

sapia_404_25

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Modern stratégiai szemlélet a katalízisben: Atomi szintű tervezésen és megértésen
alapuló heterogén katalizátorok**

SÁPI ANDRÁS



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Szeged

2025

Bevezetés

A heterogén katalizátorok piaca egyre nő. A jelenlegi 22.000 M \$ világpiacon 10 éven belül a 1.5-szeresére duzzad az energetikai és petrokémiai felhasználás mellett a környezetvédelmi technológiákban történő egyre nagyobb igények miatt. A modern anyagtudományi vizsgálati módszereknek és a nanotechnológiának köszönhetően a katalizátorok molekuláris vagy éppen atomi szintű tervezése és megértése lehetséges, ami nagyobb szelektivitások és aktivitások felé irányítja az ipari folyamatokat, noha még ezen technológiákon alapuló katalizátorok alacsonyabb TRL szinten vannak. A megnövekedett energia igény kielégítése a szén-dioxid kibocsátás figyelembevételével új kihívások elé állítja a világot, ahol a napenergia segítségével előállított hidrogén és szén-dioxid tervezett katalizátorokon alapuló reakciója fontos kulcs lépése lehet a közeljövőben az energia és környezeti szektornak.

A 2012-2014 közötti posztdoktori tanulmányaim során, az anyagtudományon és nanotechnológián alapuló folyamatok elmélyítésekor a kontrollált méretű nanokatalizátorok és tervezett katalizátorhordozókkal kialakított határfelületek alkalmazása és az in-situ technikákkal történő reakció körülmények alatti megértések segítettek alapvető környezeti katalizátorok fejlesztésében. A későbbi időszakban ezt a tudást a szén-dioxid átalakításban alkalmazva irányítottuk a magasabb aktivitások és szelektivitások felé. Elsődlegesen a PtG (power-to-gas) metodológia miatt a metántermelést tűztük ki célul, majd későbbiekben a szén-monoxid-termelést és a közvetlen, C₅₊ szénhidrogén alapú cseppfolyós termékek gyártását. Értekezésem a doktori tanulmányaimat követő 110 db publikációból kiválasztott 34 db számú publikáción (8 db első szerzős, 28 db levelezős szerző) alapul. 2012 utáni időszakban a UC Berkeley egyetemi és az azt követő SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéki kísérletek nagy részét én végeztem. Bemutatom a későbbiek során számos BSc, MSc, PhD hallgató, ill. posztdoktor irányítással elért eredményét, azt, hogy hogyan fordultam az anyagtudomány és nanotechnológia területeiről a „zöld” heterogén katalízis és felület kémia irányába. A nanokatalízis és az atomi szintű reakciómechanizmus megértésén dolgoztam, annak érdekében, hogy a megszokott „próba-hiba-próba” módszerrel túl nagy szelektivitásokat és aktivitásokat tudjunk elérni.

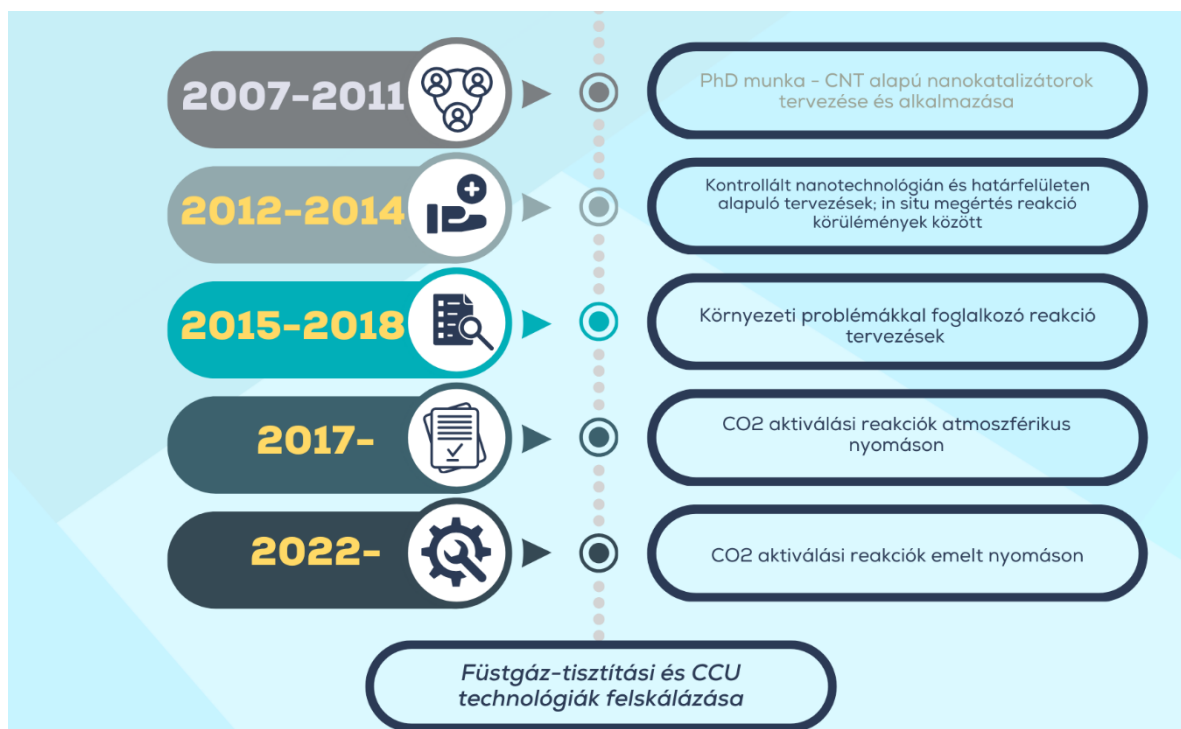
Az elmúlt években az atomi szintű megértéstől elrugaszkodva, az ott megszerzett tudáson alapulva célul tűztem ki a katalizátor technológiák felskálázását, valós ipari, B2G, B2B, B2C piacokra alkalmas tudás és termékek fejlesztését, tesztelését. A közel múlt kézzel fogható, működő környezetet javító eredményeim többek között a 2020-ban az SZTE Innovációs Díját és a Dél-Alföldi SZAB érmet nyert, füstgáz tisztító katalitikus téglát és a 2020-ban egy ipari méretű, mobil, 20 lábas konténerbe integrált füstgáztisztító-berendezés >5 kg-nyi katalizátora. Az SZTE Energetikai Innovációs Tesztállomásának társfejlesztőjeként részt vettem az 1-2 tonna/év gyártási kapacitású e-hidrogén és szén-dioxidon alapuló e-fuel technológia kidolgozásában, és az ott használt katalizátorok 10 mg-nyi méretekből 100-grammos méretekre hangolását. Jelenlegi és jövőbe mutató kutatásimnak ezek képezik az alapját. A MTA Katalízis Munkabizottság elnöki, az EFCATS és IACS magyar küldötti szolgálataival próbálom a nemzetközi-magyar katalitikus kutatásokat összekötni, kapcsolatokat teremteni.

Célkitűzések

Az elmúlt 13 év legfőbb célja az volt, hogy nagy aktivitású és szelektív, tervezett katalizátorokat készítsünk, értsünk meg, és a tudás alapján tovább hangoljuk őket, annak érdekében, hogy a környezetvédelmi problémák megoldására irányuló heterogén katalízis szolgálatában minél hatékonyabb eredményeket érjünk el. A laboratóriumi szintű munkálatok és az atomi szintű megértéstől elrugaszkodva az elmúlt években a gyakorlati, ipar számára (TRL 4-6 szintű) felskálázott gyakorlatban történő alkalmazhatóságot tűztük ki célul főként a füstgáztisztítás és a szén-dioxid átalakítási technológiákat figyelembe véve a katalizátor- és reaktortervezés, és gyártás tekintetében.

Bár ez nem része ennek a műnek, meg kell említenem, hogy a PhD munkám során (2007-2012) sok időt fordítottam a katalízis- és nanotechnológia alapjainak elsajátítására, főként a szén nanocsövek katalizátorhordozóként történő alkalmazására fókuszálva. A posztdoktori kutatásaim során (2012-2014) sikerült elmélyíteni a nanotechnológiai tervezések és mechanizmus-felderítések alapján szerzett tapasztalataimat és azokat környezeti problémák megoldásaira fordítani. 2017-től az atmoszférikus nyomású CO₂ átalakítása állt a

középpontban. Elsődleges fókuszom volt a „villanyenergia gázzá konvertálása” (PtG) technológia alapján, a termodinamikával megküzdve, a magas hőmérsékleten vett nagyobb aktivitás mellett nagy CH₄ kitermelést elérni, a CO termelés visszaszorítását megoldva. Később a szintetikus nyersolaj és üzemanyag termékek (EFUEL) iránti megnövekedett ipari érdeklődés miatt a fordított víz-gáz reakciót (RWGS) és metánreformálási reakciót tanulmányoztam a „kék-türkiz-zöld” szintézisgáz előállításának érdekében. 2022-től a nagyobb nyomáson történő direkt és indirekt CO₂ hidrogénezés során gyártható szintetikus kőolajtermelést tűztük ki célul a labor méretektől a fél-pilot méretekig történő kidolgozással (1. ábra).



1. ábra: Kutatási téma összefoglaló

Kísérleti Módszerek

Kutatásom három fő pillérré épült: (1) a katalizátorok szintézisére, (2) azok ex situ és in situ jellemzésére, valamint (3) katalitikus tesztelésére. A munkám célja nanoméretű fémrészecskék, mezopórusos hordozók és összetett katalizátorrendszerek, határfelületek tudatos tervezése és gyártása, valamint a reakciókban betöltött szerepük átfogó vizsgálata volt.

A kontrollált méretű fém nanorészecskéket poliol-módszerrel állítottuk elő, ahol a poliol oldószer és redukálószer funkciót is betöltött. A részecskeméretet a redukció kinetikájával, a közeg viszkozitásával és irányító ágensek (pl. PVP, CTAB, OH⁻) alkalmazásával szabályoztuk, 1–12 nm közötti Pt-, valamint Rh-, Pd-, Ru- és PtGa/PtCo-ötvezetek előállításával. A hordozók „soft” és „hard” templát módszerrel készültek, jellemzően SBA-15 és KIT-6 alapú, főként CeOx, CoOx, NiOx és FeOx mezopórusos oxidok formájában. A katalizátorok fejlesztése során ún. prekatalizátorokat is alkalmaztunk, amelyek a reakciók korai szakaszában alakultak át aktív fázissá, például LDH- és FeOx-alapú rendszerekben.

Az alapvető jellemzési technikák (TEM, SEM, BET-BJH, XRD, TPD, TPR, TPO, XPS stb.) mellett a reakció közbeni, in-situ változásokat NAP-XPS, DRIFTS, SFG, Raman és izotópcseres kísérletekkel követtük nyomon. A katalitikus kísérletek döntően fixágyas csőreaktorokban zajlottak, 1–50 bar nyomástartományban, jellemzően 100–5000 mg katalizátor felhasználásával. Vizsgáltuk alkoholok (pl. etanol, 2-propanol) oxidációját és reformálását, valamint CO₂ hidrogénezését. A reakciótermékeket GC-TCD, GC-MS és GC-FID technikákkal elemeztük, ahol az aktív helyek számát TEM- és ICP-AES-adatokból, illetve hidrogéntitrálással becsültük.

Új Tudományos Eredmények

1. Alkohol átalakítási reakciók Platina nanorészecskékkel

A Pt nanorészecskék méretének, oxidációs állapotának és hordozó-fém határfelületi jelenségeinek hatását tártuk fel alkoholok gáz- és folyadékfázisú oxidációjában. A vizsgálatok átfogó képet adtak arról, hogyan befolyásolja a részecskeméret, a fázis, a víz jelenléte és a felületi intermedierek orientációja a reakciók sebességét és szelektivitását.

- 1.1. Kimutattuk, hogy az előállított 1–8 nm átmérőjű Pt nanorészecskék katalitikus aktivitása és szelektivitása erősen méretfüggő. A kisebb részecskék más reakcióutakat preferálnak, míg a nagyobb részecskék általában a teljes oxidáció irányába tolják el a reakciót [1–6].
- 1.2. Megállapítottuk, hogy az 1 nm-es Pt részecskék túlnyomórészt oxidált felszínnel rendelkeznek és kvázikristályos állapotban vannak, amely a részleges oxidációs termékek, például formaldehid előállítását segíti metanol oxidációban. Ezzel szemben a 2–6 nm-es, jellemzően fémes részecskék teljes oxidációra, szén-dioxid képződésére hajlamosabbak [3].
- 1.3. Igazoltuk, hogy az alkoholok oxidációja gázfázisban nagyságrendekkel gyorsabban zajlik, mint folyadékfázisban. A gázfázisban az alacsonyabb diffúziós korlátok mellett, magasabb aktiválási energiák jellemzők a folyadék fázisú reakciókhoz képest. Az SFG spektroszkópia és DFT számítások alapján kimutattuk, hogy a molekulák orientációja alapvetően eltér a két közegben: gázfázisban az intermedierek többnyire „fekvő” konfigurációt, míg folyadékfázisban „álló” konfigurációt vesznek fel a Pt felszínen, ami különböző mechanizmusokat és reakciókinetikát eredményez [1–3,5,6].
- 1.4. Megállapítottuk, hogy a H₂O a folyadékfázisú alkoholoroxidációt (különösen 1- és 2-propanol esetében) jelentősen elősegíti, míg gázfázisban inkább inhibítorként hat. Ugyanakkor a 2-butanol oxidációja esetében a víz hatása ellentétes irányú, ami a hosszabb szénláncú alkoholok hidrofíli/hidrofób jellegének változásával magyarázható [1,2].
- 1.5. Kimutattuk, hogy a Pt nanorészecskék és a hordozó közötti kölcsönhatás különösen gázfázisban befolyásolja drámaian a katalitikus aktivitást. Például a Pt/CeO₂ rendszer 12-szer aktívabb, míg a Pt/MnO₂ rendszer 135-ször kevésbé aktív, mint a referencia Pt/SiO₂ katalizátor. Folyadékfázisban ezzel szemben a hordozó hatása mérsékeltebb, legfeljebb néhány-szoros aktivitásváltozást eredményez [4].
- 1.6. Megállapítottuk, hogy folyadékfázisban az oxidáció jellemzően karbonil-vegyületek képződésére szelektívek, míg gázfázisban a teljes oxidáció a domináns, szén-dioxid keletkezésével. A szelektivitás különbségei szoros kapcsolatban állnak a felületi intermedierek eltérő orientációjával és stabilitásával [2,4–6].
- 1.7. Igazoltuk, hogy a gázfázisú alkoholoroxidáció reakciósebessége jól korrelál az alkoholok gőznyomásával. A magasabb gőznyomású alkoholok (MeOH, EtOH, 2-PrOH) dinamikusabban érik el a katalizátor felszínét, így gyorsabb reakciót adnak, míg az alacsonyabb gőznyomású alkoholok (pl. 1-PrOH) diffúziója lassabb, ami csökkent reakciósebességet eredményez [1,2].

2. Egyéb reakciók kontrollált méretű Pt nanorészecskéken

A Pt nanorészecskék méretének, ötvözetének és hordozótípusának hatását feltártuk különböző katalitikus folyamatokban. Az eredmények rámutattak, hogy a Pt részecskeméret, a hordozó és azzal kialakult kölcsönhatás döntően meghatározza a reakciók aktivitását, szelektivitását és stabilitását – az etanolbontástól a hidrogéntermelésen át a szerves átalakításokig.

- 2.1. Megállapítottuk, hogy Pt–Ga ötvözetek (MCF-17 hordozón) jelentősen növelik az etanol gőzreformálás során a hidrogéntermelést. A Pt₉₀Ga₁₀/MCF-17 katalizátor közel tízszer aktívabb volt a Ga-mentes Pt/MCF-17 katalizátorhoz képest, amelyet DRIFTS, NH₃-TPD és XPS mérések a platínával kialakított elektronikus kölcsönhatásokkal magyaráztak [7].

- 2.2. Kimutattuk, hogy az azonos méretű (6,6 nm) Pt nanorészecskék különböző „inert” szilícium-dioxid hordozón (SBA-15, MCF-17, szilícium-dioxid hab) eltérő aktivitást és szelektivitást mutatnak etanol bontásban. A Pt/SBA-15 aktivitása kétszerese volt a Pt/MCF-17-nek, míg a Pt/SF kétszer magasabb acetaldehid-szelektivitást mutatott. Az eltérések a hordozók eltérő mezoszerkezetéből és felületi tulajdonságaiból adódtak, ami jól rávilágított arra, hogy a határfelületnek még kis aktivitású hordozóknál is nagy szerepe lehet [8].
- 2.3. Megállapítottuk, hogy nanopórusos NiO filmek Pt nanorészecskékkel való dekorálása (2–12 nm) nagymértékben fokozza a fotoelektrokémiai vízbontást. A közepes méretű Pt nanorészecskék (4,8–7,2 nm) mutatták a legjobb teljesítményt, a fotóáram és a H₂-termelés 20-szoros növekedését eredményezve a Pt-mentes NiO-hoz képest [9].
- 2.4. Kimutattuk, hogy 1,6 nm-es Pt nanorészecskékkel dekorált NiO filmek háromszoros fotoelektromos választ adnak szobahőmérsékleten a nagyobb méretű nanorészecskéket tartalmazó mintákhoz képest. Az oxigén atmoszféra jelentősen csökkentette a fotoelektromos választ az argonhoz képest, amelyet a Pt nanorészecskék elektronikus és kémiai érzékenyítő hatásával magyaráztunk [10].
- 2.5. Megállapítottuk, hogy WO₃ nanoszálakon elhelyezett, különböző méretű Pt nanorészecskékből készített ellenállás alapú H₂-szenzorok érzékenysége és válasza a Pt részecskemérettől függ. A nagyobb részecskék aktívabbnak bizonyultak, jelezve, hogy az érzékelési mechanizmus a felszíni atomok számán túl összetettebb tényezőkre vezethető vissza [11].
- 2.6. Kontrollált méretű (1,5 és 6,5 nm) Pt nanorészecskéket hordozó WO₃ nanoszálak (WO₃NW) és MCF-17 szilícium-dioxid esetében, az 1,5 nm-es Pt részecskék aktívabbnak. A 6,5 nm-es Pt/WO₃NW katalizátor aktivitása mintegy hatszorosa volt a hasonló méretű Pt/MCF-17 katalizátorénak. Míg az MCF-17 hordozón főként H₂, CH₄, CO és acetaldehid keletkezett, addig a WO₃-alapú katalizátorok jelentős mennyiségű acetont és etánt is termeltek, magas acetaldehid-szelektivitás mellett. A fémes Pt nanorészecskék mérete, a hordozó savas centrumai egyaránt kulcsszerepet játszanak az etanolbontás reakcióútjának meghatározásában [12].
- 2.7. Igazoltuk, hogy SBA-15 hordozón a nagyobb Pt nanorészecskék (7 nm) közel tízszer aktívabbnak a hidroszililezési reakcióban, mint a kisebb (1,6 nm) részecskék. A részecskeméret a termeloszlásra is hatással volt: a nagyobb nanorészecskék főként vinil-szilánokat, míg a kisebbek több trietil-szilán-alapú mellékterméket eredményeztek [13].
- 2.8. Kimutattuk, hogy egy hierarchikusan porózus polimer (HPP) hordozón 2 nm-es Pt nanorészecskék kiváló aktivitást és újrahasznosíthatóságot mutattak a Suzuki–Miyaura keresztkapcsolási reakcióban. A hangolt mikro- és mezoporozitásnak és a Pt/hordozó kölcsönhatásnak köszönhetően a Pt kimosódásának aktív gátlása mellett, a tervezett katalizátoraink legjobbjai, a leghatékonyabb heterogén katalizátorok közé sorolható aril-kloridok átalakításában [14].

3. Szén-dioxid aktiválási reakciók vizsgálata

3.1 Metanálási reakciók hangolása 3D mezopórusos oxidokon hordozott nemesfém nanorészecskékkel

Különböző nemesfém-alapú (Pt, Ru) katalizátorokat fejlesztettünk metanálási reakciókhoz, a részecskeméret és a hordozók (NiO, CoO_x, Co₃O₄, CeO₂) szerkezetének és morfológiájának célzott módosításával. Vizsgálatainkkal kimutattuk, hogy a fém-oxid határfelületek, a mezopórusos szerkezet és a hordozók redoxi- és bázikus tulajdonságai kulcsszerepet játszanak a magas aktivitás és CH₄-szelektivitás elérésében.

- 3.1.1. Kimutattuk, hogy a Pt/NiO katalizátorok metanálási aktivitása és szelektivitása szorosan összefügg a fém-oxid határfelületek szerkezetével és dinamikájával. In situ NAP-XPS és DRIFTS vizsgálatokkal igazoltuk, hogy megfelelő mennyiségű (1 w %) Pt jelenlétében elősegített a NiO_x → Ni redukció, ami optimális Pt/PtO_x/Ni/NiO_x kevert fázisú interfészek kialakulásához vezet. Ezek az aktív határfelületek felelősek az alacsony hőmérsékleten tapasztalt nagy aktivitásért és közel 100%-os CH₄-szelektivitásért, amelyet a felületi hidrogénnel perturbált CO intermedierek (HnCO, n = 2–3) dominanciája támaszt alá [15,16].

- 3.1.2. 3D mezopórusos kobalt-oxid kiemelkedően hatékony hordozó a metanálási reakciókban. A kontrollált méretű (5 nm) Pt nanorészecskékkel módosított mezopórusos CoO katalizátor lényegesen nagyobb aktivitást és metán-szelektivitást mutatott, mint a nedves impregnálásos módszerrel előállított, kereskedelmi CoO-hordozón vagy SBA-15 szilika hordozóra felvitt referencia katalizátorok. Az általunk tervezett Pt/mezopórusos CoO katalizátor már 573 K-en magas CO₂-konverziót és CH₄-szelektivitást ért el, míg a referenciaanyagok hasonló aktivitást csak 673 K felett mutattak [17].
- 3.1.3. Kimutattuk, hogy a hordozó morfológiája alapvetően meghatározza a Co₃O₄-alapú katalizátorok metanálási aktivitását. A mezopórusos Co₃O₄ a kereskedelmi forgalomban kapható Co₃O₄-hez képest lényegesen magasabb CO₂-konverziót mutatott, melyet a ~66-szor nagyobb felületi bázicitás okoz. *In situ* DRIFTS vizsgálatokkal formiát-intermediereket azonosítottunk, amelyek jelenléte igazolta, hogy a tervezett, mezopórusos morfológia kulcsszerepet játszik az aktív centrumok kialakításában és a reakció hatékonyságának növelésében [18].
- 3.1.4. A mezopórusos Co-alapú hordozók szerkezeti és kémiai tulajdonságai döntően meghatározzák a Pt-Co katalizátorok aktivitását és szelektivitását metanálásban. A CoO_x hordozókra felvitt, kontrollált méretű (5 nm) Pt nanorészecske alapú katalizátorok lényegesen aktívabbak és metán-szelektívebbek, mint a Pt-mentes kobalt-alapú hordozók. Az előzetes kutatásainknál kimutatott bázicitás hatása itt is kulcsszerepet játszik. A reakció során kialakult Co-Pt nanoötvözetek felszíne részlegesen Co_xO_y -al vonódik be, új bázikus centrumokat létrehozva. Ezek a dinamikus fém-oxid határfelületek, valamint a Pt által indukált hidroxil-helyek hozzájárulnak a katalizátor kiemelkedő aktivitásához és szelektivitásához [19].
- 3.1.5. 2 nm-nél kisebb méretű Ru nanoklasztereket vittünk fel mezopórusos CeO₂ és MCF-17 hordozókra, és kimutattuk, hogy ezek a rendszerek 220–340 °C hőmérséklettartományban, magas nyomáson közel 99 %-os CH₄-szelektivitást és kiemelkedő, legalább 40 órás stabilitást mutatnak. A Ru/CeO₂ katalizátor 340 °C-on ~93 %-os CO₂-konverziót ért el, amelyet *in situ* NAP-XPS vizsgálatok alapján a CeO₂ hordozó dinamikus Ce³⁺/Ce⁴⁺ arányváltozásával hoztuk összefüggésbe, igazolva, hogy a hordozó kulcsszerepet játszik a magas aktivitás és szelektivitás fenntartásában [20].

3.2. Metanálási reakciók optimalálása prekatalizátorok hangolt gyártásán keresztül

Réteges Kettős Hidroxidokból (LDH), szilárd oldatban lévő és felületen hordozott oxidokból, ún. „prekatalizátorokból” kiindulva az előkezelés és reakció során jelentős szerkezeti átalakulások után alakulnak ki az aktív fázisok, melyek szerkezete, így a reakció aktivitása és szelektivitása megfelelő módon hangolható a kiindulási anyagok tervezésével.

- 3.2.1. Kimutattuk, hogy az oxidatív-reduktív előkezelést követően a MnCo₂O₄ spinel szerkezetből újra használható katalizátor állítható elő, amely kiemelkedő aktivitást és CH₄-szelektivitást mutat szén-dioxid metanálásban környezeti nyomáson és magas hőmérsékleten is. *In situ* NAP-XPS és DRIFTS, valamint *ex situ* szerkezetvizsgálatok (XRD, TPR, HRTEM-ED, HAADF-EDX) alapján igazoltuk, hogy az aktív fázis egy Co/Mn(II)O nanoszerkezet biztosítja a magas CH₄-szelektivitást, amelynél a CO₂ redukciója egy hidas formiát intermediereken keresztüli mechanizmuson keresztül megy végbe [21].
- 3.2.2. Réz-kobaltit típusú spinel prekatalizátorok esetében a réz mennyiségének változtatásával finomhangolható a fém-oxid határfelület szerkezete, ami döntően befolyásolja a metanálás aktivitását és szelektivitását. A Cu_{0,4}Co_{2,6}O₄ származékból képzett katalizátor 250–425 °C között magas (12800 nmol·g⁻¹·s⁻¹) aktivitást és 65–85 %-os CH₄-szelektivitást mutatott, amelyet a felszínen egyenletesen eloszló Co⁰/CoO/Cu⁰ fázisok biztosítanak. Igazoltuk, hogy a metánképződés kulcs lépése a felszíni, illetve felszín alatti aktivált szén hidrogénezése [22].
- 3.2.3. A CO₂-metanálási reakciók összehasonlító vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a szilárd oldatokat és a hasonló összetételű, de tervezett fém-oxid határfelületekkel rendelkező katalizátorokat összevetve utóbbiak lényegesen nagyobb aktivitást és metán-szelektivitást mutatnak. A reakciók során kialakuló dinamikus fém-oxid határfelületek elősegítik a CO₂ aktiválását, a formiát-intermedierek képződését és hidrogénezését, ezáltal meghatározó szerepet játszanak a hatékony metánképződésben [23–25].

- 3.2.4. A NiAl_2O_4 , $\text{NiO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ és $\text{ZnO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ spinelek vizsgálata igazolta, hogy a szilárd oldatok és a fém-oxid határfelület típusú katalizátorok esetében jelentős a különbség a metanálás aktivitásának és szelektivitásának fenntartásában magas hőmérsékleten. A $\text{NiO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ rendszer $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on $19\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ aktivitást, valamint 85% ($450\text{ }^\circ\text{C}$) és 50% ($600\text{ }^\circ\text{C}$) CH_4 -szelektivitást mutatott, amelyet a fémes Ni és a $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ határfelület kedvező együttese biztosít legyőzve a szilárd oldat típusú hasonló katalizátort [23].
- 3.2.5. A Ni– CeO_2 alapú katalizátorok vizsgálata igazolta, hogy a fém-oxid határfelület és a Ni^0/NiO arány döntő szerepet játszik a CO_2 -hidrogénezés aktivitásának és szelektivitásának meghatározásában. Az impregnálással előállított, könnyen redukálható NiO/CeO_2 katalizátor a nagy fémes Ni-frakció miatt magas aktivitást és CH_4 -szelektivitást mutatott, míg a kevert oxid ($\text{Ce}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_2$) nehéz redukálhatósága miatt alacsonyabb aktivitású és inkább CO-ra volt szelektív. *Operando* DRIFTS vizsgálatok kimutatták, hogy a bikarbonát- és formiát-intermedierek kulcsszerepet játszanak a reakcióban, és a katalitikus teljesítményt a Ni^0 – NiO – CeO_2 határfelület Ni^0/NiO aránya határozza meg [25].
- 3.2.6. A foszfor-promóció hatásának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a szol-gél módszerrel előállított $\text{NiO-xP-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}20$ tömeg %) katalizátorok esetében a foszfor hozzáadása növeli a CO_2 -metanálás aktivitását, $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on a konverzió $61,5\%$ -ról $66,1\%$ -ra emelkedett. XPS vizsgálatok igazolták, hogy a katalizátorok felszínén Ni, NiO, Ni_2P , Ni_5P_{12} és AlPO_4 fázisok találhatók, és bár a foszfid mennyisége kicsi ($\approx 3\text{--}5\%$), a felszíni Ni-felhalmozódás – feltehetően $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_5\text{P}_{12}$ formájában – kulcsszerepet játszik az aktivitás növekedésében [26].

3.3. Fordított víz-gáz eltolódási reakciók eredményei

A célzottan tervezett fémes és fémentes, hordozós, ill. ötvözet katalizátorok az RWGS-reakcióban kiemelkedő CO-szelektivitást és aktivitást mutattak, igazolva a fém-oxid és egyéb tervezési szinergiák és szerkezeti tervezés hatékonyságát.

- 3.3.1. A Pt/MnO katalizátorrendszerben kialakuló egyedi fém-oxid szinergia kiemelkedő CO-szelektivitást eredményezett. A 3D mezopórusos MnO hordozón elhelyezett, 5 nm-es Pt nanorészecskék mintegy tízszer nagyobb aktivitást mutattak, mint a Pt/SBA-15 referencia, stabil $> 99\%$ CO-szelektivitás mellett. DFT-számításokkal és mikroszkópos vizsgálatokkal igazoltuk, hogy az aktiválás során a Pt (110) és MnO (220) irányok találkozásánál egy speciális ikerrácsos szerkezet alakul ki, ahol a rács távolságban megjelenő különbségek összeillesztethetetlen atomi sorokat, élcsúsztatást és Pt-ráccstágulást okoz. Ez a szerkezeti torzulás gyengíti a Pt–CO kötést, elősegíti a gyors CO-deszorpciót, és magyarázza az elektronátadás nélküli speciális, szerkezeti eredetű erős fém-hordozó kapcsolat (SMSI) jelenséget [27,28].
- 3.3.2. A Pt–Co kétfémes katalizátorok vizsgálata során meghatároztuk az optimális összetételt, amely egyensúlyt teremt a katalitikus aktivitás és a fémfelhasználás között. A ~ 8 nm-es Pt–Co nanorészecskék felülmúlták a tiszta Pt katalizátort, és a Pt:Co = 1,51 arányú tervezés $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2,6-szoros aktivitást és 4% -kal magasabb CO-szelektivitást mutatott. *In situ* DRIFTS és kvázi *in situ* XPS vizsgálatok igazolták, hogy a CO-képződés a formiát-mechanizmuson keresztül megy végbe, amelyet a Pt-ban kialakuló tércentrált köbös fázis és az elektronakkumulációval járó Pt–Co ötvözés együttesen támogat [29].
- 3.3.3. A Zn- és Mn-dopált CeO_2 alapú katalizátorok szilárd oldatos és határfelületi formáinak összehasonlítása során megállapítottuk, hogy a textúra és a dopáns típusa alapvetően meghatározza a CO_2 -hidrogénezési reakció aktivitását és termékszelektivitását. A Zn-dopálás mindkét szerkezeti formában fokozta az aktivitást a Zn–Ce oxidfázisok szinergikus hatása révén, míg a Mn-dopálás csökkentette a CeO_2 redukálhatóságát, ezáltal gátolta a CO_2 -aktiválást és az oxigénmobilitást. A reakciók során a fő termék a CO volt, kisebb mennyiségben CH_4 , C_2H_6 , CH_3OH és $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ keletkezett, ami *in situ* DRIFTS mérések alapján a formiát-intermedierek metoxi-fajokon és formaldehid köztes terméken keresztül történő átalakulásával magyarázható [24].

3.3.4. Teszteltük a különböző $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aránnyal rendelkező H-ZSM-5 zeolit hordozók hatását kontrollált méretű Pt nanorészecskék aktivitásának esetében. Alacsonyabb hőmérsékleten a nagyobb savassággal rendelkező katalizátor, míg magasabb hőmérsékleten a kisebb savasságú hordozó alapú katalizátor mutatta a legnagyobb CO hozamot. *In situ* DRIFTS vizsgálatok alapján kimutattuk, hogy a CO hidrogénnel perturbált felületi komplex formájában van jelen a Pt felületén, ahol az oxigénatom a zeolit protonjai felé orientálódik, ami a fém–sav határfelületi kölcsönhatás kulcsszerepét jelzi [30].

3.4. Direkt CO_2 átalakítás C_{5+} üzemanyagokká

A nagy szénatomszámú (C_{5+}) szénhidrogének hatékony és szelektív előállítása során feltártuk az aktív fázisok ($\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{FeO}_x$), a sav-bázis centrumok, az aktív helyek távolságának, a promoterek és a zeolit-topológia szerepét a termékeloszlás és szelektivitás szabályozásában. Az eredmények új megközelítést kínálnak a katalizátorok szerkezeti és funkcionális tervezésére, hozzájárulva a CO_2 -alapú üzemanyagok előállításának ipari szintű megvalósításához.

- 3.4.1. A CO_2 -hidrogénezés során az Fe_5C_2 külön előállítva, majd Na- Fe_3O_4 -del fizikai keveréssel kombinálva vizsgáltuk az oxid/karbid arány, az aktív fázisok térbeli közelsége és a redukciós előkezelés hatását. Megállapítottuk, hogy a megfelelő oxid/karbid arány jelentősen növeli a CO_2 -konverziót az oxidfázis kontrollált redukciója és a fokozott CO_2 -adszorpció révén. A Na- Fe_3O_4 és Fe_5C_2 közötti kisebb távolság elősegíti a C_2 – C_4 olefinek és C_{5+} szénhidrogének képződését, miközben csökkenti a CH_4 -termelést. A katalizátor előkezelésének (redukció) hangolásával képezhető felületi grafitos rétegek előnyösen befolyásolják a szelektivitást olefinek irányába, de amorf szénréteg segítségével a paraffinos termékek irányába tolva a reakciót. Az oxid/karbid arány, a térbeli elrendezés és az előkezelés összehangolása így kulcsfontosságú a nagy értékű szénhidrogének szelektív előállításához [31].
- 3.4.2. Üreges kerámia mikrogömbök felhasználásával sikeresen előállítottunk kis sűrűségű, nagy szilárdságú és kiváló hőszigetelő képességű kordierit–mullit kerámiát. Az így kapott anyag alacsony térfogatsűrűséggel ($1,40 \text{ g/cm}^3$), magas nyílt porozitással (44,78 %), 20,17 MPa hajlítószilárdsággal és $2,26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ hőtágulási együtthatóval rendelkezik, miközben megőrzi a tömör referenciaanyaghoz ($2,00 \text{ g/cm}^3$) hasonló mechanikai stabilitást. Na- FeO_x katalizátorhordozóként a könnyített kordierit ugyanolyan aktivitást és stabilitást mutatott a CO_2 -hidrogénezés során a C_{5+} folyékony üzemanyagok képződésében, mint a tömör kordierit alapú referencia katalizátor, így ígéretes ipari hordozóanyagként bizonyult [32].
- 3.4.3. Kifejlesztettünk egy rendkívül szelektív, ZnFeCe-oxid/H-ZSM-5 kompozit katalizátort, amely közvetlenül képes C_5 – C_9 izo-paraffinokat előállítani CO_2 -hidrogénezéssel. A Zn-tartalom, a H-ZSM-5 zeolit savhelyeinek (Si/Al arány) hangolása, valamint az aktív helyek közelsége meghatározó szerepet játszik a reakció szelektivitásában. In-situ DRIFTS mérések igazolták, hogy a Zn-tartalom a reakciót a metanol-közvetített útvonalra tereli, ami a magas izo-paraffin-szelektivitásért felelős. A granulált keverék integrációval előállított katalizátor $340 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, 50 bar nyomáson 64 % összes szénhidrogén-szelektivitást, ezen belül ~57 % C_5 – C_9 frakciót és >99 % izoalkánt eredményezett, elhanyagolható aromás komponensekkel, így ígéretes jelölt a jövőbeni közvetlen „drop-in” benzínüzemanyag-gyártási technológiákhoz [33].
- 3.4.4. A megújuló hidrogénnel végzett CO_2 -hidrogénezés során az Fe-alapú oxidok és zeolitok integrált katalizátorrendszerei egyesítik a reverz víz-gáz (RWGS) és a Fischer–Tropsch (FTS) reakciók előnyeit, lehetővé téve a nagy szénatomszámú (C_{5+}) szénhidrogének szelektív előállítását. A katalitikus teljesítményt döntően a fém–sav aktív helyek közelsége, a promoterek típusa (pl. Na vs. K), valamint a zeolit topológiája és savassága határozza meg; ezek az integrációs módon, a szintézis-stratégián és a hordozó szerkezetén keresztül szabályozhatók [34].

Az eredmények gyakorlati hasznosítási lehetősége

Kutatásaim során külön figyelmet szenteltem az alapkutatói eredmények ipari alkalmazásának lehetőségeire és azok megvalósítására is elindulva az atomi szintű világból a mérnöki megvalósítások irányába. Az elmúlt időszakba nagyon fontosnak tartottam, hogy a tudást eljuttassuk ipari, gazdasági megvalósításig és erre sok időt szenteltem. Ennek részeként több projektet is vezettem, melyek során többek között mobil szintetikus üzemanyagokat előállító egységeket fejlesztettünk ki. A laboratóriumi szintű kutatásokat, katalizátorokat sikeresen skáláztuk fel félüzemi méretre, ezzel elősegítve a „carbon capture and utilization” (CCU) technológiák gyakorlati alkalmazását. Az SZTE Energetikai Innovációs Tesztállomásán található termokatalitikus konténer vezetőjeként megalkottunk egy 5 reaktorból álló demonstrációs rendszert, ahol 1-2 tonna/év mennyiségben gyártható cseppfolyós e-üzemanyag és/vagy e-wax termék szén-dioxid bázison. A TRL-5 szinten lévő állomás az értekezésben található tudáson alapuló metódusokat és katalizátorokat alkalmazza. Lehetőség nyílik a direkt CO₂ átalakítás, és az RWGS+COFT utak megvalósítására is és ezek tanulmányozására. Jelenleg is folyik a folyamatos üzemanyag gyártás.

Bár nem tartozik a doktori értekezésemhez szorosan, egy a laboratóriumból induló fejlesztésnek köszönhetően füstgáztisztító berendezéseket gyártottunk, és megoldást találtunk a háztartási tüzelőberendezések károsanyag-kibocsátásának csökkentésére. Az ún. Zöld Téglá (www.zoldteгла.hu) működése hasonló a gépjárművek katalizátoraihoz: a fa- vagy vegyestüzelés során keletkező szennyező anyagokat – mint a szén-monoxid, korom vagy nitrogén-oxidok – ártalmatlan vegyületekké alakítja át. A berendezés használatával akár 50%-kal is csökkenhet a szén-monoxid kibocsátás, miközben a fűtőhatékonyság 3–5%-kal növelhető. Ez éves szinten akár 50–100 kg fa megtakarítását is jelentheti egy háztartásban. A termék beépítése egyszerű, szakember segítsége nélkül is elvégezhető, és kompatibilis a legtöbb fa-, vegyes-, gáz- és olajtüzelésű rendszerrel. A Zöld Téglá már több elismerésben is részesült, többek között elnyerte az SZTE Innovációs Díját és a Dél-Alföldi Innovációs Díjat is. Az egyetemi tudást céges keret között hasznosítjuk, ahol jelenleg is jelentős a piaci érdeklődés a termék iránt.

A 2024-es SZTE Innovációs díját elnyerő fejlesztésünk során sikerült használt műanyag flakonokból 3D nyomtatóba való szálát készíteni, mely tudást szintén külsős cég hasznosítása során fejleszt nyomtatott termékeket.

Értekezés alapjával szolgáló közlemények

- [1] H. Tatsumi, F. Liu, H.L. Han, L.M. Carl, A. Sapi, G.A. Somorjai, Alcohol Oxidation at Platinum-Gas and Platinum-Liquid Interfaces: The Effect of Platinum Nanoparticle Size, Water Coadsorption, and Alcohol Concentration, *Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 7365–7371. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B01432>.
- [2] F. Liu, † Id, H. Wang, A. Sapi, § Id, H. Tatsumi, D. Zherebetsky, H.-L. Han, L.M. Carl, G.A. Somorjai, Molecular Orientations Change Reaction Kinetics and Mechanism: A Review on Catalytic Alcohol Oxidation in Gas Phase and Liquid Phase on Size-Controlled Pt Nanoparticles, *Catalysts* 8 (2018) 1–16. <https://doi.org/10.3390/catal8060226>.
- [3] H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W.D. Michalak, G.A. Somorjai, Influence of size-induced oxidation state of platinum nanoparticles on selectivity and activity in catalytic methanol oxidation in the Gas phase, *Nano Lett.* 13 (2013) 2976–2979. <https://doi.org/10.1021/nl401568x>.
- [4] H. Wang, K. An, A. Sapi, F. Liu, G.A.A. Somorjai, Effects of nanoparticle size and metal/support interactions in pt-catalyzed methanol oxidation reactions in gas and liquid phases, *Catal. Letters* 144 (2014) 1930–1938. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1347-9>.
- [5] A. Sapi, F. Liu, X. Cai, C.M. Thompson, H. Wang, K. An, J.M. Krier, G.A. Somorjai, Comparing the catalytic oxidation of ethanol at the solid-gas and solid-liquid interfaces over size-controlled pt nanoparticles: Striking differences in kinetics and mechanism, *Nano Lett.* 14 (2014) 6727–6730. <https://doi.org/10.1021/NL5035545>.
- [6] H. Wang, A. Sapi, C.M. Thompson, F. Liu, D. Zherebetsky, J.M. Krier, L.M. Carl, X. Cai, L.W. Wang, G.A. Somorjai, Dramatically different kinetics and mechanism at solid/liquid and solid/gas interfaces for

- catalytic isopropanol oxidation over size-controlled platinum nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 10515–10520. <https://doi.org/10.1021/JA505641R>.
- [7] M. Yadav, I. Szenti, M. Ábel, Á. Szamosvölgyi, K.B. Ábrahám, J. Kiss, P. Zsolt, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Concentrated Platinum-Gallium Nanoalloy for Hydrogen Production from the Catalytic Steam Reforming of Ethanol, *ChemCatChem* 15 (2023). <https://doi.org/10.1002/cctc.202200717>.
- [8] A. Sápi, D.G. Dobó, D. Sebok, G. Halasi, K.L. Juhász, A. Szamosvölgyi, P. Pusztai, E. Varga, I. Kálomista, G. Galbács, A. Kukovecz, Z. Kónya, Silica Based Catalyst Supports Are Inert, Aren't They? – Striking Differences in Ethanol Decomposition Reaction Originated from Meso- & Surface Fine Structure Evidenced by Small Angle X-ray Scattering, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 5130–5136. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00034>.
- [9] A. Sápi, A. Varga, G.F. Samu, D. Dobó, K. Juhász, B. Takács, E. Varga, A. Kukovecz, Z. Kónya, C. Janáky, B. Takacs, E. Varga, A. Kukovecz, Z. Kónya, C. Janáky, Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance, *Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 12148–12158. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00429>.
- [10] J. Gómez-Pérez, D. Dobó, K.L. Juhász, A. Sápi, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Photoelectrical response of mesoporous nickel oxide decorated with size controlled platinum nanoparticles under argon and oxygen gas, *Catal. Today* 284 (2017) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.026>.
- [11] M. Mohl, A. Dombovari, M. Szabó, T. Järvinen, O. Pitkänen, A. Sápi, K.L. Juhász, A. Kéri, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, K. Kordas, Size-Dependent H₂ Sensing Over Supported Pt Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2018) 459–464. <https://doi.org/10.1166/JNN.2019.15787>.
- [12] M. Szabó, G. Halasi, A. Sápi, K.L. Juhász, J. Kiss, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Outstanding Activity and Selectivity of Controlled Size Pt Nanoparticles Over WO₃ Nanowires in Ethanol Decomposition Reaction, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 478–483. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15783>.
- [13] D. Dobó, D. Sipos, A. Sápi, G. London, K.L. Juhász, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Tuning the activity and selectivity of phenylacetylene hydrosilylation with triethylsilane in the liquid phase over size controlled Pt nanoparticles, *Catalysts* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8010022>.
- [14] S. Kim, G. Varga, M. Seo, A. Sápi, V. Rácz, J.F. Gómez-Pérez, D. Sebök, J. Lee, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Nesting Well-Defined Pt Nanoparticles within a Hierarchically Porous Polymer as a Heterogeneous Suzuki-Miyaura Catalyst, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 4070–4076. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C00396>.
- [15] A. Sápi, G. Halasi, J. Kiss, D.G. Dobó, K.L. Juhász, V.J. Kolcsár, Z. Ferencz, G. Vári, V. Matolin, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 5553–5565. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00061>.
- [16] A. Sápi, S. Mutyala, S. Garg, M. Yadav, J.F. Gómez-Pérez, F. Czirok, Z. Sándor, K. Hernadi, F. Farkas, S. Kovačič, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Size controlled Pt over mesoporous NiO nanocomposite catalysts: thermal catalysis vs. photocatalysis, *Journal of Porous Materials* 28 (2021) 605–615. <https://doi.org/10.1007/S10934-020-00978-X>.
- [17] A. Sápi, G. Halasi, A. Grósz, J. Kiss, A. Kéri, G. Ballai, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Designed Pt Promoted 3D Mesoporous Co₃O₄ Catalyst in CO₂ Hydrogenation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2018) 436–441. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15779>.
- [18] A. Efremova, T. Rajkumar, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, K. Baán, I. Szenti, J. Gómez-Pérez, G. Varga, J. Kiss, G. Halasi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Complexity of a Co₃O₄ System under Ambient-Pressure CO₂ Methanation: Influence of Bulk and Surface Properties on the Catalytic Performance, *Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 7130–7141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09717>.

- [19] A. Efremova, I. Szent, J. Kiss, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, K. Baán, L. Olivi, G. Varga, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Nature of the Pt-Cobalt-Oxide surface interaction and its role in the CO₂ Methanation, *Appl. Surf. Sci.* 571 (2022) 0–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151326>.
- [20] A.S. Malik, H. Bali, F. Czirok, Á. Szamosvölgyi, G. Halasi, A. Efremova, B. Šmíd, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Turning CO₂ to CH₄ and CO over CeO₂ and MCF-17 supported Pt, Ru and Rh nanoclusters – Influence of nanostructure morphology, supporting materials and operating conditions, *Fuel* 326 (2022) 124994. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124994>.
- [21] G. Varga, A. Sápi, T. Varga, K. Baán, I. Szent, G. Halasi, R. Mucsi, L. Óvári, J. Kiss, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Ambient pressure CO₂ hydrogenation over a cobalt/manganese-oxide nanostructured interface: A combined in situ and ex situ study, *J. Catal.* 386 (2020) 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.028>.
- [22] G. Varga, I. Szent, J. Kiss, K. Baán, G. Halasi, L. Óvári, A. Szamosvölgyi, R. Mucsi, E. Dodony, Z. Fogarassy, B. Pécz, L. Olivi, A. Sápi, A. Kukovecz, Z. Kónya, Decisive role of Cu/Co interfaces in copper cobaltite derivatives for high performance CO₂ methanation catalyst, *Journal of CO₂ Utilization* 75 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102582>.
- [23] T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, F. Farkas, J.F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Ni–Zn–Al-Based Oxide/Spinel Nanostructures for High Performance, Methane-Selective CO₂ Hydrogenation Reactions, *Catal. Letters* 150 (2020) 1527–1536. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-03051-8>.
- [24] T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, J. Kiss, I. Szent, K. Baán, J.F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Surface Engineering of CeO₂ Catalysts: Differences Between Solid Solution Based and Interfacially Designed Ce_{1-x}M_xO₂ and MO/CeO₂ (M = Zn, Mn) in CO₂ Hydrogenation Reaction, *Catal. Letters* 151 (2021) 3477–3491. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03591-y>.
- [25] Á. Szamosvölgyi, T. Rajkumar, A. Sápi, I. Szent, M. Ábel, J.F. Gómez-Pérez, K. Baán, Z. Fogarassy, E. Dodony, B. Pécz, S. Garg, J. Kiss, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Interfacial Ni active sites strike solid solution counterpart in CO₂ hydrogenation, *Environ. Technol. Innov.* 27 (2022) 102747. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102747>.
- [26] T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, G. Halasi, J. Kiss, J.F. Gómez-Pérez, H. Bali, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Phosphorus-loaded alumina supported nickel catalysts for CO₂ hydrogenation: Ni₂P/Ni₅P₁₂ drives activity, *Molecular Catalysis* 494 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111113>.
- [27] I. Szent, A. Efremova, J. Kiss, A. Sápi, L. Óvári, G. Halasi, U. Haselmann, Z. Zhang, J. Morales-Vidal, K. Baán, Á. Kukovecz, N. López, Z. Kónya, Pt/MnO Interface Induced Defects for High Reverse Water Gas Shift Activity, *Angewandte Chemie International Edition* 202317343 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202317343>.
- [28] A. Sápi, T. Rajkumar, M. Ábel, A. Efremova, A. Grósz, A. Gyuris, K.B. Ábrahám, I. Szent, J. Kiss, T. Varga, Noble-metal-free and Pt nanoparticles-loaded, mesoporous oxides as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation and dry reforming with methane, *Journal of CO₂ Utilization* 32 (2019) 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.004>.
- [29] Á. Szamosvölgyi, Á. Pitó, A. Efremova, K. Baán, B. Kutus, M. Suresh, A. Sápi, I. Szent, J. Kiss, T. Kolonits, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Optimized Pt-Co Alloy Nanoparticles for Reverse Water-Gas Shift Activation of CO₂, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 9968–9977. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.4C00111>.
- [30] A. Sápi, U. Kashaboina, K.B. Ábrahám, J. Gómez-Pérez, I. Szent, G. Halasi, J. Kiss, B. Nagy, T. Varga, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Synergistic of Pt Nanoparticles and H-ZSM-5 zeolites for efficient CO₂ activation: role of interfacial sites in high activity, *Front. Mater.* 6 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00127>.
- [31] S. Najari, S. Saeidi, A. Sápi, Á. Szamosvölgyi, Á. Papp, A. Efremova, H. Bali, Z. Kónya, Synergistic enhancement of CO₂ hydrogenation to C₅+ hydrocarbons using mixed Fe₅C₂ and Na-Fe₃O₄ catalysts:

Effects of oxide/carbide ratio, proximity, and reduction, *Chemical Engineering Journal* 485 (2024) 149787. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.149787>.

- [32] T. Boldizsár, H. Bali, I. Szenti, I. Sebök-Papp, Z. Bán, S. Herczeg, G. Barna, A. Sápi, A. Kukovecz, Z. Kónya, Environmental-friendly economical cordierite-mullite-based ceramics for kiln furniture production and supports for CO₂ hydrogenation towards C₅₊ fuels, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 5596–5605. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.057>.
- [33] A.S. Malik, R.K. Singha, H. Bali, Á. Szamosvölgyi, A. Efremova, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Direct isomeric gasoline production via CO₂ hydrogenation over FeZnCeO₂/H-ZSM5 composite catalyst, *Fuel* 413 (2026) 138187. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2025.138187>.
- [34] S. Najari, S. Saeidi, A. Sápi, Z. Kónya, G.A. Somorjai, Unveiling the Power of Proximity of Prevalent Fe-Based Tandem Catalysts in CO₂ Hydrogenation via Modified Fischer–Tropsch: Crucial Relations toward Industrialization, *Chem. Rev.* 125 (2025) 10179–10247. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.4C00697>.

Fontosabb szóbeli előadások a témában

- 2nd International Symposium on Catalytic Removal of Soot Particles, Krakow, Lengyelország, 2025, Meghívott előadás: *Air Quality Improvement Technologies at the University of Szeged: Flue Gas Cleaning and Carbon Dioxide Activation*
- EUROPACAT 2025, Trondheim, Norvégia, 2025, Előadás: *Synthetic Fuel Production under Modern CCU Technologies*
- 4th International Conference on Catalysis Science and Chemical Engineering, Budapest, Magyarország, 2025, Keynote előadás: *Synthetic Fuel Production based on CCU Technologies*
- Synfuel-SZTE szakmai nap, Bijing, Kína, 2024, Meghívott előadás: *Industrialization and Quality Control of C₁ and C₅₊ green fuels by CO₂ hydrogenation over Structured Catalysts*
- RKMC 2024, Budapest, Magyarország, 2024, Előadás: *Tuning quality of C₁ and C₅₊ green fuels by CO₂ hydrogenation over Structured Catalysts*
- First International Conference "Environment-2024", India, Online, 2024, Meghívott előadás: *Fighting air pollution with heterogeneous catalysis*
- ACS Fall 2024, Denver, CO, USA, 2024, Előadás: *Industrialization and Quality control of C₁ and C₅₊ green fuels by CO₂ hydrogenation over structured catalysts*
- INCEEM-2023, India, Online, 2023, Meghívott előadás: *Towards Green Future with Structured Catalysts*
- InnoPharmRx-2023, New Delhi, India, 2023, Plenáris előadás: *Environmental and Health Care Innovations for Our Common Future*
- RKMC 2021, Budapest, Magyarország, 2023, Plenáris előadás: *Catalysis Tailoring From the Nanostructures and Molecular Level Understanding to the Industrial Applications*
- INCEEM 2021, India, Online, 2021, Meghívott előadás: *High pressure CO₂ hydrogenation towards valuable fuels*
- 14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad, Serbia, 2021, Plenáris előadás: *Fighting Climate Change with Ceramic-based Nanocatalysts*
- Catalysis Talks Seminars, Rome, Italy (Online), 2021, Meghívott előadás: *Catalysis Tailoring: From the Nanostructures and Molecular Level Understanding to the Industrial Applications*
- II Congreso Internacional de Ciencias Agrarias y Ambientales en el marco de la sostenibilidad UNAD 2020, Bogotá, Columbia (Online), 2020, Meghívott előadás: *What can we do for a future without waste?*
- International Seminar on Emerging Technologies of Nanoscience, Environmental And Energy: COVID-19 Restriction, Thane, India, 2020, Meghívott előadás: *Nano Catalysis by Design from Molecular Level Understanding to the Up Scaled Applications*

16. National Conference On Materials & Nanotechnology: Ideas, Innovation & Initiatives NCMN-2019, Mathura, India, 2019, Keynote előadás: *Catalysis Tailoring: Nanostructures and Molecular Level Understanding Towards High Activity and Selectivity*
17. International Conference On "Efficient Solar Power Generation And Energy Harvesting" (An Industry & Academia Meet), Noida, India, 2019, Keynote előadás: *Photocatalytic application of modified one-dimensional titanate nanostructures*
18. 14th Pannonian International Symposium on Catalysis, Stary Smokovec, High Tatras, Slovak Republic, 2018: Catalysis Tailoring, Keynote előadás: *Nanostructures and Molecular Level Understanding Towards High Activity and Selectivity*
19. ECOSS 33, Szeged, Hungary, 2017, Előadás: *Silica based catalyst supports are inert, are they not? - Striking differences in ethanol decomposition reaction originated from meso- & surface fine structure evidenced by small angle x-ray scattering*

Sápi András tudományos és oktatói munkásságának összefoglalása (2026.01.22) – MTMT adatok

Tudományos közlemények	Az utolsó tudományos fokozat (PhD 2012) megszerzése óta	Összesen
1.0 Összes közleményeinek száma (1.1 - 1.7 sorok összege)	110	141
1.1 Közlemények SCI referált folyóiratokban	101	123
Ebből levelező szerzőként	42	42
Ebből egy szerzős közlemény	0	0
1.2 Közlemények magyar nyelvű folyóiratokban	0	2
Ebből levelező szerzőként	0	0
Ebből egy szerzős közlemény	0	1
1.3 Megadott alapszabadmak száma	1	2
1.4 Közlemény egyéb nemzetközi folyóiratokban	1	3
1.5 Közlemény egyéb magyar nyelvű folyóiratokban	0	0
1.6 Kongresszusi kiadványban (proceedings: teljes munka, nem rövidkivonat)	4	7
1.7 Összefoglaló művek	3	4
Összefoglaló cikk idegen nyelvű	0	0
Összefoglaló cikk magyar nyelvű	0	0
Önálló könyv	1	1
Könyvfejezet	2	3
Szerkesztett könyv	0	0
Felsőoktatási tankönyv	0	0
Felsőoktatási tankönyvfejezet	0	0
Tudományometriai adatok	i,H	
Összes dolgozatának idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	2365	
Szabadalmainak idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	0	
Könyvfejezeteinek idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	12	
Közleményeinek összesített hatása (H).	650,497	
Speciális adatok	Adat	Az összes %-ában
Az utolsó tudományos fokozat (PhD 2012) utáni közlemények száma, (összesített impakt faktora) és ez utóbbi részaránya a teljes impakt faktor összeg százalékában	100 (587,998)	90,39%
Magyar nyelven megjelent közlemények száma és részaránya az összesközlemény százalékában	3	2,13%
A legmagasabb impakt faktorral rendelkező 5 közleményének IF-a	115,792	---
Az öt legmagasabb független idézettségű közlemény idézettségismái ³	483	---
Hirsch index az összéidézettségre számolva	28	---