

## Zárójelentés a K81517 számú OTKA pályázat keretében 2010-2013 között elért eredményekről

Kutatási programunk célja a hordozott arany minták katalitikus sajátságainak vizsgálata néhány olyan folyamatban, amelyben eddig az arany katalizátort még nem alkalmazták vagy csak néhány esetben. Elsődleges célunk különböző szerves vegyületek termikus és fotokatalitikus bomlása révén CO-mentes hidrogén előállítása, mely elsősorban az üzemanyag cellák működtetése szempontjából fontos. Mint ismeretes, a néhány évtizeddel ezelőtt még meglehetősen inaktívnak tartott fémárany abban az esetben, ha nanoméretben visszük föl az oxid hordozóra, akkor számos reakcióban a platina fémekkel összemérhető katalitikus aktivitást fejt ki. Az Au- tartalmú katalizátorok mellett ugyanazon reakciókban megvizsgáltuk a  $\text{TiO}_2$ -re rávitt nemes fémek katalitikus viselkedését is.

### Termikus katalitikus vizsgálatok:

A tervezett programnak megfelelően – figyelembe véve az időközben nemzetközi szinten a témáról megjelent közleményeket – a következő eredményeket értük el. Megvizsgáltuk a hidrogén előállítását etanolból hordozott arany katalizátorokon. Kimutattuk, hogy az arany nanorészecskék aktivitása megközelíti a hordozott nemesfémek aktivitását abban az esetben, ha az aranykristályok mérete 3-10 nanométer közé esik. Hasonló vizsgálatokat végeztünk a dimetil-éter bomlásával kapcsolatban is. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal feltártuk a dimetil-éter és az arany közötti kölcsönhatás főbb jellegzetességeit. Legnagyobb mértékű hidrogén képződést a kétágyas katalizátoron értünk el: az elsőt, az alumínium-oxidon a dimetil-éter hidrolízise ment végbe, még a másik katalizátor ágyon a hidrolízisben képződött metanol bomlása játszódott le. Ezt követően figyelmünk a szén-monoxid mentes hidrogén előállítására fordítódott. Tiszta hidrogén előállítása sem az alkoholok és a dimetil-éter katalitikus bomlásában, sem a reformálásában nem érhető el. A CO-mentes hidrogén előállítását először a szén felületén kialakított  $\text{Mo}_2\text{C}$ /carbon katalizátoron értük el. A fémekhez hasonlóan a  $\text{Mo}_2\text{C}$ -n is elsősorban a hangyasav dehidrogénezése játszódik, a dehidratálási reakció csak kisebb mértékben megy végbe. A kísérleti körülmények megváltoztatásával megtaláltuk azt a hőmérsékletet, amelyek között teljesen tiszta hidrogént sikerült előállítanunk 30-40%-os kitermeléssel. Ezt követően összehasonlításképpen megvizsgáltuk a hangyasav bomlását ugyanezen szén hordozókra rávitt platina fémeken is. Teljesen tiszta, szén-monoxid mentes hidrogént az 5% Ir/Norit katalizátoron sikerült előállítanunk, 100%-os szelektivitással, közel 100%-os konverzió mellett. Részletes méréseket végeztünk a különböző hordozókra rávitt Au részecskéken is. A reakció, a hordozótól függően 373-523 K között ment végbe. Tiszta, CO mentes hidrogént az Au/ $\text{SiO}_2$  és az Au/ $\text{CeO}_2$  katalizátorokon kaptunk. Az Au/ $\text{SiO}_2$  mintán végzett IR mérésekkel megállapítottuk, hogy a  $\text{HCOOH}$  disszociációjában létrejövő formiát ion az Au részecskéken helyezkedik el. Kinetikai méréseink szerint a reakció zéró rendet követi. A bomlás aktiválási energiájára 60.7 kJ/mol-t kaptunk. A fent jellemzett folyamatok viszonylag magas hőmérsékleten játszódnak le. A következőkben megkíséreltük a vegyületek bomlását, a hidrogén előállítását fotokémiai úton, szobahőmérsékleten megvalósítani.

### Fotokatalitikus vizsgálatok:

A termikus katalitikus vizsgálatainkhoz kapcsolódva először a hangyasav és a metanol fotokatalitikus bomlását tanulmányoztuk tiszta, N-nel adalékolt és Pt fémekkel promotált  $\text{TiO}_2$  katalizátoron. Megállapítottuk, hogy UV fény hatására mindkét vegyület foto bomlása már szobahőmérsékleten megtörténik. Az N-nel dotált  $\text{TiO}_2$ -on a fotokatalitikus reakciók már a láthatófény tartományában is megindulnak, amit a  $\text{TiO}_2$  tiltott sávja (bandgap)

szélességének csökkenésével értelmeztünk. A nemesfémek rávitele a  $\text{TiO}_2$ -ra drámaian megnövelte a  $\text{TiO}_2$  foto-hatását mind a hangyasav mind pedig a metanol esetében. Fontos eredmény, hogy víz hozzáadásával sikerült CO-mentes hidrogént előállítanunk. Infravörös vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a  $\text{HCOOH}$  fotobomlása formiáton, a metanolé pedig metoxi felületi speciesen keresztül megy végbe. A fémek szemcseméretének meghatározásával megállapítottuk a katalizátorok hatékonysági sorrendjét. A fémek promotáló hatását a fém és  $\text{TiO}_2$  közötti elektromos kölcsönhatással magyaráztuk. A vegyületek fotobomlását megvizsgáltuk a  $\text{TiO}_2$ -ra rávitt Au katalizátoron is. Az arany nanorészecskék (2-4 nm) katalitikus aktivitása mindkét reakcióban megközelítette a nemesfémek hatását.

Hasonló jellegű kísérleteket végeztünk a metanollal is. Korábbi munkákban kimutattuk, hogy a hordozóra rávitt Au nanorészecskék a metanol termikus bomlását is hatásosan katalizálják. A fotokatalitikus kísérletekből kiderült, hogy bevilágítás a metanol szétesését az Au/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron már szobahőmérsékleten elősegíti. A hangyasav reakciójához hasonlóan a titán-dioxid dotálása nitrogénnel (a tiltott sáv szélességének csökkentése) ebben az esetben is lehetővé tette a fotokatalitikus folyamatnak már a látható fényben történő végbemenetelét. A metanol bomlásában a hidrogénnel kívül metil-formiátot is találtunk. Infravörös spektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy a metanol disszociációja során, a metoxi speciesen kívül, formiát is képződik, mely ebben az esetben is a titán-dioxidon helyezkedik el. Bomlása az Au/ $\text{TiO}_2$  határfelületén lényegesen gyorsabban megy végbe, mint a tiszta titán-dioxidon. A fény hatására ennek a folyamatnak a gyorsítása történik meg. Hasonló méréseket végeztünk az Au/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron az etanollal is, melynek a reakciója azonban, a számos termék képződése miatt lényegesen összetettebb, mint az előző vegyületeké.

Kutatási programuk következő részében tanulmányoztuk a metil-formiát fotokatalitikus reakcióját a titán-dioxidra rávitt platina fémeken és Au részecskéken. Infravörös spektroszkópiával követtük a folyamat során képződött felületi komplexek kialakulását. Megállapítottuk, hogy az ultraibolya fény besugárzásának hatására a molekulárisan adszorbeálódott metil-formiát a  $\text{TiO}_2$ -n már 186 K-en formiáttá disszociál. A folyamatot az infravörös spektrumokon megjelent, a formiátra jellemző 1580-1590  $\text{cm}^{-1}$ -es elnyelési sáv jelezte, amely az aszimmetrikus rezgéshez rendelhető. A disszociáció mértéke a besugárzás idejének növelésével növekszik. Platina fémekkel (Pt, Pd, Rh, Ir és Ru) történt adalékolás csak kissé befolyásolta ezt a folyamatot. A metil-formiát gőzfázisú fotokatalitikus bomlásának sebességét viszont a platina fémek jelentősen megnövelték. A redukált  $\text{TiO}_2$ -n a metil-formiát fotokatalitikus bomlásának fő termékei:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ , CO és  $\text{CO}_2$ . A platina fémek aktivitási sorrendje pedig:  $\text{Pt} > \text{Rh} = \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Ru}$ . Víz hozzáadása a metil-formiáthoz csökkentette a képződött CO mennyiségét, és a CO/ $\text{H}_2$  arányt. Amikor a  $\text{TiO}_2$  bandgap-jét nitrogén beépítésével 3,02 eV-ról 1,98 eV-ra csökkentettük, a fém/ $\text{TiO}_2$  fotokatalitikus aktivitása jelentősen nőtt: a fotokatalitikus reakció már a látható fényben is végbement. Hasonló eredményeket kaptunk az Au/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron is.

Kutatási programunk lezárásaként tanulmányoztuk a dimetil-éter fotokatalitikus bomlását tiszta és N-nel dotált  $\text{TiO}_2$ -ra rávitt platina fémeken. A tiszta titán-dioxid rendkívül csekély fotoaktivitást mutatott a dimetil-éter bomlásában. Hasonlóan meglehetősen ellenálló vegyületnek bizonyult a fémtartalmú titán-dioxidon is Infravörös vizsgálatokkal adszorbeált metoxi és formiát csoportokat mutattunk ki. A nemes fémek közül a legaktívabbnak a ródium bizonyult. Víz hozzáadásának hatására lejátszódott a dimetil-éter hidrolízise nagyobb reakcióképességű metanol képződése közben, és végbement a fény által katalizált  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  reakció. Hasonló jellegű kísérleteket végeztünk a titán-dioxidra rávitt Au nanorészecskéken. A fotokatalitikus bomlás ebben az esetben is viszonylag csekély volt, víz jelenlétében viszont

többszörösére nőtt meg. Amennyiben oxigént is adtunk a rendszerhez, lejátszódott a dimetil-éter teljes fotokatalizált oxidációja, hidrogén és szén-dioxid képződése közben. Erről a témáról két dolgozatot nyújtottunk be közlésre.

A folyamatok mélyebb megértése érdekében a fotokatalitikus méréseikkel párhuzamosan elektron-spektroszkópiai módszerekkel elkezdtük vizsgálni a fenti anyagok adszorpcióját, kötődését, termikus és fotoindukált bomlását  $\text{TiO}_2(110)$  egykristályon UHV rendszerben. A meglehetősen hosszú ideig tartó technikai problémák megoldása után már használható eredményeket kaptunk az adszorbeált  $\text{HCOOH}$  és a  $\text{CH}_3\text{OH}$  kötődésére és termikus stabilitására. Méréseinket nagy felbontású elektron-energia veszteségi spektroszkópiával (HREELS), Auger elektron spektroszkópiával (AES), hőmérséklet programozott deszorpció módszerrel (TPD) és kilépési munka változásának mérésével (WF) hajtjuk végre. Eddigi eredményeink alapján, a gyengén kötött  $\text{HCOOH}$  300 K alatt deszorbeálódik, de egy kis része a molekulának a felületen marad és formiátra és hidrogénre disszociál. A formiát felületi forma azonosítása HREEL spektroszkópiában a szimmetrikus és aszimmetrikus (O-C-O) rezgés ill. a (C-H) rezgések alapján történik, sorrendben 1360, 1590 és  $2950\text{ cm}^{-1}$ -nél. TPD eredményeik alapján a kedvezményezett reakció (dehidrogéneződés) fő termékei a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2$ , melyek deszorpciója 590 K-es csúcsmaximumnál figyelhető meg és mennyiségük nő a felületi kálium borítottság növelésével. Eredményeink feldolgozása folyamatban van.

A hordozott Au által katalizált  $\text{NO}+\text{CO}$  reakció megértéséhez (Solymosi, Bánsági, Zakar, Phys. Chem. Chem. Phys. 5(2003) 4724) a reakció alatt képződő izocianát (NCO) szerepének tisztázásához megvizsgáltuk a HNCO adszorpcióját Au(III) felületen különböző spektroszkópiai módszerekkel és pásztázó alagut mikroszkóppal (STM). Megállapítottuk, hogy a HNCO disszociációját elősegíti a felület Ar ionnal történő bombázása és a preadszorbeált oxigen. Az Au-NCO species lényegesen stabilisabb, mint a Pt fémeken: bomlása csak 430 K körül indul meg. Korábbi téma folytatásaként sikerült tisztáznunk a Rh felületére szegregálódott bór promotor szerepét az NO disszociációjában.