



# **Fotokémiai folyamatok vizsgálata $\text{TiO}_2$ hordozós katalizátorokon**

*Ph. D. értekezés*

Halasi Gyula

*Témavezető:*

Dr. Solymosi Frigyes

professzor emeritus

**Kémia Doktori Iskola**

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

**2013**

## TARTALOMJEGYZÉK

|                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. BEVEZETÉS.....</b>                                                                    | <b>5</b>  |
| <b>2. CÉLKITŰZÉS .....</b>                                                                  | <b>7</b>  |
| <b>3. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....</b>                                                          | <b>8</b>  |
| <b>3.1. TiO<sub>2</sub> mint fotokatalizátor .....</b>                                      | <b>8</b>  |
| <b>3.2. A titán-dioxid fotokémiája.....</b>                                                 | <b>10</b> |
| <b>3.3. A nitrogén dotálás szerepe.....</b>                                                 | <b>15</b> |
| <b>3.4. Fotokatalitikus bomlási reakciók TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon .....</b> | <b>19</b> |
| 3.4.1. Etil-alkohol fotoindukált bomlása .....                                              | 19        |
| 3.4.2. Metil-alkohol fotokatalitikus bomlása .....                                          | 22        |
| 3.4.3. Hangyasav .....                                                                      | 25        |
| <b>4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK.....</b>                                                        | <b>29</b> |
| <b>4.1. A kísérletekben használt anyagok.....</b>                                           | <b>29</b> |
| <b>4.2. Kísérleti berendezések .....</b>                                                    | <b>31</b> |
| 4.2.1. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) .....                                      | 31        |
| 4.2.2. Röntgendiffrakciós mérések (XRD) .....                                               | 31        |
| 4.2.3. Fajlagos felület és diszperzitás meghatározás (BET) .....                            | 31        |
| 4.2.4. DRS vizsgálatok .....                                                                | 32        |
| 4.2.5. Infravörös spektroszkópiai mérések (FTIR) .....                                      | 32        |
| 4.2.6. Fotokatalitikus mérések .....                                                        | 33        |
| <b>5. A FELHASZNÁLT KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE.....</b>                                       | <b>37</b> |
| <b>5.1. XPS vizsgálatok .....</b>                                                           | <b>37</b> |
| <b>5.2. XRD vizsgálatok .....</b>                                                           | <b>39</b> |
| <b>5.3. BET és DRS vizsgálatok - Kubelka Munk módszer.....</b>                              | <b>41</b> |
| <b>5.4. FTIR spektroszkópiai vizsgálatok .....</b>                                          | <b>44</b> |
| <b>6. FOTOKÉMIAI VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....</b>                             | <b>46</b> |
| <b>6.1. Etil-alkohollal végzett fotokatalitikus vizsgálatok.....</b>                        | <b>46</b> |
| 6.1.1. Etanol fotolízisének követése infravörös spektroszkópiával .....                     | 46        |
| 6.1.2. Katalitikus mérések .....                                                            | 49        |
| 6.1.3. A kísérleti eredmények értékelése .....                                              | 52        |
| 6.1.4. Nitrogén-monoxid fotokatalitikus redukciója.....                                     | 55        |
| <b>6.2. A metil-alkohol fotoindukált bomlása .....</b>                                      | <b>58</b> |
| 6.2.1. A metanol fotolízisének tanulmányozása infravörös spektroszkópiával .....            | 58        |
| 6.2.2. Fotokatalitikus vizsgálatok .....                                                    | 61        |
| 6.2.3. A kísérleti eredmények értékelése .....                                              | 67        |
| <b>6.3. A hangyasav fotoindukált bomlása.....</b>                                           | <b>70</b> |
| 6.3.1. A fotolízis tanulmányozás infravörös spektroszkópiával.....                          | 70        |

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.3.2. Fotokatalitikus vizsgálatok .....                                    | 72        |
| 6.3.3. A kísérleti eredmények értékelése .....                              | 78        |
| <b>6.4. A hőmérséklet, a bevitt mennyiség és az előkezelés hatása .....</b> | <b>82</b> |
| 6.4.1. A hőmérséklet szerepe .....                                          | 82        |
| 6.4.2. Mennyiségi hatás és az előkezelés módjának vizsgálata .....          | 85        |
| <b>6.5. Következtetések .....</b>                                           | <b>87</b> |
| <b>7. ÖSSZEFOGLALÁS.....</b>                                                | <b>88</b> |
| <b>8. SUMMARY .....</b>                                                     | <b>91</b> |
| <b>9. PUBLIKÁCIÓS LISTA .....</b>                                           | <b>94</b> |
| <b>10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....</b>                                         | <b>97</b> |
| <b>11. IRODALOMJEGYZÉK.....</b>                                             | <b>98</b> |

## Alkalmazott rövidítések:

FTIR - Fourier transzformációs infravörös (spektroszkópia)

MF - Metil-formiát

TPD - Hőmérséklet programozott deszorpció

XPS - Röntgen fotoelektron spektroszkópia

XRD - Röntgen diffraktometria

DRS – [DR-(UV-vis] Spectroscopy), Diffúz reflexiós spektroszkópia

IPCE – (Incident photon to current efficiency) „Foton hasznosítási tényező”

HREELS - Nagyfelbontású elektron energiavesztési spektroszkópia

UV – Ultraibolya

VIS – Látható (fény)

TOF - (TurnOver Frequency) Időegységre jutó katalitikus ciklusok száma egy aktív centrumra vonatkoztatva

## 1. BEVEZETÉS

---

A katalízis mindennapi életünkben meghatározó szerepet játszik. A jelenséget Berzelius 1836-ban határozta meg, annak nyomán, hogy egyes kémiai reakciók megvalósítása céljából ekkor már tudatosan alkalmaztak olyan anyagokat, amelyek e folyamatokban látszólag nem vettek részt, de nélkülük azok nem játszódtak le. A következőképpen írta le ezt az akkor még ismeretlen erőt: “Ezért ezt az anyagok katalitikus erejének fogom nevezni, és a bomlást, amely ennek az erőnek következtében létrejön, *katalízisnek*. A katalitikus erő ténylegesen azt jelenti, hogy az anyagok pusztán jelenlétük és nem saját affinitásuk következtében képesek az adott hőmérsékleten szunnyadó affinitásokat feléleszteni”<sup>1</sup>. Ha a katalizátort a reaktánsoktól fázishatár választja el, azt heterogén katalízisnek nevezzük. A heterogén katalitikus reakciók előnye, hogy magas hőmérsékleten nagy sebességgel mennek végbe és nincs katalizátorelválasztási probléma. Problémát jelent, hogy az aktív helyek nem egyformák, az aktív atomok a felület kis hányadát képezik csak, előállításuk sokszor körülményes. A heterogén katalízis és a szilárd anyagok tanulmányozásának összekapcsolása által jelentős mértékben bővült a felületkémiai és katalíziskutatások közötti kapcsolat. Ezáltal vált lehetővé a heterogén katalitikus reakciók mechanizmusának alapos megismerése. A felületi szerkezetre vonatkozó ismeretek alkalmazásához nélkülözhetetlen az egyes katalitikus reakciók mechanizmusának teljes körű tisztázása, az adszorpció és a deszorpció, valamint a felületi képződmények között lejátszódó elemi reakciólépések sorozatának feltérképezése. Az aktiválási energia csökkentése a katalízis célja, és ez a katalízis minden formájára érvényes. A biomasszából történő hidrogén előállítása mindig energia-befektetést igényel, amely során a kémiai kötések felbomlanak. Az aktiválási energia az endoterm reakcióknál szobahőmérsékleten nem biztosított, így a folyamatok magasabb hőmérsékleten játszódhatnak le, a reakció ez esetben legtöbbször csak magas hőmérsékleten toródik el a hidrogén képződés irányába. A magas hőmérséklet alkalmazásának azonban számos hátránya is van. Nemkívánatos reakciók játszódhatnak le, amelyek melléktermékek keletkezéséhez vezetnek, csökkentve ezáltal az előállítani kívánt termék szelektivitását, illetve jelentősen megnöveli a hidrogén előállítás költségeit. A

termikus reakcióknál a kilépő gáz szén-monoxid tartalma magas, amely lemérgezi a tüzelőanyag cellát illetve a katalizátort ellentétben a fotokatalitikus reakciókkal, ahol a képződő szén-monoxid mennyisége ugyanazon folyamatnál lényegesen kisebb is lehet (kiváló példa erre a metanol fotoindukált bontása). Ezt figyelembe véve, a technológiai fejlesztéseknél alapvető cél:

- minél alacsonyabb hőmérsékleten aktív,
- a céltermékre szelektív,
- hosszú élettartamú és,
- olcsón előállítható katalizátorok tervezése.

Ezen szempontok figyelembevételével ideális lehet egy heterogén fotokatalitikus rendszer alkalmazása, ahol nem termikus aktiválással, hanem adott hullámhosszúságú fénnel aktiváljuk a folyamatot. Természetesen ennek a módszernek is megvannak a maga hátrányai, de ha az alkalmazott katalizátort - ami a legtöbb esetben valamilyen fémmel adalékolt hordozó - megfelelő hullámhosszúságú fénnel sugározzuk be, akkor katalitikusan aktívvá válik, és nagy szelektivitással tudunk előállítani hidrogént illetve egyéb másodlagos termékeket. A félvezető anyagokon előállított nanoméretű fémrészecskék megfelelő körülmények között hatékonyan alkalmazhatóak a napenergia kémiai energiává történő alakításában, továbbá a környezetünkben lévő szerves molekulák oxidációjában. E tulajdonságokat hasznosítja a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások legdinamikusabban fejlődő területe a heterogén fotokatalízis. Kutatásaink során elsősorban olyan vegyületeket választottunk, ahol kedvezően alacsony a C/H arány, így ez lehetőséget biztosít a minél nagyobb szelektivitású hidrogén előállítására. A metanol és a hangyasav esetében ez az arány nagyon alacsony, de az etanol szintén nagyon ígéretes hidrogénforrásnak bizonyulhat. Céljaink túlmutattak azon, hogy felmérjük, milyen termékek képződnek a katalitikus folyamatok során, továbbá kitűztük, hogy megvizsgáljuk az alkalmazott vegyület és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatást, amely a katalitikus folyamat meghatározó részét képezi, és ezáltal valószínűsíthessük a reakció mechanizmusát.

## 2. CÉLKITŰZÉS

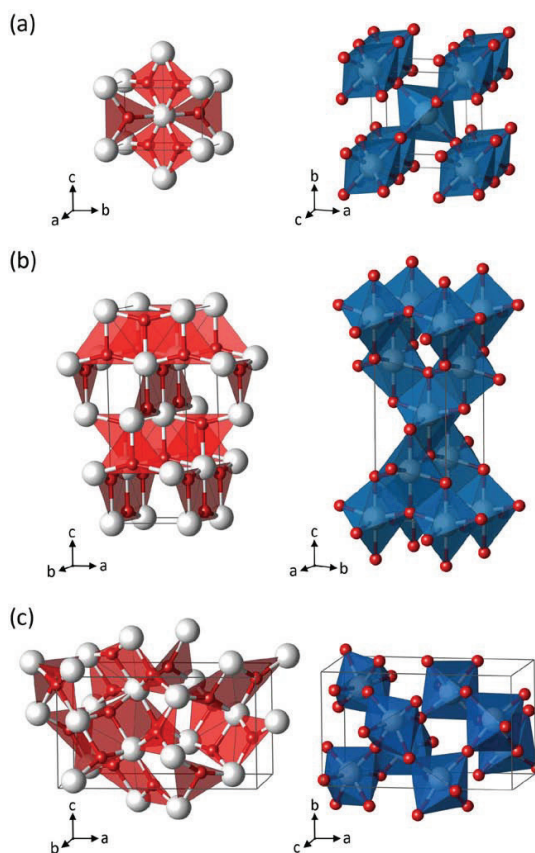
---

Munkám során egy fotokatalitikus rendszer kiépítése és az így kapott a rendszerben, általánosságban minél nagyobb szelektivitással történő hidrogén előállítása volt az elsődleges cél, az etanol, metanol és a hangyasav platinafémekkel adalékolt alap és nitrogénnel dotált titán-dioxid hordozós katalizátorokon történő fotokatalitikus bomlásának vizsgálatában. Továbbá külön figyelmet fordítottunk az anionos dotálás (nitrogén) hatásának vizsgálatára. Ezen felül a fotoindukált bomlási irány és mechanizmus feltérképezése, szerves részét képezte a munkámnak, különös tekintettel a termikus körülményektől eltérő bomlási irány esetében. A mérések során UV és látható fényű besugárzás mellett követtük a betáplált vegyületek fotoindukált bomlását. Hangyasav esetében külön célnak tűztük ki, hogy megállapítsuk azokat a kísérleti körülményeket, ahol a virtuálisan szén-monoxid mentes hidrogén képződésének mértéke a legmagasabb. Az etanolhoz kapcsolódóan megvizsgáltuk a nitrogén-monoxid (mint modell molekula) etanollal végzett fotokatalitikus redukcióját  $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokon.

### 3. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

#### 3.1. $\text{TiO}_2$ mint fotokatalizátor

A titán-dioxid létezését 1791-ben *William Gregor* cornwalli geológus jósolta meg a helyi Helford folyóból származó homok tanulmányozásakor. Mágnessel elkülönített egy fekete színű anyagot, ami az ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) nevű ásvány. Pár évvel később Klaproth német kémikusnak sikerült először előállítania és igazolnia Gregor jóslatát és az új elemet a mitológiai óriások után nevezte el titánnak. Évtizedek óta nagy érdeklődés övezi a  $\text{TiO}_2$ -ot a különböző kutatási területeken. Jól ismert a fotokatalitikus reakciók, a katalizátorhordozók vagy a szenzorok területén történt alkalmazása. A legnépszerűbb és a legígéretesebb fotokatalizátorok egyike, ezt alátámasztja, hogy a heterogén fotokatalízis témakörben publikált munkák 80 %-a valamilyen  $\text{TiO}_2$  alapú katalizátort használt<sup>2</sup>.



**1. ábra.** A  $\text{TiO}_2$  módosulatainak  $\text{Ti}_3\text{O}$  (bal) és  $\text{TiO}_6$  oktaéderez (jobb) egységekben történő ábrázolása: rutil (a), **anatáz** (b) és brookit (c) [Ti (fehér); O (piros)]<sup>3</sup>.

A fotokatalizátorokkal szemben támasztott általános követelmények: legyen (i) fotostabilis, (ii) biológiailag és kémiaiilag inert, (iii) fotoaktív, (iv) olcsón előállítható, és (v) képes legyen az UV (és ideális esetben a látható) fényt hasznosítani. A  $\text{TiO}_2$  megfelel a fenti feltételeknek, azzal a kiegészítéssel, hogy a látható fény hasznosítása csak abban az esetben lehetséges, ha a tiltott sáv szélességét csökkenteni tudjuk. A természetes titán-dioxidnak három különböző kristályszerkezetű, természetben előforduló, stabil, kristályos módosulata ismert: a rutil, az anatáz és a brookit (*1. ábra*). Rácstávolságok értékei a különböző módosulatoknál:  $a=b=4.5937\text{Å}$ ,  $c=2.9581\text{Å}$  a rutil<sup>4</sup>,  $a=b=3.7842\text{Å}$ ,  $c=9.5146\text{Å}$  az anatáz<sup>5</sup> és  $a=9.16\text{Å}$ ,  $b=5.43\text{Å}$ ,  $c=5.13\text{Å}$  a brookit<sup>6</sup> esetében. A negyedik típus, az amorf  $\text{TiO}_2$  ami kristálytani szerkezettel nem rendelkezik. A teljesen tiszta amorf  $\text{TiO}_2$  teljesen foto-inaktív, függetlenül a fajlagos felületétől és a felületi OH csoportok sokaságától<sup>7</sup>. A fotokatalízisben a  $\text{TiO}_2$  anatáz módosulata a legelterjedtebben használt, ennek oka elsősorban az, hogy aktivitása többnyire meghaladja a rutil és a brookit aktivitását. A rutil módosulat alacsonyabb tiltott sáv szélessége miatt szélesebb hullámhossztartományban képes elnyelni a fényt<sup>8</sup>, azonban az anatáz a hatékonyabb fotokatalizátor. A különbség elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő mennyiségére és a különböző oxigénadszorpciós készségekre vezethető vissza<sup>9</sup>, illetve az anatáz kis mértékben magasabb Fermi szintje is szerepet játszhat<sup>10</sup>. A rutil a legstabilabb módosulat, hevítve mind az anatáz, mind a brookit rutillá alakul át. A brookitról szóló kísérleti munkák száma messze elmarad a másik két módosulattól<sup>11</sup>. A módosulatok aránya jelentősen befolyásolja a titán-dioxid fotokatalitikus tulajdonságait. Bakardjieva és munkatársai<sup>12</sup> nanoméretű, különböző arányban anatázt és rutilt tartalmazó  $\text{TiO}_2$ -ot állítottak elő.  $\text{TiOSO}_4$  használtak prekursoraként, a két módosulat arányát pedig az izzítás hőmérsékletének változtatásával szabályozták, majd a fotokatalitikus tesztreakciók során 4-klór-fenolt bontottak. A részecskeméret az izzítási hőmérséklet emelésével mindkét módosulat esetében nőtt, ezzel párhuzamosan a minták változó aktivitást mutattak. Maximális aktivitást a 825 °C-on kezelt minta mutatta, majd csökkent az aktivitás. A részecskeméret növekedésével az anatáz aktivitása csökkent, majd 600 °C felett a rutil megjelenésével jelentős aktivitás emelkedést tapasztaltak. A további kalcinálási hőmérséklet emelés során az anatáz fázis teljesen átalakult rutillá, melynek ezalatt tovább nőtt a részecskemérete. Magas hőmérsékleten, 1000 °C-on a teljes fázisátalakulás lejátszódása után, jelentősen lecsökkent a fotokatalitikus aktivitás.

Mivel a tiltott sáv 3 eV körüli érték (rutil:  $\sim 3,0$  eV, anatáz:  $\sim 3,2-3,3$  eV, brookit:  $\sim 3,3$  eV)<sup>3</sup>, a természetes  $\text{TiO}_2$  csak az elektromágneses spektrum UV régiójában mutat fotoaktivitást, ezért önmagában hatástalan az aktív napelemekben. Azonban ismert technikailag és gazdaságilag is életképes közvetett felhasználása festékkérékenyített napelemekben<sup>13</sup>, ahol a kemisorbeált fotoaktív festék számára elektronszállító közeg szerepét tölti be. A félvezető oxidokhoz hasonlóan a titán-dioxid különböző gázok detektálására is képes gázszensorokban alkalmazva, úgy mint  $\text{CO}$ <sup>14</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>15</sup>,  $\text{H}_2$ <sup>16</sup>,  $\text{NH}_3$ <sup>17</sup>, sőt több kutatás is beszámol fényelektromos cellaként<sup>18</sup> történő alkalmazásáról. Ígéretesek az öntisztító festékek és üvegek kifejlesztésével foglalkozó törekvések is, melyek működési elve szintén a fotokatalízisen alapul. A reakció során képződő reaktív gyökök baktériumölő hatással is rendelkeznek, ezért önsterilizáló felületek is előállíthatók titán-dioxid felhasználásával<sup>19</sup>. Másik orvosi alkalmazása, mely nem a fotokatalízisen alapul, az emberi implantátumok beépítéséhez köthető. Az eljárás során titánötvözetet használnak, melyet titán-dioxiddal vonnak be, ami véd a korrózió ellen, és elősegíti a titán és a szövetek közötti kapcsolat kialakítását.

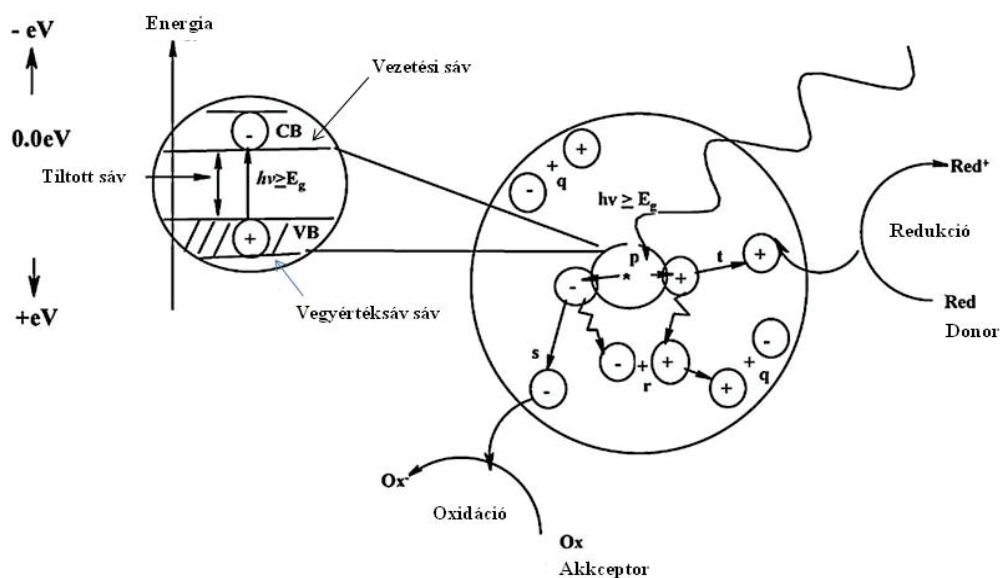
A  $\text{TiO}_2$  kémiai tulajdonsága a részecskemérettel, a részecske alakkal, és a kristályosság mértékével, tehát a rendszer morfológiájával erősen befolyásolható. Előállítására a már ismert kristálytani módosulatok mellett sokféle módszer ismeretes, melyek során kiindulhatunk szervetlen<sup>20</sup>, ill. szerves<sup>21</sup> titán-vegyületekből is. Igen elterjedt a szol-gél módszer, amely a kiindulási vegyület kémiai tulajdonságaitól és az előállítás körülményeitől függően lehetővé teszi az összetétel és a mikroszerkezet szabályozott változtatását. A módszer tipikus hátránya, hogy az előállított termék többnyire amorf szerkezetű és további hőmérsékletkezelés szükséges ahhoz, hogy nagyfokú kristályosodást idézzünk elő bennük.

### 3.2. A titán-dioxid fotokémiája

A napenergia képezi az alapját csaknem valamennyi természeti folyamatnak, beleértve az emberi életet is. Bőséges, tiszta, állandó mennyiségben hozzáférhető és mindenütt rendelkezésre álló energiát biztosít most és hosszú távon is, gyakorlati hasznosításainak kutatása az utóbbi évtizedek egyik legfontosabb fejlesztési prioritása. Az elektromos energia direkt (fotovoltaikus) és indirekt (napfényalapú hőerőművek) előállítását célzó kutatások mellett az egyik legintenzívebben vizsgált napenergia

alkalmazási terület a heterogén fotokatalízis. 1972-ben Fujishima és Honda megalkották az első külső feszültség alkalmazása nélküli, vízbontásra használt fotoelektrokémiai cellát, ami egy rutil és egy Pt elektródból épült fel<sup>22</sup>. 3 évvel később megjelent Nozik<sup>23</sup> közleménye, mely szerint a rendszer nem működhetett kis fokú előfeszültség alkalmazása nélkül. A felhasznált rutil elektród vezetési és vegyértéksávja közötti sáv ( $E_{CB}$ ) 3,0 eV-os értéke 0,2 eV-al kisebb, mint a Pt elektródon történő hidrogén redukciójához szükséges redoxipotenciál  $E(H^+/H_2)$  értéke. Végül 1976-ban Wrighton<sup>24</sup> és munkatársai számoltak be egy előfeszültség alkalmazása nélkül működő  $SrTiO_3/H_2O/Pt$  fotoelektrokémiai celláról, ami ~25%-os UV foton hatékonysággal működött. Az elektródként használt 3,2 eV sáv szélességű stroncium-titanát alkalmazásával lehetővé vált a vízbontás a cellában, azáltal, hogy a platina elektródon is lejátszódott a redukció.

A félvezetők (mint a  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ) betöltött vegyértéksávval és üres vezetési sávval rendelkeznek. A fotokatalitikus folyamat során az adott félvezető megfelelő hullámhosszúságú fénnel megvilágítva egy elektron a félvezető vegyértéksájából a vezetési sávba ugrik át, miközben egy pozitív töltésű helyet, ún. lyukat hagy maga után (2. ábra). A gerjesztés feltétele, hogy a besugárzó fény energiája egyenlő vagy magasabb legyen a félvezető vegyérték- és vezetési sáv energiaszintjeinek különbségénél. Az így képződött katalizátorfelületen a jelen lévő elektrondonorok vagy akceptorok, melyek képesek leadni, illetve felvenni az elektront úgy, hogy ezáltal a lyuk és az elektron rekombinálódhassanak, kémiai átalakulások sorozatát indíthatják el (2. ábra).



2. ábra Fotonindukált fotokatalitikus folyamat sematikus ábrája<sup>25</sup>

Bármely fotokatalizátor működésének két alapvető feltétele van:

- I. feleljen meg a katalizátorokkal szemben támasztott általános elvárásnak, azaz legyen stabilis, és a reakció végén változatlan formában nyerjük vissza, továbbá
- II. a saját üzemeltetési körülményei között előforduló fény képes legyen az elektrongerjesztést a vegyértéksávból a vezetési sávba végrehajtani.

A hétköznapi életben ma az UV és a látható fény hullámhossztartományában működő fotokatalizátorokra van szükség, így a fenti feltételeknek általában a félvezetők, speciálisan pedig a titán-dioxid felel meg leginkább. Ez az oka annak, hogy a titán-dioxid jelenleg az egyik legtöbbet vizsgált fotokatalizátor. A gerjesztés következtében fotoindukált elektron-lyuk párok jönnek létre:



A létrejött elektron-lyuk pár rekombináció során megsemmisülhet:

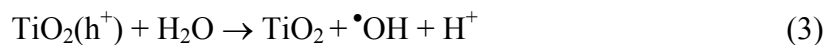


Ahhoz hogy lehetőség legyen a katalizátor felületén reakciók lejátszódására, a következő kritériumoknak kell teljesülniük:

1. A félvezető vegyértéksáv potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának pedig negatívabbnak kell lennie a redoxrendszer akceptor illetve donor potenciáljánál.
2. A töltésátmenet sebessége meg kell, hogy közelítse az elektron-lyuk pár rekombinációjának sebességét.

Ebben az esetben a lyuk és az elektron katalizátoron belüli közvetlen rekombinációja gátolt, így végbemehet a fotokatalitikus bontás. Az átalakulás akkor a leghatékonyabb, ha az elektron és a lyuk is reakcióba tud lépni a katalizátor felületén adszorbeált valamely szennyezővel. Amennyiben a két folyamat sebessége eltérő, a töltésfelhalmozódás miatt ismét megnő a rekombináció valószínűsége. Előfordulhat, hogy az elektronok a vezetési sávban  $\text{Ti}^{3+}$  centrumokat hoznak létre és így csapdázódnak. A keletkezett lyuk azonban reakcióba lépve a katalizátor felületén adszorbeálódott anyaggal

oxidálhatja azt. Így a vízmolekulák és a hidroxid ionok igen reaktív hidroxil gyökökké alakulhatnak át.



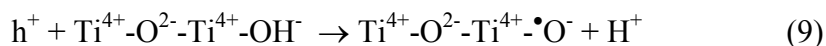
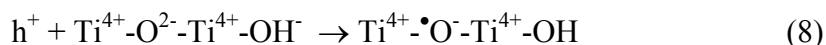
Ugyanakkor általánosan elfogadott nézet, hogy a fotogenerált elektron a felületen adszorbeálódott oxigén molekulát redukálja, szuperoxid gyökiont eredményezve:



A képződött szuperoxid gyök más gyökökké átalakulva (perhidroxil, hidroxil) vagy a felületen vagy a homogén fázisban oxidálhatják a szerves molekulákat, illetve azok a lyukon közvetlenül is oxidálódhatnak, melyek eredményeként a szerves anyag, köztitermékeken keresztül szén-dioxiddá és vízzé alakul. Ezen kívül a felületen adszorbeálódott szerves molekulák redoxisajátságuktól függően közvetlenül is reakcióba léphetnek, mind az elektronnal, mind a lyukkal.



A gerjesztés során képződő lyukak<sup>26</sup> csapdázódhatnak a kristályrács felületén elhelyezkedő (8. egyenlet), illetve a felülethez közeleső oxigén atomokon vagy a felületi hidroxil csoportokban (9. egyenlet):



A fotokatalitikus reakció során különböző folyamatok játszódnak le a  $\text{TiO}_2$  felületén. A célfolyamat a fotoindukció során létrejövő lyuk és egy redukálandó csoport (donor) között illetve a gerjesztett elektron és az oxidálandó csoport (akceptor) között végbemenő reakció. Természetesen a fenti kezdeti lépéseket számos további kíséri a teljes fotokatalitikus bomlás lejátszódásáig.

A titán-dioxidra jellemző, hogy a részecskék szerkezeti hibahelyekkel rendelkeznek mind a felületi mind a tömbi fázisban<sup>27</sup>. A tömbi fázis hibahelyeinek is fontos szerepe van, de a felületi tudományok és katalízis területén a felületi hibahelyek jelentősége, megléte

sokkal fontosabb. Az is köztudott, hogy ezek a hibahelyek alapvető szerepet játszanak az oxid felületéhez kapcsolódó molekulák kölcsönhatásában, mivel ezek a hibahelyek az aktív helyei a molekulák felületen történő adszorpciójának és disszociációjának<sup>28</sup>. A  $\text{TiO}_2$  felületén ezek a hibahelyek, amik főként  $\text{Ti}^{3+}$  (oxigén hibahelyek) formájában vannak jelen, kulcsfontosságúak a titán-dioxid fotokatalitikus folyamataiban<sup>29</sup>.

A  $\text{TiO}_2$  dotálása és fémekkel történő adalékolása mellett ismeretes a különböző titán-dioxid alapú kompozit anyagok kifejlesztése. Egyik típusuk, a  $\text{TiO}_2$ -agyagásvány nanokompozitok, mint hatékony fotokatalizátorok, előállíthatóak alap vagy dotált  $\text{TiO}_2$ -ból és különböző rétegszilikátokból kiindulva<sup>30,31,32</sup>. A nagy fajlagos felületű rétegszilikátok kiváló adszorpciós képességekkel rendelkeznek<sup>33</sup>. Hasonlóan aktív M/SWNT (több falú/egy falú szénnanocső) alapú katalizátorok preparálhatók  $\text{TiO}_2$  vagy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozó felhasználásával<sup>34,35</sup>. A különböző módon kezelt és adalékolt titanát nanoszálak és nanocsövek is mutatnak fotokatalitikus aktivitást<sup>36</sup>, de adott típusú zeolitok is mutathatnak fotoaktivitást, ha Ti atomokat építünk a rácsba<sup>37</sup>.

A szilárd testek esetében csak akkor jöhet létre vezetés, ha a vegyértéksáv nincs teljesen betöltve. A saját félvezetők tiltott sávja sokkal keskenyebb, és így könnyen tudjuk azokat hevítéssel vagy fény hatására gerjeszteni. Az n-típusú félvezetéshez, elérhető kisebb vegyértékű oxidációs állapotra van szükség ( $\text{Ti}^{4+}$  és  $\text{Ti}^{3+}$  kationok), ezáltal a  $\text{TiO}_2$  megfelel a fenti feltételnek, ami egy n-típusú nem sztöchiometria szerkezetű félvezető<sup>1</sup>.

A dolgozatban számos alkalommal szóba kerül a  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége ezért ennek pontosítására térjünk ki. A félvezetők a szilárdtestek azon csoportjába tartoznak, ahol a legfelső betöltött sáv (a vegyérték sáv) és a következő lehetséges energiasáv (a vezetési sáv) közötti energiatartományt a tiltott sáv ( $E_g$ ) választja el. Szabad elektronokat szigetelőkben és félvezetőkben is kelthetünk, ha a kötött, vegyértéksávbeli elektront a tiltott sáv szélességénél nagyobb energiával a vezetési sávba gerjesztjük. Az elektron gerjesztésével viszont egy üres nívó marad a vegyértéksávban. Ezt betöltheti egy másik elektron, de akkor annak a helye marad üres. Az üres hely *–lyuk–* úgy viselkedik, mint egy pozitív töltésű szabad részecske, és az elektronnal együtt hozzájárul az elektromos vezetéshez. Ehhez kapcsolódóan szükséges lehet a Fermi-szint definiálása, ami az az energiaérték, ahol az elektronnal és lyukkal való betöltöttség valószínűsége megegyezik. Félvezetők esetében a vezetési sáv és a vegyértéksáv közé esik, n-típusú félvezetők esetében, mint a  $\text{TiO}_2$ , pedig a tiltott sáv felső felében helyezkedik el. A félvezető fizikában egy félvezető tiltott sáv szélessége két típusú lehet direkt vagy indirekt. A tiltott

sáv indirekt módon azt jelenti, hogy a vezetési sáv maximuma és a vegyérték sáv minimuma nem esik egybe. A vegyértéksávban lévő lyuk feltöltésére vezetési sávból átlépő elektron meg kell, hogy változtassa az impulzusát, amit nem tehet meg egyszerűen, csak egy energiát hordozó, de impulzust nem hordozó foton kibocsátásával.

### 3.3. A nitrogén dotálás szerepe

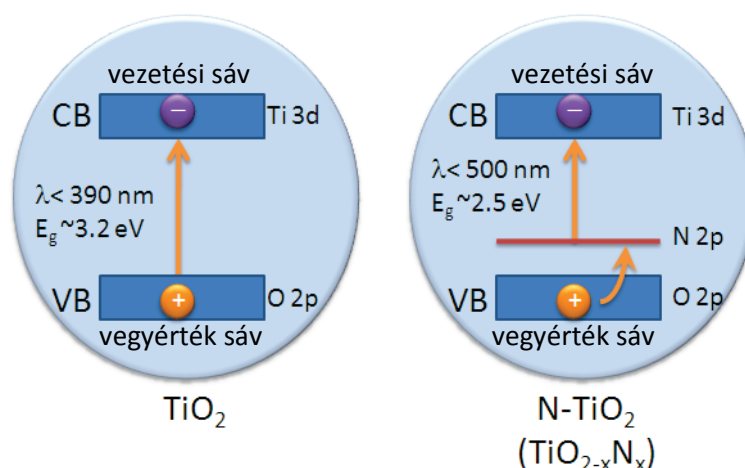
A heterogén katalízissel ellentétben, ahol a  $\text{TiO}_2$  katalitikus hatékonysága észrevehetően változtatható különböző vegyértékű kationok beépítésével, a fotokatalízisben az anionos dotálást találták hatékonynak, amivel csökkenthető a  $\text{TiO}_2$  tiltott sávja, ezáltal alkalmassá téve a látható fényben lejátszódó fotokatalízisre<sup>128,129,130,136,137,138,139,140</sup>.

A tiszta  $\text{TiO}_2$  tiltott sávja 3,0-3,2 eV, ezért UV fény szükséges a besugárzáshoz. A Föld felszínét elérő napfény csupán mintegy 3-4 %-a UV fény (44 % a látható és 52 % az infravörös tartományba esik), ezáltal hasznosítható a fotoreakció számára. Ez nagyon kis érték, ezáltal a bevilágítás hatásfoka is alacsony marad, így kézenfekvőnek tűnik, hogy a felhasznált fény tartományát valamilyen módszerrel megnöveljük. Számos kísérletet tettek arra, hogy olyan  $\text{TiO}_2$ -ot állítsanak elő, ahol ez a tartomány nagyobb<sup>38,39,40</sup>. Első megközelítés alapján néhány tömegszázalék platina(IV)-klorid beépítése a  $\text{TiO}_2$  tömbi vagy felületi fázisába látható fényben aktív fotokatalizátorhoz vezet<sup>41,42,43</sup>. A második megközelítésben anionokkal dotálható a  $\text{TiO}_2$  úgy, mint nitrogén<sup>44,45,46,47,48,49,128,129,130,136,138,139</sup> szén<sup>50,51,52</sup>, kén<sup>53,54,55</sup>, foszfor<sup>56</sup>, halogének<sup>57,131</sup> illetve bór<sup>58</sup>. A látható fény fokozott elnyelése céljából két féle adalék felhasználásával, ún. együttes dotálást<sup>59</sup> végeznek, amikor a nitrogén mellé egy másik fém (pl.:  $\text{Ta}$ <sup>60</sup> vagy  $\text{Ce}$ <sup>61</sup>) vagy aniont (pl.:  $\text{S}$ <sup>62,74</sup>,  $\text{F}$ <sup>63</sup>) építenek be a titán-dioxidba ( $\text{X-N-TiO}_2$ ). A nitrogénnel dotálás az említett anionok közül messze a legalaposabban tanulmányozott és eddig a legígéretesebb. A  $\text{TiO}_2$  anionos dotálásának irodalma robbanásszerűen megnőtt, mióta 2001-ben Asahi és munkatársai először számoltak be látható fényben aktív, nagy fajlagos felületű, nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$ -ról egy Science közleményben<sup>138</sup>.  $\text{N}_2/\text{Ar}$  és  $\text{NH}_3/\text{Ar}$  gázelegy átvezetésével 550 °C-on  $\text{TiO}_2$  egykristály és pormintát kezeltek, amin az acetaldehid gőz fotoindukált bomlását vizsgálták. UV besugárzás során nem kaptak

aktivitásbeli különbséget, míg a látható fényű kísérletek esetében többszöröse volt a dotált minta fotoaktivitása. Elméleti számításokkal alátámasztva a méréseik alapján 0,25 atom %-ban határozzák meg az optimális nitrogén koncentrációt, azaz  $\text{TiO}_{1.9925}\text{N}_{0.0075}$  összegképlet alakjában. A beépült nitrogén pontos állapotának meghatározása fontos feladat, amit összhangban a Saha és munkatársai által leírtakkal<sup>64</sup>, két állapothoz rendelhetünk. A témában végzett XPS vizsgálatokban a ~396 eV-nál megjelenő XPS csúcs a dotált oxidban ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  szerkezeti képletű) az atomos  $\beta\text{-N}$  jelenlétéhez rendelhető, ez az ún. „nitrid csúcs”<sup>65</sup>, ahol a N a  $\text{TiO}_2$  rácsban lévő oxigénhez kapcsolódik. A ~400 és ~402 eV-nál jelentkező csúcsok értelmezésében kezdetben megoszlott az irodalom véleménye, ezáltal a molekulárisan kemisorbeált  $\gamma\text{-N}_2$ <sup>138</sup>, a rácsközi  $\text{NH}_x$  csoport<sup>129</sup>, és a  $\text{TiO}_2$  rácson belüli NO helyek jelenlétéhez rendelték<sup>66</sup> őket. Jelenleg az általánosan elfogadottak szerint a dotált anyag helye alapján különböztetik meg a két tartományt, így a ~396 eV-hoz tartozót a szubsztitúciós N míg a ~400 eV-nál megjelenő sávot a rácsközi (intersticiális) N jelenlétéhez rendelik<sup>67</sup>. Asahi és munkatársai porminták esetében a 396 eV-nál megjelenő XPS csúccsal magyarázzák a katalizátor fotoaktivitását, ami a csúcs intenzitás növekedésével párhuzamosan nő. Ez az eredmény ellentétben van a Yates<sup>129</sup> által közöltekkel, szerinte nem szükséges a  $\text{TiO}_2$  rácsban lévő  $\text{O}^{2-}$  ionokhoz kapcsolódó nitrid ionok jelenléte a látható fényű fotokatalízishez, mivel azok képződhetnek az XPS mérés előtt, a felület Ar bombázásos tisztítása során is. Ettől függetlenül ez a munka áttörésnek számít a látható fényű fotokatalízis területén. Fontos megjegyezni azonban, hogy magát a jelenséget Sato és munkatársai írták le egy rövid közleményben több mint egy évtizeddel korábban.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  szennyezés hatására a  $\text{TiO}_2$  elnyelési maximuma eltolódott a látható tartomány irányába<sup>136</sup>. Különböző hőmérsékleten kezelték a titán hidroxidot, ezáltal a szennyezőként jelenlevő ammónium só hatására, leírásuk szerint egyfajta  $\text{NO}_x$  dotálás ment végbe, elérve ezáltal az elnyelési hullámhossz növekedését. Az így előállított katalizátor fotoaktivitását egy zárt rendszerű cirkulációs reaktorban tesztelték, szénmonoxid+oxigén illetve etilén+oxigén reakciójában. A reaktáns oxigént  $^{18}\text{O}_2$  izotóppal keverték adott arányban és tömegspektrométerrel követték a bomlást, igazolva a nitrogén  $\text{TiO}_2$ -ra gyakorolt pozitív hatását. A 400 °C-on kezelt minták esetében 450 nm-en határozták meg az abszorpciós sáv maximumát, ami kb. 2,8 eV-nak felel meg. (Az 500 °C-on izzított minta már inaktív volt, de nem adtak magyarázatot a lehetséges okokra). Erre a munkára azonban nem figyelt fel kellően a tudomány és közel 15 évre a feledés homályába merült. Az elmúlt évtizedben számos különböző módszert írtak le a nitrogén beépítésének

lehetőségéről, a száraz eljárásoktól (porlasztásos technikák<sup>129</sup>, ion beültetés<sup>68</sup>, titán-nitrid részleges oxidációja<sup>69</sup>, bombázásos technikák<sup>70,138</sup>) a nedves preparációkig (szol-gél szintézis<sup>71,72</sup>).

A N beépítés előnye a többi előzőekben említett ionnal szemben, az hogy a nitrogén atom mérete közel esik az oxigénéhez, illetve kis ionizációs energia, metastabil központi képződés és stabilitás jellemzi a beépülését. A N p pályája átfedésbe kerül az O 2p pályájával, ami hozzájárul a sáv szélesség csökkenéséhez. Habár a kénnel dotáláskor hasonló a tiltott sáv csökkenés mértéke, mégis nehezebb a  $\text{TiO}_2$  rácsba beépíteni a nagyobb ion átmérő miatt, így magasabb energia befektetés szükséges, mint a N esetében. (Számítások alapján egy nyolc  $\text{TiO}_2$ -ből álló egységnyi cella esetében a S beépítéséhez 4,1 eV, míg az utóbbihoz csupán 1,6 eV energia befektetése szükséges<sup>138</sup>.) A beépítés során megváltozik a  $\text{TiO}_2$  elektron- és felületi-szerkezete, ahol az előző az alkalmazott fény tartományát és a töltéshordozók reoxidációs erősségét határozza meg, míg az utóbbi a töltéshordozók felületen történő transzportjáért felelős. A nitrogén dotálás fizikai hátterére és mechanizmusára Nakamura és munkatársai kíséreltek meg magyarázatot adni<sup>73</sup>,  $\text{TiO}_2$  vékonyfilmek IPCE értékeinek meghatározása alapján. Száraz és nedves módszerekkel előállított N dotált minták UV és látható fényű besugárzásakor az elektrolit oldathoz történő különböző redukáló ágensek ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , metanol, hidrokinon ( $\text{H}_2\text{Q}$ )) hozzáadásával követték a víz oxidációját. Az UV besugárzás alatt mind az öt anyag oxidálódott (IPCE növekedés), míg látható fényben csak a  $\text{I}^-$  és a  $\text{H}_2\text{Q}$ .



**3. ábra:** A N dotálás hatásának magyarázata a  $\text{TiO}_2$  esetében. VB vegyértéksáv, CB vezetési sáv,  $\ominus$ : lyuk,  $\oplus$ :elektron

Az oxidációs képesség különbségének magyarázata egy köztes (N 2p) sáv kialakulása, ami kismértékben az O 2p vegyértéksávja fölött alakul ki, a sávok feltételezett elhelyezkedése és sematikus ábrázolása a 3. ábrán látható. Látható fény besugárzása esetén, a közbenső sávon történik az elektron-lyuk párképzés, míg UV bevilágításkor az O 2p vegyértéksávjában. Az UV és a VIS besugárzás alatt mért IPCE különbségeket a „lyukak” aktivitás különbségének tulajdonítják. Mivel az UV fénynél sokkal nagyobb a kapott IPCE, ezért a foton által létrehozott lyukak többsége az O 2p vegyértéksávjában képződik a N dotált TiO<sub>2</sub> esetében, amik „megszökhetnek” és átugorhatnak az N 2p sávba vagy a felszínre elérve közvetlenül reagálhatnak.

Széles körben ismert, hogy a fém-oxidokban más elemekkel való dotálásakor egy köztes állapotú közös elektronsáv jön létre<sup>28</sup>. Ezeken a sávokon megtörténhet a foton generált lyukak csapdázódása, ami az oxidációs képesség csökkenését okozza. Ezen túlmenően, a dotálás miatt csökkenhet a TiO<sub>2</sub> rács stabilitása, ami a rács torzulásához és a kötések gyengüléséhez vezet. Ihara és csoportja<sup>71</sup> Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hidrolízisével előállított hordozót dotálták ammónia oldattal, és a kapott katalizátorok VIS aktivitását vizsgálták az acetone fotokatalitikus oxidációjában. A mosás nélküli minta, ahol a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> eltávolítása nem történt meg, teljes inaktivitást mutatott. A részecskeméret vizsgálatok alapján kiemelték, hogy a látható fényű aktivitás magasabb volt a polikristályos mintákon, mivel könnyebben alakulnak ki oxigén vakanciák az ilyen kristályok határfelületeiben. Leírták, hogy a N dotált TiO<sub>2</sub>-ban oxigén- mellett nitrogén- vakanciák is kialakulnak. Az elektron energiaszintek az oxigén vakanciák következtében kis mértékben a vezetési sáv alatt helyezkednek el, és ezek felelősek a látható fényre való reagálásért. Az oxigénhiányos helyekre beépült nitrogén pedig fontos szerepet játszik az reoxidációs folyamat blokkolásában.

Egy összehasonlító tanulmányban<sup>74</sup> Hernádi és Dombi különböző fémtartalmú, anion dotálású és rutil/anatáz arányú TiO<sub>2</sub>-ok fotokatalitikus aktivitása (fenol bontása) és sterilizáló képessége (E. coli) közötti kapcsolatot kereste. A látható fényben végzett vizsgálatok a N és S dotált TiO<sub>2</sub> kiemelkedő aktivitást mutatott a fenol koncentráció csökkentésében. Az Au, Ag és Fe rávitele során nem volt kiemelkedő aktivitásnövekedés, viszont az Ag esetében, már bevilágítás nélkül is jelentős volt a fertőtlenítő hatás az E. coli esetében (ami az Ag<sup>+</sup> jelenlétéhez rendelhető). ESR (elektron spin rezonancia) spektroszkópiával megerősítették, hogy amely katalizátorok aktív hidroxilgyökök képzők,

azok esetében volt jelentős hatás a bakteriális fertőtlenítésben. A viszonylag nagy részecskeméretű rutil együttes hatása volt a legkiemelkedőbb, a vizsgált minták közül a legaktívabb  $\cdot\text{OH}$  képző volt és a fotokatalitikus bontásban is meglehetősen aktívnak bizonyult.

A  $\text{TiO}_2$  N dotálásának irodalma széleskörű, de általánosan elmondható, hogy a katalizátor aktivitását legtöbbször egy modellvegyület bontásával jellemzik, ami legtöbbször valamilyen indikátor vagy azo színezék<sup>75</sup>, pl.: metilén-kék<sup>76</sup> vagy metilnarancs<sup>130</sup>, az egyszerű UV/VIS spektroszkópiás meghatározás miatt. Gyakori még a fenol<sup>75</sup> és a 2-klórfenol<sup>77</sup> modellvegyületként történő alkalmazása is. A katalitikus aktivitás vizsgálata egy reakcióban vagy bomlásban pontosabb képet ad az adott katalizátorról, ezért mi az általunk előállított alap és dotált titán-dioxidokon vizsgáltuk meg az etil-alkohol, hangyasav, és a metil-alkohol fotoindukált bomlását és követtük a reaktáns fogyása mellett a képződött termékek mennyiségét is.

Kiegészítésként megjegyzendő, hogy az Asahi által leírt N dotálási módszerrel is preparáltunk  $\text{TiO}_2$  mintát, de annak a fotoaktivitása elmaradt a munkám során előállítottakétól, ezért erre nem térek ki külön a disszertációban.

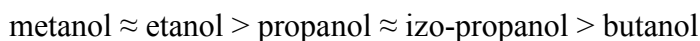
### **3.4. Fotokatalitikus bomlási reakciók $\text{TiO}_2$ hordozós katalizátorokon**

#### **3.4.1. Etil-alkohol fotoindukált bomlása**

Az elmúlt 20 évben hatalmas mennyiségű munka készült a fotokatalízis témakörében, beleértve az etanol fotolízisét<sup>78,79</sup>. A legtöbb publikált tanulmány az etanol oxidációjával vagy mint lehetséges üzemanyaggal foglalkozott, és sokkal kevesebb tűzte ki célul a hidrogén előállítását<sup>80,81</sup>.

Idriss és csoportja<sup>82</sup> az etanol folyadékfázisú bontását vizsgálták  $\text{TiO}_2$  hordozós Pt, Rh és Pd katalizátorokon, hidrogén előállítás céljából. Anatóz szerkezetű  $\text{TiO}_2$ -ot használtak a mérések során, és megjegyzik, hogy fém távollétében elhanyagolható mennyiségű volt a képződött hidrogén mennyisége. Nemesfém jelenlétében jelentősen megnőtt a keletkezett hidrogén, a platina és a palládium tartalmú katalizátorok aktivitását

kiemelkedőnek találták. A besugárzás során vizsgálták a hőmérséklet hatását a katalitikus aktivitásra, és mindhárom hordozós fémkatalizátor esetében lineáris összefüggést találtak. A szobahőmérsékleten és a 80 °C-on végzett etanol bomlása között jelentős különbséget tapasztaltak a képződő hidrogén mennyiségében (közel tízszeres), Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron. Vizsgálták a különböző alkoholok esetében a hidrogénképződés mértékét és a következő sorrendet találták:



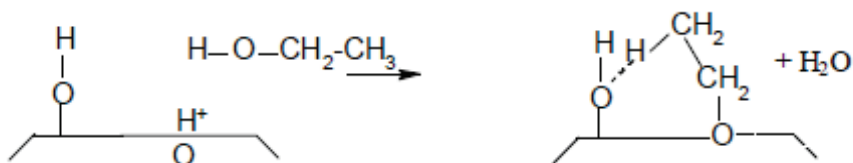
Véleményük szerint a bomlás mértéke és ezáltal a molekuláris H<sub>2</sub> mennyisége összefüggésben a van az alkoholok solvatációs képességével. Az etanol bomlásában az irányadó lépést a felületi etoxi csoportok kialakulásához rendelik és feltételezik, hogy az oxid hordozó fém határfelületen megy végbe.

Solymosi és munkatársai<sup>83</sup> alap és nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub> hordozós arany katalizátorokon vizsgálták az etanol fotoindukált gőzfázisú bomlását. Az arany hatásának vizsgálata során jelentős volt az aktivitásbeli különbség a tiszta P25 TiO<sub>2</sub>-hoz viszonyítva. Tanulmányozták a víz és az oxigén hatását Au/TiO<sub>2</sub> katalizátoron és arra a következtetésre jutottak, hogy jelenlétük negatív hatással volt a képződő acetaldehid és hidrogén mennyiségére és növelte a keletkező CO<sub>2</sub> mennyiségét a konverzió értékek jelentős megváltozása nélkül. Viszont jelentős mértékben csökkenteni tudta a képződő szén-monoxid mennyiségét. Az Au/TiO<sub>2</sub>-on végzett látható fény besugárzású mérések során a nitrogén beépítés hatása jól tükröződik az etanol konverziójában és a képződött termékek mennyiségében.

Dékány és munkatársai<sup>56</sup> foszfor adalékolt TiO<sub>2</sub> aktivitását vizsgálta az etanol fotokatalitikus oxidációjában a P/Ti arány variálásával, vízgőz távol és jelenlétében. A P dotálás hatására viaszszorult a TiO<sub>2</sub>-ban a kalcinálás hatására végbemenő, amorf oxid-anatáz és anatáz-rutil fázisátalakulás. Nagyon erős korrelációt mutatott a fajlagos felület a minta foszfor tartalmától függően. Vízgőz jelenlétében megnőtt az etanol bomlás mértéke, a dotált mintákon. Kis P/Ti arány esetében javul a fotokatalitikus aktivitás, de nagyobb mennyiség esetén a jelentős felület csökkenés és az anatáz tartalom hiány miatt a P25 TiO<sub>2</sub> aktivitását sem éri el.

Araña és munkatársai<sup>79</sup> TiO<sub>2</sub> hordozós Fe, Cu és Pd katalizátorokon vizsgálta az etil-alkohol víz elegy fotoindukált bomlását, áramló rendszerben. A keverék gőzeit világították be, majd infravörös spektroszkópiával és gázkromatográffal követték a bomlást. A termékek analízise során az alap és a Fe tartalmú TiO<sub>2</sub>-on csak az etanol

dehidrogénezése során képződő acetaldehydet detektáltak. A fenti katalizátorok a vizsgálat alatt jelentős mértékben veszítettek aktivitásukból. A hordozós titán-dioxid palládium és réz minták esetében etilén-glikolt detektáltak az acetaldehyd képződése mellett és a katalizátorok nem veszítettek aktivitásukból a besugárzás időtartalma alatt. Ahogyan korábban már szó volt róla, a  $\text{TiO}_2$  felületén lévő OH csoportok koncentrációja és eloszlása befolyásolja annak katalitikus aktivitását. A FTIR spektroszkópiás vizsgálatok során sokkal nagyobb koncentrációban találtak felületi hidroxid csoportokat a tiszta oxid felületén, mint a fémmel adalékolt minták esetében. Feltehetően a jelenlévő OH csoportok nagy száma kedvez a felületre adszorbeálódott etanolból az etoxi forma kialakulásának, ami a következő egyenlet szerint megy végbe.



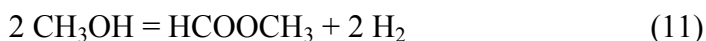
Ezekon a katalizátorokon a kialakult etoxi csoportok oxidációja azonnal végbemegy a jelenlévő gyökök által (szuperoxid, hidroxil), acetát forma képződése közben. Ezáltal az etanolból folyamatosan képződő acetát fokozatosan deaktiválja a katalizátort, ezzel magyarázva a  $\text{TiO}_2$  katalizátoron fellépő aktivitáscsökkenést. A  $\text{Pd/TiO}_2$  felületén lejátszódó folyamatokat, ebből következően az aktivitás állandóságát az alábbi módon értelmezik. A OH csoportok alacsonyabb száma miatt az etoxi csoport kialakulása megtörténik ugyan, de a felületen lévő fémek csapdázzák a besugárzás során gerjesztett elektronokat elkerülve a szuperoxid gyökion keletkezését, ami felelős az acetátképződésért.

## 3.4.2. Metil-alkohol fotokatalitikus bomlása

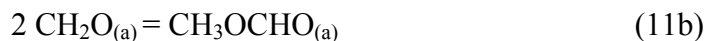
A metanol az egyik legideálisabb forrása lehet a hidrogén és más szerves vegyületek előállításának. A fotokatalitikus bontásával<sup>37,84,85,86,87,90</sup> már számos tanulmány foglalkozott ezek közül egy része reformálással<sup>88,89</sup> és fotooxidációval (lásd később), általában folyadékfázisban vizsgálta a bomlást. Főként Cu, Pt, Pd, Au és Ag-el adalékolt TiO<sub>2</sub> hordozós fotokatalizátort alkalmazva, ahol a fémek jelentősen növelték a metanol bomlásának mértékét az alkalmazott UV fényben. A látható fényben végzett vizsgálatokkal foglalkozó közlemények száma sokkal alacsonyabb<sup>90,91,92</sup>. A metanol termikus úton bomlik, a már jól ismert módon CO-ra és hidrogénre:



és bizonyos katalizátorokon metil-formiátra és hidrogénre<sup>93,94,95,96,97,98,99,130</sup>.



A metil-formiát a formamid, a dimetil-formamid, az ecetsav, a propionsav, a hidrogén-cianid és egyéb más anyagok előállításakor használt prekursor<sup>99</sup>, ezek előállítása mutatja az ipari fontosságát. A metil-formiát képződését a metanol dehidrogénezésével réz alapú katalizátorokon<sup>100</sup> írták le, ahol termikus úton 448-468 K között vizsgálták a metanol bomlását. A kinetikai vizsgálatok során különböző arányban metil-formiátot és hidrogént is adnak a rendszerhez, befolyásolva ezáltal az egyensúlyt és a konverziót, így következtetve a metil-formiát képződésének lehetséges mechanizmusára. Feltételezik, hogy a formaldehid dimerizációs reakciójában is képződik,



illetve az adszorbeált metoxi csoportokkal a reagál az adszorbeált formaldehid. Azt találták, hogy a formaldehid megjelenése, illetve megnövekedett koncentrációja a gáztérben arra utal, hogy a katalizátor dezaktiválódása megkezdődött, ezáltal a fenti folyamat lelassul. A sebesség meghatározó lépés a metanol dehidrogénezése során a metoxi csoportban az egyik C-H kötés felszakadása. Újabb kutatások igazolták, hogy szobahőmérsékleten, a metanol fotooxidációja során is képződik<sup>101,102,103,104</sup>. A metanol felhasználásával történő folyamatos metil-formiát előállítására is ismeretes már reaktor tervezet<sup>105</sup>.

Lin és munkatársai<sup>92</sup> a víz+metanol elegy folyadékfázisú fotokatalitikus bontását vizsgálták nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  hordozós platina katalizátoron. A méréseket látható besugárzás mellett végezték és vizsgálták a fémtartalom, a metanol/víz elegy arányának és pH-jának hatását a hidrogénképződésre. A metanol koncentrációjának vizsgálatakor azt találták, hogy alacsony koncentrációnál kevés a képződő hidrogén mennyisége, ezután elér egy optimumot majd nagy koncentrációknál csökkenni kezd a keletkező  $\text{H}_2$ . A magyarázat szerint a növekvő koncentráció mellett egyre több adszorbeált metanol lesz a felületen és a bomlást elősegítő  $\text{OH}^\bullet$  és  $\text{O}_2^{\bullet-}$  gyökök mennyisége lecsökken a felületen miközben más körülmények nem változnak, ezáltal visszaszorítva a bomlás mértékét. Vizsgálták a N dotálás hatását látható fényű besugárzás mellett. A Pt hozzáadása a dotált  $\text{TiO}_2$ -hoz, megnövelte a képződő hidrogén mennyiségét 0,2 % fémtartalomig ezután csökkenni kezdett az aktivitás, míg 0,7 % Pt tartalomnál közel megegyezett a fém nélküli N dotált  $\text{TiO}_2$ -ével. Ez nem túl pozitív eredmény mivel, a platinának jelentősen növelnie kellene az aktivitást, mivel oldatfázisban van ezért valószínű nem tudott megfelelően aktiválódni.

Cui és munkatársai<sup>106</sup>  $\text{TiO}_2$  és Pt/ $\text{TiO}_2$  nanofilmeken vizsgálták a metanol bomlását, áramlásos rendszerben. Vizsgálták a metanol koncentrációfüggését és maximum görbe szerinti lefutást találtak, 29 v/v% metanol esetén volt a legmagasabb a képződő hidrogén mennyisége, ezután jelentősen csökkenni kezdett a képződő hidrogén mennyisége, amit azzal indokolnak, hogy a fotoindukált reakció gyökképző folyamat, amiben a metanol egy gyök kioltó anyag, ezáltal visszaszorítja a folyamatot. Vizsgálták a bomlás mechanizmusát, ahol leírják, hogy az elektron és a lyuk nagyon rövid idő alatt rekombinálódik, ami miatt a katalizátor nem mutatkozik fotoaktívnak. A Pt rávitele az oxid film felületére megakadályozza ezt a gyors rekombinációt, azáltal, hogy képes csapdázni a  $\text{TiO}_2$  felületén ezeket az elektronokat<sup>107</sup>, ezen túl jelentősen megnövelte a bomlás mértékét. Egy másik munkájukban zeolit alapú fotokatalizátor kifejlesztését írják le. Beta típusú zeolitot felhasználva, az Al/Si arány megtartása mellett Ti atomokat ültettek a rácsba, és az így előállított  $\text{TiO}_2$ -beta katalizátoron vizsgálták a metanol gőzfázisú fotolízisét<sup>37</sup>. Az egységnyi felületi Ti atomra vonatkoztatott hidrogénképződés figyelembe vételével kiemelkedő aktivitást kaptak. Ezt azzal magyaráznak, hogy a töltés átmenet hatására  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{O}^-$  centrumok alakulnak ki, amelyek elindítják a metanol oxidációját.

Wu és csoportja<sup>108</sup> metanol oldatfázisú, fotoindukált bontása során hidrogén előállítását tűzte ki célul alacsony CO szelektivitás mellett. Az alkalmazott Au/ $\text{TiO}_2$  esetében az aktivitás fordítottan változik a részecskemérettel. A legkisebb szemcseméretű

aranyat tartalmazó mintán kapták a legnagyobb aktivitást és a legkevesebb CO-t és a tiszta P25 TiO<sub>2</sub>-on többet, mint az arannyal adalékolton. A CO/H<sub>2</sub> arány folyamatosan csökken a részecskemérettel. Az alacsony CO szintet azzal magyarázzák, hogy a metanolból képződő hangyasav tovább bomlása a kis szemcseméretű aranyrészecskék hatására a dehidrogénezési irányba tolódik el és megy végbe.

Chiarello és csoportja<sup>109</sup> Ag, Au, Ag-Au, és Pt tartalmú TiO<sub>2</sub>-on vizsgálták a metanol reformálását gőzfázisban, a metanolhoz víz aránya 2:3 volt. Fő termékként a hidrogén mellett szén-dioxid, dimetil-éter, formaldehid képződött. Azon kevés munkák egyike ahol a metil-formiát képződését is kimutatták. Alacsony CO szelektivitást értek el a fémtartalmú TiO<sub>2</sub> mintákon, míg a tiszta oxid felületeken ez az érték 15%-ot is elért, ami igen magas. Hangyasav reformálással kiegészítve kutatásaikat, tízszer annyi CO képződött a hangyasav esetében, mint a metanolnál, ezért Wu-val összhangban arra a következtetésre jutottak, hogy a metanol reformálása során képződő szén-monoxid főleg a képződő hangyasav dehidratációjában keletkezik. A platina katalizátor bizonyult a legaktívabbnak, majd ezt követte az arany és az ezüst adalékolt.

Sreethawong<sup>110</sup> szerves Ti prekursorból kiindulva állított elő mezopórusos TiO<sub>2</sub> hordozót, amit rézzel, palládiummal, és arannyal adalékolat és vizsgálta a metanol-víz elegy fotokatalitikus bontását. A fémtartalom változtatása mellett vizsgálták a katalizátorok aktivitását, abból a szempontból, hogy minél magasabb hidrogén szelektivitást érjenek el. A magasabb fémtartalom minden esetben csökkentette a képződött hidrogén mennyiségét, ami a részecskék méretével és a diszperzitással hozható összefüggésbe. Az Au esetében 2%, míg a palládiumnál 1% bizonyult a legaktívabbnak. Az optimális fémtartalom mellett a következő aktivitási sorrendet állították fel:

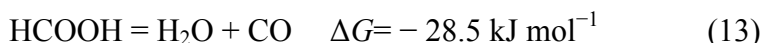
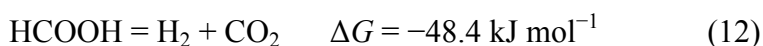


Az irodalmi előzmények jelentős része a metanol, reformálásának, oxidációjának vizsgálatát tűzte ki célul. 2011 óta foglalkoztunk ebből az aspektusból a metil-alkohollal, azóta is jelentősen megnőtt az érdeklődés a téma iránt, különösen a MF képződésével kapcsolatban. Összességében elmondható, hogy az irodalomban csak elvétve említi a metil-formiát keletkezését a metanol gőzfázisú fotoindukált bomlásában, ezekben az esetekben sem mint fő széntartalmú terméket. Ez talán annak is tulajdonítható, hogy a vizsgálatok többsége oldatfázisban történt és több esetben nem is vizsgálták csak a képződő hidrogén mennyiségét.

## 3.4.3. Hangyasav

Az üzemanyag cellák által használt szén-monoxid mentes hidrogén előállítása nagy kihívást jelent a katalízis számára. A lehetséges források előnyeivel és hátrányaival széles körben foglalkozik az irodalom. Elsődlegesen az alkoholok bontása, ezen belül az etil-alkohollal és a metanollal kapcsolatos kutatások adják az alapját ezeknek a munkáknak, de hátrányuk, hogy bomlásuk során nagy mennyiségű szén-monoxid keletkezik<sup>111</sup>. A CO mennyiségét különböző módszerekkel lehetséges csökkenteni (víz-gáz reakció), de a teljes elimináció nehezen érhető el. Meglepő módon a hangyasav, mint lehetséges hidrogénforrás csak a közelmúltban kapott figyelmet<sup>112,113</sup>.

A hangyasav bomlásakor alapvetően két sztöchiometrikus reakcióról beszélhetünk: a dehidrogénezésről (12. egyenlet) és a dehidratációról (13. egyenlet):

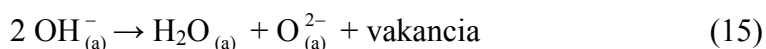


Ha a hőmérséklet elég alacsony, a második reakciólépés nem megy végbe és a bomlás az első lépés felé tolódik el, úgymint a CO<sub>2</sub> hidrogénezése, amit pl. a platinafémek jól katalizálnak. A hangyasav bomlása a felületi formiát képződésével indul el:

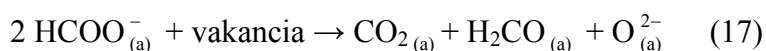
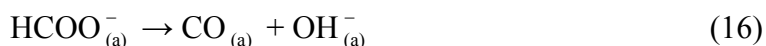


A vákuumtechnika és a felületvizsgálati módszerek fejlődésével a polikristályos minták vizsgálata mellett előtérbe került a TiO<sub>2</sub> egykristály felületen lejátszódó reakciók tanulmányozása is ebben a témában. *M. A. Henderson* munkája során HREELS, SIMS (szekunder ion tömegspektrometria) és TPD módszerekkel vizsgálta a hangyasav bomlását a TiO<sub>2</sub>(110) egykristály felületen<sup>114</sup>. A TPD mérések azt mutatták, hogy a két fő bomlástermék a CO és a H<sub>2</sub>O, amely önmagában dehidratációs folyamatra utalna, azonban ennél összetettebb mechanizmusról lehet szó, ugyanis a két termék független folyamatban keletkezett. A CO deszorpciója 400–700 K hőmérséklettartományban játszódik le, míg a víz deszorpciója 500 K-ig teljesen befejeződik. A H<sub>2</sub>O a 15. egyenlet alapján keletkezik a hangyasav disszociációja során (a rácsból származó oxigén és a hangyasav hidrogénjéből)

létrejövő szomszédos hidroxil csoportokból, miközben a felületen oxigén vakancia marad vissza.



A formiát bomlásának hőmérsékletén, azaz a 400–700 K tartományban  $\text{H}_2\text{O}$  deszorpció már alig figyelhető meg, viszont egyéb hidrogén tartalmú termékek (formaldehid, hangyasav, etin) jelennek meg a deszorbeált termékek között. Kis mennyiségben  $\text{CO}_2$  deszorpciója is kimutatható így az előbbieket figyelembevételével *Henderson* azt állapította meg, hogy a hangyasav bomlása minimum két különböző reakcióúton mehet végbe a vizsgált felületen:



A formiátionok és az oxigén-hiányhelyek kölcsönhatásából képződött formaldehid kialakulására (17. egyenlet) a katalizátor előkezelésétől függően két lehetőséget állapítottak meg. A egyik reakcióút szerint a redukált felületen a hangyasav formaldehiddé redukálódik. A másik formaldehid képződéséhez vezető út szerint, ami teljesen oxidált felületen megy végbe, és két  $-\text{a}$   $\text{HCOOH}$  disszociatív adszorpciójából keletkező - formiát bimolekuláris összekapcsolódásából áll<sup>115</sup>.

A heterogén katalízis területén végzett kutatások során már a kezdetekben megállapították, hogy a katalizátorok aktivitása lényegesen megnövelhető azáltal, hogy azokat adott nagy fajlagos felületű anyagra (hordozóra) viszik fel<sup>116</sup>. A hordozóhatás értelmezésére irányuló vizsgálatok során kimutatták, hogy az aktív fém részecske és a hordozó között kölcsönhatás lép fel. Hordozós katalizátorokkal végzett kísérletekben az elsők között tanulmányozták a  $\text{HCOOH}$  katalitikus bomlását félvezető oxidokra rávitt fém nikkell katalizátoron, kezdetben az alumínium-oxidot<sup>117,118</sup>, majd pedig az n-vezető titán-dioxidot<sup>119,120</sup> alkalmazták hordozóként. A katalitikus reakciók értelmezéséhez a fém-félvezető oxid határfelületén fellépő elektromos jelenséget vették alapul. Megállapították, hogy a félvezető oxidok kilépési munkája általában kisebb, mint a fémeké. Eszerint a hordozó vezetőképességének növelése megnöveli a fémbe átlépett elektronok számát, azáltal, hogy az elektronok áramlása a hordozóból a fém felé történik. A számos oxidon modellreakcióként vizsgált  $\text{HCOOH}$  bomlásáról megállapították, hogy a donátreakciók

csoportjába tartozik<sup>121,122</sup>, amelynek során pozitív ion adszorpciója játszódik le a sebesség meghatározó lépésben. A reakció tehát azokon a katalizátorokon megy végbe termikus körülmények között kis aktiválási energiával, amelynek a Fermi-szintje alacsony.

CO mentes hidrogén képződését már bizonyos katalizátorok használatakor igazolták, azonban csak 423 és 473 K közötti hőmérséklettartományban. Ojeda és Iglesia<sup>123</sup> kimutatták, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra és  $\text{TiO}_2$ -ra rávitt különálló arany részecskék felhasználhatók hangyasavból történő in situ hidrogén előállítására.  $\text{MoO}_3$ -ból és hordozóként többfalú szénnanocső (MWCNT) vagy amorf szén alapú hordozó (norit) felhasználásával előállított  $\text{Mo}_2\text{C}$ -on is bizonyították, hogy kitűnő és stabil katalizátora a CO mentes hidrogén előállításának<sup>124</sup>. Ross és munkatársai<sup>112</sup> leírták, hogy a Pd/C aktív katalizátora a hangyasav bomlásának és reformálásának és 95-99 %-os szelektivitással állítottak elő hidrogént már 400 K hőmérsékleten. Az Au/C katalizátort inaktívnak találták, az Au/ $\text{TiO}_2$  aktivitása kisebb volt a Pd/C-nál és csak 490 K-en érték el a teljes átalakulást, viszont ellenállt a CO inhibáló hatásának. A különböző hordozók ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZSM-5,  $\text{CeO}_2$  és norit) hatásának vizsgálatakor, tiszta CO mentes hidrogén képződése 473 K alatt Au/ $\text{TiO}_2$ -on és Au/ $\text{CeO}_2$ -n volt megfigyelhető<sup>113</sup>. Egy a közelmúltban végzett összehasonlító tanulmányban az találta Solymosi és csoportja, hogy a norit hordozós Pt fémek szintén hatásos katalizátorai a hangyasav gőzfázisú bontásának, ahol 95-100%-os szelektivitással állítottak elő hidrogént<sup>125</sup>. CO mentes hidrogén képződését csak Ir/norit katalizátoron figyeltük meg ahol 383 K-en sikerült 2% Ir/norit katalizátoron 100%-os szelektivitással hidrogént előállítani a hangyasav termikus bontásában.

Falconer és munkatársai<sup>126,127</sup> vizsgálták a víz hatását a hangyasav adszorpciójában és fotokatalitikus bontásában FTIR spektroszkópiával, a bontás közben vizet adtak a rendszerhez, ami megnövelte a  $\text{CO}_2$  képződési sebességét. A tiszta  $\text{TiO}_2$  esetében 25%-al, míg a Pt/ $\text{TiO}_2$  esetében a nyolcszorosára. Vélhetően a fizisorbeált víz növeli a  $\text{HCOOH}$  fotobomlásának sebességét az erősen kemisorbeált viszont nem befolyásolja. CO képződését nem említik, mivel azt feltételezik, hogy a hangyasav dehidratációja nem játszódik le. Feltehetően a hangyasav fotolízise során a titán-dioxid felületén lévő rácsoxigénnel reagálva egy  $\text{CO}_2$  és egy  $\text{H}_2\text{O}$  molekula képződése mellett elbomlik, egy oxigénvakanciát hagyva hátra, ami az aktivitás csökkenéséhez vezet. A  $\text{TiO}_2$ -on fellépő hidrogén hiányára adhat magyarázatot az a megfigyelés, miszerint a formiát tovább bomlásakor keletkező atomos hidrogén adszorbeált formában a  $\text{TiO}_2$  felületén marad, és

innen két hidrogén egy rácsközi oxigénnel kapcsolódva vizet ad. Abban az esetben ha a platinán adszorbeálódik az atomos hidrogén, akkor molekuláris formában képes deszorbeálódni. Ez lehet a magyarázata a tiszta oxidon fellépő hidrogén hiánynak.

A hangyasav fotokatalitikus bontását vizsgáltuk azzal a céllal, hogy kiválasszuk a legaktívabb katalizátort és megállapítsuk azokat a kísérleti körülményeket, ahol a virtuálisan CO mentes  $H_2$  képződésének mértéke a legmagasabb.

## 4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

### 4.1. A kísérletekben használt anyagok

Kísérleteink során Degussa P25 (75% anatáz és 25% rutil) és Hombikat UV100 (100% anatáz, Sachtleben Chemie GmbH, Németország)  $\text{TiO}_2$ -ot használtunk felhordozóként és katalizátorként. Az előállított katalizátorokhoz minden esetben milli-Q desztillált vizet használtunk. A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  katalizátorokat három különböző módszerrel állítottuk elő.

Az elsőben Beranek és Kisch leírását<sup>128</sup> követve, egy 230 ml-es Schlenk csőbe titán-dioxidot (Hombikat UV100) tettünk, amit egy adapterrel csatlakoztattunk egy 100 ml-es gömblombikhoz, ami 1 g karbamidot tartalmazott és 30 percen keresztül adott hőmérsékleten (450, 573, 673, 723, 773 K) hőkezeltük. A fenti módszerrel elkészített katalizátor a későbbiekben „SK” jelöléssel szerepel.

A második esetben porlasztásos technikával, ammónia gázzal kezelve dotáltuk a  $\text{TiO}_2$ -ot. Yates módszeréhez hasonlóan<sup>129</sup>, a titán-dioxidot (Hombikat UV100) egy áramlásos rendszerben argon áramban 870 K hőmérsékletre fűtöttük fel, 7 K/perc fűtési sebességgel. Miután a minta elérte a kitűzött hőmérsékletet, az argon áramot ammóniára cseréltük 30 percre. Ezután ismét argon áramban tartottuk 1 órán keresztül 870 K-en, majd 2-3 óra alatt szobahőmérsékletre hűtöttük. Ezt a mintát a továbbiakban „SY”-al jelöljük.

A harmadik N dotált minta („SX”) előállítása Xu és munkatársai munkája alapján szol-gél módszerrel történt<sup>130</sup>. Titán(IV)-kloridot ( $\text{TiCl}_4$ , 3 moldm<sup>-3</sup>, p.  $\geq 99,0\%$ ; Fluka) használtunk prekursoroként, amit jeges vízzel hűtött milli-Q vízbe csepegtettünk. Adott mennyiségű jégcet (p.a. 99,0%; Scharlau) hozzáadása után a pH-t  $\text{NH}_4\text{OH}$  (p.a. 25%; Scharlau) oldattal 8.0-ra állítottuk. A kapott elegyet 3 napi pihentetés után centrifugáltuk, pH semlegesre mostuk és 12 óráig 353 K-en szárítottuk. Végül 723 K-en 3 órán át kalcináltuk áramló levegőben. A referencia alapot  $\text{NH}_4\text{OH}$  hozzáadása nélkül készítettük.

A nanokristályos fluoriddal dotált  $\text{TiO}_2$ -ot szol-gél módszerrel állítottuk elő Todorova és munkatársai módszerét követve<sup>131</sup>. A hordozó prekursoraként tetraetil-

ortotitanátból ( $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , p.  $\geq 99,0$  %; Alfa Aesar) kiindulva,  $\text{NH}_4\text{F}$ -al ( $\geq 98,0$  % Merck) kezelve állítottuk elő a katalizátort. 24 órás pihentetés után, centrifugáltuk és 12 órán át 363K-en szárítottuk, a későbbiekben „ST”-vel jelöljük. A referencia alapot  $\text{NH}_4\text{F}$  hozzáadása nélkül készítettük. A fluoridion beépítése a  $\text{TiO}_2$ -ba szintén befolyásolja annak hibahely szerkezetét<sup>132,133</sup>.

A nemesfémekkel adalékolt 2% M/ $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokat, alap és N-dotált  $\text{TiO}_2$ -okból kiindulva a felhasznált fém sók  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (p. Reanal),  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Alfa Aesar),  $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (Johnson-Matthey),  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$  (Ventron) és  $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (Ventron), és  $\text{AgNO}_3$  (Alfa Aesar) vizes oldatának impregnálásával állítottuk elő. A kész szuszpenziót 373 K-en szárítottuk infralámpa alatt. A fotokatalitikus méréseknél a katalizátort (70-80 mg) vizes szuszpenzióból vittük fel a belső cső külső falára, a katalizátorfilm teljes felülete  $\sim 168 \text{ cm}^2$  volt. Az IR spektroszkópiás mérésekhez a kész katalizátorból szárítás után tablettát ( $30 \times 10 \text{ mm} \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ ) készítettünk. A katalitikus és az IR mérések esetén a mintát 30 percig 573 K-en oxidáltuk  $\text{O}_2$ -el és egyes méréseknél szükség szerint (nemesfém jelenlététől függően) 573 K-en 60 percig redukáltuk  $\text{H}_2$ -el. A bomlás során felhasznált vegyületek jellemzőit a következő táblázat tartalmazza:

| Felhasznált<br>vegyület | Gyártmány | Tisztaság<br>[%] | Bevitt mennyiség<br>[%]/mmol |
|-------------------------|-----------|------------------|------------------------------|
| Hangyasav               | BDH       | 99,5             | $\sim 2,8/0,58$              |
| Etil-alkohol            | Scharlau  | 99,7             | $\sim 1,3/0,27$              |
| Metil-alkohol           | Scharlau  | 99,98            | $\sim 10,0/2,16$             |
| Nitrogén-monoxid        | Messer    | 99,8             | $\sim 1,3/0,27$              |

1. táblázat: A felhasznált reaktánsok paraméterei

A kísérletek során felhasznált gázok nagy tisztaságúak voltak, a vivőgázként használt argon 99,996 %-os (4.6), a FID (lángionizációs detektor) működéséhez szükséges hidrogén 99,999 %-os (5.0).

## 4.2. Kísérleti berendezések

### 4.2.1. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A beépült nitrogén állapotának, a beépülési forma és a százalékos N tartalom meghatározása céljából fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatokat végeztünk. Az XPS mérések egy *Kratos XSAM 800* típusú 180°-os eltérítésű kettős félgömb analízátorral szerelt készüléken történtek. Az UHV kamrában az alapnyomás  $1 \times 10^{-9}$  mbar volt, amit rotációs és iongetter szivattyúk segítségével tartottunk fent. A röntgen-fotonok forrásaként Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) anódot alkalmaztunk, monokromátor nélküli üzemmódban. A röntgenágyút 150 W teljesítményen működtettük (10 kV és 15 mA emissziós áram). A kötési energiákat a C1s kötési energiájához viszonyítottuk (285,1 eV). Az egyes oxidációs hőmérsékleteken a mintát minden alkalommal az előkezelő kamrában 40 ml/perc áramlási sebességű O<sub>2</sub>-nel kezeltük 30 percig, majd áthelyeztük az analízáló kamrába.

### 4.2.2. Röntgendiffrakciós mérések (XRD)

A nitrogénnel dotált titán-dioxid kristályos szerkezetéről röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nyertünk információt. Így követhettük nyomon, hogy a kiindulási oxid 100% anatáz szerkezete milyen mértékben változik a hőkezelés és a nitrogén dotálás hatására. A TiO<sub>2</sub> anatáz kristálmódosulata a hőmérséklet emelésével fokozatosan rutillá alakul, ami már 450-500 °C<sup>134,135</sup> közötti tartományban elkezdődhet. A por röntgen diffraktogramokat a  $2\Theta=4-80^\circ$  tartományban Rigaku Miniflex 2 készülékkel lettek felvéve Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  nm) gerjesztés alkalmazásával.

### 4.2.3. Fajlagos felület és diszperzitás meghatározás (BET)

A heterogén katalizátorok esetében fontos megkülönböztetni a teljes felületet és az aktív, kemisorpcióra képes felületet. Ennek különösen hordozós katalizátorok esetén nagy a jelentősége. A fajlagos felületet és a nemesfém százalékos hozzáférhetőségét

(diszperzitását) egy BELCAT A (BEL Japan) típusú készülékkel határoztuk meg, ami egy gázminta adagoló egységet tartalmaz, ezáltal folyamatos illetve impulzus reaktáns adagolást tesz lehetővé. A meghatározandó minta egy termoelemmel csatlakoztatott U-cső mikroreaktorban helyezkedik el, aminek a ki- és bementére egy TCD detektor van csatlakoztatva. A TC detektor válaszelőjelek lineáritását, különböző ismert mennyiségű gázimpulzusok beadásával igazoltuk (kalibráció). A katalizátorok fajlagos felületét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (78 K-en) felvett nitrogénadszorpciós izotermákból határoztuk meg. A diszperzitás értékeket a dinamikus impulzus módszerrel az adszorbeált hidrogén mennyisége alapján határozta meg a készülék. A meghatározandó minták minden esetben a katalitikus mérésnél alkalmazott előkezelésen estek át. A kapott eredményeket a 2. táblázatban gyűjtöttük össze (5.3 fejezet).

#### 4.2.4. DRS vizsgálatok

A DRS vizsgálatok során tudjuk ellenőrizni, hogy a beépült nitrogén milyen mértékű tiltott sáv csökkenést okozott az adott katalizátorban. A  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélességének meghatározásához szükséges spektrumokat egy diffúz reflexiós feltétellel szerelt *OCEAN OPTICS, Typ. USB 2000* típusú spektrométeren lettek rögzítve, standardként  $\text{BaSO}_4$ -t használva. A pontos meghatározás menetét és az előállított  $\text{TiO}_2$ -ok tiltott sáv szélességeinek megadását az 5.3.-as fejezetben részletesen ismertetem.

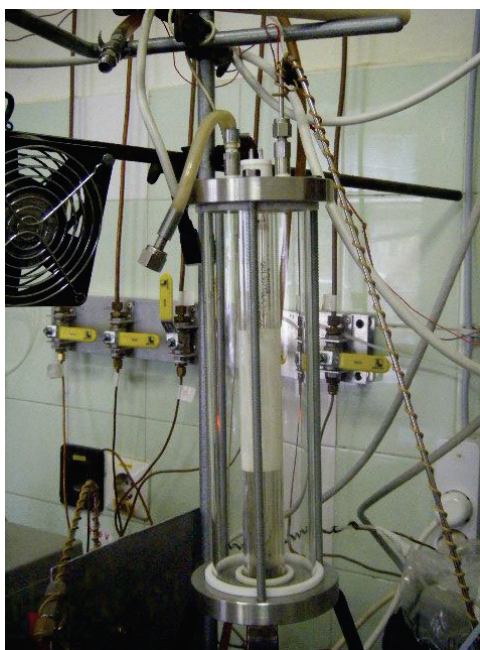
#### 4.2.5. Infravörös spektroszkópiai mérések (FTIR)

Az infravörös spektroszkópiai méréseknél egy fém kamrában elhelyezett mobil infra cellát alkalmaztunk mintatartónak. A mintát lehet fűteni és 150 K-ig hűteni is. Az infra cellában a  $6 \times 10^{-5}$  mbar háttérnyomást turbomolekuláris szivattyúval biztosítottuk. A teljes optikai út öblítését egy *Balston 75-62 FTIR Purge Gas Generator* készülék által előállított  $\text{CO}_2$ - és  $\text{H}_2\text{O}$ -mentes levegővel oldottuk meg. Az FTIR méréseket két különböző célból végeztük, egyrészt a nitrogén dotált katalizátor ellenőrzésére, a pirolízis során esetlegesen a felületen maradt szennyezések miatt. Ezen felül a tanulmányozott vegyületek adszorpciójának és felületi formáinak fotoindukált átalakulását vizsgáltuk polikristályos mintákon.

A mintákat magasnyomású higanygőz lámpával (*LPS-220, PTI*) sugároztuk be. A lámpa infravörös sugárzását egy 10 cm-es - háromszor desztillált vízzel töltött - kvarc csővel szűrtük ki, amit közvetlenül a lámpára erősítettünk. A szűrt fény közvetlenül egy nagy tisztaságú  $\text{CaF}_2$  ablakon keresztül jutott az infra cellába. A lámpa fókusz távolsága 35 cm, fényintenzitása  $300\text{mW/cm}^2$ , maximális fotonenergiája 5,4 eV volt és fényét a mintára fókuszáltuk. Besugárzás után az infracellát a normál helyére, az infrafény útjába mozgattuk. Az infravörös spektrumokat egy *BIORAD FTS 155* típusú FTIR spektroszkóppal rögzítettük,  $\pm 4\text{ cm}^{-1}$  felbontóképesség mellett. Egy spektrumot a teljes tartomány ( $4000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ) 64-szeres felvételével nyertünk. A mintákról gáz jelenlétében rögzített spektrumból mind az előkezelt mintáról felvett háttér spektrumot, mind pedig az aktuális gázspektrumot kivontuk.

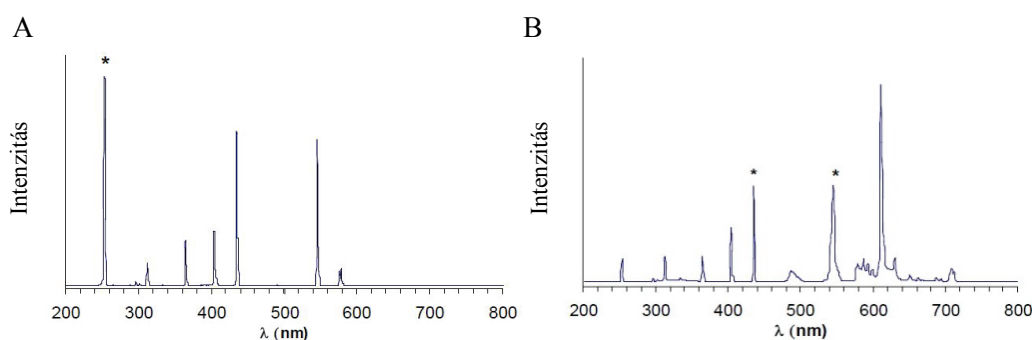
#### 4.2.6. Fotokatalitikus mérések

A fotokatalitikus méréseket egy szobahőmérsékleten termosztálható reaktorban végeztük (4. ábra), fényforrásként egy 15 W teljesítményű germicid lámpát használtunk (*GCL307T5L/CELL*), Lighttech Zrt, Hungary).



4. ábra: A fotokatalitikus reaktor

Ez a lámpa jellemzően 250-440 nm hullámhosszúságú fényt emittál, maximális intenzitása 254 nm-nél van, fényereje 108 lux. A látható fényben végzett fotokatalitikus mérésekhez egy másik típusú lámpát használtunk (*GCL307T5L/GOLD*) 400-640 nm hullámhosszúságú főtartománnyal, két maximum intenzitással, 453 és 545 nm-nél, fényereje 89,2 lux. Az általunk mért hozzávetőleges fényintenzitás a katalizátorfilmnél mérve  $3,9 \text{ mW/cm}^2$  a germicid és  $2,1 \text{ mW/cm}^2$  a VIS lámpa esetében. Az alkalmazott fényforrások spektrális eloszlása az 5. ábrán látható. A reaktor teljes térfogata  $\sim 670 \text{ cm}^3$ , ami két koncentrikus csőből, egy külső üveg és egy ebbe illeszkedő belső kvarccsőből áll.



5. ábra Az UV (A) és a látható fényű lámpa (B) spektrális eloszlása

A koncentrikus csövek hosszúsága 250 mm, a külső üveghenger külső átmérője 70 mm a belső kvarchengeré pedig 28 mm, a két henger közötti körgyűrű szélessége pedig 42 mm. A katalizátorfilm 89 mm széles. A felvitt katalizátor mennyisége jellemzően  $\sim 80 \text{ mg}$  volt, méréseink alatt törekedtünk az azonos mennyiség alkalmazására. A reaktorba a reaktánsokat egy gáz tömegáram szabályzó segítségével szaturátoron (folyadéktelítőn) keresztül jutattuk be, vivőgázként argont alkalmazva, a kívánt elegyet pedig „in situ” fotolizáltuk. A reaktánsok és az argon vivőgáz betáplálásához *AALBORG GFC17* típusú tömegáram szabályzókat használtunk. A nitrogén-monoxidot egy előtérfogatból engedték a reaktorba, amit előtte  $3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ -ig evakuáltunk és argonnal öblítettünk az oxigénszint minimalizáláshoz. A fotokatalitikus mérések során külön figyelmet fordítottunk a rendszer nitrogén tartalmának figyelésére és annak minimalizálására. A környezetből bekerülő oxigén jelenléte zavarná a bomlás irányát, ezáltal a fotokatalitikus oxidáció is részben lejátszódna, ami hibás eredményekhez vezetne. A rendszerben lévő acélcsővek csőfűtéssel voltak ellátva a kondenzáció elkerülése miatt. A rendszerben a betáplált elegyet a

fotobomlás során egy *FÜRGUT FM 1101* típusú mini membránpumpával keringtettük. A reakciótermékek analízise egy *Hewlett Packard Series II 5890* típusú gázkromatográfval történt. A keletkező termékek elválasztására PORAPAK Q és PORAPAK S töltetes kolonnát alkalmaztunk sorba kötött hővezetőképességi (TCD) és lángionizációs (FID) detektorokkal. A lángionizációs detektor az éghető anyagok analízisére volt alkalmas, míg a nem éghető vagy kevésbé ionizálható gázokat ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ , víz, hangyasav) a hővezetőképességi detektorral határoztuk meg. Az analízisek eredményeként az adott időpillanatban vett mintatérfogóban lévő komponensek anyagmennyiségét határoztuk meg. A mintavevő hurok térfogata 500  $\mu$ l és minden képződött termék mennyiségét erre a térfogatra vonatkoztattuk. A reaktor térfogat ismeretében közvetlenül vonatkoztathatóak a kapott mennyiségek a teljes rendszerre. A termikus vizsgálatok során, ahol a hőmérséklet szerepét vizsgáltuk, a betáplálás megegyező módon történt a fotokatalitikus mérésekkel. A bomlás során a hőmérsékletet a lámpatest helyén elhelyezett kályhával szabályoztuk és tartottuk az adott értéken legalább 60 percen át.

A gázkromatográf vezérlését és a kromatogramok kiértékelését az Agilent ChemStation nevű szoftverrel végeztük. A reaktánsok konverzióját a kromatogramokból nyert anyagmennyiségekből Microsoft Excel szoftver segítségével számoltuk ki, majd az OriginPro szoftver segítségével ábráztuk.

A konverziót a betáplált reaktáns fogyása alapján, illetve a hidrogén és szén mérleg alapján is számoltuk. A reaktánsok konverzióját az alábbi képlettel definiáltuk:

$$K[\%] = \frac{\sum_i x_i n_i}{x_0 + \sum_i x_i n_i} * 100$$

ahol  $x_i$  az adott termék móltörtje,  $n_i$  az  $i$ -edik termék szénatomjainak száma a reaktáns szénatom számához viszonyítva,  $x_0$  pedig az el nem reagált reaktáns móltörtje. A hidrogén mérlegből számított konverzió esetén az  $n_i$  az  $i$ -edik termék hidrogén molekuláinak száma a reaktáns hidrogén molekuláinak számához viszonyítva.

A reakciótermékek szelektivitását a következő módon számítottuk ki:

$$S_i[\%] = \frac{x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} * 100$$

Ahol a  $x_i$  az  $i$ -edik termék moláris mennyisége és  $n_i$  a szén atomok száma az adott termék molekulájában. A Yield (hozam) számolása az alábbi összefüggés alapján történt:

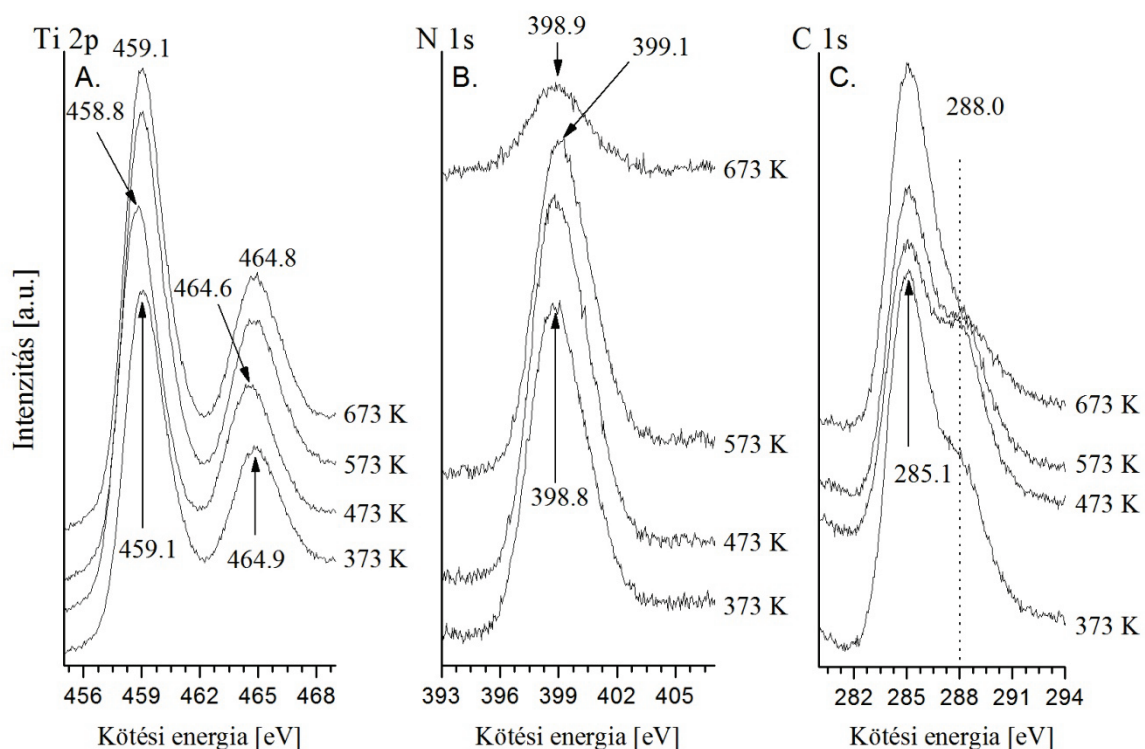
$$Y_i = \frac{S_i[\%] * K[\%]}{100}$$

Az egyes mérésekhez tartozó TOF értékeket, a teljes rendszerre vonatkozóan a diszperzitás értékek alapján, egy hozzáférhető fém atomra vonatkoztatva adtuk meg, a kiválasztott reaktáns vagy termék képződési sebességét véve alapul. A TOF, megadja az adott folyamatban az időegység alatt (általában 1 másodperc, egy katalitikusan aktív helyen) bekövetkező katalitikus átalakulások számát.

## 5. A FELHASZNÁLT KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE

### 5.1. XPS vizsgálatok

A N dotált  $\text{TiO}_2$ -kat megjelenésük óta széles körben vizsgálták XPS és XPD módszerekkel<sup>128,129,130,136,137,138,,139,140</sup>. A beépített nitrogén természete és pontos helye a  $\text{TiO}_2$  rácsban még mindig vitatott. A jelenlegi munkának nem az a célja, hogy ezt a kérdést tisztázza. Mindamellett a minta jellemzése céljából mi is végeztünk XPS méréseket. Nagyon kis eltolódást találtunk a Ti 2p és a N 1s kötési energiában a különböző hőmérsékleten nitrogénnel dotált minták (SK) XP spektrumán. Ezen eredmények jó egyezést mutatnak az előzőekben megfigyeltekkel<sup>128</sup>. A nitrogénnel adalékolt minták vákuumban történő kezelése különböző hőmérsékleten nagyon kis különbségeket eredményezett az XP spektrumokon.



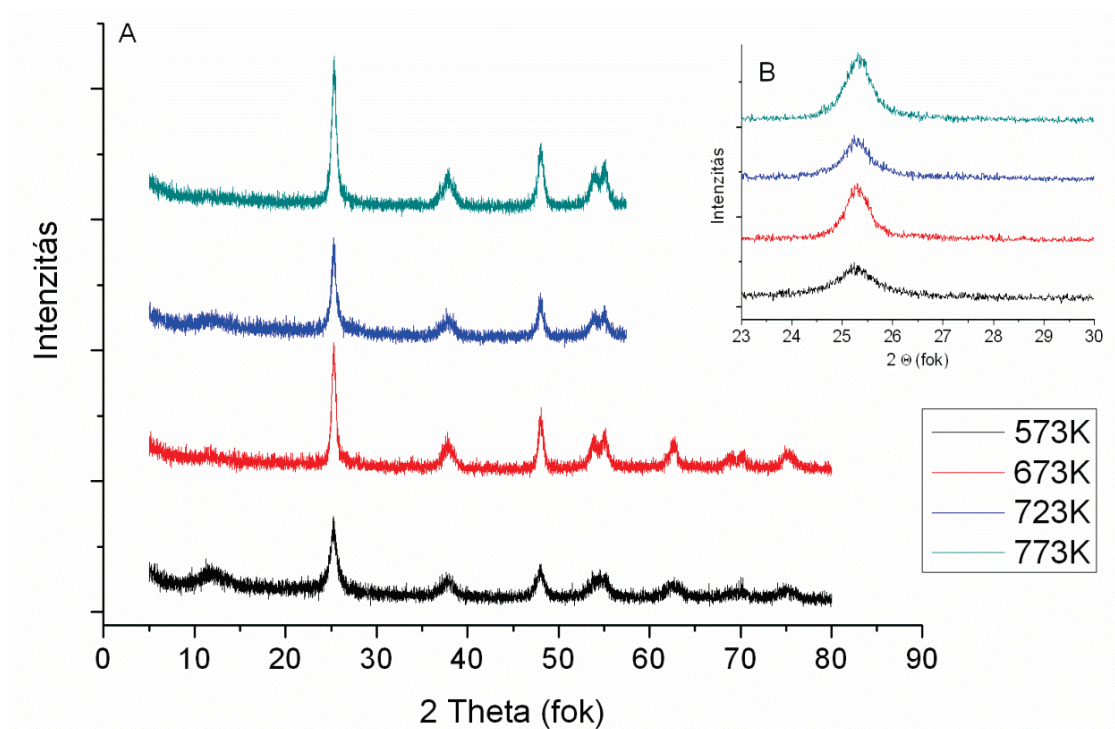
6. ábra: Az oxidáció hatásának bemutatása a 673 K-en nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) minta XP spektrumán

Ahogy azt az IR méréseknél is bemutatjuk majd az 5.4. fejezetben, jelentős mennyiségű széntartalmú szennyeződés van a katalizátor felületén, ebből kifolyólag vizsgáltuk az oxigénben történő előkezelés hatását. A különböző hőmérsékleten történő oxidáció hatását a  $\text{TiO}_2+\text{N}$  (SK, 673K) mintán a 6. ábra mutatja be. A Ti  $2p_{3/2}$  kötési energiája 373 K-en 459.1 eV volt, ami  $\sim 0,3$  eV-al az kisebb energiák felé tolódott el a hőmérséklet emelésével (6.A ábra). Mivel oxidatív környezetben volt a minta, ez meggátolta a  $\text{Ti}^{4+}$  atomok részleges redukcióját, ezért magasabb hőmérsékleten nem változott a Ti 2p kötési energiája. A szubsztitúciós beépülést alátámasztó N1s  $\sim 396$  eV-hoz tartozó csúcs nem jelent meg. A rácsközi nitrogén jelenlétét igazoló, ill. a magasabb oxidáció állapothoz tartozó  $\sim 399$  eV-nál megjelenő csúcs mindössze 0.3 eV-tal tolódott el a hőmérséklet hatására (6.B ábra) és 673 K-en a N1s csúcs intenzitása jelentősen lecsökkent. A C1s jellemző tartományában egy intenzív sáv figyelhető meg 285.1 és egy kisebb 288.0 eV-nál, alátámasztva a szén jelenlétét a felületi rétegekben (6.C ábra). Jelentős csökkenés a C1s kötési energiájában 288.0 eV-nál csak a 673 K-en, oxigén jelenlétében történő előkezelés hatására következett be. A 285.1 eV-hoz tartozó csúcs az amorf vagy grafitos, szennyezésként jelen lévő szénhez azonosítható, míg a 288.0 eV-nál megjelenő csúcs valószínűleg C=O kötéstől ered.

A Beranek és Kisch<sup>128</sup> által végzett elemanalízis eredmény alapján elmondható, hogy a nitrogén mennyisége a 773 K-en dotált minta (SK) esetében volt a legmagasabb, 11,8%, míg a felületi rétegbe beépült szén mennyisége ennél a mintánál 5,8 %.

## 5.2. XRD vizsgálatok

A kristályos anyagok rácssíkjainak távolsága a röntgensugárzás hullámhosszával összemérhető, ezért a kristályok a röntgensugarak számára diffrakciós rácsként működnek. XRD mérés során a mintát monokromatikus röntgenforrással megvilágítjuk, az egyes anyagokra egyedileg jellemző erősítő és gyengítő interferenciák révén kialakuló diffrakciós mintázatot széles szögtartományban rögzítjük, majd a kapott diffraktogrammot alkotó reflexiók alapján a minta kristályos összetevőit és azok arányát azonosítjuk.



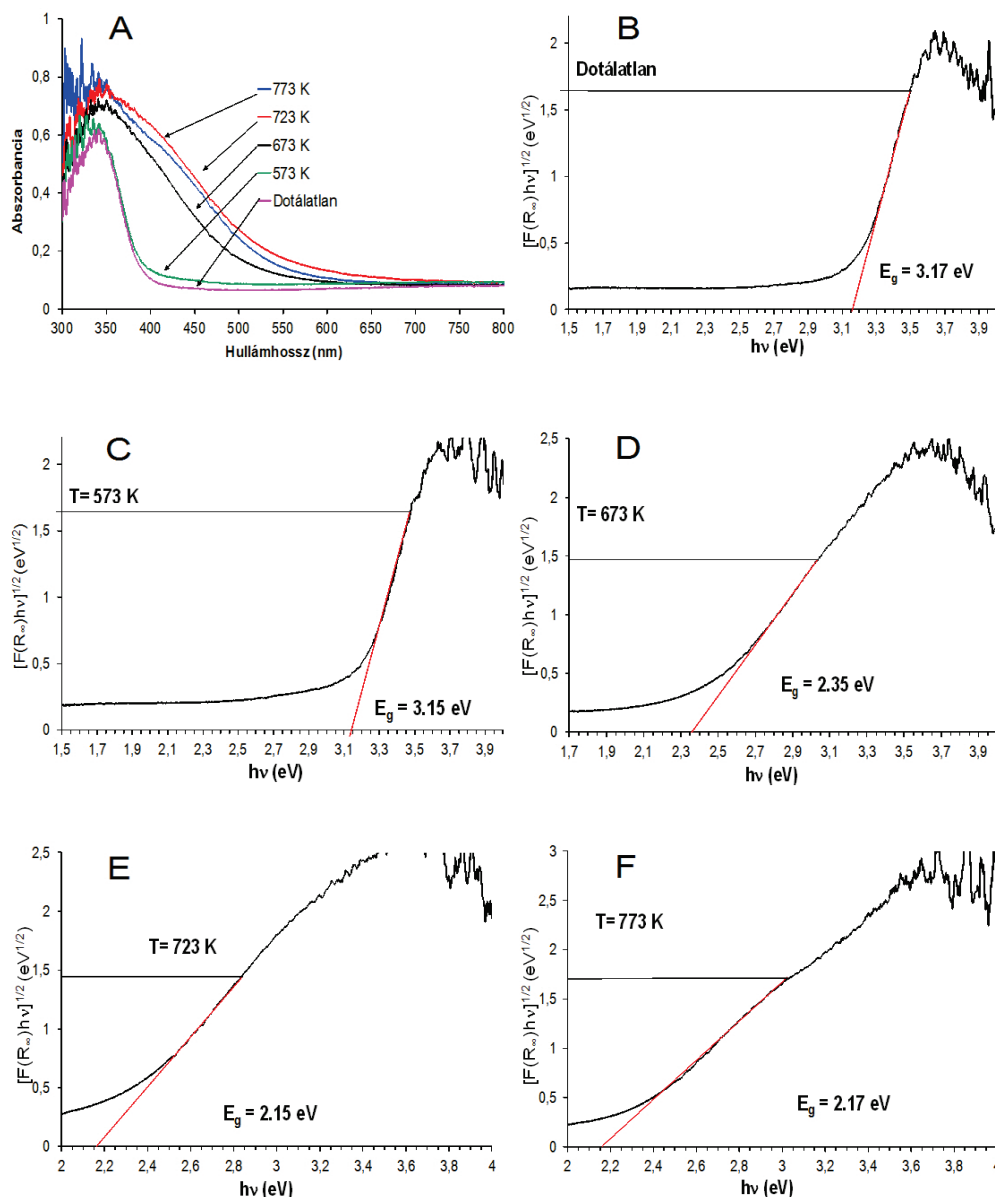
7. ábra: A különböző hőmérsékleten nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub> (SK) katalizátor röntgen diffraktogramjai

A 7.A ábrán hasonlítható össze a nitrogén dotált SK minták kristályszerkezete. A kapott röntgen diffraktogrammon jól azonosíthatók az anatázra [ $2\theta = 25,3^\circ$  (101),  $37,8^\circ$  (004),  $48,0^\circ$  (200),  $53,8^\circ$  (105),  $54,9^\circ$  (211) és a  $62,5^\circ$  (204)] jellemző reflexiók. A rutilra [ $2\theta = 27,3^\circ$  (100),  $36,1^\circ$  (101)  $41,2^\circ$  (111) és  $56,6^\circ$  (211)] jellemző reflexiók alapján nincs hozzárendelhető csúcs, így elmondható, hogy még a 773 K-es minta esetében sem

mutatható ki a rutil vagy a brookit módosulat, a minta 100% anatáz szerkezetűnek azonosítható. Az anatázra  $25,3^\circ$ -nál, míg a rutilra  $27,3^\circ$ -nál jellemző diffrakció tartomány a 7. B ábrán nagyítva látható.  $2\Theta = \sim 11,97$  értéknél látható viszonylag kismértékű reflexió, mely a hőmérséklet emelésével csökken. A 773 K-en N dotált minta esetében eme reflexió teljesen eltűnik, ami feltételezhetően valamely réteges titanát szerkezethez rendelhető.

### 5.3. BET és DRS vizsgálatok - Kubelka Munk módszer

A munkánk során előállított nitrogénnel dotált katalizátoroknál a beépülés hatékonyságát a tiltott sáv szélesség csökkenéséből következtetjük. A tiltott sáv szélesség értékek meghatározásakor  $(E_g)^{128}$ , a (18) egyenletből<sup>133</sup> indultunk ki. A 8. A ábra mutatja be az abszorbania ábrázolását a hullámhossz függvényében.



**8. ábra:** Kubelka-Munk függvény vs. hullámhossz ábrázolása a különböző hőmérsékleten kezelt TiO<sub>2</sub> (SK) mintáknál (A), és a tiltott sáv szélesség meghatározása a  $[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$  vs.  $h\nu$  ábrázolásával az alap és a különböző hőmérsékleten nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub>-on (SK), (B-F).

Feltételezve a közvetett (indirekt) tiltott sáv szélességet a  $\text{TiO}_2$  esetében  $(n=2)^{141}$ , a (18. egyenletben) lévő tag ( $E_p$ ) ami az átmenetben résztvevő fonon energiája, megközelítőleg nulla. Így az egyenlet tovább egyszerűsödik,  $\alpha = A(h\nu - E_g)^n/h\nu$ , ahol  $\alpha$  az abszorpciós koefficiens, „A” konstans, „ $h\nu$ ” a fény energiája és „n” az elektronátmenet természetétől függő konstans<sup>6</sup>.  $\alpha$  arányos  $F(R_\infty)$  –el, így a tiltott sáv szélesség értékek meghatározhatók a  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  (Kubelka Munk függvény) vs.  $h\nu$  függvény ábrázolásából, ahol a  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  függvény lineáris szakaszának 0-ba történő extrapolációja adja meg a pontos értéket ( $E_p \approx 0$ ) (8. B-F ábra).

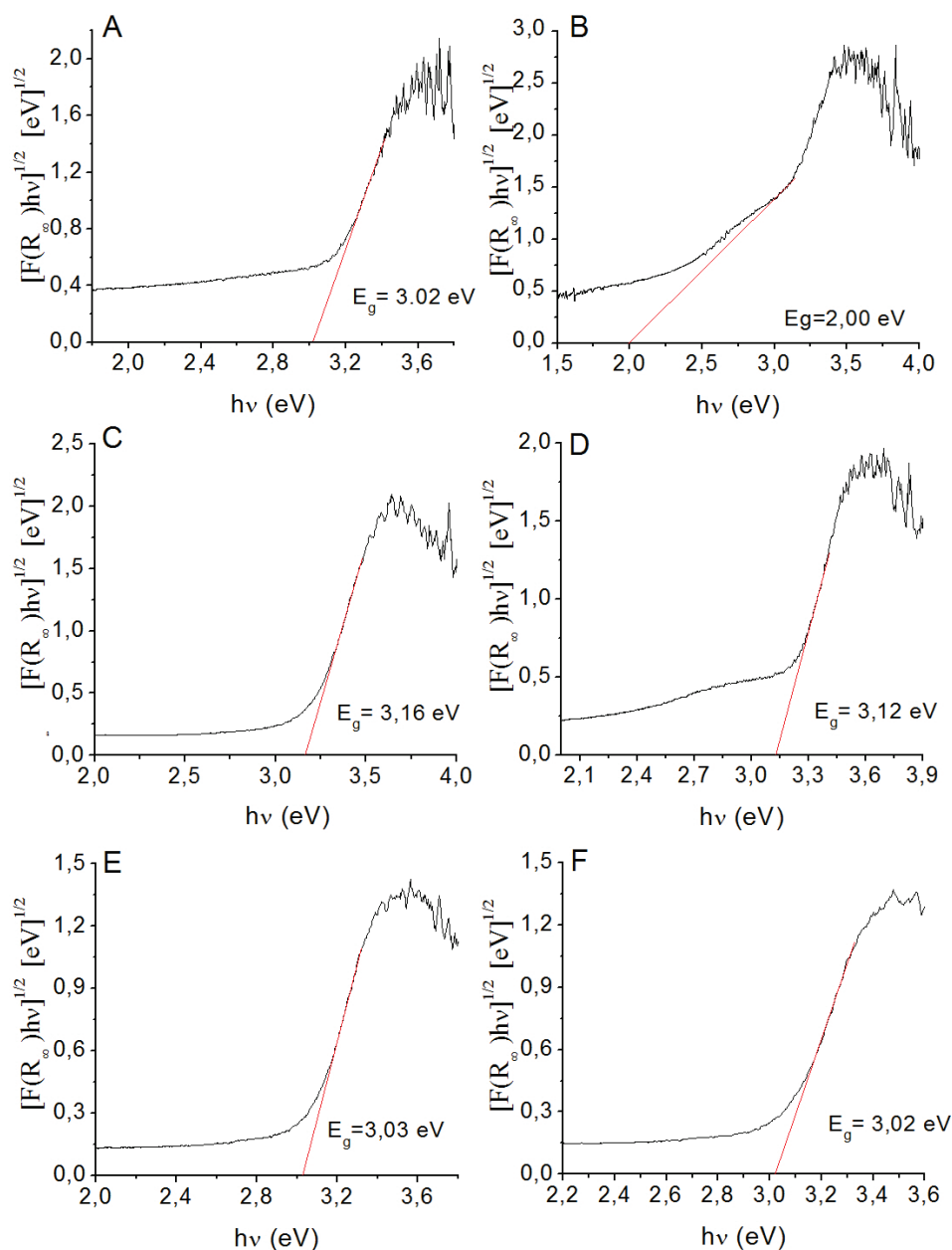
$$\alpha \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (18)$$

A katalizátorok színe a citromsárgától a narancssárgáig változott az előkezelés hőmérsékletének emelésével, ennek megfelelően az abszorpciós sáv jelentősen eltolódott a látható tartomány felé. Az alap  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége 3,17 eV, a hőmérséklet emelésével az 573 K-en nitrogénnel dotált titán-dioxid esetén már alacsonyabb 2,35 eV, míg a 723-773 K-es mintánál ~2,15 eV-ra csökken, így ezzel a dotálási módszerrel ~1 eV-os csökkenést értünk el. A kapott eredményeket a 2. táblázatban gyűjtöttük össze.

| Minta                     | A beépítés<br>hőmérséklete<br>(K) | Fajlagos<br>felület<br>(m <sup>2</sup> /g) | Tiltott<br>sáv szélesség<br>(eV) | Megjegyzés              |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| $\text{TiO}_2$            | -                                 | 300                                        | 3,17                             | Hombikat UV 100<br>(SK) |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 450                               | 260                                        | 3,04                             |                         |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 573                               | 115                                        | 3,15                             |                         |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 673                               | 96                                         | 2,35                             |                         |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 723                               | 90                                         | 2,15                             |                         |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 773                               | 81                                         | 2,17                             |                         |
| $\text{TiO}_2$            | 870                               | 54,5                                       | 3,12                             | (SY)                    |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 870                               | 53                                         | 3,16                             |                         |
| $\text{TiO}_2$            | 723                               | 265                                        | 3,00                             | (SX)                    |
| $\text{TiO}_2 + \text{N}$ | 723                               | 79                                         | 2,00                             |                         |
| $\text{TiO}_2$            | 673                               | 169                                        | 3,03                             | (ST)                    |
| $\text{TiO}_2 + \text{F}$ | 673                               | 149                                        | 3,02                             |                         |
| $\text{TiO}_2$            | -                                 | 50                                         |                                  | P25                     |

**2. táblázat:** Az alkalmazott  $\text{TiO}_2$  minták fajlagos felület és tiltott sáv szélesség adatai

Még ennél is kisebb vörös eltolódást kaptunk az ammóniával kezelt SX TiO<sub>2</sub> mintákon, az alap TiO<sub>2</sub> tiltott sáv szélessége kiinduláskor 3,0 eV volt, ami a nitrogén beépítés hatására 2,00 eV-ra csökkent (9. ábra). A porlasztásos technikával előállított TiO<sub>2</sub> (SY) esetében minimális tiltott sáv csökkenést kaptunk, amit a katalitikus mérések is igazolnak.



**9. ábra:** Tiltott sáv szélesség meghatározása az  $[F(R_\infty)hv]^{1/2}$  vs.  $h\nu$  ábrázolásával az alap SX (A), SY (C), ST (E) és a különböző hőmérsékleten N dotált TiO<sub>2</sub>-okon. SX (B), SY (D), ST (F).



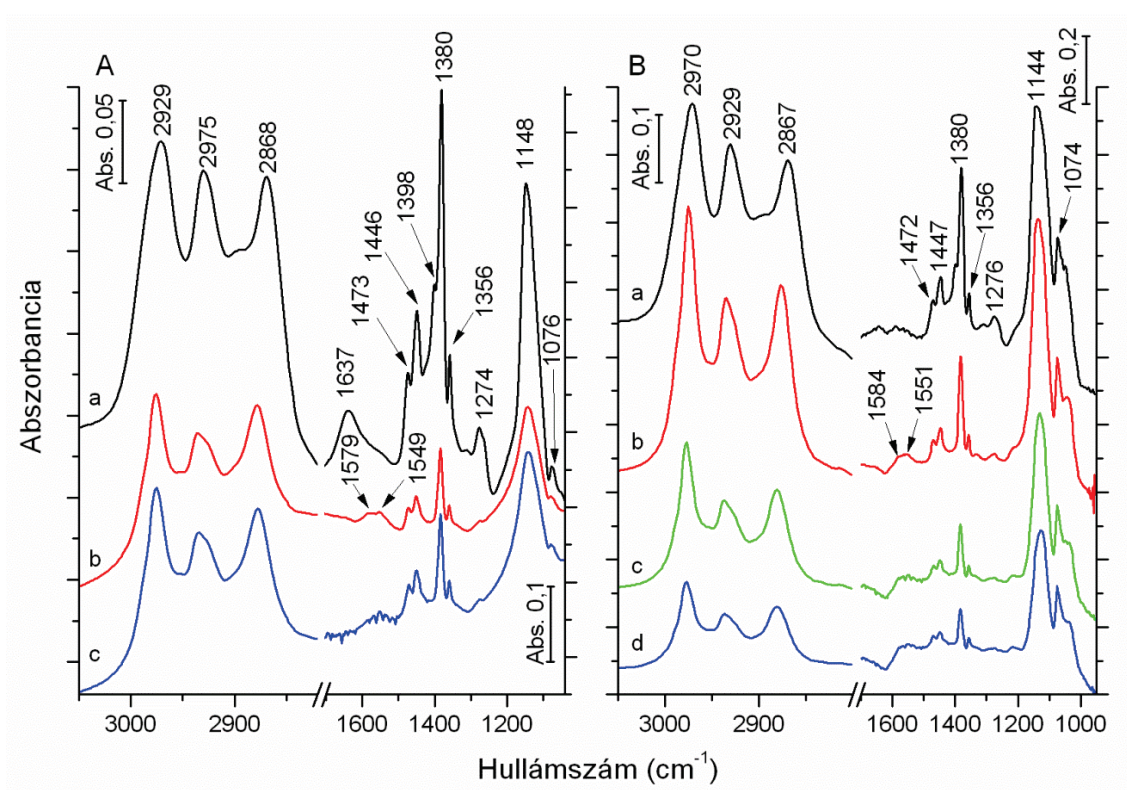
A Kisch szerinti N dotált minta FTIR vizsgálata során egyértelművé vált, hogy az előállítás során felhasznált vegyületekből a hőkezelés ellenére, különböző adszorbeált felületi csoportok maradtak a felületen, intenzív abszorpciós sávokat eredményezve az 1900-2300 és 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  tartományokban (10.A ábra). A kapott sávok helyét és intenzitását nagymértékben befolyásolta a dotálás hőmérséklete, a felvett spektrumokat minden esetben szívátás közben rögzítettük. Ahogy a (10.B ábrán) látható az alacsonyabb hőmérsékleten végzett oxidáció hatására nem tűntek el ezek a sávok, és a 2186-2199  $\text{cm}^{-1}$  tartományban megfigyelhető csúcsok intenzitása csak a 673 K-en végzett oxidáció hatására csökkent. Az intenzív abszorpciós sávok nagy valószínűséggel az izocianát, a cianid és egyéb más, a karbamid pirolízisekor keletkező vegyületcsoportokhoz rendelhetőek, képződésük és jelenlétük magyarázatát az eredeti munka írja le<sup>128</sup>. Az oxidációval párhuzamosan a minta színe fokozatosan sárgából narancsszínűvé, majd barnává vált. A  $\text{TiO}_2$  felületen adszorbeált NCO és CN csoportokra jellemző elnyelési sávok sorrendben a 2205-2210  $\text{cm}^{-1}$  és 2090-2150  $\text{cm}^{-1}$  spektrumtartományokban jelennek meg<sup>142</sup>. Mindkét felületi csoport, de különösen a cianid nagy stabilitást mutat a  $\text{TiO}_2$  felületen. Az 1618  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv valószínű az  $\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$  deformációs rezgésekhez rendelhető. Az SX, SY és ST mintákon is elvégeztük a felületi vizsgálatokat és nem jelentek meg hasonló abszorpciós sávok. Ez alapján elmondható, hogy a karbamid hőbontásakor  $\text{NH}_x$ , cianid, izocianid formák és korábbi vizsgálatok szerint  $\text{C-N=C}$  kötést tartalmazó nitrogén tartalmú csoportok<sup>143</sup> maradnak a felületen.

## 6. FOTOKÉMIAI VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 6.1. Etil-alkohollal végzett fotokatalitikus vizsgálatok

#### 6.1.1. Etanol fotolízisének követése infravörös spektroszkópiával

Az etanol kölcsönhatását  $\text{TiO}_2$  hordozón már széles körben tanulmányozták IR spektroszkópiával, és hasonlóképpen alaposan vizsgálták már a besugárzás hatását az  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2$  rendszerben<sup>144</sup>. Az etanol tiszta  $\text{TiO}_2$ -on történő adszorpciója során intenzív elnyelési sávokat kaptunk az IR spektrumon. A 11. ábrán a 2975 és 2929  $\text{cm}^{-1}$ -nél megfigyelhető csúcsok az adszorbeált etoxi csoportok aszimmetrikus, a 2868  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő pedig a szimmetrikus C-H vegyérték rezgéseirez rendelhetők. Az 1446 és 1380  $\text{cm}^{-1}$ -hez tartozó sávok az etoxi csoportok deformációs rezgéseirez tartoznak.



11. ábra: A besugárzási idő hatása (300 K) etanol gőz jelenlétében tiszta  $\text{TiO}_2$  (A), 773 K N dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) (B) katalizátoron kapott infravörös spektrumon (300K). a. 0 perc, b. 30 perc, c. 60 perc, d. 90 perc.

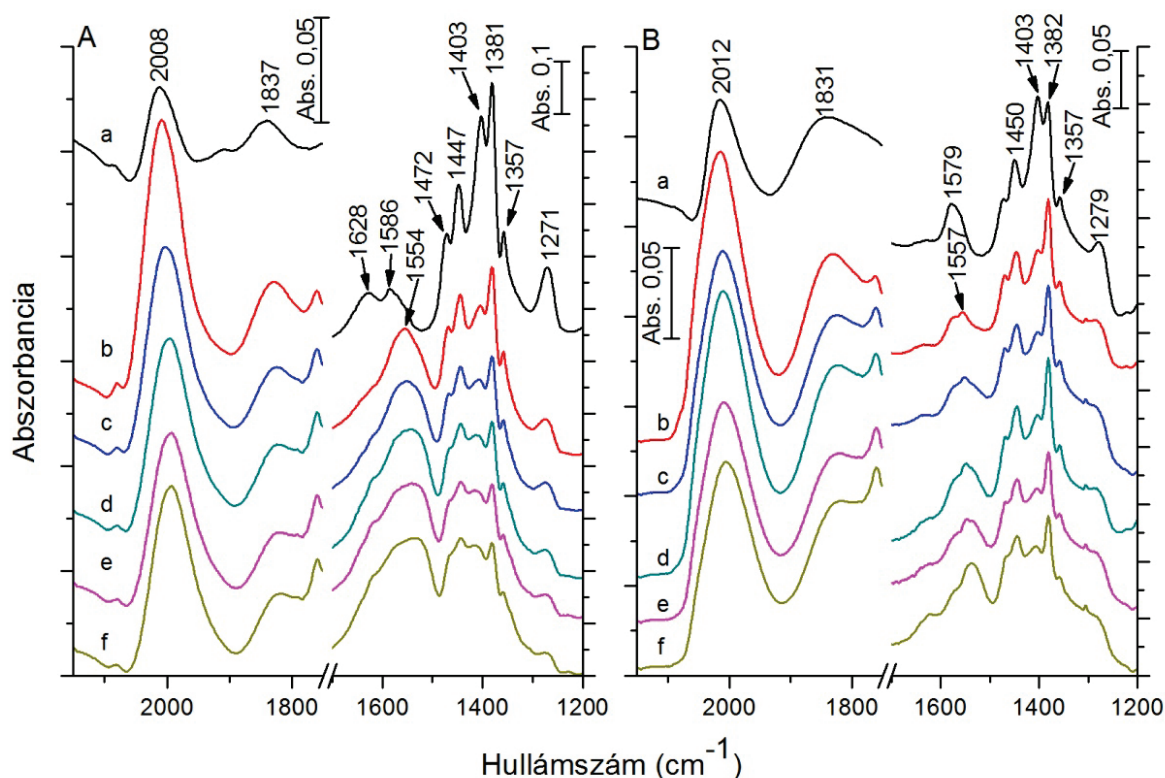
A besugárzás hatására 1500 és 1600  $\text{cm}^{-1}$  között egy kis intenzitású, elnyúlt sáv jelent meg, ami besugárzás hatására két sávra vált szét új csúcsot adva 1549 és 1579  $\text{cm}^{-1}$ -nél. A két új csúcs a felületi karboxil csoport aszimmetrikus rezgéseire köthető  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ , de míg az 1549  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sáv az acetát, addig a nagyobb hullámszámnál megfigyelhető csúcs a formiáthoz rendelhető. Megjegyezzük, hogy 1718-1723  $\text{cm}^{-1}$ -nél nem kaptunk acetaldehidhez rendelhető sávokat. Hasonló méréseket végeztünk N dotált  $\text{TiO}_2$  mintákon is (SK, 773 K), ahol a C-H rezgési sávok tartománya nem változott, míg az 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  közötti tartományban két új rezgési sáv jelent meg 1551 és 1584  $\text{cm}^{-1}$ -nél (11.B ábra). A 3. táblázatban gyűjtöttük össze az etil-alkohol különböző  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon történt adszorpciója és bomlása során észlelt sávokat és azok lehetséges azonosításait.

| Azonosítás                                            | $\text{TiO}_2^{144}$ | $\text{TiO}_2$ (SK)<br>jelen munka | $\text{TiO}_2 + \text{N}$ (SK,<br>773 K)<br>jelen munka |
|-------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Etoxi-</b>                                         |                      |                                    |                                                         |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$                        | 2971                 | 2975                               | 2970                                                    |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$                        | 2931                 | 2929                               | 2929                                                    |
| $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$                         | 2782, 2689           | 2868                               | 2807                                                    |
| $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$                     | 1450                 | 1446                               | 1447                                                    |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$                      | 1380                 | 1380                               | 1380                                                    |
| $\omega(\text{CH}_2)$                                 | 1356                 | 1356                               | 1356                                                    |
| $\nu(\text{OC})$ mono-dentát                          | 1147, 1113           | 1148                               | 1144                                                    |
| $\nu(\text{OC})/\nu(\text{CC})$                       | 1052                 | 1076                               | 1074                                                    |
| <b>Acetát-</b>                                        |                      |                                    |                                                         |
| $\text{CH}_3\text{COO}^- \nu_{\text{as}}(\text{COO})$ | 1542                 | 1549                               | 1551                                                    |
|                                                       | 1537                 |                                    |                                                         |
| $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$                     | 1469                 |                                    |                                                         |
| $\nu_{\text{s}}$                                      | 1446                 | 1473                               |                                                         |
|                                                       | 1443                 | 1446                               |                                                         |
|                                                       | 1438                 |                                    |                                                         |
|                                                       | 1421                 |                                    |                                                         |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$                      | 1340                 |                                    | 1356                                                    |
| <b>Formiát-</b>                                       |                      |                                    |                                                         |
| $\text{HCOO}^- \nu_{\text{as}}(\text{COO})$           | 1581                 | 1579                               | 1584                                                    |
| $\delta(\text{CH})$                                   | 1416                 |                                    |                                                         |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$                          | 1350                 | 1380                               |                                                         |

**3. táblázat:** Az etanol  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon történt bevilágítása során (300K) képződött etoxi-, acetát- és formiát- infravörös sávok és lehetséges azonosításaik. ( $\text{cm}^{-1}$ )

Még szembeütőbb a spektrális változás, amikor ródiummal adalékoltuk a  $\text{TiO}_2$ -ot. Annak érdekében, hogy a Kisch szerinti  $\text{TiO}_2$  nitrogén dotálásakor elbomló karbamid által a 2000-2300  $\text{cm}^{-1}$  tartományban jelentkező zavaró körülményeket elkerüljük, a Yates szerinti mintán végeztük a kísérleteket, ezek a 12. A-B ábrán kerülnek bemutatásra.

A magas hullámszám tartományban megjelenő sávok jól megfelelnek a dotálatlan  $\text{TiO}_2$ -on kapottakkal. Ezen kívül viszonylag nagy intenzitással, két jellemző, a lineárisan kötött ( $\text{Rh}_x\text{-CO}$ ) és a híd szerkezetű ( $\text{Rh}_2\text{-CO}$ ) szén-monoxidhoz rendelhető sáv jelent meg 2008 és 1837  $\text{cm}^{-1}$ -nél, már bevilágítás nélkül is. Intenzitásuk érzékelhetően nőtt a bevilágítás hatására. A  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$  formára jellemző abszorpciós sávok 2030 és 2100  $\text{cm}^{-1}$ -nél nem jelentek meg, jelenlétük a ródium nanorészecskék oxidatív szétadarabolódását igazolná<sup>145</sup>. Lehetséges magyarázat, hogy a hidrogén képződése meggátolja ezt a folyamatot.

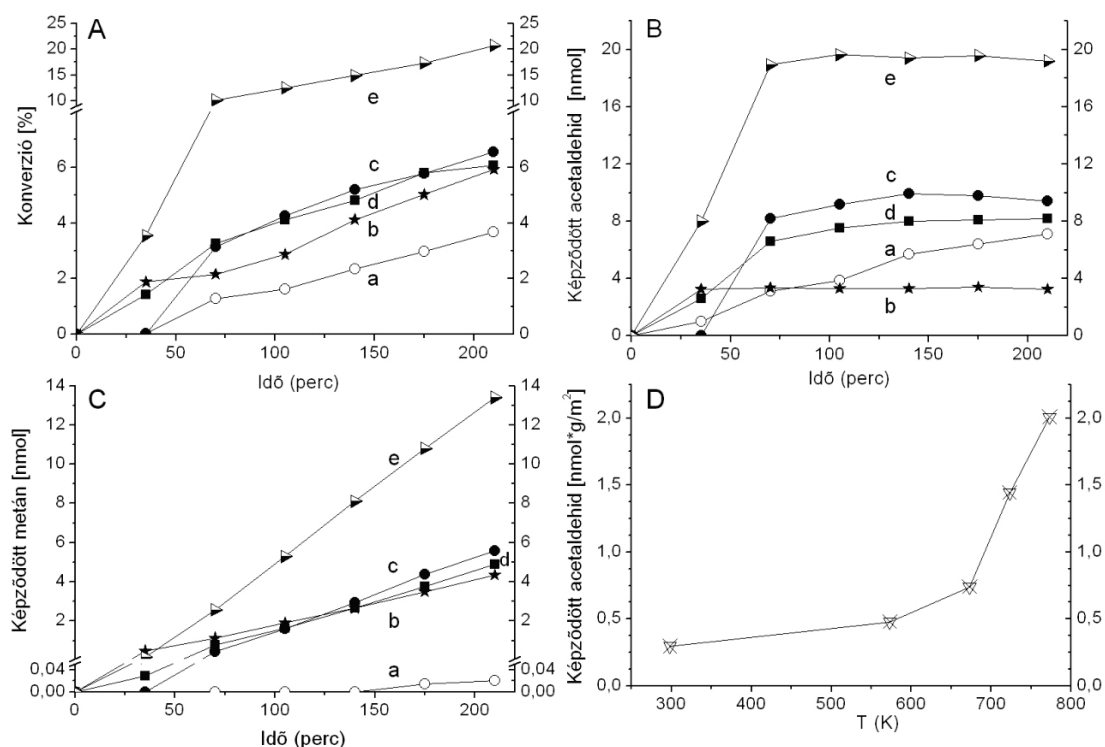


**12. ábra** A besugárzási idő hatása (300 K) etanol gőz jelenlétében  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  (A), 773 K N dotált  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  (SY) (B) katalizátoron kapott infravörös spektrumon (300K). **a.** 0 perc, **b.** 15 perc, **c.** 30 perc, **d.** 45 perc **e.** 60 perc, **f.** 90 perc.

Hasonló spektrális változást tapasztaltunk a SY minta vizsgálatakor is (12.B ábra). Az alacsony hullámszám tartományban ugyanazt az eredményt kaptuk, mint a tiszta  $\text{TiO}_2$  esetében. A hőmérséklet hatásának kizárása érdekében mélyhőmérsékletű méréseket is végeztünk 200 K-en. Bevilágítás alkalmazása nélkül, nem jelentek meg abszorpciós sávok 1800 és 2150  $\text{cm}^{-1}$  között. Már a besugárzás kezdetekor azonban jól detektálható sávok jelentek meg 2045  $\text{cm}^{-1}$ -nél, ami a fémhez kötött CO-hoz rendelhető és intenzitása a besugárzás idejével párhuzamosan kis mértékben folyamatosan növekedett.

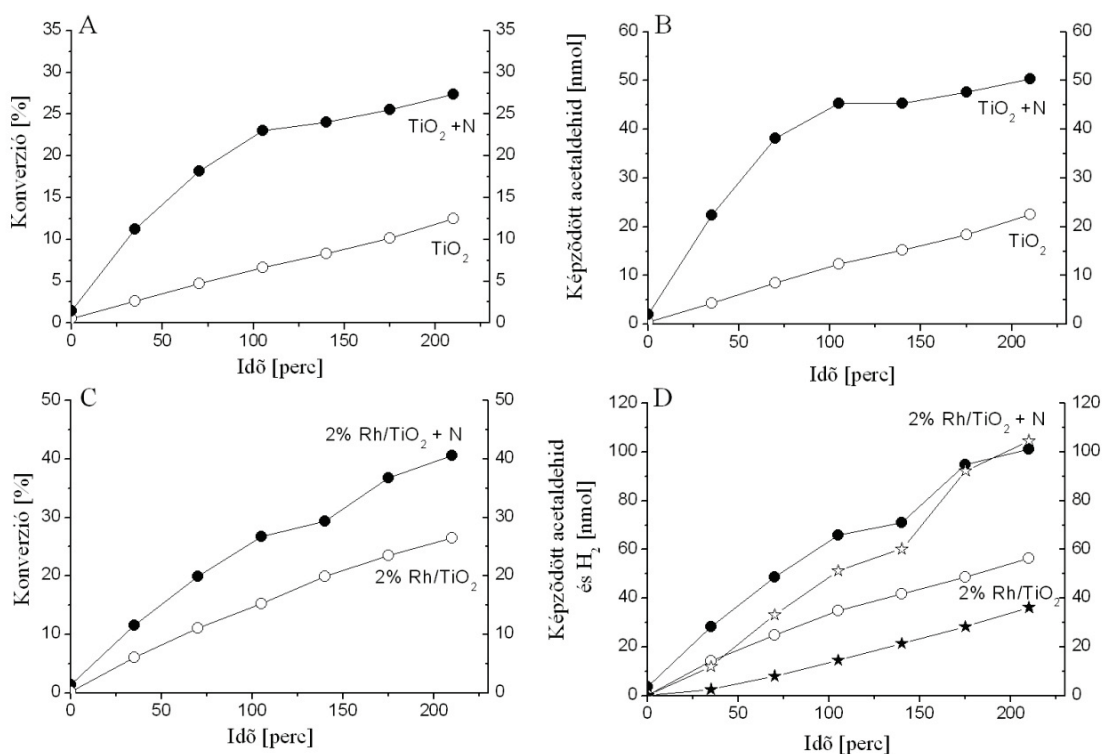
### 6.1.2. Katalitikus mérések

A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$ -on végzett etanol fotolízise során kapott eredmények a 13. ábrán láthatók. A szobahőmérsékleten végzett foto-indukált bontás során etil-alkohol, acetaldehid, hidrogén, metán, és szén-monoxid képződött főtermékként. Kis mennyiségben keletkezett még etán és etén is.



**13. ábra:** A hőkezelés hatásának bemutatása a N-dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) katalizátorokon. Etanol konverzió (A), a képződött acetaldehid (B) és  $\text{CH}_4$  (C) mennyisége. A képződött acetaldehid mennyisége a minták fajlagos felületére vonatkoztatva (D). Dotálatlan  $\text{TiO}_2$  (a); 573 K- (b); 673 K- (c); 723 K- (d); 773 K- (e) –en N-dotált  $\text{TiO}_2$ .

Tapasztalataink alapján a domináló reakcióút egyértelműen a dehidrogénezés volt. Az etanol konverzió nagyon alacsony maradt, 240 perc alatt ~4%-ot ért el, a kapott eredmények jól reprodukálhatók voltak. A nitrogén beépítése a  $\text{TiO}_2$ -ba (SK), megnövelte a fotobomlás mértékét, ahogy ez látható a magasabb képződési sebesség és konverzió értékekből (13. B,C ábra). Az etanol fogyásával az acetaldehid képződési sebessége láthatólag lelassul, szinte megáll. A bomlás ezzel egy időben a folyamatos bevilágítás hatására egyre nagyobb mennyiségű metán és CO képződik, jelezve az acetaldehid bomlásának elindulását (23. egyenlet). A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  aktivitása függ a katalizátor előkezelésének hőmérsékletétől. A konverzió és a képződési sebesség értékek is párhuzamosan növekedtek a  $\text{TiO}_2$  nitrogén dotálásának a hőmérsékletével. A legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a 773 K-en kezelt minta mutatta. Amikor a mért értékeket a fajlagos felületekkel korrigáltuk a kapott hatás még szembetűnőbb volt (13. D ábra). A N dotált minták tiltott sáv szélességeinek változása az előkezelés hőmérsékletével arra enged következtetni (8. ábra), hogy az etanol  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon történő fotolízisének mértéke nagymértékben nő a  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége csökkenésével. Ez az elektron lyuk-pár rekombináció gátoltságával magyarázható.

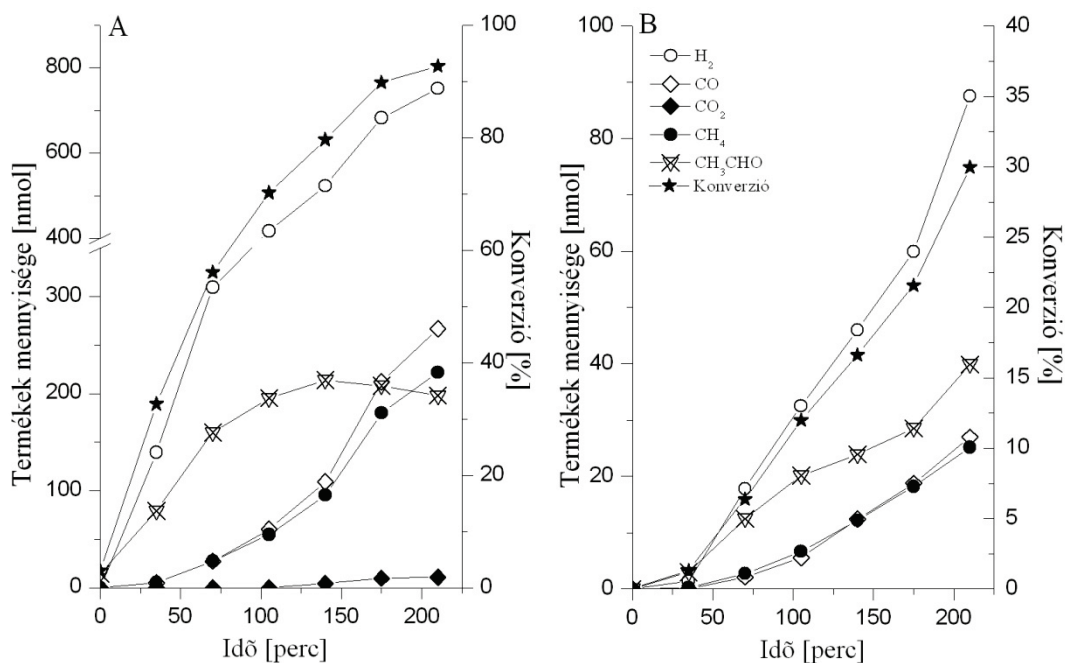


**14. ábra:** A N dotálás hatása az etanol látható fényben végzett fotokatalitikus bontásában,  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon.  $\text{TiO}_2$  (SX), (A,B) és 2% Rh/ $\text{TiO}_2$  (SY) (C,D) (•, ☆  $\text{H}_2$ ; •, ○ acetaldehid).

A  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélességének csökkentése által lehetővé válik, hogy a besugárzó fény hullámhosszát a magasabb tartomány felé toljuk el. A méréseket ezért egy látható tartományban emittáló lámpával is elvégeztük. Ezeket a méréseket a nagyobb aktivitást mutató SX mintákon végeztük el. Az eredményeket a 14. A és B ábra mutatja be, amelyeken jól látható, hogy a dotálás nélküli  $\text{TiO}_2$ -hoz képest jelentősen nagyobb a dotált minta (SX) aktivitása.

#### Az ezüst és a ródium hatása

A továbbiakban a fémek etanol fotokatalitikus bomlására gyakorolt hatását vizsgáltuk. Elsőként a rávitt ródium hatását tanulmányoztuk  $\text{TiO}_2$  hordozón. Az eredmények a 15. ábrán figyelhetőek meg. A tiszta  $\text{TiO}_2$ -on a fotolízis 200. percére az etanol 4%-os konverziót ért el, 2% Rh hozzáadása után ez az érték 90%-ra emelkedett.



15. ábra A konverzió és a képződött termékek mennyisége az etanol fotobomlásában 2% Rh/ $\text{TiO}_2$  (A) és 2% Ag/ $\text{TiO}_2$  (B) katalizátorokon.

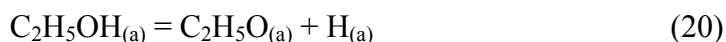
Az etanol dehidrogénezése volt a fő reakcióút. Ródium jelenlétében a hidrogén mennyisége jelentősen felülmúlta a képződött acetaldehidét, aminek a mennyisége a 140. percben elérte a maximumot, ezután a metánra és szén-monoxidra való fotokatalitikus bomlása még meghatározóbbá vált. A CH<sub>4</sub> és CO mennyisége a besugárzás időtartamával folyamatosan emelkedett. Kis mennyiségben etán, etén és szén-dioxid is képződött.

Az ezüst rávitele a TiO<sub>2</sub>-ra, hasonlóan a ródiumhoz, jelentősen promotálta a fotoreakciót, de a fotokatalitikus aktivitás kisebb volt (15. ábra). A katalizátor minta folyamatos hűtés alatt állt a mérések alatt, de a besugárzás okozta hőmérséklet emelkedését nem zárhatjuk ki teljesen, ezért a betáplált vegyületek esetében minden esetben elvégeztük a hőmérsékletfüggés vizsgálatát, amit a 6.4 fejezetben ismertetünk részletesen.

A ródium hatását megvizsgáltuk nitrogénnel adalékolt TiO<sub>2</sub>-okon is, látható fényben. Elfogadtuk, hogy a nitrogén beépítés a TiO<sub>2</sub>-ba eltolja a fény hullámhosszát a látható tartomány felé, így a méréseket egy 400-600 nm közötti tartományban emittáló fényforrással végeztük. A ródiumot alap és nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub>-ra vittük fel (SY) és ezek fotokatalitikus hatása látható a 14. C,D ábrán. Az összehasonlításból egyértelműen kiderül, hogy a nitrogén beépítése megnövelte az aktivitást. Ezt támasztja alá az etanol konverziója, a termékek mennyisége és az acetaldehid bomlása is.

### 6.1.3. A kísérleti eredmények értékelése

A korábbi és a jelenlegi IR kutatásokból kiderül, hogy az etanol könnyen disszociál TiO<sub>2</sub> felületen, ahol adszorbeált etoxi csoport képződik már szobahőmérsékleten (20. egyenlet):

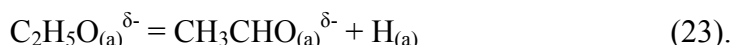


A fenti folyamathoz nem szükséges bevilágítás. Besugárzás nélküli tiszta TiO<sub>2</sub>-on végzett méréseknél nyomnyi mennyiségű acetaldehid volt kimutatható. Feltételezhető, hogy a sebesség meghatározó lépés az etanol dehidrogénezése, (acetaldehid és hidrogén képződése mellett az etoxi csoportok bomlása), ami egy C-H kötés felszakadásával jár. A C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-TiO<sub>2</sub> rendszer fotolízise során, a TiO<sub>2</sub> felületen adszorbeált etoxi csoportok

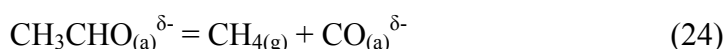
bomlásának első lépése, a fénygerjesztési folyamat során a felületen képződő fotoelektron donálása.



Következő lépés a felületen lévő etoxi csoport fotoindukált bomlása hidrogénre és acetaldehidre:



Az adszorbeált hidrogén redukálhatja a tiszta  $\text{TiO}_2$  felületét, vagy reagálhat a felületi oxigénnel, OH csoportot képezve. A  $\text{TiO}_2$  minták esetében, minden esetben az volt a tapasztalat, hogy a hidrogén mennyisége sokkal kevesebb volt a képződött acetaldehidhez képest. Feltételezzük, hogy a redukciós folyamat mellett a N dotált minták előállítása során keletkezett felületi csoportokkal is reagált a képződő hidrogén egy része. A metán és CO képződése az acetaldehid tovább bomlására vezethető vissza:



Ez egy fotokatalizált folyamat, ugyanis az acetaldehid bomlása nem megy végbe tiszta  $\text{TiO}_2$  felületen ezen a hőmérsékleten. Kis mennyiségű etán és etin is keletkezett a bomlás során. Feltételezhetően az etanol dehidratációja során, a képződést a következő bruttó reakcióegyenletek alapján feltételezzük:



és a keletkező etilén hidrogénezése eredményeként:



A tiszta  $\text{TiO}_2$ -on végzett fotolízis mértéke nagyon alacsony, valószínűsíthető a besugárzó fény által keltett elektron lyuk-párok rekombinációja gyorsan végbemegy.

Általánosan elmondható nem csak az etanol esetében, hanem a továbbiakban a metanol és a hangyasav esetében is, hogy a  $\text{TiO}_2$ -on hidrogén hiány lép fel. Magyarázat lehet, hogy a felületen keletkező atomos hidrogén adszorbeált formában a  $\text{TiO}_2$  felületén

marad, és innen két hidrogén egy rácsközi oxigénnel kapcsolódva vizet ad. Azonban ha nemesfémre adszorbeálódik az atomos hidrogén, akkor molekuláris formában deszorbeálódik. Ez lehet a magyarázata a tiszta oxidon fellépő hidrogén hiánynak. Illetve figyelembe vehető, hogy a katalitikus mérések végeztével a tiszta oxid fehéres színe élénk kékre változott. Ezt a jelenséget a metanol és a hangyasav esetében is tapasztaltuk, így valószínű a  $\text{TiO}_2$  fotoindukált redukciója részben végbemegy, ami szintén hidrogénfogyást eredményezhet.

### *Fémek hatása*

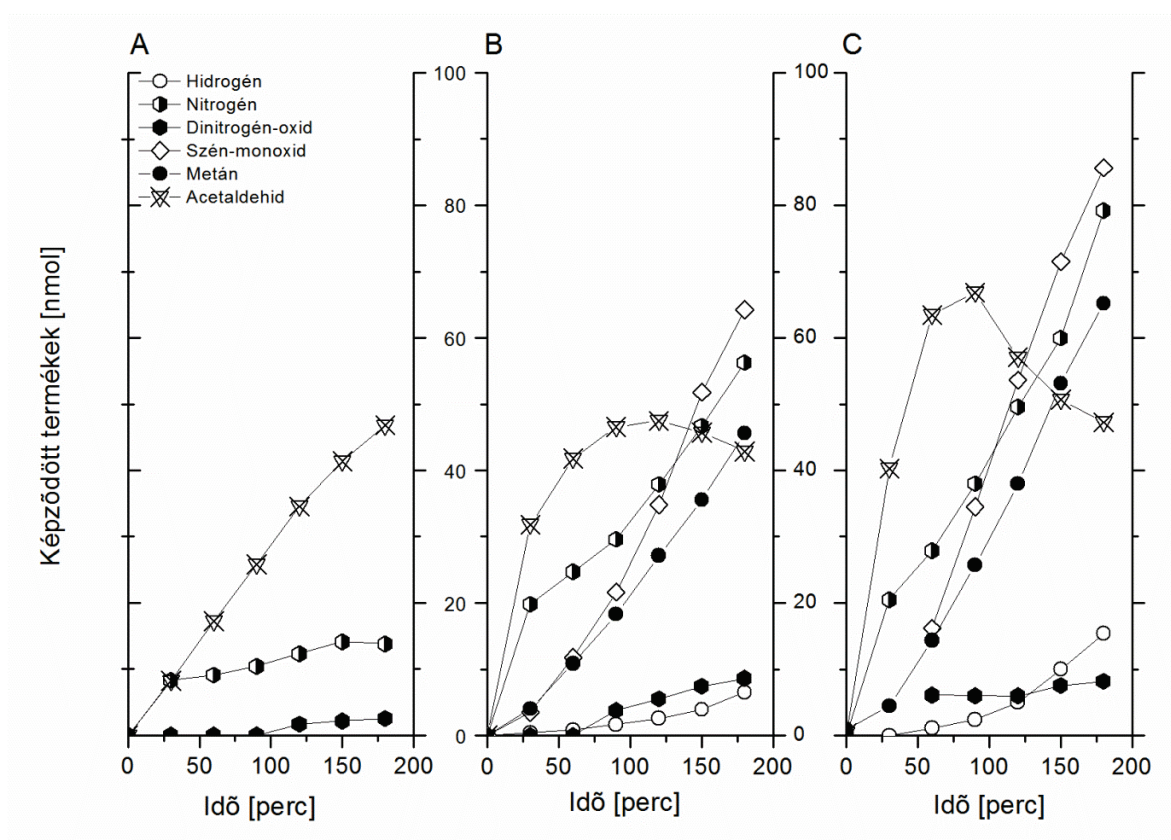
A ródium termikus körülmények között nagyon aktív katalizátora az etanol bontásának magasabb hőmérsékleten<sup>146,147,148,149,150</sup>. Ez a sajátossága elősegíti a felületi etoxi csoportokban a C-H kötés felszakadását.

A  $\text{TiO}_2$ -ra felvitt fémek pozitív hatását, már néhány fotokatalitikus reakcióban igazolták, ideértve az etanol fotokatalitikus oxidációját is. Ezt az effektust a besugárzás hatására létrejött töltéshordozók jobb szeparációjával és a fém részecskék és a  $\text{TiO}_2$  közötti elektromos kölcsönhatással magyarázták<sup>151,152</sup>. Szerintünk az elektromos kölcsönhatás a fém részecske és az n típusú  $\text{TiO}_2$  hordozó között, fontos szerepet játszik a megnövelt fotoaktivitásban, ahogyan a  $\text{CO}_2$  hidrogenezésben<sup>153</sup> és a  $\text{CO}_2$  és víz reakciójában már igazolták<sup>154</sup>.

A  $\text{TiO}_2$  kilépési munkája (4,6 eV) kisebb, mint a ródiumé (4,98 eV), ezért elektron transzfer alakul ki a hordozótól a ródium atomok felé, ami aktivált  $\text{CO}_2$ , ( $\text{CO}_2^-$ ) létrejöttét eredményezi. Tapasztalatok szerint a bevilágítás hatására megnő az elektron transzfer mértéke, a két anyag határfelületén a  $\text{TiO}_2$  felől a Rh felé, ezáltal megnövelve a bomlás mértékét. Hasonló jelenséget feltételezünk az Ag/ $\text{TiO}_2$  esetében is.

## 6.1.4. Nitrogén-monoxid fotokatalitikus redukciója

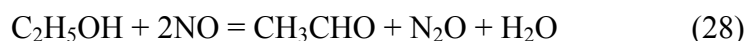
Az oxigén tartalmú szerves vegyületek megnövekedett felhasználása, (különösen az etanol, metanol) mint üzemanyag illetve mint szükséges önjáró járművek adalékanyaga, indokoltá teheti a  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  fotoindukált reakció vizsgálatát. Korábban az etanolt nagyon hatékonynak találták az  $\text{NO}_x$  vegyületek redukciójában  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátoron, ami magas toleranciát mutat a vízzel és a  $\text{SO}_2$ -al szemben<sup>155,156,157</sup>. FTIR spektroszkópiával végzett vizsgálatokban, a felületi NCO csoportokhoz rendelhetően, két abszorpciós sáv jelenik meg  $2228\text{--}2235\text{ cm}^{-1}$  és  $2255\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. Az NCO csoportok helyzetét illetően nem egyértelműek a nézetek az irodalomban. Az első sávot az Ag-NCO csoporthoz tartozó rezgéshez rendelhetjük, míg a második az Al-NCO-hoz tartozik<sup>137,158</sup>. Bizonyos esetekben mindkét sávot az Al-NCO csoporthoz rendeli az irodalom<sup>159</sup>. A korábbi irodalmi munkák alapján az oxid hordozós fém és hordozós oxidok katalizátorokon vizsgált NCO csoportok kémiájára vonatkozóan valószínűsíthető, hogy mindkét sáv az alumínához kapcsolt NCO csoporthoz rendelhető<sup>160</sup>.



16. ábra:  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  fotokatalitikus reakciója  $\text{P25 TiO}_2$ -on [ $T_R = 473\text{ K}$ ] (A),  $2\% \text{ Ag}/\text{TiO}_2$ -on [ $T_R = 473\text{ K}$ ] (B) és [ $T_{OX} = 573\text{ K}$ ] (C).

Az etanol bomlása oxidált és redukált  $\text{TiO}_2$  felületen, bevilágítás nélkül, 300 K-en csak elhanyagolható mértékben megy végbe. Oxidált felületen ( $T_{\text{ox}} = 573\text{K}$ ) a bevilágítás hatására azonban lassan elindul az etanol bomlása acetaldehiddé és hidrogénné, kis mennyiségű  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  képződése mellett. A  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  elegy redukált  $\text{TiO}_2$ -on végbemenő ( $T_{\text{red}} = 473\text{K}$ ) fotolízise inicializálta a reakciót, amit a két reaktáns fogyása a  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , acetaldehid, – és nyomnyi mennyiségben –  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  és  $\text{CH}_4$  képződése igazolt. Az oxidált felületen ( $T_{\text{ox}} = 573\text{K}$ ) végbemenő reakcióban a képződött termékek mennyisége megnőtt a redukált mintán keletkezettekhez képest, a kapott eredmények a 16. ábrán láthatóak.

A  $\text{NO}$  etil-alkohollal történt fotoindukált redukciója  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -on jelentős mértékben megnőtt a rávitt  $\text{Ag}$  hatására. A reakció kis mértékben gyorsabban ment végbe az oxidált  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  felületen, mint a redukálton (16. B, C ábra). A reakció során képződő fő termékek: acetaldehid,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  és víz. A kisebb mennyiségben keletkező  $\text{N}_2\text{O}$  jelenléte igazolja az etanol oxidatív dehidrogénezésének a lejátszódását:



Ezt a lépést követheti az acetaldehid és a  $\text{N}_2\text{O}$  fotoindukált bomlása:



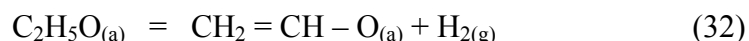
Infravörös spektroszkópiával is vizsgáltuk a reakciót, hogy több információt nyerjünk az adszorbeált és a kialakuló felületi formákról. Az etanol felületi adszorpciója az irodalomból már ismert és az etanol fotokatalitikus bontásánál részletesebben ismertettük. A bevilágítás eredményeként az etoxi csoporthoz tartozó abszorpciós sávok intenzitása fokozatosan csökkent, és új sávok jelentek meg  $2210$  és  $1636\text{ cm}^{-1}$ -nél, amelyek intenzitása fokozatosan nőtt a besugárzási idővel. A megjelenő sávok intenzitása a 15 perces 300 K-en történő szívatás alatt nem változott. A  $2210\text{ cm}^{-1}$ -hez tartozó sáv intenzitása fokozatosan csökkent a  $\text{TiO}_2$  redukciós hőmérsékletével. Ezzel összhangban intenzívebb sáv jelenik meg  $2210\text{ cm}^{-1}$ -nél az oxidált mintákon. Eddigi kutatások alapján biztosan elmondható, hogy a  $2210\text{ cm}^{-1}$ -hez tartozó sávok a  $\text{TiO}_2$ -hoz kapcsolódó izocianát ( $\text{NCO}$ ) csoportokhoz rendelhetők<sup>142,161</sup>. Ugyanezzel a hullámszámmal megjelenő abszorpciós sáv a  $\text{TiO}_2$  felületén végbemenő  $\text{HNCO}$  (izociánsav) disszociatív adszorpciójához rendelhető<sup>142</sup>. Az a megállapítás, hogy az  $\text{NCO}$  képződése oxidált felület kedvezményezett, összefüggésben

lehet az oxidált  $\text{TiO}_2$  felületen végbemenő etanol és az etoxi megnövekedett disszociációjával, amely során a nitrogén-monoxidot redukáló reaktív csoportok képződnek. Az  $1636\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő abszorpciós sáv az acetaldehid  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vibrációjához rendelhető.

2%  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -on is elvégeztük hasonló módon a FTIR spektroszkópiai méréseket. A bevilágítást követően a  $2210\text{ cm}^{-1}$ -es sáv mellett egy új abszorpciós sáv jelenik meg  $2170\text{ cm}^{-1}$ -nél, amelynek az intenzitása némileg kisebb, mint az alap  $\text{TiO}_2$ -on kapotté. Az új sáv intenzitása jelentősen nagyobb, mint a  $2210\text{ cm}^{-1}$ -hez tartozó, és bevilágítás hatására ez tovább nő. Az alap  $\text{TiO}_2$ -on kapott eredményekhez hasonlóan a minta oxidációja elősegíti, a magas hőmérsékleten történő redukciója pedig gátolja a sáv kialakulását. Ez a spektrális sajátosság az Ag részecskéhez kapcsolódó felületi NCO csoporthoz rendelhető. Az ezüsthöz kapcsolódó izocianát csoport abszorpciós sávját az  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  felületen történő HNCO disszociatív adszorpciójában azonosították, hasonló módon a platina fémekhez kötődő NCO vibrációs rezgés vizsgálatánál<sup>142,161</sup>. Fém egykristály felületen végzett HREELS vizsgálatoknál a molekulárisan adszorbálódott HNCO disszociációja során veszteségi csúcs jelenik meg  $2160\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$ -nél<sup>162</sup>. Fontos megjegyezni, hogy a  $2170\text{ cm}^{-1}$ -hez tartozó sáv a  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  termikus reakciójában, hordozós Ag katalizátorokon nem jelenik meg. Ennek lehetséges oka az, hogy az ezüstön képződő NCO átvándorol az oxidált hordozó felületére, ahol stabilizálódik<sup>160</sup>. Az NCO képződését illetően nagy valószínűséggel kizárhatjuk a hordozós Pt katalizátorok esetében ismert lépést, miszerint a NO disszociációjából származó adszorbeált nitrogén egyesül a CO-al:



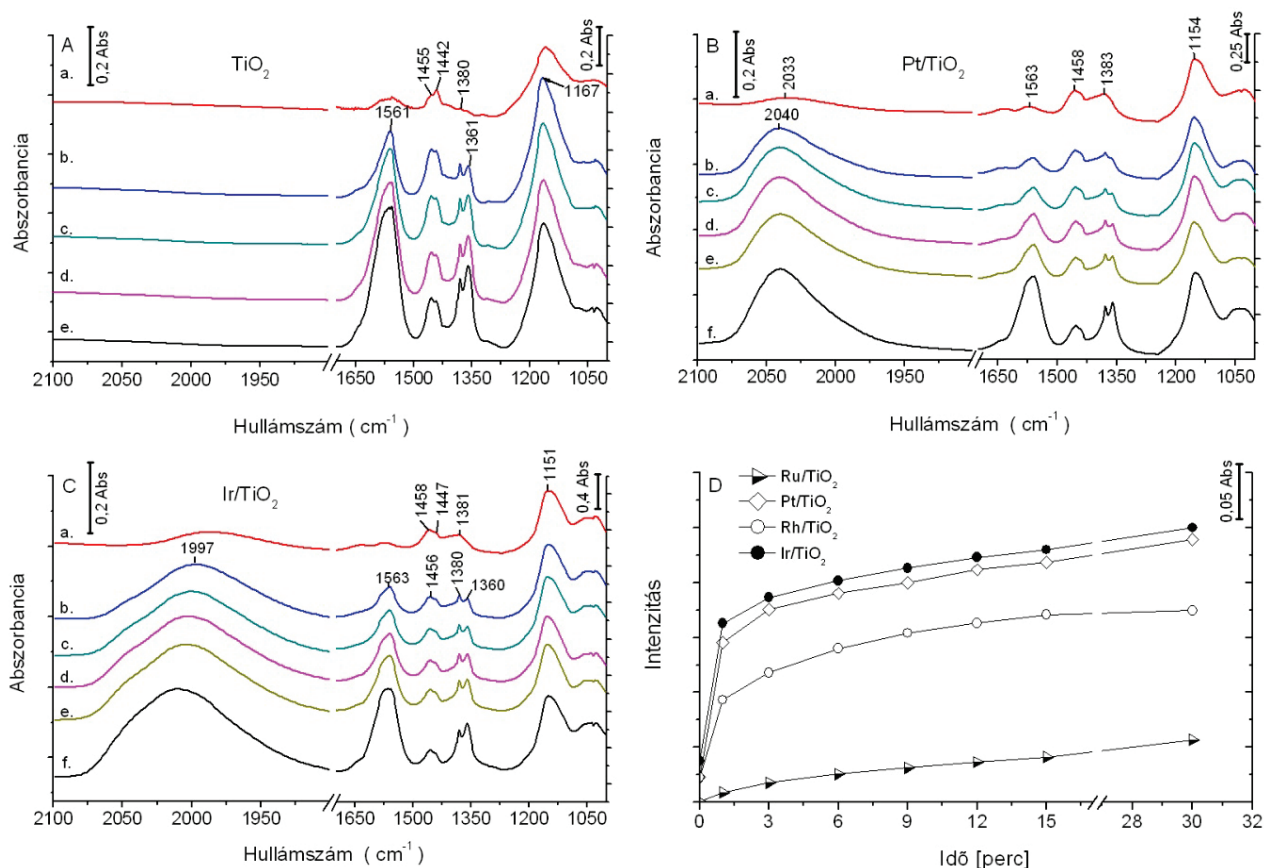
Ez különösen igaz a tiszta  $\text{TiO}_2$  esetében. Sokkal valószínűbb inkább, hogy az etoxi csoport disszociációja során képződő enol csoport reagál a nitrogén-monoxiddal, NCO-t képezve, ahogyan azt a termikus reakcióban feltételezik<sup>157</sup>.



## 6.2. A metil-alkohol fotoindukált bomlása

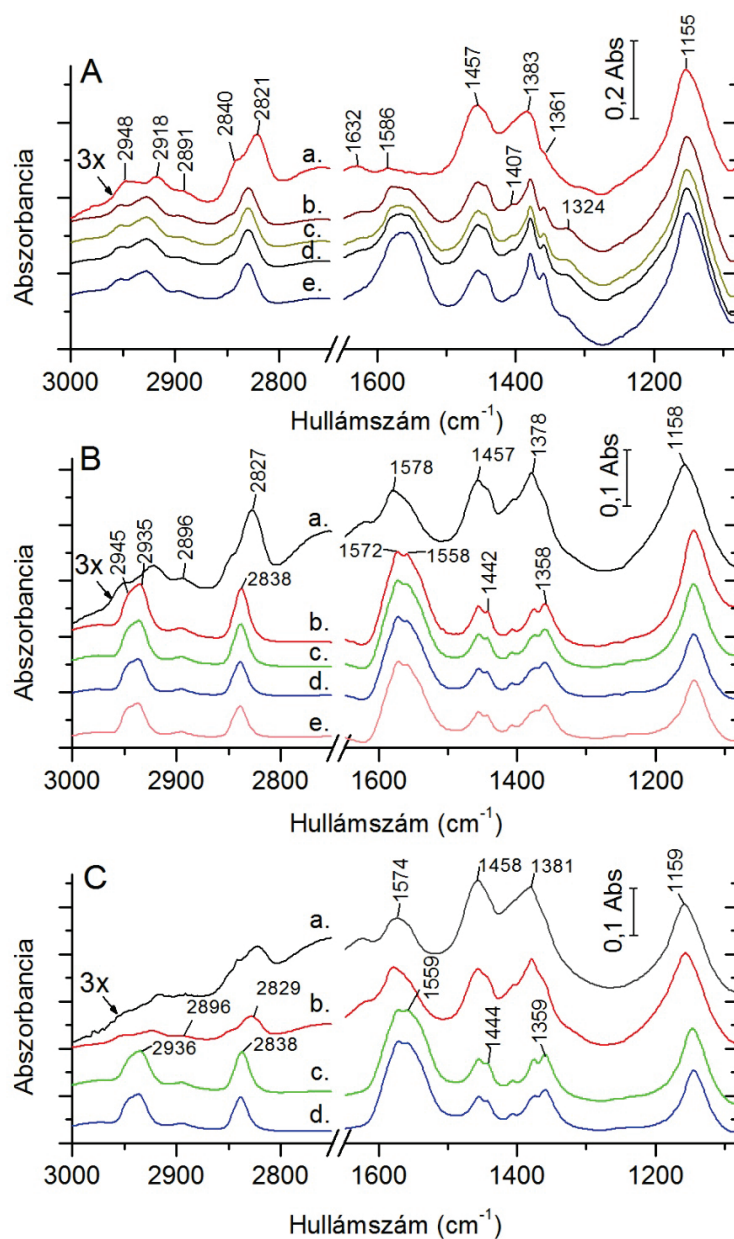
### 6.2.1. A metanol fotolízisének tanulmányozása infravörös spektroszkópiával

A fotokatalitikus mérések mellett, ahol elsődlegesen a képződő termékek vizsgálatára és a reakció követésére van lehetőségünk, az infravörös mérések fő célja a  $\text{TiO}_2$  felületén a bevilágítás hatására létrejövő adszorbeált komplexek kialakulásának vizsgálata és a hordozóra rávitt fém hatásának megállapítása. Irodalmi források alapján<sup>96</sup> elmondható, hogy  $\text{TiO}_2$ -on történő metanol adszorpcióját követően az IR spektrumon a  $\nu(\text{O-H})$  abszorpciós sávjai 3720, 3671 és 3648  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelennek meg. Esetünkben a metanol adszorbeálás után a hidroxil csoportok elnyelési sávjai igen széles tartományban jelennek meg, 3500 és 2700  $\text{cm}^{-1}$  között, ami a felületi hidroxil csoportok nagy koncentrációjára utal.



**17. ábra:** A besugárzási idő hatása  $\text{CH}_3\text{OH}$  gőz jelenlétében a  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{Pt/TiO}_2$  (B), és  $\text{Ir/TiO}_2$  (C) katalizátoron kapott infravörös spektrumokon. A CO sáv intenzitásának bemutatása (2000-2060  $\text{cm}^{-1}$ ) a bevilágítás időtartamának függvényében. a. 0 perc, b. 1 perc, c. 3 perc, d. 6 perc, e. 9 perc, f. 30 perc.

A C-H rezgési tartományban az erre vonatkozó abszorpciós sávok különböző intenzitással 2948, 2935-2938, 2923, 2914, 2891, 2873, 2844, 2842 és  $\sim 2810$   $\text{cm}^{-1}$ -nél jelennek meg. Az alacsony frekvenciájú tartományban kis intenzitású elnyelési sávok láthatóak 1561, 1445, 1442, 1380, 1361 és 1167  $\text{cm}^{-1}$ -nél (17. A ábra). A gőz fázisban történő  $\text{CH}_3\text{OH-TiO}_2$  rendszer bevilágítása során nincs megfigyelhető változás a magasabb frekvenciájú tartományban, míg az alacsonyabb régióban jelentős intenzitás csökkenés következik be a sávokban (17. A ábra). Hasonló változásokat tapasztaltuk az  $\text{M/TiO}_2$  mintákon felvett IR spektrumokon (17. B, C ábra).



**18. ábra:** Az adszorbeált metanol bevilágítása során Rh/TiO<sub>2</sub> (A), Pt/TiO<sub>2</sub> (B), és Ir/TiO<sub>2</sub> (C) katalizátorokon rögzített infravörös spektrumok. **a.** 0 perc, **b.** 1 perc, **c.** 3 perc, **d.** 9 perc, **e.** 30 perc.

2000 és 2075  $\text{cm}^{-1}$  között egy intenzív abszorpciós sáv jelent meg, amit a fémhez adszorbeált CO-hoz rendelhetünk (M-CO) és bevilágítás hatására csak csekély mértékben nőtt meg az intenzitása (17. B-C ábra).

Az adszorbeált metanol réteg bevilágítása során a spektrumon megfigyelhető jelentős változás a CO sáv hirtelen megjelenése (2000-2045  $\text{cm}^{-1}$ ) és további bevilágítás hatására fokozatos intenzitás növekedést tapasztaltunk. A magas frekvenciatartományban két nagy intenzitású abszorpciós sáv jelent meg 2933-2939 és 2835-2839  $\text{cm}^{-1}$  közötti tartományban. Ez a két sáv minden M/TiO<sub>2</sub> minta esetében jellemzően megjelent, a besugárzás ideje alatt mindkét sáv intenzitása kis mértékben, de folyamatosan csökkent. Az alacsony frekvenciájú régióban 1558-1578, ~1458, ~1442, 1359-1380, 1158-1164, és 1026-1030  $\text{cm}^{-1}$ -nél új abszorpciós sávok jelentek meg. Bevilágítás hatására az 1558-1578  $\text{cm}^{-1}$  közötti sávok intenzitása nőtt, míg a többi sáv esetében kis mértékben csökkent.

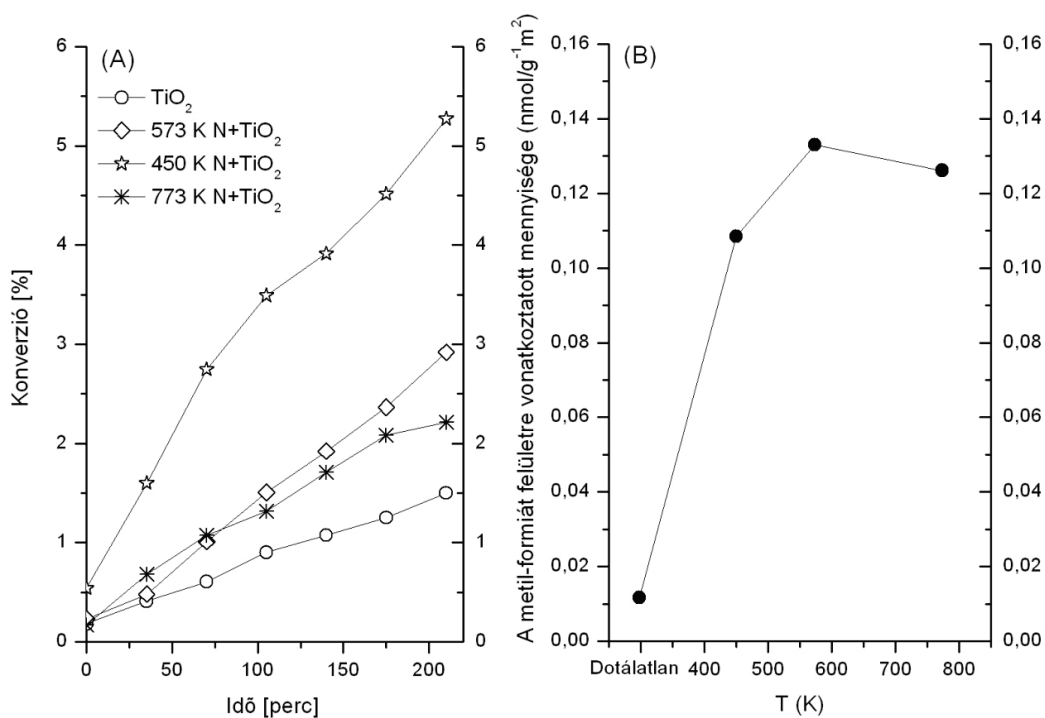
A 18. ábrán három M/TiO<sub>2</sub> mintán adszorbeált metanol IR spektrumának a 2750-3000 és az 1100-1650  $\text{cm}^{-1}$  közötti tartománya látható. A megfigyelt IR sávokat és azok lehetséges hozzárendelését a 4. táblázatban foglaltuk össze.

| Azonosítás                        | Katalizátor típusa             |                     |                     |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                   | TiO <sub>2</sub> <sup>95</sup> | Ru/TiO <sub>2</sub> | Pd/TiO <sub>2</sub> |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$    | (2965)                         |                     |                     |
| $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$     | 2930                           | 2933                | 2939                |
| $2\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ | 2830                           | 2835                | 2839                |
| $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ | 1462                           | 1457                | 1456                |
| $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  | 1436                           | 1442                | 1443                |
| $\tau(\text{CH}_3)$               | 1151                           | 1158                | 1114                |
| $\nu(\text{CO})$                  | 1125                           | 1029                | 1023                |

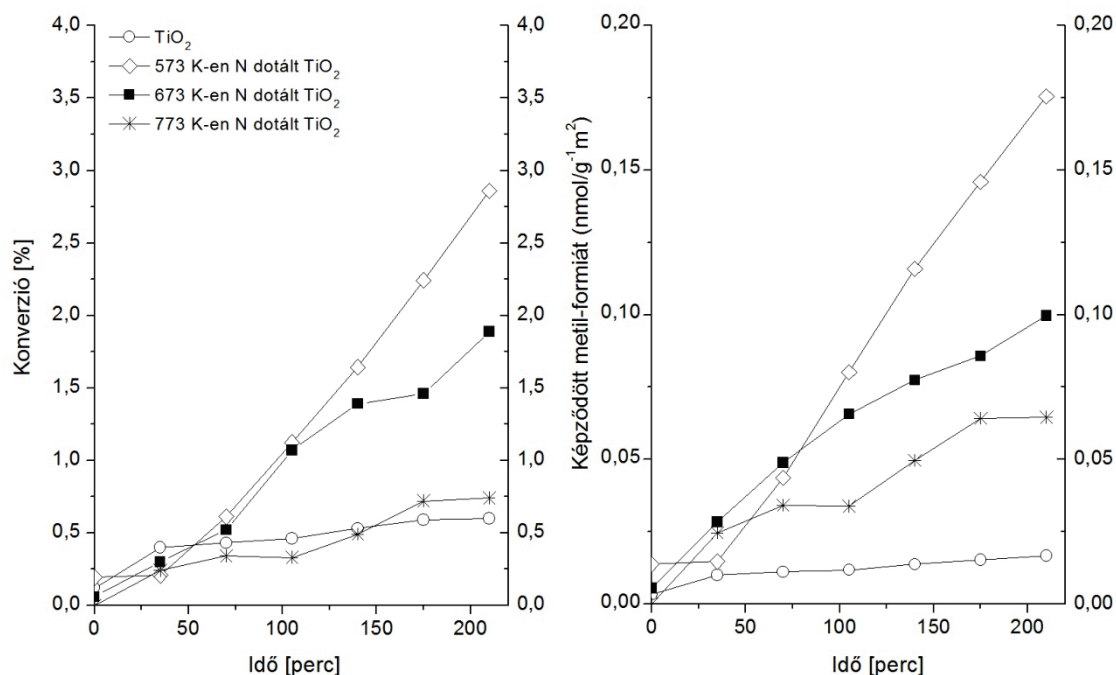
**4. táblázat:** Az adszorbeált metanol M/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon történt bevilágítása során, 300K-en észlelt sávok és lehetséges azonosításaik ( $\text{cm}^{-1}$ ).

## 6.2.2. Fotokatalitikus vizsgálatok

Bevilágítás hatására a metanol fotokatalitikus bomlása  $\text{TiO}_2$  katalizátoron már 300 K-en megkezdődik, de nagyon alacsony, mindössze 1,5 %-os konverziót ért el 210 perc alatt (19. A ábra). A fő termékek a bomlás során hidrogén és metil-formiát, amit kis mennyiségben kísér CO és  $\text{CO}_2$ . A metil-formiát nagyon magas, ~90%-os szelektivitást ért el. A  $\text{TiO}_2$  fotoaktivitása a nitrogén beépítés hatására megnőtt, és a promotáló hatása a  $\text{TiO}_2+\text{N}$  katalizátorok beépítési hőmérsékletével nőtt. Ez a hatás sokkal kiemelkedőbb, ha a képződő metil-formiát mennyiségét a  $\text{TiO}_2$  minták fajlagos felületére vonatkoztattuk (19. B ábra). Amikor a metanol fotolízisét látható fény alkalmazása mellett végeztük, a bomlás mértéke jelentősen lecsökkent, de ennek ellenére a nitrogén beépítés hatása jól látható a 20. ábrán.



19. ábra A hőkezelés hatásának bemutatása a N-dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) katalizátorokon. Metanol konverzió (A), a képződött metil-formiát mennyisége (B).

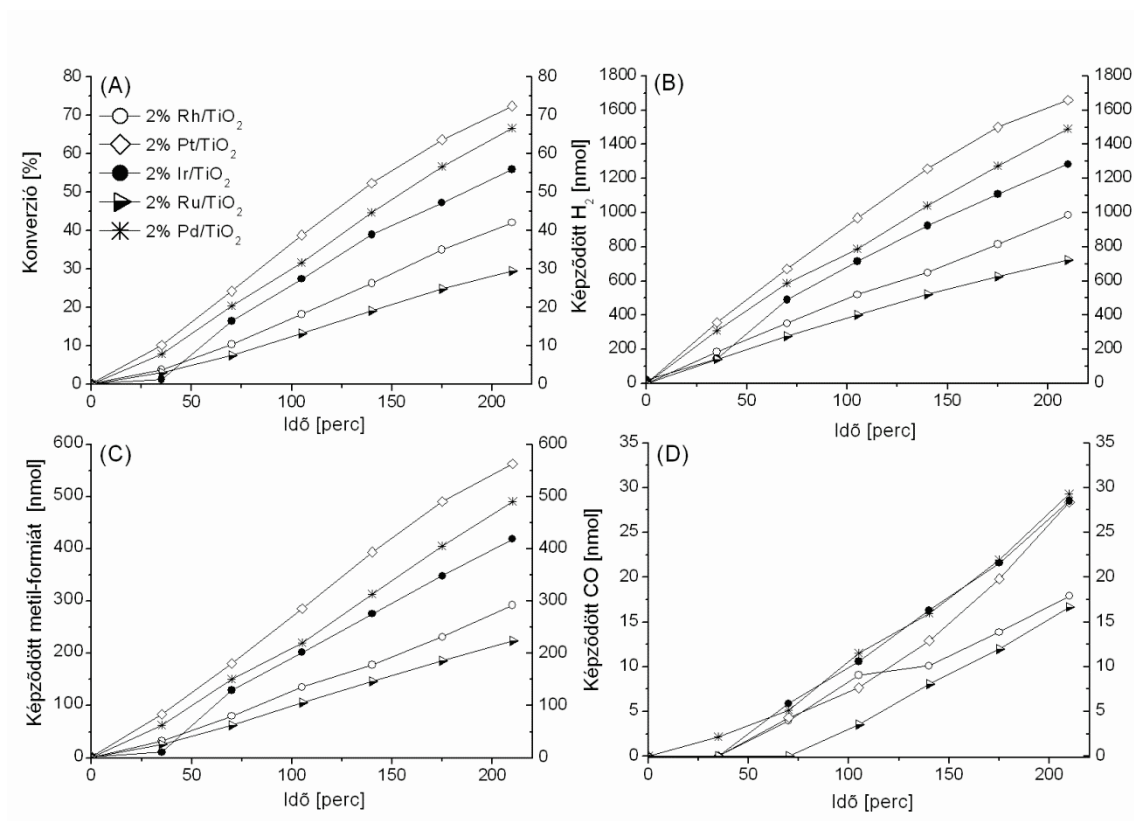


**20. ábra:** A hőkezelés hatásának bemutatása a N-dotált TiO<sub>2</sub> (SK) katalizátorokon VIS besugárzás esetén. Metanol konverzió (A), a képződött metil-formiát egységnyi felületre vonatkoztatva (B).

Általános megfigyelés volt, hogy a képződő H<sub>2</sub> mennyisége sokkal kisebb, mint a keletkező metil-formiáté. Hasonló hiányt figyeltünk meg az etanol és a hangyasav fotokatalitikus bontásánál is. Feltételezésünk szerint a hidrogén redukálhatja a TiO<sub>2</sub> felületét, vagy a felületi oxigénekkel reagálva hidroxil csoportot képezhet. Az N dotált TiO<sub>2</sub> minták esetében a hidrogén egy része szintén reagálhat a preparáció során, a felületen maradt csoportokkal, ahogy azt az FTIR mérések is alátámasztották (5.4).

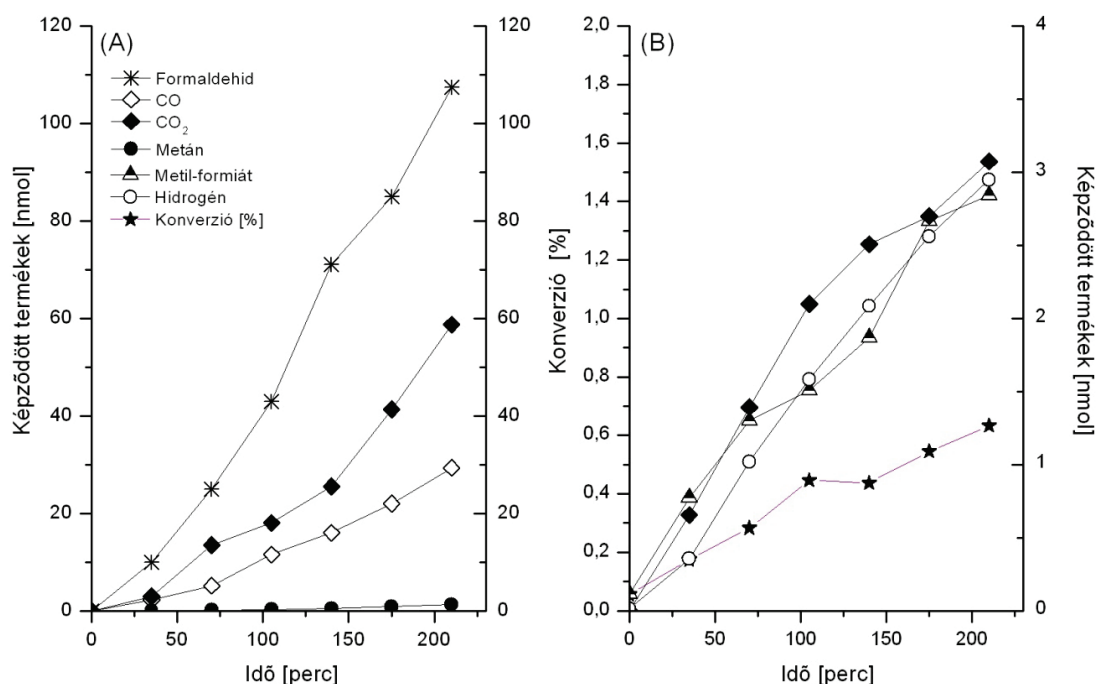
#### A platinafémek hatása

Megvizsgáltuk a különböző TiO<sub>2</sub> (Hombikat) hordozós platina fémek hatását a metanol fotokatalitikus bomlásában. A nemesfémek kiemelkedő hatást fejtettek ki a metanol fotolízisében, ahol 30-70 %-os konverziót értek el 210 perc alatt. Az eredmények a különböző M/TiO<sub>2</sub> hordozós *21. ábrán* összefoglalva láthatók. A fenti adatok alapján felállított aktivitási sorrend a platinafémekre nézve a következő: Pt, Pd, Ir, Rh és Ru. A fő termék a hidrogén mellett a metil-formiát (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) volt, de kis mennyiségben keletkezett még CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> és formaldehid is.



**21. ábra:** Platinafémekkel adalékolt TiO<sub>2</sub> (Hombikat) hordozós katalizátorok fotokatalitikus aktivitásának összehasonlítása. Metanol konverziója (A), képződött H<sub>2</sub> mennyisége (B), képződött metil-formiát mennyisége (C), képződött CO mennyisége (D).

A 2% Pd/TiO<sub>2</sub> katalizátoron kapott másodlagos termékeket a 22. ábrán követhetjük nyomon. A metil-formiát szelektivitása mindegyik fémtartalmú TiO<sub>2</sub> esetében nagyon magas volt, a bomlás megindulásakor 87-97% között változott, míg a 210. percre lecsökkent 83-90 %-ra, ez a folyamatosan képződő metil-formiát hidrogénre, szén-monoxidra és szén-dioxidra bekövetkező fotokatalitikus bomlásának tulajdonítható.



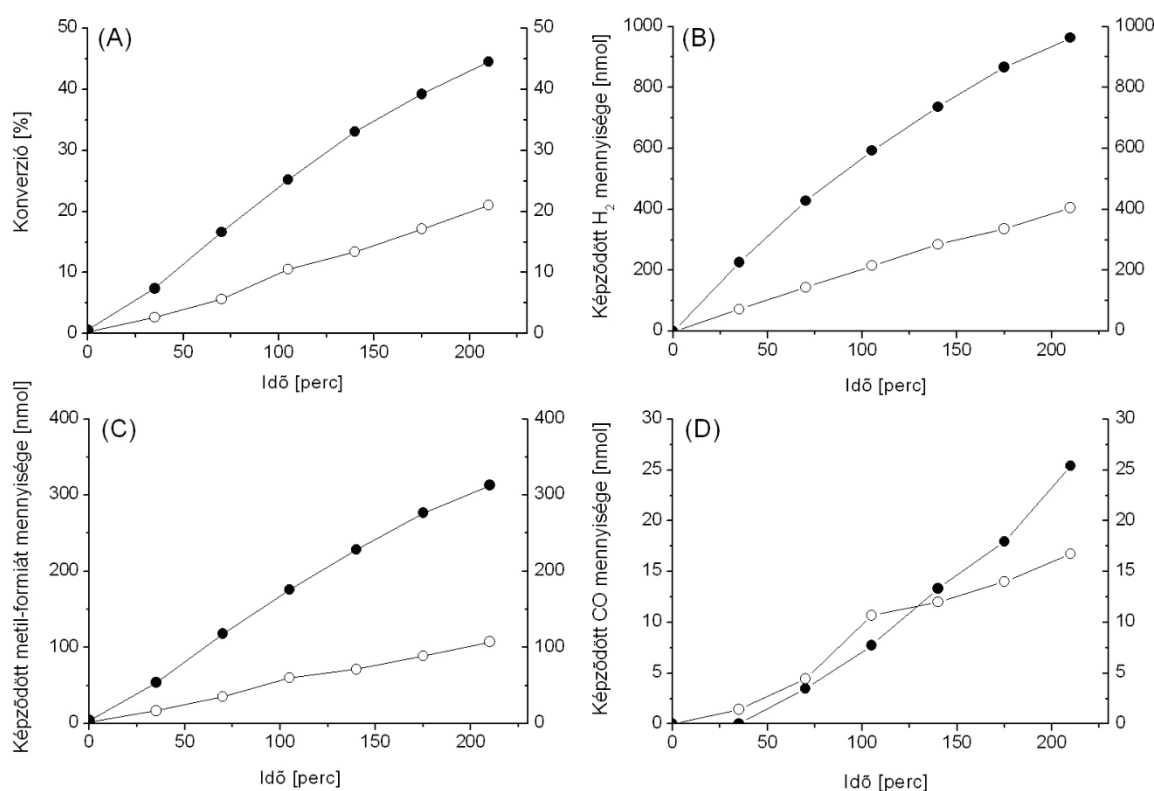
**22. ábra:** A 2%Pd/TiO<sub>2</sub>-on kapott másodlagos termékek ábrázolása a metanol fotokatalitikus bomlásában a bevilágítás függvényében (A), a Pd/SiO<sub>2</sub> fotokatalitikus aktivitása (B).

A CO/H<sub>2</sub> arány végig alacsony értéken maradt a reakció alatt, a különböző M/TiO<sub>2</sub>-ra kapott értékek a 5. táblázatban láthatók. (Az adatok a reakció 220. percére vonatkoznak.)

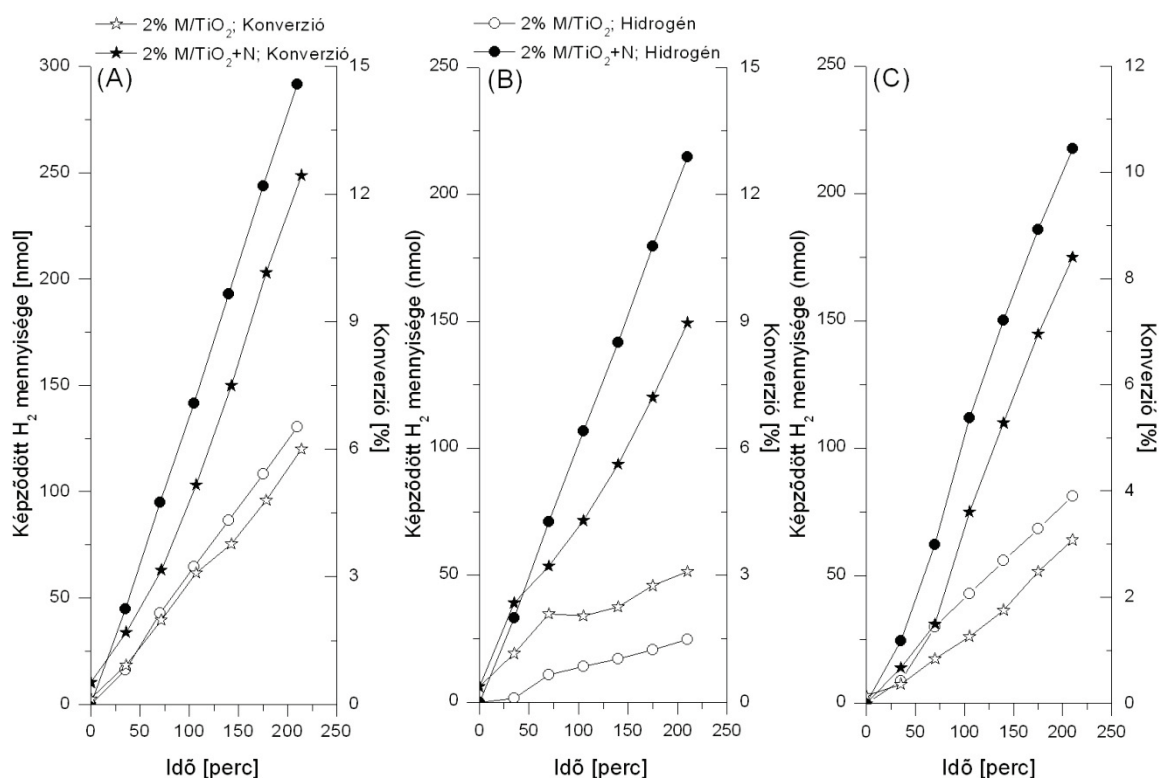
| Katalizátor         | Diszperzitás (%) | Kilépési munka (eV) | Konverzió (%) | TOF <sub>M-formiát</sub> | M-formiát szelektivitás (%) | CO/H <sub>2</sub> arány | Hozam M-formiát |
|---------------------|------------------|---------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|
| Pt/TiO <sub>2</sub> | 13               | 5,70                | 71,4          | 0,713                    | 87,1                        | ~0,017                  | 62,2            |
| Rh/TiO <sub>2</sub> | 16               | 4,98                | 38,7          | 0,145                    | 88,4                        | ~0,018                  | 34,2            |
| Ir/TiO <sub>2</sub> | 54               | 5,76                | 55,1          | 0,120                    | 88,4                        | ~0,022                  | 48,7            |
| Pd/TiO <sub>2</sub> | 26               | 5,12                | 67,1          | 0,153                    | 83,1                        | ~0,019                  | 55,8            |
| Ru/TiO <sub>2</sub> | 6                | 4,71                | 28,8          | 0,296                    | 90,4                        | ~0,023                  | 26,0            |

**5. táblázat:** Az M/TiO<sub>2</sub> katalizátorokra és az ezeken a mintákon vizsgált metanol fotoindukált bontására vonatkozó néhány adat (TOF<sub>M-formiát</sub> = A képződött metil-formiát mennyisége az felületen aktív fématomok számára vonatkoztatva, a 105.percben.)

Annak érdekében, hogy véleményt alkossunk a  $\text{TiO}_2$  hordozó fontosságáról és az oxid-fém közötti kölcsönhatásról, a fotolízist elvégeztük egy ugyanolyan fémtartalmú de inert hordozós katalizátoron is (2% Pd/ $\text{SiO}_2$ -on). Ahogyan azt a 22. ábrán is láthatjuk, csak nagyon csekély mértékű volt a bomlás, 210 perc alatt nem érte el az 1%-os konverziót. Ebből egyértelműen arra lehet következtetni, hogy nagyon fontos a fém és a hordozó közötti elektrontranszfer mértéke. Nemesfémekkel történő adalékolás hatására N- $\text{TiO}_2$  mintánk fotokatalitikus aktivitása jelentősen megnőtt. A 23. ábrán a Rh/ $\text{TiO}_2$  (SX) mintákon kapott eredmények láthatóak.



**23. ábra:** A N dotálás hatása a metanol fotokatalitikus bomlásában 2%Rh/ $\text{TiO}_2$  (SX) katalizátoron. Metanol konverziója (A), képződött  $\text{H}_2$  mennyisége (B), képződött metil-formiát mennyisége (C), képződött CO mennyisége (D). ○ 2% Rh/ $\text{TiO}_2$ , ● 2% Rh/ $\text{TiO}_2$ +N.

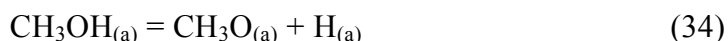


**24. ábra:** N dotálás hatása a metanol látható fény indukált fotokatalitikus bomlásában 2%Rh/TiO<sub>2</sub> (A), 2%Ir/TiO<sub>2</sub> (B), 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (C) katalizátorokon (SX). ○ ☆ TiO<sub>2</sub>, ● ★ TiO<sub>2</sub>+N, ☆ ★ konverzió, ○ ● H<sub>2</sub> képződés.

A látható fényben végzett vizsgálatok során egy 400-640 nm közötti tartományban emittáló lámpát alkalmaztunk fényforrásként. Amíg a dotálatlan TiO<sub>2</sub> fotokatalitikus aktivitása nagyon alacsony volt ebben a hullámhossz tartományban, addig a N-TiO<sub>2</sub> mintáké jól mérhető volt az SK és az SX típusú katalizátorok esetében is. A nitrogén dotálás pozitív hatása sokkal észrevehetőbb volt a nemesfém adalékolt mintáknál. A 24. ábra mutatja be a Rh, Ir és a Pd promotált alap és N-TiO<sub>2</sub>-ok (SX) fotoaktivitását a metanol bomlásában. Az adatok összehasonlítása után egyértelműen látható, hogy a nitrogén dotált minták fotokatalitikus aktivitása magasabb, mint a nitrogén nélküli M/TiO<sub>2</sub>-oké. Ezt a metanol konverziója és a keletkező termékek mennyisége jól tükrözi. Az Ir/TiO<sub>2</sub> esetében a N dotálás hatására a képződő hidrogén mennyisége közel a tízszeresére nőtt.

## 6.2.3. A kísérleti eredmények értékelése

A metanol titán-dioxidon történő adszorpciójának FTIR spektroszkópiás vizsgálata már kiterjedt irodalmi háttérrel rendelkezik<sup>95,96,103</sup>. Az eddigi tanulmányok alapján a 2948 és 2844 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő sávok az adszorbeált metanolhoz tartozó aszimmetrikus és szimmetrikus metil csoport rezgési frekvenciáihoz azonosíthatóak, míg a 2933-2939 és a 2835-2839 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenőek az adszorbeált metoxi csoporthoz (CH<sub>3</sub>O) rendelhetjük. Az 1000-1200 cm<sup>-1</sup>-es tartományban megjelenik a két adszorbeált formára jellemző C-O rezgési sáv (4. táblázat). A fentiek figyelembe vételével a következő reakciólépésekkel számolhatunk:



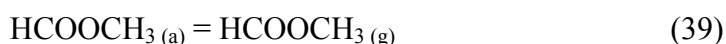
A tény, hogy az M/TiO<sub>2</sub> mintákon adszorbeált metanol fotolízise után két abszorpciós sáv lesz a jellemző 2936-2939 és 2835-2839 cm<sup>-1</sup>-nél, arra enged következtetni, hogy bevilágítás hatására a disszociáció végbemegy. Ezen kívül egy új abszorpciós sáv jelenik meg 1558-1578 cm<sup>-1</sup> közötti tartományban, ami a legjellegzetesebb sajátrezgése a formiát formáknak<sup>95,96</sup>. Az M/TiO<sub>2</sub> minták esetében a sávok megjelenése még intenzívebb (18. ábra). A fotokatalitikus mérések eredményei alapján valószínű, hogy az adszorbeált formiát a metanol fotolízise során képződő metil-formiát bomlása során képződik. A formiát csoportok más mechanizmuson keresztüli képződésére nem találtunk bizonyítékot. A metil-formiát IR spektrumán nem jelennek meg 1558 és 1578 cm<sup>-1</sup> között erre utaló sávok, hasonlóan a molekulárisan adszorbeált hangyasavhoz<sup>95</sup>. Az M/TiO<sub>2</sub> mintákon a metanol 300 K-en történő adszorpcióját követően 2000-2060 cm<sup>-1</sup> közötti vibrációs sávok megjelenése alapján feltételezzük, hogy az adszorbeált metoxi csoportok egy része szén-monoxidra disszociál a M/TiO<sub>2</sub> felületen.



A bevilágítás elősegíti ezt a disszociációs lépést, amit a CO sávok erősödése is alátámaszt. Megjegyzendő, hogy a legtöbb esetben csak a lineárisan kötött CO alakul ki és nincs jele a dikarbonil [M(CO)<sub>2</sub>] csoport kialakulásának, mely a fém részecskék oxidatív feldarabolódásnak következtében jönne létre<sup>163</sup>.

Fotokatalitikus mérések

A fotokatalitikus mérések összhangban vannak az IR vizsgálatokkal miszerint bevilágítás hatására a metanol metil-formiáttá alakul át. A folyamat lejátszódását a következő lépéseken keresztül feltételezzük:



Általánosan elfogadott, hogy metanol bomlásában a lassú, sebesség meghatározó lépés az egyik C-H kötés felszakadása az adszorbeált metoxi csoportokban. Ennek a végbemeneteléhez 300 K-en aktiválásra van szükség a  $\text{TiO}_2$  felületen, különben a lépés nem megy végbe. A  $\text{TiO}_2$  felületen végbemenő metanol fotoindukált bomlásának inicializálása, a bevilágítás hatására egy fénygerjesztési folyamat (elektron-lyuk párképzés) során képződő fotoelektron donálásának az eredménye.



A következő lépés a metoxi csoportok aktiválása és továbbalakulása a (36) egyenlet szerint. A termékanalízis igazolja, hogy a bomlási folyamatban az adszorbeált formaldehid ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) rekombinálódik vagy reagál a metoxi csoportokkal metil-formiátot adva a (38) és (43) egyenlet szerint, ahelyett hogy a teljes átalakulás CO és  $\text{H}_2$  képződésével menne végbe.



A fotoindukált reakció az alap  $\text{TiO}_2$ -on csak nagyon kismértékű, a metanol bomlása során mindössze 1,5 %-os konverziót ért el 210 perc alatt. Ebben az esetben az elektron-lyuk párok rekombinációja sokkal gyorsabban megy végbe. A  $\text{TiO}_2$ -ba történő nitrogén beépítés hatására, azonban jelentősen megnőtt a fotobomlás mértéke, ahogy ez látható a magasabb

képződési sebesség és konverzió értékekben, UV és VIS besugárzás esetében is (19. és 20. ábra). Tekintettel arra, hogy a N dotált minták tiltott sávja csökkent az előkezelési hőmérséklet emelésével, arra következtetünk, hogy a metanol  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon történő fotolízisének mértéke nagymértékben nő a  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége csökkenésével, ami az elektron-lyuk pár rekombináció megakadályozásával hozható összefüggésbe.

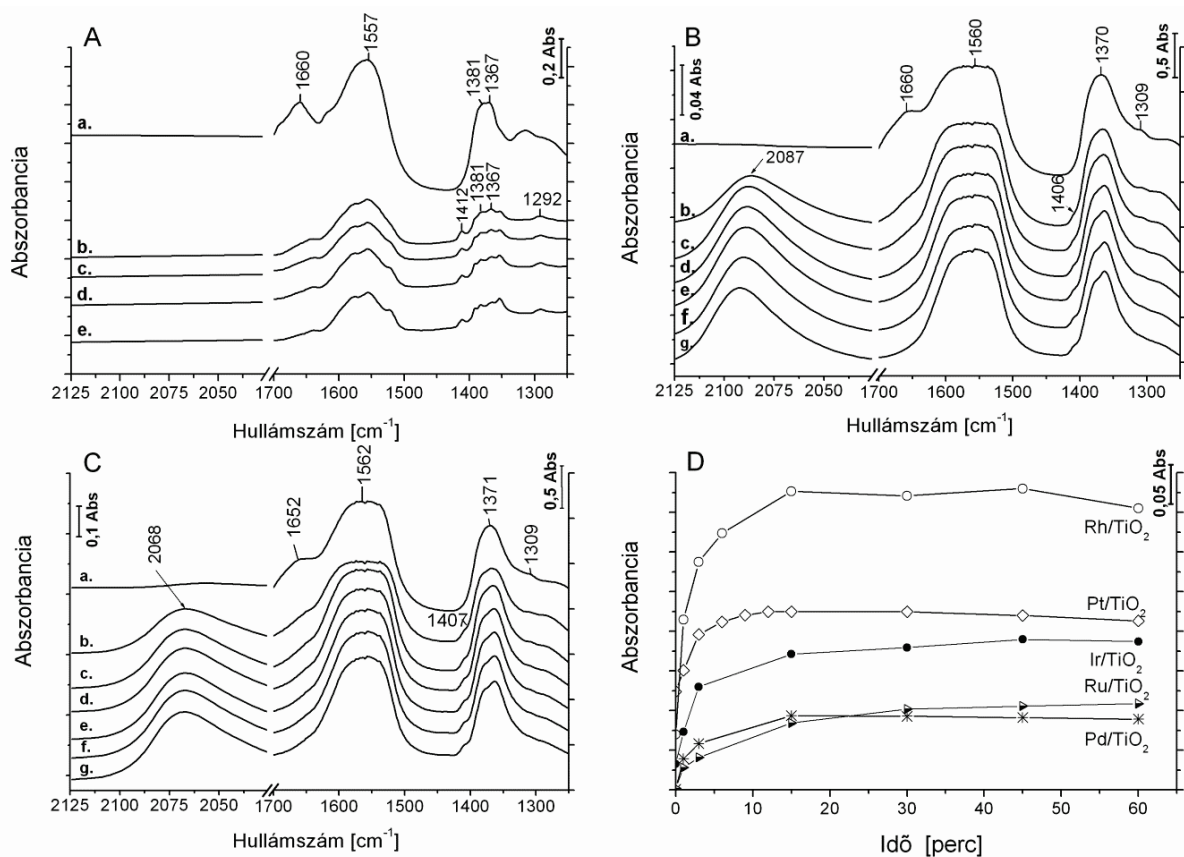
A metanol fotolízisének mértéke jelentős mértékben megnőtt, amikor platinafémeket vittünk a  $\text{TiO}_2$ -ra. A titán-dioxid tiltott sáv csökkenésének pozitív hatása szintén megjelent a nemesfém adalékolt minták esetében is, UV és látható fényben egyaránt (23. és 24. ábra). A fémek hatásának magyarázatához néhány tényezőt figyelembe kell venni. Az első a metanol disszociatív adszorpciójának lejátszódása, ugyanis a Pt fémeken kialakuló metoxi csoportok sokkal reaktívabbak, mint azok, amik a  $\text{TiO}_2$  felületén lokalizálódtak. A kisebb stabilitás ellenére a metoxi csoportok fő reakcióútja a 38 és 43 egyenletek szerint leírt metil-formiát képződése. A termikus reakcióban bekövetkező CO-ra és  $\text{H}_2$ -re történő egyszerű bomlás (10. egyenlet), hordozós fém katalizátorokon itt elhanyagolható folyamat, ezt a CO igen kis mennyisége is mutatja. Fontos kiemelni, hogy a legaktívabb Pt/ $\text{TiO}_2$  filmen a metanol termikus bomlásában, 473 K alatt alig volt megfigyelhető reakció. Figyelembe véve ezeket a megállapításokat, feltételezzük, hogy az M/ $\text{TiO}_2$  katalizátorokon a fotokatalitikus bomlás lejátszódása az aktivált metoxi csoportok fém/ $\text{TiO}_2$  határfelületen történő fokozott képződésének és tovább bomlásának köszönhető. Ezt az effektust a besugárzás hatására létrejött töltéshordozók jobb szeparációjával és a fém részecskék és a  $\text{TiO}_2$  közötti elektromos kölcsönhatással magyarázták. A  $\text{TiO}_2$ -ra felvitt fémek pozitív hatását, már számos fotokatalitikus reakcióban igazolták<sup>164</sup>. A  $\text{TiO}_2$  kilépési munkája kisebb, mint a Pt fémeké, ezért egyfajta elektronáramlás jön létre a hordozótól a fématomok felé, ami elősegíti az adszorbeált molekulák aktiválását. Szerintünk a bevilágítás hatására megnő az elektron transzfer mértéke, ami a két anyag határfelületénél lép fel, a  $\text{TiO}_2$  felől áramlik a Rh felé, ezáltal megnövelve a bomlás mértékét.

Fontos eredménye jelenlegi munkánknak, hogy a  $\text{CH}_3\text{OH-M/TiO}_2$  rendszer fotolízise során, 300 K-en magas szelektivitással képződik a metil-formiát, ami a metanol termikus bomlása során, magasabb hőmérsékleten sem figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy a formaldehid kapcsolódása metil-formiáttá (38. és 43. egyenlet) gyorsabban megy végbe, mint a bomlása (37. egyenlet).

### 6.3. A hangyasav fotoindukált bomlása

#### 6.3.1. A fotolízis tanulmányozás infravörös spektroszkópiával

A hangyasav tiszta  $\text{TiO}_2$ -on történő adszorpciója során intenzív elnyelési sávok jelentek meg 2959, 2889, 2739, 1557, 1381, 1367 és 1292  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amelyek a molekulárisan adszorbeált hangyasav és a hangyasav disszociációjakor képződő csoportokhoz rendelhetők. Hangyasav gőz jelenlétében történő besugárzásakor nincs megfigyelhető változás az IR spektrumban. Az adszorbeált réteg fotolízise során kis mértékben csökkent a sávok intenzitása, a helyzetükben viszont nem történt számottevő változás (25. ábra).



**25. ábra:** Az adszorbeált hangyasav bevilágítása során  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{Pd/TiO}_2$  (B), és  $\text{Pt/TiO}_2$  (C) katalizátorokon rögzített infravörös spektrumok. A lineáris CO sáv intenzitásának bemutatása a bevilágítás időtartamának függvényében (D). (A): **a.** 0 perc, **b.** 15 perc, **c.** 30 perc, **d.** 45 perc, **e.** 60 perc; (B) **a.** 0 perc, **b.** 1 perc, **c.** 3 perc, **d.** 6 perc, **e.** 9 perc, **f.** 12 perc, **g.** 15 perc.

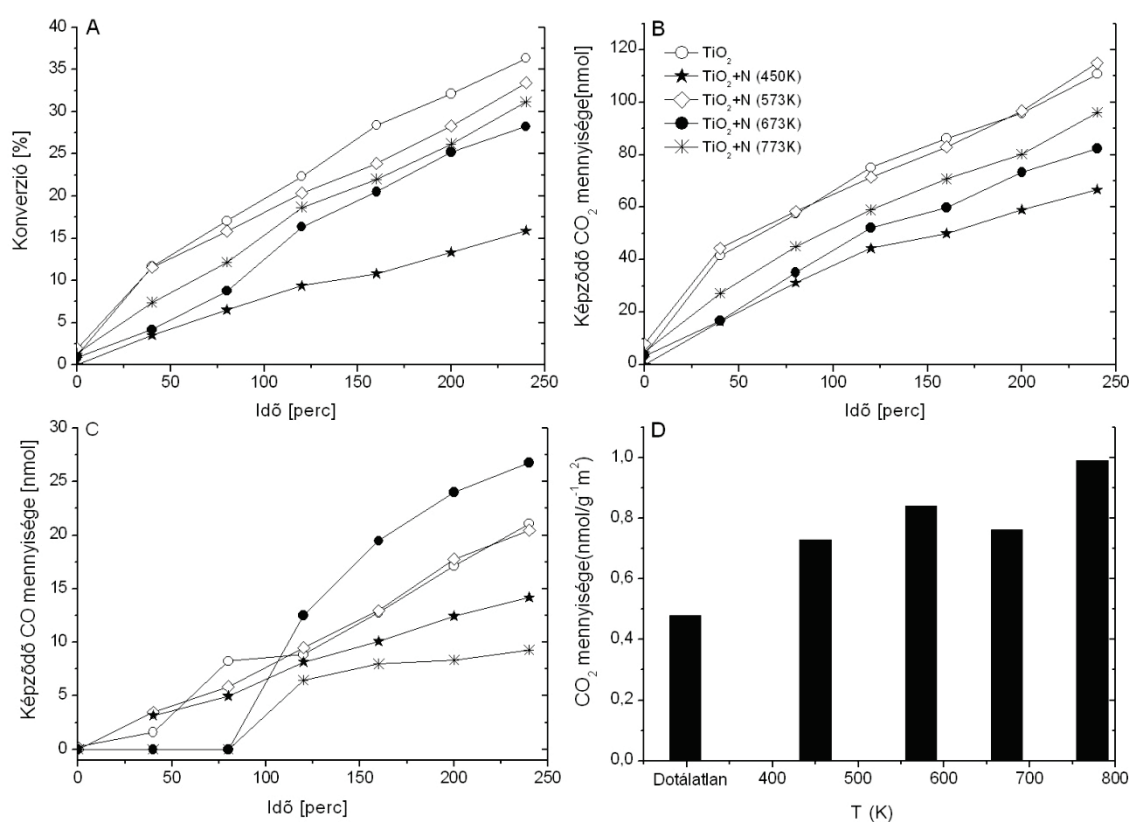
A besugárzás kezdetével egy kis intenzitású sáv jelent meg  $1412\text{ cm}^{-1}$ -nél, melynek intenzitása a bevilágítás időtartalma alatt változatlan maradt. Ez a sáv nagy valószínűséggel a képződő dioximetilén csoporthoz rendelhető<sup>165</sup>, ami az adszorbeált formiát fotobomlásából származik. A nitrogénnel dotált minták esetében a helyzet sokkal összetettebb. Ahogy azt az etanol fotolízise során találtuk a nitrogén dotált  $\text{TiO}_2$  mintákon (SK) néhány abszorpciós sáv jelent meg az  $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  és az  $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  tartományban, amik CN-tartalmú csoportok jelenlétére utalnak. A hangyasav adszorpciójának eredményeként ezeken a mintákon abszorpciós sávok jelennek meg az  $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  tartományban kis intenzitással. Ezekhez hasonló sávok az SX és SY mintákon nem jelentek meg. Az adszorbeált  $\text{HCOOH}$  réteg bevilágítása során, folyamatos szívás mellett a kapott sávok gyors kezdeti csökkenést mutattak, a helyzetükben észlelhető változás nem történt. A 25.A ábrán látható a  $\text{TiO}_2$ -on kapott spektrum.

Hasonló FTIR méréseket végeztünk a nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2$  mintákon is. Amikor hangyasav gőz jelenlétében végeztük a besugárzást a fotokatalitikus kísérletben, a CO rezgési régióban új abszorpciós sávok jelentek meg  $2030$  és  $2100\text{ cm}^{-1}$  között. A formiát formára jellemző intenzív sávok  $1594\text{--}1534\text{ cm}^{-1}$ -nél és  $1376\text{--}1363\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentek meg a fém mentes  $\text{TiO}_2$  esetében is. Hasonló eredményeket kaptunk, ha az adszorbeált hangyasav réteget világítottuk be. A CO-ra jellemző abszorpciós sávok helyzete függ a  $\text{TiO}_2$ -on lévő fémtől. Ezek helye a Pt/ $\text{TiO}_2$ -on  $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $2086\text{ cm}^{-1}$  a Pd/ $\text{TiO}_2$ -on,  $2086$  és  $2020\text{ cm}^{-1}$  a Ru/ $\text{TiO}_2$  esetében,  $2070, 2040$  és  $2015\text{ cm}^{-1}$  az Ir/ $\text{TiO}_2$ -on és  $2054\text{ cm}^{-1}$  a Rh/ $\text{TiO}_2$ -nál, ami két jellemző sávra bomlik fel  $2091$  és  $2039\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ehhez kapcsolódóan a palládiummal és a platínával adalékolt  $\text{TiO}_2$ -ok IR spektrumai láthatóak a 25. B és C ábrán. A bevilágítás idő növekedésével a sávoknak különböző mértékben, de nőtt az intenzitásuk. Ennek mértékét a 25. D ábrán mutatjuk be, ahol a lineárisan kötött CO-ra jellemző sávok intenzitását hasonlítjuk össze. A formiát sávok intenzitása viszont csak lassan csökkent a bevilágítás idejével.

A méréseket mélyhőmérsékleten is megismételtük ( $\sim 200\text{ K}$ ), és egy új sáv jelent meg  $1728\text{ cm}^{-1}$ -nél, amit a molekulárisan adszorbeált hangyasavhoz rendelhetünk. A besugárzás eredményeként egyáltalán nem vagy csak nagyon gyenge intenzitással jelentek meg sávok a  $2030\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  régióban (CO tartomány).

## 6.3.2. Fotokatalitikus vizsgálatok

Tekintettel arra, hogy a hangyasav nem bomlik a tiszta  $\text{TiO}_2$  (Hombikat) felületén 300-350 K-en, ezért bevilágítás szükséges a reakció beindításához. A fő reakciót a hangyasav dehidrogénezése, ami  $\text{H}_2$ -t és  $\text{CO}_2$ -ot eredményez, de a hangyasav dehidratációja is megfigyelhető volt. A bomlás mértéke 100 perc alatt 17 %-ot ért el és hasonló eredmény kaptunk a N dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) sorozat esetében is. Ahogyan azt az etanol bomlása során is tapasztaltunk, a képződő hidrogén mennyisége mindig kevesebb volt, mint a  $\text{CO}_2$ -é.

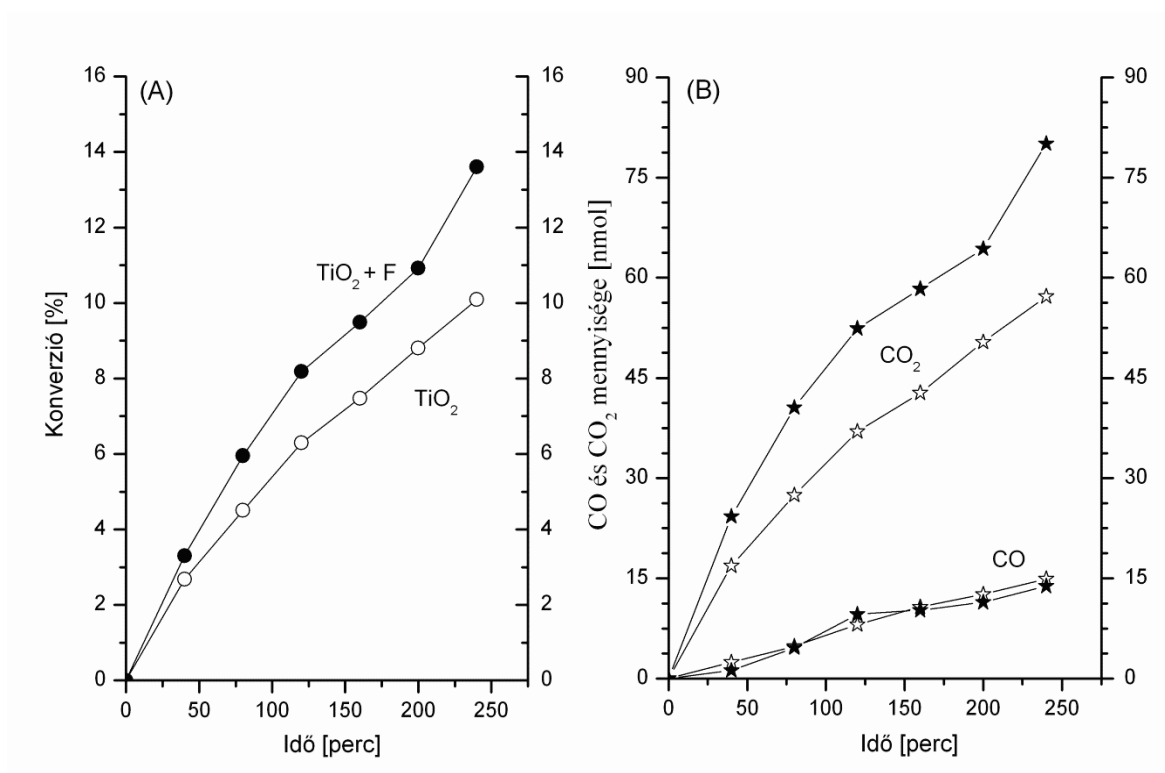


**26. ábra:** A hőkezelés hatásának bemutatása a N-dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) katalizátorokon. A hangyasav konverziója (A), a képződött  $\text{CO}_2$  (B) és CO (C) mennyisége, a képződött szén-dioxid mennyisége egységnyi felületre vonatkoztatva a bomlás 200. percében (D).

A 26. ábrán látható a  $\text{CO}_2$  és a CO képződési sebessége és a hangyasav konverziója különböző katalizátorokon a bevilágítás idejének függvényében. A  $\text{TiO}_2$  fajlagos felülete jelentősen csökkent a nitrogén beépítés hatására (2. táblázat). Tehát a nitrogén beépítése a  $\text{TiO}_2$ -ba az SK minták estében, jelentősen megnövelte a hangyasav fotokatalitikus

bomlásának a mértékét, ez különösen jól látható, amikor a képződő  $\text{CO}_2$  mennyiségét a  $\text{TiO}_2 + \text{N}$  minták fajlagos felületére vonatkoztattuk (26. D ábra) és ez a pozitív hatás nőtt a nitrogén beépítési hőmérsékletének emelésével. Más módszerrel előállított (SX, SY)  $\text{TiO}_2 + \text{N}$  minták fotokatalitikus aktivitását is vizsgáltuk. Ezek közül az SX minta mutatta a legnagyobb aktivitást, amely tovább nőtt a nitrogén beépítés hatására. Fontos megjegyezni, hogy ezeken a mintákon nem képződött detektálható mennyiségű CO.

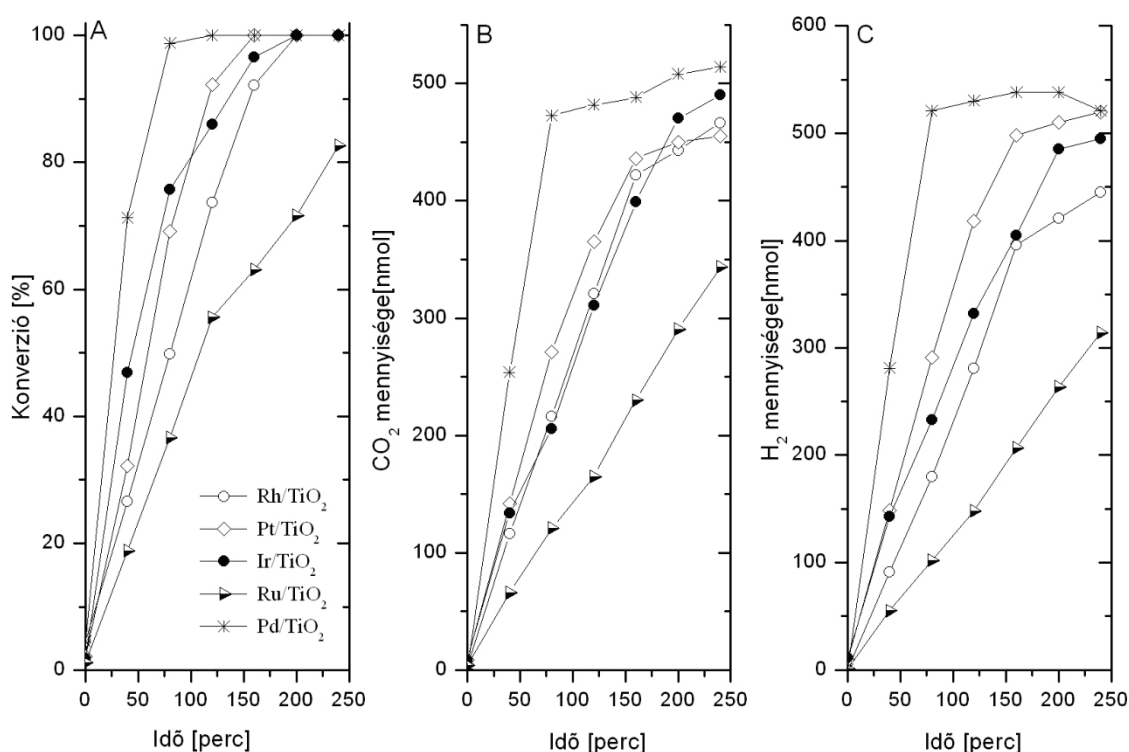
Részletesen megvizsgáltuk még a F-dotált  $\text{TiO}_2$  (SF) minták aktivitását is. Összehasonlítva a dotálatlan  $\text{TiO}_2$  mintán kapott eredményekkel, nagyon kismértékű növekedést tapasztaltunk a hangyasav konverziójában és a termékek képződési sebességében (27. ábra).



27. ábra: A F beépítés hatása a hangyasav fotoindukált bomlásában  $\text{TiO}_2$  katalizátoron. Hangyasav konverziója (A), képződött termékek mennyisége, ☆  $\text{TiO}_2$ ; ★  $\text{TiO}_2 + \text{F}$  (B).

*A fémek hatása*

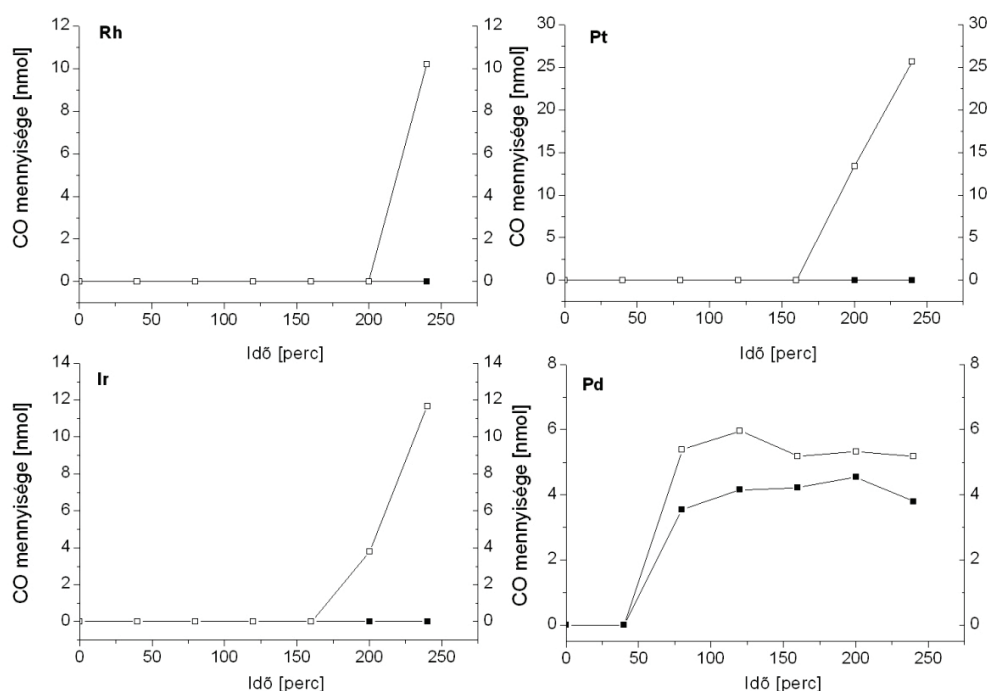
A további kísérletekben, a különböző  $\text{TiO}_2$  (Hombikat) hordozós platina fémek hatását vizsgáltuk a hangyasav fotokatalitikus bomlásában. A platina fémek rávitelével jelentősen megnőtt a  $\text{TiO}_2$  fotoaktivitása. A 28. ábrán látható a termékek képződési sebessége és a hangyasav konverziója különböző katalizátorokon a bevilágítás idejének függvényében.



**28. ábra:** A platinafémek fotokatalitikus aktivitásának bemutatása a hangyasav bomlásában. Hangyasav konverziója (A), képződött  $\text{CO}_2$  mennyisége (B), képződött  $\text{H}_2$  mennyisége (C).

A hangyasav fotoindukált bomlása alap  $\text{TiO}_2$  katalizátoron 17 %-os konverziót ér el 100 perc alatt (26. A ábra), míg 2 % nemesfémrel adalékolva ez az érték 35-100 %. A dehidrogénezési reakció maradt a fő reakcióút. Ebben az esetben a képződő  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2$  mennyisége jól egyezett.

A víz hatását is megvizsgáltuk a HCOOH fotoindukált bomlása során. A hozzáadott víz nem, vagy csak nagyon kis mértékben befolyásolta a hangyasav konverzióját, a M/TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon. Amíg víz hozzáadása nélkül detektáltunk CO-t, addig víz jelenlétében teljesen mértékben sikerült eliminálni. A Pd/TiO<sub>2</sub> volt az egyetlen kivétel ahol csak csökkenteni sikerült a képződő szén-monoxid mennyiségét. A víz jelenlétének hatása a 29. ábrán látható.



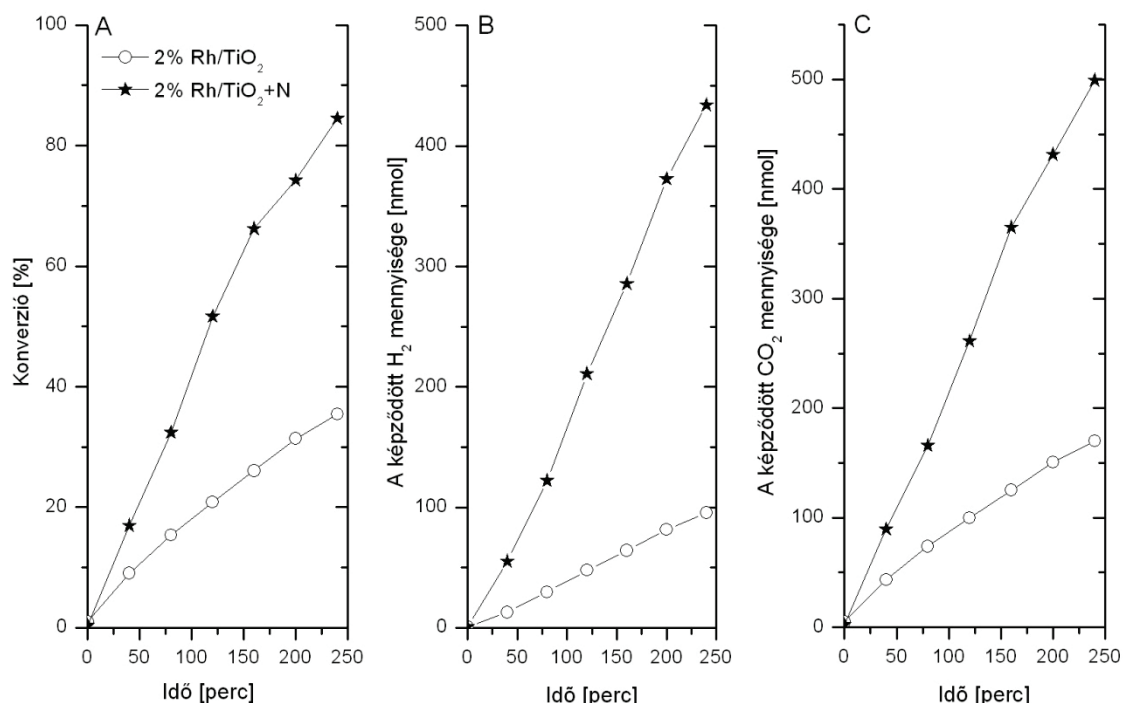
**29. ábra:** A víz jelenlétének hatása a CO képződésre a hangyasav fotokatalitikus bomlásában M/TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon. (HCOOH/H<sub>2</sub>O ~1). □ H<sub>2</sub>O jelenlétében ; ■ H<sub>2</sub>O nélkül.

A konverzió adatok alapján a Pd volt a legaktívabb nemesfém, sorban utána a Pt, Ir, Rh és a Ru. Amikor a képződött hidrogén mennyiségét vonatkoztattuk az adott fém diszperzitására akkor kissé eltérő aktivitási sorrendet kaptunk: Pt-Pd-Ru-Rh-Ir (6. táblázat). Ahogyan a TiO<sub>2</sub> esetében is, a nemesfémekkel dotált titán-dioxidok esetében is megnőtt a hangyasav fotolízisének mértéke.

| Minta                  | Diszperzitás<br>[%] | Kilépési munka<br>[eV] | Konverzió<br>[%] | TOF<br>H <sub>2</sub> , [s <sup>-1</sup> ] | TOF<br>CO <sub>2</sub> , [s <sup>-1</sup> ] |
|------------------------|---------------------|------------------------|------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                        |                     |                        |                  | N <sub>H2</sub>                            | N <sub>CO2</sub>                            |
| 2% Ru/TiO <sub>2</sub> | 6                   | 4,71                   | 16               | 0,43                                       | 0,37                                        |
| 2% Rh/TiO <sub>2</sub> | 16                  | 4,68                   | 26               | 0,26                                       | 0,29                                        |
| 2% Pt/TiO <sub>2</sub> | 13                  | 5,70                   | 28               | 0,92                                       | 0,86                                        |
| 2% Ir/TiO <sub>2</sub> | 54                  | 5,76                   | 30               | 0,20                                       | 0,19                                        |
| 2% Pd/TiO <sub>2</sub> | 26                  | 5,12                   | 52               | 0,46                                       | 0,47                                        |

**6. táblázat:** Az M/TiO<sub>2</sub> katalizátorokra és az ezeken a mintákon vizsgált hangyasav fotoindukált bontására vonatkozó értékek (N<sub>H2</sub>, N<sub>CO2</sub>: A képződött termék mennyisége a felületen aktív fématomok számára vonatkoztatva, a 40.percben.)

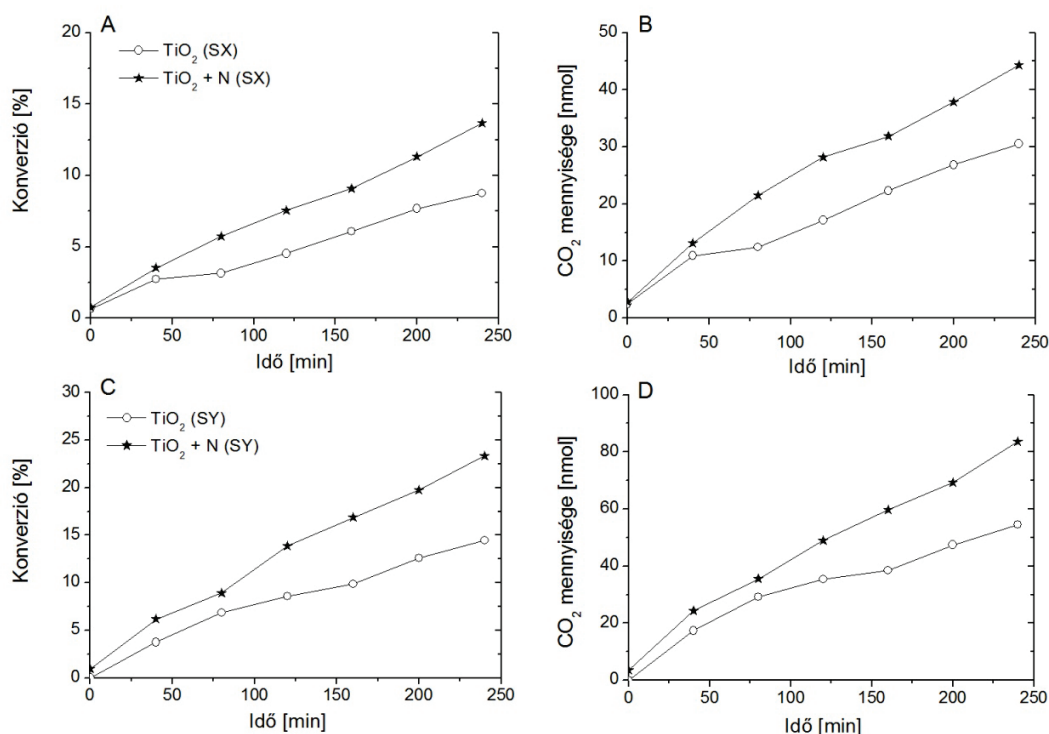
Hasonló volt a tapasztalat, amikor nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub>-ra vittük rá a fémeket. A legjobb eredményeket az SX mintákon figyeltük meg. A fémtartalmú N dotált minták fotoaktivitása észrevehetően magasabb volt, mint a nitrogénmenteseké, amit egy Rh tartalmú mintán szemléltetünk a 30. ábrán.



**30. ábra:** A Rh/TiO<sub>2</sub> (SX) N dotálásának hatása a hangyasav UV fényű fotolízisekor. A hangyasav konverziója (A), a képződött H<sub>2</sub> mennyisége (B), a képződött CO<sub>2</sub> mennyisége (C).

*Fotolízis látható fényben*

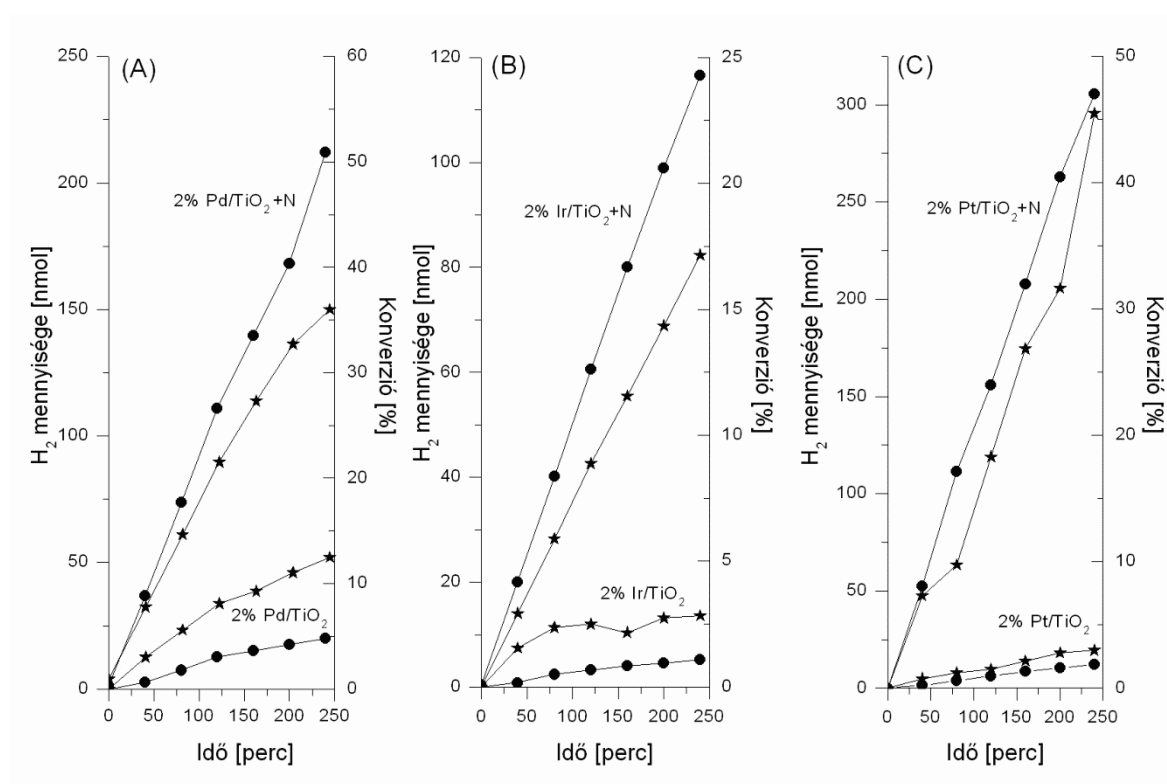
A csökkent tiltott sáv szélessége révén a nitrogén dotált  $\text{TiO}_2$  képes magasabb hullámhosszúságú fényt abszorbeálni így a méréseket végrehajtottuk látható fényt emittáló lámpa felhasználásával is. Ezeket méréseket az (SX) és (SY)  $\text{TiO}_2$  mintákon végeztük el, amelyek nagyobb aktivitással rendelkeznek. Az eredmények a 31. ábrán láthatók, ahol a dotálatlan  $\text{TiO}_2$  közepes aktivitást mutat a látható fényben, míg a N-dotált minta jól láthatóan magasabbat.



**31. ábra:** A N dotálás hatása a hangyasav látható fényű fotokatalitikus bomlásában  $\text{TiO}_2$  (SX),(SY) katalizátoron. Hangyasav konverziója (A),(C), képződött  $\text{CO}_2$  mennyisége (B),(D).

Hasonló kísérleteket hajtottunk végre látható fényben a nemesfémekkel adalékolt N- $\text{TiO}_2$ -okon. A 32. ábra szemlélteti három nemesfémekkel adalékolt alap és nitrogén dotált  $\text{TiO}_2$  (SX) fotokatalitikus aktivitását. Az összehasonlításból azonnal kiderül, hogy a N dotált minták jelentősen magasabb fotokatalitikus aktivitást mutatnak a hangyasav bomlásában, mint a nitrogén nélküli M/ $\text{TiO}_2$  katalizátorok. Ez a hangyasav konverziójában és a fotoindukált bomlás során képződött termékek mennyiségében jól tükröződik. A

keletkezett hidrogén mennyisége a nitrogén dotált mintákon közel tízszeres mennyiségű az alap katalizátorokhoz viszonyítva, mindhárom nemesfém esetében.



**32. ábra:** N dotálás hatása a hangyasav fotokatalitikus bomlásában látható fényű besugárzásnál

2%Pd/TiO<sub>2</sub> (A), 2%Ir/TiO<sub>2</sub> (B), 2%Pt/TiO<sub>2</sub> (C) katalizátorokon (SX).

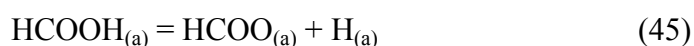
● H<sub>2</sub> képződés (Y<sub>1</sub> tengely), ★ konverzió (Y<sub>2</sub> tengely).

### 6.3.3. A kísérleti eredmények értékelése

#### Alap és dotált TiO<sub>2</sub>

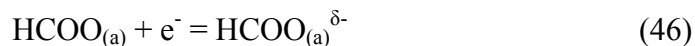
A hangyasav bomlása széles körben tanulmányozott modellreakció volt a különböző oxidok és fémek elektromos tulajdonságainak a vizsgálatára az 1950-es és 60-as években<sup>119,166,167</sup>. A nagyszámú ezzel a témával foglalkozó kutatás sugallja ennek a kölcsönhatásnak a jelentőségét, a különböző fémmel adalékolt oxidokon végzett hangyasav bontásában. Később már nagyobb hangsúlyt kapott a formiát képződésének és stabilitásának vizsgálata szilárd katalizátorok felületén. Ezek a minták bizonyultak a legjobb katalizátornak, amin könnyen kialakul a felületi komplex, de a felületen nem túl nagy stabilitással bír<sup>168,169</sup>.

A hangyasav adszorpcióját vizsgálva tiszta  $\text{TiO}_2$  felületén, a kapott abszorpciós sávok közül a legfontosabbakat  $1594\text{-}1534$  és  $1376\text{-}1363\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományban kaptuk, amik a formiát csoportokhoz rendelhetők. Ez feltételezi a hangyasav disszociációjának a végbemenetelét a következőképpen:

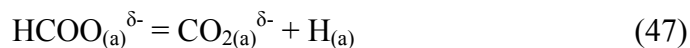


A fenti folyamat lejátszódásához nincs szükség bevilágításra. Az adszorbeált rétegen a formiát sávok intenzitása  $573\text{ K}$ -en nem változik, folyamatos szívás mellett. A bevilágítás eredményeként azonban, kezdetben gyorsan, majd fokozatosan lassulva ezek a sávok csökkenni kezdtek, mutatva az adszorbeált formiát felületen végbemenő bomlását (25. ábra). A N dotált  $\text{TiO}_2$  mintákon (SK), függetlenül a kalcinálási hőmérsékletüktől, a formiátra jellemző abszorpciós sávok a hangyasav adszorpciója után csak nagyon kis mértékben jelentek meg. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a felületen erősen kötött csoportok maradtak a karbamidos N- $\text{TiO}_2$  előállítás során. Ezek jelenlétét igazolja a  $2186\text{-}2199\text{ cm}^{-1}$ , a  $2090\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$  és az  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  tartományba tartozó abszorpciós sávok megjelenése. A  $2186\text{-}2199\text{ cm}^{-1}$  között megjelenő sávok az NCO vibrációs rezgéseikhez rendelhetők, míg a  $2090\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$  közöttiek a CN csoport jelenlétét igazolják, (erről részletesebben az 5.4. fejezetben olvashatunk). Az  $1618\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő abszorpciós sáv az NH csoport vibrációjához rendelhető. Feltételezhető, hogy ezek az erősen adszorbeált csoportok elfoglalják a  $\text{TiO}_2$  aktív centrumainak egy részét és ezáltal csökkentik a hangyasav disszociációjának a mértékét, így a formiát csoportok képződését. Ez a jelenség a más módszerrel előállított nitrogén dotált minták esetében nem figyelhető meg. Mindazonáltal a hangyasav fotoindukált bomlása végbemegy ezeken a N dotált  $\text{TiO}_2$  mintákon is.

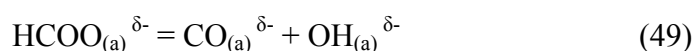
A bevilágítás hatását a hangyasav bomlásában jól demonstrálják a 26. ábrán bemutatott katalitikus mérések. A  $\text{HCOOH-TiO}_2$  rendszer besugárzásakor a hangyasav bomlása már szobahőmérsékleten elkezdődik. Elfogadva, hogy a hangyasav bomlása a formiát csoportok képződésén és bomlásán keresztül játszódik le, bevilágítás hatására egy fénygerjesztési folyamat során képződő fotoelektron donálásával (21) és az adszorbeálódott formiát csoport aktiválásával (46):



Következő lépés a felületen lévő formiát csoportok fotoindukált bomlása hidrogénre és CO<sub>2</sub>-ra:



A kis mennyiségű CO a rendszerben, a hangyasav dehidratációja során keletkezik, ami csak



igen kis mértékben megy vége.

A keletkező CO<sub>2</sub> mennyisége a N-TiO<sub>2</sub>-ok felületére vonatkoztatva a 26. *D ábrán* látható, és kitűnik, hogy a hangyasav fotolízisének mértéke nőtt a N-dotált minták előkezelési hőmérsékletének emelésével. Ez az elektron lyuk-pár rekombináció megakadályozásával magyarázható. Általános megfigyelés a reakciók alatt, hogy a képződő hidrogén mennyisége mindig kisebb, mint a CO<sub>2</sub>-é. Ugyanezt a viselkedést tapasztaltuk az etanol fotobomlásában is TiO<sub>2</sub> felületen. Feltételezzük, hogy a redukciós folyamat mellett a N dotált minták előállítása során keletkezett felületi csoportokkal is reagált a képződő hidrogén egy része. Az adszorbeált hidrogén egy része redukálhatja a TiO<sub>2</sub> felületét vagy reagálhat a felületi oxigénnel hidroxil csoportokat képezve.

A TiO<sub>2</sub> tiltott sáv szélességének csökkentésének pozitív hatása a látható fényben végzett vizsgálatok során jól mutatkozik. Ahol az alap TiO<sub>2</sub> csak nagyon kis fotoaktivitást mutat, addig az N-TiO<sub>2</sub> mintákon ez észrevehetően megnő (30. *ábra*). A fluoriddal dotált TiO<sub>2</sub> esetében a tiltott sáv szélesség nem változott a dotálás hatására (2. táblázat), így alig van pozitív hatással a fotokatalitikus viselkedésére.

#### Fémmelel adalékolt TiO<sub>2</sub> minták

Egy közelmúltban megjelent munkában a platinafémekkel adalékolt különböző szén alapú hordozós katalizátorokon vizsgálta a kutatócsoport a hangyasav bomlását. Termikus körülmények között a reakció már 350 K-en elindult és 473-523 K hőmérséklettartományban teljesen végbement a bomlás<sup>125</sup>. A fő bomlási irány a

dehidrogénezési reakció volt, CO csak kis mértékben, 2-7%-ban képződött alacsonyabb hőmérsékleten. A hordozós fém katalizátorok nagy aktivitása összhangban van a fém egykristályon UHV rendszerben kapott eredményekkel<sup>170,171</sup>. Az elvárásoknak megfelelően a platinafémek rávitelével jelentősen megnőtt a TiO<sub>2</sub> fotoaktivitása. Ezeken a mintákon a hangyasav adszorpcióját IR spektroszkópiával követve ugyanazok a formiátra jellemző abszorpciós tulajdonságok figyelhetők meg, mint a tiszta TiO<sub>2</sub> esetében. Ezek alapján feltételezhető, hogy a formiát képződése a TiO<sub>2</sub> felületén megy végbe. Nyitott kérdés továbbra is, hogy figyelembe vehetjük-e formiát csoportok megkötődését a fémrészecskéken is. Ahhoz, hogy erre választ kapjunk olyan hordozót kell használni amin a hangyasav disszociációja nem megy végbe, és erre megfelelő a SiO<sub>2</sub><sup>125,172,173</sup>. Részletes IR spektroszkópiás vizsgálatokból kiderül, hogy a formiát csoportok nem stabilizálódnak a fém felületen, és a természetüktől függően már elbomlanak 290-373 K-en. Ezeket a méréseket elvégeztük a hangyasav fotoindukált bomlásában leghatásosabb Pd és a legkevésbé aktív Ru-on is. Az első esetben a formiát sávok 320 K-en, míg a másodikban 330 K-en eliminálódtak teljesen. A fenti mérések alapján úgy gondoljuk, hogy a jelenlévő formiát csoportok a fémhez kötődnek 300 K-en, de ezenkívül a TiO<sub>2</sub>-hoz kapcsolt forma is megjelenik. Az alacsony stabilitású formiát csoportok fémhez való kapcsolódását jelzi a szén-monoxidra jellemző abszorpciós sávok megjelenése közvetlenül a hangyasav beengedése után, még a fotolízis megkezdése előtt (25. ábra). A bevilágítás hatására a CO sávok intenzitása különböző mértékben nőtt (25. D ábra). A Pd és a Pt esetében a CO sávok a lineárisan kötött szénmonoxidhoz rendelhető, a többi fém esetében komplexebb a spektrum, ami dikarbonil csoport (M<sup>+</sup>(CO)<sub>2</sub> kialakulását igazolja, (a jelenség a fém nanorészecskék oxidatív feldarabolódásának köszönhető<sup>174</sup>).

Ezek szerint feltételezhetjük, hogy TiO<sub>2</sub> hordozós fém katalizátorokon a hangyasav fotolízise során, a reakcióban a formiát csoportok képződése és bomlása elsődlegesen a fém felületén megy végbe. A fotokatalitikus bomlás hozzájárulása a TiO<sub>2</sub>-on nagyon kicsi még a kevésbé aktív katalizátorok esetében is, mint a Ru/TiO<sub>2</sub>. Mint ahogyan termikus bomlás során, magasabb hőmérsékleten a hangyasav dehidrogénezése a fő irány, ez a fotokatalitikus bomlásra is jellemző, 300 K-en. A Pd/TiO<sub>2</sub> kivételével a CO csak a hangyasav teljes elreagálása közelében volt detektálható. Feltételezzük, hogy az IR spektroszkópiával detektált adszorbeált CO egy részének a felszabadulása felelős a gáz állapotú CO megjelenéséért. Fontos megfigyelés, hogy amikor vizet adtunk a hangyasav mellett a rendszerhez, a CO-t teljesen sikerült eliminálni a rendszerből, ami valószínű a

víz-gáz reakció lejátszódásának köszönhető. Az erre vonatkozó eredményeket az 29. ábrán mutatjuk be.

Ami a platinafémek kiemelkedő hatásának magyarázatát illeti a hangyasav fotokatalitikus bomlásában, figyelembe kell venni, hogy magasabb hőmérsékleten nagyon aktív katalizátorai a hangyasav termikus bontásának. Ez nagyban annak tulajdonítható, hogy elősegítik a C-H kötés felszakadását a fémhez kötődő formiát csoportokban. Szerintünk az elektromos kölcsönhatás a különböző kilépési munkájú fém részecske és az n típusú  $\text{TiO}_2$  hordozó között fontos szerepet játszik az  $\text{M/TiO}_2$  megnövekedett fotoaktivitásában. Az előzőekben már részletesen ismertetett vélemény szerint bevilágítás hatására megnő az elektron transzfer mértéke. A  $\text{TiO}_2$  kilépési munkája kisebb, mint a platinafémeké, és a tény, hogy a legaktívabb fémeknek van a legmagasabb kilépési munkája, feltételezhetően alátámasztja ezt a feltevést (6. táblázat).

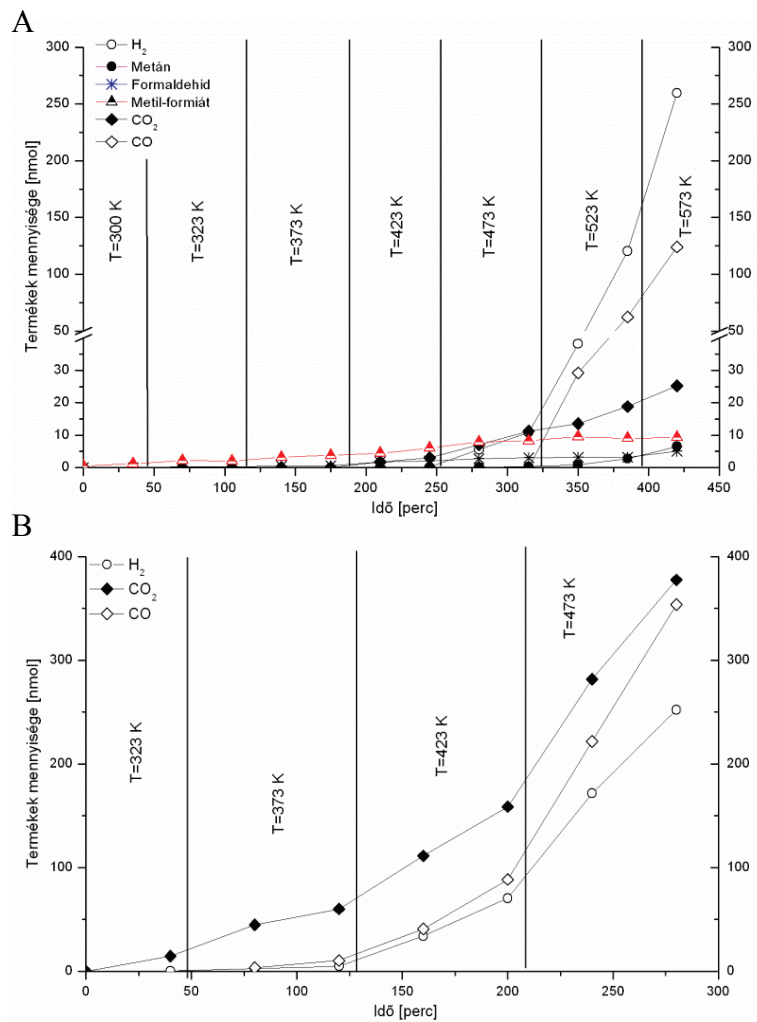
#### **6.4. A hőmérséklet, a bevitt mennyiség és az előkezelés hatása**

##### **6.4.1. A hőmérséklet szerepe**

A katalizátor minta folyamatos hűtés alatt állt a mérések alatt, de a besugárzás okozta hőmérsékletemelkedést nem zárhatjuk ki teljesen. Emellett jó összehasonlítási alapot nyerünk abból a szempontból, hogy a fotoindukált mérésekhez viszonyítva ugyanazon rendszerben, termikus körülmények között, milyen hőmérsékleten indul el és milyen irányba megy végbe a bomlás. Ezt figyelembe véve egy termoelem segítségével ellenőriztük a katalizátorréteg hőmérsékletét és csak néhány fokos emelkedés volt tapasztalható. A lámpatest folyamatos vízhűtés alatt állt a fotolízis során. A vizsgálatokat minden esetben bevilágítás nélkül végeztük, kombinált kísérleteket nem végeztünk. Megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását mindhárom reaktáns esetében a tiszta és egy aktív, nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2$  katalizátoron.

Az etil-alkohol esetében bevilágítás nélkül, alig 1 %-os bomlást tapasztaltunk, 300 K-en. Érdemi bomlást csak 423 K-en tapasztaltunk, ahol 3%-os *etanol* konverziót értünk el 60 perc alatt. Az etanol esetében a CO szintje nem csökkenthető a termikus mérésekhez

viszonyítva, mivel az acetaldehid bomlása mindkét körülmény között végbemegy a (24,25 egyenlet) szerint.



**33. ábra:** A hőmérséklet hatásának bemutatása a metil-alkohol 2% Pt/TiO<sub>2</sub> (A), és a hangyasav (B) 2% Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátoron történő termikus bomlásában

Hasonló módon megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását az alap, a Pt és a Pd adalékolt TiO<sub>2</sub> katalizátorokon a metanol esetében is bevilágítás nélkül, és 60 perc alatt 300-423 K hőmérséklet tartományban mérhető bomlást nem tapasztaltunk (33. ábra). A metanol bomlása csak 473 K-en indult el, ahol 2%-os konverziót ért el 60 perc alatt. A termikus kísérletekkel kapcsolatban megjegyzendő, hogy ellentétben a fotolízissel, metil-formiát csak kis mennyiségben keletkezett, mindössze 8 %-ban 523 K-en, amikor a metanol konverziója ~10% -ot ért el. Ehelyett a bomlás a megszokott irányba ment végbe, CO mint

főtermék képződése mellett. Ezáltal a szén-monoxid szint csökkenés igen jelentős a termikus és a fotolitikus bontás között, a kapott értékeket a 7. táblázatban foglaltam össze.

| Vizsgált<br>vegyület | Konverzió<br>473 K-en<br>[%] | Termékeloszlás<br>CO [%],(40% K*) |           | Termékeloszlás<br>H <sub>2</sub> [%],(40% K*) |           |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|-----------|
|                      |                              | termikus                          | fotolízis | termikus                                      | fotolízis |
| Metanol              | 1,41                         | 30,4                              | 1,3       | 40,1                                          | 64,4      |
| Etanol               | 8,65                         | 2,17                              | 2,22      | 42,3                                          | 51,5      |
| Hangyasav            | 100                          | 21,9                              | 0,00      | 18,2                                          | 45,45     |

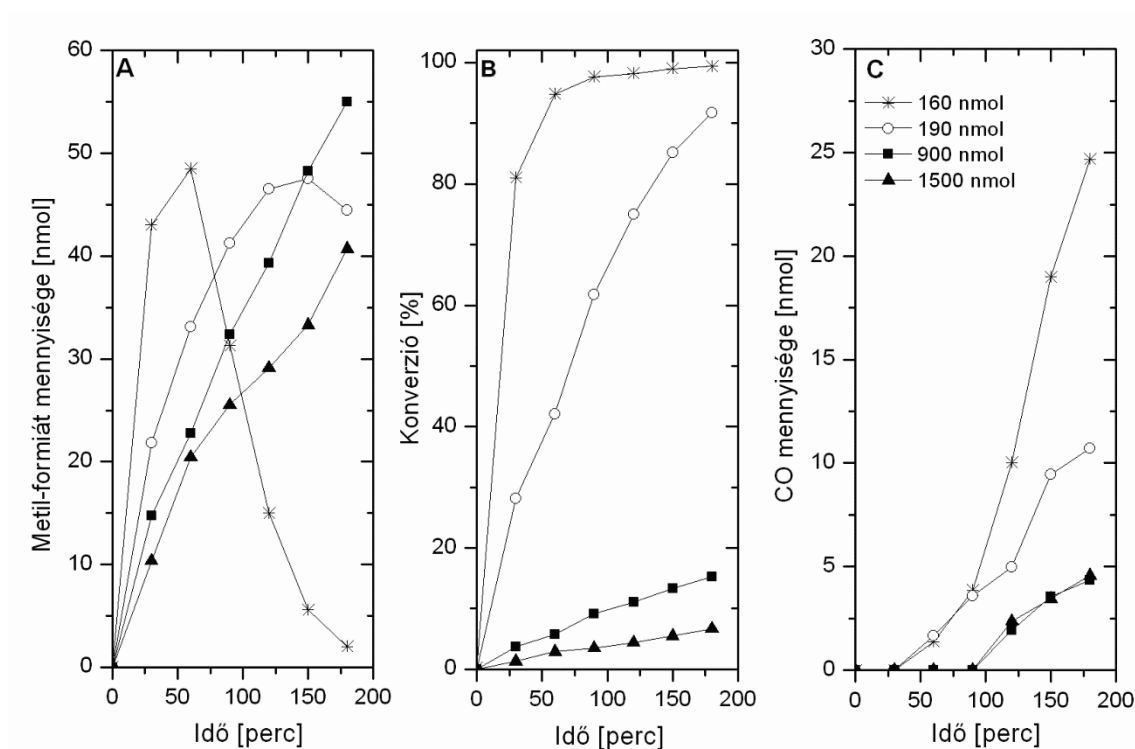
**7. táblázat:** A CO tartalom összehasonlítása a fotokatalitikus vizsgálatok során

(\*Az adatok 40%-os konverzió értékekre vonatkoznak)

A hangyasav esetében a hőmérséklet emelkedés lehetséges hozzájárulását a fotolízis során használt Rh/TiO<sub>2</sub> katalizátor esetében végeztük el és nagyon kismértékű bomlást tapasztaltunk, mindössze ~2%-ot 300 K-en. Mérhető bomlás csak 373 K-en ment végbe, ahol 5-10%-os konverziót kaptunk 60 perc alatt. (A munkám alatt vizsgált vegyületek közül a hangyasav bomlása indul el termikus körülmények között a legalacsonyabb hőmérsékleten, már 365-370 K között<sup>112,125</sup>). Ezen eredmények ismeretében ismételten kizárhatjuk, hogy a hőmérséklet emelkedése vezetett volna az metanol fotoindukált bomlásához, és a hangyasav illetve a metanol esetében jelentősen sikerült csökkenteni a képződő szén-monoxid mennyiségét a termikus körülményekhez viszonyítva és a hidrogén százalékos összetételét is megnöveltük. A kapott eredmények egyértelműen ahhoz rendelkeznek, hogy a dehidrogénezés irányába tudtuk eltolni a hangyasav bomlását.

## 6.4.2. Mennyiségi hatás és az előkezelés módjának vizsgálata

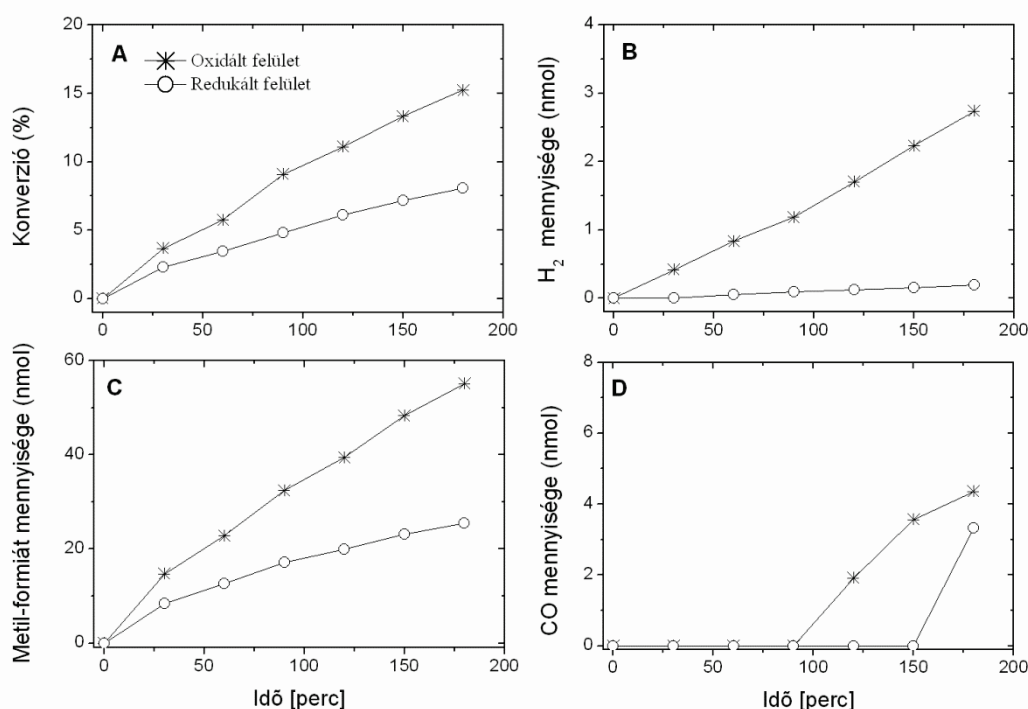
A fotokatalitikus vizsgálatok során úgy tűnt szükséges lehet annak a vizsgálata, hogy a bomlás mértéke függ-e és ha igen milyen mértékben a betáplált reaktáns mennyiségétől. A betáplált mennyiségek alapján, mivel a felhasznált vegyületek gőznyomása és reaktivitása eltérő, megvizsgáltuk a fotokatalitikus bomlás mértékét a betáplált mennyiséghez képest egy kis, egy közepes és egy a maximális mennyiséghez közeli koncentrációban. Az elvégzett vizsgálatok alapján az etanol és a hangyasav esetében nem tapasztaltunk inhibáló hatást a koncentráció növekedésével, ellentétben a metilalkohol esetében, ahol már jelentős a különbség az aktivitásban.



**34. ábra:** A metanol koncentráció függésének ábrázolása a  $\text{TiO}_2$  katalizátoron végzett fotoindukált bomlásában. A képződött MF mennyisége (A), metanol konverziója (B), és a keletkezett CO (C).

Az alap  $\text{TiO}_2$  katalizátoron kapott eredmények (34. ábra) alapján jól látszik, hogy a 70. percben a MF mennyisége folyamatosan csökken a betáplált mennyiséggel. A fenti jelenséget azzal indokoljuk, az irodalmi értelmezésekkel összhangban, hogy a fotoreakciók

gyökképző folyamatok, azonban a metanol egy gyök kioltó anyag és így blokkolja a folyamatot. Egy másik magyarázat szerint a növekvő koncentráció mellett egyre több adszorbeált metanol lesz a felületen és a bomlást elősegítő  $\text{OH}\cdot$  és  $\text{O}_2\cdot^-$  (szuperoxid gyökion) gyökök mennyisége lecsökken a felületen miközben más körülmények nem változnak, ezáltal visszaszorítva a bomlás mértékét<sup>106</sup>.



**35. ábra:** Az oxidáció hatása a metanol fotokatalitikus bomlásában. A metanol konverziója (A), képződött hidrogén (B), MF (C), és a CO mennyisége (D).

A vizsgált vegyületek fotoindukált bomlásának vizsgálatokor kulcskérdés volt a katalizátorréteg előkezelésének a módja. A nemesfém tartalmú minták esetében minden alkalommal redukáltuk a felületet, ezáltal biztosítva a szükséges fém részecskék megfelelő aktiválását. A tiszta  $\text{TiO}_2$ -ok, mindhárom vegyület esetében nagyobb fotoaktivitást mutattak a felület oxidatív előkezelése után, a redukció hatása negatívnak bizonyult. A  $\text{TiO}_2$  felületen a metil-alkohol bomlásában kapott hatás a 35. ábrán látható. Egyik magyarázata lehet, hogy elektron akceptorként működhet a katalizátorral érintkező molekuláris oxigén, mely elektronszolgáltatóként működve szuperoxid-gyökionokat képez. A keletkezett gyökök vagy a felületen vagy a homogén fázisban oxidálhatják a szerves molekulákat, illetve azok a lyukon közvetlenül is oxidálódhatnak.

### 6.5. Következtetések

- (i) A nitrogén beépítése során módosított  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége jelentősen csökkent. (SX, SK)
- (ii) A  $\text{TiO}_2$  nitrogénnel történő dotálása megnövelte a fotoaktivitást a vizsgált vegyületek bomlásában.
- (iii) A platinafémek rávitele a tiszta és a nitrogén dotált  $\text{TiO}_2$ -ra, jelentősen megnövelte az alkalmazott vegyületek fotoindukált bomlását.
- (iv) A nitrogén beépítés hatására csökkent a  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv szélessége, mely lehetővé tette a látható fényben történő fotolízist, a N-dotált és a nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon egyaránt.
- (v) A nitrogén dotálás hatására megnőtt a  $\text{TiO}_2$  fotoaktivitása az *etil-alkohol* fotokatalitikus bomlásában, ahol hidrogént és acetaldehidet kaptunk fő terméként. A képződő acetaldehid a fotolízis hatására metánra és szén-monoxidra bomlik.
- (vi) A  $\text{Pd/TiO}_2$  kivételével, a *hangyasav*hoz történő víz hozzáadásával sikerült teljesen eliminálni a képződő szén-monoxidot a nemesfémekkel promotált  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon.
- (vii) Az IR spektroszkópiás vizsgálatok rávilágítottak, arra hogy a  $\text{CH}_3\text{OH-TiO}_2$  rendszer fotolízise során adszorbeált formiát csoportok képződnek, amik a felületi metoxi csoportokkal metil-formiátot adnak.
- (viii) A platinafémek rávitele a tiszta és a nitrogén dotált  $\text{TiO}_2$ -ra, kiugró mértékben megnövelte a *metanol* fotoindukált bomlását metil-formiáttá (85-90%-os szelektivitás mellett) és hidrogénné. Az alap  $\text{TiO}_2$  esetében a bomlás mértéke alacsony maradt, amit a koncentrációfüggés vizsgálata során tisztáztunk.
- (ix) A  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  fotolízise során  $\text{Ag/TiO}_2$  felületen egy intenzív Ag-NCO felületi formához tartozó sáv jelenik meg, igazolva, hogy a NO etanollal végzett redukciója felületi NCO képződése közben megy végbe.
- (x) A hangyasav és a metanol fotokatalitikus bontásában jelentősen sikerült csökkenteni a képződő szén-monoxid mennyiségét a termikus körülményekhez viszonyítva.

## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

---

Jelenleg is nagy erőfeszítések folynak a hidrogén mint üzemanyag különböző módon történő előállítására. Az oxigén tartalmú szénhidrogének (metanol, etanol) alapuló előállítás a legáltalánosabban használt és legkényelmesebb módszere a hidrogén termelésének. Számos hatékony vegyületet fejlesztettek ki a bomlásuk és a reformálásuk katalizálására. Sajnos még a leghatékonyabb és legdrágább platinafémek is magas hőmérsékleten bontják ezeket az oxigén tartalmú szénhidrogéneket. Ezen anyagok fotokatalitikus bomlása azonban megoldást nyújthat a hidrogén alacsonyabb hőmérsékletű előállítására. A félvezető  $\text{TiO}_2$  gyakran használt fotokatalizátor, de a széles tiltott sáv szélessége miatt (3,0-3,2 eV) UV fény szükséges a besugáráshoz, mivel a napenergiának csak 4%-a hasznosítható a fotolízis számára. A fotokatalízisben az anionos dotálás hatékonyan csökkentette a  $\text{TiO}_2$  tiltott sávjának szélességét, lehetővé téve ezáltal a látható fényű fotokatalízist. A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) tiltott sáv szélessége a kalcinálási hőmérséklet emelésével folyamatosan csökkent 3,15 eV-ról 2,17 eV-ra, illetve az SX minta esetében is  $\sim 1$  eV-os csökkenést értünk el. Az előállított katalizátorok szerkezetvizsgálata során igazoltuk a nitrogén beépülését.

Doktori munkám során az etanol, metanol és hangyasav fotoindukált gőz fázisú bomlását tanulmányoztam tiszta, illetve nitrogénnel dotált, nemesfémmel adalékolt  $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokon. A nemesfémmel adalékolt  $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokat alap és N-dotált  $\text{TiO}_2$ -okból kiindulva a felhasznált fém sók vizes oldatának impregnálásával állítottuk elő. A katalizátor fémtartalma 2 m/m% volt. A katalizátorokat fajlagos felületükkel (BET), diszperzitásukkal, fotoelektron spektroszkópiával (XPS), valamint röntgendiffrakciós (XRD), diffúz reflexiós spektroszkópiával (DRS) és Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) módszerek alkalmazásával jellemeztük. A fotokatalitikus reakció követését egy termosztálható, cirkulációs rendszerű fotokatalitikus reaktorban végeztük, fényforrásként UV és látható fényű lámpát használtunk. A betáplált gázelegyet egy membrán pumpával keringtettük. A bevilágítás közben kialakuló felületi formákat infravörös spektroszkóp, míg a reakciótermékeket gázkromatográf segítségével azonosítottuk.

Az etanol fotolízisének vizsgálatakor infravörös spektroszkópai mérésekkel igazoltuk, hogy a  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-TiO}_2$  rendszer bevilágítása során a bomlás inicializáló lépése az adszorbeált etoxi csoportok átalakulása acetaldehiddé. Az etanol fotokatalitikus bomlása tiszta  $\text{TiO}_2$ -on nagyon kis mértékben játszódik le, de a nitrogénnel kezelt titán-dioxidokon magasabb fotoaktivitást mutatott. A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  (SK) aktivitása függ a katalizátor előkezelésének hőmérsékletétől. A konverzió és a képződési sebesség is párhuzamosan növekedtek a  $\text{TiO}_2$  nitrogén dotálásának a hőmérsékletével. A legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a 773 K-en kezelt minta mutatta. A bomlás során az etanol dehidrogénezése maradt a fő reakcióút. Ródium jelenlétében a hidrogén mennyisége felülmúlta a képződött acetaldehidét, aminek a mennyisége a 140. percben elérte a maximumot, ezután a metánra és szén-monoxidra való fotokatalitikus bomlása még meghatározóbbá vált. A  $\text{CH}_4$  és CO mennyisége a besugárzás időtartamával folyamatosan emelkedett, kis mennyiségben etán és szén-dioxid is képződött. A ródium rávitele a tiszta és a dotált  $\text{TiO}_2$ -ra jelentősen megnövelte az etanol fotoindukált bomlásának a mértékét, még látható besugárzás esetén is.

A metanol fotokatalitikus bontásakor az FTIR spektroszkópai mérések igazolták, hogy a  $\text{CH}_3\text{OH-TiO}_2$  és a  $\text{CH}_3\text{OH-M/TiO}_2$  rendszerekben bevilágítás hatására az adszorbeált metoxi csoportok formiáttá alakulnak át. Az IR mérések alapján a nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2$ -on a fémhez kapcsolódó adszorbeált CO jelenléte szintén igazolható. A tiszta  $\text{TiO}_2$  nagyon alacsony fotoaktivitást mutat, azonban a nitrogén dotálás hatására - a tiltott sáv csökkentésével - ez növelhető. A nemesfémek rávitele a tiszta és nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$ -ra jelentősen megnövelte a metanol fotokatalitikus bomlásának a mértékét, még látható fényben is, ahol fő termékként 83-90%-os szén szelektivitással metil-formiát és hidrogén képződött. A bomlás során formaldehid, szén-monoxid, szén-dioxid és kis mennyiségben metán képződött másodlagos termékeként. A legaktívabb fém a Pt volt, míg a további sorrend Pd, Ir, Rh, Ru. A fotoindukált reakcióban a metanol bomlásának mechanizmusa eltér a termikustól, ezt a szén-monoxid igen kis mennyisége is igazolta. Feltételezéseink alapján az adszorbeált formaldehid molekula rekombinálódik vagy elreagál egy a metanol bomlásából származó metoxi csoporttal, metil-formiátot adva.

Az infravörös mérések során igazoltuk, hogy a  $\text{HCOOH-TiO}_2$  rendszerben bevilágítás hatására az adszorbeált formiát csoportok bomlása lejátszódik. A felületi formiát csoportok fotoindukált bomlása során hidrogén és szén-dioxid képződik. A kis mennyiségben képződő szén-monoxid a hangyasav dehidratációja során keletkezik. A

fotokatalitikus bomlás tiszta  $\text{TiO}_2$ -on 300 K-en csak kis mértékben megy végbe  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  mint főtermék és kevés CO képződése mellett. A felhasznált  $\text{TiO}_2$  típusától és előállításától függően a nitrogénnel dotált minták magasabb aktivitást mutattak, UV és látható fényben egyaránt. A nemesfémek rávitele a tiszta és nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$ -ra jelentősen megnövelte a hangyasav fotokatalitikus bomlásának a mértékét. Ebben a folyamatban a Pd/ $\text{TiO}_2$ -ot találtuk a legaktívabb katalizátornak. A Pd/ $\text{TiO}_2$  kivételével a víz addíciója során teljesen elimináltuk a kis mennyiségben képződő szén-monoxidot. A többi M/ $\text{TiO}_2$  katalizátoron sikerült a CO mentes hidrogén előállítása. A látható fényű vizsgálatoknál a nitrogén beépítés hatására a keletkezett hidrogén mennyisége közel a tízszeresére nőtt (SX), mindhárom nemesfém esetében (Pt, Ir, Pd).

A hőmérséklet hatásának vizsgálata során a kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy kizárhatjuk a termikus hatás hozzájárulását ezen körülmények közt a vizsgált vegyületek fotoindukált bomlásában. A hangyasav illetve a metanol esetében jelentős mértékben sikerült csökkenteni a képződő szén-monoxid mennyiségét a termikus körülményekhez viszonyítva. A kapott eredmények ahhoz rendelkeznek, hogy a dehidrogénezés irányába tudtuk eltolni a hangyasav bomlását. A metanol bomlása pedig a metil-formiát képződés irányába ment végbe.

A nitrogénnel dotált és a nemesfémekkel adalékolt  $\text{TiO}_2 + \text{N}$  minták fotokatalitikus aktivitást mutattak a látható fényben végzett kísérletekben. A nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$ -ok hatékonysága növekszik a tiltott sáv csökkenésével, ami az elektron-lyuk pár rekombináció meggátolásának, késleltetésének tulajdonítható. A platinafémek pozitív hatását a besugárzás hatására létrejött töltéshordozók jobb szeparációjával és a fém nanorészecskék és a  $\text{TiO}_2$  között kialakuló elektromos kölcsönhatással magyarázzuk.

Összefoglalva, doktori munkámmal igyekeztem hozzájárulni a metil-alkohol, az etil-alkohol és a hangyasav fotoindukált gőzfázisú bomlásának megértéséhez. A kapott eredmények alapján a nitrogén dotálás kedvezően befolyásolja a  $\text{TiO}_2$  katalitikus tulajdonságait, és a platinafémek rávitele után aktív katalizátora lett a fent vizsgált vegyületek fotokatalitikus bontásának. A metanol fotoindukált gőzfázisú bomlásának vizsgálata során az elsők között írtuk le a metil-formiát mint főtermék képződését.

## 8. SUMMARY

---

Great efforts are currently being made to produce hydrogen for fuel and for various other applications. Oxygenated hydrocarbons (methanol, ethanol) are the most generally and conveniently used sources of hydrogen production. A number of effective materials have been developed for the catalysis of their decomposition and reforming. Unfortunately, even on the most effective and expensive Pt metals, the reactions of these oxygenated hydrocarbons occur at relatively high temperatures. Their photocatalytic decomposition may provide a solution, as in this way hydrogen might be generated even at ambient temperature.  $\text{TiO}_2$ , as a semiconductor is applied frequently as a photocatalyst. However, its wide bandgap (3.0-3.2 eV) requires the use of UV light during the reactions, as only 4% of solar energy can be utilized for photoreactions. In photocatalysis anionic dopants have been found to be effective by narrowing the bandgap of  $\text{TiO}_2$ , leading to visible light photocatalysis. The bandgap of N-doped  $\text{TiO}_2$  (SK) continuously decreased from 3.15 to 2.17 eV with the elevation of the temperature of its modification, and in the case of SX samples it reached  $\sim 1$  eV decrease. Incorporation of N was proved by characterization of the catalysts produced.

During my work the photo-induced vapour-phase decomposition of ethanol, methanol and formic acid were investigated on pure, N-doped and metal-promoted  $\text{TiO}_2$ . Metal-promoted  $\text{TiO}_2$  samples were prepared by impregnation of pure and various N-doped titania in the solution of noble metal salts. The metal content of the catalysts was 2 w/w%. Preparations were characterized by specific surface area (BET), by dispersion of metals, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), furthermore, by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflexion spectroscopy (DRS), and Fourier-transform infrared spectroscopic (FTIR) methods. Photocatalytic reactions were followed in a thermostatically controllable photoreactor equipped with UV and VIS lamp as a light source. The gas-mixture was circulated by a membrane pump. The surface species formed during the illumination were studied by IR spectroscopy while the reaction products were identified by gas chromatography.

In the photolysis of ethanol the IR studies revealed that illumination of the  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-TiO}_2$  system initiated the decomposition of adsorbed ethoxy species to yield

acetaldehyde. The photodecomposition of ethanol on pure  $\text{TiO}_2$  occurs to only a very limited extent; but the N-doped  $\text{TiO}_2$  displays a much higher activity. The effect of doping  $\text{TiO}_2$  (SK) with N depended on the pretreatment. By increasing the temperature of the modification of the N-doped  $\text{TiO}_2$  both the conversion and the product distribution increased. The highest photocatalytic activity was exhibited by the sample annealed at 773 K. The dehydrogenation of ethanol remained the main reaction pathway. In this case, the amount of hydrogen greatly exceeded that of acetaldehyde, which reached a constant level around 140 min, when its photodegradation to methane and CO became more pronounced. The amounts of these two compounds increased as the duration of illumination was lengthened. Very small amounts of ethane and  $\text{CO}_2$  were also detected. The deposition of Rh on pure and doped  $\text{TiO}_2$  dramatically enhanced the extent of photodecomposition of ethanol, even in visible light.

In the case of photocatalytic decomposition of methanol the infrared spectroscopic measurements revealed that illumination of the  $\text{CH}_3\text{OH-TiO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH-M/TiO}_2$  systems led to the conversion of adsorbed methoxy species into adsorbed formate. In the case of metal-promoted  $\text{TiO}_2$  catalysts CO bonded to the metals was detected. Pure titania exhibited very little photoactivity, its efficiency, however, increased with the narrowing of its bandgap by N-doping, a feature attributed to the prevention of electron-hole recombination. Deposition of Pt metals on pure and N-doped  $\text{TiO}_2$  dramatically enhanced the extent of photoreaction of methanol even in visible light: hydrogen and methyl formate with selectivities of 83-90% were the major products. The most active metal was the Pt followed by Pd, Ir, Rh and Ru. The photo induced reaction of the methanol decomposition mechanism is different from the thermal one, as proved by a very small amount of carbon monoxide. Based on experiences the mechanism of methyl-formate production is that the formaldehyde adsorbed recombines or reacts with a methoxy group derived from the decomposition of methanol.

IR studies revealed that illumination of the  $\text{HCOOH-TiO}_2$  system initiated the decomposition of adsorbed formate species. On the IR spectra of metal-promoted  $\text{TiO}_2$  adsorbed CO attached to the metals was also detected. The photodecomposition of formic acid on pure  $\text{TiO}_2$  occurs to only a limited extent to yield  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  as the major products with a small amount of CO. Depending on the origin of  $\text{TiO}_2$  and on the preparation, N-doped  $\text{TiO}_2$  exhibited higher activity under UV and visible irradiation too. The deposition of noble metals on pure and N-modified  $\text{TiO}_2$  dramatically enhanced the extent of

photodecomposition of formic acid and Pd/TiO<sub>2</sub> was found to be the most active catalyst. With the exception of Pd/TiO<sub>2</sub>, addition of water to formic acid completely eliminated the small amount of CO formed. On other M/TiO<sub>2</sub> we achieved the formation of virtually CO free hydrogen. In visible light experiments the incorporation of N into TiO<sub>2</sub> increased the amount of hydrogen by a factor of 10, in the case of three platina metals (Pt, Ir, Pd).

We also examined the thermal reaction and the results of these control experiments lead us to exclude the contribution of thermal effects to the decomposition of investigated compounds induced by illumination. In the photoinduced decomposition of formic acid and methanol we succeeded to decrease the amount of carbon-monoxide compared to the thermal way. These results are to be assigned that the decomposition of formic acid can be shifted toward the dehydrogenation step. The decomposition of methanol is occurred in the direction of formation of methyl formate.

Both the N-doped TiO<sub>2</sub> and metal-promoted TiO<sub>2</sub>+N samples exhibited photocatalytic effect even in visible light experiments. The efficiency of the N-doped TiO<sub>2</sub> increased with the narrowing of the bandgap, a feature attributed to the prevention and delaying of electron-hole recombination. The effect of metal was explained by a better separation of charge carriers induced by illumination and by enhanced electronic interaction between metal nanoparticles and TiO<sub>2</sub>.

Summarizing, this PhD thesis contributed to understanding the photoinduced vapour decomposition of methanol, ethanol and formic acid. Based on the results obtained the incorporation of nitrogen positively influenced the catalytic behaviour of TiO<sub>2</sub>. The deposition of Pt metals on pure and N-doped TiO<sub>2</sub> markedly enhanced the photodecomposition of the studied compounds. In the photocatalytic decomposition of methanol we described the formation of methyl-formate as a major product.

## 9. PUBLIKÁCIÓS LISTA

### I. Közlemények

#### Impakt faktor

#### A Ph. D. értekezés témájához kapcsolódó dolgozatok:

1. **Gy. Halasi**, A. Kecskeméti, F. Solymosi  
*Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/TiO<sub>2</sub>*  
 Catal. Letters **135** (2010) 16-20.  
 MTMT: [1323984]  

**1,907**
2. **Gy. Halasi**, I. Ugrai, F. Solymosi  
*Photocatalytic decomposition of ethanol on TiO<sub>2</sub> modified by N and promoted by metals*  
 Journal of Catalysis **281** (2011) 309-317.  
 MTMT: [1628678]  

**6,002**
3. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi  
*Photolysis of HCOOH over Rh deposited on pure and N-modified TiO<sub>2</sub>;  
 Production of pure H<sub>2</sub>*  
 Catal. Letters **142** (2012) 218-223.  
 MTMT: [1838555]  

**2,244**
4. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi;  
*Photodecomposition of Formic Acid on N-Doped and Metal-Promoted TiO<sub>2</sub>  
 Production of CO-Free H<sub>2</sub>*  
 J. Phys. Chem. C **116** (2012) 15396-15405.  
 MTMT: [2046778]  

**4,814**

5. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi

*Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO<sub>2</sub> modified by N and promoted by metals*

Journal of Catalysis **294** (2012) 199-206.

MTMT: [2050201]

5,787

A Ph. D. értekezés témájához nem kapcsolódó dolgozatok:

6. Z. Balogh, **Gy. Halasi**, B. Korbély, K. Hernádi;

*CVD-synthesis of multiwall carbon nanotubes over potassium-doped supported catalysts*

Appl. Catal. A: Gen. **344** (2008) 191-197.

MTMT: [1166579]

3,190

7. **Gy. Halasi**, T. Bánsági, F. Solymosi;

*Production of hydrogen from dimethyl ether over supported rhodium catalysts*

ChemCatChem **1** (2009) 311-317.

MTMT: [113804]

3,345

8. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi

*Photocatalytic decomposition of dimethyl ether on metal promoted TiO<sub>2</sub>*

Közlés alatt, Journal of Catalysis (2013)

---

Összes idézések száma/ebből független:

46/34

Összesített impakt faktor:

$\Sigma_{IF}$ : 27,289

## II. Előadások

1. F. Solymosi, **Gy. Halasi**, A. Kecskeméti,  
Photocatalytic reduction of NO with ethanol on pure, N-doped TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub>  
*Third International Conference on Semiconductor Photochemistry*,  
Glasgow, (Scotland) 2010.
2. **Halasi Gyula**, Solymosi Frigyes,  
NO fotokatalitikus redukciója etanollal TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon  
*XXXIII. Kémiai Előadó Napok*,  
Szeged, 2010.
3. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi,  
Photodecomposition of formic acid on N-doped and metal-promoted TiO<sub>2</sub>; Production  
of CO-free H<sub>2</sub>  
*15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*  
München, (Germany) 2012.
4. A. Gazsi, **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi,  
Production of CO-free hydrogen in photocatalytic reactions  
*Gordon Research Conferences, Chemical Reactions at Surfaces*  
Les Diablerets, (Switzerland), 2013.
5. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi,  
Production of hydrogen. Photocatalytic decomposition of dimethyl ether on N-doped  
and metal promoted TiO<sub>2</sub>  
*3<sup>rd</sup> European Symposium on Photocatalysis, JEP 2013*,  
Portoroz, (Slovenia), 2013.
6. **Halasi Gyula**, Schubert Gábor, Solymosi Frigyes,  
Fotoindukált folyamatok vizsgálata nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon  
*MTA Felületkémiai és Nanoszerkezeti Munkabizottsági ülés*  
*MTA TTK*, Budapest, 2013.

## 10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

---

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Solymosi Frigyes akadémikus, professzor emeritusnak, aki lehetővé tette, hogy ez a dolgozat megszülessen.

Emellett köszönet illeti minden jelenlegi és egykori munkatársaimat, akik segítőkészségükkel, és szakmai tanácsaikkal segítették az elmúlt évek munkáját és a disszertációm megírását. Köszönet illeti Dr. Dékány Imre akadémikust és munkatársait a fotokatalitikus reaktor kiépítésében nyújtott segítségükért.

Végül, de legkevésbé utolsó sorban, köszönöm családomnak a folyamatos bátorítást és biztatást.

---

## 11. IRODALOMJEGYZÉK

---

- <sup>1</sup> G. C. Bond, *Heterogén katalízis*, Műszaki Könyvkiadó Budapest (1990).
- <sup>2</sup> M. A. Henderson, *Surface Science Reports* **66** (2011) 185.
- <sup>3</sup> M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 195503.
- <sup>4</sup> R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* **1** (1963).
- <sup>5</sup> M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *Kristallogr.* **136** (1972) 273.
- <sup>6</sup> C. Hernann, O. Lohrmann H. Philipp, *Strukturbericht B. II* 1928-32 (Leipzig: A. Verlagsgesellschaft MBH).
- <sup>7</sup> B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3746.
- <sup>8</sup> S. Amemiya, *Three Bond Techn. News* **62** (2004) 1.
- <sup>9</sup> M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **93** (1993) 341.
- <sup>10</sup> R. I. Bickley, T. C.-Gonzales, J. L. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley *J. Solid. State. Chem.* **92** (1991) 178.
- <sup>11</sup> D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chem. Materials* **22** (2010) 1173.
- <sup>12</sup> S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Appl. Catal. B Environ.* **58** (2005) 193.
- <sup>13</sup> U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, *Nature* **395** (1998) 583.
- <sup>14</sup> Y.-K. Jun, H.-S. Kim, J.-H. Lee, S.-H. Hong, *Sensor Actuat. B Chem.* **120** (2006) 69.
- <sup>15</sup> M. L. Frank, M. D. Fulkerson, B. R. Patton, P. K. Dutta, *Sensor Actuat. B Chem.* **87** (2002) 471.
- <sup>16</sup> O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sensor Actuat. B Chem.* **93** (2003) 338.
- <sup>17</sup> B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, E. K. Suh, *Mater. Charact.* **58** (2007) 680.
- <sup>18</sup> F. Pichot, J. R. Pitts, B. A. Gregg, *Langmuir* **16** (2000) 5626.
- <sup>19</sup> Y. Kikutchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **106** (1997) 51.
- <sup>20</sup> J. Kyras, M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl, J. Subrt, *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004) 333.
- <sup>21</sup> P. A. Venz, J. T. Klopprogge, R. L. Frost, *Langmuir* **16** (2000) 4962.
- <sup>22</sup> A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37.
- <sup>23</sup> A. J. Nozik, *Nature* **257** (1975) 383.
- <sup>24</sup> M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2774.
- <sup>25</sup> U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **9** (2008) 1.

- <sup>26</sup> O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromac, A. D. Trifunac, M. C. Thunauer, *J. Phys. Chem. B* **97** (1993) 7277.
- <sup>27</sup> T. Torimoto, R.J. Fox, M.A. Fox, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3712.
- <sup>28</sup> U. Diebold, *Surface Science Report* **48** (2003) 53.
- <sup>29</sup> V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Gratzel, *Chem. Mater.* **9** (1997) 430.
- <sup>30</sup> K. Mogyorósi, I. Dékány, J. H. Fendler, *Langmuir* **19** (2003) 2938.
- <sup>31</sup> I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, A. Farkas, I. Dékány *J Appl Catal B Environ.* **39** (2002) 247.
- <sup>32</sup> J. Ménesi, R. Kékesi, L. Kőrösi, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány, *Int. J. Photoenergy* (2008) Article ID 846304.
- <sup>33</sup> R. Kun, K. Mogyorósi, I. Dékány. *Appl. Clay. Sci.* **32** (2006) 99.
- <sup>34</sup> Z. Németh, K. Markó, A. Erdőhelyi, L. Forró, K. Hernádi, *Phys. Status Solidi B* **248** (2011) 2480.
- <sup>35</sup> B. Réti, K. Németh, Z. Németh, K. Mogyorósi, K. Markó, A. Erdőhelyi, A. Dombi, K. Hernádi, *Phys. Status Solidi B* **248** (2011) 2475.
- <sup>36</sup> A. Turki, H. Kochar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, *Appl. Catal. B Environ.* **138-139** (2013) 401.
- <sup>37</sup> W. Cui, C. Xu, S. Zhang, L. Feng, S. Lü, F. Qiu *J. of Photochem. and Photobiol. A Chem.* **175** (2005) 89.
- <sup>38</sup> M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1787.
- <sup>39</sup> H. Kisch, W. Macyk, *ChemPhysChem* **3** (2002) 399.
- <sup>40</sup> M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.* **216** (2003) 505.
- <sup>41</sup> H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3034.
- <sup>42</sup> G. Burgeth, H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.* **230** (2002) 41.
- <sup>43</sup> W. Macyk, H. Kisch, *Chem.-Eur. J.* **7** (2001) 1862.
- <sup>44</sup> T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5709.
- <sup>45</sup> I.N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K.J. Klabunde, *Chem. Comm.* **21** (2004) 2476.
- <sup>46</sup> C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *NanoLett.* **3** (2003) 1049.
- <sup>47</sup> M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath, *Chem. Mater.* **17** (2005) 6349.
- <sup>48</sup> S.A. Chambers, S.H. Cheung, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, M.K. Bowman, A.G. Joly, *Chem. Phys.* **339** (2007) 27.
- <sup>49</sup> X. Zhang, K. Udagawa, Z. Liu, S. Nishimoto, C. Xu, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **202** (2009) 39.

- 
- <sup>50</sup> X. Chen, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 5018.
- <sup>51</sup> I.N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K.J. Klabunde, *Chem. Comm.* **21** (2004) 2476.
- <sup>52</sup> S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr., *Science* **297** (2002) 2243.
- <sup>53</sup> S. Tajammul Hussein, K Khan, R Hussain, *J. of Natural Gas* **18** (2009) 383.
- <sup>54</sup> T. Hirakawa, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 15818.
- <sup>55</sup> E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, H. Geisler, S.N. Thornburg, C.A.Ventrice Jr., D.A. Hite, P.T. Sprunger, U. Diebold, *Phys. Review B* **64** (2001) 115418.
- <sup>56</sup> L. Körösi, A. Oszkó, G. Galbács, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány *J. Appl. Catal. B Environ.* **77** (2007) 175.
- <sup>57</sup> S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14948.
- <sup>58</sup> A. Zaleska, J.W. Sobczak, E. Grabowska, J. Hupka, *J. Appl. Catal. B Environ.* **78** (2008) 92.
- <sup>59</sup> L.G. Devi, R. Kavitha *J. Appl. Cat. B Environ.* **140–141** (2013) 559.
- <sup>60</sup> K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto, *Chem. Phys.* **339** (2007) 124.
- <sup>61</sup> C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian, *Powder Techn.* **210** (2011) 203.
- <sup>62</sup> G. Yan, M. Zhang, J. Hou, J. Yang, *Mat. Chem. and Phys.* **129** (2011) 553.
- <sup>63</sup> D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. of Mater.* **17** (2005) 2596.
- <sup>64</sup> N. C. Saha, H. G. Tompkins, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3072.
- <sup>65</sup> H. Irie, S. Washizuka, Y. Watanabe, T. Kako, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) E351.
- <sup>66</sup> C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11414.
- <sup>67</sup> M. Maeda, T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C186.
- <sup>68</sup> M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 026103.
- <sup>69</sup> A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Reports* **63** (2008) 515.
- <sup>70</sup> M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25266.
- <sup>71</sup> T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal. B Environ.* **42** (2003) 403.
- <sup>72</sup> E.A. Reyes-Garcia, Y. Sun, K. Reyes-Gil, D. Raftery, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 2738.
- <sup>73</sup> R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 10617.
- <sup>74</sup> G. Vereb, L. Manczinger, G. Bozso, A. Sienkiewicz, L. Forro, K. Mogyorosi, K. Hernádi, A. Dombi *J. Appl. Catal. B Environ.* **129** (2013) 566.
- <sup>75</sup> B. Wawrzyniak, A. W. Morawski, B. Tryba, *Int. J. Photoenergy* Article ID 68248 (2006) 1.
- <sup>76</sup> G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, *J. Mater. Chem* **20** (2010) 5301.
- <sup>77</sup> J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukulb, S. Seraphind, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 253.

- 
- <sup>78</sup> M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *Appl. Catal. A Gen.* **325** (2007) 1.
- <sup>79</sup> J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. T. Rendón, J.A.H. Melián, G. Colón, J.A. Navé, J. Pérez Peña *J. Mol. Catal. A: Chem.* **215** (2004) 153
- <sup>80</sup> G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **89** (1995) 177.
- <sup>81</sup> C.-H. Lin, C.-H. Lee, J.-H. Chao, C.-Y. Kuo, Y.-C. Cheng, W.-N. Huang, H.-W. Chang, Y.-M. Huang, M.-K. Shih, *Catal. Lett.* **98** (2004) 61.
- <sup>82</sup> Y.Z. Yang, C.-H. Chang, H. Idriss, *J. Appl. Cat. B: Environ.* **67** (2006) 217.
- <sup>83</sup> A. Gazsi, G. Schubert, T. Bansagi, F. Solymosi *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **271** (2013) 45.
- <sup>84</sup> H.-J. Choi, M. Kang, *Int. J. Hydr. Energy* **32** (2007) 3841.
- <sup>85</sup> M.-S. Park, M. Kang, *Mater. Lett.* **62** (2008) 183.
- <sup>86</sup> A. Yamakata, T.-A. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9122.
- <sup>87</sup> T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S.C. Verma, K. Sugihara, *Int. J. Hydr. Energy* **35** (2010) 6554.
- <sup>88</sup> A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, M. Bowker, *J. Mol. Catal. A Chem.* **146** (1999) 211.
- <sup>89</sup> L.S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, *Catal. Today* **122** (2007) 46.
- <sup>90</sup> D.W. Hwang, H.G. Kim, J.S. Jang, S.W. Bae, S.M. Ji, J.S. Lee, *Catal. Today* **93** (2004) 845.
- <sup>91</sup> Z. Li, Y. Wang, J. Liu, G. Chen, Y. Li, C. Zhou, *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 147.
- <sup>92</sup> W.-C. Lin, W.-D. Yang, I.-L. Huang, T.-S. Wu, Z.-J. Chung, *Energy & Fuels* **23** (2009) 2192.
- <sup>93</sup> M. Ai, *J. Catal.* **77** (1982) 279.
- <sup>94</sup> P. Forzatti, E. Tronconi, G. Busca, P. Tittarelli, *Catal. Today* **1** (1987) 209.
- <sup>95</sup> G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5263.
- <sup>96</sup> G.A.M. Hussein, N. Sheppard, M.I. Zaki, R. B. Fahim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 2655.
- <sup>97</sup> E.D. Guerreiro, O.F. Gorris, G. Larsen, L.A. Arrúa, *J. Appl. Catal. A Gen.* **204** (2000) 33.
- <sup>98</sup> A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **93** (1997) 1159.
- <sup>99</sup> G. Jenner, *J. Appl. Catal. A Gen.* **121** (1995) 25.
- <sup>100</sup> X. Huang, N.W. Cant, M.S. Wainwright, L. Ma, *Chem. Eng. and Process.* **44** (2005) 393.
- <sup>101</sup> J. Liu, E. Zhang, W. Cai, J. Li, W. Shen, *Catal. Lett.* **120** (2008) 274.
- <sup>102</sup> C.-C. Chuang, C.-C. Chen, J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 2439.
- <sup>103</sup> J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez, *Appl. Catal. B Environ.* **53** (2004) 221.

- 
- <sup>104</sup> H. Kominami, H. Sugahara, K. Hashimoto, *Catal. Commun.* **11** (2010) 426.
- <sup>105</sup> A. Goosheneshin, R. Maleki, D. Iranshahi, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri *J. Nat. Gas Chem.* **21** (2012) 661.
- <sup>106</sup> W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lu, F. Qiu, *Cat. Comm.* **5** (2004) 533.
- <sup>107</sup> A.L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
- <sup>108</sup> G. Wu, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei C. Li, *Int. J. of Hydr. Energy*, **33** (2008) 1243.
- <sup>109</sup> G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* **273** (2010) 182.
- <sup>110</sup> T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Catal. Commun.* **6** (2005) 661.
- <sup>111</sup> L. F. Brown, *Int. J. Hydr. Energy* **26** (2001) 381.
- <sup>112</sup> D. A. Bulushev; S. Beloshapkin, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **154** (2010) 7.
- <sup>113</sup> A. Gazsi, T. Bánsági, F. Solymosi, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 15459.
- <sup>114</sup> M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 221.
- <sup>115</sup> H. Onishi, Y. Iwasawa, *Chem Phys. Lett.* **226** (1994) 557.
- <sup>116</sup> M. Bakos, I. Batta, P. Fejes, S. Holly, D. Kalló, J. Király, J. Ladik, F. Nagy, F. Solymosi, *Kontakt katalízis*, Akadémiai kiadó, Budapest (1966).
- <sup>117</sup> G.-M. Schwab, J. Block, W. Müller, D. Schultze, *Naturwiss* **44** (1957) 582.
- <sup>118</sup> G.-M. Schwab, J. Block, D. Schultze, *Angew. Chemie* **71** (1958) 101.
- <sup>119</sup> Z. G. Szabó, F. Solymosi, *Actes du II. Congres International de Catalyse*, Paris (1960) 1627.
- <sup>120</sup> Z. G. Szabó, F. Solymosi, L. Egri, *Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* **18** (1962) 447.
- <sup>121</sup> G.-M. Schwab, *Trans. Farad. Soc.* **42** (1946) 689.
- <sup>122</sup> G.-M. Schwab, *Disc. Farad. Soc.* **No. 8** (1950) 166.
- <sup>123</sup> M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009), 4800.
- <sup>124</sup> Á. Koós, F. Solymosi, *Catal. Lett.* **138** (2010) 23.
- <sup>125</sup> F. Solymosi, Á. Koós, N. Liliom, I. Ugrai, *J. Catal.* **279** (2011) 213.
- <sup>126</sup> Muggli, D. S.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **187** (1999) 230.
- <sup>127</sup> Miller, K. L.; Lee, C. W.; Falconer, J. L.; Medlin, J. W. *J. Catal.* **275** (2010) 294.
- <sup>128</sup> R. Beranek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Science* **7** (2008), 40.
- <sup>129</sup> O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6004.
- <sup>130</sup> J.-H. Xu, W.-L. Dai; J. Li, Y. Cao, H. Li, H. He, K. Fan, *Catal. Commun.* **9** (2008) 146.
- <sup>131</sup> N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis, C. Trapalis, *Mater. Sci. Eng. B* **152** (2008) 50.
- <sup>132</sup> H. Parc, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 4086.
- <sup>133</sup> J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*; Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1971.
- <sup>134</sup> Pelagia I. Gouma, M. J. Willis, *J. A. Ceram. Soc.* **84** (2001) 619.

- 
- <sup>135</sup> A. A. Gribb, J. F. Banfield, *American Mineralogist*, **82** (1997) 717.
- <sup>136</sup> S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 126.
- <sup>137</sup> Y. Ukisu, T. Miyadera, A. Abe, K. Yoshida, *Catal. Letters* **39** (1996) 265.
- <sup>138</sup> R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269.
- <sup>139</sup> H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5483.
- <sup>140</sup> P. Romero-Gómez, S. Hamad, J.C. González, A. Barranco, J.P. Espinós, J. Cotrino, A.R. González-Elipé, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 22546.
- <sup>141</sup> H. Tang; K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. J. Levy, *Appl. Phys.* **75** (1994) 2042.
- <sup>142</sup> F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 552.
- <sup>143</sup> A. P. Dementjev, A. De Graaf, M. C. M. Van, de Sanden, K. I. Maslakov, A. V. Naumkin and A. A. Serov, *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1904.
- <sup>144</sup> Z. Yu, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **246** (2007) 118.
- <sup>145</sup> F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5312.
- <sup>146</sup> C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* **3** (2002) 565.
- <sup>147</sup> J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, *J. Appl. Catal. B Env.* **39** (2002) 65.
- <sup>148</sup> D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *J. Appl. Catal. B Env.* **43** (2003) 345.
- <sup>149</sup> A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, *Catal. Today* **116** (2006) 367.
- <sup>150</sup> A. Gazsi, P. Tolmascov, F. Solymosi, *Catal. Lett.* **130** (2009) 386.
- <sup>151</sup> S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Res.* **38** (2004) 3001.
- <sup>152</sup> M.C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 12840.
- <sup>153</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.* **68** (1981) 371.
- <sup>154</sup> I. Tombacz, F. Solymosi, *Catal. Letts.* **27** (1994) 61.
- <sup>155</sup> A. Abe, N. Aoyama, S. Sumiya, N. Kakuta, K. Yoshida, *Catal. Lett.* **51** (1998) 5.
- <sup>156</sup> S. Kameoka, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 367.
- <sup>157</sup> Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, X. Yang, *J. Appl. Catal. B Env.* **49** (2004) 159.
- <sup>158</sup> S. Kameoka, T. Chadik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catal. Lett.* **55** (1998) 211.
- <sup>159</sup> M. Haneda, Y. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, *Catal. Today* **42** (1998) 127.
- <sup>160</sup> A. Kecskeméti, T. Bánsági, F. Solymosi, *Catal. Lett.* **116** (2007) 101.
- <sup>161</sup> F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó, *Z Phys. Chem. NF* **120** (1980) 79.
- <sup>162</sup> R. Németh, J. Kiss, F. Solymosi, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1424.
- <sup>163</sup> F. Solymosi, M. Pásztor, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4789.
- <sup>164</sup> A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
- <sup>165</sup> C.-C. Chang, W.-C. Wu, M.-C. Huang, J.-L. Lin, *J. Catal.* **185** (1999) 423.

- 
- <sup>166</sup> G. Reinäcker, G. Z. Techel, *Anorg. Chem.* **304** (1960) 58.
- <sup>167</sup> G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic London, (1962).
- <sup>168</sup> E. Iglesia, M. Boudart, *J. Catal.* **81** (1983) 214.
- <sup>169</sup> D. E. Fein, I. E. Wachs, *J. Catal.* **210** (2002) 241.
- <sup>170</sup> R. J. Madix, *Adv. Catal.* **29** (1980) 1.
- <sup>171</sup> F. Solymosi, J. Kiss, I. Kovács, *Surf. Sci.* **192** (1987) 47.
- <sup>172</sup> F. Solymosi, A. Erdőhelyi, *J. Catal.* **91** (1985) 327.
- <sup>173</sup> M. Mavrikakis, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal. A Chem.* **131** (1998) 135.
- <sup>174</sup> A. Berkó, G. Ménesi, F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17732.