisztematikus mérésekkel igazoltuk, hogy az  $\text{Ar}^+$  bombázással keltett oxigén-hibahelyek lényegesen megváltoztatják az Au részecskék méreteloszlását [3]. A 4. ábrán a tiszta ill. az  $\text{Ar}^+$  ionokkal bombázott ( $10.5 \text{ keV}$ ,  $7.5 \times 10^{16} \text{ Ar}^+ \text{ cm}^{-2}$ )  $\text{TiO}_2(110)$  felületre felvitt 0.40 MR Au hatására kialakuló helyzetet láthatjuk ill. ezen felületek 500 K és 700 K-en történő hőkezelések eredményét. A képek összehasonlítása alapján nyilvánvaló, hogy a tiszta felületen kevesebb és nagyobb átmérőjű részecske található szobahőmérséklet közelében, és ez a különbség 700 K-ig megmarad a felület nanoszerkezetében. Katalitikus vonatkozása ennek az eredménynek



az, hogy az oxidok felületi hibahelyeinek növelése jelentősen stabilizálhatja a hordozott Au részecskéket.

***K/TiO<sub>2</sub>(110)*** A fentiekben olyan fém-adszorbeátumok viselkedését mutattuk be, amelyek viszonylag gyengén lépnek kölcsönhatásba a TiO<sub>2</sub>(110) felülettel (más szóval nem nedvesítik a felületet), ennek következtében már kis borítottságoknál három dimenziós (3D) növekedést mutatnak. A továbbiakban további két olyan fémmel foglalkozunk (K, Mo), amelyek éppen ellenkezőleg, erősen kötődnek a felülethez és kvázi kétdimenziós növekedést produkálnak, azaz jól nedvesítik a felületet. Megjegyezzük, hogy ezen fémek morfológiájának vizsgálatára ismét csak a gyakorlati jelentőséggel bíró Au-katalizátorokkal kapcsolatosan került sor, ugyanis feltételeztük, hogy a jól nedvesítő fémek preadszorpciója (felületi módosító anyagként történő alkalmazása) jelentősen befolyásolhatja a Au klaszterek kialakulását, azaz a felület arannyal történő nedvesíthetőségét (lásd később: *II. Kétfémes rendszerek vizsgálata*). Amint az várható volt, a K-adszorpció jelentősen feldurvítja a



**5. ábra**

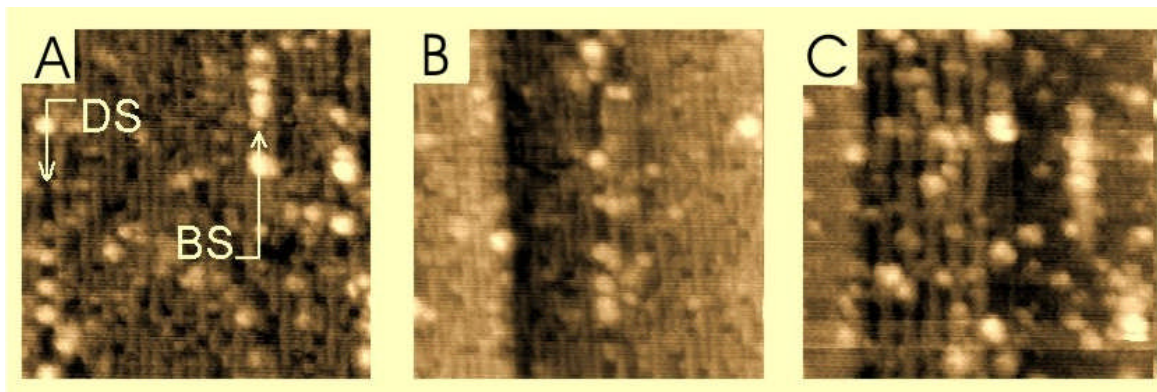
*Három különböző méretű STM felvétel az (A) tiszta, (B) 320 K –en kb 0.35 MR káliummal borított és ezt követően (C) 900 K –en UHV-ban hőkezelt TiO<sub>2</sub>(110) felületről.*

sztoichiometrikus TiO<sub>2</sub>(110) felületet, amely a magasabb hőmérsékleteken (500 K-1100 K) végzett hőkezelések hatására speciális rekonstrukciós folyamatokat indít el (5. ábra). Két jellemző alapjelenséget figyeltünk meg: (1) a felületet UHV-ben 900 K-re fűtve nagyon

jellemző 20-30 nm átmérőjű és atomi mélyedések keletkeznek a nagy méretű teraszokon; (2) az előbbi folyamattal párhuzamosan a teljes felület  $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$  rekonstrukciós fázisátalakuláson megy keresztül [3]. Ezek a jelenségek 0.3-0.4 MR kálium borítottságnál mutatkoznak a legteljesebben (5. C ábra). A teraszokon megjelenő mélyedések, valamint az a tény, hogy mindenütt  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  szöchiometriájú felületi összetétel található (az  $1 \times 2$  rekonstrukciónak megfelelően), azt sugallja, hogy a káliummal és az oxigénnel együtt Ti is deszorbeálódik a felületről. Az irodalom alapján feltételeztük, hogy  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  formájában távozó termék hatására lényegében felületi maratást végeztünk. A különböző hőmérsékleteken történt hőkezelések után felvett STM képek alapján megállapítottuk, hogy a feltételezett  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  forma már 700-800 K körül deszorbeálódik. Ugyanakkor egy másik lehetőség is felmerült, nevezetesen, hogy a tömbből a felületre diffundáló Ti ionok képeznek az oxigénnel új réteget, amely azonban csak részleges (tehát lyukacsos) monoréteget képez. A két lehetőség között újabb mérések dönthetnek. Ennek érdekében tervezzük a jelenség további vizsgálatát a K-borítottság függvényében.

#### ***Mo/TiO<sub>2</sub>(110)***

Részletesen vizsgáltuk a párologtatott Mo kölcsönhatását a  $\text{TiO}_2(110)$  felülettel, tekintettel arra, hogy bár fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel már többen jellemezték ezt az anyagi rendszert, de a nanoszerkezet STM-mel végzett analízisét elsőként publikáltuk [4]. Munkánk során először a molibdén párologtatás kezdeti szakaszában, néhány százalék monoréteg

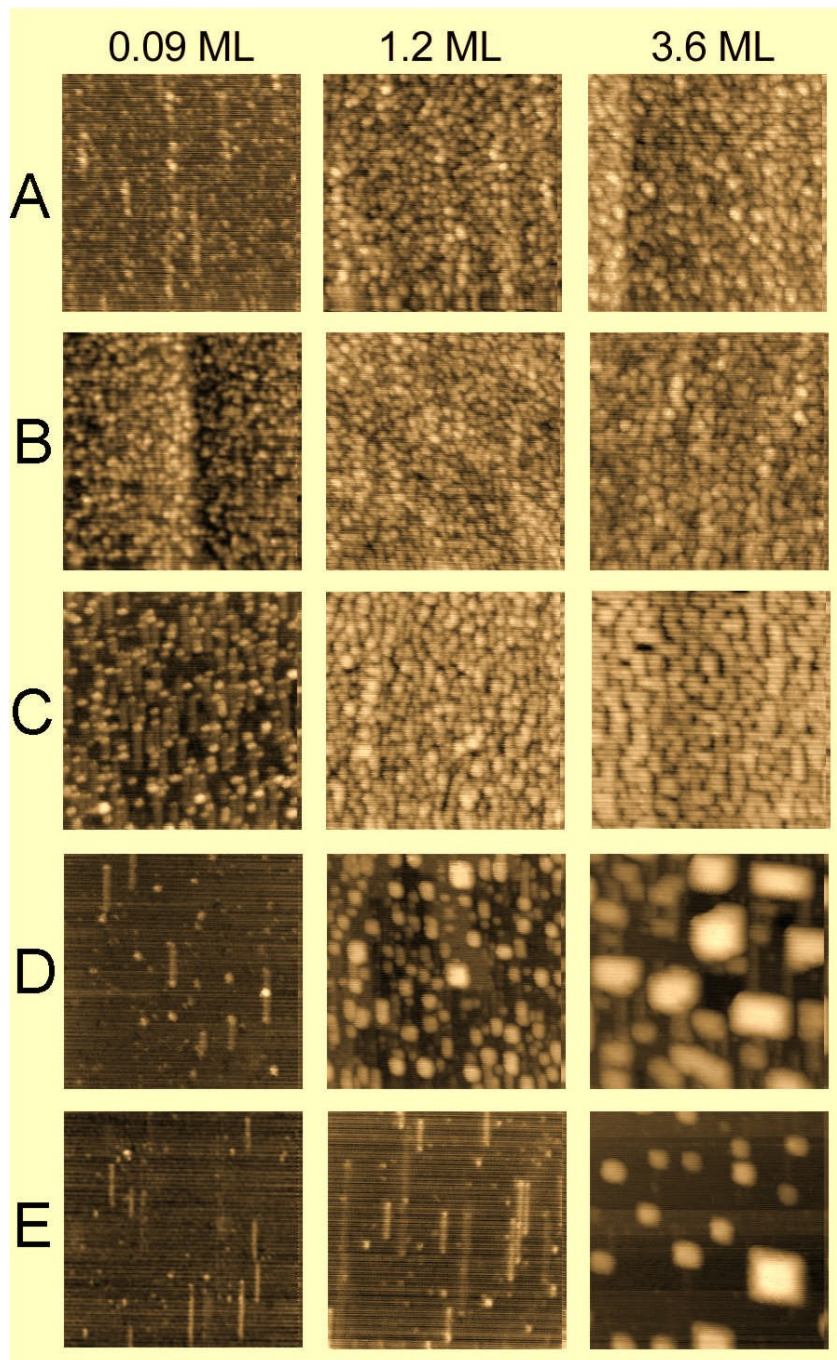


**6. ábra**

*0.2 MR Mo 300 K-en végzett párologtatása után kialakuló kristallitok elhelyezkedése a  $\text{TiO}_2(110)$  felület különböző jellegzetes helyein: (A) sorban rendeződő 3D Mo kristallitok a hordozó felület 1D hibahelyeinek megfelelően; (B) a hordozó [001] irányú atomi lépcsőői nem jelentenek aktív centrumot a 3D kristallitok kialakulásában; (C) a redukáltabb  $(1 \times 2)$  felületi fázison nagyobb részcskék találhatóak, mint az  $(1 \times 1)$  fázison. A képek nagysága mind három esetben 20 nm x 20 nm.*

borítottság esetén próbáltuk megkeresni a Mo atomok megkötődésének legkedvezőbb felületi helyeit. Kimutattuk, hogy az oxigénben gazdag helyek atomosan képesek megkötni a Mo-t, s az első nagyobb (3D) kristallitok a felület redukált helyein alakulnak ki. Mivel ezen

hibahelyek 1D vonulatokat (DS, BS) képeznek a tiszta, közel sztöchiometrikus oxidfelületen,



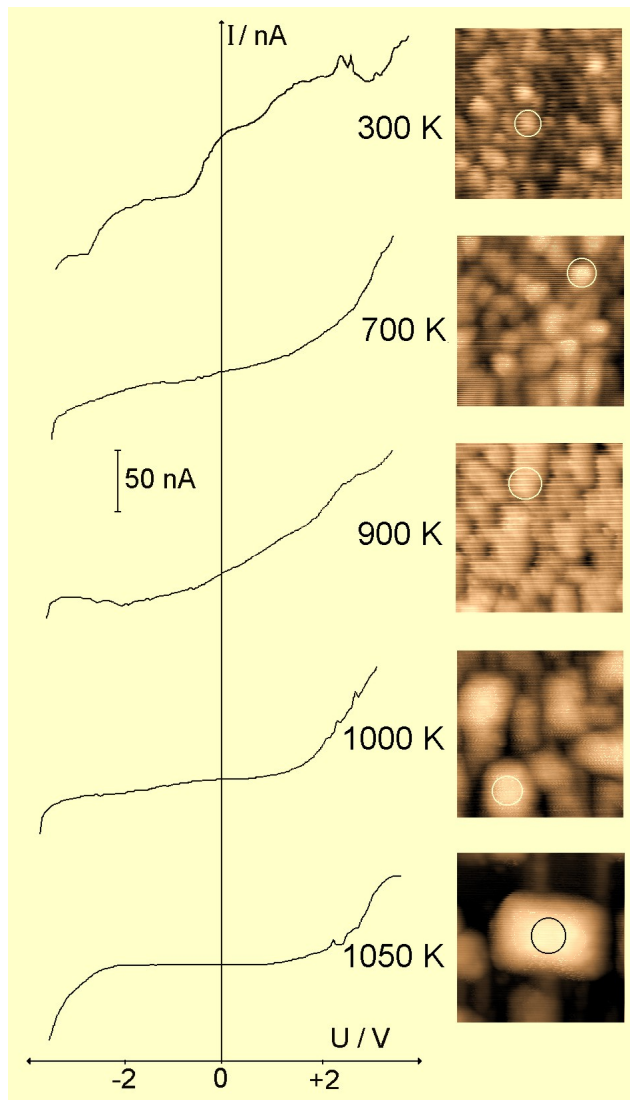
7. ábra

*A szobahőmérsékleten, különböző mértékben Mo-nel deponált  $\text{TiO}_2(110)$  felület hőkezelésének hatása a felület morfológiájára,  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  STM képek alapján.*

ezért a megjelenő 3D Mo kristallitok is 1D sorokban rendeződve jelennek meg (6. ábra). A korábbi XPS vizsgálatok az mutatták, hogy 1 MR borítottságig a Mo nagy része oxidált állapotba kerül, miközben aktiválja a  $\text{Ti}^{3+}$  állapotok megjelenését, vagyis a  $\text{TiO}_2(110)$  felület redukálódását.



Részletesen vizsgáltuk a szobahőmérsékleten különböző mértékben (0.09 MR, 1.2 MR,



8. ábra

*Az Mo/TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1) felület hőkezelésével kialakuló nanokristallitokon felvett alagútáram (STS) spektrumok.*

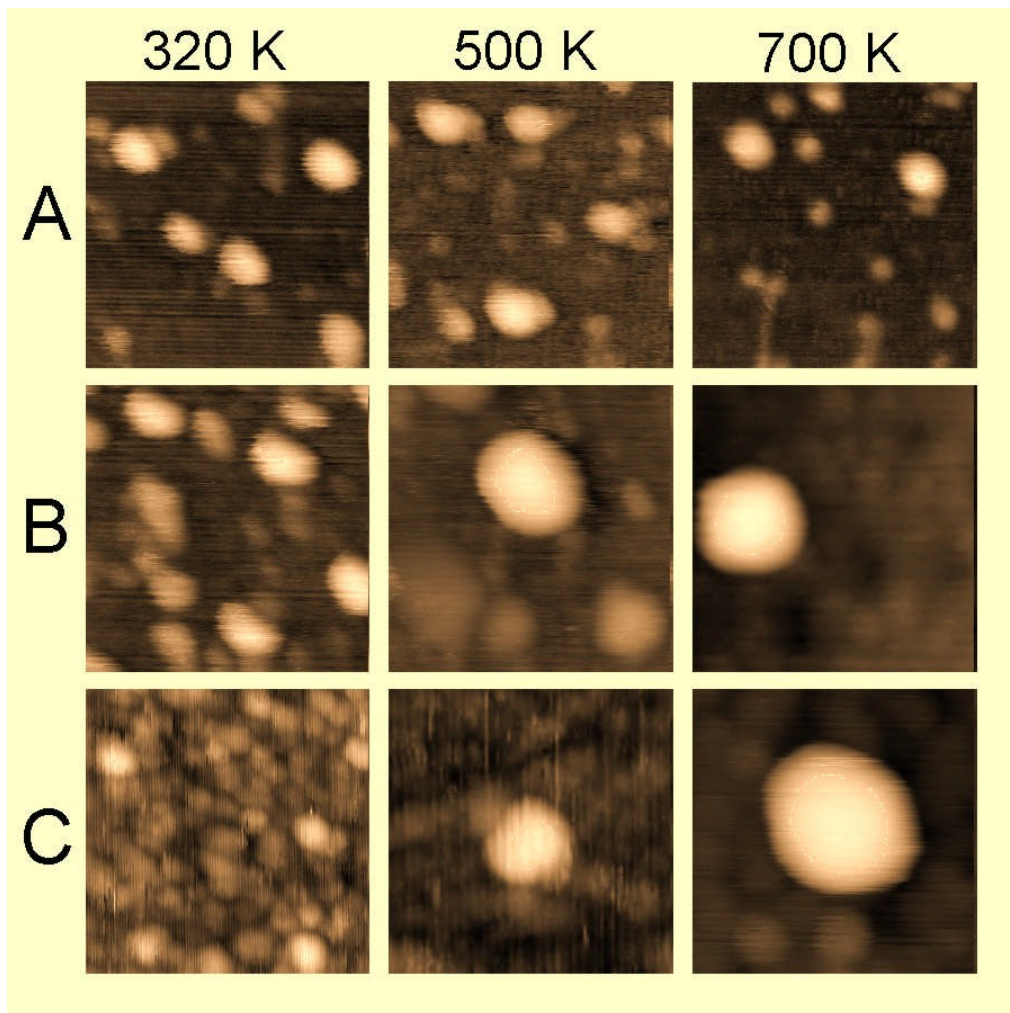
3.6 MR) Mo-nel borított felületek hőkezelésének hatására kialakuló nanoszerkezetet (7. ábra). Látható, hogy 900 K hőmérsékletig alig változik a morfológa, csupán a 3.7 MR kezdeti borítottság esetén figyelhető meg a részecskék „kiterülése” a felület jobb nedvesítése következtében (feltételezhetően a kristallitok periméterének oxidálása révén). Viszont 900 K felett jelentős változások történnek: kis borítottságok esetén a kristallitok teljesen eltűntek a felületről, nagyobb borítottság esetén is jelentősen csökken a felületi kristallitok száma, csupán néhány nagy néretű tetragonális kristallit marad. A XPS mérések szerint a felületen maradó Mo nagy része inkább fémes állapotban van, s a távozó Mo valószínűleg MoO<sub>3</sub> formájában szublimál a felületről. STS mérések viszont azt mutatják, hogy még a nagyobb kristallitok felülete is

oxidált állapotban van (8. ábra). A kristallitok felületének oxidos jellegét az is eredményezheti, hogy a hordozó redukált fázisa dekorálja ezeket a nanoobjektumokat. Hasonló dekorációs jelenség hordozott nemesfémek (Pt) esetében könnyen megfigyelhető [5].

#### TiO<sub>2</sub>(110) felületen hordozott kétfémes rendszerek vizsgálata

A felületi adalékok alkalmazása és hatásmechanizmusának felderítése már hosszú idők óta a heterogén katalitikus kutatások egyik kiemelt területe. Máiig nem tisztázott azonban, hogy atomi léptékben, hogyan is fejtik ki ezek az anyagok a hatásukat. Nyilvánvalóan kötődhetnek az aktív katalizátorfém nanoszemcséihez, de elhelyezkedhetnek a hordozó oxidokon is. Az előbbi esetben magának a fémnek az elektronszerkezetét befolyásolhatják, s elhelyezkedésük

szerint kötődhetnek a fémszemcse felületéhez, vagy az oxiddal határos pereméhez, de ötvöződhetnek is azokkal. A hordozón kötődve viszont hatást gyakorolhatnak a kialakuló fém-nanorészecskék morfológiájára, s ezzel azok katalitikus tulajdonságaira. A  $\text{TiO}_2$ , mint oxidhordozó az ún. redukálható oxidok csoportjába tartozik, s mint ilyen, még tiszta állapotában is könnyen alakulnak ki oxigénhiányos helyek mind a tömbjében, mind a felületén. Ezek a redukált centrumok elektron donor helyekként működhetnek és a fém-adatomok ill. fém-nanoszemcsék kötését megváltoztatva erősen növelhetik a fém diszperzitását, csökkenthetik az átlagos szemcseméretet. Másként fogalmazva, a sztöchiometrikus oxidfelületen gyengén kötődő, (nem nedvesítő) fémek (mint pl. az arany) az ilyen hibahelyekkel dekorált oxidfelületeket jól nedvesíthetik. Az ilyen centrumok létrehozását – mint azt fentebb láttuk –  $\text{Ar}^+$  ion bombázással, de a felületére juttatott K ill. Mo



9. ábra

*A  $\text{TiO}_2(110)$  felületre előzetesen felpárolgatott kálium - (A) 0 MR; (B) 0.08 MR; (C) 0.62 MR – hatása az utólagosan felvitt Au stabilitására STM mérések alapján. A képek mérete:  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ . A hőkezelés minden esetben az adott hőmérsékleten 2 perc.*

ill egyéb, a felületi oxigénnel reakcióba lépő anyagok is elősegítik. Kísérleteinkben az

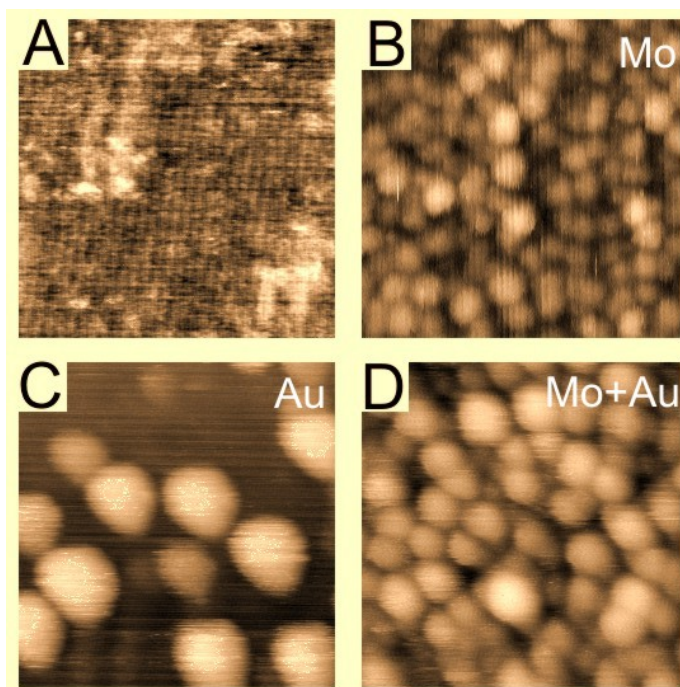
kívántuk igazolni, hogy a felületi K jelentősen befolyásolja az utólag a felületre juttatott Au ultravékony film atomi léptékű morfológiáját, nem csak szobahőmérsékleten, de a felületi diffúziós folyamatokat megváltoztatva magasabb hőmérsékleteken is.

#### ***Au párologtatása K-mal dotált TiO<sub>2</sub>(110) felületre***

(A) tiszta ( $\theta_K=0$ ), valamint káliummal borított (B)  $\theta_K=0.08$  és (C)  $\theta_K=0.62$ ) TiO<sub>2</sub>(110) felületekre ugyanannyi aranyat (0.15 MR) párologtattunk szobahőmérséklet közelében, majd a felületeket 500 K-en illetve 700 K-en UHV-ben hőkezeltük 2 percig. Az egyes lépések után felvett jellemző 20 x 20 nm<sup>2</sup> nagyságú STM képeket a 9. ábrán mutatjuk be. A kétfémes rétegek létrehozása után detektált morfológia alapján azt állapíthatjuk meg, hogy a felületi kálium mennyiségének növelése hatására az Au nanorészecskék átmérője csökken illetve számos lényegesen kisebb részecske jön létre. A képek alapján feltételezhetjük, hogy az STM-mel alig detektálható atomosan diszpergált Au mennyisége viszonylag nagy, ami azt eredményezi, hogy felfűtés hatására a megjelenő részecskékben akkumulálódott Au mennyisége (különösen K jelenlétében) megnőtt. Megállapíthatjuk, hogy a felületi kálium igen jelentős mértékben elősegíti a hordozott Au agglomerálódását ebben a viszonylag alacsony hőmérsékleti tartományban, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy a K réteg jelentős felületi anyagtranszport révén átrendeződik (ezt vizsgáltuk külön is), megnövelvén a hordozott Au felületi diffúzióját is.

#### ***Au párologtatása Mo-nel dotált TiO<sub>2</sub>(110) felületre***

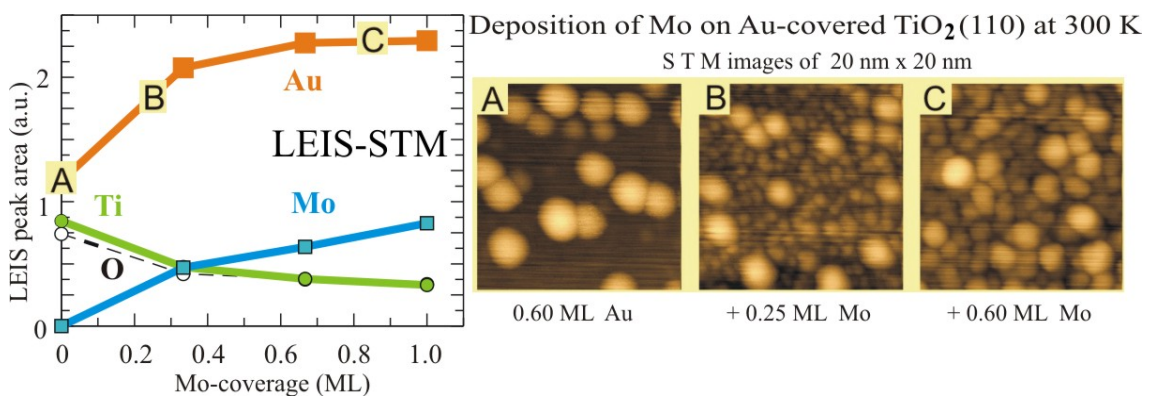
A TiO<sub>2</sub>(110) felületen megkötődő Mo szerkezetét már számos esetben vizsgálták különböző elektron és fotoelektron spektroszkópiai módszerekkel, valamint a laboratóriumunkban pásztázó alagút mikroszlópiával is [4]. A felületi oxigénhez való affinitása következtében ez a fém jól nedvesíti a TiO<sub>2</sub> felületeket és jelentős termikus stabilitást mutat az Au-hoz képest. Ez morfológiailag főként abban nyilvánul meg, hogy néhány monoréteg borítottságban is rendkívül kis (1-2 nm) átlagos szemcseméretet eredményez. Ezt jól illusztrálja a 10. ábra, ahol a (A) tiszta, (1x1) rendezettségű TiO<sub>2</sub>(110) felületre (B) 0.6 MR Mo-t illetve egy másik kísérletben (C) 0.5 MR Au-t (C) párologtattunk.



10. ábra

STM felvételek ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ): (A) tiszta  $\text{TiO}_2(110)$  felület; 320 K-en végzett (B) 0.6 MR Mo illetve (C) 0.5 MR Au párologtatása után; (D) a Mo-nel borított (B) felületre párologtatott 0.5 MR Au esetében.

A 10. ábra D képe világosan mutatja, hogy az Mo-nel borított felületre ugyanannyi aranyat párologtatva mint a tiszta hordozóra, lényesen kisebb Au részecskéket kapunk. A kísérletet úgy is elvégeztük, hogy először Au szemcséket hoztunk létre majd erre párologtattunk Mo-t (11. ábra). Ebben az esetben a LEIS módszerrel kapott eredmények is nagyon fontos információt adnak. Nevezetesen, jóllehet, hogy az STM képek szerint az



11. ábra

LEIS és STM mérési eredmények a 0.6 MR arannyal borított  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$  felület szobahőmérsékleten végzett Mo-val történő exponálásáról.

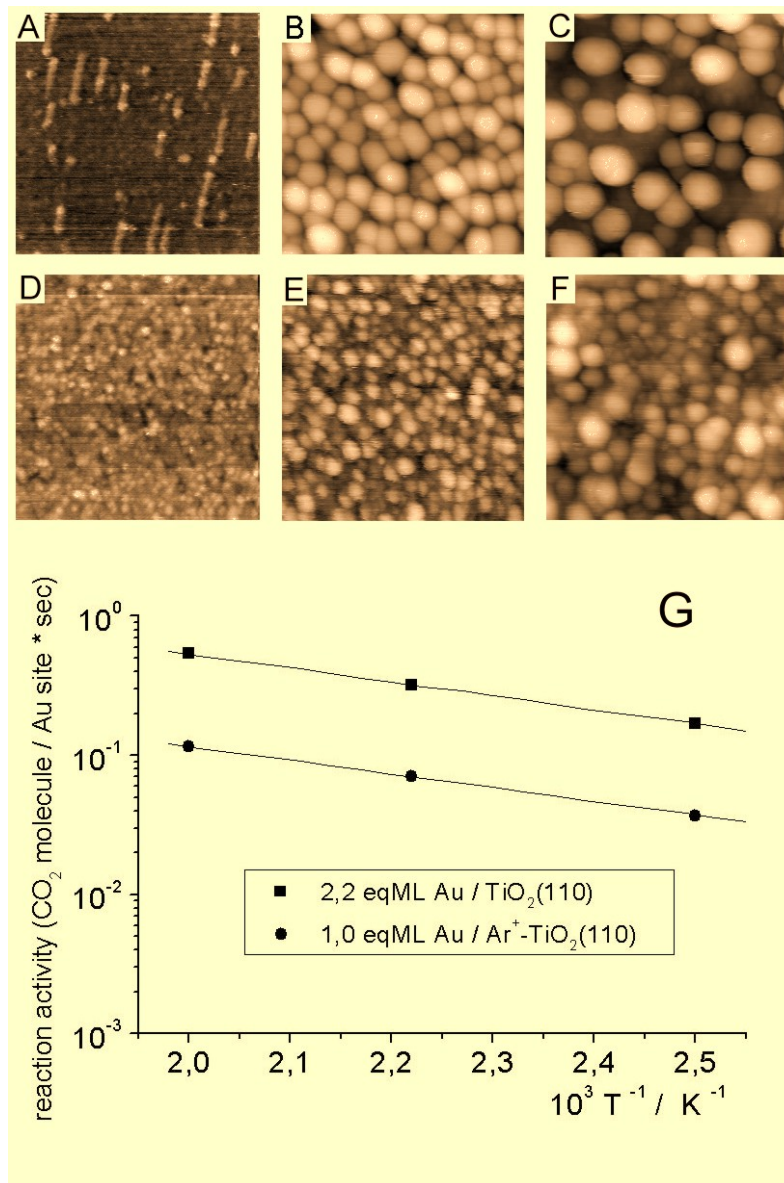
eredeti 4-5 nm nagyságú Au nanorészecskék mérete lecsökken a molibdén rávitele után, de az Au nyilvánvalóan nem tűnik el a felületről, hiszen a LEIS egyértelműen a felületi Au mennyiségének növekedését jelzi. A két módszerrel kapott eredményeket úgy értelmeztük, hogy a becsapódó termikus Mo atomok képesek az Au szemcsékhez gyengén kötődő Au atomokat leszakítani a részecskékről és az Mo atomokkal együtt a hordozó felületére diffundálni. Mindez azt eredményezi, hogy az Au diszperzitása jelentősen megnő.



### CO alacsony hőmérsékletű oxidációja Au/TiO<sub>2</sub>(110) katalizátorokon

Az utóbbi években a CO alacsony hőmérsékleteken (közel szobahőmérsékleten vagy az alatt) történő – a hidrogénnel szemben preferált – oxidációjának (PROX reakció) vizsgálata az egyik legjelentősebb kutatási téma, amely elsősorban az üzemanyagcellák hatékony működése szempontjából igen nagy gyakorlati jelentőségű folyamat. A titán-dioxid hordozós arany katalizátorok az egyik leghatékonyabb anyagi rendszer, amellyel már számos tanulmány foglalkozott. A figyelem egy jelentős része a részecskeméret szerepének tisztázására irányul. Ebben a kérdésben az STM módszer alkalmazása különösen előnyös lehet, főleg, ha "in situ" módon a reakció végrehajtása is lehetséges ugyanabban a vizsgálati rendszerben, s nem kell levegőre kivenni a mintát. Az előző évek fejlesztéseiben ezt kiemelt célként tekintettük és sikerült egy ilyen berendezés létrehozni. Pillanatnyilag katalitikus nyomásviszonyok (max 20 mbar) mellett egy kapilláris-gázmintavevő rendszerrel összekapcsolt tömegspektrométerrel tesztelni tudjuk a kétdimenziós modellrendszerünket. A PROX reakcióval kapcsolatosan a 12. ábrán mutatunk be egy ilyen mérési eredményt. Az (A) és (B) képeken a tiszta és az Ar<sup>+</sup> ionokkal bombázott TiO<sub>2</sub>(110) felület 50 x 50 nm<sup>2</sup> nagyságú jellemző területe látható. Ezekre a felületekre 2.2 MR illetve 1 MR aranyat párologtattunk szobahőmérsékleten. A korábbi eredményeinkkel összehangban az ionokkal kezelt felület esetében az arany részecskék átlagos átmérője nyilvánvalóan kisebb (kb. 2 nm), mint a rendezett felületen (4-5 nm). Ezt követően 500 K, 450 K, 400 K hőmérsékleteken 1 órási időtartamokkal PROX reakciókat hajtottunk végre, amelynek során a reakciótérbe 5x10<sup>-2</sup> mbar O<sub>2</sub>-t ill. CO-t, valamint 9x10<sup>-1</sup> mbar H<sub>2</sub>-t vezettünk. Tömegspektrométerrel érzékeltük a kb 3 l térfogatú reakció térben a CO<sub>2</sub> felhalmozódását, miközben a kapillárison keresztüli kiáramlás nem számottevően (kb. egytizedével) csökkentette a nyomást. A keletkezett CO<sub>2</sub> mennyisége valamint a részecskék felülete alapján ki tudtuk számolni az aktivitást (12. ábra G). Az ábra világosan mutatja, hogy az argonionokkal kezelt felületen bár kisebb a szemcseméret (mindkét felületen a felületi Au atomok koncentrációja kb ugyanannyi volt) a katalizátor aktivitása lecsökkent közel egy nagyságrenddel, miközben az aktiválási energia nem változott lényegesen. A C és F STM felvételeken a reakciók utáni helyzetet mutatjuk be.

Egyértelműen látszik, hogy az Au szemcsék mérete mindkét esetben megnőtt a reakciók során, de  $\text{Ar}^+$  ionokkal kezelt felületeken még mindig kisebb, a tiszta  $\text{TiO}_2$  felületen



**12. ábra**

*A tiszta és az előzetesen bombázott  $\text{TiO}_2(110)$  felületek STM felvételei az (A, D) arny párologtatása előtt, és 2.2 MR illetve 1 MR arany párologtatása után. STM képek (C, F) a PROX reakciókat követően. A  $\text{CO}_2$  képződés sebessége egy felületi Au centrumra vonatkoztatva (TON) a reciprok hőmérséklet függvényében.*

kiinduláskor.

E téma kutatása a jelen projekt befejezésével nem szakadt meg. Pillanatnyilag Mo és K-adalékok szerkezetmódosító hatását, és a reakcióra kifejtett hatását tanulmányozzuk.

## Irodalom

- [1] L. Óvári, J. Kiss: Growth of Rh nanoclusters on  $\text{TiO}_2(110)$ : XPS and LEIS studies, Applied Surface Science 252 (2006) 8624-8629.
- [2] A. Berkó, A. M. Kiss, J. Szökő: Formation of vacancy islands tailored by Pt nanocrystallites and  $\text{Ar}^+$  sputtering on  $\text{TiO}_2(110)$  surface, Applied Surface Science 246 (2005) 174-182.
- [3] A., M. Kiss, M. Svec, A. Berkó: The effect of preadsorbed K on the size distribution of Au nanoparticles on  $\text{TiO}_2(110)$  surface, Surf. Sci. 600 (2006) 3352-3360.
- [4] A. Berkó, A. Magony, J. Szökő: Characterization of Mo deposited on  $\text{TiO}_2(110)$  surface by scanning tunnelling microscopy and Auger-electron Spectroscopy, Langmuir 21 (2005) 4562-4570.
- [5] J. Szökő, A. Berkó: Tunneling spectroscopy of Pt nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2(110)$  surface Vacuum 71 (2003) 193-199.