

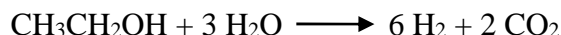
Katalitikus hidrogéntermelés megújuló energiaforrásokból

Zárójelentés

Vezető kutató: Tompos András

1. Bioetanol reformálás

Sokkomponensű katalizátorokat terveztünk hidrogén előállítására etanol gőzreformálása révén. A bruttó reakcióegyenlet:



Az etanol konverzióját az alábbi egyenlettel definiálhatjuk:

$$\alpha = 100 \cdot \frac{F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}} - F_{\text{EtOH}}}{F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}}}$$

ahol α az etanol konverziója, míg a $F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}}$ és F_{EtOH} az etanol anyagárama a betáplált és a távozó reakcióelegyben. A különböző termékek Y_i hozamát az alábbi kifejezés adja meg:

$$Y_i = 100 \cdot \frac{F_i}{v \cdot F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}}}$$

ahol F_i az i -edik termék anyagárama a termékelegyben, míg v a sztöchiometriai szám, amely megadja 1 mol etanoból (és szükséges mennyiségű vízből) maximálisan keletkező termék molekula mol számát. Acetaldehid, CO, CH₄, CO₂ és H₂ esetén a sztöchiometriai szám 1, 2, 2, 2, és 6. Például 1 mol etanoból, 3 mol vízzel reagálva, 6 mól hidrogén keletkezne, ha ez a reakció tökéletesen lejátszódna. Ennek megfelelően a H₂ sztöchiometria száma 6.

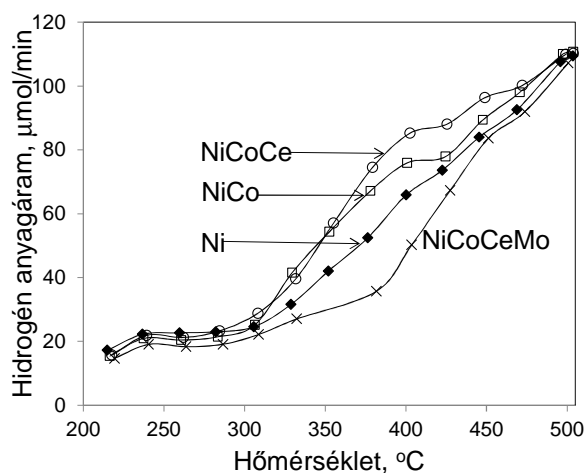
1. táblázat. A legaktívabb katalizátorok és a rajtuk kapott reakcióelegyek összetétele különböző hőmérsékleten

Hőm. °C	Összetétel					Konv. %	Anyagáram μmol/min				
	w/w % a MgAl ₂ O ₄ hordozóra						CH ₄	CO	CH ₃ CHO	CO ₂	H ₂
	Pt	Ni	Co	La	Ce						
350	0	10	10	0	7	99	20.9	4.8	0.7	23.4	59.3
	0	10	10	3	7	99	21.3	7.3	1.1	19.5	53.0
	0	10	10	6	7	100	22.7	7.3	0.6	20.1	52.9
400	0	10	10	0	7	100	16.1	4.0	0.1	31.5	86.8
	3	10	10	0	7	100	16.9	3.1	0.5	30.3	80.3
	0	10	10	0	0	100	18.7	3.1	0.5	28.7	74.1
450	0	10	10	0	7	100	12.7	2.4	0.4	35.6	101.1
	3	10	10	0	7	100	13.9	2.5	0.4	33.9	94.0
	0	10	10	0	0	100	16.2	2.8	0.4	31.3	84.1

Reakció körülmények: $F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}} = 25.8 \mu\text{mol/min}$, $F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ini}} = 220 \mu\text{mol/min}$, $W_{\text{kat.}} = 30 \text{ mg}$

A katalizátorok előállítása és katalitikus tulajdonságaik vizsgálata nagyátersztő kísérleti berendezésekben történt, azaz párhuzamosan 24 katalizátor kompozíciót tudunk előállítani és 15 katalizátor egyidejű vizsgálatára nyílt lehetőség.

MgAl₂O₄ hordozós katalizátorokat terveztünk kombinatorikusan 10 lehetséges komponens hatását vizsgálva. A Pd mellett, az Au-t és a Pt-t is alkalmaztuk, mint aktív nemesfém komponenset. Úgynevezett második fémként a Ni, Co és Cu, míg módosítóként a Zn, La, Ce és a Zr vizsgálatára került sor. A kompozíciós térben a holografikus kutatási stratégiával (Holographic Research Strategy- HRS) végeztük az optimalizálást. Az 1. táblázatban öt generációt követően, mintegy 200 katalizátor tervezése és vizsgálata után a különböző hőmérsékleteken legaktívabbnak bizonyult katalizátor kompozíciókat és az azokon kapott reakcióelegyek összetételét láthatjuk. Az HRS optimalizálás során a Cu, Zn és Zr szükségtelennek bizonyult az hidrogéntermelésben aktív katalizátorok összetételében. Az 1. ábra tanúsága szerint — a legjobb kompozíció 25 μmol/min etanol betáplálás mellett 110 μmol/min hidrogén anyagáramot (Y_i=73 %) eredményezett 500 °C-on. A legjobb katalizátor Ni-t, Co-t és Ce-t tartalmazó háromkomponensű kompozíció lett, tehát már nem tartalmazott nemesfémeket [1].

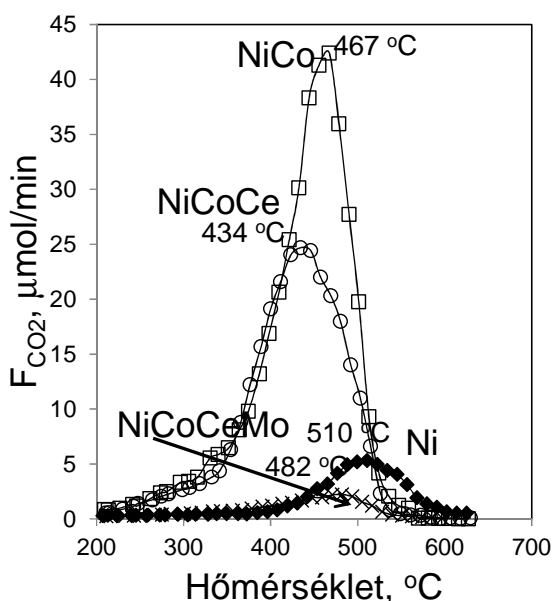


1. ábra: Hidrogén képződés a Ni/MgAl₂O₄, NiCo/MgAl₂O₄, NiCoCe/MgAl₂O₄ és NiCoCeMo/MgAl₂O₄ katalizátorokon. Reakció körülmények: $F_{\text{EtOH}}^{\text{ini}}=25.8 \mu\text{mol/min}$, $F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ini}}=220 \mu\text{mol/min}$, $W_{\text{kat.}}=30$ [1]

Megállapítottuk, hogy katalizátorainkon a reformálás első lépése az acetaldehid képződése az etanol dehidrogéneződése révén. Ezt követi az acetaldehid bomlása metánná és szénmonoxiddá, majd a CO változatos reakciókban reagál tovább. A hidrogént a CO víz-gáz reakciója eredményezi; ezen kívül a CO metanizálódása valamint különböző grafitos szénképződési reakciók ($2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ Boudouard reakció, $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ fordított szén elgázosítás) játszódnak le. Elképzelhető az acetaldehid és a metán közvetlen reformálása is hidrogénné, valamint grafitos szénlerakódást eredményező metánbomlás is [1].

A legnagyobb hidrogén hozamot biztosító háromkomponensű rendszerben a Ni az aktív fém, míg a Co és a Ce a módosító. Az eredmények a Ni és Co erős szinergetikus hatására utalnak. A kizárólag Ni-t tartalmazó katalizátor hidrogéntermelő aktivitása nem túl nagy, a Co katalizátoré pedig egészen csekély. A két komponens együttes jelenléte viszont jelentősen megnöveli a hidrogén hozamot. Hőmérséklet programozott etanol reformálás során különösen a középső hőmérséklettartományban, 320-370 °C között, volt jelentős a szinergetikus hatás. Megállapítottuk, hogy ebben a hőmérséklettartományban elsősorban a CO átalakulás reakciói gyorsultak fel. Ez egyrészt a hidrogén hozam növekedését eredményezte (lásd 1. ábra), másrészt viszont a 2. ábra tanúsága szerint a szénképződés is nagyobb mértékű lett a kétkomponensű NiCo katalizátoron a kizárólag Ni-t tartalmazó katalizátorhoz képest. Harmadik komponensként Ce-t alkalmazva a szénképződést sikerült visszaszorítani (2. ábra) [1].

A reakció során számottevő metánképződést is tapasztaltunk a Ni katalizátoron, ami elsősorban a CO metanizálódásának tulajdonítható. A metánképződés visszaszorítása érdekében további komponensként Mo-t adtunk a rendszerhez. A Mo kiválasztását Norskov és munkatársainak elméleti számításai alapozták meg. A szénmonoxid disszociatív energiája az adott fémen jól jellemzi a fémkatalizátor katalitikus aktivitását a szénmonoxid különböző katalitikus reakcióiban. Számításaik szerint a Mo alkalmas lehet a CO metanizációjának a visszaszorítására. Azonban nemcsak a metanizáció, hanem a szénmonoxid más reakciói is visszaszorultak. Így a Mo-t is tartalmazó katalizátoron a hidrogént eredményező vízgáz reakció sebessége is lecsökkent a középső hőmérséklettartományban, 320-370 °C között. Ez a katalizátor 450 °C felett biztosított nagy hidrogén hozamot. Mivel a CO reakción alapuló szénképződés is visszaszorult, a Mo tartalmú katalizátoron gyakorlatilag nem tapasztaltunk szénlerakódást (lásd: 2. ábra). A 320-370 °C közötti hőmérséklettartományban a Mo jelenléte kinetikailag gátolta a szénlerakódást, míg magasabb hőmérsékleten a szénlerakódás már termodinamikailag sem kedvező [1].

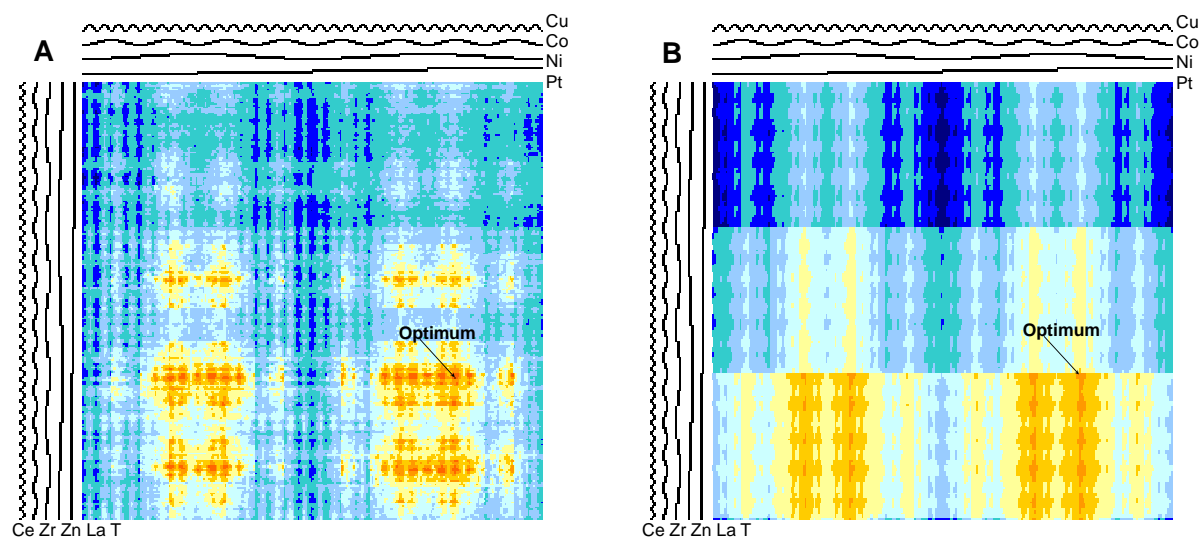


2. ábra: CO₂ képződés a használt katalizátorokon a hőmérséklet programozott oxidációban [1]

Az etanol reformálásra tervezett katalizátorok többdimenziós kísérleti terét kemometriai eszközökkel (Artificial Neural Network – ANNs, Partial Least Square – PLS) dolgoztuk fel. A statisztikai eszközökkel feltárt – az összetétel, a reakció hőmérséklet valamint a katalitikus sajátságok közötti – összefüggéseket a többdimenziós terek kétdimenziós megjelenítésére alkalmas Holografikus térképeken (Holographic Maps – HMs) ábrázoltuk és elemeztük [2].

Megállapítottuk, hogy mind a PLS, mind az ANNs alkalmas a fő hatások felderítésére. Egyértelmű pozitív hatása volt a Ni-nek, a Co-nak és a reakció hőmérsékletének a hidrogén hozamra. Szembeötlő volt a Ni, a Co és a Ce szinergetikus hatása míg a Ni és a Cu együttes jelenléte gátolta a hidrogénfejlődést. Ezeket a kereszthatásokat csak az ANNs-nel tudtuk kimutatni (3A ábra), a PLS – lineáris modell révén – nem alkalmas a másodrendű, finom részletek felderítésére (3B ábra). Így nem meglepő, hogy a mért és becsült hidrogén hozam értékek közötti egyezés az ANNs alkalmazása esetén jobbnak bizonyult, mint a PLS esetén. Mindazonáltal, hangsúlyozni kell a PLS fontosságát is: a szignifikáns fő hatásokat helyesen érzékeli. Amennyiben az ANNs esetén ezekkel ellentétes fő hatásokat tapasztalunk, gyanakodhatunk a modell túlillesztettségére. Ezek szerint a PLS egyfajta „mankót” jelent az ANNs-nel kapott összefüggések megbízhatóságának értékelésekor [2].

A kutatás következő lépésében nagy figyelmet fordítottunk a katalizátor komponensek között észlelt szinergikus hatások megértésére, értelmezésére. Ebben a szakaszban alapvető célunk volt az etanol reformálás során keletkező intermedierek, felületi képződmények és katalitikus aktív helyek azonosítása valamint a hatásmechanizmus tisztázása.



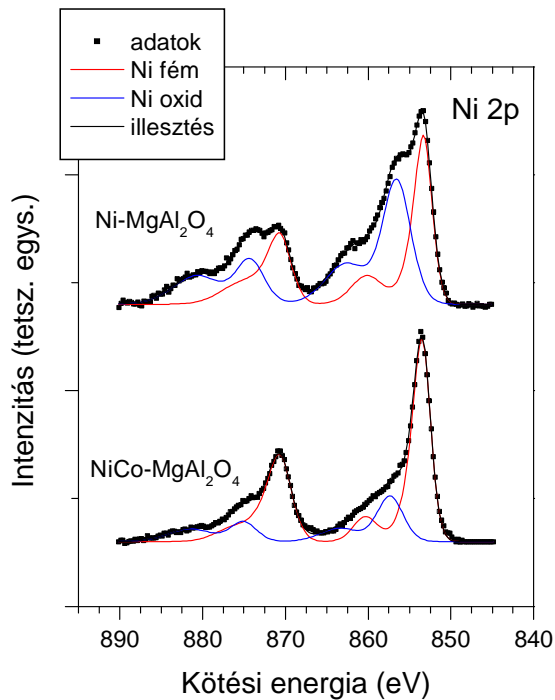
3. ábra: A hidrogénhozam ábrázolása holografikus térképeken, amelyeket a HRS és az ANNs valamint a HRS és PLS kombinációja révén hoztunk létre (A és B). Az ábrázolt hidrogénhozam (%) színekódja: 5.8>■, 5.8-11.6■, 11.6-17.4■, 17.4-23.3■, 23.3-29.1■, 29.1-34.9■, 34.9-40.7■, 40.7-46.5■, 46.5-52.3■, 52.3<■ [2]

Az *in situ* DRIFT spektrumok az aktív fém mentes hordozó és az aktív fémet tartalmazó katalizátor esetén nagy hasonlóságot mutattak. Azaz ugyanazon folyamatok játszódnak le Ni jelenlétében, mint nélküle, ami a hordozó meghatározó szerepére utal a katalitikus folyamatban. Ugyanakkor azt is meg lehetett állapítani, hogy aktív fémek jelenlétében ezek a folyamatok lényegesen gyorsabbak, mint nélkülük. Az α -C-H kötés disszociációja – amely az acetaldehid adszorpciójának sebesség meghatározó lépése – felgyorsul a Ni jelenlétében. Az aldehid adszorpciójával létrejövő felületi acetyl csoportok további reakciói vezetnek a hidrogén képződéséhez. Az acetyl csoportokon kívül acetát csoportokat is azonosítottunk. A felületi acetátok magasabb hőmérsékleteken (400 °C felett) demetanizálódás révén karbonátokká alakulnak. Emellett az is valószínűsíthető, hogy a makroszkópiusan megfigyelhető metánképződés nem ennek a felületi reakciónak tulajdonítható, hiszen a metánképződés hőmérsékleti maximuma alacsonyabb tartományban észlelhető, az általunk vizsgált katalizátorokon 350-400 °C közé esik, és együtt jár a CO képződéssel. Valószínűsíthető, hogy a felületi acetátok és karbonátok nem vesznek részt a makroszkópiusan észlelhető reakcióban, azaz csak „szpektátor”-ként vannak jelen [3].

XPS vizsgálatok során nyilvánvalóvá vált, hogy a különböző átmeneti fémek jelenlétében a felületi Mg/Al arány csökken. Ni hozzáadása csak csekély változást eredményezett, míg Co hatására Mg/Al arány drasztikusan lecsökkent. Ez arra utal, hogy a hordozó ioncsere helyein a katalizátor előállítása során a Mg^{2+} ionok jelentős mértékben kicserélődtek Co^{2+} ionokra [3].

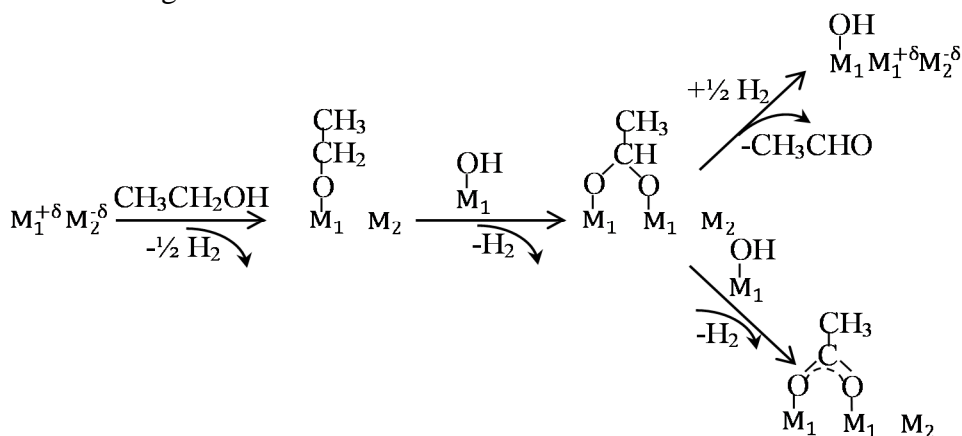
Az XP spektrumok szerint a Ni mind fémes mind ionos állapotban jelen van a különböző katalizátorokban. Mindazonáltal, amint azt a 4. ábra is mutatja Co jelenlétében a Ni redukciója tökéletesebb. Nagyon valószínű, hogy a Co^{2+} lecserélve a Mg^{2+} jelentős részét a hordozón olyan helyekre kényszeríti a Ni-t, ahol könnyebben elérhető a redukív kezelés során. Megfigyelhető a fémes Ni kötési energiájában néhány tizedes pozitív irányú eltolódás a tömbi fázisú Ni kötési energiájához képest, ami elektronátadásra utal fémes Ni felől a hordozó irányába [3].

Szintén az XPS vizsgálatok alapján arra lehetett következtetni, hogy az etanol reformálásnak kitett minták kissé oxigén hiányosak lettek a frissen készített katalizátorokhoz képest. Feltehetően oxigén vakanciák alakulnak ki a redukív kezelés és a reakció hatására, amelyeknek jelentős szerepe lehet a katalitikus aktivitásban. A reaktánsok kemisorpció helyeiként valamint elektronikusan aktív centrumként szolgálhatnak, amelyek elősegítik a felületi töltésátviteli folyamatokat [3].



4. ábra: XP spektrumok a használt katalizátorokról a Ni 2p mag energia tartományban [3]

Az etanol reformálás acetaldehid képződéséig vezető kezdeti lépéseire a fentiek ismeretében megalkottuk az 5. ábrán látható modellt.



5. ábra: Az etanol reformálás kezdeti lépései [3]

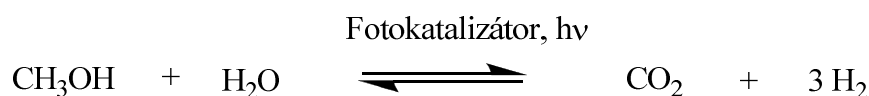
Modellünk szerint az oxigén hibahelyeknek kiemelt szerepe van. Ezek mind az aktív fém mentes hordozón mind a hordozós katalizátorokon megtalálhatók. A hibahelyek a hordozó pozitív töltésű specieszeiből (M1) és az oxigén vakanciákban csapdázott elektronokból állnak (M2). A többkomponensű katalizátorokban az oxigén hibahelyek szoros atomi közelségben

vannak a fém klaszterekkel. A fém szemcséktől az oxigén hibahelyek felé irányuló töltésvitel megnöveli a protonok redukciójához szükséges elektronok mennyiségét. A hibahelyek mind a víz mind az etanol számára kedvező adszorpció helyet jelentenek. Az adszorpció során a kationhoz kötődő felületi hidroxil és etoxi csoportok képződnek, míg a hibahelyekben található elektronok a protonokat hidrogénné redukálják. Az ezt követő redox reakciólépésekben a felületi hidroxil csoportok oxidálják az etoxi csoportokat, amelyek felületi acetálokká alakulnak először. Az acetálok két egymással versengő reakcióban egyrészt acetaldehid formájában deszorbeálódnak vagy a bidentát felületi acetálok tovább dehidrogéneződnek felületi acetátokká. Az egyszerű hordozón az utóbbi reakció a domináns, míg a többkomponensű mintákon jelentős mennyiségű acetaldehidet lehet kimutatni a termékelegyenletben alacsony hőmérsékleteken 200 °C alatt [3].

Fontos megemlíteni, hogy az acetaldehid további reakcióit a fémes Ni szemcsék gyorsítják 320 °C feletti hőmérsékleteken. Az α -C-H kötés felszakítása, amely az aldehid re-adszorpciójának sebesség-meghatározó lépése sokkal könnyebb a Ni tartalmú katalizátorokon, mint az egyszerű hordozón [3].

2. Metanol fotokatalitikus reformálása

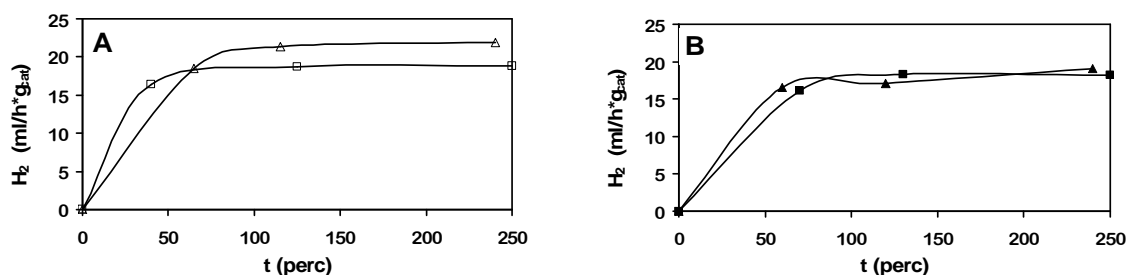
A metanol fotokatalitikus reformálása ideális esetben három rész H_2 -t és egy rész CO_2 -ot szolgáltat, az alábbi egyenlet szerint:



A metanol alkalmas hidrogénforrás, mivel benne a H/C arány magas. Ha a metanolt biomassza alapon állítjuk elő, a keletkezett CO_2 -ot pedig a biomassza táplálására fordítjuk, akkor a CO_2 gyakorlatilag zárt ciklusban mozog. Ráadásul a fotokatalitikus reakcióban a hidrogén előállításához szükséges energia is megújuló forrásból származik.

TiO₂ alapú katalizátorok

Munkánk során különböző fémekkel (Ni, Mn, Fe, Cu, Sn) módosított TiO_2 alapú katalizátorokat fejlesztettünk ki a metanol fotokatalitikus reformálásához. Célunk volt a különböző módosító fémek segítségével az aktivitás növelése egyrészt ion dópólással a TiO_2 fényelnyelésének a látható fény felé történő eltolása révén, másrészt fénoxid- TiO_2 kompozitok létrehozásával. Az aktivitás növelésére, azaz a fotoelektron - lyuk pár rekombinációjának csökkentésére a TiO_2 felületén impregnálással Pt nanorészecskéket hoztunk létre. A fotokatalitikus reakciót a Pt tartalmú mintákon vizsgáltuk.



6. ábra: H_2 termelés Degussa P25 és szol-gél eredetű Pt/ TiO_2 katalizátoron. $T_{kalcinálás} = 400$ °C. A: Lámpa=UVA-látható; B: Lámpa=látható. ▲△-Degussa P25; ■■-Szol-gél TiO_2 .

A fotokatalizátor aktivitását számos tényező befolyásolja, ilyenek például a TiO_2 fajlagos felülete, a kristályos fázisok (anatáz, rutil, brookit) aránya, a ko-katalizátor fém vagy fénoxid milyensége, diszperzitása, beépült dópóló elemek stb. Az irodalomban általában az anatáz fázist tartják fotokatalitikus szempontból a legkedvezőbbnek. Munkánk során a TiO_2

minták szintézisére mikrohullám asszisztált hidrotermális, valamint szol-gél módszert alkalmaztunk. A hidrotermális módszerrel csak rutil-anatáz keverékeket kaptunk. A szol-gél módszerrel a gélt titán-izopropoxidból citromsav és a módosító fémek sóinak jelenlétében, abszolút alkoholos oldatban állítottuk elő, amit a rákövetkező lépésben kalcináltunk [4]. A szol-gél módszer előnye, hogy egy lépésben több módosító elem is bevihető, a technika egyszerű, a gyakorlatba is könnyen átültethető.

A szol-gél módszerrel nyert TiO_2 -ból előállított Pt/ TiO_2 fotokatalizátor aktivitása összemérhető volt a referenciaként használt Degussa P25-ből előállított Pt/ TiO_2 -ével (6. ábra) [5].

A különböző fémionokkal (Ni, Mn, Fe, Cu, Sn) történő TiO_2 módosítás főbb eredményeit az 2. Táblázatban foglaltuk össze.

2. Táblázat: Különböző fémionokkal módosított TiO_2 viselkedése.

No	Módosító fém	Módosító fém/Ti arány	Rutil %	H_2 fejlődés $\text{cm}^3_{\text{gkat}}^{-1}\text{h}^{-1}$
1	-	-	0	1,8
2	Ni	0,005	0	5,9
3	Ni	0,010	0	6,6
4	Mn	0,005	3	12,2
5	Mn	0,010	6	3,5
6	Fe	0,005	0	12,2
7	Fe	0,010	3	0,9
8	Cu	0,005	0	13,3
9	Cu	0,010	2	9,7
10	Sn	0,005	10	15,0
11	Sn	0,010	8	11,0

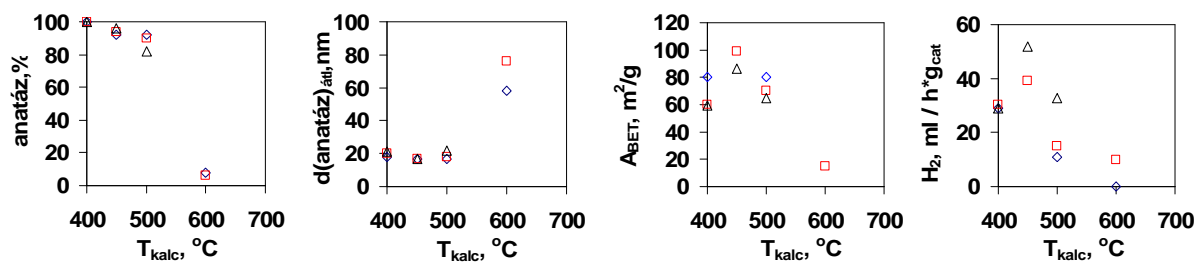
Szol-gél módszer; kalcinálás: 500°C , Pt: 0,5 m/m%; Ni, Mn, Fe, Cu prekursor: nitrát sók; Sn prekursor: SnCl_4 , Lámpa:UVA-látható.

Alacsony fémtartalmaknál főként anatáz keletkezett. Az anatáz mellett a kis mennyiségű rutil megjelenését a katalitikus reakció szempontjából nem találtuk hátrányosnak. A módosító kis mennyiségben (fém/Ti atomarány=0.005) történő bevitele kedvezőbb volt, mint a nagyobb fém/Ti atomarány. Az 500°C -on kalcinált minták aktivitásra a következő sort találtuk: $\text{Ni} < \text{Fe} \leq \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}$ [5]. A fém ionoknak a kristályrácsba történő beépülésére vonatkozó XRD vizsgálatok negatív eredményt adtak, a megnövekedett katalitikus hatást felületi fémoxidoknak tulajdonítottuk.

Mivel a legnagyobb mértékű hidrogénfejlődést az ónnal módosított mintáknál észleltük, az ónnal történő módosítást részletesen tanulmányoztuk. Vizsgáltuk a kalcinálási hőmérséklet, az ón-koncentráció, az ón-prekursor (SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_4$) hatását a kialakuló minták szerkezetére és katalitikus tulajdonságaira. Eredményeink azt mutatták, hogy az irodalmi adatokkal összhangban a kalcinálási hőmérséklet emelésével nőtt a rutil fázis aránya, míg az irodalomban leírtakkal ellentétben a bevitt ón nem tolt el rutil képződés tartományát alacsonyabb hőmérsékletek felé. Feltehetőleg az általunk a metanol fotokatalitikus reformálására kedvezőnek talált Sn/Ti tartományban (Sn/Ti = 0-0,02) az ón mennyisége nem elegendő ahhoz, hogy a rutil szerkezetű, kristályos SnO_2 kristálygócként szolgáljon a rutil TiO_2 fázis kialakulásához.

Az anatáz képződéséhez az irodalomban leírtakkal összhangban $400\text{-}450^\circ\text{C}$ kalcinálási hőmérséklet volt kedvező, a kapott minták $75 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ fajlagos felülettel rendelkeztek a 7. ábra tanúsága szerint. A kalcinálási hőmérséklet 600°C -ig történő emelésével a fajlagos felület

jelentősen csökkent ($\sim 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), túlnyomórészt rutil fázis jelent meg (6-8 % anatáz). A TiO_2 (anatáz és/vagy rutil) nanokristályok részecskemérete drasztikusan nőtt ($\sim 20 \text{ nm}$ -ről $60\text{-}80 \text{ nm}$ -re) a hőmérséklet $600 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra történő emelésével. Mindezek következtében a katalitikus aktivitás drasztikusan csökkent [5].

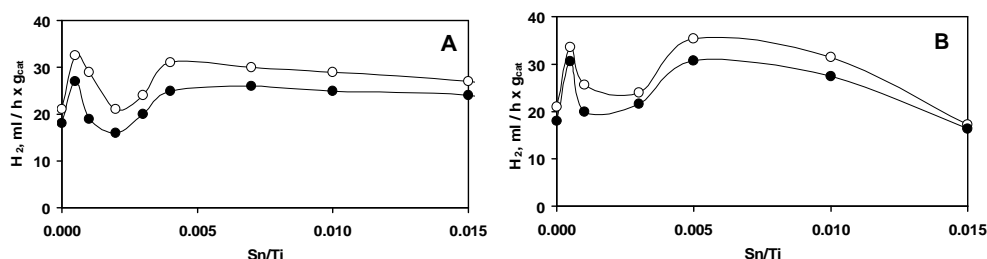


7. ábra: A kalcinálás hőmérsékletének hatása ónnal módosított TiO_2 tulajdonságaira. \diamond : $\text{Sn/Pt}=0,010$; \square : $\text{Sn/Pt}=0,005$; \triangle : $\text{Sn/Pt}=0,001$.

A szerkezet és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések feltárására a szol-gél módszerrel készült, a rendszer egyszerűsítése céljából csak anatáz módosulatot tartalmazó, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcinált $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ mintákat részletesen elemeztük különböző tömbi- és felületi technikák (TEM, EDX, Raman-, UV-látható spektroszkópia, XRD, XPS, ESR) segítségével, a vizsgált tartományt kiterjesztve az irodalomban eddig szinte alig tárgyalt, igen kis Sn/Ti arányokra [4].

A fenti minta sorozatok az Sn prekursor milyenségétől függetlenül polikristályos anatázból álltak, a 20 nm körüli kristallitok $100 \text{ }\mu\text{m}$ tartományba eső aggregátumokat hoztak létre. Az ón nem épült be az anatáz kristály rácsába, az TiO_2 felületén, diszperz, röntgen amorf SnO_2 formában dúsult, amelynek egy része rejtett pozícióban, feltehetőleg az aggregátumokban zárványként, illetve a Pt tartalmú mintákban a Pt által fedve helyezkedett el. A szol-gél módszerrel előállított mintákban a tiltott sáv értéke újabb számításaink szerint megegyezett az irodalomban leírt $3,1 \text{ eV}$ körüli értékkel. Ti^{3+} nem volt kimutatható. ESR spektroszkópiai mérések bizonyították, hogy a látható fény abszorpciójáért az oxigén hibahelyeken csapdázott elektronok felelősek (a g faktor értéke $2,0000$ és $2,0027$ között változott). Az ESR paraméterek (intenzitás, g, félérték-szélesség) nem lineáris összefüggés szerint függtek az Sn/Ti aránytól.

Az ón bevitel hatására a fotokatalitikus hidrogéntermelés megnövekedett, azonban mindkét ón-prekursor esetén, az Sn/Ti arány függvényében kettőmaximum görbét mutatott (8. ábra), ami különböző működési mechanizmusokra utal [4].



8. ábra: Fotokatalitikus hidrogéntermelés Pt/ $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ fotokatalizátorokon. A: Sn prekursor= SnCl_4 ; B: Sn prekursor= $\text{Sn}(\text{OBU})_4$; ○: Lámpa=UVA-látható; ●: Lámpa=látható.

2. GaN alapú fotokatalizátorok

A napenergia jobb kihasználásához a látható fény tartományában működő fotokatalizátorokra van szükség. A Ga_2O_3 és ZnO mechanikai keverékének magas hőmérsékletű nitridálásával előállított GaN-ZnO szilárd oldat azért került a figyelem középpontjába, mert a Zn tartalom és a kristályosodás fokának függvényében a látható fény tartományában is képes a víz bontására. A bevitt Zn jelentős része azonban eltávozik a nitridálás

során. Kiindulási feltételezésünk az volt, hogy az összetevők homogén eloszlása kedvező a szilárd oldat kialakulásához, ezért a nitridáláshoz különböző sókból (nitrátok, kloridok) együttes lecsapással [6], mikrohullám asszisztált együttes lecsapással [7] (karbamid, 130 °C) előállított prekursorokat, illetve kelát képző (EDTA) jelenlétében kialakult keverékeket [7] használtunk, valamint viszonylag enyhe nitridálási körülményeket (800 °C, 10 óra) választottunk. Az azonos körülmények között végzett nitridálás után az együtt lecsapás segítségével nitrátokból előállított mintákban a Zn megtartása a nagyobb mértékű volt az oxid keverékekhez képest (3. Táblázat). Az XPS mérések tanúsága szerint a felület jelentősen szegényebb cinkben, mint a tömbi fázis.

3. Táblázat. GaN alapú minták Zn tartalmának változása.

No	Prekursor	Nitridálási körülmények	Zn/Ga _{bemért}	Zn/Ga _{EDX}	Zn/Ga _{XPS}
I/1	ZnO, Ga ₂ O ₃ (mechanikai keverék)	850 °C, 15 óra	1,15	0,08	0,03
I/2	ZnO, Ga ₂ O ₃ (vakpróba az együtt lecsapáshoz, vizes elegy, karbamid, mikrohullámú kezelés, mosás, szárítás)	800 °C, 10 óra	0,24	0,03	0,01
I/3	ZnO, Ga ₂ O ₃ (vakpróba az együtt lecsapáshoz, vizes elegy, karbamid, mikrohullámú kezelés, mosás, szárítás)	800 °C, 10 óra	0,10	0,02	0,01
II	(együtt lecsapás, vizes elegy, karbamid, mikrohullámú kezelés, mosás, szárítás)	800 °C, 10 óra	0,24	0,19	0,13
III	GaCl ₃ , ZnCl ₂ (EDTA komplex kialakítása a sók közös oldatából)	800 °C, 10 óra	0,10	0,05	nincs adat*

* az elektrosztatikus feltöltődés miatt nem sikerült összehasonlítható mintát készíteni az XPS vizsgálathoz

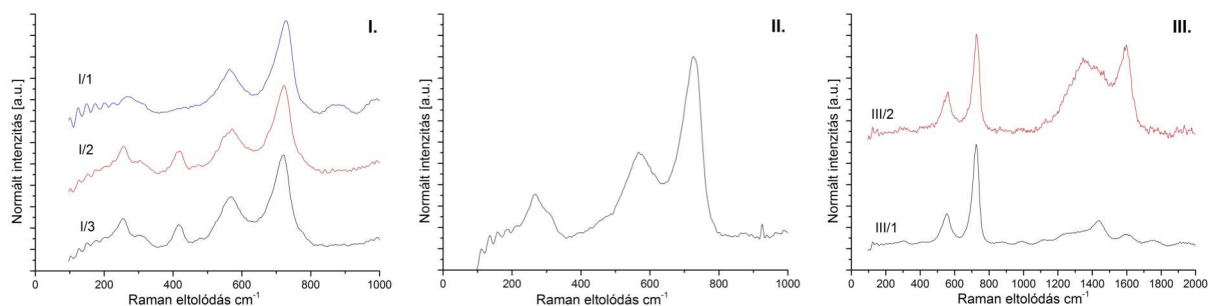
A kloridok alkalmazása együttes lecsapásban erősen inhomogén összetélt eredményezett [6], a GaCl₃ rendkívül heves hidrolízise miatt gyakorlati felhasználása nehézkes, nem célszerű. Az EDTA komplexek nitridálása nem eredményezett homogén anyagot, elkülönült, alacsony és magas széntartalmú fázisokhoz vezetett [7].

Az UV-látható spektroszkópiai mérések szerint az előállított minták a látható tartományban is mutattak fényelnyelést. Az XRD vizsgálatok 15-20 nm krisztallit méretű GaN szerű (wurtzit) szerkezeteket jeleztek, elkülönült kristályos Ga₂O₃ vagy ZnO nem volt megfigyelhető. A referencia GaN-hez képest tapasztalt csúcshévesedés mind amorf jellegre mind oxinitrid képződésre is utalhat. A Raman spektroszkópiai mérések (9. ábra) szerint az összes nitridált minta egymáshoz hasonló spektrumot mutatott, ami részben eltért a kristályos GaN irodalomban fellelhető spektrumától, viszont megfelelt a Ga₂O₃ drótok nitridálási hőmérséklet függésének vizsgálata alapján leírt irodalmi példának, ahol amorf GaN szerkezeteknek tulajdonították a 750-950 °C tartományban kapott képet [J.Q. Ning, et al, *Materials Characterization*, 73 (2012) 153-157]. Más szerzők azonban a 600-800 °C közötti tartományban oxinitridek keletkezését tartják kedvezményezettnek [C.C. Hu, H. Teng, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 20100-20106]. Az általunk előállított minták szerkezetének egzakt leírásához további szisztematikus méréseket (TEM, XRD) kezdtünk el. Az EDTA komplexek

nitridálásával kapott mintákban az 1200-1700 cm^{-1} tartományban kapott széles sávrendszer a széntartalomhoz rendelhető. Az oxid prekursorokból készült minták mutattak néhány Ga_2O_3 -ra jellemző sávot is ($\sim 421 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 479 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 769 \text{ cm}^{-1}$ -váll) ami arra utal, hogy tartalmazzák a Ga_2O_3 amorf formáját.

9. Ábra. A különböző módon előállított minták Raman spektroszkópiai felvételei.

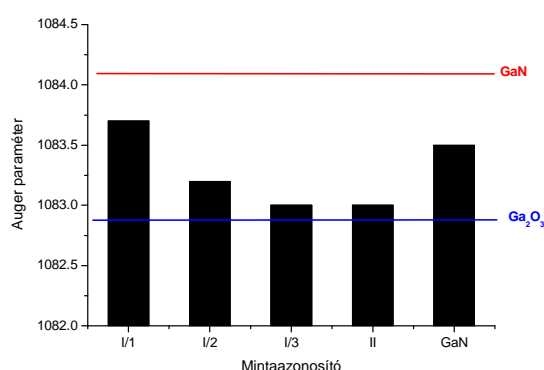
Az XPS mérések tanúsága szerint az előállítás módjától függően a minták felületét különböző nitridáltsági fokkal rendelkező oxinitrid szerkezettel lehet leírni (4. Táblázat, 10. Ábra), jellemzően a Ga oxidok illetve oxinitridek, a Zn oxid, a N fémnitrid formájában volt



jelen. A kereskedelmi forgalomból származó (Aldrich) GaN referencia anyag szintén részlegesen oxidált felülettel rendelkezett. A legnagyobb nitridáltsági fokot a megemelt nitridálási hőmérséklet és reakció idő szolgáltatta.

4. Táblázat. A nitridált minták XPS módszerrel kapott felületi összetétele.

No	Felületi koncentráció (%)				
	Ga	Zn	O	N	C
I/1	50,9	1,4	21,4	25,2	1,0
I/2	43,1	0,5	38,9	11,1	6,3
I/3	45,6	0,2	38,1	13,2	3,0
II	37,6	0,47	37,1	13,7	7,0
GaN referencia	48,0	-	34,0	17,0	1,0



10. Ábra. A nitridáltság foka a különböző módon előállított mintákban.

Mivel a fotokatalizátorok aktivitását a bevitt fém vagy fénoxid katalizátorok jelentősen megnövelik, a metanol fotokatalitikus reformálásának tanulmányozásához a GaN alapú minták felületére Pt-t vittünk fel. A kokatalizátorok szerepe kettős, egyrészt fém/félvezető illetve fénoxid/félvezető határfelületi kapcsolóként működve a félvezető részecske felületéhez irányítják a fény által létrehozott töltéseket, másrészt aktív helyeket biztosíthatnak az oxidációs és redukciós lépések lejátszódásához, ezáltal meggátolják a töltés rekombinációt, növelik a

kvantumhatásfokot. Ezért a kokatalizátor szerkezete, amit jelentősen befolyásol annak előállítási módszere, szintén meghatározó a fotokatalizátor aktivitása szempontjából. Három megközelítést alkalmaztunk a Pt tartalmú nanorészecskék kialakítására a félvezető felületén [7,8]:

A: H_2PtCl_6 prekursorból etilén-glikol- NaBH_4 redukáló eleggyel leválasztott Pt kolloid;

B: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatával történő impregnálás után $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő hidrogénes kezeléssel előállított Pt nanorészecskék;

C: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatával történő impregnálás után $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő kalcinálással előállított, a Pt-t különböző oxidációs állapotokban tartalmazó nanorészecskék.

A metanol fotokatalitikus reformálási reakciójában a nitrát és oxid prekursorokból származó minták hasonló aktivitást mutattak, amennyiben a nitridálás és a kokatalizátor felvitel körülményei megegyeztek. Az EDTA komplexek nitridálásával kapott mintákon nem tapasztaltunk H_2 fejlődést. A felület nagyobb nitridáltsága nem eredményezett nagyobb aktivitást, feltehetőleg a vizes oldatban kialakuló felületi OH helyek is közrejátszhatnak a határfelületi töltés-transzport folyamatokban. Az *in situ* előállított Pt kolloid (A) használata során volt a legalacsonyabb a H_2 fejlődés (1-2 ml/g*h, lámpa: UV-látható). Ez esetben a TEM felvételek a néhány nm átmérőjű Pt részecskékből kialakult 20 nm körüli aggregátumokat is mutattak a félvezető felületén. A magas hőmérsékletű hidrogénes kezeléssel redukált Pt nanorészecskéket tartalmazó mintákon (B), melyek legalább 5 órán át megtartották aktivitásukat, a hidrogénfejlődés 8-12 ml/g*h (lámpa: UV-látható) körüli érték volt. Az XPS eredmények szerint a félvezető felülete jelentősen átstrukturálódott a Pt jelenlétében a magas hőmérsékletű hidrogénes kezelés hatására, meglepően oxidosabb jelleget vett fel. A metanol fotokatalitikus reformálásában a (C) módszerrel kapott katalizátorokon figyeltük meg a legnagyobb H_2 fejlődést (15-20 ml/g*h, lámpa: UV-látható), a kezdeti felfutási szakasz után további lassú aktivitásnövekedés volt tapasztalható a vizsgált reakció időtartam (5 óra) alatt. A használt (C) típusú katalizátor minták XPS elemzése kimutatta, hogy a metanol fotokatalitikus reformálási reakciója során a Pt jelentős része fémes formába került [8]. A kialakult PtO_x -Pt⁰ rendszer kettős kokatalizátornak (dual cocatalyst) tekinthető, ami magyarázhatja, miért a kalcinálással kapott minták mutatták a legnagyobb aktivitást. A kalcinálás hatásának részletes vizsgálata folyamatban van laboratóriumunkban.

Idézett saját közlemények:

- [1] G.P. Szijjártó, A. Tompos, J.L. Margitfavi: High-throughput and combinatorial development of multicomponent catalysts for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A-General* 391 (2011) 417-426. IF: 3.903
- [2] G.P. Szijjártó, A. Tompos, K. Héberger, J.L. Margitfavi: Synergism Between Constituents of Multicomponent Catalysts Designed for Ethanol Steam Reforming Using Partial Least Squares Regression and Artificial Neural Networks. *Combinatorial Chemistry & High-Throughput Screening* 15 (2012) 105-113. IF: 2.000
- [3] G.P. Szijjártó, Z. Pászti, I. Sajó, A. Erdőhelyi, G. Radnóczy, A. Tompos: Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis* 305 (2013) 290-306. IF (2012): 5.787
- [4] K. Majrik, E. Tálás, Z. Pászti, I. Sajó, J. Mihály, L. Korecz, E. Drotár, A. Tompos: Enhanced activity of sol-gel prepared SnO_x-TiO₂ in photocatalytic methanol reforming, *Applied Catalysis A: General* 466 (2013) 169-178. IF (2012): 3.410
- [5] K. Majrik Szijjártóné, E. Tálás, I. Sajó, A. Tompos: Photocatalytic reforming of methanol over transition metal modified TiO₂ semiconductors, *15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, July 1-2, 2012./Poszter/*

- [6] Á. Vass, E. Tálás, Z. Pásztai, E. Drotár, I. Sajó, A. Tompos: Preparation and characterization of GaN-ZnO photocatalysts. *I. Innováció a Természettudományban - Doktorandusz Konferencia, Szeged, 2014. május 2-3./Előadás/*
- [7] Á. Vass, Z. Pásztai, E. Tálás, A. Tompos: New types of Pt-GaN/ZnO photocatalysts for hydrogen production. *12th Pannonian Symposium on Catalysis, Trest, Czech Republic, September 16-20, 2014 /Előadás/.*
- [8] Á. Vass, A. Tompos, Z. Pásztai, E. Drotár, Sz. Bálint, M. Veres, E. Tálás: Pt-GaN/ZnO catalyst system for methanol photocatalytic reforming. *Photocatalysis for Energy [PHOTO4E], Lyon, France, October 15-17, 2014 /Poszter/*