

Zárójelentés az OTKA PD115769 számú pályázat keretében 2015 09.01 – 2018 08.31. közötti időszakban elért eredményekről.

A pályázati időszakban 9+1 nemzetközileg elismert publikáció és jelent meg amelyek összesített hatástényezője 34,625 és 2 poszter került bemutatásra a területen legnívósabb konferenciáin (NGCS 11 és IPS 21).

A projekt 3 éve alatt különböző módon előállított és eltérő karakterű katalizátorokon végeztünk katalitikus vizsgálatokat jellemzően CO₂ hidrogénezési reakcióban. A katalizátorok és a hordozók sokszínűsége miatt (nanoszál struktúra, kontrolált méretű Pt nanorészecskék, invert vázas hordozós rendszerek és szén nanokompozitok) karakterizálásukkal jobban megértettük a reakcióban betöltött szerepüket. Az alábbiakban ismertetem az elkészített publikációk eredményeit röviden, mivel teljes terjedelmében már leközlésre kerültek. 3 publikáció már elfogadott, de még online nem elérhető és további kettő van még véglegesítés alatt.

Az eredmények ismertetése publikációkra lebontva:

1. *Catalytic and photocatalytic reactions of H₂+ CO₂ on supported Au catalysts*, Applied Catalysis A: General 506 (2015) 85-90

Összehasonlító tanulmányt végeztünk a CO₂ hidrogénnel végbemenő reakciójáról fotoindukált, termikus és nagy nyomású körülmények között hordozós arannyal adalékolt katalizátorokon. A reakció sikeresen lejátszódik szobahőmérsékleten, UV besugárzás hatására, 2-3%-os konverzió mellett. Fontos eredmény, hogy termikus körülmények között a reakció végbemenetele n típusú félvezetőkön jelentősen gyorsabb volt (CeO₂, TiO₂, ZnO), amit az Au részecskék és a hordozó között kialakuló elektromos kölcsönhatáshoz rendelhetünk. A CeO₂ tartalmú katalizátorok esetében sikeresen alkalmaztunk K beépítést alacsony Au tartalom mellett. A dotált minta jelentősen nagyobb aktivitást mutatott a dotálatlanhoz képest. A 9,5 bar nyomáson végzett kísérletekben jelentősen nagyobb szelektivitással alakult át a CO₂ metánná és metanollá, az 1 bar-on végbement reakcióhoz képest.

2. *Reactions of propane with CO₂ over Au catalysts*, Journal of Catalysis 337 (2016) 57-64

Termikus vizsgálatokat végeztünk a CO₂ propánnal történő átalakításában melyek kiváló kiegészítései a fotokatalitikus vizsgálatoknak. A pályázati időszakban a propánnal kapcsolatos eredményeket bemutató dolgozat jelent meg. Kiemelkedő aktivitást kaptunk a ZnO hordozós Au katalizátorok esetében, míg MgO és Al₂O₃ esetében igen alacsony konverzió mellett ment végbe a reakció. IR mérések kimutatták, hogy 300 K-en az Au/ZnO-on adszorbeált propán propilén és propilidén képződése mellett reagál. A CO₂ mennyiségi hatásának vizsgálata során az 1:1 arány emelésénél a konverzió már nem nőtt jelentősen tovább. A reakció alatt jelentős a felületi szénlerakódás különösen magas hőmérsékleten, melyek igazolását TPR mérésekkel végeztük.

3. *Production of H₂ in the photocatalytic reactions of ethane on TiO₂-supported noble metals*, International journal of hydrogen energy 41 (2016) 13485-13492

Megvizsgáltuk a CO₂ etánnal végzett fotoindukált átalakítását nemesfémekkel (Pt, Rh, Pd, Ir, Ru) adalékolt TiO₂ hordozós katalizátorokon. Fontos eredmény, hogy az etán fotoindukált bomlása végbemegy szobahőmérsékleten az M/TiO₂ felületén. A képződő termék főleg hidrogén emellett kismértékben metán keletkezett. Etilén képződését nem figyeltük meg, ami egy teljesen más reakció utat feltételez a termikus körülményekhez viszonyítva. A nemesfémek rávittele jelentősen megnövelte a TiO₂ aktivitását a reakcióban. A vizsgált nemesfémek esetében a CO₂ hatása minimális maradt.

4. ***Characterization and Catalytic Activity of Different Carbon Supported Pd Nanocomposites***, Catalysis Letters, (2016) 146:2268–2277

Pd adalékolt, N dotált szén nanocső hordozós katalizátorok katalitikus aktivitását vizsgáltuk etán bomlási folyamatában. A karakterizálás igazolta, hogy az előállított nanocső megfelelő szerkezetű, az XPS a N beépülést, a röntgen és a Raman a szerkezetet igazolta. Alacsonyabb hőmérsékleten, 800 K alatt, a nanocső hordozós minta mutatta a legnagyobb aktivitást, azonban magasabb hőmérsékleten az aktív szén alapú katalizátor volt a legaktívabb. Az időfüggési vizsgálatok viszont e minta esetében hirtelen bekövetkező aktivitáscsökkenést mutattak, ami a másik két katalizátor esetében nem következett be.

5. ***Silica-Based Catalyst Supports Are Inert, Are They Not?: Striking Differences in Ethanol Decomposition Reaction Originated from Meso- and Surface-Fine-Structure Evidenced***, J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (9), pp 5130–5136

Különböző típusú szilika alapú hordozós katalizátorokat vizsgáltunk, és ezek aktivitását hasonlítottuk össze etanol bomlási reakcióban. 6.6 nm-es kontrollált méretű Pt nanorészecskékkel dekoráltuk ezen szilikahordozókat. A kiindulási kérdés, hogy valóban inaktív e a szilika, és a választ, amit a katalízis is feltárt, hogy van különbség, SAXS mérésekkel (Kisszögű röntgen-spektroszkópia) sikerült igazolni. A mezopórusos SBA-15 hordozós minta mutatta a legnagyobb aktivitást a reakcióban, ahol a fő termék acetaldehid volt. A SAXS eredmények jelentős különbséget mutattak a szilikák felülete, porozitása között. Az MCF-15 esetében sima, az SBA-15 esetében porózus, míg a szilikahabnál diffúz fázishatár létét igazolta, amelyekre visszavezethető a különböző aktivitás és viselkedés ugyanolyan kémiai összetétel mellett.

6. ***In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO***, The Journal of Physical Chemistry C 122 10 5553-5565 2018

A CO₂ hidrogénezését próbáltunk molekuláris szinten feltérképezni úgy, hogy különböző in situ technikákkal vizsgáltuk a reakciót és hasonlítottuk össze a kapott eredményeket. A reakciót kontrollált méretű Pt nanorészecskékkel adalékolt mezopórusos NiO hordozós katalizátoron végeztük, majd összevetettük a NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy), a DRIFTS és a katalitikus eredményeket. A tiszta mezopórusos nikkell-oxid esetében kimagasló aktivitást kaptunk, amit Pt hozzáadása kis mértékben növelt. A tiszta NiO esetében a felület teljesen fém nikkellel volt borítva ezáltal létrehozva egy Ni/NiO_x vegyes rendszert, megmagyarázva a kiugró aktivitást. Pt jelenléte jelentősen csökkenti a Ni reakció közbeni redukációs hőmérsékletét és a létrejövő Pt/Ni/NiO_x határfelületen hidrogén perturbált CO formájában képződik a metán magas szelektivitással a CO₂ hidrogénezésében.

7. *Designed 4 nm Pt promoted 3D Mesoporous Co₃O₄ supported catalyst in CO₂ hydrogenation*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2018

A tervezett katalízishez szeretnénk volna egy lépéssel közelebb jutni az előző és ebben a bemutatott munkákban. Kontrollált méretű 4.8 nm-es Pt adalékolt nanorészecskékkel dekoráltunk mezopórusos kobalt-oxid hordozót, ami kiemelkedő aktivitását mutattuk ki a CO₂ hidrogénezési reakciójában. A saját tervezésű hordozó és a Pt együttes aktivitása mind konverzióban mind szelektivitásban felülmúlta az impregnált technikával készült katalizátorokat.

8. *Outstanding activity and selectivity of controlled size Pt nanoparticles over WO₃ nanowires in ethanol decomposition reaction*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2018

1,5 és 6,5 nm-es Pt nanorészecskékkel adalékolt WO₃ nanoszálak katalitikus aktivitását tanulmányoztuk etanol bomlási reakciójában. A 1,5 nm-es Pt esetében kismértékben nagyobb aktivitást kaptunk, de a különbség nem volt szignifikáns. Az aktivitást összevettük inverz vázas szilika hordozós (MCF-17) mintákkal is. A wolframát minták esetében kiugró acetonszelektivitást kaptunk míg a szilika minták esetében a klasszikus úton, acetaldehid felé indult az etanol bomlása.

9. *Development and application of carbon layers stabilized nitrogen-doped bamboo like carbon nanotubes catalysts in CO₂ hydrogenation* ChemistryOpen 2018

Nemesfémekkel adalékolt N dópolt bambusz szerkezetű CNT katalizátorok aktivitását hasonlítottuk össze a CO₂ + H₂ reakciójában. A kapott eredmények alapján a palládium tartalmú BCNT (bamboo like carbon nanotube) minta mutatta a legnagyobb aktivitást.

Végül kitérnék a pályázat nem számszerűsíthető eredményeire. A Szegedi Tudományegyetemen a pályázati időszak alatt felépített katalitikus laboratóriumban több katalitikus munkaállomást is hoztam létre melyek lehetőséget adtak az egyetemen belüli és kívüli kooperációkra. Az időszak alatt 4 szegedi és egy miskolci kooperációs kapcsolatot sikerült kialakítanom, melyek lehetőséget adtak a különböző tudományterületek összekapcsolására. Ezek között szerepel a fotoelektrokémiában alkalmazott katalizátorok átmenetelése, a kettős hidroxid rétegű anyagok szilárd gáz határfázisú reakciókban történő alkalmazása, különböző szén nanokompozitok katalitikus alkalmazása vagy a vegyes fém-oxid spinellek módosítása és alkalmazása katalizátorként a CO₂ hidrogénezésében, mint elsődleges reakcióban. A kooperációkból eddig 3 dolgozat is született. Azonban a pályázat lezárásával ez nem szűnik meg további két publikáció van jelenleg is véglegesítés alatt ezekből az eredményekből. Az OTKA pályázatnak köszönhetően először jutottam el nemzetközi konferenciára 2016-ban, a PhD védésem után, aminek személy szerint nagyon örültem.

Kiegészítés: A pályázat alatt sikerült megterveznem és felépítenem egy katalitikus laboratóriumot az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken. Idén ismét sikerült 60 üzemórát nyerni, ahol hasonlóan a 6. pontban bemutatottakhoz, a prágai Charles University-n

NAP-XPS méréseket fogok tudni végezni. Szegeden közel 2 év alatt sikerült jelentősen hozzájárulnom, hogy elinduljon újból egy KRATOS XSAM 800 típusú XPS-t mely hasznos kiegészítője a katalitikus méréseknek.

Mivel az OTKA pályázat időszak alatt nem csak tanszéket, de laboratóriumot is váltanom kellett ezért, kellett némileg eltérnem az előre megírt költségtervtől. A kutatási témát sem lehet több évre előre megjósolni, mindig folyamatosan változik és aktualizálódik és követi a világ alakulását, ezért próbáltam én is több témába bekapcsolódni és mindenből a maximumot kihozni. Az elmúlt 3 évben a kutatási pénzt igyekeztem a legcélszerűbben felhasználni és az elért eredmények remélhetőleg tükrözik, az elmúlt 3 évben azt a rengeteg befektetett munkát, ami egy-egy téma megvalósulásához szükséges volt.